



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO**



**FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
FACULTAD DE BIOLOGÍA**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

**DECOLORACION EN SOLUCION ACUOSA DEL COLORANTE AZUL
DIRECTO 71 MEDIANTE LA REACCION DE FENTON**

TESIS

Para obtener el grado de
MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

Presenta

YESENIA FUERTE VELAZQUEZ

Ingeniera En Desarrollo Comunitario

Director de Tesis:

DOCTOR EN INGENIERIA RAÚL CORTÉS MARTÍNEZ

Morelia, Michoacán. Septiembre 2015

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr. Raúl Cortés por permitirme colaborar en sus investigaciones y compartir sus conocimientos conmigo. Él ha sido participe de mi formación académica logrando forjar en mí siempre una visión positiva, aun cuando me he mostrado temerosa ante las adversidades, el ha confiado y continua depositando su esperanza en mí. Es un gran maestro, un ejemplo a seguir. Gracias.

Le agradezco al comité de mi mesa tutorial por dedicar su tiempo para estar presente en cada uno de mis tutorales, aportando dudas, comentarios, lo cual enriqueció mi investigación de tesis. Mil Gracias.

Le agradezco al Dr. Marco por dedicarme unos minutos de su tiempo para guiarme en el desarrollo estadístico de mi investigación de tesis. Gracias.

No sin menos aprecio, le agradezco infinitamente y con todo mi corazón a mi madre y hermana, ellas han sido y serán el motivo por el cual es importante seguir luchando por lograr siempre mis sueños, y compartir juntas esta felicidad es una gran satisfacción, son el ejemplo a seguir. Gracias infinitas por su apoyo y comprensión.

Le agradezco a la M.C. Alo por dedicar su tiempo apoyándome en la parte experimental de los ensayos toxicológicos. Mil gracias.

Le agradezco a la Dra. Carmen Bartoleme por permitirme complementar esta investigación de tesis con la evaluación toxicológica, y gracias por permitirme

realizar los bioensayos en su laboratorio en la Facultad de Químico-Farmacobiología. Gracias infinitas.

Gracias a mi amiga Atzimba por brindarme su amistad. Es una gran persona y una gran mujer.

A mis maestros quienes nunca desistieron al enseñarme.

A todos los que me apoyaron para escribir y concluir esta tesis.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo financiado durante el tiempo de Maestría.

DEDICATORIA

Esta tesis se la dedico a mi madre quien me dio la vida y a mi hermana, quienes son la fortaleza de mi vida ya que me brindan su apoyo incondicional. Son quienes me inspiraron para concluir esta tesis.

TABLA DE CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS	i
ÍNDICE DE FIGURAS.....	iii
RESUMEN.....	viii
ABSTRACT	ix
1. INTRODUCCION.....	10
2. JUSTIFICACIÓN	13
3. HIPOTESIS	15
4. OBJETIVOS.....	16
4.1 GENERAL	16
4.2 ESPECIFICOS.....	16
5. MARCO TEORICO	17
5.1 El agua y su contaminación.....	17
5.1.1 El agua: Elemento esencial para la vida	17
5.1.2 Contaminación del agua	18
5.2 Normatividad mexicana	19
5.3 Historia de la industria textil	22
5.3.1 Industrias textiles	22
5.3.2 Características de los desechos industriales	24
5.3.3 Problemática ambiental de la industria textil.....	27
5.4 Colorantes sintéticos.....	27
5.4.1 Clasificación de colorantes sintéticos	28
5.4.2 Estructura y características de algunos colorantes azoicos	30
5.4.3 Azul directo 71	32
5.4.4 Toxicidad del agua por colorantes sintéticos	33
5.4.5 Criterios de calidad admisibles para la preservación de la flora y fauna en aguas dulces, frías o cálidas, y en aguas marinas y de estuario.....	35
5.5 Procesos de oxidación avanzada (PAOs).....	37
5.5.1 Proceso Fenton.....	40
5.5.1.1 Factores de influencia de la reacción Fenton	41

5.5.1.2	<i>Ventajas de la reacción Fenton</i>	45
5.5.1.3	<i>Diseño del reactor para una reacción Fenton</i>	46
5.6	<i>Diseño factorial</i>	47
6.	ANTECEDENTES	49
7.	METODOLOGIA	53
7.1	<i>Análisis de la concentración del colorante</i>	53
7.2	<i>Experimentos preliminares de degradación del colorante mediante el proceso Fenton</i>	53
7.2.1	<i>Fenton con cloruro férrico (FeCl_3)</i>	54
7.2.2	<i>Fenton con sulfato ferroso (FeSO_4) y ajuste de pH ácido.</i>	54
7.3	<i>Diseño factorial 2^5</i>	56
7.4	<i>Bioensayos toxicológicos en Artemia Franciscana</i>	58
7.4.1	<i>Material biológico</i>	58
7.4.2	<i>Determinación de mortalidad en Artemia franciscana</i>	59
7.4.3	<i>Ensayo toxicológico agudo con Azul Directo 71</i>	59
7.4.4	<i>Ensayo toxicológico agudo con sulfato ferroso (FeSO_4)</i>	60
7.4.5	<i>Ensayo toxicológico agudo con el tratamiento del colorante Azul directo 71</i>	60
7.4.6	<i>Análisis de datos toxicológicos en Artemia Franciscana</i>	61
8.	RESULTADOS Y DISCUSION	62
8.1	<i>Análisis de la curva de calibración</i>	62
8.2	<i>Experimentos con cloruro férrico (FeCl_3)</i>	62
8.3	<i>Fenton con sulfato ferroso (FeSO_4) y ajuste de pH ácido</i>	64
8.4	<i>Decoloración química del Azul Directo 71</i>	66
8.5	<i>Diseño factorial 2^5</i>	78
8.5.1	<i>Gráficos de contorno</i>	85
8.6	<i>Bioensayos toxicológicos en Artemia Franciscana</i>	92
8.6.1	<i>Ensayo toxicológico agudo con Azul Directo 71</i>	92
8.6.2	<i>Ensayo toxicológico agudo con sulfato ferroso (FeSO_4)</i>	94
8.6.3	<i>Ensayo toxicológico agudo con el tratamiento del agua colorida</i>	97
9.	CONCLUSIONES	98
10.	BIBLIOGRAFIA	100
11.	ANEXOS	109

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros y límites permisibles para las descargas de agua residual de la industria textil mexicana.....	20
Tabla 2. Límites máximos permisibles para contaminantes básicos en la descarga de aguas residuales en bienes nacionales (NOM-001-SEMARNAT-1996).	21
Tabla 3. Valores característicos de descargas industriales.	26
Tabla 4. Niveles de toxicidad para las aminas según el método microtox (Aguilar <i>et al.</i> , 2010).....	34
Tabla 5. Límites máximos permisibles de Hierro en agua marina	36
Tabla 6. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes en medio ácido	39
Tabla 7. Clasificación de los PAOs	39
Tabla 8. Combinaciones experimentales de hierro (III), H ₂ O ₂ y porcentajes de remoción obtenidos.....	51
Tabla 9. Reactivo Fenton a diferentes concentraciones de FeCl ₃ y H ₂ O ₂	54
Tabla 10. Experimentos control de la reactivo de Fenton	55
Tabla 11. Reacción de Fenton variando la concentración de colorante, H ₂ O ₂ y FeSO ₄	55
Tabla 12. Reactivo de Fenton con variación del colorante.....	55
Tabla 13. Valores de los factores del diseño factorial 2 ⁵	56

Tabla 14. Combinaciones del diseño factorial 2^5 (Walpole <i>et al.</i> , 2007).....	57
Tabla 15. ANOVA del diseño factorial 2^5	79
Tabla 16. Concentración Letal al 50% y Concentración máxima sin efecto observado ($LC_{50(24)}$ y 24h-NOEC) a corto plazo del Sulfato ferroso sobre nauplios de 24h de <i>Artemia franciscana</i>	95
Tabla 17. Clasificación propuesta por la EPA para categorizar a contaminantes en ambientes acuáticos para toxicidad aguda (CL_{50} en $mg\ L^{-1}$).....	96
Tabla 18. Resumen de las pruebas de toxicidad de hierro realizada por PESC para la BC Ministerio de Medio Ambiente en 1997 y 1998.....	96

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química de algunos colorantes tipo azo (Van der Zee <i>et al.</i> , 2002; Cervantes, 2008).....	31
Figura 2. Ejemplos estructurales de algunos colorantes textiles (Garzón, 2009).....	32
Figura 3. Estructura molecular del colorante Azul Directo 71 (Ahmad <i>et al.</i> , 2006; Reyes, 2013).....	33
Figura 4. Diagrama de fracción de las especies de Fe(III) y Fe(OH) ₃ en equilibrio a 25 °C	42
Figura 5. Esquema industrial del proceso Fenton	47
Figura 6. Curva de calibración del colorante AD 71.....	62
Figura 7. Remoción del colorante AD 71 mediante el reactivo Fenton.	63
Figura 8. Experimentos control a una concentración de 40 mg/L de colorante AD 71	64
Figura 9. Remoción del colorante AD 71 por el reactivo Fenton	65
Figura 10. Decoloración del colorante AD 71 por el proceso Fenton.....	66
Figura 11. Porcentaje de decoloración de 100 mg/L de AD71, T=23°C, [FeSO ₄]=3 mg/L, [H ₂ O ₂]=0.2 mL a ambos valores de pH.....	69

Figura 12. Decoloración del AD71 a una concentración de 100 mg/L, [FeSO ₄]=25 mg/L, T= 23 °C, [H ₂ O ₂]=0.2 mL y ambos valores de pH.....	69
Figura 13. Porcentaje de decoloración de 20 mg/L de AD71, T=23°C, [FeSO ₄]=3 mg/L, [H ₂ O ₂]=0.2 mL a ambos valores de pH.....	69
Figura 14. Porcentaje de decoloración de 20 mg/L de AD71, T=23°C, [FeSO ₄]=25 mg/L, [H ₂ O ₂]=0.2 mL a ambos valores de pH.....	69
Figura 15. Porcentaje de decoloración de 20 mg/L de AD71, T=23°C, [FeSO ₄]=25 mg/L, [H ₂ O ₂]=0.8 mL a ambos valores de pH.....	71
Figura 16. Porcentaje de decoloración de 20 mg/L de AD71, T=23°C, [FeSO ₄]=3 mg/L, [H ₂ O ₂]=0.8 mL a ambos valores de pH.....	71
Figura 17. Porcentaje de decoloración de 100 mg/L de AD71, T=23°C, [FeSO ₄]=3 mg/L, [H ₂ O ₂]=0.8 mL a ambos valores de pH.....	71
Figura 18. Porcentaje de decoloración de 100 mg/L de AD71, T=23°C, [FeSO ₄]=25 mg/L, [H ₂ O ₂]=0.8 mL a ambos valores de pH.....	71
Figura 19. Porcentaje de decoloración de 20 mg/L de AD71, T=40°C, [FeSO ₄]=3 mg/L, [H ₂ O ₂]=0.2 mL a ambos valores de pH.....	74
Figura 20. Porcentaje de decoloración de 20 mg/L de AD71, T=40°C, [FeSO ₄]=25 mg/L, [H ₂ O ₂]=0.2 mL a ambos valores de pH.....	74

Figura 21. Porcentaje de decoloración de 100 mg/L de AD71, T=40°C, [FeSO ₄]=3 mg/L, [H ₂ O ₂]=0.2 mL a ambos valores de pH.....	74
Figura 22. Porcentaje de decoloración de 100 mg/L de AD71, T=40°C, [FeSO ₄]=25 mg/L, [H ₂ O ₂]=0.2 mL a ambos valores de pH.....	74
Figura 23. Porcentaje de decoloración de 20 mg/L de AD71, T=40°C, [FeSO ₄]=3 mg/L, [H ₂ O ₂]=0.8 mL a ambos valores de pH.....	76
Figura 24. Porcentaje de decoloración de 20 mg/L de AD71, T=40°C, [FeSO ₄]=25 mg/L, [H ₂ O ₂]=0.8 mL a ambos valores de pH.....	76
Figura 25. Porcentaje de decoloración de 100 mg/L de AD71, T=40°C, [FeSO ₄]=3 mg/L, [H ₂ O ₂]=0.8 mL a ambos valores de pH.....	76
Figura 26. Porcentaje de decoloración de 100 mg/L de AD71, T=40°C, [FeSO ₄]=25 mg/L, [H ₂ O ₂]=0.8 mL a ambos valores de pH.....	76
Figura 27. Representación de los factores principales del diseño factorial 2 ⁵	81
Figura 28. Efecto de la interacción de los factores.....	85
Figura 29. Gráficos de control de la decoloración del AD71sobre los niveles bajos de los factores	88

Figura 30. Gráficos de control de la decoloración del AD71 sobre los niveles altos de los factores	91
Figura 31. Acumulación del colorante Azul Directo 71 en <i>Artemia franciscana</i> vista por microscopia óptica.....	94
Figura 32. Efecto de toxicidad de FeSO_4 en <i>Artemia franciscana</i>	95
Figura 33. Coloración inicial del tratamiento de agua con Azul Directo 71	109
Figura 34. Coloración final del tratamiento de agua con Azul Directo 71	110
Figura 35. Agua relativamente clarificada para tratamiento del colorante Azul Directo 71.....	110
Figura 36. Coloración final del agua con Azul Directo 71 para algunos tratamientos.....	111
Figura 37. Espectrofotómetro de UV/Vis.....	112
Figura 38. Baño de agua isoterma controlado para laboratorio.....	112
Figura 39. Frascos de 100 mL sometidos a agitación en baño de agua isoterma controlado.....	112

Figura 40. Caja multiposillos.....	113
---	-----

Figura 41. Selección e intoxicación del bioindicador <i>Artemia franciscana</i> en caja multiposillos.....	113
---	-----

RESUMEN

La industria textil es una de las principales fuentes de contaminación del agua, utiliza un sin número de colorantes resistentes a su degradación natural, al contaminarse el recurso agua se perturba primeramente la flora y fauna de los sistemas acuáticos debido a las grandes cantidades de contaminantes tóxicos descargados en los cuerpos de agua, por otro lado, se reduce la disponibilidad del agua para cualquiera de sus usos. La industria textil ha tenido una sobrepoblación y un consumo excesivo de prendas, incrementando de manera alarmante los contaminantes emitidos. Debido a ello se buscan metodologías viables para el tratamiento de aguas residuales principalmente con este tipo de colorantes y de esta manera reducir el riesgo ambiental.

Esta tesis se enfocó a evaluar la decoloración del colorante azo Azul Directo 71 en solución acuosa por el proceso Fenton, Se realizó un diseño factorial 2^5 , es decir, 5 factores a 2 niveles. Las variables a evaluar fueron, $[H_2O_2]$, $[FeSO_4]$, $[AD71]$, temperatura y pH, el tiempo de reacción de los tratamientos fue de 3 h mediante agitación constante en un baño de agua isotérmico controlado. Así también se valoró la toxicidad sobre *Artemia franciscana* del colorante, $[FeSO_4]$ y tratamiento 4, se realizaron a diferentes concentraciones en una exposición de 24 h en obscuridad a una temperatura de 28°C. Los mejores resultados obtenidos en la decoloración de acuerdo los gráficos de factores principales del programa MINITAB fueron a 40°C, 0.8 mL de peróxido de hidrogeno, 3 mg/L de sulfato ferroso, pH 3 y 100 mg/L de colorante, obteniendo porcentajes de decoloración cercanos 100%. En cuanto a la toxicidad se obtuvieron resultados de 0% de mortalidad para el colorante y el tratamiento, mientras que el sulfato ferroso presento una $LC_{(50)}$ de 179.40 mg L⁻¹ a un exposición de 24 h de intoxicación en *A. franciscana*. Esta técnica puede llegar a ser factible ya que se obtienen resultados favorables de decoloración presentados en esta investigación, además de que tanto el peróxido de hidrógeno como el hierro se consideran inofensivos para el medio ambiente cuando se aplican de manera racional, y el costo del peróxido de hidrogeno es relativamente barato. Por otro lado las concentraciones utilizadas para el tratamiento no se presentan toxicidad en el microcrustaceo *A. franciscana*.

Palabras clave: Decoloración, reacción de Fenton, toxicidad, *A. franciscana*

ABSTRACT

The textile industry is one of the main sources of water pollution, it use great number of dyes resistant to degradation naturally, when the water resources is contaminated flora and fauna of aquatic systems is disturbed due to of the large amounts of toxic pollutants discharged into water bodies. On the other hand water availability is reduced for any use. The textile industry has had an overexploitation and overconsumption of clothes, increasing alarmingly the emitted pollutants. Therefore, viable wastewater treatment methods for this type of dyes are searched to reduce the environmental risk.

This thesis is focuseds on the evaluation of decoloration of azo dye Direct Blue 71 in aqueous solution by the Fenton process. A factorial design 2^5 was carried out, that is, five factors to two levels each one. The evaluated variables were $[H_2O_2]$, $[FeSO_4]$, [AD71], temperature and pH, the reaction time of treatment was 3 h with stirring in an isothermal controlled bath. Moreover, the toxicity on *Artemia franciscana* of the dye, $[FeSO_4]$ and of the treatment 4 was evaluated. The experiments were carried out at different concentrations in a exposure of 24 h in darkness at a temperature of 28°C. The best results obtained for dye decoloration according to the graphics the factors Minitab main were at 40 °C, 0.8 mL of hydrogen peroxide, 3 mg/L of ferrous sulfate, pH 3 and 100 mg/L of dye, obtaining the higher percentages of decoloration near to 100%. Regarding effluent toxicity, the results showed 0% mortality for the dye and the treatment, while the ferrous sulfate showed a $LC_{(50)}=179.40 \text{ mg L}^{-1}$ to 24 h exposure in *A. franciscana*. This decoloration technique may become feasible since favorable results were presented in this study. In addition both hydrogen peroxide and iron are considered safe for the environment when they are applied rationally and the cost of hydrogen peroxide is relatively inexpensive. On the other hand the concentrations used for treatment did not showed toxicity to the microcrustacean *A. franciscana*.

1. INTRODUCCION

La contaminación del agua, cada día se vuelve un tema de mayor importancia puesto que al contaminarla se afectan sistemas como lagos, ríos, arroyos e incluso la fauna que habita en dichos ecosistemas.

Procesos de actividades productivas tales como la curtiduría, plásticos, textil, cosméticos, farmacéutica, alimenticia, etc., son unas de los principales fuentes de contaminación ambiental, principalmente del agua, al descargarse directamente a los cuerpos de agua sin recibir previo tratamiento. Contienen gran cantidad de contaminantes tales como sustancias húmicas, fósforo, así como compuestos tóxicos (fenoles, pesticidas, etc.), compuestos sintéticos (detergentes, colorantes solventes, etc.), metales pesados y cloro. Provocando un riesgo potencial para los organismos que habitan en dichos ecosistemas acuáticos y en algunos casos pudiendo repercutir en la salud humana (Rafii *et al.*, 1990; Kuhad *et al.*, 2004; Couto, 2009).

Estos contaminantes afectan directamente debido a la coloración y/o toxicidad que se le brinda al agua provocando que no se lleven a cabo ciertas funciones acuáticas entre ellas está el impedimento de la penetración de los rayos solares al fondo de estos ecosistemas, lo cual tiene un efecto adverso al fenómeno de la fotosíntesis que se lleva a cabo en estos sistemas acuático debido a la existencia de materiales cromáticos en el agua (Brown, 1987; Walsh *et al.*, 1980).

La industria textil utiliza un sin número de colorantes, de 10,000 tipos de colorantes y pigmentos, alrededor de 700,000 Ton aproximadamente son producidas anualmente a nivel mundial. De esta cantidad cerca el 20% son descargadas de los efluentes industriales durante el proceso terminado y de teñido textil sin recibir previo tratamiento (Carneiro, 2009; Sanja *et al.*, 2008). Los colorantes reactivos han sido identificados como los compuestos problemáticos ambientales en la mayoría de los tintes de efluentes textiles (Carneiro, 2009; García, 2006).

Los colorantes azoicos, la clase más grande de colorantes sintéticos, se caracterizan por estructuras con uno o más grupo azo (grupo funcional del tipo $R-N=N-R$) que están unidos a los anillos aromáticos. Se ha destacado que, debido a su complicada y recalcitrante estructura molecular son difíciles de remover de aguas residuales aun usando métodos comunes de tratamiento físico, químico y biológico (Eskandarian, 2013, 2006; Tanaka, 2000).

Los colorantes presentes en los efluentes, en la gran mayoría de los casos, son refractarios a los tratamientos biológicos convencionales, por lo que la biodegradación directa del residuo no constituye una verdadera solución. Por esta razón, se buscan nuevas alternativas de mineralización (transformación hasta CO_2 y H_2O) que sean económicas y efectivas para la disminución de la carga orgánica y su toxicidad buscando garantizar una descarga segura del efluente.

En la degradación de los colorantes se han utilizado diferentes tecnologías de tratamiento terciario (nanofiltración, microfiltración, electrocoagulación) y los procesos avanzados (H_2O_2/UV y fotocátalisis heterogénea y homogénea), así como tratamientos combinados de fotocátalisis y oxidación electrolítica. En muchos de los casos, la aplicación de algunas de estas metodologías ha llevado a la disminución de la concentración de colorante en los efluentes tratados (Garcés *et al.*, 2005). Sin embargo hasta siglo XXI no hay investigaciones que demuestren la decoloración del Azul Directo 71 mediante el proceso Fenton, he aquí la importancia de este trabajo como pionero en esta línea de investigación.

Por consiguiente es necesario encontrar una tecnología de tratamiento eficiente que ayude a completar la destrucción de los colorantes moleculares, en términos de la gestión de los recursos hídricos limitados y la necesidad para la preservación natural. Entre estos tratamientos, los procesos de oxidación avanzada (AOPs) son una potente alternativa para los métodos de tratamiento convencional para la descontaminación de aguas residuales.

Estos tratamientos están basados en la generación *in situ* de radicales hidroxilos altamente reactivos (OH). Estos radicales son altamente oxidantes ($E = 2.8 \text{ V}$), atacan las moléculas orgánicas con velocidades constantes usualmente en el orden de $10^6\text{--}10^9 \text{ L/ (mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$. También son caracterizados por una baja selectividad de ataque lo cual es una característica útil para un oxidante usado en el tratamiento de aguas residuales (Sanja *et al.*, 2008).

Entre ellos se encuentra el reactivo de Fenton, mismo que presenta una serie de características que hace ventajoso su uso en comparación con otros métodos, tales como una alta eficiencia catalítica, alta especificidad, ausencia de reacciones secundarias, y el coste-eficacia (Eskandarian, 2013; Jian, 2009), por lo tanto la degradación de los colorantes moleculares se convierten en no tóxicos para el medio ambiente, generando productos como CO_2 y H_2O .

En el presente trabajo se evaluará el proceso Fenton en el que mediante peróxido de hidrógeno y hierro como catalizador se generen *in situ* radicales hidroxilo, y por lo tanto, dar a conocer si este método es factible para decolorar la molécula del colorante Azul Directo 71; es decir, romper los grupos cromóforos presentes en la estructura del colorante y transformarlo a moléculas que permitan la claridad de agua de los efluentes de las industrias textiles antes de entrar en contacto con el medio ambiente específicamente con los cuerpos de agua; y por tal motivo se pueda desarrollar las actividades fotosintéticas de dichos ecosistemas acuáticos.

Aunado a ello se presentan estudios toxicológicos como una complementación de los tratamientos realizados en esta investigación, así como la toxicidad del colorante y del sulfato ferroso.

2. JUSTIFICACIÓN

En México, al igual que en el resto del mundo, la descarga de aguas residuales sin tratamiento ocasiona grados variables de contaminación en los ecosistemas. La industria es una de las fuentes más importantes de generación de contaminantes, estos deben ser manejados adecuadamente, con tecnología limpia.

La presente investigación hace referencia a la problemática existente de la industria textil, la cual genera efluentes tóxicos generalmente con colorantes persistentes a su degradación natural, la cual ha ocasionado graves problemas a las flora y fauna que habitan en los ecosistemas acuáticos. La presencia de colorantes aún a bajas concentraciones en los efluentes es muy visible e indeseable. Una de las principales causas es la reducción de la influencia de los rayos solares que llegan a los cuerpos de agua, lo cual tiene efectos adversos al fenómeno de la fotosíntesis, disminuyendo el oxígeno lo cual es un elemento fundamental para la sobrevivencia de los organismos acuáticos.

Además no se han encontrado investigaciones en el tratamiento del colorante Azul Directo 71 por algún proceso de oxidación avanzada, este colorante es utilizado ampliamente para teñir principalmente la mezclilla, sin embargo, no todo el colorante queda retenido en las prendas, parte del él queda remanente en agua, finalmente el agua residual es descargada a los cuerpos de agua en la mayoría de los casos sin recibir tratamiento alguno. Los compuestos de casi todos los colorantes son estables al ataque de la luz, la temperatura y los microorganismos principalmente por presentar los grupos cromóforos los cuales son los responsables de la dar la coloración al agua.

Por ello, el gran interés de buscar tecnologías viables en cuanto costo-eficiencia. En esta investigación se empleara la reacción de Fenton para decolorar el colorante azo Azul Directo 71 en soluciones acuosas. Es decir, mediante hierro y H_2O_2 producir de manera *in situ* radicales hidroxilos, ellos son altamente reactivos y tienden a transformar los compuestos tóxicos a compuestos inocuos para el medio ambiente e incluso puede llegar a

mineralizar dichos compuestos. Aunado a ellos se analiza la evaluación toxicológica de los tratamientos para de esta manera conocer si las concentraciones utilizadas son perjudiciales o no en ambientes acuáticos.

Se han reportado resultados de este método en otras investigaciones porcentajes de decoloración hasta de un 90%. Además de que estos reactivos se consideran casi inocuos para el medio ambiente a bajas concentraciones y por otro lado el peróxido de hidrogeno es relativamente barato para su utilización.

3. HIPOTESIS

La reacción de Fenton aumenta la eficiencia de decoloración del colorante Azul Directo 71 en solución acuosa al incrementar la temperatura, y sus productos de decoloración no son tóxicos para *Artemia franciscana*.

4. OBJETIVOS

4.1 GENERAL

Evaluar la degradación del colorante Azul Directo 71 (AD71) en solución acuosa mediante el proceso Fenton, así como su toxicidad en *Artemia franciscana*.

4.2 ESPECIFICOS

- ❖ Evaluar el efecto de las concentraciones de colorante para su respectiva decoloración mediante el proceso Fenton.
- ❖ Determinar pH, temperatura, concentración de la sal ferrosa (FeSO_4) y peróxido de hidrogeno (H_2O_2) y tiempo de residencia óptimos para la decoloración del colorante molecular AD 71, mediante el proceso Fenton.
- ❖ Evaluar la toxicidad del colorante Azul Directo 71 en el bioindicador *Artemia Franciscana*.
- ❖ Evaluar la toxicidad del sulfato ferroso en el bioindicador *Artemia Franciscana*.
- ❖ Evaluar la toxicidad del efluente tratado con Azul Directo 71 en el bioindicador *Artemia Franciscana*.

5. MARCO TEORICO

5.1 *El agua y su contaminación*

5.1.1 *El agua: Elemento esencial para la vida*

El agua, utilizada como medio de disolución y de transporte interno de los elementos y sus combinaciones, es necesaria para el desarrollo vital y la evolución de todos los seres vivos los cuales han desarrollado estructuras y funciones que permiten el intercambio balanceado de líquidos entre el interior del organismo y el ambiente externo.

Es una molécula química de características físicas específicas, abundante en la tierra y que en condiciones naturales, se presenta en los estados físicos: solido, líquido y gas (Holdridge, 1978).

Es uno de los compuestos más abundantes en la naturaleza, cubriendo aproximadamente tres cuartas partes de la superficie terrestre y sus propiedades únicas la hacen esencial para la vida en el planeta (Peavy *et al.*, 1985; Manahan, 1994).

Un 70% de la superficie de la tierra es agua, pero un 97% de esta corresponde a agua salada que se encuentra en océanos y mares; solo el 3% de toda el agua del mundo es agua dulce y en su mayor parte (aproximadamente tres cuartas partes) no se halla disponible, ya que se encuentra en forma de casquetes de hielo y glaciares situados en zonas polares alejadas de los centros de población; solo un 1 % es agua dulce superficial fácilmente accesible a los seres humanos y demás organismos (GreenFacts, 2006). Esta es el agua que se encuentra en los lagos y ríos a poca profundidad en el suelo, de donde puede extraerse sin mayor costo. Solo esta cantidad de agua se renueva habitualmente con la lluvia y la nevada y es por tanto un recurso sostenible (GreenFacts, 2006; Hidalgo, 2010)

Aun sabiendo que el agua es un elemento vital, está siendo contaminada diariamente por las actividades humanas y al mismo tiempo se convierte en un vehículo de agentes infecciosos y sustancias tóxicas que ponen en peligro la vida misma (Fuerte, 2013).

5.1.2 Contaminación del agua

El agua puede contaminarse de diversas maneras con sustancias químicas orgánicas e inorgánicas. Con frecuencias esta contiene contaminantes, provenientes de las actividades antropogénicas. Se entiende por contaminante toda sustancia o materia (sus combinaciones o derivados), química o biológica (humus, polvos, cenizas, bacterias, residuos, desperdicios, etc.) que al incorporarse al ambiente (agua, aire y suelo) alteran o modifica sus características originales, excediendo una concentración o estándar aceptable.

El agua recoge muchas sustancias durante su recorrido por zonas agrícolas e industriales, la contaminación por herbicidas, plaguicidas, fertilizantes, vertidos industriales y residuos de la actividad humana es uno de los fenómenos más peligroso para el medio ambiente.

Los distintos estudios sobre aguas residuales confirman que la contaminación tiene, generalmente un origen químico. Los principales agentes contaminantes son plaguicidas, hidrocarburos y metales pesados (Hidalgo, 2010).

La salud está íntimamente relacionada con una buena calidad del agua. El agua contaminada atenta contra la vida de numerosos organismos acuáticos y sus efectos pueden manifestarse a lo largo de toda la cadena trófica, repercutiendo finalmente en los humanos (Fuerte, 2013).

5.2 Normatividad mexicana

En nuestro país no existe una normatividad que regule la cantidad de color en los efluentes provenientes de las industrias; principalmente de la industria textil que es una de las que más genera efluentes coloridos. A pesar de eso existe una preocupación por eliminar el color de las aguas pues su presencia crea efectos adversos a los ecosistemas acuáticos principalmente.

La Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), encargada de regular estas situaciones, presenta en las NOM-001-SEMARNAT-1996 y NOM-002-SEMARNAT-1996; los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales y a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal respectivamente. Estas normas sustituyeron a la NOM-CCA-014-ECOL/1993, que establecía los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria textil. Estas normas que regulan la descarga de efluentes industriales no contemplan el color como un parámetro específicamente, sólo fija condiciones particulares.

En la tabla 1 se muestran los parámetros y los límites que hasta hace unos años eran permisibles para la descarga de agua residual de la industria textil mexicana. Las condiciones particulares de descarga pueden ser fijadas de acuerdo a la NOM-CCA-014-ECOL/1993, que estuvo vigente hasta el 7 de enero de 1997, desde entonces las condiciones particulares se rigen con la NOM-001-SEMARNAT-1996 (Aguilar *et al.*, 2010).

Tabla 1. Parámetros y límites permisibles para las descargas de agua residual de la industria textil mexicana

Parámetros	Límites máximos permisibles	
	Promedio diario	Instantáneo
pH	6-9	6-9
Demanda Bioquímica de Oxígeno (mg/L)	100	120
Demanda Química de Oxígeno (mg/L)	200	240
Sólidos sedimentables (mg/L)	1.0	1.2
Grasas y aceites	20	30
Sólidos Suspendidos Totales (mg/L)	100	120
Cromo total (mg/L)	1.0	1.2
Sulfuros (mg/L)	0.2	0.4
Fenoles (mg/L)	0.1	0.2
Coliformes totales (número más probable por cada 100 mL)	1000	1000

En la tabla 2 se presenta los valores corregidos y puestos en acción por la NOM-001-SEMARNAT-1996, la cual establece el límite máximo permisible de contaminantes en aguas de bienes nacionales.

Tabla 2. Límites máximos permisibles para contaminantes básicos en la descarga de aguas residuales en bienes nacionales (NOM-001-SEMARNAT-1996).

LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES PARA CONTAMINANTES BÁSICOS																				
PARÁMETROS (miligramos por litro, excepto cuando se especifique)	RÍOS						EMBALSES NATURALES Y ARTIFICIALES				AGUAS COSTERAS						SUELO			
	Uso en riego agrícola (A)		Uso público urbano (B)		Protección de vida acuática (C)		Uso en riego agrícola (B)		Uso público urbano (C)		Explotación pesquera, navegación y otros usos (A)		Recreación (B)		ESTUARIOS (B)		Uso en riego agrícola (A)		HUMEDALES NATURALES (B)	
	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.
Temperatura °C (1)	N.A.	N.A.	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	N.A.	N.A.	40	40
Grasas y Aceites (2)	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25
Materia Flotante (3)	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente
Sólidos Sedimentables (ml/l)	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	N.A.	N.A.	1	2
Sólidos Suspendidos Totales	150	200	75	125	40	60	75	125	40	60	150	200	75	125	75	125	N.A.	N.A.	75	125
Demanda Bioquímica de Oxígeno ₅	150	200	75	150	30	60	75	150	30	60	150	200	75	150	75	150	N.A.	N.A.	75	150
Nitrógeno Total	40	60	40	60	15	25	40	60	15	25	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	15	25	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
Fósforo Total	20	30	20	30	5	10	20	30	5	10	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	5	10	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.

(1) Instantáneo

(2) Muestra Simple Promedio Ponderado

(3) Ausente según el Método de Prueba definido en la NMX-AA-006.

P.D.= Promedio Diario; P.M. = Promedio Mensual:

N.A. = No es aplicable.

(A), (B) y (C): Tipo de Cuerpo Receptor según la Ley Federal de Derechos.

Especificaciones:

El rango permisible del potencial hidrógeno (pH) es de 5 a 10 unidades (NOM-001-SEMARNAT-1996).

5.3 Historia de la industria textil

El término industria textil (del latín *texere*, tejer) se refería en un principio al tejido de telas a partir de fibras, pero en la actualidad abarca una amplia gama de procesos, como el tufting o anudado de alfombras, el enfurtido, etc. Incluye también el hilado a partir de fibras sintéticas o naturales y el acabado y la tinción de tejidos.

En épocas prehistóricas se utilizaban pelo de animales, plantas y semillas para obtener fibras. La seda empezó a utilizarse en China alrededor del año 2600 a.C., y a mediados del siglo XVIII de la era actual se crearon las primeras fibras sintéticas. Aunque las fibras sintéticas elaboradas a partir de celulosa o productos químicos derivados del petróleo, mezcladas entre sí o con fibras naturales se emplean cada vez más, no han conseguido eclipsar por completo a los tejidos de fibras naturales, como la lana, el algodón, el lino o la seda. La hilatura salió de los talleres artesanos rurales y se transformó en producción industrial.

La industria textil experimentó un gran crecimiento. En 1994, el volumen de consumo de fibras sintéticas en los productos textiles del mundo era de 17,7 millones de toneladas, un 48,2 % del total de fibras, y se espera que sobrepase el 50 % a partir del año 2000.

En un principio se utilizaban tintes naturales para dar color a hilos y tejidos, pero el descubrimiento de los colorantes derivados del alquitrán de hulla en el siglo XIX y de las fibras sintéticas en el XX estimuló el continuo perfeccionamiento de la tintorería (Lee, 2013).

5.3.1 Industrias textiles

Los vertidos de las fábricas textiles dependen del tipo de proceso a los que se sometan los distintos materiales empleados en la empresa textil. Se puede dividir las materias primas en tres grandes grupos: lana, algodón y fibras químicas (Muñoz, 2008).

Industria de lana

La contaminación de los vertidos de la lana, provienen de los procesos siguientes:

- Desengomado.
- Tintura.
- Engrasado o enzimado.
- Batanado.
- Carbonizado.
- Lavado.
- Apresto.

El desengrasado se realiza con soluciones que contienen detergentes y el carbonato sódico, como compuesto para alcalinizar la solución. Un elevado porcentaje de impurezas naturales de la lana se eliminan en este proceso; en consecuencia se debe esperar vertidos que contendrán fuertes concentraciones de carbonato sódico, detergentes, grasas en emulsión y sales minerales, por tanto, serán alcalinas (pH entre 10 y 11.5), elevada DBO, elevada concentración de sólidos en suspensión y totales. Según algunos estudios realizados, el 40% en peso de la lana bruta corresponde a impurezas, que contaminaran el agua de lavado.

Los vertidos procedentes de la tintura contendrán la solución colorante, generalmente contienen ácido acético – acetato sódico, y pueden contener según el sistema de tintura, dicromato sódico, sulfato amoniacal, sulfato sódico y monoclorobenceno.

En el engrasado se utiliza generalmente aceite de oliva con mezcla de grasa animal o enzimajes sintéticos. Se realiza para aumentar la cohesión de la fibra y facilitar la hilatura; en consecuencia. No debe producir vertidos importantes. La misión del batanado, consiste en encoger y apelmazar la estructura del tejido de lana que sale del telar, formando un tejido más cerrado y grueso. Aunque las recetas de batanado son diversas, generalmente se utiliza jabón o detergente en presencia de hidrógeno sódico y un agente antiespumante. Los vertidos proceden de la eliminación del exceso de solución de batanado. Esta eliminación

se puede realizar mediante presión y lavado posterior y, en consecuencia, tendremos unos efluentes con una elevada alcalinidad y detergentes.

El carbonizado es un tratamiento que generalmente se realiza con ácido sulfúrico concentrado y caliente, para convertir la materia vegetal se puede convertir la lana en cenizas, por deshidratación y separarla del tejido. El vertido de los líquidos de carbonizado es muy ácido, con elevada concentración de sulfatos y con sólidos en suspensión. Generalmente lo que se hace es una neutralización de estas diluciones antes de realizar el vertido (Muñoz, 2008).

Industria de algodón

El algodón se descruza en calderas para eliminar impurezas naturales, se blanquea, se tiñe y finalmente se enzima. Los vertidos del desencolado contendrán una DBO elevada, son generalmente neutros y su contenido en sólidos es elevado. El descruado se realiza con varios procedimientos y se emplean como reactivos más importantes el hidróxido sólido, el carbonato sódico y detergentes. En consecuencia, los vertidos tendrán una alta alcalinidad, elevada DBO, un contenido en sólidos elevado y alta temperatura. El blanqueo se realiza principalmente con hipoclorito sódico, clorito sódico o agua oxigenada. Los vertidos serán alcalinos, elevada DBO y gran contenido en sólidos (Muñoz, 2008).

Fibras químicas

Los procesos a realizar en las fibras química son menos que en el caso de la lana y algodón, puesto que no existen impurezas naturales. La contaminación por vertidos se realiza en el lavado y en el tintado de las fibras. Se puede considerar que estos procesos aportan prácticamente la misma contaminación a los vertidos, que el lavado y tintado de lana (Muñoz, 2008).

5.3.2 Características de los desechos industriales

Las diferentes industrias generan industrias generan contaminantes en función de los procesos productivos que utilizan en la elaboración de sus productos. Por tanto, para definir

los tipos de contaminantes que se generan es necesario considerar cada industria en particular y en ocasiones cada planta de la rama industrial. Algunos factores que influyen en la diversidad de las aguas residuales para diferentes plantas de un mismo giro son: la tecnología del proceso, el uso eficiente o no del agua en la industria, las materias primas empleadas y el manejo de las descargas de aguas residuales (Ramírez, 2008).

A manera de ejemplo se presentan en la tabla 3 los valores característicos de contaminantes que se esperan en las aguas residuales de la industria textil, se puede ver la complejidad para evaluar el grado de contaminación de las aguas residuales en la industria y la necesidad de establecer índices para estimar el consumo de agua y de generación de agua residuales por unidad de producto terminado o bien por unidad de materia prima transformada (Valko, 1957; Ghalyet *al.*, 2014).

Tabla 3. Valores característicos de descargas industriales.

Parámetro	Rango
pH	6-10
Temperatura	35-45
Total de solidos disueltos (mg/L)	8,000-12,000
DBO (mg/L)	80-6,000
DQO (mg/L)	150-12,000
Solidos totales suspendidos (mg/L)	15-8,000
Sólidos totales disueltos	2,900-3,100
Cloro (mg/L)	1,000-6,000
Cloro libre (mg/L)	<10
Sodio (mg/L)	70%
Elementos traza (mg/L)	
Fe	<10
Zn	<10
Cu	<10
As	<10
Ni	<10
B	<10
F	<10
Mn	<10
V	<10
Hg	<10
PO ₄	<10
Cn	<10
Grasas y aceite (mg/L)	10-30
NO ₃ -N (mg/L)	<5
Amoniaco libre (mg/L)	<10
SO ₄ (mg/L)	600-1000
Color (Pt-Co)	50-2,500

5.3.3 Problemática ambiental de la industria textil

Los principales problemas ambientales que provocan las fábricas de géneros textiles están relacionados con las sustancias tóxicas que liberan a la atmósfera y las aguas residuales. Además de los agentes potencialmente tóxicos, también los malos olores suelen ser motivo de preocupación.

La contaminación de las aguas residuales por tintes no fijados es un problema ambiental grave, no sólo debido al peligro potencial que representa para la salud humana y animal, sino también por el cambio de color, muy notorio. En la tintura ordinaria se logra una fijación de más del 90% del tinte, pero en la estampación con tintes reactivos es habitual alcanzar sólo un valor del 60% o menos. Esto significa que más de una tercera parte del tinte reactivo entra en las aguas residuales cuando se lava el tejido una vez teñido (Lee, 2013). La concentración de colorantes en el agua residual de las empresas textiles puede variar de 100 a 500 mg/L (Sponza *et al.*, 2004; Gonzales *et al.*, 2008).

Las aguas residuales textiles se caracterizan por extremas fluctuaciones en parámetros como la demanda química y bioquímica de oxígeno, el pH, el color y la salinidad. La composición de las aguas residuales dependerá de las diferentes bases orgánicas de los compuestos químicos y colorantes utilizados en la industria (Aguilar *et al.*, 2010).

5.4 Colorantes sintéticos

Los colorantes usados industrialmente poseen una compleja estructura química encontrando así a aquellos que contienen grupos azo, diazo, antraquinonas y complejos metálicos, los cuales generalmente se aplican como mezclas. Según sus propiedades pueden ser clasificados como ácidos, directos, reactivos, con complejos metálicos, básicos, mordientes, dispersos, pigmentos. (Moeller y Garzón, 2003; Rodríguez, *et al.* 2003).

Sin tratamientos adecuados, estos colorantes se estabilizan y pueden permanecer en el ambiente durante mucho tiempo; por ejemplo, la vida media del reactivo hidrolizado *blue* 19, utilizado en textiles como la mezclilla es cercana a los 46 años (Aguilar *et al.*, 2010).

5.4.1 Clasificación de colorantes sintéticos

Colorantes ácidos: Son compuestos aniónicos que principalmente se utilizan en las fábricas para teñir materiales como lana, poliamida, seda y acrílico modificado. La mayoría de los colorantes ácidos son compuestos azo, antraquinona y triarilmetano. El adjetivo “ácido” se refiere al pH en el colorante, más que a la presencia de grupos ácidos (sulfonato, carboxilo) en la estructura molecular de estos colorantes.

Colorantes directos: Son colorantes aniónicos, la molécula relativamente grande y compleja ya que contiene usualmente más de dos ligaduras azo; tiene una alta afinidad especialmente por fibras de celulosa. Las fuerzas de Van Der Waals los anclan a las fibras. Los colorantes directos son en su mayoría colorantes azo, con más de un enlace azo o ftalocianina. Ejemplo de ello es el colorante Azul Directo 71 (AD71) que presenta cuatro grupos SO_3^- , tres enlaces azo, un grupo hidroxilo y una amina primaria. Es soluble en agua, ligeramente soluble en etanol e insoluble en otros solventes orgánicos. Estos colorantes se usan frecuentemente en la industria textil para el teñido de productos de gran volumen de ventas como son los jeans (Tuesta *et al.*, 2005).

Colorantes reactivos: Son colorantes con grupos reactivos que forman enlaces covalentes con grupos OH^- , NH^- y CH^- en fibras (algodón, lana seda, y nylon). El grupo reactivo es a menudo un anillo aromático heterocíclico substituido con cloro o flúor. Otro grupo reactivo es el vinil sulfonato. El uso de colorantes reactivos se ha incrementado desde su introducción en 1956, especialmente en países industrializados. A pesar de la adición de grandes cantidades de sal y urea (60 y 200 g/L respectivamente) para incrementar el grado de fijación se estima que del 10 al 50% no reacciona con el tejido y permanece (hidrolizado) en la fase acuosa. En la tinción con colorantes reactivos es una reacción indeseable ya que disminuye el grado de fijación.

Colorantes con complejos metálicos: Entre los colorantes ácidos y reactivos, se pueden encontrar muchos colorantes con complejos metálicos. Estos constan de complejos fuertes

de un átomo de metal (usualmente cromo, cobre, cobalto o níquel) y una o dos moléculas de colorante. Normalmente son compuestos azo.

Colorantes básicos: Son compuestos catiónicos que se utilizan para teñir fibras que contienen grupos ácidos, usualmente fibras sintéticas como poliacrílico modificado dichos colorantes se enlazan a los grupos ácidos de las fibras. La mayoría de los colorantes básicos son compuestos diarilmetano, triarilmetano, antraquinona o azo.

Colorantes mordientes: Se fijan a las telas por adición de un mordiente, un químico que se combina con el colorante y la fibra. Aunque, estos colorantes son probablemente uno de los más viejos usados en la tinción, su uso ha disminuido gradualmente: solamente el 23% de los 600 diferentes colorantes mordientes listados en el índice de color son producidos en la actualidad. Son usados con lana, piel, seda, papel y fibras de celulosa modificadas. La mayoría de los colorantes mordientes son compuestos azo, oxacina, o triarilmetano y contienen usualmente complejos dicromato y cromo.

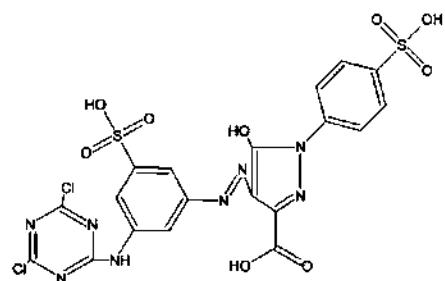
Colorantes dispersos: Son colorantes muy poco solubles para penetrar fibras sintéticas (acetato de celulosa, poliéster, poliamida, etc.). Su difusión requiere un tratamiento térmico previo ($T > 120^{\circ}\text{C}$) o la adición de suavizantes químicos. Los colorantes dispersos forman el tercer grupo más grande de colorantes del índice de color: cerca de 1400 diferentes compuestos, de los cuales sólo cerca del 40% son producidos actualmente. Son usualmente compuestos azo y nitro (amarillo o rojo) antraquinonas (azul y verde) o compuestos azo metálicos (todos los colores).

Colorantes pigmento: Son compuestos no iónicos e insolubles y son hechos de una solución acuosa dispersa, por lo que requiere el uso de agentes dispersantes. La mayoría de estos compuestos son colorantes azo (amarillo, naranja, y rojo) o complejos metálicos (Van der Zee, 2002).

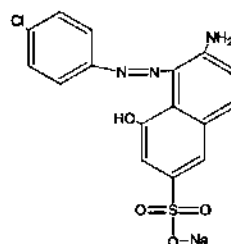
5.4.2 Estructura y características de algunos colorantes azoicos

Los colorantes son compuestos aromáticos que absorben energía electromagnética en el rango visible (350-700 nm). Presentan en su estructura grupos cromóforos, que se caracterizan por un sistema de electrones deslocalizados, con dobles enlaces conjugados y auxocromos, cuyos grupos funcionales se caracterizan por la capacidad de donar electrones. Los grupos cromóforos más comunes son: azo ($-\text{N}=\text{N}-$), carbonilo ($-\text{C}=\text{O}$), nitro ($-\text{NO}_2$), y quinona ($\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$). Los auxocromos más importantes son los grupos amino ($-\text{NH}_2$), carboxilo ($-\text{COOH}$), sulfonato ($-\text{SO}_3\text{H}$), e hidroxilo ($-\text{OH}$) (van der Zee, 2002; cervantes, 2008).

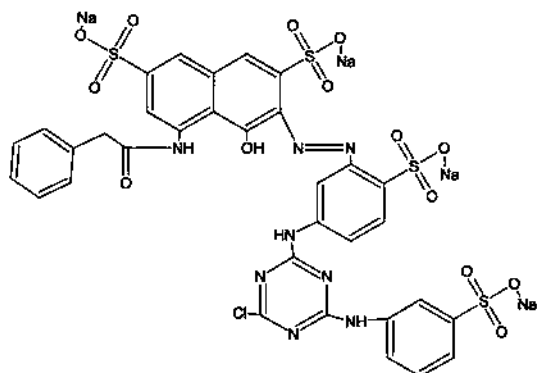
En la figura 1 se muestra la estructura de algunos colorantes tipo azo. La capacidad de los colorantes para adherirse a las fibras está en función del tipo de colorante que se emplee, al igual que sus características físicas y químicas. Los compuestos azoicos son generalmente de color profundamente porque la vinculación azo trae los dos anillos aromáticos en la conjugación (Salomón, 1996). Además de poseer la conjugación extendida, muchos colorantes azoicos también sustituyen el anillo con sustituyentes de ácido sulfónico, que aumentan significativamente la polaridad y la solubilidad en agua.



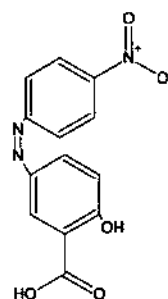
Naranja Reactivo 14



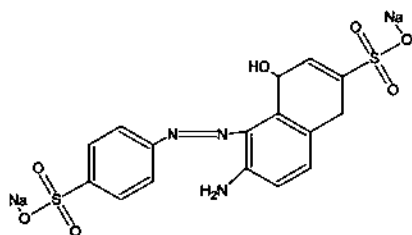
Rojo Ácido 266



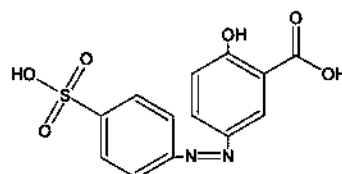
Rojo Reactivo 4



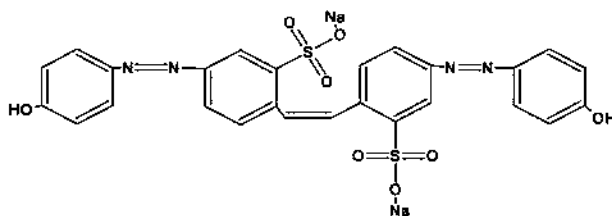
Naranja Mordiente 1



Naranja Ácido 7



Amarillo Mordiente 10



Amarillo Directo 4

Figura 1. Estructura química de algunos colorantes tipo azo (van der Zee et al., 2002; Cervantes, 2008)

La segunda clasificación se hace con base en el grupo cromóforo principal que constituye el colorante; el Color Índice (4ta edición) usa la siguiente clasificación: Nitroso, nitro, azo, azoico, estilbeno, diarilmetano, trialrilmetano, santeño, quinoleína, metino, acridina, azufre, tiazol, tiamina, indamina, azina, oxacina, lactona, antraquinona, indigoide y ftalocianina (Garzón, 2009).

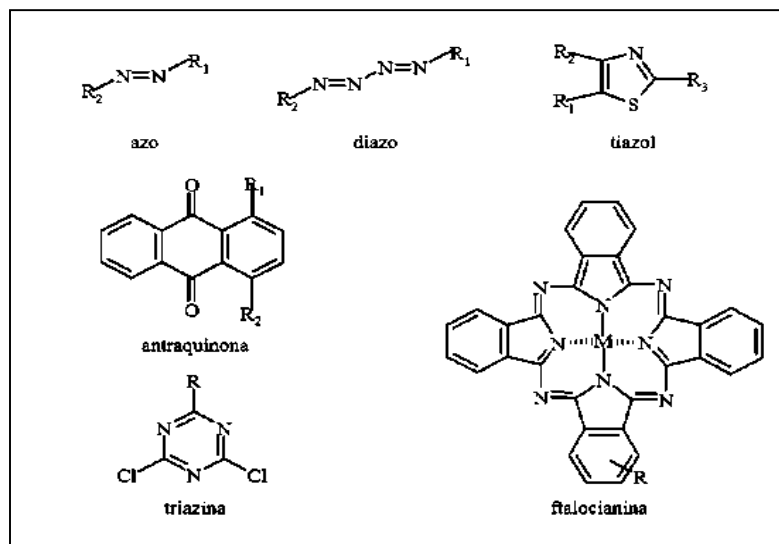


Figura 2. Ejemplos estructurales de algunos colorantes textiles (Garzón, 2009)

5.4.3 Azul directo 71

Azul Directo 71 ($C_{40}H_{28}N_7NaO_{13}S_4$) presenta 4 grupos SO_3 , 3 enlaces azo, 1 grupo hidroxilo y una amina primaria (Figura 3). Es soluble en agua, ligeramente soluble en etanol e insoluble en otros solventes orgánicos. El colorante utilizado se emplea en la industria de teñido textil para productos de gran volumen de ventas como son los jeans (Reyes, 2013).

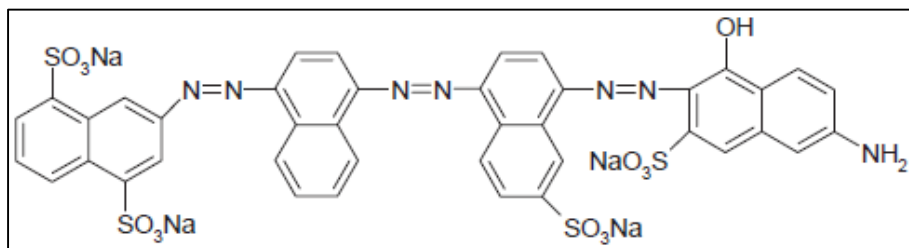


Figura 3. Estructura molecular del colorante Azul Directo 71 (Ahmad *et al.*, 2006; Reyes, 2013)

5.4.4 Toxicidad del agua por colorantes sintéticos

La liberación de efluentes con colorantes de las industrias que los utilizan representa un serio problema ambiental y una preocupación para la salud pública. En particular, las descargas de efluentes coloreados al medio ambiente es indeseable no sólo debido a su color, sino también porque algunos colorantes de estas aguas residuales y sus productos desgastadores son tóxicos o mutagénicos. Sin tratamientos adecuados, estos tintes se estabilizan y pueden permanecer en el ambiente durante mucho tiempo; por ejemplo, la vida media del reactivo hidrolizado Blue 19, utilizado en textiles como la mezclilla es cercana a los 46 años.

Las aguas residuales textiles se caracterizan por extremas fluctuaciones en parámetros como la demanda química y bioquímica de oxígeno, el pH, el color y la salinidad. La composición de las aguas residuales dependerá de las diferentes bases orgánicas de los compuestos químicos y colorantes utilizados en la industria.

La mayor parte del color que pasa del proceso a estos efluentes y más tarde al medio se origina en el proceso de lavado (o desgaste) y blanqueado de fibras naturales como el algodón, y también de las etapas de secado y terminado de las prendas en las lavanderías de las maquiladoras. Dada la variedad de fibras, colorantes y productos utilizados, estos procesos generan efluentes de gran diversidad y complejidad química, los cuales no se tratan adecuadamente en una planta de tratamiento de aguas residuales convencional. La composición química de los efluentes textiles cambia rápidamente como resultado de las

diferentes preferencias de los consumidores y de la moda, lo cual hace más difícil el trabajo de remoción de contaminantes.

Para conocer la toxicidad de estos compuestos se utiliza el método microtox que consiste en poner en contacto los organismos de prueba como *Artemia Franciscana*, *Daphnia Magna*, algas, bacteria, peces, etc. La respuesta que se obtiene es que a mayor toxicidad de la muestra habrá mayor mortalidad de microorganismos. La proporción de ésta disminución permite clasificar a la muestra ambiental en Unidades de Toxicidad (UT) desde ligeramente tóxica hasta altamente tóxica de acuerdo a la Tabla 4 (Aguilar *et al.*, 2010).

Tabla 4. Niveles de toxicidad para las aminas según el método microtox (Aguilar *et al.*, 2010).

Toxicidad (UT)	Clasificación
>4	Altamente tóxico
2-4	Tóxico
1.33-1.99	Moderadamente tóxico
<1.33	Ligeramente tóxico

De manera ordinaria se elimina el color para cualquier propósito de uso del agua, por ello es importante la determinación de color en aguas naturales como lo establece la Norma mexicana NMX-AA-045-SCFI-2001. El método que se utiliza con mayor frecuencia para evaluar el color de aguas es el de la escala Pt-Co (platino cobalto) (DOF, 2001).

El principio de este método se basa en la medición del color verdadero y/o aparente en una muestra de agua natural, mediante su comparación visual con una escala estandarizada de platino-cobalto.

La descarga de aguas residuales contaminadas con colorantes, afectan los cuerpos naturales de agua como ríos y lagos, lo que deriva en un gran problema ambiental, ya que pequeñas cantidades de colorantes, pinturas, esmalte, barnices etc. pueden colorear grandes cantidades de agua y esto no sólo afecta la estética del vital líquido, sino que además reduce la penetración de los rayos solares lo cual interfiere con el crecimiento de bacterias que degradan biológicamente algunas impurezas, además de impedir el proceso de fotosíntesis en las plantas acuáticas. En el ser humano el consumo de este tipo de aguas causa daño en el sistema nervioso central en neonatos y recién nacidos (Torres *et al.*, 2006; Fuerte, 2013).

5.4.5 Criterios de calidad admisibles para la preservación de la flora y fauna en aguas dulces, frías o cálidas, y en aguas marinas y de estuario.

La siguiente tabla muestra los límites máximos permisibles, cabe destacar el hierro en estos sistemas acuáticos.

Tabla 5. Límites máximos permisibles de contaminantes en agua marina

PARÁMETROS	EXPRESADOS COMO	UNIDAD	LÍMITE MÁXIMO PERMISIBLE		
			AGUA FRÍA DULCE	AGUA CÁLIDA DULCE	AGUA MARINA Y DE ESTUARIO
Clorofenoles		mg/l	0,5	0,5	0,5
Bifenilos policlorados/PCBs	Concentración total de PCBs.	mg/l	0,001	0,001	0,001
Oxígeno Disuelto	O.D.	mg/l	No menor al 80% y no menor a 6 mg/l	No menor al 60% y no menor a 5 mg/l	No menor al 60% y no menor a 5 mg/l
Potencial de hidrógeno	pH		6, 5-9	6, 5-9	6, 5-9, 5
Sulfuro de hidrógeno ionizado	H ₂ S	mg/l	0,0002	0,0002	0,0002
Amoniaco	NH ₃	mg/l	0,02	0,02	0,4
Aluminio	Al	mg/l	0,1	0,1	1,5
Arsénico	As	mg/l	0,05	0,05	0,05
Bario	Ba	mg/l	1,0	1,0	1,0
Berilio	Be	mg/l	0,1	0,1	1,5
Boro	B	mg/l	0,75	0,75	5,0
Cadmio	Cd	mg/l	0,001	0,001	0,005
Cianuro Libre	CN ⁻	mg/l	0,01	0,01	0,01
Zinc	Zn	mg/l	0,18	0,18	0,17
Cloro residual	Cl	mg/l	0,01	0,01	0,01
Estaño	Sn	mg/l			2,00
Cobalto	Co	mg/l	0,2	0,2	0,2
Plomo	Pb	mg/l			0,01
Cobre	Cu	mg/l	0,02	0,02	0,05
Cromo total	Cr	mg/l	0,05	0,05	0,05
Fenoles monohídricos	Expresado como fenoles	mg/l	0,001	0,001	0,001
Grasas y aceites	Sustancias solubles en hexano	mg/l	0,3	0,3	0,3
Hierro	Fe	mg/l	0,3	0,3	0,3
Hidrocarburos Totales de Petróleo	TPH	mg/l	0,5	0,5	0,5
Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs)	Concentración total de HAPs	mg/l	0,0003	0,0003	0,0003
Manganeso	Mn	mg/l	0,1	0,1	0,1
Materia flotante	visible		Ausencia	Ausencia	Ausencia

5.5 Procesos de oxidación avanzada (PAOs)

Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs), han sido propuestos básicamente en los últimos años como alternativas eficaces en la depuración de suelos y aguas contaminadas, con resultados realmente interesantes (García, 2007, Sarriá *et al.*, 2004; Blanco, 2009).

La presencia de compuestos tóxicos y/o recalcitrantes supone un importante problema para los tratamientos biológicos convencionales (Sarriá *et al.*, 2004; Blanco, 2009).

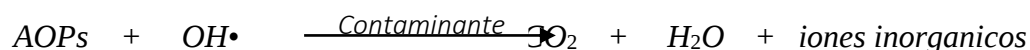
Debido a su capacidad para degradar estos contaminantes, los PAOs resultan una opción atractiva para llevar a cabo este tipo de tratamiento (Bauer *et al.*, 1997; Blanco, 2009).

Las aguas residuales que vienen de la industria textil se caracteriza por tener fluctuaciones bastante grandes en muchos parámetros medidos en las aguas residuales tales como demanda química y bioquímica de oxígeno (DQO y DBO respectivamente), pH, color y salinidad. La composición del agua residual dependerá en los compuestos orgánicos, químicos y colorantes que esta contiene (Guo *et al.*, 2010). Para se proponen los procesos químicos de oxidación avanzada usan oxidante (químicos) para reducir los niveles DQO/DBO, y para separar tanto los compuestos orgánicos como los compuestos inorgánicos oxidables.

Los PAOs se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes (Parag *et al.*, 2004, Neyens *et al.*, 2003, Doménech *et al.*, 2001). Generan especies transitorias de gran poder oxidativo, principal y comúnmente, el radical hidroxilo (OH). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee una alta efectividad para la oxidación de la materia orgánica. Se pueden enumerar los siguientes objetivos (García, 2007; Parag *et al.*, 2004; Neyens *et al.*, 2003; Blanco, 2009):

- Mineralización de los contaminantes, especialmente los compuestos orgánicos recalcitrantes, hasta su completa transformación en dióxido de carbono, agua y aniones inorgánicos, evitando la formación de subproductos o residuos.
- Degradación de contaminantes orgánicos en compuestos más biodegradables y/o menos tóxicos.
- Eliminación de color y/o olor.
- Desinfección.

Lo anterior viene representado en la siguiente reacción (Castro *et al.*, 2014):



Cabe remarcar que la calidad del efluente final puede permitir su reciclaje y reutilización dentro de la propia industria, con lo que es posible solucionar el problema de vertidos de una forma económica y ambientalmente viable (Rodríguez *et al.*, 2002; Blanco, 2009).

En la tabla 6 se muestra un listado de los potenciales normales de oxidación-reducción en medio ácido de los principales oxidantes químicos, en la cual queda reflejado el elevado poder oxidante de los radicales hidroxilos con respecto a otros agentes oxidantes (Neyens *et al.*, 2003; Blanco, 2009).

Tabla 6. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes en medio ácido.

Especie	E⁰ (V, 25°C)
Flúor	3,03
<i>Radical hidroxilo</i>	<i>2,80</i>
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,78
Radical perhidroxilo	1,70
Permanganato	1,68

Una de las posibles clasificaciones de los PAOs se puede dar en función de la fuente de generación de la especie oxidante, es decir, el método para generar los radicales hidroxilos. Esta clasificación se muestra en el esquema de la tabla 7, donde se recogen los principales tipos de PAOs según sean fotoquímicos o no fotoquímicos. La amplia variedad de técnicas disponibles evidencia la versatilidad de los mismos (Parag *et al.*, 2004; Neyens *et al.*, 2003; Rodríguez, 2003; Blanco, 2009):

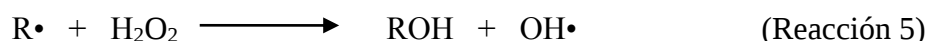
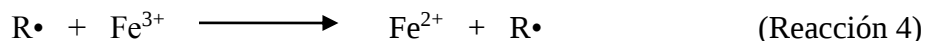
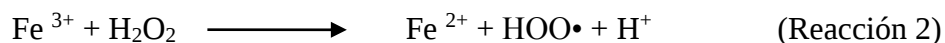
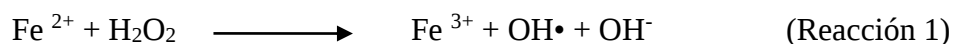
Tabla 7. Clasificación de los PAOs

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)	Fotólisis en el ultravioleta de vacío (UVV)
Ozonización con peróxido (O_3/H_2O_2)	UV/ peróxido de hidrógeno
Procesos Fenton ($Fe(II)/H_2O_2$)	UV/O_3
Oxidación electroquímica	Foto-Fenton ($Fe(II)/H_2O_2/UV$)
Oxidación sub y supercrítica	Fotocatálisis
Plasma no térmico	
Ultrasonido	

5.5.1 Proceso Fenton

El reactivo de Fenton es una mezcla de peróxido de hidrógeno e ion ferroso (Fe^{2+}) que produce el radical libre hidroxilo ($\text{HO}\cdot$) y el ion férrico (Fe^{3+}). Se trata de una reacción térmica muy rápida que se produce en oscuridad (Pignatello *et al.*, 2006, Parag *et al.*, 2004, Neyens *et al.*, 2003).

Los radical hidroxilo $\text{OH}\cdot$ pueden atacar e iniciar la oxidación de la molécula orgánica contaminante (R) por varios mecanismos de degradación como se muestra en las ecuaciones 3-5 (Ghiselli *et al.*, 2004; Jian *et al.*, 2007).



El radical libre hidroxilo es la especie oxidante primaria, formada por la descomposición del peróxido de hidrógeno, catalizada por Fe^{2+} en ausencia de agentes quelatantes del ion ferroso. Este ion ferroso es el segundo agente oxidante después del flúor (HO , $E_0=2.8$ V vs. flúor, $E_0=3.0$ V), y es capaz de realizar oxidaciones no específicas de algunos compuestos orgánicos. Cuando se genera una concentración suficiente de radical libre hidroxilo y otros radicales, las reacciones de oxidación de los compuestos orgánicos pueden llegar hasta una total mineralización (Arroyave, 2013).

El ión Fe(III) puede reducirse por reacción con H_2O_2 y formar de nuevo ión Fe(II) y más radicales hidroxilo. Este segundo proceso se denomina Fenton-like. Es más lento que el

proceso de Fenton, y permite la regeneración de Fe(II) (García-Montaña 2007, Neyens *et al.*, 2003; Blanco, 2009).

La adición de los reactivos se lleva a cabo de la siguiente manera: el agua residual seguida del ácido o la base para ajustar el pH, el cual debe ser añadido muy poco a poco para no alterar la temperatura interna. A continuación se añade el reactivo Fenton, cantidad óptima necesaria para el proceso. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, y habiendo alcanzado el nivel de degradación oportuno, se pasa el agua residual a un tanque de neutralización para adicionar una base y, de esta manera, precipitar el hidróxido de hierro. Éste se hace coagular en un tanque de floculación mediante un agente coagulante. Una vez separadas estas dos fases ya se obtendrá un efluente tratado (Parag *et al.*, 2004; Blanco, 2009).

Es un buen oxidante de herbicidas y otros contaminantes de suelos tales como hexadecano o Dieldrin. Puede descomponer solventes para limpieza a seco y decolorar aguas residuales con distintos tipos de colorantes y otros residuos industriales, reduciendo su DQO (Lin y Lo, 1997; Domènech *et al.*, 2015).

Las ventajas del método son varias: el Fe(II) es abundante y no tóxico, el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno. No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes, y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo. El diseño de reactores para la aplicación tecnológica es bastante sencillo (Bigda, 1995; Domènech *et al.*, 2015).

5.5.1.1 Factores de influencia de la reacción Fenton

Para que el procedimiento sea efectivo son necesarios los siguientes requisitos:

- **Efecto del pH**

El pH del agua a tratar debe estar en el rango de 3-5. Esto es debido a que a valores más elevados el hierro precipita como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ inactivando por lo tanto el sistema. Además si el pH es elevado el peróxido de hidrogeno descompone hasta oxígeno.

Normalmente la sal de Fe^{2+} se adiciona como FeSO_4 , aunque también se puede añadir en otras fuentes de Fe^{2+} o Fe^{3+} . En el caso del Fe^{3+} , el sistema también es efectivo, observándose únicamente un pequeño retardo inicial de la reacción.

La adición de H_2O_2 debe de ser muy lenta con el objeto de evitar fenómenos de descomposición (Sánchez, 2007).

En la siguiente figura se muestra la formación de especies de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ debido a los pH básicos (Blanco, 2007).

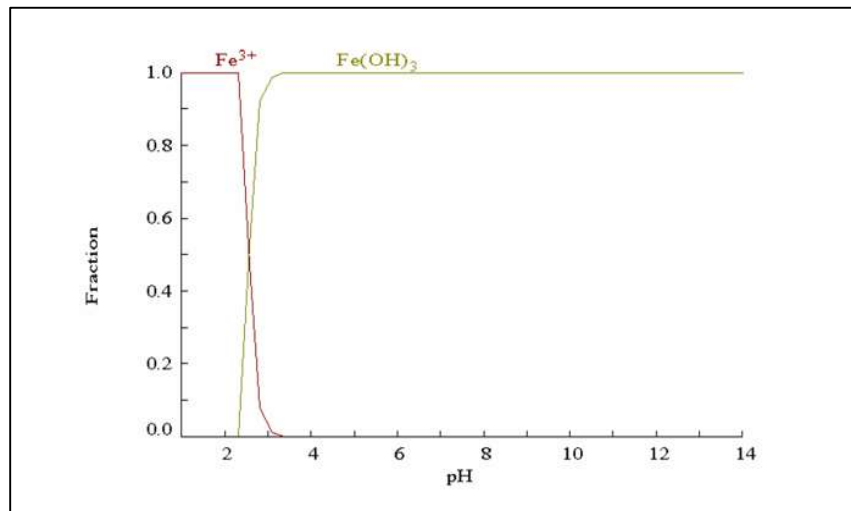


Figura 4. Diagrama de fracción de las especies de Fe(III) y $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en equilibrio a 25 °C.

A pH excesivamente bajos ($\text{pH} < 2,0$), y a partir del Fe(II) se produce la formación de Fe(OOH)^{2+} que reacciona muy lentamente con el H_2O_2 obstaculizando la generación de $\cdot\text{OH}$.

Además, disminuye el coeficiente de absorción de los complejos de hierro. Este grupo de reacciones requiere, por tanto, un control riguroso del pH (García, 2007, Pignatello *et al.*, 2006, Parag *et al.*, 2004, Neyens *et al.*, 2003; Blanco, 2009).

- **Relación $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$**

La dosis de H_2O_2 influye fundamentalmente sobre la eficacia del proceso mientras que la concentración de hierro afecta a la cinética (Pignatello *et al.*, 2006; Parag *et al.*, 2004; Neyens *et al.* 2003). Tanto la eficacia como la velocidad de reacción tienden a aumentar con la concentración de reactivos. Sin embargo, un exceso de hierro da lugar a una disminución de la eficacia debido a la activación de reacciones secundarias no deseadas, como es el caso de la formación de Fe(OH)_3 que puede precipitar, por lo que se ha de tener en cuenta la K_{ps} de esta especie para evitarnos este problema. Por otro lado un exceso de peróxido daría lugar a la degradación del mismo por los radicales hidroxilos la cual es una reacción no deseada (Reacción 6) (Arslan *et al.*, 2009; Farias *et al.*, 2009; García, 2007; Pignatello *et al.*, 2006; Pérez *et al.*, 2002; Pérez *et al.* 2001; Kuo 1992).



La relación estequiometría $[\text{Fe(II)}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ ha sido estudiada por varios autores, debe tenerse en cuenta las características del efluente a tratar. Dependerá del mismo para encontrar la relación adecuada entre Fe(II) y agente oxidante para poder tener la condición más favorable de operación desde el punto de vista técnico, económico y medioambiental (Neyens *et al.*, 2003; Blanco, 2009).

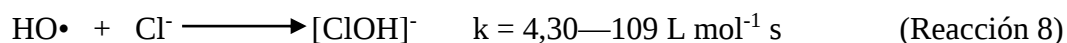
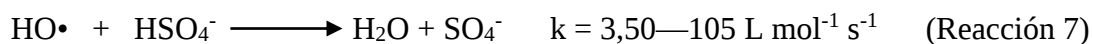
- **Temperatura**

La reacción de oxidación Fenton es endotérmica. La velocidad de oxidación aumenta con el incremento de temperatura (Zhang et al., 2005). A presión atmosférica, el rango recomendable de operación es entre 25 y 45 °C, ya que si se sobrepasa los 50 °C, ocurre una descomposición acelerada del peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua (Torrades *et al.*, 2008) y la precipitación del hierro en forma de hidróxido debido a que su constante de producto de solubilidad (Kps) disminuye (Pérez et al., 2002; Pérez et al., 2001). Operando a presiones de hasta 3 atmósferas se pueden alcanzar temperaturas superiores a los 100°C sin riesgo de descomposición del peróxido (Neyens et al., 2001).

Este aspecto es muy importante debido a que las industrias textiles tienen una temperatura elevada en su proceso de producción, por lo que no sería necesario aplicar un aporte energético extra (Blanco, 2007).

- **Concentración de aniones inorgánicos**

Ciertos aniones inorgánicos actúan como inhibidores de la acción de los radicales $\text{—OH}\bullet$ forman especies no reactivas con el hierro. Algunos estudios han mencionado la disminución de la velocidad del proceso debido a la presencia en altas concentraciones de fluoruros y sulfatos (F^- , SO_4^{2-}) (Reacción 7) (Pignatello *et al.*, 2006, Parag *et al.*, 2004), ya que reducen la reactividad del Fe(III) a través de mecanismos de coordinación y secuestrando radicales hidroxilo; bromuros y cloruros (Br^- , Cl^-) (Reacción 8) (García, 2007), ya que actúan secuestrando los radicales hidroxilos; nitratos (NO_3^-), percloratos (ClO_4^-) e hidrogeno fosfatos (H_2PO_4^-), ya que forman complejos insolubles con el Fe(III) (Pignatello *et al.*, 2006, Parag *et al.*, 2004, Neyens *et al.*, 2003; Blanco, 2009).



Sin embargo el ion sulfato es uno de los aniones más comunes en las aguas naturales; se encuentra en concentraciones que varían desde unos pocos hasta varios miles de mg/L. Se recomienda un límite superior en aguas potables de 250 mg/L de sulfatos (Muño, 2008).

5.5.1.2 Ventajas de la reacción Fenton

Las ventajas del método son varias: el Fe (II) es abundante y no tóxico, y se inmoviliza al rango de pH de 5-9. En aguas dulces, el hierro es un nutriente importante para algas y otros organismos, debido a ello el hierro está omnipresente en todos los ambientes de aguas dulces y con frecuencia se encuentran concentraciones significativamente altas en agua y sedimentos que otros metales traza (Livingstone, 1963; Forstner y Wittmann, 1979; Kari, 1995). En general, las concentraciones de hierro en aguas dulces naturales no superan 1 mg L⁻¹ (Wang y Dou, 1998).

Hay muchas fuentes de hierro en lagos de agua dulce. En condiciones naturales, el hierro proviene principalmente de los productos de rocas erosionadas y del suelo alrededor de las cuencas hidrográficas, controlado por muchos factores, tales como proceso geológico, el suelo composición, la temperatura ambiental, la precipitación, e hidrología (Harris, 1992).

El peróxido de hidrógeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno. No se forman compuestos clorados como en otras técnicas oxidantes, y no existen limitaciones de transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo. El diseño de reactores para la aplicación tecnológica es bastante sencillo. Sin embargo, debe tenerse en cuenta siempre que un exceso de Fe (II) puede causar condiciones para el atrapamiento de OH•.

5.5.1.3 Diseño del reactor para una reacción Fenton

En el proceso de Fenton a nivel industrial ha de tenerse en consideración el equipamiento necesario para que pueda tener lugar la reacción (Figura 5). Generalmente, se parte de un reactor principal que es donde tiene lugar el proceso de Fenton en modo discontinuo (modo Batch). El reactor Batch consiste en un depósito no presurizado, el cual mantiene las condiciones atmosféricas, y que dispone de una serie de bombas externas para poder adicionar el agente para el ajuste de pH (ya sea ácido o base), y dosificar el sulfato de hierro (II) y el peróxido de hidrógeno (35-50%) en disolución (Parag *et al.*, 2004; Blanco, 2009).

Se recomienda que dicho reactor esté provisto de una capa interna que lo proteja, ya que la reacción de Fenton es muy agresiva y puede provocar la corrosión del mismo. También ha de estar provisto de una camisa exterior, por si fuese necesario aumentar o reducir la temperatura del reactor. La adición de los reactivos se lleva a cabo de la siguiente manera: el agua residual seguida del ácido o la base para ajustar el pH, el cual debe ser añadido muy poco a poco para no alterar la temperatura interna. A continuación se añade el reactivo Fenton, cantidad óptima necesaria para el proceso. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, y habiendo alcanzado el nivel de degradación oportuno, se pasa el agua residual a un tanque de neutralización para adicionar una base y, de esta manera, precipitar el hidróxido de hierro. Éste se hace coagular en un tanque de floculación mediante un agente coagulante. Una vez separadas estas dos fases ya se obtendrá un efluente tratado (Parag *et al.*, 2004; Blanco, 2009).

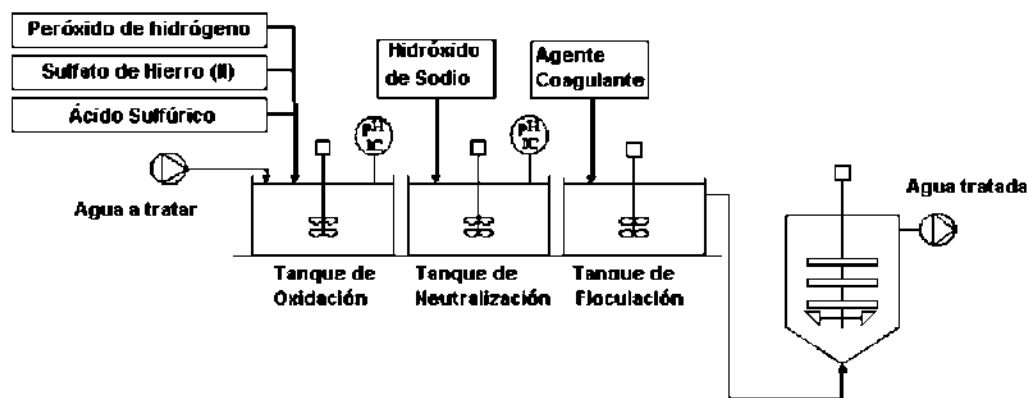


Figura 5. Esquema industrial del proceso Fenton

5.6 Diseño factorial

Los diseños factoriales se usan ampliamente en experimentos que incluyen varios factores cuando es necesario estudiar el efecto conjunto de los factores sobre una respuesta. Es frecuente que cada factor cuente con dos niveles “alto” y “bajo”, estos niveles pueden ser cuantitativos, como dos valores de temperatura, presión o tiempo, o bien cuantitativos, como dos máquinas, dos operadores.

Una réplica completa de este diseño requiere $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$ observaciones y se le llama diseño factorial 2^k .

El diseño 2^k es de particular utilidad en las etapas iniciales del trabajo experimental, cuando probablemente se estén investigando muchos factores. Es diseño proporciona el menor número de corridas con las que pueden estudiarse k factores en un diseño factorial completo.

Un diseño factorial 2^2 es el que tiene dos factores, por ejemplo A y B. Por convicción, el efecto de un factor se denota con una letra mayúscula latina. Por lo tanto, “A” se refiere al efecto del factor A, “B” al efecto del factor B, y “AB” a la interacción AB.

Supóngase tres factores, A, B y C, cada uno con dos niveles “bajo (-)” y “alto (+)”. Al diseño se le llama diseño factorial 2^3 , y en este caso se realizan 8 combinaciones de los tratamientos. Las combinaciones de los tratamientos en el orden estándar se escriben como (1), a, b, ab, c, ac, bc y abc. Estos símbolos representan también el total de las n observaciones hechas con esa combinación de tratamientos en particular.

Hay siete grados de libertad entre las ocho combinaciones del tratamiento del diseño 2^3 . Tres grados de libertad se asocian con los efectos principales A, B y C. Cuatro grados de libertad se asocian con las interacciones AB, AC y BC y unos con la interacción ABC. Por ejemplo un diseño factorial 2^5 tiene 32 combinaciones de tratamientos, un diseño 2^6 tiene 64 combinaciones de tratamientos, etc. Debido a que por lo general los recursos son limitados, el número de réplicas que el experimentador puede emplear quizás este restringido. Con frecuencia, los recursos disponibles permiten hacer únicamente una sola réplica del diseño, a menos que el experimentador esté dispuesto a omitir algunos de los factores originales.

Un riesgo cuando se realiza un experimento que tiene una sola corrida para cada combinación de prueba es que si la respuesta es sumamente variable puede resultar conclusiones engañosas del experimento (Montgomery, 2004).

6. ANTECEDENTES

El descubrimiento del algodón, otras fibras naturales y la infinidad de fibras provenientes de los hidrocarburos vino a revolucionar la industria de los textiles y hoy por hoy esta industria no sólo satisface las necesidades de proteger el cuerpo de los seres humanos, sino satisface los requerimientos de confort, variedad, estilo, color y forma de la vestimenta (García y Gamboa, 1981; Flores, 2004).

Desde el siglo XVIII, la revolución industrial trajo grandes avances a la humanidad pasando de una operación artesanal de productos a una industrializada. Entre estas industrias se encuentran las textiles, han desarrollado el uso de prendas para satisfacer la demanda exponencial para el ser humano, así como satisfacer visualmente con una gama de colores sintéticos en dichas prendas, trayendo consigo el desarrollo económico que hoy en día siguen prevaleciendo a nivel mundial. Ello ha generado cierta despreocupación de las empresas por conservar la calidad del ambiente; específicamente con su descarga de grandes volúmenes de aguas contaminadas con colorantes usados ampliamente en estas industrias para teñir las prendas.

El estudio bibliográfico y las evidencias observadas en campo indican que las operaciones de preparación, blanqueo, mercerizado, teñido, estampado y acabado, son las que mayor demanda tienen sobre el recurso agua (Flores, 2004).

En México, la producción total de colorantes durante 1997 fue de 129.916 Ton. Las principales empresas con mayor producción de pigmentos y colorantes en el país son Bayer de México, Clariant y Ciba Especialidades (IMTA, 2000; Garzón, 2009).

En la industria textil, el color es aplicado directamente sobre las fibras durante el proceso de teñido, pero no todo queda retenido en ellas. Alrededor del 30% de los colorantes sintéticos consumidos en procesos textiles quedan remanentes en las aguas, para el caso de los colorantes directos, que son el objeto de este estudio, son colorantes muy estables y con alta demanda (Lizama *et al.*, 2002; Gallego *et al.*, 2002).

Se estima que entre el 15 y 50% de los colorantes usados en estas industrias son arrojados a las aguas residuales, además estas sustancias tienen efectos tóxicos, carcinogénicos, mutagénicos y teratogénicos en la vida acuática y en la salud humana (Doğan *et al.*, 2008; Fuerte, 2013).

El uso de colorantes directos ha ido en incremento en la industria textil y en los procesos de terminado desde el desarrollo de las fibras sintéticas (Choo-Yin *et al.*, 2008). El consumo total de colorantes por parte de la industria textil corresponde a 107 kg/año. Consecuentemente, 1000 ton colorante/año o más, son descargadas a los cuerpos de agua a nivel mundial por la industria textil (Marc, 1996; Nava *et al.*, 2013).

En la actualidad se ha estado indagando en el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes debido a la gran problemática que ha venido causando principalmente en los sistemas acuáticos.

Existen algunas investigaciones para la degradación de ciertos colorantes por diferentes métodos entre ellos los Procesos de Oxidación Avanzada. Cuando se genera una concentración suficiente de radical libre hidroxilo y otros radicales, las reacciones de oxidación de los compuestos orgánicos pueden llegar hasta una total mineralización (CYTED, 2001; Arroyave *et al.*, 2001).

Entre las cuales está la degradación del colorante Azul directo 71, se reportó un estudio donde se “analizó la eficacia de la adsorción del colorante Azul Directo 71 en solución acuosa mediante esferas de alginato de calcio bajo diferentes condiciones de temperatura, pH, dosis de esferas de alginato de calcio y concentración inicial de colorante”, logrando un porcentaje de remoción del 89.82%. Y concluyen que cantidades mayores de 0.7 g, baja dicho porcentaje probablemente por el fenómeno de desorción al formarse aglomeraciones del colorante en la estructura del alginato de calcio (Nava *et al.*, 2013).

Otra investigación reportada del colorante Azul Directo 71 fue el experimento que consistió en “evaluar el impacto de AQDS inmovilizado en la reducción del colorante AD71 por un lodo anaerobio granular” (Cervantes *et al.*, 2011).

También se realizó la investigación acerca de la decoloración en solución acuosa de Azul Directo 71 usando el proceso UV/H₂O₂/Nano-SiO₂. Obtenido el mejor porcentaje de decoloración de 99.03% a los 16 minutos de radiación (Maleki *et al.*, 2015).

Por el contrario se encuentran investigaciones acerca del reactivo Fenton tal como la decoloración del colorante Tartrazina mediante el proceso Fenton, obtuvo el siguiente porcentaje de degradación (Tabla 8) (Arroyave, 20015).

Tabla 8. Combinaciones experimentales de hierro (III), H₂O₂ y porcentajes de remoción obtenidos.

Fe ³⁺ (mg/L)	H ₂ O ₂ (%v/v)	% Remoción
0	0,0	0,4%
0	0,2	49,3%
0	0,4	53,8%
25	0,0	0,6 %
25	0,2	99,1 %
25	0,4	99,3 %
50	0,0	2,1%
50	0,2	99,1 %
50	0,4	98,8%

Otra investigación fue a cerca de la decoloración oxidativa y la mineralización de tres colorantes reactivos por separado en soluciones acuosas, los colorantes fueron los siguientes: Amarillo Reactivo 3 (RY3), Azul Reactivo 2 (RB2) y Violeta Reactivo 2 (RV2) mediante el uso de los procesos Fenton y UV/Fenton homogéneos y heterogéneos. Concluyen las condiciones operativas óptimas para la degradación eficiente de las tres

soluciones de colorante (100mgL^{-1}) con $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2=0,5 \text{ mM}/20\text{mM}$ y $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2=2 \text{ mM}/1\text{mM}$, obteniendo un decoloración de 95-100% para el proceso hetero-Fenton (Papić *et al.*, 2009). Existen más investigaciones de procesos hetero-Fenton (Baena, 2005; Quintero *et al.*, 2007; Blanco, 2007) o procesos con algunos otros metales de transición (Xiang *et al.*, 2004).

Sin embargo no se han reportado estudios de investigaciones realizadas acerca de la degradación del colorante Azul Directo 71 mediante la reacción de Fenton; por lo tanto en este trabajo se realizara dicha investigación. Este proceso se convierte en una alternativa sencilla y económica para la mineralización del colorante AD 71, antes de ser vertido a los cuerpos de agua receptores.

7. METODOLOGIA

7.1 Análisis de la concentración del colorante

Se utilizó una concentración de 1000 mg/L de colorante como solución estándar para trazar la curva de calibración y se determinó su absorbancia mediante el espectrofotómetro UV/Vis a una longitud de onda máxima de absorción del colorante ($\lambda_{\text{max}} = 590 \text{ nm}$).

La eficiencia de decoloración se calculó de la siguiente manera:

$$\% D = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad \dots\dots \text{Eq. (1)}$$

Donde C_0 es la concentración inicial de AD 71 (mg/L) y C_t es la concentración de AD 71 (mg/L) en un tiempo t (min).

7.2 Experimentos preliminares de degradación del colorante mediante el proceso Fenton

Se utilizaron los siguiente reactivos: FeCl_3 , FeSO_4 , colorante Azul Directo 71 (50% puro) y peróxido de hidrogeno al 30%. La estructura química del colorante se representa en la Figura 3. Todas las soluciones se prepararon en matraces Erlenmeyer de 100 mL y aforados con de agua destilada. Todos los experimentos se realizaron por duplicado. Los valores elegidos para los experimentos fueron de acuerdo a dos autores uno de ellos fue Arroyave (2015).

Cada concentración de colorante se aforo a 100 mL con agua destilada (bidestilada), posteriormente se agregó la concentración de Sulfato ferroso y en seguida se ajustó el pH con H_2SO_4 y/o NaOH dependiendo del pH deseado, cada solución concentrada con colorante se vertió en frasco de 100 mL para posteriormente colorarlos baño de agua

isotermo controlado, finalmente se agregó la concentración de peróxido de hidrogeno. Cada 10 minutos se tomaba muestra para posteriormente tomar lectura de su absorbancia en una celda de plástico mediante el espectrofotómetro a una longitud de onda de 590 nm. A continuación se presenta la realización de los experimentos a diferentes concentraciones de colorante, H_2O_2 y $FeSO_4$, de la siguiente manera:

7.2.1 Fenton con cloruro férrico ($FeCl_3$)

En la tabla 9 se muestra la preparación de 40 mg/L de colorante Azul Directo 71 a diferentes concentraciones de $FeCl_3$, H_2O_2 y colocadas en agitación durante 50 minutos a temperatura ambiente.

Tabla 9. Reactivo Fenton a diferentes concentraciones de $FeCl_3$ y H_2O_2

Numero de experimento	[$FeCl_3$]	[H_2O_2]
1	25 mg/L	0.4% v/v
2	500 mg/L	0.4% v/v
3	500 mg/L	0.2% v/v
4	500 mg/L	0.0% v/v

7.2.2 Fenton con sulfato ferroso ($FeSO_4$) y ajuste de pH ácido.

Se realizaron los siguientes experimentos control a una concentración de 40 mg/L de colorante AD 71, variando el H_2O_2 y el $FeSO_4$ preparados a pH ácido (pH alrededor de 3). Para ajustar el pH se adiciono en algunos casos H_2SO_4 a 0.5M y/o NaOH a 1N, y se presentan en la tabla 10. Se dejaron en agitación durante 40 minutos a temperatura ambiente.

Tabla 10. Experimentos control del reactivo de Fenton

Numero de experimento	[FeSO ₄]	[H ₂ O ₂]
5	0.0 mg/L	0.2% v/v
6	25 mg/L	0.0% v/v

A continuación se presenta la tabla 11, donde se muestra la reacción de Fenton a diferentes concentraciones del colorante AD 71, FeSO₄ y H₂O₂. Se dejaron en agitación durante 60 minutos a temperatura ambiente.

Tabla 11. Reacción de Fenton variando la concentración de AD71, H₂O₂ y FeSO₄

Numero de experimento	[AD 71]	[FeSO ₄]	[H ₂ O ₂]
7	40 mg/L	50 mg/L	0.2% v/v
8	40 mg/L	25 mg/L	0.4% v/v
9	20 mg/L	25 mg/L	0.2% v/v

En la tabla número 12 se presenta la reacción de Fenton donde se muestra la variación de la concentración del colorante AD 71 a una concentración constante tanto de FeSO₄ como H₂O₂. Se mantuvieron en agitación durante 180 minutos a temperatura ambiente.

Tabla 12. Reactivo de Fenton con variación del colorante AD71

Numero de experimento	[AD 71]	[FeSO ₄]	[H ₂ O ₂]
10	40 mg/L	25 mg/L	0.2% v/v
11	60 mg/L	25 mg/L	0.2% v/v
12	80 mg/L	25 mg/L	0.2% v/v
13	100 mg/L	25 mg/L	0.2% v/v

7.3 Diseño factorial 2⁵

Se eligieron 5 parámetros para el diseño experimental los cuales fueron: pH, concentración de sulfato ferroso (FeSO₄), concentración de colorante Azul Directo 71, concentración de peróxido de hidrogeno y temperatura. Se llevó a cabo un diseño factorial 2⁵ con dos niveles para cada factor alto y bajo, para lo cual se realizaron 96 experimentos en los cuales se incluyen la replicas. Es decir cada combinación se realizó por triplicado.

Con la finalidad de observar el efecto que tiene las variables principales, así como también al combinarse. Y de esta manera conocer el mejor resultado en las interacciones, para reducir el consumo de reactivos y por consiguiente reducir los costos en posteriores experimentos.

Los valores establecidos en los factores son también de acuerdo a la literatura de Blanco, 2007 y Arroyave 2015 los cuales se presentan en la tabla 14, y toman su respectivo nivel “bajo” y “alto” utilizados en el diseño experimental.

Tabla 13. Valores de los factores del diseño factorial 2⁵

Factores	Niveles	
	-1	1
[AD 71]	20 mg/L	100 mg/L
[FeSO ₄]	3 mg/L	25 mg/L
[H ₂ O ₂]	0.2 mL	0.4 mL
Temperatura	23 °C	40°C
Ph	3	5

Este diseño consta de k factores con dos niveles cada uno; el plan experimental requerido en el estudio representa 5 factores. Los factores y las interacciones se representan mediante letras mayúsculas, los dos niveles de los factores pueden referirse como nivel inferior y

superior. Estos niveles se representan mediante dígitos -1 (nivel inferior) para las condiciones de trabajo mínimas para cada parámetro y 1 (nivel superior) para las condiciones máximas, ellos se encuentran codificados en la tabla número 14. Cada combinación de tratamientos de un diseño 2^k se presenta mediante k dígitos, donde el primero indica el nivel de A, el segundo señala el nivel de B, el tercero el nivel de C y el k-esimo dígito, el nivel del factor k (Walpole *et al.*, 2007). En la siguiente tabla, se presenta la matriz codificada en el orden para realizar las combinaciones de los tratamientos de acuerdo a las interacciones entre los factores, arrojada por el programa estadístico minitab.

Tabla 14. Combinaciones del diseño factorial 2^5 (Walpole et al., 2007)

No de tratamientos	A	B	C	D	E	[AD71]	[FeSO ₄]	[H ₂ O ₂]	TEMPERATURA	pH
1	+	-	+	+	-	100	3	0.8	40	3
2	-	-	+	-	+	20	3	0.8	23	5
3	-	+	-	+	+	20	25	0.2	40	5
4	+	-	-	-	-	100	3	0.2	23	3
5	-	-	-	-	-	20	3	0.2	23	3
6	-	-	+	-	-	20	3	0.8	23	3
7	+	-	-	+	+	100	3	0.2	40	5
8	-	-	-	+	-	20	3	0.2	40	3
9	-	+	-	-	-	20	25	0.2	23	3
10	+	+	-	+	-	100	25	0.2	40	3
11	-	+	+	+	-	20	25	0.8	40	3
12	-	-	-	+	+	20	3	0.2	40	5
13	+	+	+	-	-	100	25	0.8	23	3
14	+	-	-	+	-	100	3	0.2	40	3
15	-	+	+	-	-	20	25	0.8	23	3

16	+	+	-	-	+	100	25	0.2	23	5
17	+	+	-	+	+	100	25	0.2	40	5
18	+	-	-	-	+	100	3	0.2	23	5
19	+	+	+	+	+	100	25	0.8	40	5
20	-	-	+	+	-	20	3	0.8	40	3
21	-	+	-	+	-	20	25	0.2	40	3
22	+	+	-	-	-	100	25	0.2	23	3
23	+	-	+	+	+	100	3	0.8	40	5
24	+	+	+	+	-	100	25	0.8	40	3
25	-	+	-	-	+	20	25	0.2	23	5
26	+	-	+	-	+	100	3	0.8	23	5
27	-	-	+	+	+	20	3	0.8	40	5
28	+	+	+	-	+	100	25	0.8	23	5
29	-	+	+	-	+	20	25	0.8	23	5
30	+	-	+	-	-	100	3	0.8	23	3
31	-	-	-	-	+	20	3	0.2	23	5
32	-	+	+	+	+	20	25	0.8	40	5

7.4 Bioensayos toxicológicos en *Artemia Franciscana*

7.4.1 Material biológico

Nauplios de 24h de *Artemia franciscana* fueron obtenidos del laboratorio de Toxicología Ambiental de la facultad de Químico-Farmacobiología, UMSNH; a partir de la hidratación de quistes (Argent Chemical Laboratories, Washington, USA) a 4°C por 12h y posterior

incubación a 28°C en agua marina (Sera Premium, Germany) a 35ppt de salinidad pH de 8.4 ± 0.2 a 24h a una intensidad de fotones de $18.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$.

7.4.2 Determinación de mortalidad en *Artemia franciscana*

La metodología para la determinación de las Concentraciones Letales 50% (CL₅₀) se basó en la descrita por Persoone *et al.*, 1989 y por Sánchez-Fortún *et al.*, 1994, que consiste en la determinación de la concentración que causa la muerte del 50% de nauplios de 24h de *Artemia* sobre placas de cultivo celular de 24 pocillos (Sarstedt Inc., USA). En cada pocillo se incluían 10 nauplios de *Artemia* los cuales fueron expuestos a las distintas concentraciones del agente en un volumen total de 1ml (Figura 40). Para cada concentración del agente químico se estableció un control y ocho repeticiones, se incubaron las placas a 28°C por 24h en ambiente de oscuridad. Para determinar el número de nauplios muertos en cada pocillo, se realizó la lectura a través de estereoscopio (Zeiss, Carl Zeiss Microscopy GmbH, Germany) a las 24h de incubación.

7.4.3 Ensayo toxicológico agudo con Azul Directo 71

Se realizaron los ensayos con distintas concentraciones de colorante con la finalidad de conocer la toxicidad aguda en nauplios de *Artemia Franciscana*.

Las larvas de *Artemia* obtenidas de 12 horas de explosión al agua salina, fueron distribuidas en un conjunto de 10 individuos por cada uno de los 24 pocillos existentes en cada una de las placas multipocillo utilizadas, teniendo cuidado de traspasar el menor volumen de medio salino posible a los pocillos al momento de tomar las Artemias.

Las exposiciones de *A. franciscana* se realizaron a diferentes concentraciones de colorante los cuales fueron: 100 a 1000 mg/L de colorante Azul Directo 71 sobre agua salina, la columna 1 de la placa multipocillos quedaría reservada para los estudios control (sin exposición al compuesto), la columna 2 se reservaría para los estudios control de las concentraciones de colorante utilizado hasta la columna 4, su explosión de contacto fue a una temperatura de 28 °C en una incubadora totalmente en oscuridad durante 12 horas, con el fin de determinar los valores de concentración letal mínima (CLmin) y concentración letal máxima (CLmax) del hierro sobre *Artemia Franciscana*.

7.4.4 Ensayo toxicológico agudo con sulfato ferroso (FeSO_4)

Los ensayos toxicológicos con FeSO_4 se realizaron a diferentes concentraciones los cuales fueron desde 150 a 300 mg/L, la exposición a la toxicidad se realizó en un conjunto de 10 individuos por cada uno de los 24 pocillos existentes en cada una de las placas multipocillo utilizadas, teniendo cuidado de traspasar el menor volumen de medio salino posible a los pocillos al momento de tomar las Artemias. La columna 1 de cada una de las placas multipocillo se utilizó para llevar a cabo el experimento control, en el cual únicamente se adiciono agua marina con los 10 individuos de Artemia, a partir de la columna 2 a la 4 se adiciono la solución de Sulfato Ferroso con 10 individuos de Artemia, su explosión de contacto fue a una temperatura de 28 °C en una incubadora totalmente en oscuridad durante 12 horas, con el fin de determinar los valores de concentración letal mínima (CLmin) y concentración letal máxima (CLmax) del hierro sobre *Artemia Franciscana*.

7.4.5 Ensayo toxicológico agudo con el tratamiento del colorante Azul Directo71

Se realizó el ensayo con uno de los tratamientos del proceso Fenton, el experimento que se tomó en consideración fue el de mayor concentración de reactivos 25 mg/L de sulfato ferroso, 100 mg/L de colorante y pH 5. Los bioensayos se realizaron a concentraciones de 100 a 500 mg/L del agua tratada sobre agua marina. Dichos ensayos se realizaron con 10

individuos de *Artemia*, en la columna 1 se realizó el experimento control mientras que a partir de la columna 2 a la 4 se llevaron a cabo los ensayos a las diferentes concentraciones del agua tratada. Su explosión de contacto fue a una temperatura de 28 °C en una incubadora totalmente en oscuridad durante 12 horas, con la finalidad de determinar los valores de concentración letal mínima (CLmin) y concentración letal máxima (CLmax) del hierro sobre *Artemia Franciscana*. Se realizaron un total de 6 réplicas de tratamiento.

7.4.6 Análisis de datos toxicológicos en *Artemia Franciscana*

Los valores de las CL₅₀₍₂₄₎ y 24h-NOEC sobre *Artemia franciscana* fueron obtenidos por regresión no lineal a través de una relación de Concentración-Respuesta por análisis Probit (Finney, 1971). La prueba de distribución normal de los datos se realizó a través de la prueba D'Agostino y Pearson, utilizando un intervalo de confianza de $p < 0.05$. Los cálculos estadísticos fueron realizados por el paquete estadístico Graphpad Prism v5.0 (Graph-Pad Software Inc., USA) para las concentraciones de Sulfato ferroso.

8. RESULTADOS Y DISCUSION

8.1 Análisis de la curva de calibración

En la figura 6 se aprecia el análisis de la curva de calibración del colorante a una concentración de 1 g/L de colorante AD 71 medido a una longitud de onda de 590 nm.

Observando una correlación lineal R^2 de 0.9998 lo cual nos indica que a mayor concentración mayor es la absorbancia.

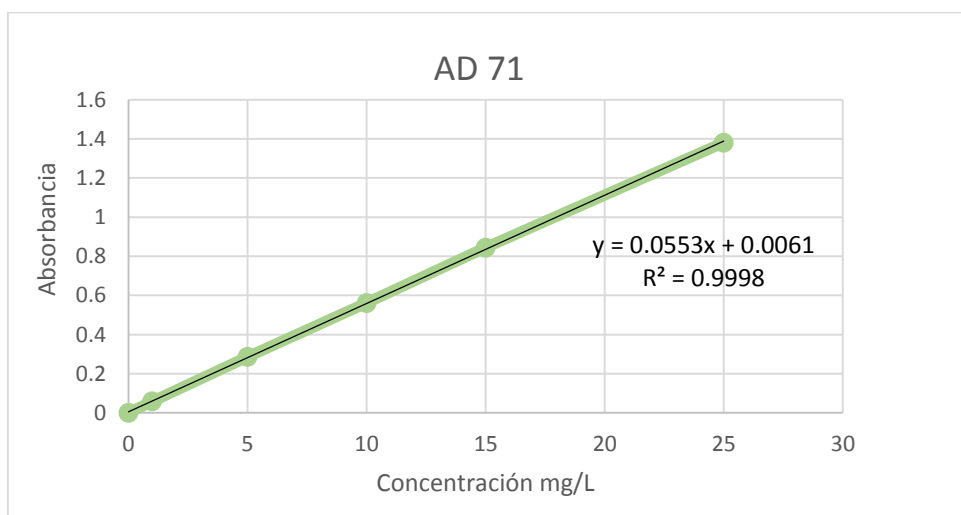


Figura 6. Curva de calibración del colorante AD 71

8.2 Experimentos con cloruro férrico ($FeCl_3$)

En la figura 7 se representa la remoción del colorante Azul Directo 71 de los experimentos 1, 2 y 3 de la tabla 9, donde se observa que el porcentaje más alto de remoción fue de 72% y se dio por efectos de coagulación del colorante debido al pH de la solución, el cual se encontraba como una base. También se puede observar que la concentración de Fe^{3+} a 500

mg/L reaccionan por el mecanismo de coagulación del colorante en la solución aun sin contener H_2O_2 . Cabe resaltar que el pH es uno de los factores que influye para que se dé lugar la decoloración. El hecho de la eliminación del color en un medio alcalino no sea eficiente se debe a que el peróxido de hidrógeno sufre una descomposición en la cual se forma oxígeno molecular y agua, en lugar de producir radicales hidroxilo; esto hace que la concentración de radicales $OH^\bullet$ sea menor a la esperada. Por otro lado, cuando existe una concentración alta de H_2O_2 , ésta va a actuar como un secuestrador de radicales $OH^\bullet$ mientras que a bajas concentraciones de H_2O_2 no va a generar los suficientes radicales hidroxilo, que van a ser consumidos por el colorante y consecuentemente baja la tasa de reacción de oxidación (Al-Kdasi *et al.*, 2004; Castro y Durán, 2014). La dosis de H_2O_2 influye fundamentalmente sobre la eficacia del proceso, mientras que la concentración de hierro afecta la cinética (Baeyens y Neyens, 2003). Sin embargo, un exceso de hierro da lugar a una disminución de la eficacia debido a la activación de reacciones secundarias no deseadas, como es el caso de la formación de $Fe(OH)_3$ que puede precipitar (Castro y Durán, 2014) que es lo que sucedió en estas reacciones. Esto ocurrió debido a que la molécula del colorante se desestabilizó al adicionar la sal de hierro, lo cual provocó una disminución de potencial Z, y una desaparición de la doble capa eléctrica lo que resultó la coagulación del colorante Azul Directo 71.

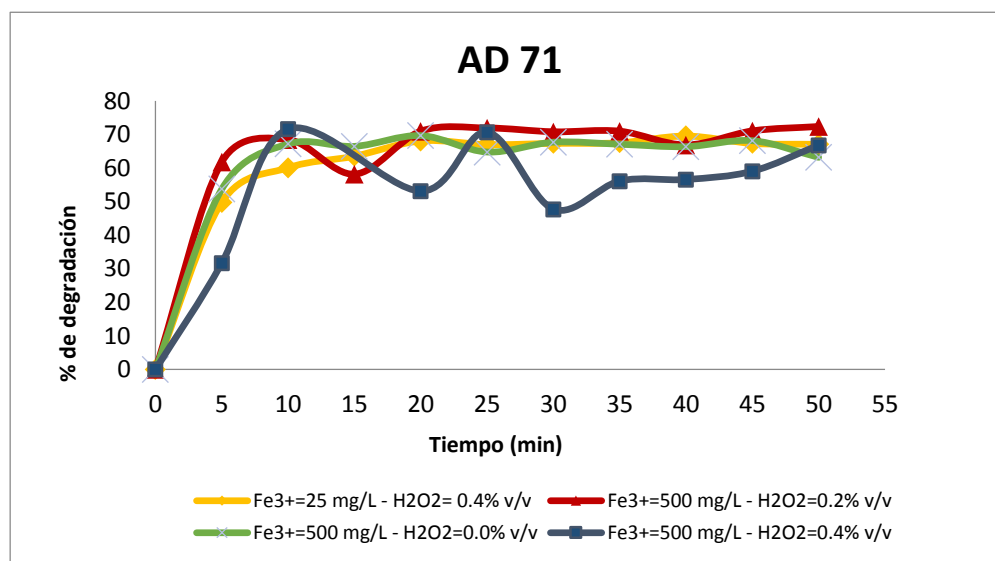


Figura 7. Remoción del colorante AD 71 mediante el reactivo Fenton.

8.3 Fenton con sulfato ferroso (FeSO_4) y ajuste de pH ácido

En la figura 8 se representa los experimentos control 5 y 6. Realizados con la finalidad de observar si la unión de estas 2 variables influye en la degradación del colorante.

Como se puede observar no existe una degradación funcional del colorante ya que tanto el H_2O_2 necesita de un catalizador como el Fe^{2+} , así como el hierro del peróxido de hidrogeno.

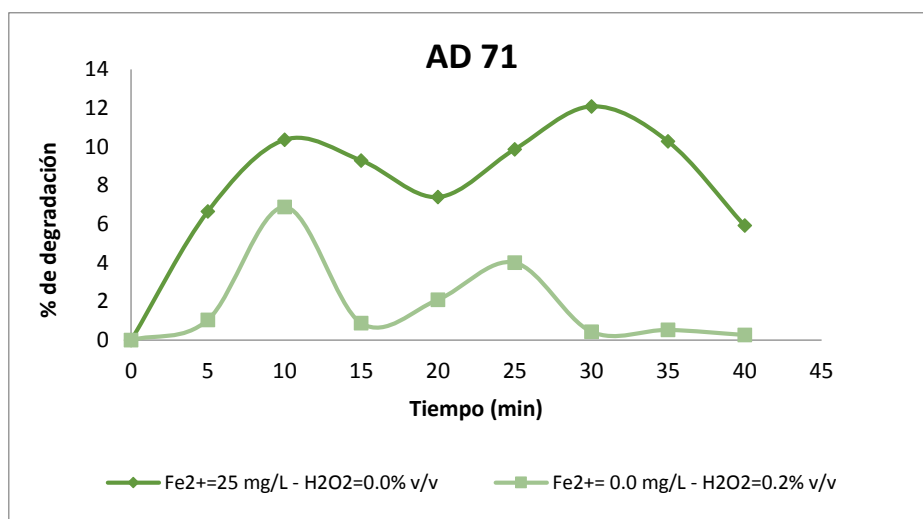


Figura 8. Experimentos control a una concentración de 40 mg/L de colorante AD 71

La siguiente figura número 9 se representa la reacción de Fenton para los experimentos 7, 8 y 9. Se observa en la gráfica una remoción de color hasta un 68%, sin embargo la remoción que se dio fue debido a la coagulación del colorante, aun modificando el pH a ácido.

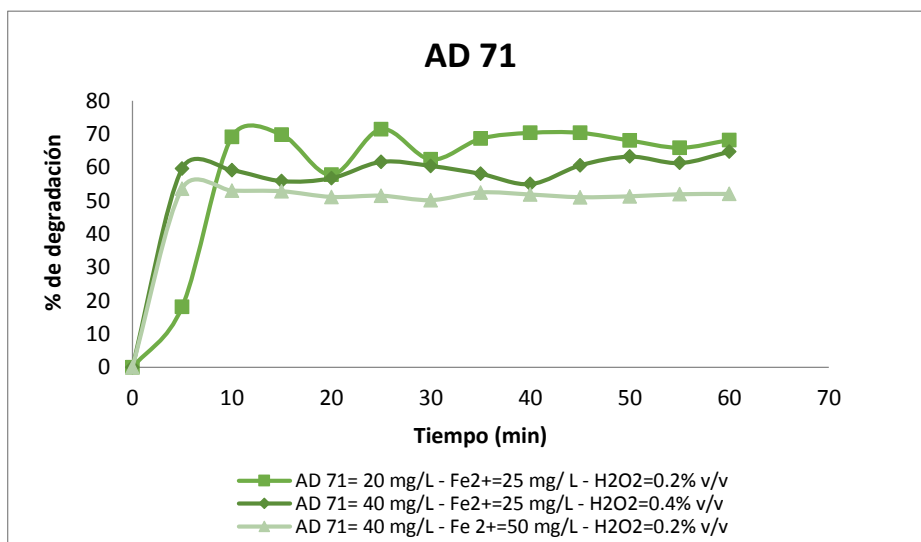


Figura 9. Remoción del colorante AD 71 por el reactivo Fenton

Es importante mencionar que existe una relación entre los tres factores que son concentración del colorante, H₂O₂, FeSO₄ y pH para que se pueda dar una decoloración como tal del colorante.

En la figura 10 se representa los resultados de los experimentos 10, 11, 12 y 13 para la degradación del colorante AD 71 mediante la reacción Fenton, todos a pH alrededor de 3.

Se observa que la relación en cuanto a las concentraciones de peróxido de hidrogeno y sulfato ferroso se logra la decoloración del colorante AD 71 alcanzando casi un 95%.

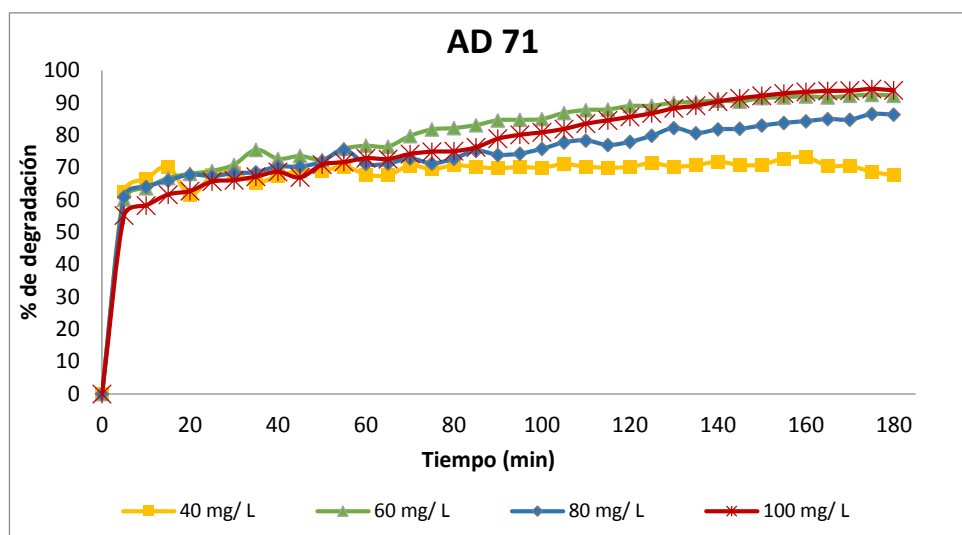


Figura 10. Decoloración del colorante AD 71 por el proceso Fenton.

8.4 Decoloración química del Azul Directo 71

En las siguientes figuras se muestra el porcentaje de decoloración de acuerdo a las combinaciones realizadas en los experimentos. En la figura 11 se presenta la decoloración que se produjo entre los tratamientos 1 y 2, donde se observa que el comportamiento para ambos tratamientos es casi similar hasta los 100 minutos de reacción, a los 180 minutos los porcentajes de decoloración fueron de aproximadamente de 85 y 93% respectivamente. La literatura dice que hay una relación entre la concentración del Fe^{2+} , pH y H_2O_2 . (Sánchez, 2007) menciona que el pH óptimo de la reacción de Fenton está entre 3 a 4, sin embargo en estos gráficos se visualiza de acuerdo a los porcentajes de decoloración el pH 5 actuó de manera eficiente en la decoloración del AD71.

En la figura 12 se visualiza los tratamientos 3 y 4, a los 80 minutos de reacción comienza una decoloración igual en ambos tratamientos, sin embargo el tratamiento 4 presenta una decoloración drástica durante los primeros 10 minutos de reacción logrando un porcentaje de decoloración del 52%, y finalmente ambos tratamientos logran una decoloración de aproximadamente 96% a los 180 minutos de reacción. Es importante mencionar que para el

tratamiento 3 el agua se visualizó café claro. Por el contrario para el tratamiento 4 el agua quedo relativamente clara.

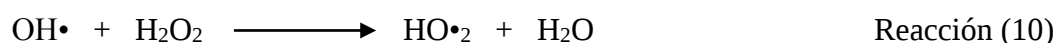
En la figura 13 se aprecia el porcentaje de decoloración de los tratamientos 5 y 6, se puede observar que el comportamiento es casi similar para ambos tratamientos, sin embargo el tratamiento 5 durante el tiempo de reacción dio un porcentaje mayor de decoloración que el tratamiento 6, el agua no clarifico en su totalidad, tomo una coloración morado. Mientras que para el tratamiento 5 se logró casi aclarar el agua en su totalidad. Mientras que la figura 14 representa los tratamientos 7 y 8 durante los 180 minutos de reacción las combinaciones no dieron resultado de decoloración, por el contrario los reactivos reaccionaron por el mecanismo de coagulación.

Está a coagulación se consigue rompiendo la estabilidad del sistema coloidal, pero esto dependerá de la capacidad de ruptura de la estabilidad de los coloides, dicho de otro modo, será función de la capacidad de reducir el potencial Z que existe entre la partícula y la capa limite que define la zona de movilidad iónica. Ello facilita la atracción de las partículas cargadas debido a la disminución de la fuerza electrostática repulsiva y la adsorción de contrainoes en la superficie de la partícula; ello debido a la los cambios de carga generados en la partícula coloidal en presencia de compuestos como especies hidrolizadas de sales di o trivalente- normalmente de hierro y aluminio, de alta densidad eléctrica y bajo peso molecular. Las bajas concentraciones de estos productos de hidrolisis, pueden neutralizar cargas superficiales en la partícula coloidal, facilitando su aglomeración. Existen algunas otras fuerzas y sinergias que determinan la desestabilización del sistema coloidal como el movimiento brawniano, las fuerzas de Van der Waals y la fuerza de gravedad (Sánchez, 2007).

La alta concentración de Fe^{2+} genera más radicales. Muchos estudios han revelado que el uso de una concentración alta de Fe^{2+} podría conducir al auto-barrido de radicales por Fe^{2+} como lo muestra la reacción 9 (Sánchez, 2007).



Así la dosis H_2O_2 influencia fundamentalmente sobre la eficiencia del proceso, mientras que la concentración de hierro afecta a la cinética. Un exceso de hierro resulta en una disminución en la eficacia debido a la activación de reacciones secundarias no deseadas, tales como la formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ es que puede precipitar, por lo que es imprescindible Tomados en cuenta la Kps de esta especie para evitar este problema. Por otra parte un exceso de peróxido daría lugar a su degradación por radicales hidroxilo que es una reacción no deseada cómo continuación se muestra en la reacción 10 (Arslan *et al*, 2009; Farias *et al.*, 2009; García, 2007; Pignatello *et al.*, 2006; Pérez et al, 2002; Pérez *et al.*, 2001; Kuo, 1992):



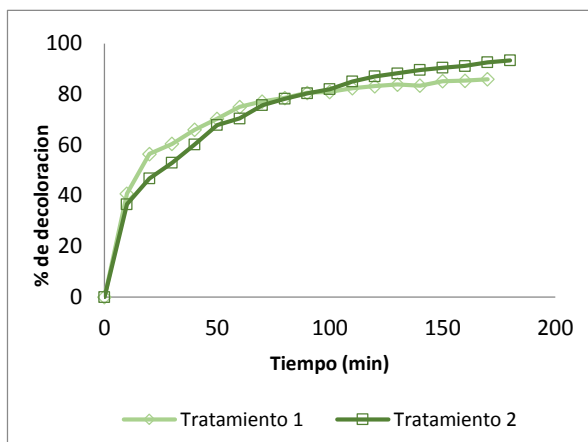


Figura 11. Porcentaje de decoloración de 100 mg/L de AD71, T=23°C, [FeSO₄]=3 mg/L, [H₂O₂]=0.2 mL a ambos valores de pH.

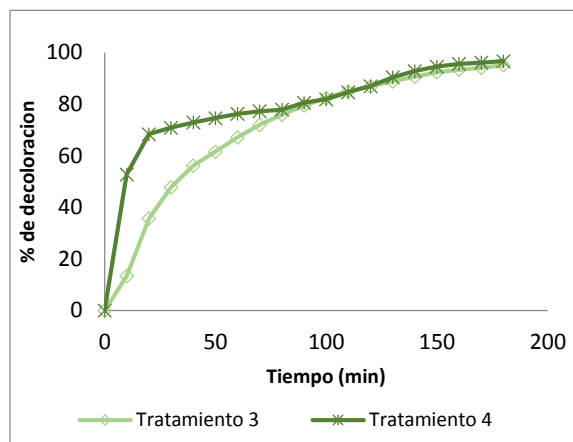


Figura 12. Decoloración del AD71 a una concentración de 100 mg/L, [FeSO₄]=25 mg/L, T= 23 °C, [H₂O₂]=0.2 mL y ambos valores de pH.

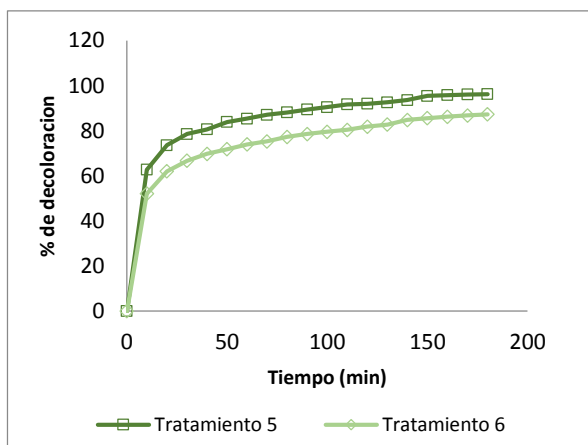


Figura 13. Porcentaje de decoloración de 20 mg/L de AD71, T=23°C, [FeSO₄]=3 mg/L, [H₂O₂]=0.2 mL a ambos valores de pH.

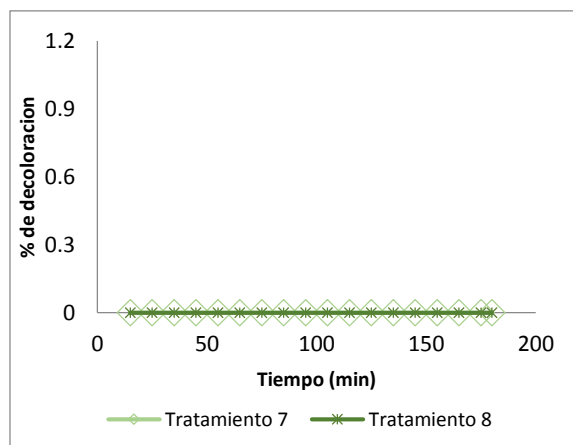


Figura 14. Porcentaje de decoloración de 20 mg/L de AD71, T=23°C, [FeSO₄]=25 mg/L, [H₂O₂]=0.2 mL a ambos valores de pH.

En la figura 15 se presenta el efecto de la decoloración de Azul Directo 71 en solución acuosa en el cual se observa los tratamientos 9 y 10, con una decoloración del 74% aproximadamente en los 10 primeros minutos de reacción y 86% a los 180 minutos de reacción para el tratamiento 9, mientras que el tratamiento 10 no presenta decoloración por el contrario la reacción fue de coagulación. En los párrafos anteriores se describió los posibles factores y reacciones para que se desarrolle una reacción de coagulación y sedimentación. El agua quedó café claro para el tratamiento 9.

En la figura 16 se presenta los tratamientos 11 y 12, se puede observar que el porcentaje de decoloración es casi similar para ambos tratamientos. Sin embargo el tratamiento 11 a pH 3 dio un poco más alto el porcentaje de decoloración durante el tiempo de reacción con un porcentaje de 98%, mientras que para el tratamiento 12 el porcentaje de decoloración fue de 94%. Para ambos tratamientos el agua quedo relativamente clara.

La figura 17 representa el efecto de decoloración para los tratamientos 13 y 14, donde se observa que el tratamiento 13 presentan un mayor porcentaje de decoloración comparado con el tratamiento 14, logrando una decoloración del 85% aproximadamente a los 180 minutos. Mientras que en tratamiento 14 presento una decoloración del 67% aproximadamente a los 180 minutos. Sin embargo es importante mencionar que el agua tomo un color café oscuro. Se resume que pudiera existir la formación de algunos otros compuestos en el agua, sin embargo se puede proponer un tiempo de reacción más prolongado para el tratamiento y de esta manera verificar si con el tiempo el agua puede aclarar un poco más.

En la figura 18 se muestra el efecto de decoloración que se dio en los tratamientos 15 y 16. Donde se puede observar que el porcentaje de decoloración para ambos tratamientos es similar logrando un 98% de decoloración aproximadamente a los 180 minutos. El agua tomo un color relativamente claro.

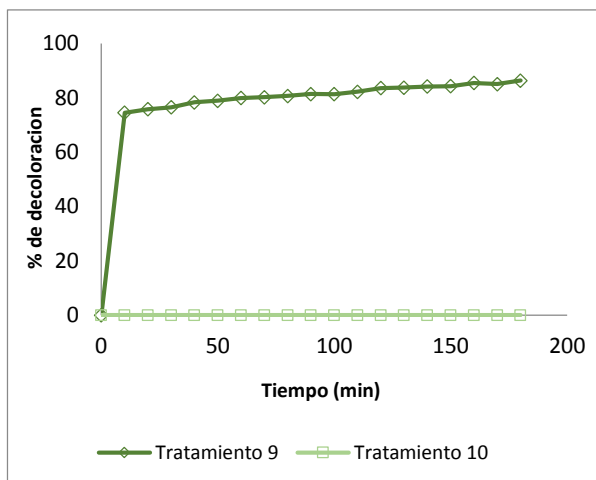


Figura 15. Porcentaje de decoloración de 20 mg/L de AD71, T=23°C, [FeSO₄]=25 mg/L, [H₂O₂]=0.8 mL a ambos valores de pH.

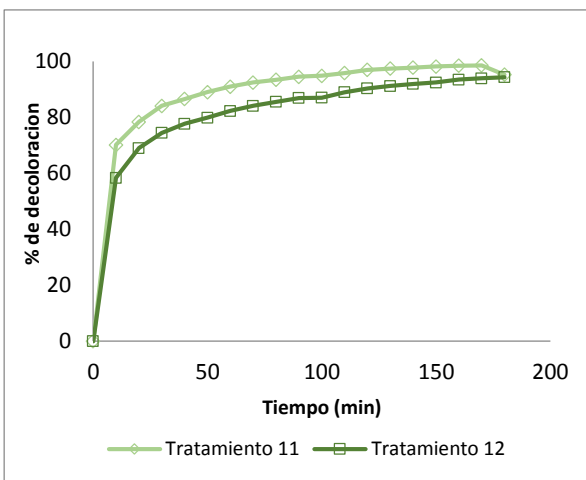


Figura 16. Porcentaje de decoloración de 20 mg/L de AD71, T=23°C, [FeSO₄]=3 mg/L, [H₂O₂]=0.8 mL a ambos valores de pH.

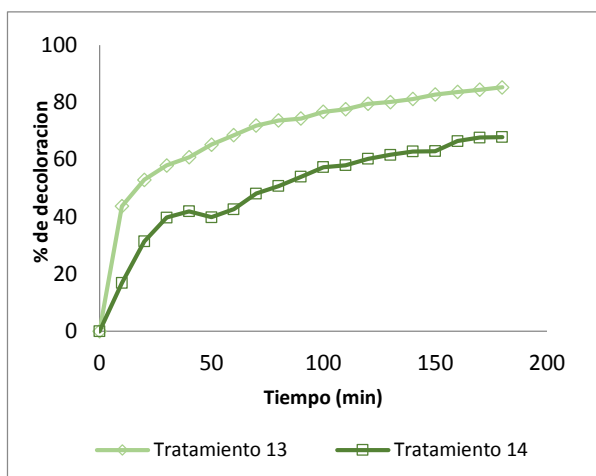


Figura 17. Porcentaje de decoloración de 100 mg/L de AD71, T=23°C, [FeSO₄]=3 mg/L, [H₂O₂]=0.8 mL a ambos valores de pH.

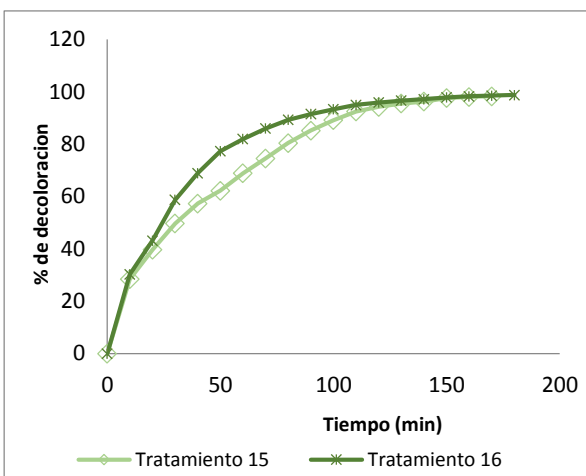


Figura 18. Porcentaje de decoloración de 100 mg/L de AD71, T=23°C, [FeSO₄]=25 mg/L, [H₂O₂]=0.8 mL a ambos valores de pH.

Comparando los tratamientos desde 1 al 16 podemos observar que resultados del porcentaje de decoloración son satisfactorios en la mayoría de las combinaciones, excepto cuando hay una concentración alta de sulfato ferroso y a concentraciones bajas de colorante como lo muestra los tratamiento 7, 8 y 10 en los cuales la reacción fue de coagulación, esto debido

los puntos mencionados en los párrafos anteriores. También se puede observar que concentraciones tanto altas como bajas de peróxido de hidrogeno tiende a producir coagulación.

Sin embargo en la experimentación realizada en esta investigación se puede comparar que se obtuvieron resultados superiores al 90% de decoloración obteniendo resultados casi de clarificación del agua y ha concentraciones menores del reactivo hierro a temperatura de 23°C.

En la figura 19 se presenta los tratamientos 17 y 18, en lo cual resalta el tratamiento 18 que se realizó a pH 3 y a 40°C se da una decoloración drástica de 84% aproximadamente en los primeros 10 minutos de reacción hasta lograr una decoloración del 98% aproximadamente a los 180 minutos, la finalidad de dejar el agua colorida en reacción durante 3 h fue para obtener el agua los clarificada posible, lo cual en este tratamiento se logró dicho objetivo ya que el agua quedo relativamente clara. Por el contrario el tratamiento 17 logro un porcentaje de decoloración del 84% aproximadamente a los 180 minutos. En este tratamiento el agua quedo color morado claro.

La figura 20 representa la decoloración de los tratamientos 19 y 20 en el cual se puede observar que se da una decoloración drástica en los 10 minutos de reacción con un 80% de decoloración. Ambos tratamiento tuvieron un comportamiento de decoloración igual, lograron una decoloración del casi 100%, dejando el agua relativamente clarificada.

En la figura 21 se presenta el efecto de los tratamientos 21 y 22, en los cuales se observa que el tratamiento 21 tiene una mayor decoloración que el tratamiento 22. Se da una decoloración drástica durante los primeros 10 minutos de reacción con un 62% aproximadamente de decoloración, a los 180 minutos de reacción se lograra un porcentaje

de decoloración de 93% aproximadamente, el agua se observó café claro. Por contrario para tratamiento 22 el agua quedó café oscuro.

La figura 22 representa el efecto de decoloración de los tratamientos 23 y 24, se observa que la decoloración en ambos tratamientos a los 10 minutos de reacción aumento drásticamente teniendo una decoloración del 83% aproximadamente y, a los 180 minutos la decoloración se presentó del 100%. El color del agua tratada se observó relativamente clarificado para ambos tratamientos.

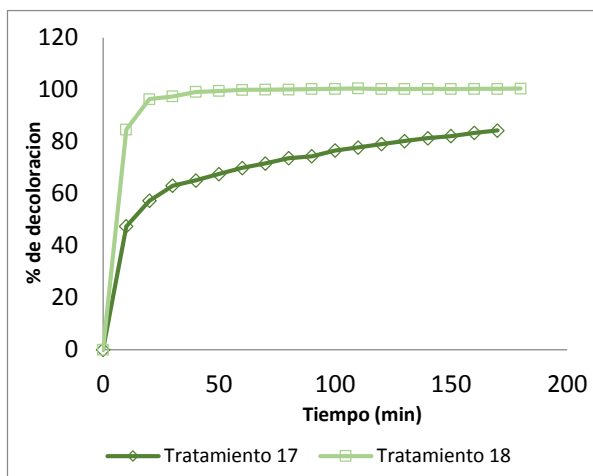


Figura 19. Porcentaje de decoloración de 20 mg/L AD71, T=40 °C, [FeSO₄]=3 mg/L, [H₂O₂]=0.2 mL a ambos valores de pH.

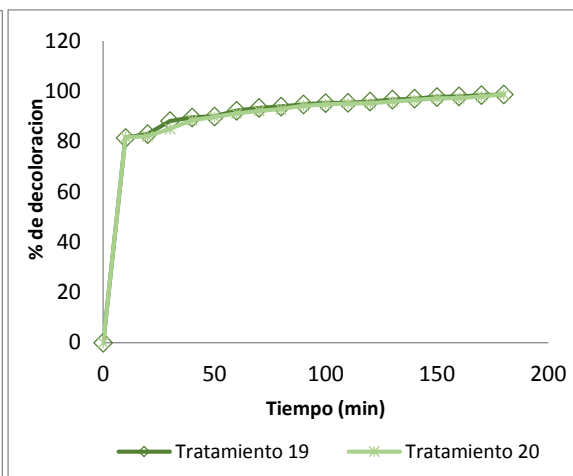


Figura 20. Porcentaje de decoloración de 20 mg/L AD71, T= 40 °C, [FeSO₄]=25 mg/L, [H₂O₂]=0.2 mL a ambos valores de pH.

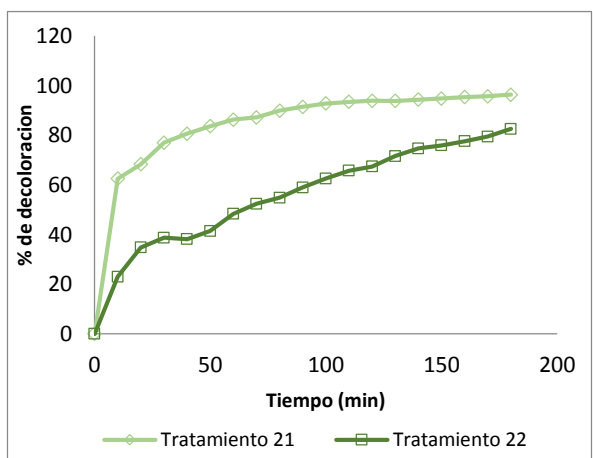


Figura 21. Porcentaje de decoloración de 100 mg/L de AD71, T=40 °C, [FeSO₄]=3 mg/L, [H₂O₂]=0.2 mL a ambos valores de pH.

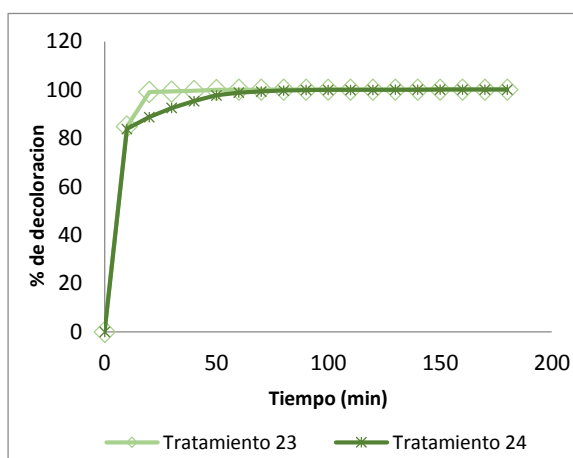


Figura 22. Porcentaje de decoloración de 100 mg/L AD71, T=40 °C, [FeSO₄]=25 mg/L, [H₂O₂]=0.2 mL a ambos valores de pH.

En la figura 23 se presenta el efecto de decoloración de los tratamientos 25 y 26. En el tratamiento 25 incremento drásticamente la decoloración en los primeros 10 minutos de reacción con un 93% aproximadamente de decoloración. En los siguientes minutos la decoloración se mantiene hasta lograr el 100% de decoloración durante los 180 minutos de reacción, el agua quedo casi completamente clarificada. Por el contrario el tratamiento 26 el cual fue ajustado el pH a 5 el mayor porcentaje de decoloración fue de 86%

aproximadamente a los 180 minutos. Mientras que para este tratamiento el agua quedo café claro.

En la figura 24 se presenta la decoloración de los tratamientos 27 y 28. Se observa que es similar para ambos tratamientos, para lo cual el porcentaje de decoloración rápidamente se da en los primeros 10 minutos de reacción con un 79% aproximadamente, logrando un 100% de decoloración a los 180 minutos. El agua se observó casi en su totalidad clarificada.

En la figura 25 se presenta la decoloración de los tratamientos 29 y 30, los cuales se observa que durante los primeros 10 minutos de reacción se da un 72% de decoloración, consecutivamente a los 80 minutos se da una decoloración continua hasta las 3 h obteniendo un porcentaje de decoloración del 99% aproximadamente. Mientras que para el tratamiento 30 la disminución de color es gradual hasta lograr un 95% de decoloración a los 180 minutos. El agua tomo un color café claro.

La figura 26 representa los porcentajes de decoloración para los tratamientos 31 y 32, en los cuales se puede observar que la decoloración es igual para ambos tratamientos, por lo que para elegir el mejor de los tratamientos se consideraría el pH de la descarga de agua residual de la industria textil, y de esta manera reducir el consumo reactivos. El agua quedo relativamente clara.

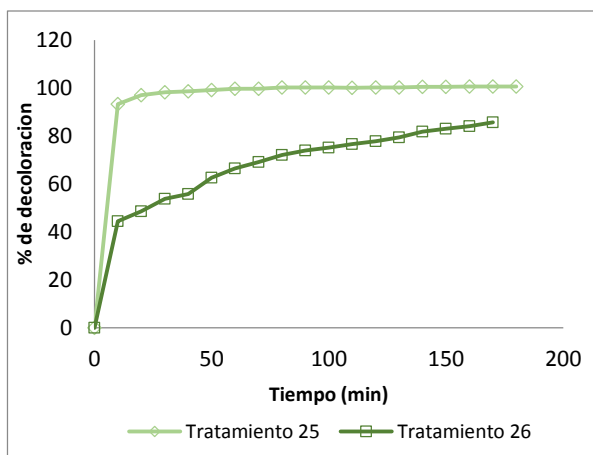


Figura 23. Porcentaje de decoloración de 20 mg/L de AD71, T=40 °C, [FeSO₄]=3 mg/L, [H₂O₂]=0.8 mL a ambos valores de pH.

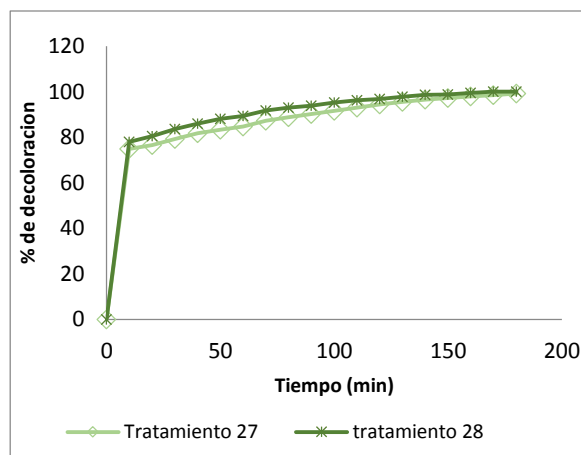


Figura 24. Porcentaje de decoloración de 20 mg/L de AD71, T=40 °C, [FeSO₄]=25 mg/L, [H₂O₂]=0.8 mL a ambos valores de pH.

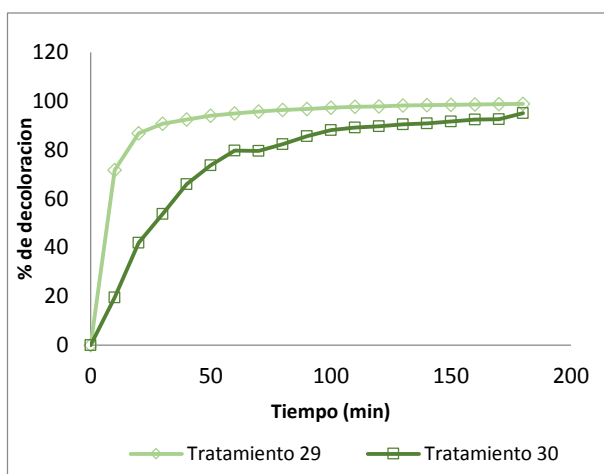


Figura 25. Porcentaje de decoloración de 100 mg/L de AD71, T=40 °C, [FeSO₄]=3 mg/L, [H₂O₂]=0.8 mL a ambos valores de pH.

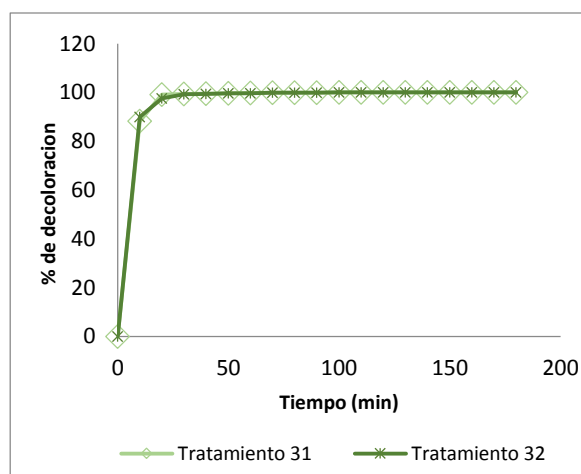


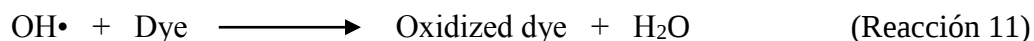
Figura 26. Porcentaje de decoloración de 100 mg/L de AD71, T=40 °C, [FeSO₄]=25 mg/L, [H₂O₂]=0.8 mL a ambos valores de pH.

Los porcentajes de decoloración se obtuvieron a partir de la ec. 1.

Los porcentajes de decoloración a temperaturas de 40°C fueron satisfactorios ya que se obtuvieron porcentajes superiores a 97% en la mayoría de los experimentos.

(Sánchez, 2007) menciona que existe un rango de temperatura óptimo para llevar a cabo la reacción de Fenton la cual lo concluye entre 20 a 30 °C pues ya que valores superiores pueden disminuir la eficiencia del sistema debido a la descomposición del peróxido de hidrogeno. Sin embargo en esta investigación de tesis la mayor decoloración se dio a una temperatura de 40 °C.

Las estructuras de los cromóforos de las moléculas de colorante son destruidas por los radicales hidroxilos, por lo tanto la molécula del colorante tiene la capacidad de donar electrones dando lugar a una reacción de oxidación más agua (Reacción 11). Aunque a ciencia cierta no se sabe si algunos intermedios de degradación incoloros se forman en solución durante la reacción. En la mayoría de los casos, la estructura de anillo aromático adyacente es uno de los intermedios (Kang *et al.*, 1999). Además, el valor pH de la solución disminuye un poco (aproximadamente 0,1 unidad de pH) durante la descomposición de los colorantes por el proceso de Fenton (Xiang *et al.*, 2004).



Cuando hay colisión eficaz entre la molécula del colorante y el hierro, el hierro es como un donar de electrones, pierde electrones, la molécula del colorante es como un aceptor, acepta electrones y se combina con H^+ y se convierte en un producto de transición. Este producto consigue electrones del hierro y lo combina otra vez con H^+ , entonces se convierte en el producto terminal. Por lo tanto, el pH y el hierro afectarían la reacción de degradación. Entre más ácida este la solución, más rápidamente será la velocidad de degradación. Con más H^+ en una solución ácida que en aquella solución alcalina, la reacción en solución ácida es más fácil y la constante de reacción es más alta (Jimheng *et al.*, 1999).

8.5 Diseño factorial 2⁵

Con el diseño factorial se determinaron los efectos significativos de los factores principales así como las interacciones entre los factores $[\text{Fe}^{2+}]$, [AD 71], $[\text{H}_2\text{O}_2]$, temperatura y pH para decolorar el agua con Azul Directo 71 utilizado ampliamente en la industria textil para teñir principalmente la mezclilla representado los resultados en la tabla ANOVA. A continuación también se describe los gráficos que resultaron de dichas combinaciones.

Se utilizó el programa MINITAB para obtener el modelo lineal general de la variable de respuesta de los factores principales del experimento, así como la interacción entre ellos.

En la tabla 15 el ANOVA muestra las fuentes de variación que fueron estadísticamente significativas. Los factores con valores p inferiores a 0.05 en la en la tabla ANOVA son estadísticamente significativos.

Tabla 15. ANOVA del diseño factorial 2⁵

Modelo lineal general: % de decoloración vs. [AD 71], [FeSO4], pH, temperatura y [H2O2]							
Factor	Tipo	Niveles	Valores				
[AD71]	fijo	2	20, 100				
[FeSO4]	fijo	2	3, 25				
[H2O2]	fijo	2	0.2, 0.8				
TEMPERATURA	fijo	2	23, 40				
pH	fijo	2	3, 5				
Análisis de varianza para % DE DECOLORACION, utilizando SC ajustada para pruebas							
Fuente	GL	SC sec.	SC ajust.	MC ajust.	F	P	
[AD71]	1	2247.6	2247.6	2247.6	43.62	0.000	
[FeSO4]	1	896.5	896.5	896.5	17.40	0.000	
[H2O2]	1	897.2	897.2	897.2	17.41	0.000	
TEMPERATURA	1	14722.6	14722.6	14722.6	285.76	0.000	
pH	1	440.3	440.3	440.3	8.55	0.005	
[AD71]*[FeSO4]	1	10879.9	10879.9	10879.9	211.17	0.000	
[AD71]*[H2O2]	1	393.3	393.3	393.3	7.63	0.007	
[AD71]*TEMPERATURA	1	1952.7	1952.7	1952.7	37.90	0.000	
[AD71]*pH	1	717.4	717.4	717.4	13.92	0.000	
[FeSO4]*[H2O2]	1	384.9	384.9	384.9	7.47	0.008	
[FeSO4]*TEMPERATURA	1	8273.9	8273.9	8273.9	160.59	0.000	
[FeSO4]*pH	1	4608.8	4608.8	4608.8	89.45	0.000	
[H2O2]*TEMPERATURA	1	313.9	313.9	313.9	6.09	0.016	
[H2O2]*pH	1	878.9	878.9	878.9	17.06	0.000	
TEMPERATURA*pH	1	1401.7	1401.7	1401.7	27.21	0.000	
[AD71]*[FeSO4]*[H2O2]	1	433.9	433.9	433.9	8.42	0.005	
[AD71]*[FeSO4]*TEMPERATURA	1	5797.9	5797.9	5797.9	112.53	0.000	
[AD71]*[FeSO4]*pH	1	644.5	644.5	644.5	12.51	0.001	
[AD71]*[H2O2]*TEMPERATURA	1	1641.2	1641.2	1641.2	31.85	0.000	
[AD71]*[H2O2]*pH	1	351.2	351.2	351.2	6.82	0.011	
[AD71]*TEMPERATURA*pH	1	892.5	892.5	892.5	17.32	0.000	
[FeSO4]*[H2O2]*TEMPERATURA	1	1167.5	1167.5	1167.5	22.66	0.000	
[FeSO4]*[H2O2]*pH	1	787.2	787.2	787.2	15.28	0.000	
[FeSO4]*TEMPERATURA*pH	1	45.7	45.7	45.7	0.89	0.350	
[H2O2]*TEMPERATURA*pH	1	511.3	511.3	511.3	9.92	0.002	
Error	70	3606.5	3606.5	51.5			
Total	95	64889.1					
S = 7.17786 R-cuad. = 94.44% R-cuad. (ajustado) = 92.46%							

El porcentaje de incidencia R-cuad alto, lo que indica que se acepta el diseño, y que, estos factores son los que están influyendo en la variable de respuesta esperada (Decoloración del Azul Directo 71).

La salida del ANOVA indica la variación entre los sistemas de medición, en los factores principales Sulfato ferroso, Azul Directo 71, pH, temperatura y peróxido de hidrogeno. Las interacciones entre [AD71]*Temperatura, [AD71]*[H₂O₂], [AD71]*pH, [FeSO₄]*[H₂O₂], [FeSO₄]*Temperatura, [FeSO₄]*pH, [H₂O₂]*pH, [H₂O₂]*Temperatura, Temperatura*pH, [AD71]*[FeSO₄]*[H₂O₂], [AD71]*[FeSO₄]*Temperatura, [H₂O₂]*Temperatura*pH, [AD71]*[FeSO₄]*pH, [AD71]*[H₂O₂]*pH, [AD71]*Temperatura*pH, [FeSO₄]*[H₂O₂]*Temperatura, [FeSO₄]*[H₂O₂]*pH, [AD71]*[H₂O₂]*Temperatura son estadísticamente significativas, ya que sus valores $p < 0.05$ tienen efecto al interaccionar los diferentes factores existiendo un cambio en la media del porcentaje de decoloración al emplear uno u otro nivel de cada factor, observándose en el porcentaje de decoloración del agua con colorante Azul Directo 71. La interacción [H₂O₂]*temperatura*pH indica que su fuente de variación no es estadísticamente significativa, ya que su valor p es mayor a 0.05 lo que indica que no hay diferencia en el porcentaje de decoloración. Sin embargo, la tabla ANOVA no permite identificar exactamente, cuáles de las combinaciones no tienen efecto en el porcentaje de decoloración del agua con el colorante Azul Directo 71.

En la figura 27 se representa los efectos de los factores principales, en el cual se muestra que a una mayor concentración del colorante Azul Directo 71 se tiene mayor efecto sobre el porcentaje de decoloración, específicamente para la concentración de 100 mg/L de colorante. Asimismo, se observa también que el efecto del sulfato ferroso es mayor a una concentración de 3 mg/L que a una concentración de 25 mg/L, relativamente una concentración baja de este reactivo. Respecto al pH, los dos valores empleados presentan efecto diferente en la media del porcentaje de decoloración de Azul Directo 71, la diferencia no es muy notoria debido a que el rango de los valores elegidos no es muy amplio, se puede comprobar en la tabla ANOVA la cual presenta el pH como factor estadísticamente significativo.

Cada una de las concentraciones de peróxido de hidrogeno muestran una media del porcentaje de decoloración diferente ya sea al emplear una u otra concentración, por lo que

se dice que el H_2O_2 es significativamente diferente. En cuanto a la temperatura se observa que el mayor efecto de decoloración se da a 40°C , por el contrario a temperatura 23°C el porcentaje de decoloración es bajo. Es factor es significativamente diferente, ya que se observa una diferencia muy notoria en los porcentajes de decoloración de ambos valores de temperatura.

Para que haya una decoloración completamente mayor al 97% se necesita temperaturas a 40°C , concentraciones de peróxido de hidrogeno de 0.8 mL, concentraciones de colorante de 100 mg/L pH 3 y sulfato ferroso a 3 mg/L de acuerdo al gráfico 27.

Además de la alta eficiencia de la reacción, el hierro es un elemento no toxico y puede ser separado del agua residual por coagulación, mientras el H_2O_2 es fácil de manejar, ambientalmente seguro es consumido durante el usual proceso de degradación.

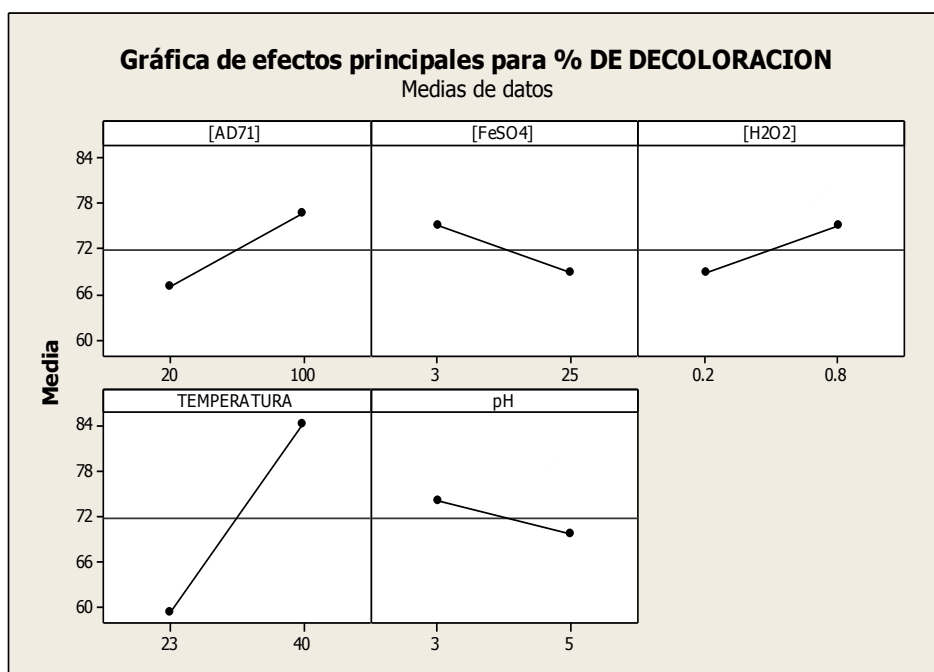


Figura 27. Representación de los factores principales del diseño factorial 2^5 .

En la figura 28 se presentan las interacciones entre las variables. Primeramente se observa la combinación de sulfato ferroso con colorante Azul Directo 71, donde se muestra una diferencia prominente en cuanto a la interacción de 20 mg/L de colorante con 3 mg/L o 25 mg/L de FeSO_4 , por lo que cabe destacar que esta concentración de colorante trabaja bien con 3 mg/L de sulfato ferroso ya que se da un mayor porcentaje de decoloración, por el contrario con 25 mg/L de FeSO_4 no se observa una decoloración de acuerdo al gráfico. En cuanto a la concentración de 100 mg/L de colorante se observa una diferencia significativa en cuanto a la media del porcentaje de decoloración del agua, ya que la concentración de sulfato ferroso trabaja bien a concentraciones altas y bajas dependiendo de la concentración de colorante.

Como segunda descripción es la combinación de colorante Azul Directo 71 con peróxido de hidrogeno en el que se observa que entre estas variables no hay interacción ya que el factor colorante no cambia su porcentaje de decoloración a 100 mg/L ya sea a 0.2 o 0.8 mL de peróxido de hidrogeno. Por el contrario la concentración de 20 mg/L de colorante presenta una pequeña diferencia del porcentaje de decoloración en ambas concentraciones de H_2O_2 , presentando mayor porcentaje de decoloración a una concentración de 0.8 mL de H_2O_2 .

En cuanto a la combinación de sulfato ferroso con peróxido de hidrogeno se observa que tampoco hay interacción entre los factores, ya que al combinar 3 mg/L de FeSO_4 con cualquiera de las dos concentraciones de H_2O_2 no se observa una diferencia en cuanto al porcentaje de decoloración, sin embargo existe una diferencia mínima para la combinación de 25 mg/L de FeSO_4 con 0.2 y 0.8 mL de H_2O_2 .

Se describe la combinación del colorante Azul Directo 71 con temperatura, se observa que no existe una interacción entre estos factores. El mayor porcentaje de decoloración para ambas concentraciones de colorante se da a temperatura de 40°C por el contrario a

temperatura de 23°C el porcentaje de decoloración es menor para ambas concentraciones de colorante.

Para la combinación de sulfato ferroso con temperatura se observa interacción entre estos factores, es decir, que el efecto del porcentaje de decoloración es diferente para las concentraciones tanto de hierro como los valores de temperatura. Se observa que al emplear una concentración de 25 mg/L de FeSO_4 a temperatura de 40°C el porcentaje de decoloración es alto, mientras que al utilizar la temperatura 23°C se denota que su porcentaje de decoloración es nulo. Por el contrario al combinar 3 mg/L de FeSO_4 la diferencia del porcentaje de decoloración no es tan significativa, la interacción se da por el rango tan amplio de decoloración que presento la combinación de 25 mg/L de FeSO_4 .

La siguiente combinación se presenta entre peróxido de hidrogeno y temperatura, en el cual no presenta interacción los factores debido que al emplear cualquiera de las dos concentraciones de H_2O_2 0.2 y/o 0.8 a una temperatura de 40°C da el mismo porcentaje de decoloración. Por el contrario al emplear una temperatura de 23 °C da menor porcentaje de decoloración para las dos concentraciones de H_2O_2 .

En seguida se describe la interacción entre la concentración de colorante y pH, para lo cual no presentan interacción estas variables. Se observa que ambos valores de pH, tanto el nivel alto como el nivel bajo no existe una diferencia significativa entre ellos con las dos concentraciones de colorante Azul Directo 71. Sin embargo es importante mencionar que ambos valores de pH alto y bajo funcionaron mejor para la concentración de colorante de 100 mg/L, en cambio para la concentración de 20 mg/L de colorante el efecto es menor para ambos valores de pH, esto quiere decir que a mayor concentración de colorante se acopla mejor la reacción a pH de entre 3 y 5.

La siguiente descripción es de la interacción de pH y sulfato ferroso, en la cual se observa la interacción entre los factores ya que los porcentajes de decoloración cambian al emplear cualquiera de los valores, se analiza que al utilizar una concentración de 3 mg/L de FeSO_4 el mejor porcentaje de decoloración se da a pH 3, mientras que para la concentración de 25 mg/L el mejor porcentaje se dio a pH 5 tiene un ligero cambio en porcentaje de decoloración.

La combinación de peróxido de hidrogeno con pH muestran que no hay interacción entre los factores. Pues al utilizar una concentración de 0.8 mL de H_2O_2 a ambos valores de pH el porcentaje de decoloración fue el mismo, así mismo a 0.2 mL de H_2O_2 a pH 3 el resultado del porcentaje de decoloración también fue el mismo, se da un porcentaje de decoloración menor para la concentración de 0.2 mL de H_2O_2 a pH 5. Es por ello que no se presenta la interacción entre estos factores.

Para la combinación de temperatura con pH se muestra que no existe interacción entre las variables ya que sus porcentajes de decoloración son diferentes para ambas ambos valores de temperatura, es decir, si se utiliza una temperatura de 40 °C sus porcentajes de decoloración van a ser mayores a ambos valores de pH y por el contrario si se ajusta la temperatura a 23°C los porcentajes de decoloración a ambos pH serán menores.

La optimización de los reactivos es muy importante al momento de experimentar e incluso para que sea una técnica factible en cuanto a costo-eficiencia. En este caso el reactivo Sulfato ferroso fue conveniente al emplearlo a menor concentración, por lo tanto dio mejor efecto en la variable de respuesta como lo muestra lo gráficos de interacciones (Figura 28).

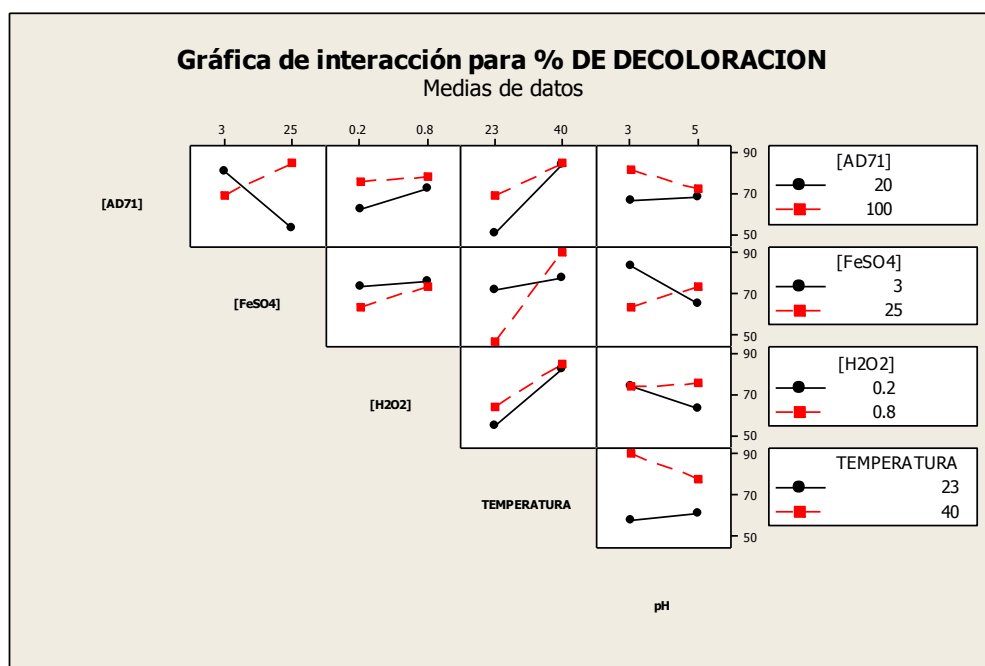


Figura 28. Efecto de la interacción de los factores.

8.5.1 Gráficos de contorno

En la figura 29 se presentan los gráficos de contorno entre las interacciones de los factores con valores fijo de los niveles bajos [AD 71], [FeSO₄], [H₂O₂], temperatura y pH (Factores de retención). En los gráficos A, B, C, D, E, F, G, H, I y J en los ejes de las coordenadas solo se presentan dos factores y para realizar la interacción entre los 5 factores, las variables faltantes se debe tomar a partir de valores de retención.

En los diez gráficos se puede observar distintos reflejos del color verde, cabe resaltar el verde oscuro, donde se muestra que las áreas con este color son las mejores condiciones óptimas al interaccionar los factores dando una decoloración mayor a 80%.

Primeramente se hace la comparación entre la interacción del grafico A [FeSO₄], [AD 71] a pH 3, 0.2 mL de H₂O₂ temperatura de 23°C, se muestra que los mejores resultados se obtienen a partir de la relación de 20 a 30 mg de colorante a concentraciones no mayores de 3 mg de FeSO₄ para obtener una decoloración mayor a 80%, sin embargo se presenta una amplia área de combinación para tener un porcentaje entre 60 y 80% de decoloración en este caso el rango abarca desde 20 a 100 mg/L de colorante y a una concentración de FeSO₄ desde 3 a 10 mg/L o de 3 a 25 mg/L esta concentración se establece para una concentración de colorante de 70 a 100 mg/L . En seguida se compara el grafico B donde se muestra la variación que se puede tener entre concentración de colorante y peróxido de hidrogeno, 3 mg/L de FeSO₄, temperatura 23°C y pH 3, se observa que el mejor resultado de la combinación fue a una concentración de colorante de 20 a 40 mg con un rango amplio de peróxido de hidrogeno que va desde 0.2 hasta 0.8 mL. En este caso es preferente utilizar la menor concentración de peróxido de hidrogeno en caso se quiera aplicar este tratamiento.

En el grafico C se muestra la interacción entre los valores de temperatura y [AD71] a 3 mg/L de FeSO₄, 0.2 mL [H₂O₂] y pH3. La mayor decoloración se da dependiendo la concentración de colorante por ejemplo de 20 a 40 mg/L de colorante se puede emplear una temperatura desde 23 a 40 °C, seria elección y prever el ahorro energético pues al ver que en estas concentraciones se decolora a 23°C sería una buena opción para estas concentraciones de colorante, por el contrario a 100 mg de colorante una temperatura de 35 a 40 °C sea una opción para obtener un porcentaje de decoloración mayor a 80%.

En el grafico D se muestra la combinación entre rango de pH, colorante, 3 mg/L de FeSO₄, 0.2 mL de H₂O₂ y temperatura de 23°C. El mayor porcentaje de decoloración se da a una concentración de 20 a 40 mg/L de colorante y a un pH no mayor a 3.5. En cuanto al grafico E se observa que el mayor porcentaje de decoloración se da una concentración de 3 mg/L de FeSO₄, a concentraciones de H₂O₂ que va desde 0.2 a 0.8, sin embargo lo más conveniente en la minimización de los reactivos por lo que elegir una concentración mínima de este reactivo seria lo correcto. Este tratamiento se combinaría con 20 mg de colorante, temperatura de 23°C y pH 3.

En el grafico F se muestra la combinación entre temperatura, FeSO_4 , 20 mg de AD71, 0.2 de H_2O_2 y pH 3. El mayor porcentaje de decoloración para este tratamiento seria de 3 mg/L de FeSO_4 , a temperatura 23°C hasta 40 °C, por el contrario para estos valores de retención, cuando se utiliza concentraciones desde 10 a 25 mg de FeSO_4 la temperatura tiene que estar por arriba de 32 °C.

En el grafico G se describe la combinación entre pH, $[\text{FeSO}_4]$, 20 mg/L de AD71, 0.2 mL H_2O_2 a temperatura 23°C, donde se observa que el mayor porcentaje de decoloración se da una concentración de 3 mg/L de FeSO_4 a pH 3.

En el grafico H existe un rango amplio para obtener el mayor porcentaje de decoloración el cual al combinar 20 mg/L de colorante 3 mg/L de FeSO_4 , pH 3, temperatura y $[\text{H}_2\text{O}_2]$ los valores que toman estos dos factores son desde temperatura de 23 a 40 °C y de H_2O_2 desde 0.2 a 0.8 mL. Se recalca nuevamente la minimización tanto de reactivo como ahorro energético.

En el grafico I se describe el efecto del pH, $[\text{H}_2\text{O}_2]$, 20 mg/L de AD71, a temperatura 23°C y 3 mg/L de FeSO_4 . Donde se observa que el mayor efecto de decoloración se da entre 0.2 y 0.8 mL H_2O_2 a pH de entre 4 a 5 dependiendo en donde se encuentre la concentración de H_2O_2 .

Finalmente se describe el grafico J donde se observa la variación entre pH y temperatura con 20 mg/L de AD71, 3 mg/L de FeSO_4 , 0.2 mL H_2O_2 , para que haya un porcentaje mayor a 80% de decoloración se tiene que utilizar un pH no mayo a 3.5 ya sea con temperatura 23°C y/o 40 °C.

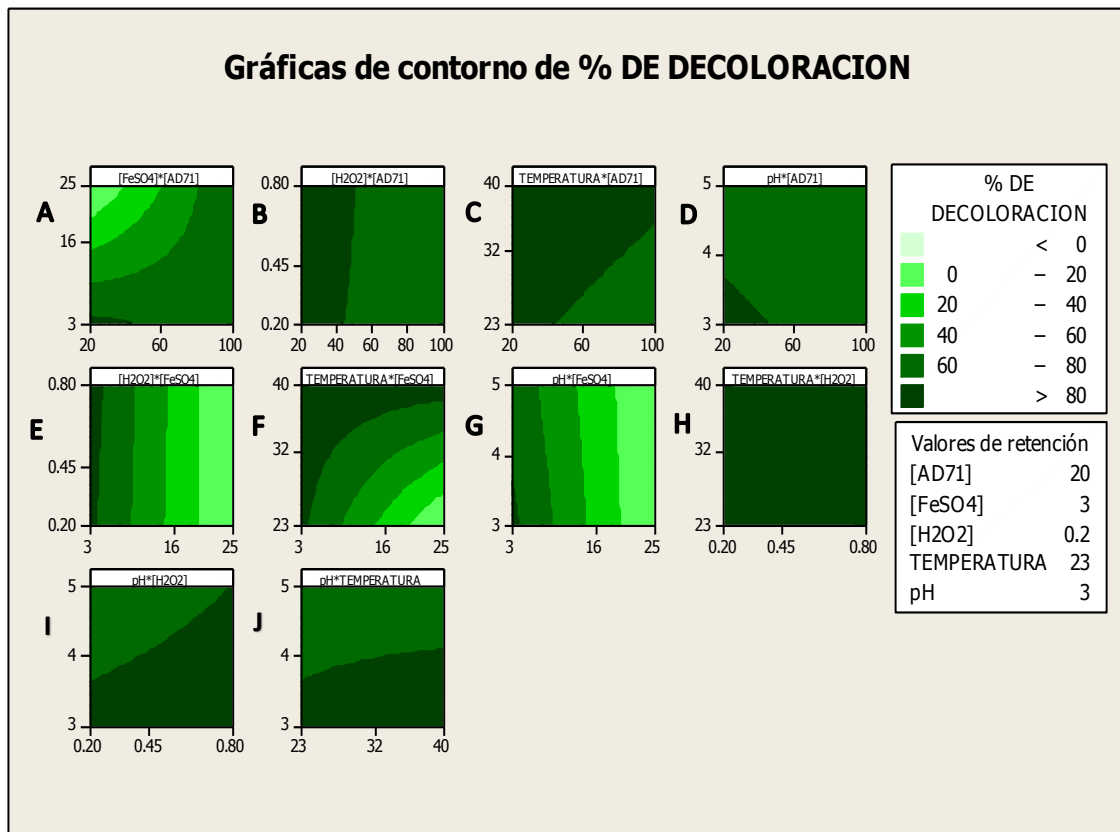


Figura 29. Gráficos de control de la decoloración del AD 71 sobre los niveles bajos de los factores.

Una de las ventajas que muestra los gráficos es el rango de amplitud entre los factores con los que se puede trabajar. Además de que es importante la minimizar de los reactivos principalmente del sulfato ferroso y peróxido de hidrogeno, así como el ajuste del pH.

En la figura 30 se presentan los gráficos de contorno para las interacciones entre los valores altos de los factores [AD71], [FeSO₄], [H₂O₂], temperatura y pH. Se observa también los diferentes colores de verde, donde el verde más oscuro presenta las mejores condiciones para la interacción.

El grafico A muestra la concentración de colorante interaccionando con concentraciones de FeSO₄, pH 5, temperatura 40°C y 0.8 mL de H₂O₂, se observa que la mayor decoloración

se da a una concentración de colorante de 60 a 100 mg/L con 23 a 25 mg/L de FeSO_4 . Mientras que para el grafico B el mayor porcentaje de decoloración se da a una concentración de entre 50 a 100 mg/L de colorante con 0.2 o 0.8 mL de H_2O_2 tomando en cuenta los valores fijos (valores de retención) antes citados, es importante mencionar que la concentración bajas de peróxido de hidrogeno desarrolla correctamente la reacción dando un porcentaje de decoloración por arriba del 90%. Ello es favorable ya que es importante la minimización de los reactivos a pesar de que el peróxido de hidrogeno tiene un costo bajo.

En el grafico C se muestra la combinación de los factores de fijos (Valores de retención) con la variación entre temperatura y concentraciones de Azul Directo 71, donde se observa que a 100 mg/L de colorante se debe emplear una temperatura ya sea de 35 o 40°C, sin embargo también es importante el ahorro de la energía, por lo tanto sería mejor utilizar la temperatura de 35 °C. Para el grafico D, se puede observar la combinación entre los valores de retención con la variación entre los factores pH y Azul Directo 71 en el cual si hay una concentración de colorante de entre 60 y 100 mg/L el pH se encuentra en un rango amplio que va desde 3 a 5 para dar resultados favorables de decoloración, el empleo de reactivos para el ajuste de pH también es importante su minimización, por lo que es favorable este rango de pH que muestra el grafico ya que, se puede utilizar cualquiera de los dos valores de pH a esas concentraciones de colorante y también dependiendo del pH de agua residual.

En el grafico E se observa la interacción entre la variación de las concentraciones de peróxido de hidrogeno, sulfato ferroso, con 100 mg/L Azul Directo 71, temperatura 40°C y pH 5. Las concentraciones de sulfato ferroso se encuentran de entre 23 a 25 mg/L con 0.2 a 0.8 mL de peróxido de hidrogeno, lo conveniente también en este caso es la minimización del reactivo peróxido de hidrogeno ya que el sulfato ferroso no tiene un rango de utilización amplio para la concentración de 100 mg/L de colorante, de esta manera se estaría dando un porcentaje de decoloración mayor a 90%.

En seguida se describe el grafico F que es la variación entre la temperatura, Sulfato ferroso, con 100 mg/L Azul directo 71, 0.8 mL de peróxido de hidrogeno a pH 5. Se puede observar a estos valores fijos, una concentración de 25 mg/L de sulfato ferroso a una temperatura de 40°C se da un porcentaje de decoloración mayor al 90%. Los rangos tanto de temperatura como de Sulfato ferroso no son tan amplios para dar un porcentaje de decoloración por arriba de los 90% en este gráfico.

La siguiente descripción se refiere al grafico H, donde interactúan los factores fijos (Valores de retención) variando en este caso la temperatura y peróxido de hidrogeno. Se observa la franja más oscura de color verde el cual indica el área de porcentaje de decoloración mayor a 90%, esta decoloración abarca desde 0.2 a 0.8 mL de peróxido de hidrogeno a una temperatura mayor a 35 °C o hasta 40°C. Se vuelve a recalcar la minimización ya sea de reactivo o de temperatura.

El grafico I representa la interacción entre 100 mg/L de colorante, 25 mg/L de FeSO_4 , temperatura a 40°C, la variación se da en el pH y $[\text{H}_2\text{O}_2]$. En el cual se puede observar que para una concentración de 100 mg de colorante existe un amplio rango de utilización de ambos factores para obtener un porcentaje de decoloración mayor a 90%, por lo que en este caso se da la elección de poder elegir una concentración de peróxido de hidrogeno desde 0.2 a 0.8 mL se recalca la importancia de minimizar el reactivo, el pH se puede elegir desde 3 a 5 todo dependería del pH con el que se descarga el agua residual de la industria. Esto favorece la elección de los factores por el amplio rango en que pueden emplear.

Y por último en el grafico J se describe la combinación entre 100 mg/L de colorante, 25 mg/L de FeSO_4 , 0.8 mL de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ la variación se da en los valores de pH y temperatura. Se observa que el mayor porcentaje de decoloración para estas concentraciones de colorante, sulfato ferroso y peróxido de hidrogeno la temperatura tendría que encontrarse dentro de una rango de 35 a 40 °C, y por el contrario el pH ofrece un rango desde 3 a 5, da la elección de poder elegir un rango amplio de pH.

Por lo tanto este diseño nos muestra resultados óptimos de las interacciones de la [AD 71], [FeSO₄], [H₂O₂], temperatura y pH, de esta manera se puede identificar todas las combinaciones posibles para obtener un mayor porcentaje de decoloración del Azul Directo 71.

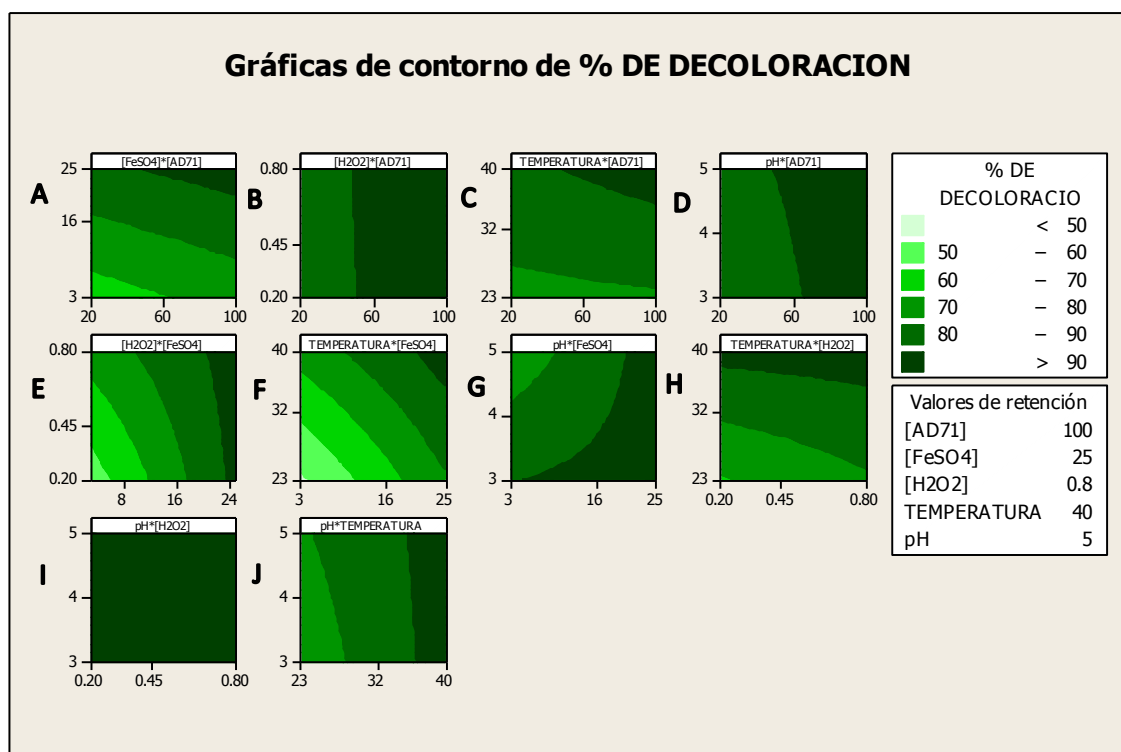


Figura 30. Gráficos de control de la decoloración del AD71 sobre los niveles altos de los factores

Esta reacción Fenton se convierte en una metodología viable ya que el peróxido de hidrogeno es relativamente barato y no se necesitan concentraciones tan altas para poder llevar a cabo una buena reacción. Y sobre todo dando como resultado el agua relativamente clarificada.

La efectividad y economica del proceso Fenton depende principalmente de dos aspectos: las cantidades de reactivos y la estrategia elegida para el control de la temperatura de reaccion.

Este proceso esta mas enfocado al tratamiento de aguas residuales ácidas ya que el proceso Fenton tiende a reaccionar a pH ácido, y lo que generalmente se busca es proponer una metodologia viable en decoloración sin dejar a un lado el costo de operación, o por el contrario la adicion de CO₂ pudiera complementar el proceso para no adicionar ácidos además de que con ello se puede evitar la corrosion de los materiales.

Por lo tanto se acepta la hipotesis con un 95% de confianilidad de los datos, la cual establece que a mayor temperatura para mayor es el porcentaje de decoloración del colorante Azul Directo 71.

Se recomienda llevar a cabo este experimento a escalamiento piloto para analizar con mayor precisión la complejidad de las codiciones del agua residual de la insdustria textil, como la influencia de la variables operacionales: temperatura, pH, formacion de lodos, tipo de reactor asi como materiales de soporte.

Tambien se recomienda el estudio y análisis de los productos intermedios y finales del tratamiento para el estudio de sus características químicas, y de estra manera saber la posibilidad de reutilizar los efluentes de tintura tratados con oxidación avanzada.

8.6 Bioensayos toxicológicos en Artemia Franciscana

8.6.1 Ensayo toxicológico agudo con Azul Directo 71

Los ensayos realizados tanto en el control como las concentraciones de Azul Directo 71 no mostraron toxicidad en el bioindicador *Artemia Franscicana* durante 24h de exposición, al

menos en este microcrustaceo de agua marina. Una de las principales causas de este acontecimiento pudo explicarse debido a la coagulación del colorante.

Sin embargo se observó que el colorante se bioacumulo sobre el aparato digestivo de *Artemia Franciscana* (Véase figura 31), por lo que podría tener algún efecto de toxicidad a largo plazo. Para ello se recomienda que la investigación se realice con bioensayos crónicos sobre *Artemia Franciscana*, debido a que es el microcrustáceo más empleado como alimento vivo para larvas de muchos peces y crustáceos marinos en cultivo, desde nauplio hasta la etapa adulta, (Vinatea, 1995; Persoone *et al.*, 1980; Monroig *et al.*, 2006; Haga *et al.*, 2006; Godinez *et al.*, 2004; Bransdena *et al.*, 2005; Cisneros y Vinatea, 2009).

De acuerdo a ETAD (1991), el coeficiente de partición de Mordante y Azules Directos es alto ($\log K_{ow} > 1$). Esto resultará en alta adsorción y por lo tanto, el aumento de la acumulación. Los colorantes se pueden acumular en concentraciones subletales. La concentración interna puede aumentar con el tiempo (efecto acumulativo) a niveles tóxicos, incluso si la concentración externa permanece por debajo del límite crítico (OCDE, 1993; Ogugbue y Oranusi, 2006).

En un estudio de la ETAD (Asociación) más del 90% de los aproximadamente 4,000 colorantes probados presentaron valores LD_{50} (Dosis Letal) superiores a 2×10^3 mg/kg, encontrándose que los índices más altos de toxicidad los presentaron los colorantes básicos y los diazo directos (Robinson, 2001).

El colorante triazo Azul Directo 71 resulto no tóxico a los organismos vivos de la cadena trófica de zooplancton, sin embargo, tiene graves consecuencias al medio ambiente, debido a la fuerte coloración presente en los cuerpos de descarga y pueden llegar a suprimir los procesos fotosintéticos.



Figura 31. Acumulación del colorante Azul Directo 71 en *Artemia franciscana* por microscopia óptica

8.6.2 Ensayo toxicológico agudo con Sulfato ferroso (FeSO_4)

Cada punto de la figura 32 representa la media y su respectiva desviación estándar de cada concentración ensayada del metal sobre *A. franciscana*, destacando que para provocar la letalidad al 50% de la población ensayada a las 24h del estudio fue de 179.40mg L^{-1} y una concentración máxima en donde no se observó tal efecto en el orden de $\sim 100\text{mg L}^{-1}$ (24h-NOEC) mostrado en la figura 16. En otras palabras, el compuesto metálico utilizado como coadyuvante en el tratamiento para la degradación del colorante AD71 fue poco tóxico a corto plazo sobre zooplancton de ecosistemas marinos. Acorde con la clasificación por la EPA sobre la categorización de sustancias contaminantes en el ecosistema acuático de acuerdo con las LC_{50} en mg L^{-1} (tabla 17), se tiene que este compuesto metálico se clasifica dentro de la categoría IV ($\geq 100\text{mg L}^{-1}$) como no tóxica a corto plazo.

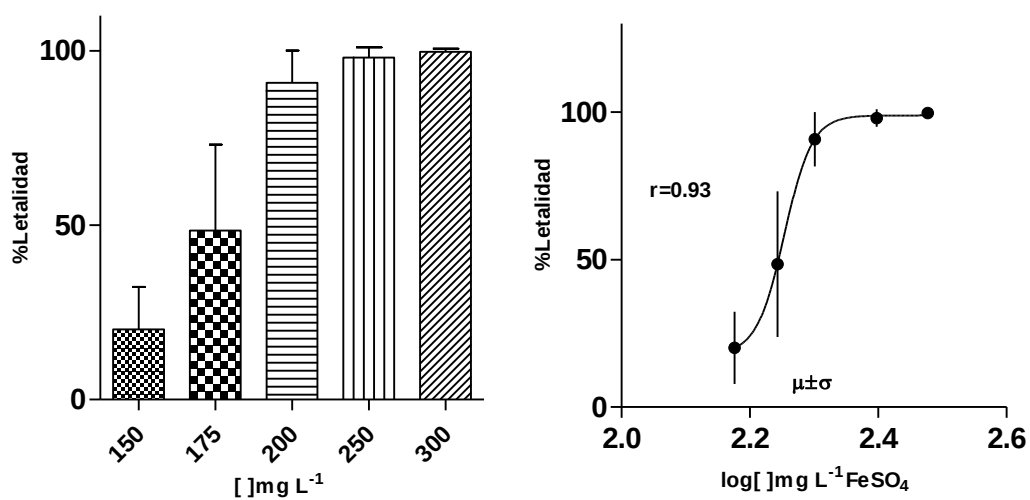


Figura 32. Efecto de toxicidad de FeSO₄ en *Artemia franciscana*

Tabla 16. Concentración Letal al 50% y Concentración máxima sin efecto observado (LC₅₀₍₂₄₎ y 24h-NOEC) a corto plazo del Sulfato ferroso sobre nauplios de 24h de *Artemia franciscana*

Índices de toxicidad	Valores en mg L ⁻¹ (L.C. al 95%)
24h-NOEC	112.20 (0.23-157.40)
LC ₅₀₍₂₄₎	179.40 (174.0-185.0)
LC ₁₀₍₂₄₎	122.18 (0.58-165.95)
LC ₉₀₍₂₄₎	244.90 (193.64-1425.6)

Tabla 17. Clasificación propuesta por la EPA para categorizar a contaminantes en ambientes acuáticos para toxicidad aguda (CL₅₀ en mg L⁻¹)

TOXICIDAD AGUDA (CL ₅₀ mg L ⁻¹)	CATEGORÍA
≤1	CATEGORIA I: Sustancias muy tóxicas para el ambiente acuático
1-10	CATEGORIA II: Sustancias tóxicas para el ambiente acuático
10-100	CATEGORIA III: Sustancias peligrosas para el ambiente acuático
≥100	CATEGORIA IV: Se consideran no tóxicas

De acuerdo a reportes estudiados en otros organismos tanto en agua salda como dulce se determinó una LC₅₀ de 96 horas (véase tabla 19) (Ministerio de Medio Ambiente, Provincia de British Colombia, 2008):

Tabla 18. Resumen de las pruebas de toxicidad de hierro realizada por PESC para la BC Ministerio de Medio Ambiente en 1997 y 1998.

Test Organism	LC ₅₀			
	Soft Water	Well Water	Hard Water	Salt Water
Rainbow Trout	> 6.4 mg/L	15.2 mg/L	> 53.6 mg/L	
<i>Hyalella</i>	3.5 mg/L	> 19.8 mg/L	> 52.4 mg/L	
Chironomid	> 5.2 mg/L	> 19.1 mg/L	> 49.8 mg/L	
<i>Daphnia</i>	> 6.2 mg/L	> 21.5 mg/L	> 50.1 mg/L	
Chronic <i>Daphnia</i> NOEC		5.3 mg/L		
Chronic <i>Daphnia</i> LOEC		10.7 mg/L		
<i>Selenastrum</i>		3.6 mg/L		
Microtox 5-minute IC ₅₀	> 7 mg/L	14.5 mg/L	41.8 mg/L	
Microtox 15-minute IC ₅₀	> 7 mg/L	> 21 mg/L	49.1 mg/L	
Chinook				37.7 mg/L
Amphipods				31.3 mg/L
Topsmelts				>34 mg/L
Sand Dollars				8.1 mg/L
Microtox 5-minute IC ₅₀				> 36 mg/L
Microtox 15-minute IC ₅₀				> 36 mg/L
E-test	> 6.7	> 19.6	> 50.7	

Lo que podemos comprar es que *Artemia franciscana* presenta más resistencia ante la intoxicación del 50% de bioindicadores con hierro con una dosis de 179.40 mg/L a 24 h de exposición.

8.6.3 Ensayo toxicológico agudo con el tratamiento del agua colorida

Las concentraciones utilizadas en este tratamiento resultaron no tóxicas para el bioindicador *A. franciscana* expuesta a 24 h de intoxicación, es decir, presentando un 0% absoluto de letalidad sobre la población de *Artemia franciscana* estudiada. Por lo que se convierte en un tratamiento seguro a estas concentraciones para ambientes acuáticos.

La toxicidad de H_2O_2 para todos los organismos depende de la concentración. Estudios realizados en peces y sus huevecillos son relativamente tolerantes a concentraciones de 50 a 100 (peces) o 500 a 1000 (huevecillos) mg/K son considerados seguros por breves exposiciones (<1 h para peces; <15 min para huevecillos) (Schmidt *et al.*, 2006).

Las concentraciones H_2O_2 ocurren naturalmente en agua dulce entre un intervalo de 0.001 a 0.0109 mg/L, mientras que en la superficie del agua de mar va desde 0.001 a 0.0136 mg/L (Schmidt *et al.*, 2006).

Comparando estas concentraciones existentes en el agua con las concentraciones utilizadas en este tratamiento son relativamente seguras ya que las concentraciones empleada en esta investigación fueron de 0.0119 mg/L de peróxido de hidrógeno.

Por lo tanto se acepta la hipótesis con 95% de confiabilidad de los datos diciendo que los productos utilizados para decolorar el Azul Directo 71 no son tóxicos en zooplancton de agua marina.

9. CONCLUSIONES

- El reactivo Fenton es un método que es eficiente para decolorar el colorante Azul Directo 71 en soluciones acuosas.
- La decoloración en soluciones acuosas de los colorantes directos depende en gran medida de los parámetros entre las relaciones molares iniciales de hierro, peróxido de hidrógeno homogéneo y sustrato ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{sustrato}$).
- La decoloración de colorante Azul Directo 71 depende fundamentalmente del pH 3, debido a que la reacción de Fenton funciona mejor a pH ácido.
- La decoloración depende de la temperatura, ya que a una temperatura de 40°C mayor es la eficiencia de decoloración por lo tanto la velocidad de reacción se acelera a un menor tiempo de contacto.
- La clarificación casi completamente del agua con colorante Azul Directo 71 a temperatura de 23°C depende en gran medida del tiempo de reacción ya que a mayor tiempo de reacción mayor es la decoloración.
- Con los gráficos de control se pudo determinar los valores y concentraciones óptimos para una decoloración mayor de 90%.
- El característico color amarillo de Fe (III) fue observado en la reacción de Fenton. Sin embargo el hierro se puede recuperar por algún método tanto físico como químico.
- El proceso Fenton a una concentración de 25 mg/L de sulfato ferroso resultó no tóxico para la cadena trófica de zooplancton en agua marina.

- El colorante a 1 mg/L de Azul Directo 71 no presento toxicidad ante *Artemia franciscana*.

10. BIBLIOGRAFIA

- Arroyave, Rojas Joan A., Garcés, Giraldo Luis F., Mejía, Trujillo Julieta. (Consultado, 2013). Empleo del reactivo de Fenton para la degradación del colorante Tartrazin. Revista lasallista de investigación-Vol. 6 No. 1.
- Arslan, Alaton I., Tureli G., Olmez, Hanci T. (2009). Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology. Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 202, 142-153.
- Baena, López Nallely M. (2005). Degradation de Fenol mediante aireación y Foto-Fenton: Estudio de las variables de operación a nivel planta piloto. Tesis de maestría. Instituto Politécnico Nacional.
- Bankar, S. B., Bule, M. V., Singhal, R. S., Ananthanarayan, L. (2009). "Glucose oxidase an overview," Biotechnology Advances, vol. 27, no. 4, pp. 489–501.
- Blanco, Jurado Jose. (2007). Degradación de un efluente textil real mediante procesos Fenton y Foto-Fenton. Tesis de maestría. Universidad Politécnica de Catalunya, Barcelona.
- Bransdena, M.P., Battaglenea, S.C., Moreheada, D.T., Dunstanb, G.A. & Nichols, P.D. (2005). Effect of dietary 22:6n-3 on growth, survival and tissue fatty acid profile of striped trumpeter (*Latris lineata*) larvae fed enriched Artemia. Aquaculture. 243: 331–344.
- Brown, D. (1987), Effects of colorants in the aquatic environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 13: 139-147.
- Carneiro, P. A., Pupo, Nogueria R. F. y Zanoni, M. V. (2009). Homogeneous photodegradation of C. I. Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation, Dyes and pigments 74. 127-132.
- Castro, Peña Laura, Durán y Herrera J. Esteban. (2014). Degradación y decoloración de agua contaminada con colorantes textiles mediante procesos de oxidación avanzada. Vol. 27, N° 2. Pág 40-50.

- Cervantes, Francisco J., Ceballos, Valenzuela Karla M., Alatorre, Ochoa Hiram A., Sánchez, Díaz Fabiola, Razo, Flores Elías. (2011). Inmovilización de un mediador redox en carbón activado y su aplicación en la reducción biológica de colorantes Azo. Revista Científica de la Universidad Autónoma de Coahuila. Volumen 3, No. 5. División de Ciencias Ambientales, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICyT).
- Cervantes, Francisco J. (2008). Reducción de colorantes azo por distintos grupos microbianos en consorcios anaerobios. División de Ciencias Ambientales, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICyT). Biotecnología. Vol. 12. No 3.
- Cisneros, Rosario, Viantea, Enrique. (2009). Producción de biomasa de *Artemia franciscana* kellog 1906 utilizando diferentes dietas. Ecología Aplicada. Vol. 8, (1).
- Cortina, Domínguez Carlos F., y Márquez Ortiz Ricardo. (2008). Alternativa de tratamiento de aguas residuales de la industria textil. Tesis de Licenciatura. Instituto Politécnico Nacional. Escuela Nacional Superior de Ingeniería y Arquitectura. México.
- Domènech, Xavier, Jardim, Wilson F. y Litter, Marta I. (Consultado 2015). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes.
- Eskandarian, Mohammadreza, Mahdizadeh, Fatemeh, Ghalamchi, Leila y Naghavi, Saber. (2013). Bio-Fenton process for Acid Blue 113 textile azo dye decolorization: characteristics and neural network modeling. Desalination and Water Treatment. 52 (25-27), 4990-4998.
- ETAD. (1991). Reactive dyes: Mode of action and safe handling. ETAD Information Notice No. 3.
- Farias J., Albizzati E. D., Alfano O. M., (2009). Kinetic study of photo-Fenton degradation of formic acid combined effects of temperature and iron concentration. Catalysis Today, 144, 1279-1288.
- Flores, Torres Guadalupe E. (2004). Evaluación de la contaminación generada por el vertido de aguas residuales provenientes de la industria textil en Zinapecuaro,

- Michoacán. Tesis de maestría. Escuela de Ingeniería Textil. Instituto Politécnico Nacional. México, D. F.
- Forstner, U. y Wittmann, G. (1979). Metal pollution in the aquatic environment. Springer-Verlag. Berlín.
- Fuerte, Velázquez Yesenia. (2013). Propuesta para remover color y plomo (Pb) del agua residual de actividades artesanales en Tzintzuntzan, Mich., utilizando lirio acuático (*eichhorniacrassipes*). Tesis de Licenciatura. Instituto tecnológico superior de Pátzcuaro.
- Gallego Penagos P. Manrique L. (2006). Efecto de la estructura química de los colorantes en su fotoxidación catalítica. Estudio con dos colorantes tipo reactivo utilizando TIO₂ y luz UV. Tratamiento de aguas residuales.150.
- Garcés, Giraldo Luis F., Hernández, Ángel Marta L., Peñuela, Mesa Gustavo A., Rodríguez, Restrepo Alejandra, Salazar, Palacio Julián A. (2005). Degradación de aguas residuales de la industria textil por medio de fotocatalisis. Grupo de Investigación Aplicada en Medio Ambiente GAMA y Semillero de investigación en Gestión y Medio Ambiente SIGMA. Revista lasallista de investigación - Vol. 2 No. 1.
- García, G. T. y Gamboa J. M. (1981). Importancia del control de calidad en el departamento de teñido en una planta de acabado de telas poliéster filamento. Tesis Profesional. ESIT-IPN. México. 112 pp.
- García, Montaña J., Ruiz, N., Muñoz, I., Domenech, X., García, Hortal J. A., Torrades, F., Peral, J. (2006). Enviromental assessment of diferent photo-Fenton approaches for comercial reactive dye removal, Journal Hazard. Materials A 138. 218-225.
- García, Montaña J., Doménech X., García-Hortal J. A., Torrades Francesca., Peral J. (2006). Combining photo-Fenton process with aerobic sequencing batch reactor for comercial hetero-bireactive dye renoval. Applied Catalysis B: Environmental, 67, 86-92.

- Garzón, Jiménez Rossana C. (2009). Cinética de degradación de colorantes textiles de diferentes clases químicas por hongos y bacterias inmovilizados sobre fibra de *Agave tequila* Webber var. Azul. Facultad de Ciencias. Carrera Microbiología Industrial. Pontifica Universidad Javeriana. Bogotá, Colombia.
- Ghaly, A. E., Ananthashankar, R., Alhattab, M. y Ramakrishnan, V. V. (2014). Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. Chemical Engineering & Process Technology. doi: 10.4172/2157-7048.1000182.
- Ghiselli G, Jardim WF, Litter MI, Mansilla HD. Destruction of EDTA using Fenton and photo-Fenton-like reactions under UV-A irradiation. J Photochem Photobiol A Chem 2004;167(1):59e67.
- Godínez, D. E., Gallo, M. C., Gelabert, R., Díaz, A. H., Gamboa, J., Landa, V. y Godínez, E.M. (2004). Crecimiento larvario de *Artemia franciscana* (Kellog 1906) alimentada con dos especies de microalgas vivas.
- GreenFacts. Hechos sobre la salud y el medio ambiente. (2006). Segundo Informe de Naciones Unidas sobre Desarrollo Recursos Hídricos en el Mundo. Consultado (2012). <http://www.unesco.org/new/es/natural-sciences/environment/water/wwap/wwdr>.
- Haga Y., Tarui F., Ohta K., Shima Y. & Takeuchi T. (2006). Effect of light irradiation on dynamics of vitamin A compounds in rotifers and *Artemia*. Fisheries Science. 72: 1020-1026.
- Harris, J.E. (1992) Weathering of rock, corrosion of stone and rusting of iron. Meccanica, 27, 233-250.
- Hidalgo, Vázquez A. (2010). Biosorción de Plomo y Cadmio mediante el aprovechamiento de residuos de madera (aserrín de pino) y extractos de algas marinas (alguinato de Calcio). Tesis de Licenciatura, Facultad de Biología. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.
- Holdridge, L. R. (1978). Ecología basada en zonas de vida. San José, Costa Rica: IICA-CIRA.

- Jian, Hui S., Shao, Hui S., Yi, Fan L., Sheng, Peng S. (2009). Fenton oxidative decolorization of the azo dye Direct Blue 15 in aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 98 680–683.
- Jimheng, Cao, Liping, Wei, Qingguo, Huang, Liamheng, Wang y Shuokui, Han. (1999). Reducing degradation of azo dye by zero-valent iron in aqueous solution. *Chemosphere*. Vol. 38, pp. 565-571.
- Kari, Matti Vuori. (1995). Direct and indirect effects of iron on river ecosystems. *Ann. Zool. Fennici*. Vol. 32; pp. 317-329.
- Karimi, A., Aghbolaghy, M., Khataee, A, y ShoaBargh, S. (2012). Use of Enzymatic Bio-Fenton as a New Approach in Decolorization of Malachite Green. *The Scientific World Journal*. Department of Chemical Engineering, University of Tabriz y Department of Applied Chemistry. Iran.
- Kuo, G. W. (1992). Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Water Research*, 26, 881-886.
- Kuhad R.C., Sood N., Tripathi K.K., Singh A. y Ward O.P., 2004. Developments in microbial methods for the treatment of dye effluents. *Adv. Appl. Microbiol.*, 56, 185-213.
- Lee, Ivester A. y Neefus, John D. (Consultado 2013). *Industria de productos Textiles*. Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo.
- Li, C. W., Chen Y. M., Chiou Y. C., Liu C. K. (2007). Dye wastewater treated by fenton process with ferrous ions electrolytically generated from iron containing sludge. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 144, no. 1-2, pp. 570–576.
- Lin, S.H. y Lo, C.C. (1997). *Wat. Res.*, 31, 2050-2056. M. (Ed.) *Data of Geo-chemistry*. 6 ed., U. S. Geol. Surv. Prof. Paper 440-G. 489 pp.
- Livingstone, D. A. (1963). Chemical composition of rivers and lakes. In *Fleischer*.
- Lizama C., Freer J., Baeza J., Mansilla H. D.(2002).Optimized Photodegradation of reactive blue 19 on TIO₂ suspensions. *Catalysis Today*. 76, 235-246.

- Maleki, A., Nasser, S., Hadi, M., y Solaimany, Aminabad M. (2015). Discoloration of Aqueous Direct Blue 71 Solutions using UV/H₂O₂/Nano-SiO₂ Process. *Int. J. Environ. Res.* Vol. 9 (2):721-734.
- Manahan, S. E. (1994). *Fundamentals of Environmental Chemistry*. 1^a ed. Lewis publishers. USA. p.811.
- Merino, Pérez Jesús y Noriega, Borge María J. (Consultado 2015). *Fisiología general*. Open Course Ware. Universidad de Cantabria.
- Mofidi, A., Min, J., Palencia, L., Coffey, B., Liang, S. and Green, J. (2002). Advanced Oxidation Processes and UV Photolysis for Treatment of Drinking Water, Metropolitan Water District of Southern California La Verne, La Verne, Calif, USA.
- Montgomery, Douglas C. (2004). *Diseño y análisis de experimentos*. Segunda edición. Editorial limusa wiley.
- Monroig, O., Navarro, J.C., Amat, F., González, P. y Hontoria, F. (2006). Effects of naupliar density, product concentration and product dosage on the survival of the nauplii and EFA incorporation during *Artemia* enrichment with liposomes. *Aquaculture*. 261: 659-669.
- Muñoz, Cruz Amilcar. (2008). *Caracterización y tratamiento de aguas residuales*. Tesis de licenciatura. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería Industrial.
- Muruganandham, M., Sobana, N., Swaminathan, M. (2006). Solar assisted photocatalytic and photochemical degradation of Reactive Black 5, *Journal of Hazardous Materials*. 137 1371–1376.
- Nava, Rosales Selene I., Cuevas, Villanueva Ruth A. y Cortés, Martínez Raúl. (Consultado, 2013). Remoción del colorante azul directo 71 de soluciones acuosas mediante esferas de alginato de calcio. Proyecto apoyado por ITM, UMSNH.
- Neyens E., Baeyens J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98, 33-50.

- OECD. (1993). Organization of Economic Cooperation and Development Guidelines for testing of chemicals. OECD , Paris.
- Ogugbue, C. J. y Oranusi, N. A. (2006). Toxicity of azo dyes to the freshwater shrimp (*Desmocarís trispínosa*). Natural y Cienas Aplicadas. Vol. 1, No. 1: pp. 37-44.
- Papadopoulos, A. E., Fatta, D., Loizidou, M. (2007).Development and optimization of dark fenton oxidation for the treatment of textile wastewaters with high organic load, Journal of Hazardous Materials, vol. 146, no. 3, pp. 558–563.
- Parag R. C., Aniruddha B. P. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. Advances in Environmental Research, 8, 501-555.
- Peavy, H. S., Rowe, D. R. y Tchobanoglous, G. (1985).Environmental Engineering.1ª ed. McGraw-Hill. EUA.
- Pérez, M., Torrades, F., Doménech, X. y Peral, J. (2001). Fenton and Photo-Fenton oxidation of textile effluents. Water Research, 36, 2703-2710.
- Pérez M., Torrades F., Doménech X., Peral J. (2002). Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and Photo-Fenton conditions. Applied Catalysis B: Environmental, 36, 63-74.
- Persoon G., Sorgeloos P., Roels O. & Jaspers E. 1980. The brine shrimp *Artemia* . (Eds.) Universa Press. Wetteren, Belgium.
- Pignatello J. J., Oliveros E., Mackay A. (2006). Advanced Oxidation Processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. Environmental Science and Technology, 35, 1-84.
- Quintero, Oloya Luisa. Rincón, Uribe Mónica, Gil, Pavas Edison y Rivera, Agudelo Diana. (2006). Degradación de colorantes de aguas residuales empleando UV/TiO₂/H₂O₂/Fe²⁺. REVISTA Universidad EAFIT. Vol. 42. No. 146. pp. 80-81.

- Rafii F., Fraeankalin W. y Cerniglia C. E., 1990. Azoreductase activity of anaerobic bacteria isolated from human intestinal microflora. *Appl. Environ. Microbiol.*, 56, 2146–2151.
- Ramírez, Cortina Clementina R. (1991). Tratamiento de aguas residuales. México.
- Reyes, Valdés Elizabeth. (2013). Remoción del colorante Azul directo 71 mediante el uso de semillas de guayaba modificadas con surfactante. Tesis de Licenciatura. Facultad de Químico Farmacobiología. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.
- Sánchez, Lavado Francisco. (2007). Tratamientos combinados fisico-químicos y de oxidación para la depuración de aguas residuales de la industria corchera. Tesis Doctoral. Universidad de Extremadura, Facultad de Ciencias. Departamento de Ingeniería Química y Química Física.
- SanjaPacic, DinkoVujevic, NatalijaKoprivanac, DanijelSinko. (2009). Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes. *Journal of Hazardous materials* 164. 1137-1145.
- Schmidt, Larry J., Gaikowski, Mark P., Gingerich, William H. (2006). Assessment for the Use of Hydrogen Peroxide in Aquaculture for Treating External Fungal and Bacterial Diseases of Cultured Fish and Fish Eggs. Geological Survey, Biological Resources Division Upper Midwest Environmental Sciences Center. U.S.
- Simpson, S.L., Rochford, L. and Birch, G.F. (2002) Geochemical influences on metal partitioning in contaminated estuarine sediments. *Marine and Freshwater Research*, 53, 9-17.
- Sosa, Romero Milena, Galvis, Franco Patricia. (2010). Caracterización de la enzima glucosa oxidasa (gox) (ec 1.1.3.4.) Libre e inmovilizada en dos soportes (alginato de sodio y agarosa) para la producción de ácido glucónico. Universidad nacional abierta y a distancia “unad” escuela de ciencias básicas tecnología e ingeniería ingeniería de alimentos. Bogotá.
- Stumm, W. and Morgan, J. J. (1981). *Aquatic Chemistry*. Wiley: New York.

- Tanaka, K., Padarnpole, K., Hisanaga, T. (2000). Photocatalytic degradation of commercial azo dyes, *Water Res.* 34 327–333.
- Van der Zee FP (2002) Anaerobic azo dye reduction. Tesis de grado de Doctor en Ciencias Ambientales. Wageningen University, The Netherlands, pp. 142.
- Valko, E (1957) The Theory of Dyeing Cellulosic Fibres. *Textile Research Journal* 27: 883-898.
- Vinatea L. 1995. Biología, cultivo y uso en Acuicultura del Camarón de Salmuera, *Artemia* sp. Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Escuela de PostGrado.
- Walpole, R. E., Myers, R. H., Myers, S. L. y Ye, K. (2007). Probabilidad y estadística para ingeniería y ciencias (octava ed.). (L. M. Castillo, Ed.). México: Pearson, Prentice Hall.
- Walsh, G.E., Bahner, L.H.; Horning, W.B. (1980), Toxicity of textile mill effluents to freshwater and estuarine algae, crustaceans and fishes. *Environmental Pollution series A, Ecological and Biological.* 21: 169-179.
- Wang, S. M. y Dou, H. S. (1998). *Chinese Lake Notes*. Science Press: Beijing. (in Chinese).
- Zhang, X.H. (1999) Iron cycle and transformation in drinking water source. *Water and wastewater*, 25, 18-22. (In Chinese)

11. ANEXOS

En la siguiente figura se observa la coloración inicial del colorante Azul Directo 71, nótese que el agua se encuentra muy concentrada del colorante; por lo que el color azul se ve extremadamente oscuro.

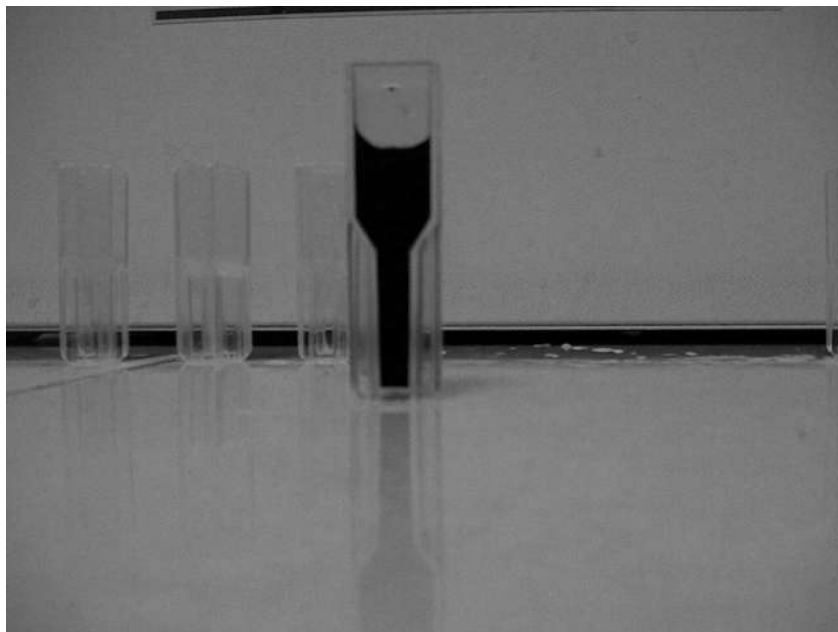


Figura 33. Concentración inicial del colorante Azul Directo 71.

En las siguientes figuras se puede observar el color del agua que tomo durante el tratamiento a los 180 minutos de reacción. Pudiéndose visualizar que para algunos de los tratamientos el agua quedo relativamente clarificada. Como se pudo observar en los tratamientos 5, 11, 12, 15, 16, 18, 19, 20, 23, 24, 27, 28 31 y 32. Mientras que el tratamiento 17 el agua se observó color morado claro como se observa en la segunda celda.

Por otro lado los tratamientos 21, 26, 29 y 30 el agua tomo una coloración café clara durante los 180 minutos de reacción como se muestra la 4ta celda.



Figura 34. Coloración final de tratamientos de agua con Azul Directo 71.

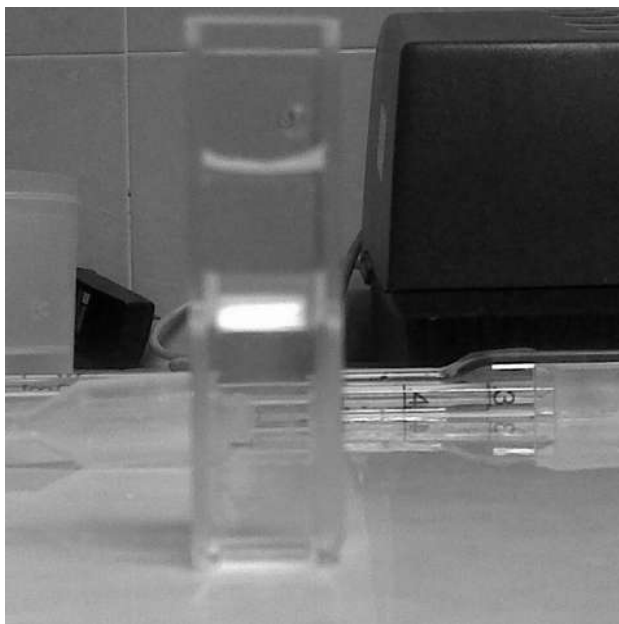


Figura 35. Agua con colorante Azul Directo 71 relativamente clarificado

En la siguiente figura se muestra algunos tratamientos donde el agua no clarifico por lo que disminuyo su coloración en comparación con el color del agua con el colorante Azul Directo 71.

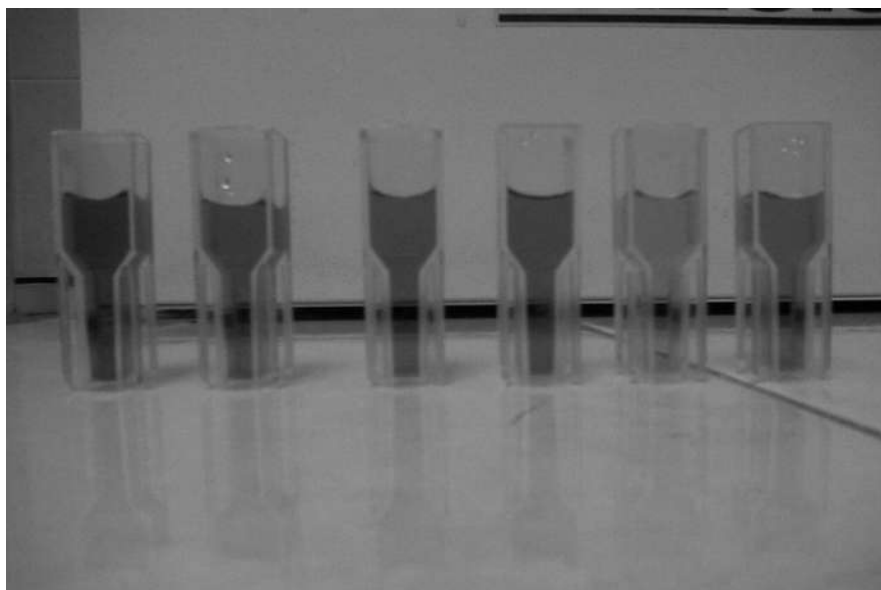


Figura 36. Coloración final del agua con Azul Directo 71 para los tratamientos

En la figura 37, 38 y 39 se representa el equipo y material empleado para la realización de los tratamientos del agua con Azul Directo 71.



Figura 37. Espectrofotometro de UV/Vis



Figura 38. Baño de agua isoterma controlado de laboratorio



Figura 39. Frascos de 100 mL sometidos a agitación en baño maria.

En las siguientes figuras se aprecia el material utilizado para verificar la toxicidad de colorante Azul Directo 71, tratamiento del colorante, así como toxicidad de FeSO_4 .

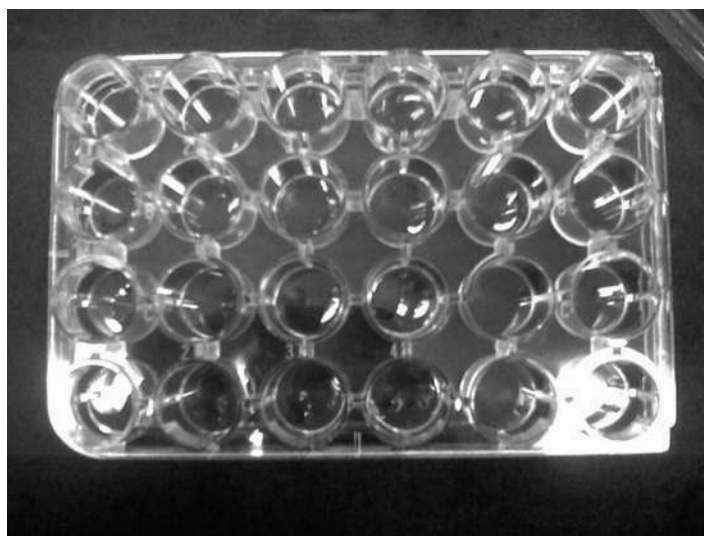


Figura 40. Caja multiposillos



Figura 41. Selección e intoxicación del bioindicador *Artemia franciscana* en caja multiposillos.