

**ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE DECOLORACIÓN DEL COLORANTE NEGRO
DE AZUFRE UTILIZANDO UN BIOCOMPOSITO DE NANOPARTICULAS DE
 Fe_3O_4 Y FIBRAS DE FIQUE**

MÓNICA ANDREA BLANCO VERA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2017**

**ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE DECOLORACIÓN DEL COLORANTE NEGRO
DE AZUFRE UTILIZANDO UN BIOCOSMPOSITO DE NANOPARTICULAS DE
 Fe_3O_4 Y FIBRAS DE FIQUE**

MÓNICA ANDREA BLANCO VERA

Trabajo de grado para optar el título de Químico

Director

MARIANNY YAJAIRA COMBARIZA MONTAÑEZ
Química, Ph. D. en Química Analítica Ambiental
Escuela de Química.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA

2017

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	13
1. OBJETIVOS	15
1.1 OBJETIVO GENERAL	15
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
2. MARCO TEÓRICO	16
2.1. COLORANTES DE EFLUENTES INDUSTRIALES	16
2.1.1 Clasificación	17
2.1.2 Colorantes azufrados	22
2.1.3 Negro de azufre	24
2.2 IMPACTO AMBIENTAL DEL USO DE COLORANTES	26
2.3 MECANISMOS PARA LA REMOCIÓN DE COLORANTES	28
2.3.1. Procesos avanzados de oxidación	28
2.3.2 Proceso fenton.	32
2.4 CINÉTICA DE REACCIÓN	34
3. ANTECEDENTES	38
4. METODOLOGÍA	41
4.1 MATERIALES Y REACTIVOS	41
4.2 PREPARACIÓN DEL BIONANOCOMPOSITO DE FIBRA/ Fe_3O_4 :	42

4.3 PROCESO DE DECOLORACIÓN MEDIANTE EL BIONANOCOMPOSITO DE FIBRA/Fe ₃ O ₄ :	43
4.4 PRUEBAS PRELIMINARES.	45
4.5 ESTUDIO DE LAS VARIABLES EXPERIMENTALES QUE INFLUYEN EN LA DECOLORACIÓN DE NEGRO DE AZUFRE USANDO EL BIONANOCOMPOSITO DE FIBRA DE FIQUE/Fe ₃ O ₄ (DISEÑO EXPERIMENTAL 2 ³).	46
4.6 CINÉTICA DE DEGRADACIÓN DE UNA SOLUCIÓN ESTÁNDAR DE NEGRO DE AZUFRE Y DE UNA MUESTRA DE AGUA RESIDUAL DE UNA EMPRESA TEXTIL (FABRICATO) UTILIZANDO EL BIONANOCOMPOSITO DE FIQUE Y NANOPARTÍCULAS DE Fe ₃ O ₄ :	48
4.7 PORCENTAJE DE DECOLORACIÓN:	48
4.8 PARAMETROS DE CALIDAD DEL AGUA	49
4.8.1 DQO (Demanda Química de Oxígeno):	49
4.8.1.1 Reactivos	49
4.8.1.2 Medición del DQO.	49
4.8.2. Color aparente	50
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	51
5.1 PRUEBAS PRELIMINARES:	51
5.1.1 Influencia del tipo de ácido en la decoloración del negro de azufre	53
5.2. ESTUDIO DE LAS VARIABLES EXPERIMENTALES QUE INFLUYEN EN LA DECOLORACIÓN DE NEGRO DE AZUFRE USANDO EL BIONANOCOMPOSITO DE FIBRA DE FIQUE/Fe ₃ O ₄ (DISEÑO XPERIMENTAL 2 ³).	57
5.3. CINÉTICAS DE DECOLORACIÓN DEL NEGRO DE AZUFRE:	62
5.4. PORCENTAJE DE DECOLORACIÓN	67
6. CONCLUSIONES	69
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Descripción de la estructura de algunos colorantes: Crisofenina G (a), amarillo azo mordiente 10 (b) y azul reactivo 19 (c).	17
Figura 2. Clasificación de colorantes.	18
Figura 3. Algunas unidades funcionales que hacen parte de la estructura de colorantes azufrados.	23
Figura 4. Algunas estructuras propuestas para el negro de azufre	25
Figura 5. Formación de radicales hidroxilos OH [·] en el proceso Fenton heterogeneo	33
Figura 6. Energía de activación (teoría de Arrhenius).	37
Figura 7. Procedimiento de obtención del bionanocomposito (fique/Fe ₃ O ₄)	43
Figura 8. Transformación del negro de azufre después del tratamiento con las fibras de fique.	44
Figura 9. Espectrofotómetro DR/2000.	50
Figura 10. Gráfica de la influencia de la temperatura sobre la eliminación de color, manteniendo constante todos los demás parámetros experimentales .	51
Figura 11. Gráfica de la influencia del H ₂ O ₂ sobre la eliminación de color, manteniendo constantes todos los demás parámetros experimentales	52
Figura 12. Decoloración del negro de azufre a una temperatura de 50°C.	53
Figura 13. Influencia del tipo de ácido en la decoloración del negro de azufre evaluadas bajo parámetros de DQO y color. Pruebas bajo condiciones de ácido acético (Parte A-DQO, B-color), bajo condiciones de ácido sulfúrico (C-DQO, D-color).	55
Figura 14. Influencia del tipo de ácido en la decoloración de una solución de efluente real de industria textil. A), variación de DQO respecto al tiempo (azul,	

ácido sulfúrico y naranja, ácido acético). B). cambio de coloración usando ácido acético y C). Cambio de coloración usando ácido sulfúrico.	56
Figura 15. Diagrama de Pareto para el color.	60
Figura 16. Gráfica de efectos principales para color.	60
Figura 17. Diagrama de superficie de respuesta	61
Figura 18. Cinética de decoloración del negro de azufre usando los valores óptimos determinados en el diseño experimental 2^3 .	63
Figura 19. Cambio de coloración del negro de azufre de la cinética de decoloración. Antes de iniciar la reacción(izquierda), durante el transcurso de la degradación .	63
Figura 20. Reacción de primer orden para el negro de azufre.	65
Figura 21. Cinética de decoloración de una muestra de fabricato usando los valores óptimos.	66
Figura 22. Cambio de coloración una muestra de fabricato usando los valores óptimos a un pH \approx 2,51.	66
Figura 23. Gráfico del porcentaje de remoción de color en función del tiempo de la cinética de decoloración del negro de azufre y la muestra textil(fabricato).	68

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Clasificación de colorantes por su aplicación a la fibra	19
Tabla 2. Algunos valores máximos de los parámetros establecidos de calidad del agua para efluentes de producción textil	27
Tabla 3. Métodos de eliminación de colorantes	30
Tabla 4. Análisis elemental del bionanocomposito fique/Fe ₃ O ₄ por FRX.	42
Tabla 5. Concentraciones usadas en las pruebas preliminares.	45
Tabla 6. Factores escogidos y dominio experimental.	46
Tabla 7. Matriz de experimentos de un diseño factorial completo 2 ³ .	47
Tabla 8. Diseño experimental 2 ³ con su respectivo valor de respuesta.	58
Tabla 9. Análisis de varianza del modelo estadístico Ec.1 con un 95% de confianza.	59
Tabla 10. Coeficientes estadísticos para el modelo de la ecuación de color.	62
Tabla 11. Valores óptimos para la decoloración del negro de azufre mediante el uso del bionanocomposito de fibra/Fe ₃ O ₄ .	62

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1. Experimentos*.

Anexo 2. Diseño experimental*.

Anexo 3. Analisis del diseño experimental*.

* Ver anexos en la carpeta adjunta al CD.

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE DECOLORACIÓN DEL COLORANTE NEGRO DE AZUFRE UTILIZANDO UN BIOCOMPOSITO DE NANOPARTICULAS DE Fe_3O_4 Y FIBRAS DE FIQUE*

Autores: Mónica Andrea Blanco Vera y Marianny Y. Combariza**.

Palabras clave: Fibras de fique, negro de azufre, fenton heterogéneo, degradación oxidativa.

El sector textil es una de las industrias más importantes del mundo ya que representa una fuente de ingresos para países en desarrollo. Sin embargo, es una de las industrias con mayor consumo de agua generando un gran número de contaminantes de diferente naturaleza. Entre los contaminantes se destacan los colorantes que están diseñados para ser altamente resistentes, incluso a la degradación microbiana, por lo que los tratamientos convencionales usados en las plantas no son eficaces en su eliminación.

En este trabajo se realizó un estudio cinético de degradación del colorante negro de azufre mediante un biocomposito de fibra fique y Fe_3O_4 , usando como método de análisis la elaboración de un diseño experimental de 2^3 donde las tres variables que se tomaron de referencia son: A= cantidad de fibra (gramos), B= pH, C=cantidad de peróxido de hidrogeno (H_2O_2 al 30%) y cuya variable de respuesta fue el color aparente.

Los resultados obtenidos en el diseño experimental evidenciaron que los valores adecuados para minimizar la cantidad de color del negro de azufre, manteniendo la temperatura a $50^\circ C$, son: el $pH=2$, $[Fe_3O_4]=2$ g y $H_2O_2=0,5$ mL.

Realizando ensayos de decoloración de muestras modelo contaminadas con el colorante (negro de azufre) y empleando el biocomposito bajo las condiciones determinadas, permitió la remoción del 97,165 % del color al minuto 9 de una muestra ideal y un 82,703% para una muestra textil (fabricato).

Estos resultados demuestran la gran capacidad y utilidad que los biocompositos de Fe_3O_4 en matrices de fique aportan a procesos de remediación ambiental, tales como la decoloración de colorantes en aguas contaminadas.

* Trabajo de grado.

** Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Director Dra. Marianny Yajaira Combariza Montañés

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF THE KINETICS OF DISCOLORATION OF BLACK SULFUR DYEING USING A BIOCOMPOSITE OF NANOPARTICLES AND FIQUE FIBERS*.

Authors: Mónica Andrea Blanco Vera and Marianny Y. Combariza**

Key words: Fique fibers, sulfur black, heterogeneous fenton, oxidative degradation.

The textile sector is one of the most important industries in the world as it represents a source of income for developing countries. However, it is one of the industries with greater consumption of water generating a large number of pollutants of different nature. Among the contaminants are dyes that are designed to be highly resistant, even to microbial degradation, so conventional treatments used in plants are not effective in eliminating them.

In this work, a kinetic study of the degradation of the sulfur black dye was carried out by means of a fiber and Fe_3O_4 biocomposite, using as an analysis method the elaboration of an experimental design of 2^3 where the three variables that were taken as reference are: A = quantity Of fiber (grams), B = pH, C = hydrogen peroxide (30% H_2O_2) and whose response variable was the apparent color.

The results obtained in the experimental design evidenced that the adequate values to minimize the amount of color of the sulfur black, maturing the temperature to 50°C , are: pH = 2, $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 2\text{ g}$ and $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,5\text{ mL}$.

Performing discoloration tests on contaminated model samples with the dye (sulfur black) and using the biocomposite under the determined conditions, allowed the removal of 97.165% of the color at 1 minute of an ideal sample and 82.703% for a textile sample.

These results demonstrate the great capacity and usefulness that the Fe_3O_4 biocomposites in matrixes of stay contribute to environmental remediation processes, such as the degradation of dyes in contaminated waters.

* Degree Project.

** Science Faculty, Chemistry School, Director PhD. Marianny Yajaira Combariza Montañés

INTRODUCCIÓN

Muchas actividades antropogénicas tienen efectos nocivos que afectan a la biósfera de la cual somos parte los seres humanos. La explotación descontrolada de recursos naturales, el uso y síntesis de compuestos que pueden ser tóxicos o contaminantes y que pueden alterar el equilibrio de los ciclos biogeoquímicos del planeta son situaciones de las cuales somos causantes, víctimas y testigos.

Uno de los recursos más afectados por las actividades antropogénicas en el planeta es el agua. Con el crecimiento demográfico actual, que implica aumentar la producción de alimentos que a su vez requiere alto consumo de agua, la necesidad del recurso crece exponencialmente. Sin embargo, la oferta y calidad del líquido son cada vez menores por lo que urge la implementación de acciones que permitan mantener un suministro permanente de agua de buena calidad para toda la población y para preservar las funciones de los ecosistemas. En Colombia la demanda de agua para uso agrícola corresponde al 59%, para uso doméstico al 27%, para el pecuario el 4%, para el uso industrial el 9% y el 1% para otros servicios¹.

El sector textil es una de las industrias más importantes del mundo pues constituye una fuente importante de ingresos para países en desarrollo. En Colombia de los 17000 registros que existen de empresas de fabricación y uso de pinturas, barnices, tintas, colorantes y pigmentos, solo 7.8% están asociados con la industria textil². En nuestro país las principales empresas manufactureras que utilizan colorantes son Coltejer, Fabricato y Tejicóndor³. Los procesos de tinción y procesamiento de

¹ CGR. La calidad de agua para consumo humano en Colombia. Estado de los Recursos Naturales y del Ambiente 2008, p.175–255.

² AKTIVA. Fabricación de productos químicos en Colombia 2013.

³ REPÚBLICA DE COLOMBIA. Mirada al sector textil Ministerio de Comercio, Industria y Turismo, 2005

textiles requieren del uso de grandes cantidades de agua, que eventualmente se desecha sin ningún tratamiento. La recuperación de estos efluentes supone un reto ambiental debido a que la mayoría de colorantes usados por la industria textil son compuestos difíciles de degradar por vías naturales. La presencia de estas sustancias en aguas residuales no solo afecta a los trabajadores del sector textil, que pueden sufrir de dermatitis por contacto, asma, irritación de ojos, irritación en la piel, bronquitis crónica y tuberculosis, sino también a los ecosistemas acuáticos pues impiden la penetración de la luz solar afectando procesos de fotosíntesis en plantas acuáticas lo que eventualmente causa la disminución del contenido de oxígeno en aguas naturales⁴.

⁴ DÖNBAK, L; et al . A biomonitoring study on the workers from textile dyeing plants. Russian Journal of Genetics, 2006. 42(6), 613–618

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Determinar la cinética de reacción del proceso de degradación del colorante negro de azufre utilizando un biocomposito de Fe₃O₄ nanoestructurado y fibras de celulosa.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar un diseño experimental que permita evaluar el impacto de variables operacionales como la concentración del sustrato, del catalizador, pH, la temperatura y la presencia de un agente oxidante, en el proceso de degradación del colorante negro de azufre en presencia de un biocomposito de Fe₃O₄ nanoestructurado y fibras de celulosa.
- Estudiar la cinética de degradación del colorante utilizando parámetros iniciales derivados de los resultados del diseño experimental del objetivo anterior.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. COLORANTES DE EFLUENTES INDUSTRIALES

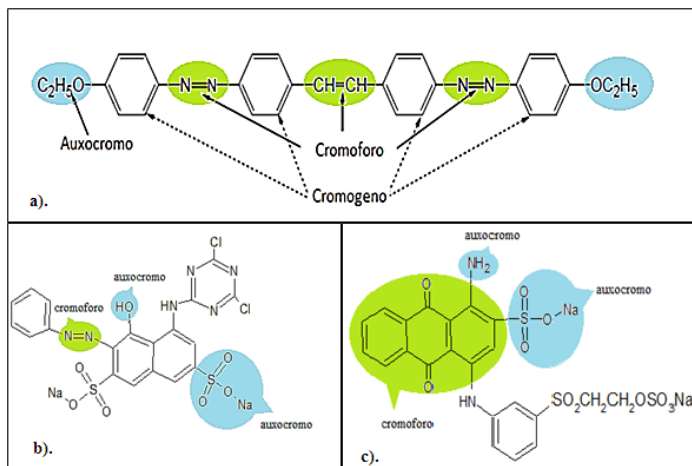
Un colorante es una sustancia de origen natural o sintético que proporciona color. La principal característica de los colorantes es la presencia en su estructura de sistemas conjugados, enlaces insaturados o grupos funcionales específicos que pueden actuar como cromóforos, auxocromos y cromógenos⁵. Estas especies químicas, o funcionalidades, se encargan de la absorción y emisión de radiación electromagnética que eventualmente es percibida por el ojo humano como color.

Los cromóforos son grupos de átomos insaturados responsables de la absorción de la luz y la percepción del color de la sustancia. Los principales grupos cromóforos son del tipo azo, nitro, nitroso, carbonilo, disulfuro, ceto, etc. Los auxocromos son especies químicas que tienen la propiedad de deslocalizar la carga haciendo que la longitud de onda máxima se desplace hacia valores de mayor o menor magnitud, provocando en la molécula una intensificación del color (figura 1). Por último, los cromógenos están relacionados con compuestos cíclicos, como sistemas aromáticos, que hacen parte de los grupos cromóforos en la estructura del colorante⁶.

⁵ CHAKRABORTY, J. Wastewater problem in textile industry. Fundamentals and practices in colouration of textiles. Second Edition 2010. 2, p12-21

⁶ BROADBENT, A. Basic principles of textile coloration. Society of Dyers and Colourists. 2001

Figura 1. Descripción de la estructura de algunos colorantes: Crisofenina G (a), amarillo azo mordiente 10 (b) y azul reactivo 19 (c).

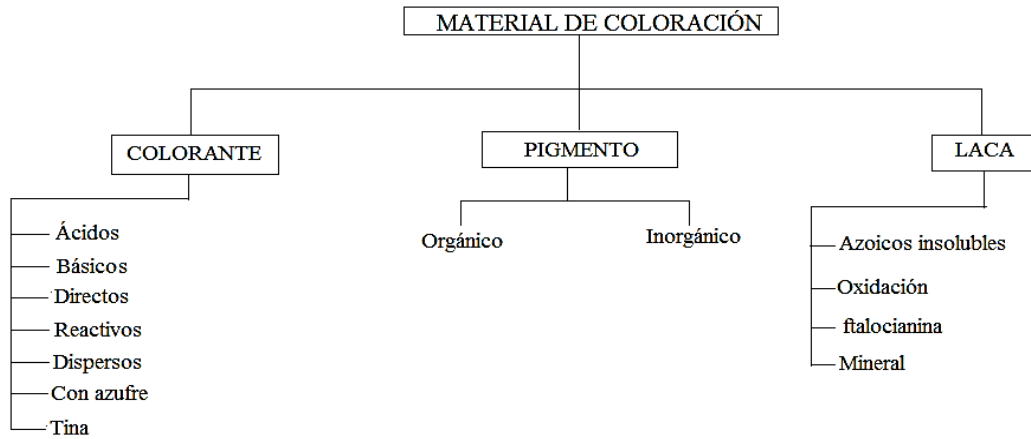


Fuente: (Chakraborty, J. 2010)

2.1.1 Clasificación. Los colorantes textiles utilizados en la actualidad son variados y complejos estructuralmente. En su mayoría son de origen sintético porque poseen alta resistencia a la degradación y su síntesis es más rentable, sin embargo causan serios problemas ambientales debido a su poca biodegradabilidad. En la industria textil ocurren tres procesos fundamentales que son: hilatura, tejeduría y acabados. En este último en particular, durante el descruce, blanqueo y teñido del producto es donde se genera mayor cantidad de efluentes industriales. Aparte de estos procesos es necesario tener en cuenta la naturaleza química del material al que se va a teñir, por esta razón existen numerosos tipos de colorantes⁷.

⁷ Clark, M.. Fundamental principles of dyeing. In Handbook of textile and industrial dyeing, 1 p 1-27. 2011

Figura 2. Clasificación de colorantes.

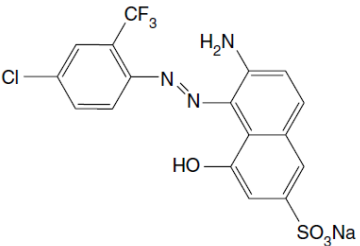
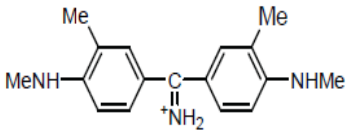
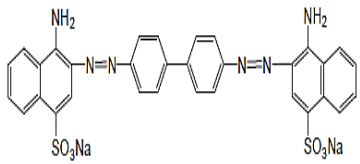


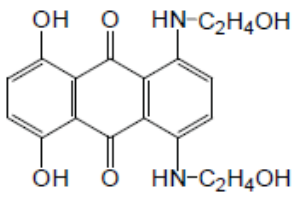
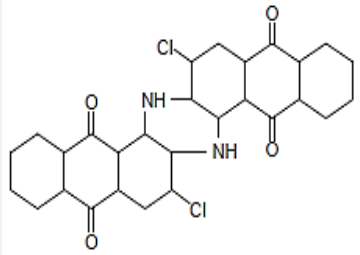
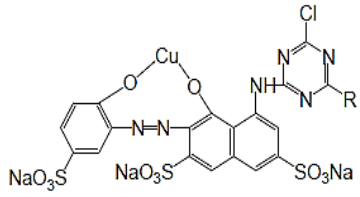
La clasificación de los colorantes (figura 2) se realiza teniendo en cuenta muchos parámetros como su origen, estructura química, campo de aplicación, naturaleza iónica, solubilidad en agua, etc. En la Figura 2 se observa una clasificación general de los colorantes. A nivel internacional el *Colour Index* sirve como fuente de referencia para identificar los colorantes tanto por su uso, como por sus características químicas, nombres comerciales y números de constitución (CI) que incluyen sus nombres genéricos⁸. De acuerdo con su modo de aplicación a la fibra los colorantes se pueden clasificar como directos, ácidos, básicos, dispersos, con azufre, reactivos y de tina. Otra manera de clasificarlos es con base en el grupo cromóforo principal (ver tabla 1)⁹.

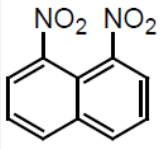
⁸ Clark, Op. cit., p 1-27.

⁹ Clark, Op. cit ., p 1-27.

Tabla 1. Clasificación de colorantes por su aplicación a la fibra

Tipo	Estructura general	Características	Afinidad por tipo de fibra	Ejemplo
Ácidos	Tienen grupos ácidos en su estructura tales como ácido nítrico, ácido carboxílico o ácido sulfónico.	Solubles en agua gracias a la presencia de grupos altamente polares en su estructura. Mecanismo de acción: Fuerzas electrostáticas ion-ion entre fibra - colorante	Nylon, lana y seda	 <p>C.I. Rojo Ácido 266</p>
Básicos	Tienen grupos básicos en su estructura tales como: -NH ₂ , -N(CH ₃) ₂ , -N(C ₂ H ₅) ₂	Poco solubles en agua, solubles en alcohol. Son de bajo costo. Mecanismo de acción: Forman enlaces iónicos entre fibra-colorante.	Nylon, lana, seda y acrílico.	 <p>Auramina G CI Amarillo Básico 3</p>
Directos	Son compuestos con formula: $R_1-N=N-X-N=N-R_2$	Solubles en agua. Mecanismo de acción: Son retenidos por la fibra a través de enlaces de Hidrogeno y Fuerzas de Van der Waals. Se necesita Na ₂ CO ₃ para el proceso de teñido.	Fibras celulósicas, nylon, lana y seda.	 <p>Rojo Congo C.I. Rojo directo 28</p>

Tipo	Estructura general	Características	Afinidad por tipo de fibra	Ejemplo
Dispersos	Son compuestos que contienen grupos -NH ₂ , -OH en su estructura. Se aplican en dispersiones con tamaño de partícula entre 0,5-2,0 micras	Insolubles en agua. Son no iónicos, se aplican a partir de la dispersión homogénea. Mecanismo de acción: Se asocian a las fibras mediante puentes de H y fuerzas de van der Waals	Nylon, acetato de celulosa y fibras acrílicas	 <p>C.I. Azul disperso 7</p>
De tina	Son compuestos que contienen al menos dos grupos carbonilo (C = O). Son derivados de la antraquinona o indigoides.	Insolubles en agua, son no iónicos. Solubles en DMSO. Mecanismo de acción: Se asocian con las fibra a través de puentes de H y fuerzas de van der Waals.	Celulósicos	 <p>Navinon Azul C. I. Azul de tina 6</p>
Reactivos	Son compuestos que contienen en su estructura: Un sitio reactivo; un puente entre el sitio reactivo y el cromóforo; un cromógeo soluble en agua.	Solubles en agua. Mecanismo de acción: forma enlaces covalentes con las fibra mediante sustitución o adición nucleofílica con la celulosa.	Celulósicos nylon, lana y seda	 <p>Violeta Cibacron 2R C. I. Violeta Reactivo 2</p>

Tipo	Estructura general	Características	Afinidad por tipo de fibra	Ejemplo
Con azufre	Son compuestos que tienen grupos funcionales azufrados en forma de sulfuro (-S-), disulfuro (-S-S-) y enlaces de polisulfuro en anillos heterocíclicos	Son insolubles en agua y son no iónicos. Mecanismo de acción: Son retenidos por las fibra a través de enlaces de Hidrogeno y Fuerzas de van der Waals.	Celulósicos	 <p>1,8-dinitronaftaleno Marrón de azufre GS (Cl azufre Marrón 7)</p>

Fuente: Adinew, 2012; Broadbent, 2001; Chequer et al., 2013; Clark, n.d.; Drumond et al., 2013).

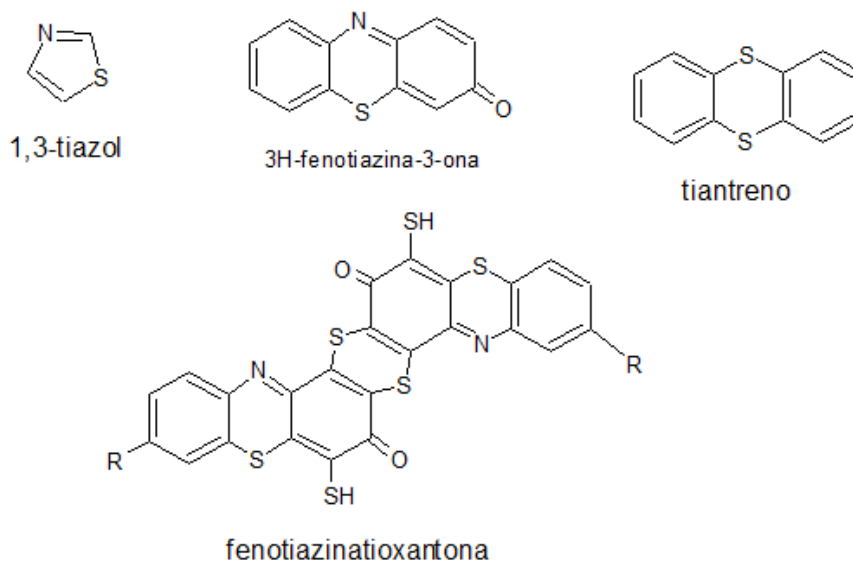
En la industria del denim los colorantes que más se usan son los de tina (índigoides) y los azufrados (negro de azufre). Los primeros se caracterizan por sus tonalidades azules luminosas, mientras los segundos proveen diferentes tonos oscuros. Para la tinción del denim típicamente se usan mezclas de estos colorantes para otorgar al producto final diferentes matices. En Colombia existe una industria establecida y sólida que produce denim para el mercado local y mundial, por esta razón nos enfocaremos en estos tipos de colorantes.

2.1.2 Colorantes azufrados Estos colorantes tienen en su estructura grupos funcionales azufrados tales como sulfuros (-S-), bisulfuros (-S-S-) y polisulfuros en anillos de compuestos heterocíclicos. Los colorantes azufrados son de tipo no iónico y por consiguiente insolubles en agua, la mayoría de estos compuestos imparten a las fibras tonalidades oscuras y opacas que van desde el color negro hasta el marrón, azul y verde oliva, etc¹⁰. La síntesis de estos compuestos es muy rentable; además una vez aplicados poseen muy buenas propiedades de resistencia al lavado y a la luz, sin embargo esta resistencia también los hace recalcitrantes a procesos de biodegradación o tratamiento para su eliminación de efluentes residuales¹¹.

¹⁰BLACKBURN, R..Green chemistry methods in sulfur dyeing: Application of various reducing D-sugars and analysis of the importance of optimum redox potential. Environ. Sci. Technol., 2004, 38(14), 4034–4039

¹¹ CHAKRABORTY, J .Op. cit., 2, p12-21

Figura 3. Algunas unidades funcionales que hacen parte de la estructura de colorantes azufrados.



La síntesis de colorantes azufrados se realiza a través de reacciones de sulfuración y tionización, a temperaturas entre 180-350 ° C, de aminas aromáticas, fenoles y aminofenoles¹². El resultado de estas reacciones es una mezcla compleja de moléculas coloreadas de las cuales no se conoce a ciencia cierta su estructura. Se cree que los centros activos de estos colorantes contienen grupos cromóforos de tipo tiazol, tiazona o tiantreno (figura 3). Por esta razón el color que se asocia a estos colorantes se debe a la absorción de múltiples compuestos, lo que se traduce en bandas anchas de absorción. Debido a la poca afinidad que poseen estos compuestos por las fibras, especialmente las celulósicas, es necesario agregar un agente reductor u oxidante para el proceso de teñido. Esto implica que, en el proceso, primero se solubiliza el colorante con un agente reductor, después se aplica a la fibra a teñir y finalmente se agrega otro agente encargado de volver el colorante a su estado inicial (insoluble) lo que resulta en la retención del colorante por la fibra mediante interacciones de van der Waals y puentes de hidrógeno.

¹² JONES, W. The composition and possible constitution of several sulfur dyes. Journal of the American Chemical Society, 1932. 54, 4393-4402

Los colorantes azufrados a su vez se pueden clasificar en tres grupos: insolubles, leuco azufrados y solubles. Los primeros se caracterizan por estar oxidados y ser insolubles en agua por lo tanto es necesario añadirles NaS para solubilizarlos. Los segundos están en su forma oxidada, incluye tanto enlaces de azufre como grupos carbonilos, se reduce con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ y NaOH. Finalmente, el tercer grupo hace referencia al colorante que se encuentra en forma reducida, esto es gracias a la presencia de apreciables cantidades de Na_2S , NaSH o polisulfuro sódico en la solución¹³.

Los agentes reductores más comunes, usados para solubilizar colorantes azufrados, como las mezclas de sulfuro sódico/polisulfuros y de hidrosulfuro sódico/NaOH son tóxicos para el medio ambiente. En la actualidad se propone la mezcla de glucosa/NaOH a alta temperatura para disminuir el impacto de los efluentes de compuestos azufrados al medio ambiente¹⁴.

2.1.3 Negro de azufre El Negro de azufre es un tipo de colorante azufrado que se usa ampliamente para la tinción de denim (jeans), la producción anual de este colorante es superior a las 80000 toneladas¹⁵. El negro de azufre es insoluble en agua y posee excelentes propiedades de resistencia al lavado y a la luz. Típicamente se solubiliza empleando una solución de sulfuro de sodio/ NaOH, aunque una alternativa más amigable es el uso de glucosa/NaOH por encima de 90°C ¹⁶. La síntesis del negro de azufre se realiza por calentamiento del 2,4-dinitrofenol con polisulfuro de sodio a una temperatura $130\text{-}140^\circ\text{C}$ durante 48-72 horas bajo presión. El producto de esta reacción corresponde a una mezcla de

¹³ CHAKRABORTY, J. Op. cit., p 46-58.

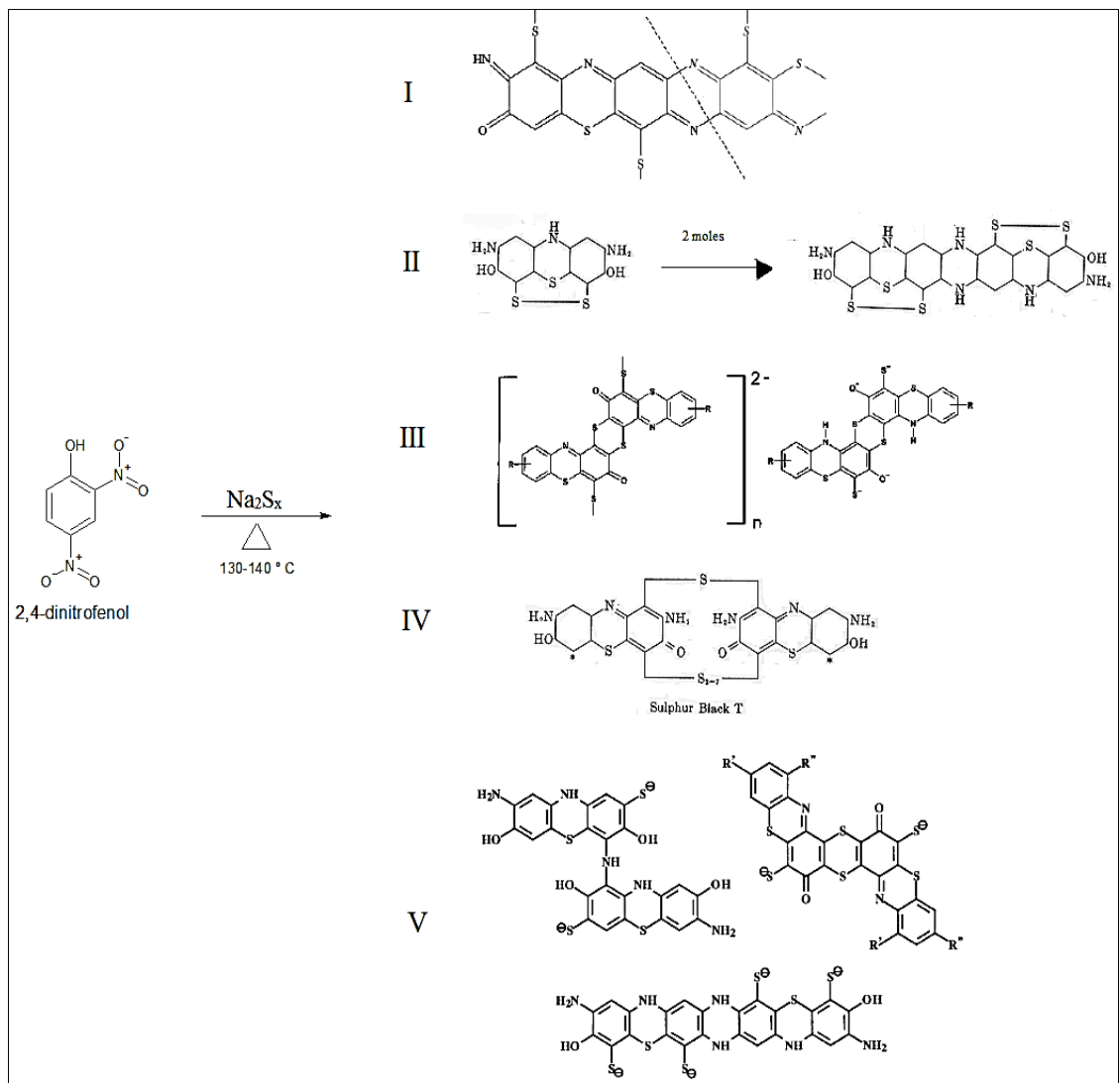
¹⁴ BLACKBURN, R. Op. cit., p 4034-4039.

¹⁵ BECHTOLD, T. Pilot-scale electrolyser for the cathodic reduction of oxidised C.I. Sulphur Black 1. *Dyes and Pigments*, 2008, 77(3), 502-509.

¹⁶ Wang, M. Optimisation of the synthesis of a water-soluble sulfur black dye. *Dyes and Pigments*, 2001. 50(3), 243-246.

compuestos azufrados cuya fórmula empírica es $C_{24}H_{16}N_6O_8S_7$ o $C_{24}H_{16}N_6O_8S_8$; en la figura 4 se observan algunas estructuras propuestas para este colorante¹⁷.

Figura 4. Algunas estructuras propuestas para el negro de azufre



Fuente: (Bechtold, Burtscher, & Turcanu, 1998; Bechtold et al., 2008; Han, Zhang, Zhao, Li, & Jian, 2009; Jones & Reid, 1932; Rudolfs & Baumgartner, 1931; M. Wang et al., 2001)

¹⁷ Clark, Op. cit., p 1-27

Desde el punto de vista ambiental la emisión de negro de azufre a las aguas naturales causa afectaciones dramáticas a los ecosistemas acuáticos. Por ejemplo, un estudio demuestra que el negro de azufre puede causar daño al ADN de anfibios¹⁸.

2.2 IMPACTO AMBIENTAL DEL USO DE COLORANTES

Los compuestos xenobióticos causan en su mayoría graves daños a los ecosistemas naturales, debido a que impactan negativamente los ciclos de materia. Algunos de estos compuestos incluyen: acrilamidas, clorofenoles, acrilonitrilos, hidrocarburos aromáticos, compuestos organoclorados y organofosforados, colorantes sintéticos, surfactantes sintéticos, etc. La presencia de estos compuestos en aguas naturales, particularmente, altera el metabolismo de microorganismos vitales para la salud y supervivencia de ecosistemas estratégicos (M. Rodríguez, 1998). De esta manera los efluentes de la industria textil causan alteraciones al medio ambiente que pueden medirse en términos de variaciones en parámetros fisicoquímicos del agua como la demanda química y bioquímica de oxígeno (DQO, DBO), carga iónica, pH y color, entre otros.

Dependiendo de su susceptibilidad a procesos de biodegradación los contaminantes en aguas se pueden clasificar como:

1. Los contaminantes relativamente inofensivos(<400): abarcan compuestos tales como cloruros, sulfatos, fosfatos y silicatos. Agentes oxidantes tales como peróxidos, cloro y dióxido de cloro (Cl₂, ClO₂).
2. Con un porcentaje moderado a alto de DQO(400-2000): son aquellos como los almidones, aceites vegetales, grasas y ceras. agentes tensioactivos aniónicos

¹⁸ BLACKBURN, R. Op. cit., p 4034–4039.

biodegradables (ácidos orgánicos (HCOOH, CH₃COOH, COOH.COOH) y agentes reductores (Na₂S, Na₂S₂O₄, sulfitos).

3. Los que poseen un valor alto de DQO(>5000) con una degradación demasiado lenta son los tintes, fibras e impurezas poliméricas, polímeros sintéticos y siliconas.
4. Con una DBO moderada y difícil de biodegradación hacen parte: grasa de lana, éteres y ésteres de almidón, aceite mineral, tensioactivos, suavizantes aniónicos y no iónicos.
5. Los compuestos no aptos para el tratamiento biológico convencional son los disolventes clorados, retardantes, agentes suavizantes catiónicos, biocidas (pentaclorofenol, complejos organometálicos, insecticidas), agentes quelantes (EDTA, NTA) y sales de metales pesados (Cu, Cr, Cd, Sb).

Tabla 2. Algunos valores máximos de los parámetros establecidos de calidad del agua para efluentes de producción textil (Fuente: Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2015).

PARAMETROS DE CALIDAD DEL AGUA DE PRODUCTOS INDUSTRIALES	
PARAMETROS	VALOR MÁXIMO PERMITIDO
<i>pH</i>	8-9
<i>color</i>	15 UPC
<i>DQO (Demanda química de oxígeno)</i>	400 mg/L O ₂
<i>DBO₅ (Demanda Bioquímica de Oxígeno)</i>	200 mg/L O ₂
<i>Fenoles</i>	0,20 mg/L
<i>Sólidos suspendidos totales(SST)</i>	50 mg/L
<i>Sólidos Sedimentables (SSED)</i>	2 mg/L
<i>Grasas y aceites</i>	20 mg/L
<i>Hidrocarburos Totales(HTP)</i>	10 mg/L
<i>Cloruros(Cl⁻)</i>	3000 mg/L
<i>Sulfuros (S²⁻)</i>	1 mg/L

Cadmio (Cd)	0,02 mg/L
Zinc (Zn)	3 mg/L
Cobalto (Co)	0,50 mg/L
Cobre (Cu)	1 mg/L
Cromo (Cr)	0,50 mg/L
Níquel(Ni)	0,50 mg/L

En la Resolución 0635 del 17 marzo del 2015 del Ministerio de Ambiente de la República de Colombia establece “...los *parámetros y valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público*” ¹⁹(Ver tabla 2). En esta resolución se establece que los valores máximos permisibles para el vertimiento de aguas industriales textiles son: pH 6-9(unidades de pH), DQO 400 (mg/L O₂), DBO₅ 200 (mg/L O₂), Fenoles 0,20 (mg/L), solidos suspendidos totales 50 (mg/L), grasas y aceites 20(mg/L). Por otra parte, en relación con parámetros como el color, sustancias activas al azul de metileno, hidrocarburos, BTEX (Benceno, tolueno, etilbenceno y xileno), ortofosfatos, fósforo total, nitratos, nitrógeno amoniacal, nitrógeno total, sulfatos, alcalinidad, acidez y dureza, la autoridad competente deberá establecer los valores máximos permisibles de ser necesarios²⁰

2.3 MECANISMOS PARA LA REMOCIÓN DE COLORANTES

2.3.1. Procesos avanzados de oxidación. La industria textil emite al medio ambiente, a veces de forma incontrolada, gran cantidad de contaminantes que ocasionan graves daños. Por esta razón existen numerosas propuestas técnicas orientadas al tratamiento y eliminación de estos compuestos de efluentes acuosos. Algunos de estos tratamientos son muy eficientes pero requieren grandes

¹⁹ COLOMBIA. Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. Resolución 0631 de 2015, 17 De Marzo 62 (2015), p 1-62.

²⁰ *Ibíd.*, p. 16

inversiones económicas, mientras otros no son costosos pero tienen menor eficiencia. Para la eliminación de colorantes de aguas se utilizan principalmente métodos físicos, químicos y biológicos o sus combinaciones, tal y como se observa en la tabla 3²¹. En la actualidad existe un grupo de tecnologías emergentes, que ya se están implementando en países industrializados, conocidas como procesos avanzados de oxidación (PAOs) que tienen la capacidad de eliminar contaminantes persistentes de efluentes acuosos.

Los PAOs se basan en tratamientos fisicoquímicos en donde se involucra la generación “*in situ*” de radicales libres ($\text{HO}_2\cdot$, $\text{OH}\cdot$) altamente reactivos que tienen la capacidad de inducir cambios químicos en las estructuras de compuestos refractarios a otros tratamientos. Estos radicales se caracterizan por poseer un gran potencial redox (2,9 V) y altas velocidades de reacción.²² Su aplicación puede hacer de manera directa o mediante el uso de agentes oxidantes como: ozono (O_3), ozono/catalizador ($\text{O}_3/\text{catalizador}$), ozono/peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), radiación ultravioleta (UV), radiación ultravioleta/ozono (UV/ O_3), radiación ultravioleta/peróxido de hidrógeno (UV/ H_2O_2)²³, ozono/ radiación ultravioleta/peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$), Hierro/peróxido de hidrógeno ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) y fotocatalisis.²⁴

²¹ SALA, M. Electrochemical techniques in textile processes and wastewater treatment. International Journal of Photoenergy. 2012.p 1-13.

²² EL HADDAD, M; *et al.*.Use of fenton reagent as advanced oxidative process for removing textile dyes from aqueous solutions. J. Mater. Environ. Sci, 5(3), 2014. P 667–674.

²³ RODRÍGUEZ, J;. Kinetic modeling of Escherichia coli and Enterococcus sp. inactivation in wastewater treatment by photo-Fenton and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ -vis processes. Chemical Engineering Science, 2015. 138,p 730–740.

²⁴ PAVAS, E; *et al.* Degradación de colorantes de aguas residuales empleando UV/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$. Revista Universidad EAFIT, 2012. 43(146), p 80–101.

Tabla 3. Métodos de eliminación de colorantes

Nombre del método	Características	Ventajas	desventajas
METODOS QUIMICOS			
Reactivo de Fenton: Sales de Fe (II) y H₂O₂	La reacción del peróxido de hidrógeno con sales ferrosas genera radicales .OH a pH ácido.	Tratamiento eficaz de colorantes solubles e insolubles.	Generación de lodos
Ozonización	Oxidación por el ozono que transforma compuestos grandes en moléculas más pequeñas.	Se aplica en fase gaseosa sin alteración del volumen del efluente.	Vida media corta (20 min)
Fotoquímico	Formación de radicales .OH por absorción de radiación UV.	Sin producción de lodos	Formación de subproductos
Hipoclorito de sodio (NaOCl)	Ataca al grupo amino del colorante por el Cl formado.	Acelera el rompimiento del enlace azo.	Liberación de aminas aromáticas
Radical Curcubiturilo	Se utiliza un polímero cíclico de glicolurilo y formaldehído que permite el proceso de adsorción del colorante.	Buena capacidad de adsorción para diversos colorantes.	Costos altos.
Destrucción electroquímica	Eliminación por tratamiento electroquímico.	Los productos de descomposición no son tóxicos.	Alto costo de electricidad
METODOS FISICOS			
Carbón activado	Es utilizado gracias a su gran superficie interna que posee, lo que lo hace un buen adsorbente y gracias a la naturaleza apolar retiene moléculas apolares.	Buena eliminación de una amplia variedad de colorantes	Muy caro

Nombre del método	Características	Ventajas	desventajas
Turba	Es un buen adsorbente gracias a su estructura.	Buen adsorbente debido a su estructura celular	Las áreas superficiales específicas para la adsorción son más bajas que el carbón activado.
Astillas de madera	Se utilizan para la adsorción de colorantes ácidos.	Buena capacidad de adsorción para colorantes ácidos.	Requiere largos tiempos de retención
Gel de silicona	Remoción de colorantes básicos por adsorción.	Eficaz para la eliminación de colorantes básicos.	Las reacciones secundarias impiden la aplicación comercial
Resinas de intercambio de iones	Se debe a la separación de moléculas cargadas que son retenidos en los intercambiadores que pueden ser iónicos y catiónicos.	Regeneración: sin pérdida del adsorbente	No es efectivo para todos los colorantes
Coagulación electrocinética.	Se adicionan sulfato ferroso y cloruro férrico para atrapar los colorantes.	económicamente viable	Alta producción de lodos

Fuente: Nigam, Banat, Singh, & Marchant, 1996; Robinson, McMullan, Marchant, & Nigam, 2001; F. Rodríguez & Molina, 2002; Sepúlveda, Contreras, & Palma, 2008).

Las reacciones que ocurren en estos procesos son en general complejas y de difícil análisis cinético debido a que el orden de reacción puede variar dependiendo de los compuestos orgánicos, la composición del efluente, la temperatura del sistema, etc. Por esta razón en la actualidad existe mucha actividad científica alrededor del estudio de los parámetros que afectan los PAOs como la temperatura, pH, diseño

del reactor, naturaleza y concentración del colorante y agentes oxidantes, entre otros²⁵.

Las principales ventajas que poseen los PAOs sobre los métodos convencionales para el tratamiento de efluentes son las siguientes:

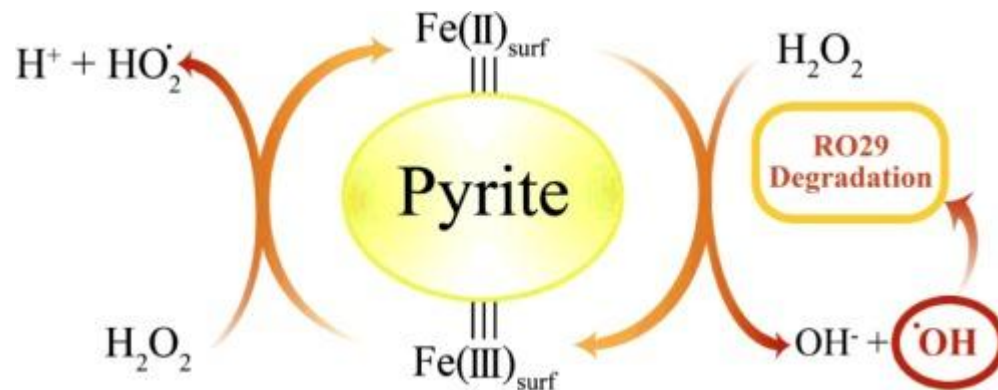
- Gracias a su carácter no-selectivo tiene la capacidad de actuar sobre matrices complejas de distintos contaminantes.
- Transforman y destruyen químicamente el contaminante hasta la mineralización.
- Permite la transformación de contaminantes refractarios que luego pueden ser tratados biológicamente.
- Producción de lodos muy bajas.

2.3.2 Proceso fenton. Este proceso, donde se producen radicales hidroxilo ($\text{HO}\cdot$) e hidroperoxilo ($\text{HO}_2\cdot$) utilizando peróxido de hidrógeno y sales de hierro como catalizador en un medio ácido, fue propuesto por H. J. H Fenton (1894) para la oxidación de ácido tartárico. En la reacción de Fenton el Fe^{2+} actúa como catalizador descomponiendo el H_2O_2 lo que resulta en la producción de radicales hidroxilo ($\text{HO}\cdot$) hasta que el Fe^{2+} se convierte totalmente a Fe^{+3} . Durante el proceso, los radicales libres formados pueden oxidar a la materia orgánica presente (RH) en la mezcla de reacción. En presencia de peróxido de hidrógeno adicional el Fe^{3+} puede reducirse a su estado inicial (Fe^{2+}) estableciendo un ciclo oxidativo tal y como se muestra en la figura 5.²⁶

²⁵ FORERO, J; et al. Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería. CT&F Ciencia, Tecnología y Futuro. 2005. 3,1,p 97-109.

²⁶ NEYENS, E. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. Journal of Hazardous Materials B98 (2003) 33–50.

Figura 5. Formación de radicales hidroxilos OH· en el proceso Fenton heterogéneo



Fuente: Khataeea, 2016

El proceso Fenton se puede llevar a cabo tanto en fase líquida (homogénea) como sólida empleando un catalizador (heterogénea); siendo el proceso homogéneo más eficiente y de cinética más rápida que el heterogéneo.²⁷ El proceso Fenton, en fase homogénea, es una alternativa económica y efectiva que puede utilizarse para tratar aguas contaminadas con compuestos aromáticos, alifáticos, clorados, fenoles, etc.²⁸ sin embargo el proceso homogéneo tiene desventajas asociadas a la producción de lixiviados de hierro y el aumento en el volumen del efluente como resultado de la adición de peróxido, ácido sulfúrico y otras sustancias a la mezcla de reacción lo que genera mayores costos asociados a procesos de disposición de estos residuos²⁹. Por esta razón existe gran interés en el desarrollo de PAOs en fase heterogénea en los cuales sea posible la recuperación de los reactivos y, como mínimo, que el volumen del efluente no varíe después del tratamiento. En el Fenton heterogéneo el óxido de hierro está soportado sobre una matriz sólida de alta área superficial y estabilidad química, que permite la recuperación y reutilización del

²⁷ RUSEVOVA, K. Nano-sized magnetic iron oxides as catalysts for heterogeneous Fenton-like reactions- Influence of Fe(II)/Fe(III) ratio on catalytic performance. *Journal of Hazardous Materials*, 2012. 241-242.

²⁸ DOUMIC, L; *et al.* Mineralization and efficiency in the homogeneous Fenton Orange G oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013. 142-143, 214-221.

²⁹ SINGH, L. Cu-impregnated zeolite Y as highly active and stable heterogeneous Fenton-like catalyst for degradation of Congo red dye. *Separation and Purification Technology*, 2016. 170, 321-336.

material. Como matrices sólidas se han utilizado diversos materiales como por ejemplo arcillas pilarizadas, celulosa, zeolitas, nanotubos de carbono, etc³⁰.

Los procesos de tinción en la industria textil son variables y dependen de muchos factores operacionales, cuando se aplican los PAOs a efluentes de estos procesos se ve afectada la eficacia y la velocidad del proceso de oxidación. Por esta razón es necesario estudiar los parámetros que influyen en la degradación de los contaminantes entre los cuales se encuentran: la temperatura y el pH. La primera afecta la reacción de manera directa, es decir, que a medida que aumenta, también lo hace la velocidad de reacción. En cuanto al pH, el proceso Fenton funciona en condiciones ácidas ($2 < \text{pH} < 5$). Por debajo de estos valores de pH se forma la especie $\text{Fe}(\text{OOH})^{2+}$ lo cual afecta negativamente la velocidad de producción de radicales HO^\cdot , mientras valores por encima de pH 5 causan precipitación del hierro en forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ lo cual detiene el ciclo de reacción. Adicionalmente, teniendo en cuenta que todo proceso depende de la composición del agua a tratar y del grado de oxidación que se desea alcanzar es necesario ajustar la relación $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ que afecta directamente la formación del radical hidroxilo.^{31 32 33 34}

2.4 CINÉTICA DE REACCIÓN

El conocimiento del mecanismo de reacción de un proceso, que implica el estudio de los pasos elementales de la reacción, es fundamental para controlarlo (Lin,

³⁰ KHATAEEA, A ; Heterogeneous Fenton process by natural pyrite for removal of a textile dye from water: Effect of parameters and intermediate identification. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2016. 58, 366–373.

³¹ BLANCO, J. Tesis. Degradación de un efluente textil real mediante procesos Fenton y Foto-Fenton. Máster Ingeniería Ambiental. Universidad Politécnica de Catalunya. 2009.

³² EL HADDAD, M; *et al.* Use of fenton reagent as advanced oxidative process for removing textile dyes from aqueous solutions. J. Mater. Environ. Sci, 5(3), 2014. 667–674.

³³ PAVAS, E; *et al.* Op. cit., p 80–101.

1995). Identificar por ejemplo el orden de reacción permite determinar las constantes de velocidad del proceso y conocer a su vez cuando se alcanza el equilibrio. Adicionalmente el estudio de variables que afectan la velocidad de una reacción (presión, temperatura, catalizadores, medio, etc) permite la elección apropiada de condiciones experimentales. Este proceso es empírico y se puede realizar por tres métodos diferentes, el método de integración, aislamiento y el de vida media³⁵.

El estudio de la velocidad de una reacción involucra la medición, en función del tiempo, de la variación en la concentración de reactivos a medida que se transforman en productos. ³⁶En el caso de una cinética simple se conoce que la velocidad de una reacción química depende de su constante de velocidad k y de las concentraciones de los reactivos. Por ejemplo, Para una reacción de segundo orden del tipo $A + B \rightarrow AB$ se tiene:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[AB]}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B]$$

la ecuación de velocidad es,

$$v = K \cdot [A] \cdot [B]$$

donde k es en $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$.

El orden de la reacción se establece a partir de resultados experimentales, por esta razón a veces es prácticamente imposible dilucidar las reacciones elementales involucradas. En muchos casos, resulta que el orden no es un número entero; o el

³⁵ LIN, K. Kinetics and Reaction Engineering. In The Engineering Handbook. Editor-in-chief. University of California. 2005. 78 p 1-11.

³⁶ ATKINS, P. Principios de química: los caminos del descubrimiento. Editorial Medica Panamericana, 2005. 13. p 483-523.

orden puede cambiar en el curso de la reacción; o puede ser diferente con respecto a diferentes reactivos; o con respecto a la concentración que varía en el tiempo. Los órdenes de reacción pueden ser cero (v no depende de los reactivos), uno (depende de la concentración de un solo reactivo), dos (depende de las concentraciones de dos reactivos) y de orden superior (depende de n reactivos).³⁷

Existe una relación simple entre la constante de velocidad y la energía de activación (figura 6) que está dada por la ecuación de Arrhenius, en donde se supone que las moléculas tienen que superar una barrera de energía antes de que puedan reaccionar.

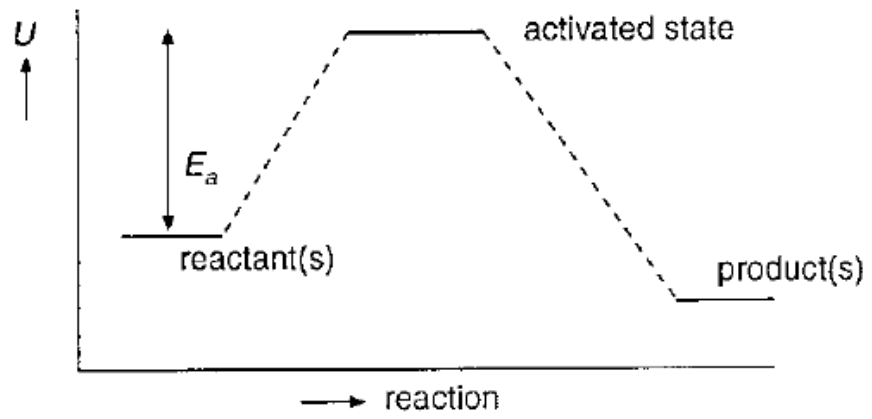
$$K=A^{(-E_a/RT)}$$

En esta ecuación A es el término pre exponencial o factor de frecuencia, E_a es la energía de activación (energía necesaria para transformar los reactivos en productos), R es la constante universal de los gases y T es la temperatura. La determinación experimental de los parámetros A y E_a puede hacerse midiendo la constante de velocidad k para una reacción a diferentes temperaturas, extrayendo la información de un gráfico experimental de $\ln K$ en función de $1/T$.³⁸

³⁷ ATKINS, P. Op. Cit. P 498-500.

³⁸ KALLIAT, Valsaraj. Elements of environmental engineering thermodynamics and kinetics, Third Edition. 2009. 5, p189–266.

Figura 6. Energía de activación (teoría de Arrhenius).



Fuente: (Walstra P 2003)

3. ANTECEDENTES

Los PAOs se han investigado extensivamente en el área ambiental debido a su gran capacidad de degradar compuestos refractarios. Por ejemplo, se ha reportado que un tratamiento combinado Fenton/adsorción aplicado a lixiviados puede tener eficiencia máxima de remoción después del proceso de adsorción de 98.9 % para DQO y 100 % para el color³⁹. El proceso de oxidación de Fenton se considera amigable con el ambiente ya que la generación productos contaminantes es pequeña en comparación a otros métodos de tratamiento. La eficiencia del procedimiento depende en gran medida de la naturaleza de las muestras a oxidar, del pH, relación $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ y temperatura. Estudios recientes señalan que los valores óptimos de pH dependen del tipo de tratamiento; por ejemplo, para el tratamiento de aguas residuales mediante procesos foto-Fenton y H_2O_2 / UV-Vis el pH óptimo es 5.0⁴⁰; en otros los valores pueden variar entre 6.5 y 2.0⁴¹. En el caso de remediación de suelos y aguas subterráneas la eficacia del proceso Fenton está limitada por la necesidad de acidificar el medio de reacción, en el caso de efluentes sólidos se usan ácidos húmicos, oxálico, o fosfórico para mantener el pH en un rango de 5-7.^{42 43}

Para la industrial textil es importante que los colorantes posean excelentes propiedades físicas y químicas que mejoren la calidad de los productos

³⁹ MÉNDEZ, R, *et al.* Determinación de la dosis óptima de reactivo fenton en un tratamiento de lixiviados por fenton-adsorción. *Rev. Int. Contam. Ambie.*, 2010. 26(3), 211–220

⁴⁰ RODRÍGUEZ, F. El carbón activado en procesos de descontaminación. *Catalizadores Para La Protección Ambiental*, 2002. 163–168

⁴¹ ELSHAFEI, G. *et al.* Degradation of nitrobenzene at near neutral pH using Fe^{2+} -glutamate complex as a homogeneous Fenton catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010. 99(1-2), 242–247.

⁴² GEORGI, A; *et al.* Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007. 72(1-2), 26–36.

⁴³ WANG, F; Effect of humic acid, oxalate and phosphate on Fenton-like oxidation of microcystin-LR by nanoscale zero-valent iron. *Separation and Purification Technology*, 2016. 170, 337–343.

dependiendo de la necesidad del cliente. Como se mencionó anteriormente, la mayoría de los colorantes sintéticos tienen estructuras altamente estables y resistentes a procesos de degradación natural, lo que los convierte en contaminantes persistentes en el medio ambiente. Estudios recientes han demostrado que el reactivo de Fenton es una buena alternativa para la degradación de colorantes, entre ellos el naranja G mediante procesos⁴⁴ y el verde malaquita (MG) con remoción del 93,83%⁴⁵. Por otra parte, en fase heterogénea, se ha investigado la degradación del rojo Congo con remociones de color de 95,34% y de mineralización de 79,52%.⁴⁶

Otro factor influyente en la degradación Fenton oxidativa es la relación $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$; en relación con este parámetro experimental la investigación se ha orientado hacia la utilización de medios sólidos para estabilizar los iones de hierro. Por ejemplo, se ha reportado el uso de grupos ferroceno inmovilizados sobre nanopartículas de aluminio-silicato y nanotubos de carbono de pared múltiple⁴⁷ y el uso de nanopartículas con nanoláminas de óxido de grafeno bidimensional; estas últimas se consideran una forma muy prometedora de mejorar la adsorción y el rendimiento catalítico del óxido de hierro.⁴⁸

Por otra parte, en la Universidad Industrial de Santander los grupos de investigación GIFTEX (Grupo de investigación en fisicoquímica teórica y experimental) y CEIAM (Centro de estudios e investigaciones ambientales) han desarrollado diversos

⁴⁴ DOUMIC, L *et al.* Mineralization and efficiency in the homogeneous Fenton Orange G oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013. 142-143, 214–221.

⁴⁵ ELHALIL, A; *et al.* Factorial experimental design for the optimization of catalytic degradation of malachite green dye in aqueous solution by Fenton process. *Water Resources and Industry*, 2016. 15, 41–48.

⁴⁶ SINGH, L. Cu-impregnated zeolite Y as highly active and stable heterogeneous Fenton-like catalyst for degradation of Congo red dye. *Separation and Purification Technology*, 2016. 170, 321–336.

⁴⁷ ARSHADI, M. Degradation of methyl orange by heterogeneous Fenton-like oxidation on a nano-organometallic compound in the presence of multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Research and Design*, 2016, 112, 113–121

⁴⁸ YU, L; *et al.* Degradation of phenol using Fe_3O_4 -GO nanocomposite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Separation and Purification Technology*, 2016. 171, 80–87.

bionanocompositos con base en fibras de fique y nanopartículas de óxidos de hierro⁴⁹, oro⁵⁰, cinc⁵¹, óxidos de manganeso⁵², cobre y plata⁵³, con aplicación en la degradación de compuestos fenólicos, azufrados y colorantes. Contando actualmente con una patente aprobada por superintendencia de industria y comercio de Colombia otorgada a la investigación realizada por Martha Chacón “MATERIAL BIONANOCOMPOSITO ÚTIL EN LA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EN MATRICES LÍQUIDAS Y MÉTODO PARA SU SÍNTESIS” Clasificación IPC: A08J 3/00. No 12-146361-00017-0000”⁵⁴.

⁴⁹ RAVELO, E. Síntesis y caracterización de bionanocompositos con base en fibras de fique y óxido de hierro (Fe₃O₄), y evaluación de su actividad en la degradación de colorantes. Pregrado. Tesis. Universidad Industrial de Santander. 2013.

⁵⁰ CASTELLANOS, L. Síntesis in situ y caracterización de nanopartículas de óxidos de manganeso en fibras de fique y su aplicación en el tratamiento de agua contaminada con colorantes. Pregrado. Tesis. Universidad Industrial de Santander. 2011.

⁵¹ CARRILLO, V. Síntesis in-situ y caracterización de bionanocompositos de óxido de zinc sobre fibras de fique y su aplicación en la degradación de contaminantes en aguas. Pregrado. Tesis. Universidad Industrial de Santander. 2014.

⁵² CHACÓN, M. Síntesis in-situ y caracterización de nanopartícula de óxidos de manganeso en fibras de fique y su aplicación en el tratamiento de agua contaminada con colorantes. Pregrado. Tesis. Universidad Industrial de Santander. 2011.

⁵³ OVALLE, S. Síntesis verde de nanopartículas de plata y óxido de cobre sobre fibras de fique. Pregrado. Tesis. Universidad Industrial de Santander. 2012

⁵⁴ CHACÓN, M. Op. cit.

4. METODOLOGÍA

El trabajo de investigación consta de tres partes metodológicas importantes: en la primera se realizaron pruebas preliminares para determinar el intervalo de trabajo de las variables que intervienen en el proceso de degradación del colorante negro de azufre (*sulfur black*). En la segunda se establecieron los valores óptimos para la degradación del negro de azufre mediante un diseño experimental de 2^3 . Finalmente, se determinó la cinética de degradación utilizando los valores obtenidos del diseño experimental.

Como variables de respuesta para todos los experimentos se consideraron el color aparente y la DQO. Infortunadamente, no se pudo utilizar una medida espectroscópica directa como variable de respuesta debido a que el negro de azufre no posee una banda definida de absorción en el espectro UV porque, como se mencionó anteriormente, la composición de este colorante corresponde a una mezcla compleja de compuestos azufrados.

4.1 MATERIALES Y REACTIVOS

El colorante negro de azufre (C.I. solubilised sulphur black 1, 53186) con una concentración de 40%, 60% agua y excipientes; fue suministrado por la empresa M.I. Ingeniería de Proyectos ubicada en Bucaramanga, Santander. Las muestras de agua residual textil fueron suministradas por la compañía Fabricato, ubicada en Bello, Antioquia. El peróxido de hidrogeno 30% (H_2O_2), el ácido sulfúrico al 95-97 % (H_2SO_4), ácido acético glacial 100% (CH_3COOH), hidróxido de sodio ($NaOH$), dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$), sulfato de mercurio ($HgSO_4$), sulfato de plata (Ag_2SO_4), fueron adquiridos de Merck (Darmstadt, Germany).

4.2 PREPARACIÓN DEL BIONANOCOMPOSITO DE FIBRA/ Fe₃O₄:

El bionanocompuesto de fibra/ Fe₃O₄ se obtiene mediante el método de coprecipitación usando soluciones de Fe³⁺/Fe²⁺. Asistido por ultrasonido que reduce el contenido de lignina, carbonatos, clorofila, saponinas y residuos de material vegetal bajo condiciones básicas. Esta fibra fueron caracterizadas y cuantificadas mediante espectroscopia de ultravioleta visible de reflectancia difusa (UV-Vis RD), espectroscopia infrarroja (IR-FT), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica y fluorescencia de rayos X (FRX), presentando un contenido de hierro de 0,85 y 1,29%, y en menor concentración elementos, como calcio, silicio, azufre, aluminio, cloro y vanadio como se muestra en la tabla 4.⁵⁵

Tabla 4. Análisis elemental del bionanocomposito fique/Fe₃O₄ por FRX.

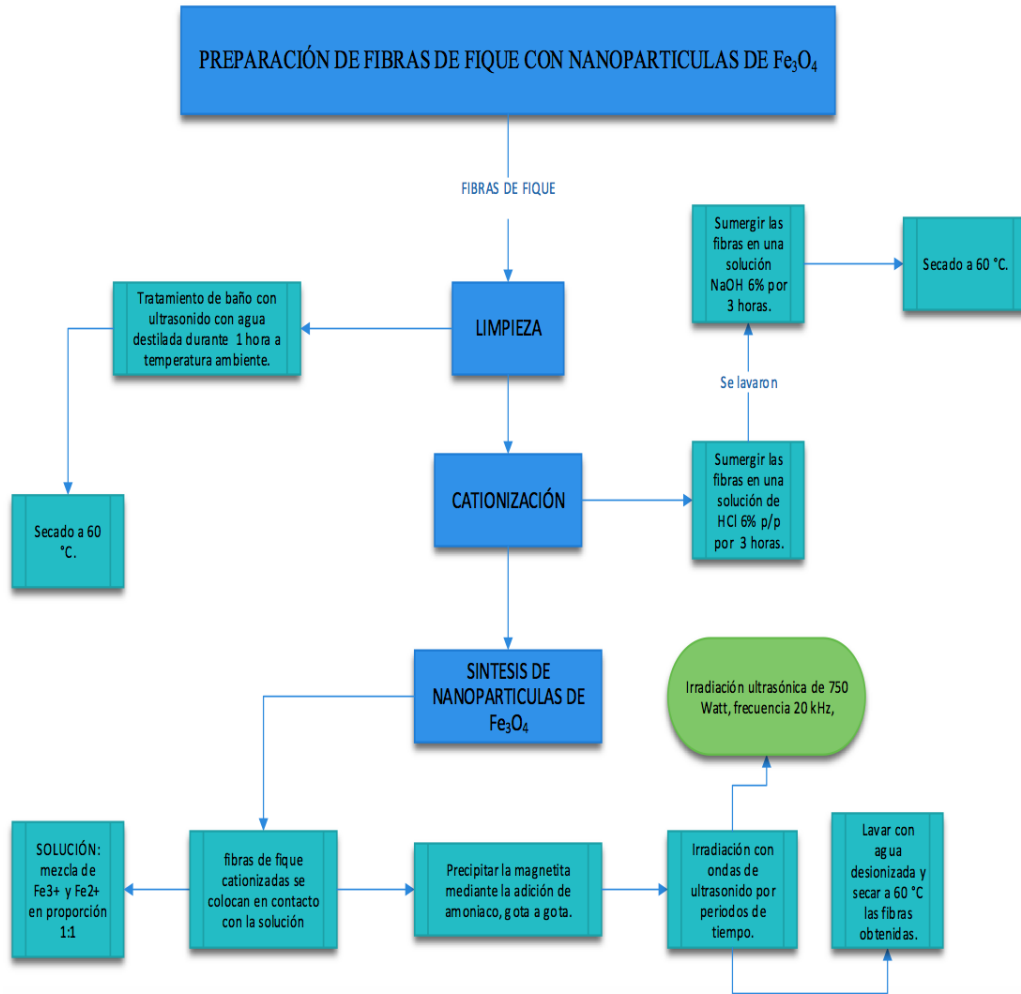
Elemento	Ensayo E4 concentración	Ensayo E8 concentración
Matriz	99,10 %	98,70 %
Fe	0,85%	1,29 %
Cl	43 ppm	61 ppm
Ca	82 ppm	38 ppm
Si	39 ppm	34 ppm
S	27 ppm	29 ppm
Al	26 ppm	24 ppm
V	8 ppm	8 ppm
Zn	2 ppm	2 ppm

Fuente: Tomada de tesis (Ravelo, 2013)

Las muestras de bionanocomposito de fibra de fique con nanopartículas de Fe₃O₄ utilizados en este proyecto fueron suministradas por el grupo de investigación GIFTEX. El procedimiento de preparación del material se observa en la Figura 7.

⁵⁵ RAVELO, E. Op. cit.

Figura 7. Procedimiento de obtención del bionanocomposito (fique/Fe₃O₄)



Fuente: Ravelo, 2013)

4.3 PROCESO DE DEGRADACIÓN MEDIANTE EL BIONANOCOMPOSITO DE FIBRA/Fe₃O₄:

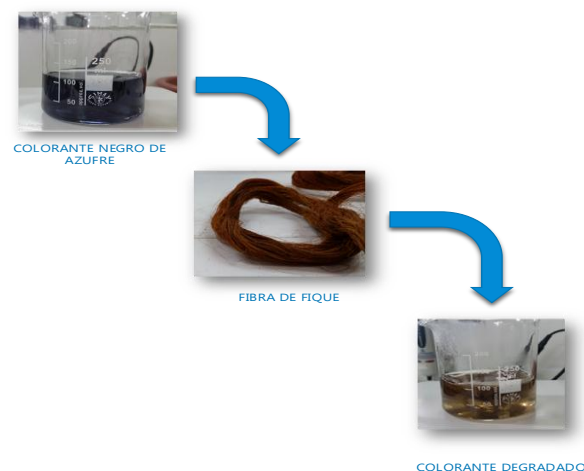
El proceso de degradación ocurre cuando soluciones de la muestra problema, en este caso negro de azufre, se ponen en contacto con el compuesto de Fique/Fe₃O₄ en presencia de peróxido de hidrógeno bajo condiciones de agitación y calentamiento. Durante este proceso ocurre la oxidación de las moléculas del

colorante, que eventualmente se transforman en especies menos complejas y tóxicas que pueden ser fácilmente degradadas en el medio ambiente.

A continuación se describe la metodología desarrollada previamente por el grupo de investigación para realizar el proceso de degradación de colorantes modelo⁵⁶ :

- Se prepara una solución de 20ppm del colorante en estudio (negro de azufre) en un balon aforado de 100 mL.
- El pH de la solución se ajusta a 3,5.
- Esta solución se calienta y se añade el compuesto de Figue/ Fe_3O_4 .
- Se agrega una solución de 0.2 mL de peróxido de hidrógeno al 30%.
- La mezcla de reacción se mantiene bajo agitación constante durante cierto tiempo, tal y como se observa en la Figura 8. Una vez ocurre la reacción se observa un cambio de color en la solución problema, que pasa de negro a translúcido (Figura8).

Figura 8. Transformación del negro de azufre después del tratamiento con las fibras de fique.



⁵⁶ RAVELO, E. Op. cit.

4.4 PRUEBAS PRELIMINARES.

En esta etapa se determinaron los valores de trabajo de parámetros experimentales a utilizar para el diseño experimental. Según el procedimiento establecido previamente para la degradación, las condiciones del experimento son: cantidad de fibra de fique (2g), temperatura (T ambiente), concentración de colorante (20 ppm), volumen de peróxido de hidrógeno al 30 % (0,2mL) y pH 3,5 ajustado con ácido acético glacial. Durante las pruebas preliminares se dejaron fijas todas las variables excepto la temperatura y la cantidad de H₂O₂; el efecto de la variación de estos dos parámetros sobre la degradación del negro de azufre se investigó utilizando los valores reportados en la tabla 5. **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**

Tabla 5. Concentraciones usadas en las pruebas preliminares.

<i>Concentración de H₂O₂ (mL)</i>	0,2	0,5	1,0
<i>Temperatura °C</i>	40	50	60

Para evaluar la variable de respuesta, en este caso color aparente, durante la reacción se tomaron tres alicuotas de 5 mL cada una en intervalos de tiempo de 15, 30 y 60 minutos respectivamente.

Se llevaron a cabo ensayos adicionales con el fin de determinar el tipo de ácido a emplear en el proceso, comparando el ácido acético empleado en la metodología del grupo de investigación ⁵⁷ y el ácido sulfúrico, tomando como variable de respuesta el color/DQO.

⁵⁷ RAVELO, E. Op. cit.

4.5 ESTUDIO DE LAS VARIABLES EXPERIMENTALES QUE INFLUYEN EN LA DEGRADACIÓN DE NEGRO DE AZUFRE USANDO EL BIONANOCOMPOSITO DE FIBRA DE FIQUE/Fe₃O₄ (DISEÑO EXPERIMENTAL 2³).

En esta etapa, se investigó el efecto de diferentes factores experimentales sobre la degradación de soluciones de negro de azufre. Las variables de respuesta fueron, una vez más, el color y el DQO. En esta etapa del proceso se usó la herramienta estadística STATGRAPHICS CENTURION XVI.I para realizar un diseño experimental 2³ en el que se consideraron los siguientes factores: A= cantidad de fibra (gramos), B= pH, C=cantidad de peróxido de hidrógeno (H₂O₂ al 30%).

Los factores escogidos A, B, C y su dominio experimental se muestran en la tabla 6, en donde se usa un signo positivo (+) para el factor que está en el nivel alto, un signo negativo (-) para el que está en el nivel bajo y cero (0) para indicar un punto medio. Estos factores se combinaron para analizar los 3 efectos principales (A, B, y C), las interacciones de dos factores (AB, AC, BC) y la interacción de los tres factores (ABC).

Tabla 6. Factores escogidos y dominio experimental.

Factores	Dominio Experimental		
	Nivel (-)	Nivel (0)	Nivel (+)
<i>A= cantidad de fibra (g)</i>	1	1,5	2
<i>B= pH</i>	2	4	6
<i>C=cantidad de peróxido de hidrogeno (mL H₂O₂ al 30%)</i>	0,1	0,3	0,5

Para conocer el efecto de un factor es suficiente con hacerlo variar entre los valores del dominio; para un diseño experimental de 2³ se consideraron tres factores, tres

dominios experimentales y triplicados de todos los experimentos para un total de 27 pruebas. La Tabla 6 muestra todas las combinaciones contempladas.

Tabla 7. Matriz de experimentos de un diseño factorial completo 2³.

Experimentos	Bloque	Matriz de Experimentos			Plan de Experimentación		
		Fibra	pH	Peróxido de hidrógeno	Fibra	pH	Peróxido de hidrógeno
1	1	0	0	0	1,5	4	0,3
2	1	+	-	-	2	2	0,1
3	1	-	+	+	1	6	0,5
4	1	-	-	+	1	2	0,5
5	1	-	-	-	1	2	0,1
6	1	+	-	+	2	2	0,5
7	1	+	+	+	2	6	0,5
8	1	+	+	-	2	6	0,1
9	1	-	+	-	1	6	0,1
10	2	0	0	0	1,5	4	0,3
11	2	+	-	-	2	2	0,1
12	2	-	+	+	1	6	0,5
13	2	-	-	+	1	2	0,5
14	2	-	-	-	1	2	0,1
15	2	+	-	+	2	2	0,5
16	2	+	+	+	2	6	0,5
17	2	+	+	-	2	6	0,1
18	2	-	+	-	1	6	0,1
19	3	0	0	0	1,5	4	0,3
20	3	+	-	-	2	2	0,1
21	3	-	+	+	1	6	0,5
22	3	-	-	+	1	2	0,5
23	3	-	-	-	1	2	0,1
24	3	+	-	+	2	2	0,5
25	3	+	+	+	2	6	0,5
26	3	+	+	-	2	6	0,1
27	3	-	+	-	1	6	0,1

4.6 CINÉTICA DE DECOLORACIÓN DE UNA SOLUCIÓN ESTÁNDAR DE NEGRO DE AZUFRE Y DE UNA MUESTRA DE AGUA RESIDUAL DE UNA EMPRESA TEXTIL (FABRICATO) UTILIZANDO EL BIONANOCOMPOSITO DE FIQUE Y NANOPARTÍCULAS DE Fe₃O₄:

Para las cinéticas de decoloración de una solución estándar de negro de azufre se utilizó una solución (100 mL) de negro de azufre (100 ppm) en un vaso precipitado de 250 mL a una temperatura de 50 °C. Las condiciones correspondientes a pH, cantidad de fibra y cantidad de peróxido de hidrógeno para esta etapa se tomaron de los valores determinados en el diseño experimental de la sección anterior. El procedimiento para la degradación del colorante fue similar al establecido en la sección 4.3. El seguimiento de la reacción se realizó midiendo los parámetros de color y DQO tomando alícuotas de 5 mL en intervalos de un minuto hasta llegar al minuto 10, después en intervalos de 10 minutos hasta finalizar al minuto 30. Este procedimiento también se utilizó para la muestra de la empresa Fabricato.

4.7 PORCENTAJE DE DECOLORACIÓN:

Los datos obtenidos en el procedimiento anterior permiten determinar el porcentaje de remoción del colorante durante la reacción, mediante la ecuación:

$$\text{Decoloración (\%)} = \frac{C_{\text{inicial}} - C_{\text{final}}}{C_{\text{inicial}}} * 100$$

Donde

C_{inicial}= concentración de color inicial.

C_{final}= concentración de color final.

4.8 PARÁMETROS DE CALIDAD DEL AGUA

4.8.1 DQO (Demanda Química de Oxígeno, Norma 5220 D): La demanda química de oxígeno mide la cantidad de oxígeno disuelto necesario para oxidar la materia orgánica presente en una muestra de agua residual.

4.8.1.1 Reactivos Solución digestora de rango alto: A un volumen aproximado de 500 mL de agua destilada se adicionan 10,216 g de $K_2Cr_2O_7$ previamente secado a 150 °C durante dos horas, se agregan 167 mL de H_2SO_4 y 33 g de $HgSO_4$ concentrado, aforar a 1000 mL con agua destilada.

Solución digestora de rango bajo: a un volumen aproximado de 500 mL de agua destilada se adicionan 1,02 g de $K_2Cr_2O_7$ previamente secado a 150 °C durante dos horas, se agregan 167 mL de H_2SO_4 y 33 g de $HgSO_4$ concentrado, aforar a 1000 mL con agua destilada.

Solución ácida: se adicionan Ag_2SO_4 a H_2SO_4 concentrado en una proporción de 5,5 g de $Ag_2SO_4/g H_2SO_4$; la mezcla se deja reaccionar por 1 o 2 días hasta disolución completa de la sal antes de aforar a 1000 mL. (Pesar 10,12g de Ag_2SO_4 y llevar a 1000 mL con H_2SO_4).

4.8.1.2 Medición del DQO. A un tubo de digestión (HACH) se añaden 2,5 mL de las muestras obtenidas en los ensayos de degradación del negro de azufre; 1,5 ml de la solución digestora (de rango alto o bajo) y 3,5 ml de la solución ácida. Los recipientes se sellan y agitan para homogeneizar la muestra, posteriormente se colocan en el termoreactor (HACH) a 150 °C por 2 horas. Una vez cumplido este periodo se retiran los tubos del termoreactor, se dejan termalizar a temperatura ambiente y se hace la lectura (a 600 nm para rango alto) en el espectrofotómetro

(Spectronic 601). Según norma 5220 D Reflujo cerrado método colorimétrico del Standard Methods 5220 D edición 22 de 2012.

4.8.2. Color aparente: El método se basa en la medición de la transmisión de la luz producida a través de una muestra de agua, la cual se compara con un patron (agua destilada), cuya transmitancia es de 100%, siguiendo la ley de Lambert-Beer con el espectrofotómetro DR/2000 (figura 9). La medición se realiza midiendo la absorbancia (455 nm) de alícuotas de las soluciones obtenidas en los ensayos de degradación del negro de azufre. El método está ajustado para producir datos de absorbancia en términos de una escala correspondiente a unidades de 1mg/l de platino en la forma de cloroplatino (UPC), adoptada como referencia internacional de color en vertimientos industriales.

Figura 9. Espectrofotómetro DR/2000.

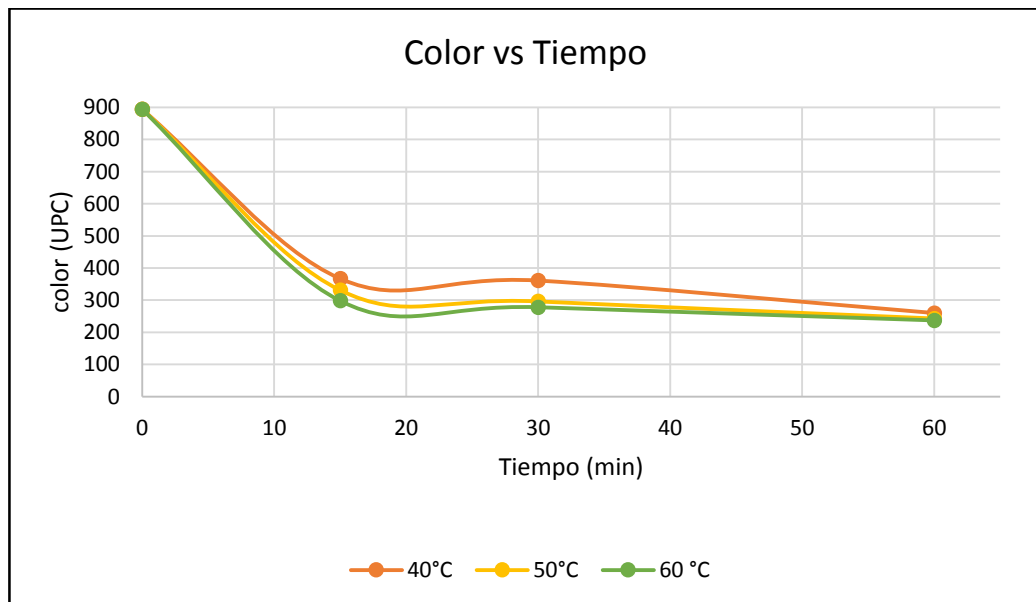


5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 PRUEBAS PRELIMINARES:

Con el fin de determinar las variables que afectan el proceso de degradación del negro de azufre con el bionanocomposito de fique y magnetita, se llevaron a cabo pruebas exploratorias para determinar los intervalos de trabajo que se utilizarían en el diseño experimental. Inicialmente, se evaluó el efecto de la temperatura en la reacción, que se varió entre 40, 50 y 60°C, mientras se mantuvieron constantes la cantidad de fibra, la concentración del colorante, el volumen de H₂O₂ y el pH de la reacción. Durante el transcurso de la reacción (15, 30 y 60 min) se tomaron tres alícuotas de 25 ml a las que se midió el color. En la Figura 10 se observa la disminución del color en la solución de negro de azufre a medida que transcurre la reacción .

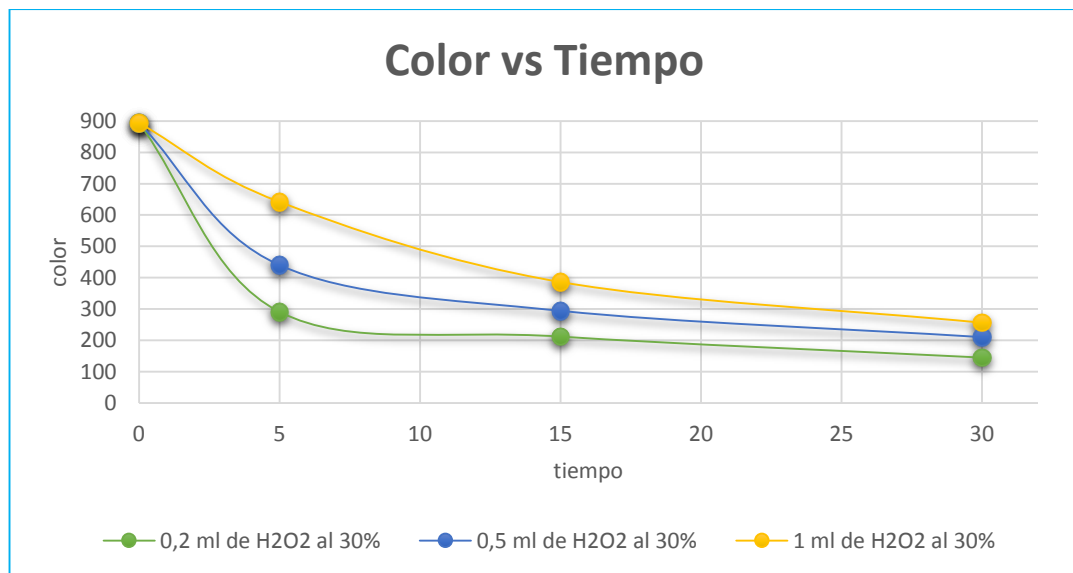
Figura 10. Gráfica de la influencia de la temperatura sobre la eliminación de color, manteniendo constante todos los demás parámetros experimentales .



En la Figura 10 se observa que la disminución de color es rápida durante los primeros 15 minutos de reacción, de 900 a 300 UPC, después de los cuales se estabiliza el valor entre 240 y 260 UPC independientemente de la temperatura. Aunque los mayores valores de remoción de color se observan a temperatura de 60° C, esta temperatura no se consideró como óptima debido a que se observó un desprendimiento del nanomaterial de la superficie de composito. Por esta razón se seleccionó una temperatura de 50°C como condición fija para evaluar los demás parámetros de la reacción, con esta temperatura se asegura eliminación del color y además se aumenta la vida útil del bionanocomposito (Fique/ Fe₃O₄)⁵⁸.

Tomando como valor fijo la temperatura de 50°C junto con las otras variables establecidas en la metodología, se prosiguió a analizar la influencia del peróxido de hidrógeno en la reacción; los resultados de estos experimentos se observan en la Figura 11.

Figura 11. Gráfica de la influencia del H₂O₂ sobre la eliminación de color, manteniendo constantes todos los demás parámetros experimentales

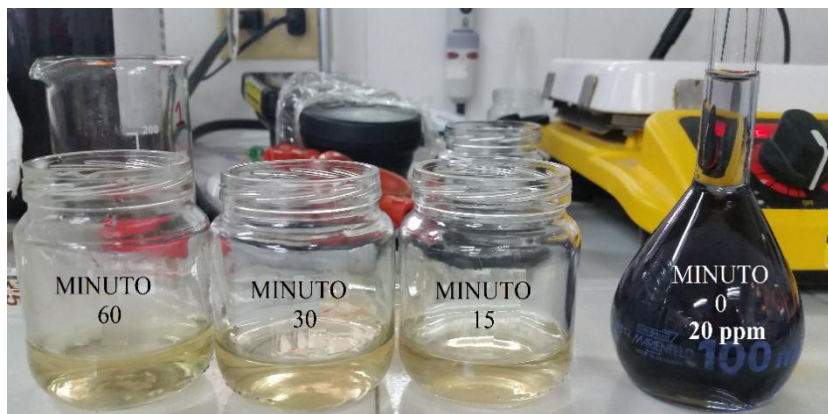


⁵⁸ BLANCO, J. Op. cit.

En la figura 11 se observó que la disminución de color es rápida durante los primeros 15 minutos de reacción, después de los cuales el color no cambia significativamente. Sin embargo es evidente que menores cantidades de H_2O_2 producen mayor eliminación de color en la muestra del colorante, es decir al usar 0,2 mL de H_2O_2 al 30%, el color varía de 894 a 291 UPC después de cinco minutos de reacción, mientras que al usar 1 mL de H_2O_2 al 30%, el color varía de 894 a 642 UPC. Considerando la relación inversa entre color y cantidad de H_2O_2 , éste se seleccionó como una variable del diseño experimental 2^3 .

Adicionalmente, el tiempo de reacción se determinó mediante una comparación visual, buscando que la solución estándar del negro de azufre llegara a ser transparente, como se muestra en la figura 12 aproximadamente el cambio se observó en un rango de 15 minutos de reacción.

Figura 12. Degradación del negro de azufre a una temperatura de 50°C.



5.1.1 Influencia del tipo de ácido en la degradación del negro de azufre. Según el procedimiento establecido previamente por el grupo de investigación la solución se lleva a pH ácido usando ácido acético, sin embargo comúnmente la reacción

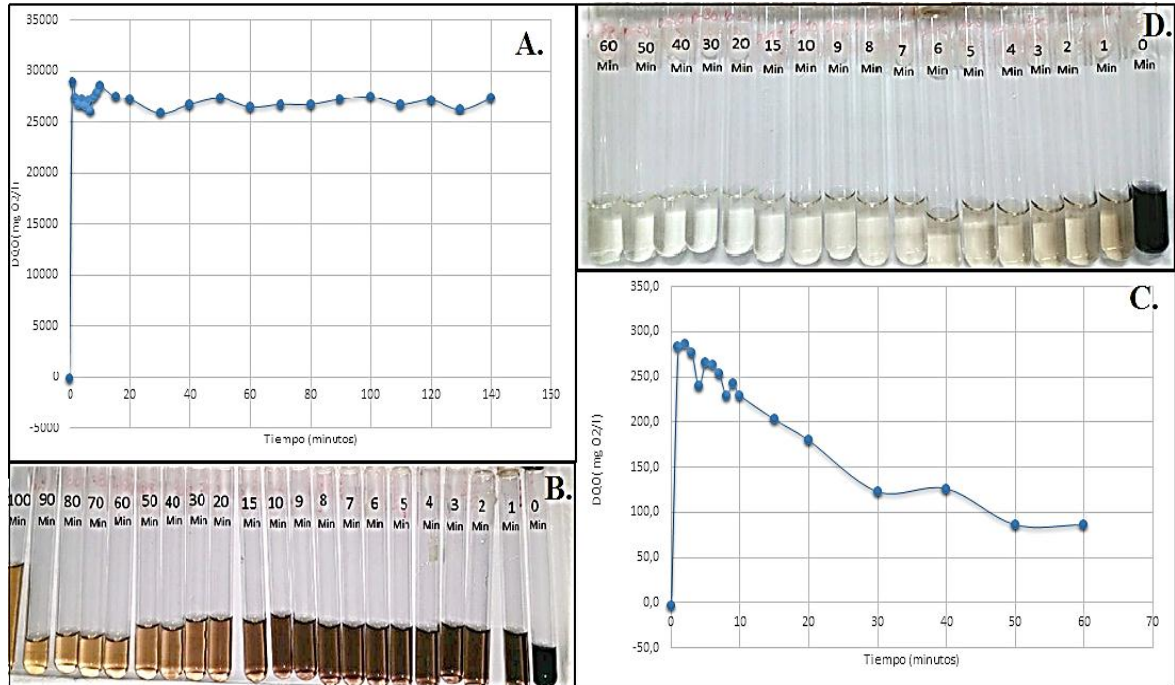
Fenton se realiza con ácido sulfúrico. Consecuentemente se realizaron dos experimentos para analizar si el tipo de ácido también influye en la degradación⁵⁹.

Se preparó una solución de 100 ppm de colorante negro de azufre (C.I solubilised Sulphur Black 1 cod.53186) en agua desionizada; a esta solución se ajustó el pH a 2 adicionando ácido acético. A la muestra de colorante acidificado se añadió 1 gramo del biocomposito Fique/Fe₃O₄ y 0,5 ml de peróxido de hidrógeno al 30%, la solución se mantuvo a una temperatura de 50°C y en constante agitación. Este procedimiento se repitió para los analitos con ácido sulfúrico y muestras reales de la empresa Fabricato (Bello, Antioquia), de estas muestras se tomaron 3 mL para hacer la medición de DQO en intervalos de 1 minuto, los resultado obtenidos se muestran en la figura 13.

En la Figuras 13 parte A y C se puede observar que la muestra antes de iniciar la reacción tiene un valor de DQO igual a cero, indicando que el analito no puede ser oxidado en las condiciones dadas. Al minuto 1 se observa que el valor para la muestra con ácido acético aumenta casi a 30000 (mg O₂/L) y para el ácido sulfúrico (290 mg O₂/L), observándose una gran diferencia entre ellas, tanto en la medición de DQO como de coloración con tonalidades que van de negro a marrón (Figura 13, B) para el ácido acético y tonalidades cristalinas (figura 13, D) para el ácido sulfúrico.

⁵⁹ EL HADDAD, M;*et al.* Use of fenton reagent as advanced oxidative process for removing textile dyes from aqueous solutions. J. Mater. Environ. Sci, 5(3), 2014. 667–674.

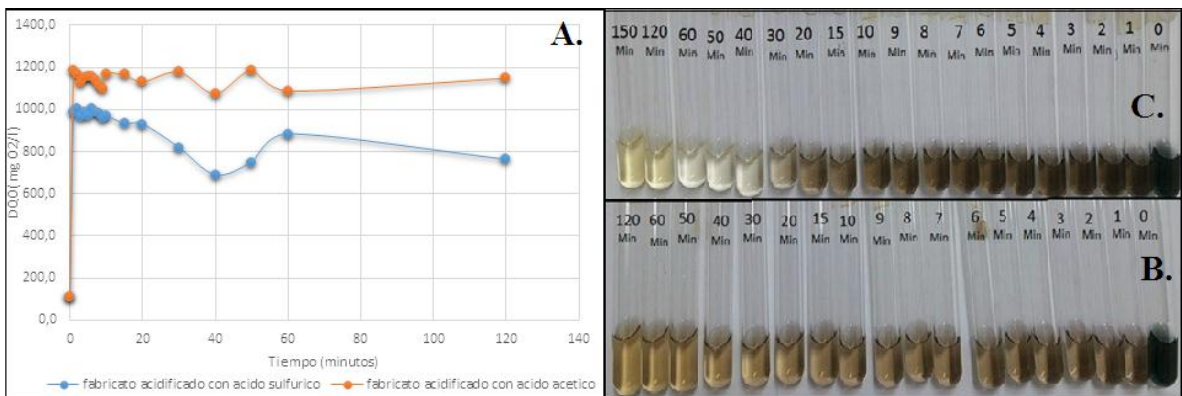
Figura 13. Influencia del tipo de ácido en la degradación del negro de azufre evaluadas bajo parámetros de DQO y color. Pruebas bajo condiciones de ácido acético (Parte A-DQO, B-color), bajo condiciones de ácido sulfúrico (C-DQO, D-color).



Según el Ministerio de ambiente y desarrollo de Colombia el valor máximo permitido en vertimientos industriales es de 400 mg O₂/L, por tal motivo el uso del ácido sulfúrico resulta la más adecuada para procesos de descontaminación de efluentes. Sin embargo, las mediciones de DQO presentan muchas limitaciones, entre ellas está, la generación de precipitados con iones cloruro, bromuro y yoduro, que se oxidan parcialmente. El peróxido de hidrógeno en solución ácida forma sales con el Cr(III) consumiendo la cantidad de K₂Cr₂O₇ disponible y el ácido acético es un compuesto difícilmente degradable durante la oxidación debido a la baja

reactividad de los radicales hidroxilo conllevando a una sobreestimación de la DQO.^{60 61}

Figura 14. Influencia del tipo de ácido en la degradación de una solución de efluente real de industria textil. A), variación de DQO respecto al tiempo (azul, ácido sulfúrico y naranja, ácido acético). B). cambio de coloración usando ácido acético y C). Cambio de coloración usando ácido sulfúrico.



Al analizar una muestra real de una industrial textil, se puede observar en la figura 14 A, como varía el DQO, mostrando valores más grandes al emplear ácido acético (máximo de 1200 mg O₂/L) que al usar ácido sulfúrico (máximo a 1000 mg O₂/L), comprobando que el ácido acético proporciona más interferencias en las medidas de DQO y una menor decoloración del analito, conllevando a fluctuación en los valores de la DQO en el tiempo de reacción, por tal motivo se determinó suprimir este análisis para el estudio del diseño experimental 2³, dejando como variable de respuesta el parámetro de color.

⁶⁰ CROMPTON, T. Analysis of seawater. A guide for the analytical and environmental chemist. Springer. Anglesey, Gwynedd, United Kingdom. 2006. 493-497.

⁶¹ KOS, L; *et al.* Effect of acetic acid on pollutant decomposition in textile wastewater treated by the Fenton method. Environment Protection Engineering. 2012. 38, 29-39.

5.2. ESTUDIO DE LAS VARIABLES EXPERIMENTALES QUE INFLUYEN EN LA DEGRADACIÓN DE NEGRO DE AZUFRE USANDO EL BIONANOCOMPOSITO DE FIBRA DE FIQUE/Fe₃O₄ (DISEÑO XPERIMENTAL 2³).

Después de realizar los experimentos bajo las condiciones especificadas en la matriz del diseño factorial de experimentos 2³ se obtuvieron los resultados reportados en la tabla 8. La matriz de experimentos contenía 27 ensayos aleatorios, incluyendo tres replicas, lo que permitió el cálculo del error experimental para determinar si las diferencias observadas son estadísticamente significativas . El análisis de los resultados experimentales, en este caso la variable de respuesta usada fue el color debido a la gran variabilidad de los resultados de DQO, permitió calcular el polinomio que representa la variación de color dependiendo de las condiciones de las variables independientes. Este polinomio se observa en Ecuación 1:

$$\text{color} = 574,768 - 33,1404*A + 1,84031*B - 356,521*C + 41,3338*A*B - 151,946*A*C + 101,041*B*C. \quad (\text{Ec.1}).$$

Donde:

A=cantidad de fibra (gramos)

B= pH.

C=cantidad de peróxido de hidrógeno H₂O₂ al 30% (mL).

Para evitar confusiones en la determinación del grado de influencia de cada una de los factores a la hora de calcular cada uno de los coeficientes del polinomio fue necesario que los rangos de todas las variables estuvieran normalizados.

Tabla 8. Diseño experimental 2³ con su respectivo valor de respuesta.

Experimentos	Bloque	Matriz de Experimentos			Valor de Respuesta
		<i>Fibra</i>	<i>pH</i>	<i>Peróxido de hidrógeno</i>	<i>Color (UPC)</i>
1	1	0	0	0	671,66
2	1	+	-	-	651,66
3	1	-	+	+	855
4	1	-	-	+	516
5	1	-	-	-	581,66
6	1	+	-	+	451,66
7	1	+	+	+	1050
8	1	+	+	-	1005
9	1	-	+	-	845
10	2	0	0	0	657,5
11	2	+	-	-	670
12	2	-	+	+	820
13	2	-	-	+	510
14	2	-	-	-	580
15	2	+	-	+	415
16	2	+	+	+	1009
17	2	+	+	-	997,5
18	2	-	+	-	850
19	3	0	0	0	656,66
20	3	+	-	-	677
21	3	-	+	+	818,33
22	3	-	-	+	502
23	3	-	-	-	575
24	3	+	-	+	423
25	3	+	+	+	1010
26	3	+	+	-	972,5
27	3	-	+	-	840

Tabla 9. Análisis de varianza del modelo estadístico Ec.1 con un 95% de confianza.

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: Fibra	45008,6	1	45008,6	24,29	0,0001
B: pH	851022,	1	851022,	459,35	0,0000
C: peróxido de hidrogeno	31199,8	1	31199,8	16,84	0,0007
AB	41003,5	1	41003,5	22,13	0,0002
AC	5541,01	1	5541,01	2,99	0,1008
BC	39203,4	1	39203,4	21,16	0,0002
Bloques	1434,12	2	717,061	0,39	0,6846
Error total	33348,0	18	1852,67		
Total (corr.)	1,04776E6	26			

La tabla 9 muestra la variabilidad del color en piezas separadas para cada uno de los efectos, indicando mediante el valor-P que las fuentes de variación significativas son: La fibra, pH, peróxido de hidrógeno, la combinación de factores fibra-pH y peróxido de hidrogeno-pH. Estos 5 efectos tienen un valor-P menor que 0,05, indicando que son significativamente diferentes con un nivel de confianza del 95,0%.

El diagrama de Pareto (figura 15) muestra la magnitud del efecto del pH, la fibra/ Fe_3O_4 y el H_2O_2 en relación con el color. A partir de esta figura se puede afirmar que la variable que más afecta el color es el pH cuyo efecto es positivo, es decir, a un valor alto de pH mayor es el color. El peróxido de hidrógeno también es una variable significativa que al aumentar la cantidad (mL) en la reacción de decoloración disminuye el valor del color, es decir, representa un efecto negativo. También se evidencia dos efectos significativos producto de la combinación de dos variables: la fibra con el pH cuyo efecto es incrementar el color, aunque con menor resultado que el del peróxido de hidrógeno y el pH que también son un factor positivo.

Figura 15. Diagrama de Pareto para el color.

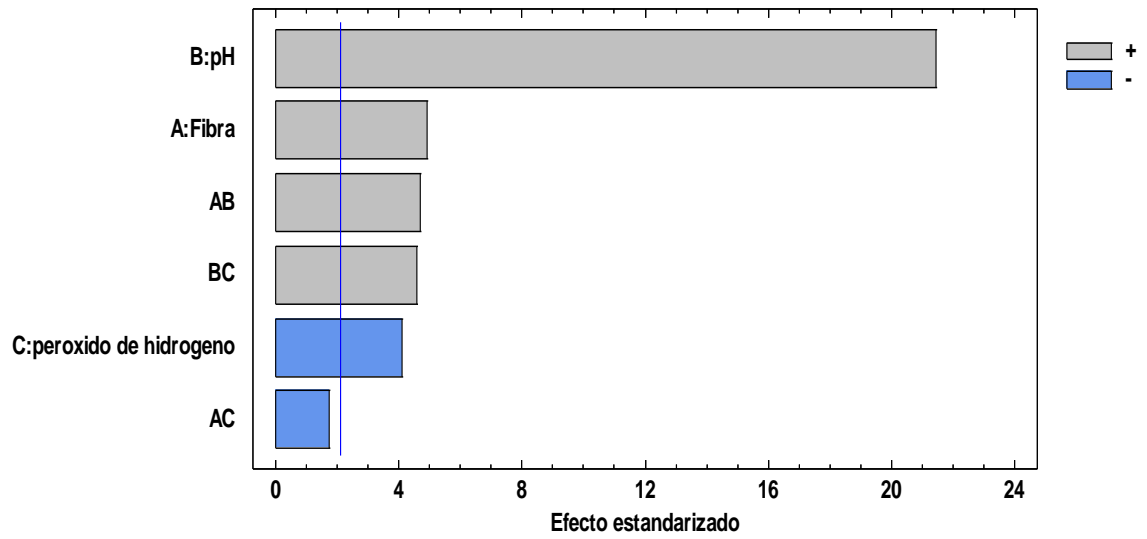


Figura 16. Gráfica de efectos principales para color.

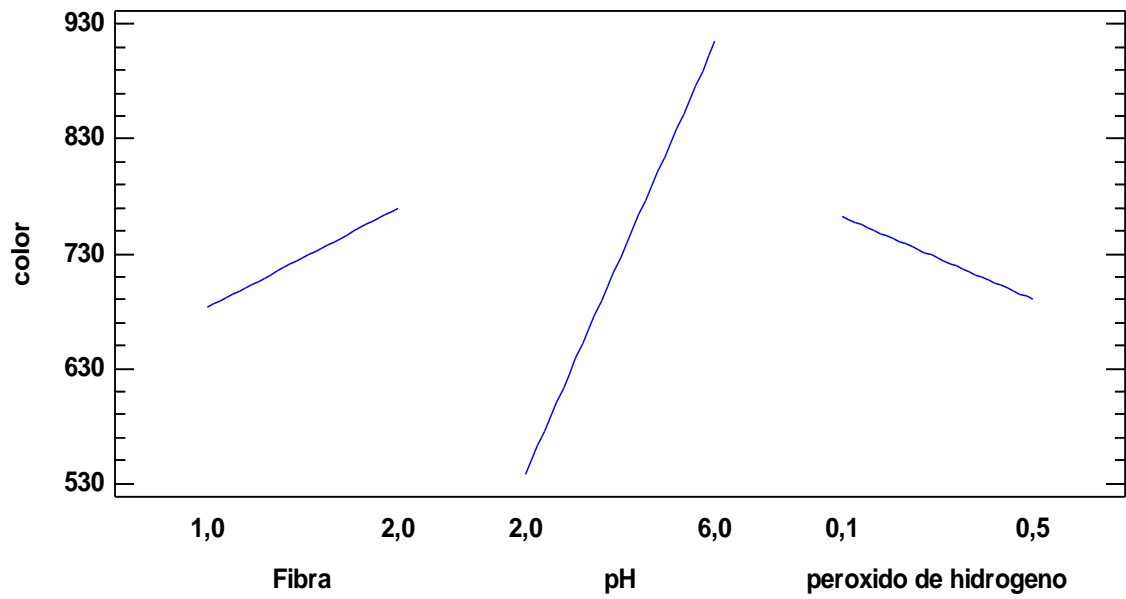
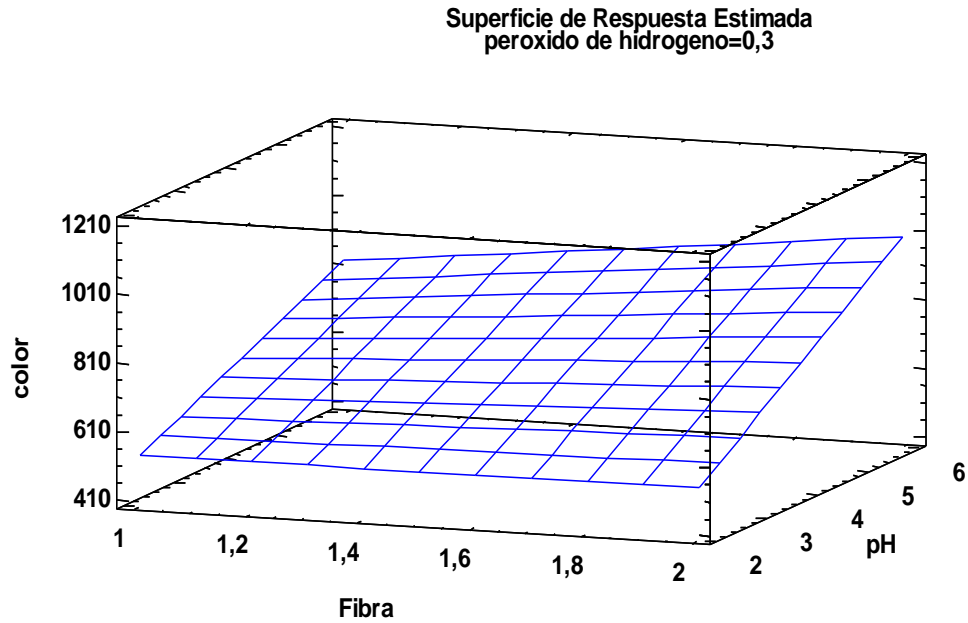


Figura 17. Diagrama de superficie de respuesta



Al igual que el diagrama de Pareto, la gráfica de efectos principales (figura 16) ilustra la variación de los efectos A, B y C y su influencia, de manera positiva (pendiente positiva) o negativa (pendiente negativa) en la reacción. Se observa claramente que el pH es la variable con mayor influencia (positiva) en el proceso de degradación, seguido por la cantidad de fibra. Adicionalmente también se observa que la cantidad de peróxido tiene una influencia negativa en el proceso. Por otra parte, el gráfico de superficie de respuesta mostrado en la figura 17, muestra la relación del color entre los dos efectos que son la fibra y el pH, dejando fijo el valor del peróxido de hidrogeno en 0,3 mL. A partir del análisis de esta gráfica se puede decir que al disminuir el pH y aumentar la cantidad de fibra en la reacción, desde 6 a 2 unidades y 1 a 2 g, respectivamente, se produce una disminución en el color.

Tabla 10. Coeficientes estadísticos para el modelo de la ecuación de color.

R ² (%)	R ² Ajustado (%)
96,8172	95,4026

De acuerdo con el análisis anterior es posible afirmar que el modelo de predicción del color en función a las tres variables escogidas es significativo en términos estadísticos. Esto se comprueba por el alto grado de correlación determinado, que indica que el modelo explica un 96,8172% de la variabilidad en color (tabla 10). Finalmente, se determinaron las condiciones experimentales óptimas a las que se obtiene un mínimo en la variable de respuesta, en este caso 448,337 UPC, usando el software STATGRAPHICS Centurion XVI.I. Este valor de color se logra bajo las condiciones que se reportan en la Tabla 14.

Tabla 11. Valores óptimos para la decoloración del negro de azufre mediante el uso del bionanocomposito de fibra/Fe₃O₄.

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
Fibra/ Fe ₃ O ₄ (g)	1,0	2,0	2,0
pH	2,0	6,0	2,0
H ₂ O ₂ al 30% (mL)	0,1	0,5	0,5

5.3. CINÉTICAS DE DECOLORACIÓN DEL NEGRO DE AZUFRE:

Después de obtener las condiciones óptimas de operación mediante el diseño experimental 2³, se realizó el estudio cinético del proceso de decoloración del negro de azufre utilizando el bionanocomposito Fique/Fe₃O₄. La metodología experimental corresponde a la aplicada anteriormente, en la cual se hace un seguimiento a la decoloración de una solución de negro de azufre (100 mL, 100 ppm) ajustada a pH

2.0 con ácido sulfúrico, en presencia de 2.0 g de bionanocomposito Figue/Fe₃O₄ y 0.5 mL de H₂O₂ (30%).

Figura 18. Cinética de decoloración del negro de azufre usando los valores óptimos determinados en el diseño experimental 2³.

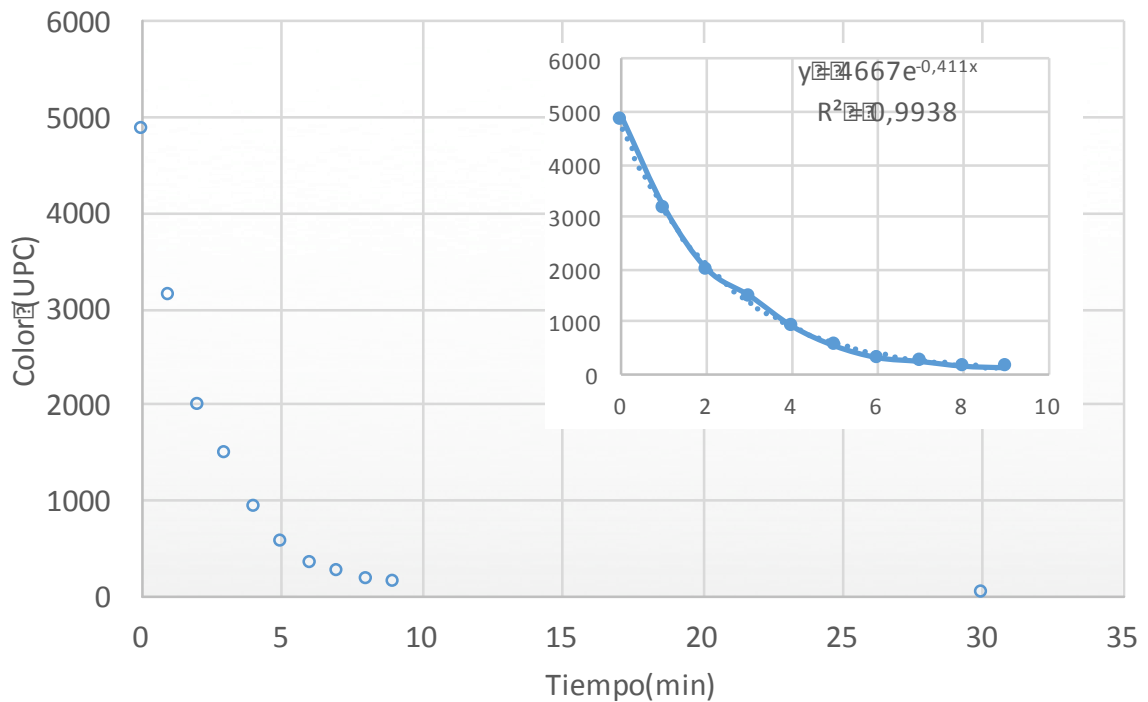
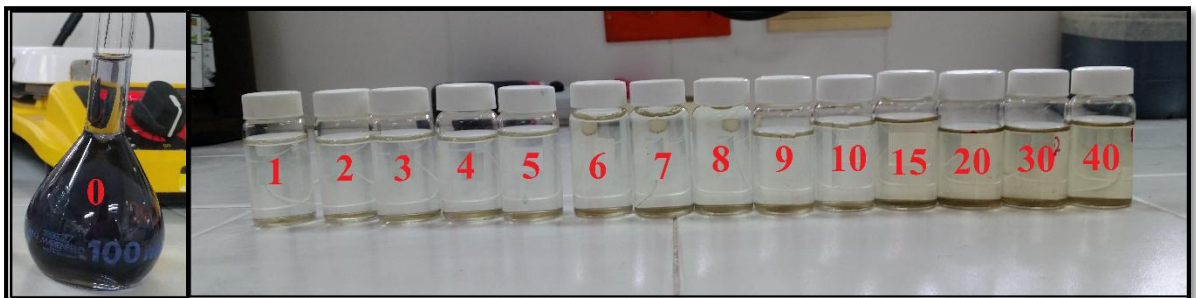
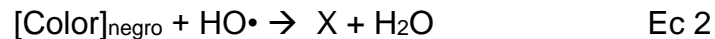


Figura 19. Cambio de coloración del negro de azufre de la cinética de decoloración. Antes de iniciar la reacción(izquierda), durante el transcurso de la degradación .



En la Figura 18 se muestra la cinética de decoloración de una solución de negro de azufre. En la figura se aprecia un comportamiento exponencial, con una correlación de 0,9938, lo que demuestra un buen ajuste al modelo. A partir de estos datos se puede determinar el orden y la constante de velocidad (k) de la reacción, asumiendo por supuesto que el mecanismo de reacción es descrito por las Ecuaciones 2 y 3. Conocer exactamente todas las reacciones que ocurren en el modelo es prácticamente imposible si se considera que el colorante negro de azufre es una mezcla compleja de compuestos. Sin embargo, estudios realizados anteriormente, llevan a suponer que la reacción entre los radicales $\cdot\text{OH}$ y la materia orgánica en la muestra (moléculas del colorante) sigue una cinética de reacción de primer orden durante los 10 primeros minutos, después de los cuales (10-30 minutos) se estabiliza (permanece constante). Esta reacción es descrita por la ecuación 2 (Ec 2).



Por otra parte, es muy difícil hacer un seguimiento cinético experimental para el sistema de Figue/ Fe_3O_4 y H_2O_2 debido a la dificultad en la medición de la variación de estos parámetros experimentales. Por esta razón es posible hacer una aproximación a una reacción de primer orden, en donde un reactivo está en exceso. De acuerdo con las leyes de la velocidad cinética para una reacción de orden uno, se tiene que:

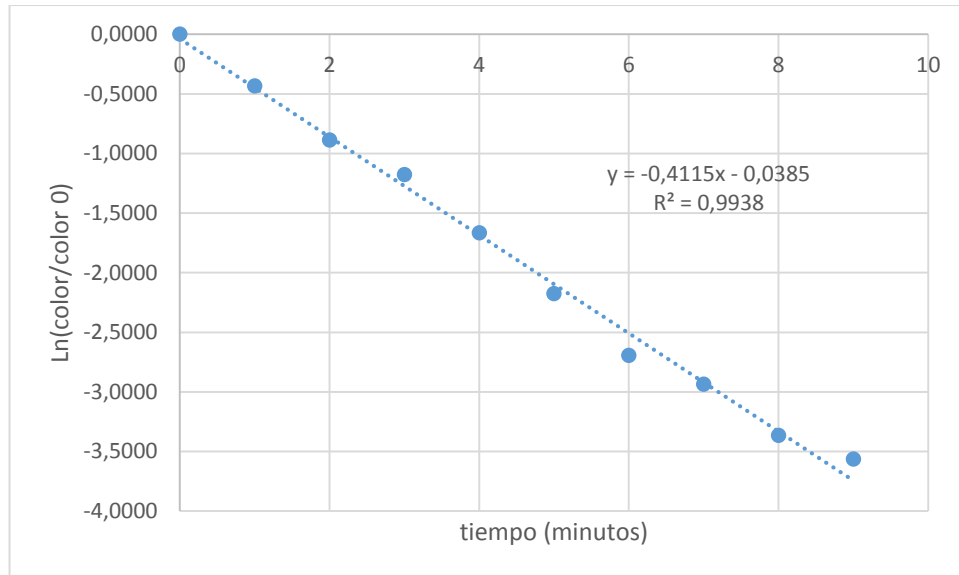
$$\frac{-d[\text{Color}]}{dt} = k[\text{color}] \quad \text{Ec 3}$$

Dado que para un $t=0$, $[\text{color}]=[\text{color}]_0$, integrando se obtiene:

$$\text{Ln} \frac{[\text{color}]}{[\text{color}]_0} = -kt \quad \text{Ec 5}$$

En la Figura 20 se representan los datos experimentales ajustados a la forma de la Ecuación 5. Claramente la reacción de degradación sigue una cinética de primer orden con una correlación alta, R^2 : 0,9938, y con una constante de velocidad k de $0,4115 \text{ min}^{-1}$.

Figura 20. Reacción de primer orden para el negro de azufre.



Para la muestra del efluente industrial se realizó el mismo procedimiento, pero con una duración de la reacción de 80 minutos, la variación del color en función del tiempo se observa en las figuras 21 y 22, teniendo un comportamiento de orden uno, con una buena correlación de 0,9627.

Figura 21. Cinética de decoloración de una muestra de fabricato usando los valores óptimos.

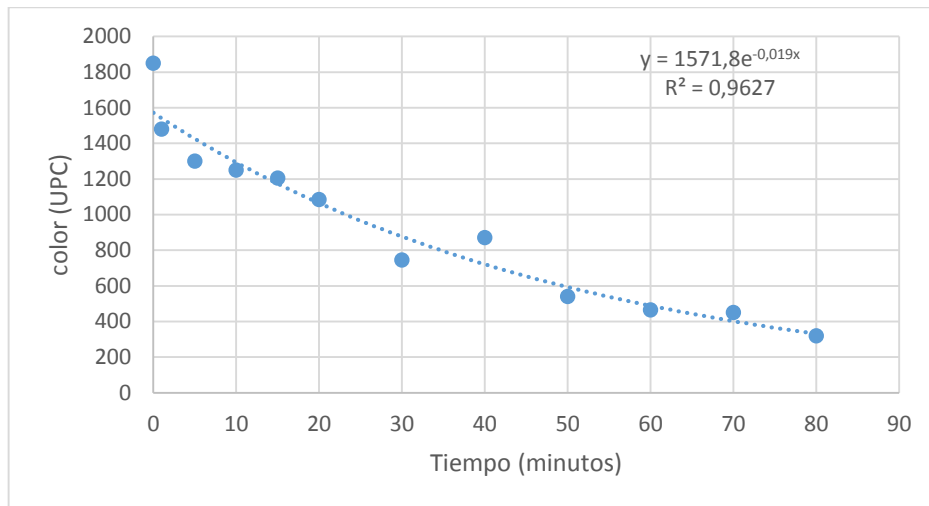


Figura 22. Cambio de coloración una muestra de fabricato usando los valores óptimos a un pH $\approx 2,51$.

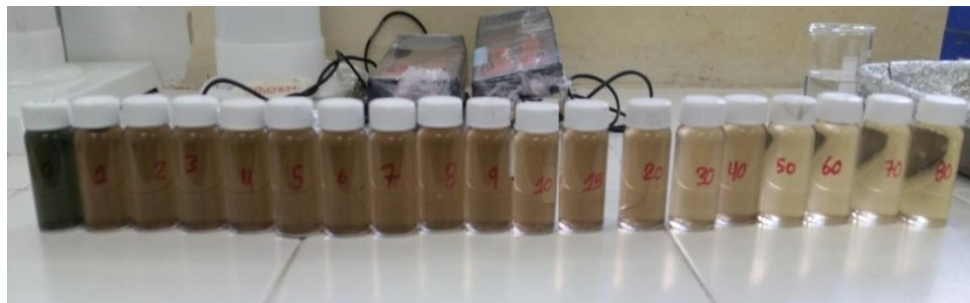
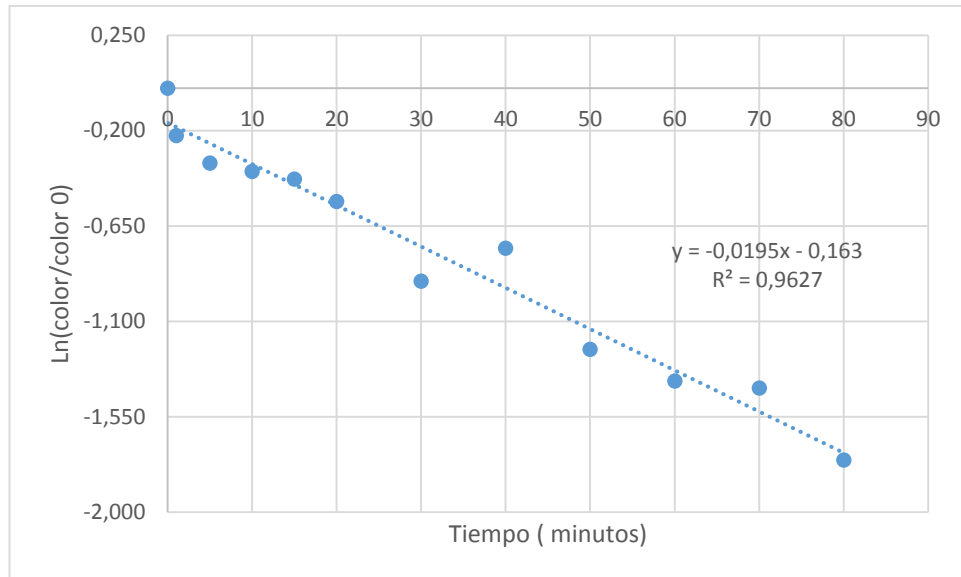


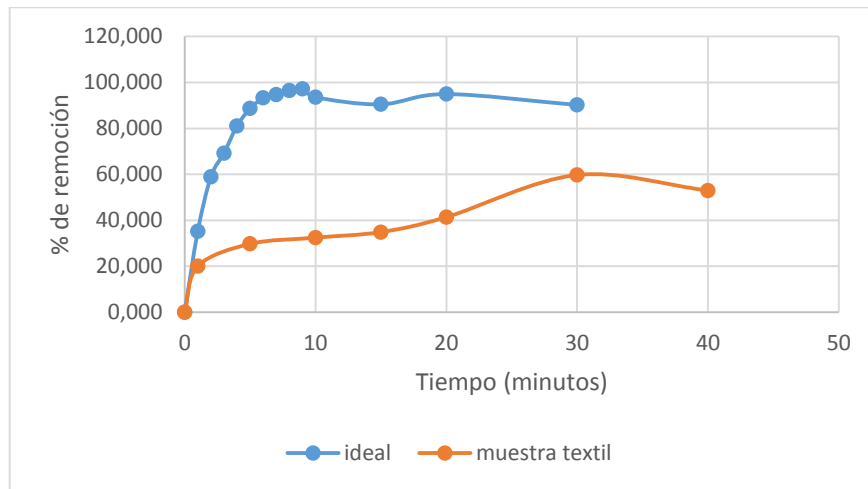
Figura 23. Reacción de primer orden en las muestras de fabricato.



5.4. PORCENTAJE DE DECOLORACIÓN

Tomando los datos de color en el estudio cinético tanto para la muestra ideal como la textil, se realizó una comparación entre el valor inicial de la concentración de color y los valores tomados a través del tiempo de reacción, obteniendo las graficas correspondiente para cada proceso (figura 23). Se observa que el mayor porcentaje de remoción de la muestra ideal ocurre a los 9 minutos con un porcentaje del 97,165, en cambio en la muestra textil el máximo porcentaje es a los 80 minutos con un valor del 82,703. Esto cambios pueden ser apreciables en las figuras 19 y 22, notándose una transformación de coloración más drástico en la ideal que la textil, debido a que existe una relación directamente proporcional entre el pH y la concentración de la decoloración, que la muestra real posee una mayor cantidad de materia que se necesita para decolorar.

Figura 23. Gráfico del porcentaje de remoción de color en función del tiempo de la cinética de decoloración del negro de azufre y la muestra textil(fabricato).



6. CONCLUSIONES

Apartir del análisis del diseño experimental de 2^3 y con un alto grado de correlación (96,817%), se encontró que los valores adecuados para minimizar la cantidad de color del negro de azufre, manteniendo la temperatura a 50°C , son: el $\text{pH}=2$, $[\text{Fe}_3\text{O}_4]=2$ g y $\text{H}_2\text{O}_2=0,5$ mL.

Se demostró el efecto positivo del pH y el efecto negativo al H_2O_2 sobre la reacción de decoloración del negro de azufre, ya que a menor pH y mayor concentración de H_2O_2 disminuye el color aparente en la decoloración del negro de azufre.

Mediante los valores óptimos determinados del estudio estadístico realizado al negro de azufre, se calculó de manera empírica la constante de velocidad siendo $K=0,4115 \text{ min}^{-1}$. Sin embargo, como la estructura del colorante no está definida aun, el estudio de la cinética química de la reacción se ve limitada.

Se logró obtener un máximo porcentaje de decoloración del 97,165 % al minuto 1 de la muestra ideal y un porcentaje del 82,703% para una muestra textil (fabricato), resultando así una técnica viable a la hora de tratamientos químicos para eliminar compuestos xenobióticos de los efluentes.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADINEW, B. Textile effluent treatment and decolorization techniques-A review. En:Chemistry:Bulgarian Journal of Science Education. 2012, vol 21, no 3,. p 434–456. Disponible en https://www.researchgate.net/publication/284800836_Textile_effluent_treatment_and_decolorization_techniques_-_A_review
2. AKTIVA.Fabricación de productos químicos en colombia 2013. En línea Recuperado de http://aktiva.com.co/app/webroot/blog/Estudios%20sectoriales/2013/productos_quimicos_2013.pdf
3. ALVES DE LIMA , C. *et al.* Direct cathodic reduction of Leuco Sulfur Black 1 and Sulfur Black 1. En : Journal of Applied Electrochemistry, 1998, 28(11), 1243–1250. Disponible en : DOI: 10.1023/A:1003408126216. ISSN1572-8838
4. ARSHADI, M; *et al.*Degradation of methyl orange by heterogeneous Fenton-like oxidation on a nano-organometallic compound in the presence of multi-walled carbon nanotubes. En: Chemical Engineering Research and Design. 23-Junio-2016, vol 112,. p 113–121.Disponible en <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.05.028>.
5. ATKINS,P; y JONES, L.. Principios de química: los caminos del descubrimiento.4 ed. Estados Unidos : Editorial Medica Panamericana, 2005. vol 13, 483-523.
6. BECHTOLD, T; TURCANU, A; y SCHROTT, W. Pilot-scale electrolyser for the cathodic reduction of oxidised C.I. Sulphur Black 1. En: Dyes and Pigments. 2008, vol. 77 no. 3,. p 502–509. Disponible en <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.07.019>.

7. BLACKBURN, R; y HARVEY, A. Green chemistry methods in sulfur dyeing: Application of various reducing D-sugars and analysis of the importance of optimum redox potential. En: Environ. Sci. Technol., 2004, vol. 38 no. 14,. p. 4034–4039. Disponible en <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15298216>.
8. BLANCO, J. Degradación de un efluente textil real mediante procesos Fenton y Foto-Fenton . Tesis de Magister en Ingeniería Ambiental. Universidad Politecnica de catalunya. 2009
9. BROADBENT, A. Basic principles of textile coloration. Society of Dyers and Colourists. Inglaterra: Thanet Press Ltd, Kent 2001. Vol. 1. Disponible en : http://nomish.yolasite.com/resources/Basic_Principles_of_Textile_Coloration.pdf . ISBN 0 901956 76 7
10. CARRILLO, Vanesa. Síntesis in-situ y caracterización de bionanocompositos de óxido de zinc sobre fibras de fique y su aplicación en la degradación de contaminantes en aguas.Tesis de grado en Química. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. 2014.
11. CASTELLANOS, L. Síntesis in situ y caracterizacion de nanoparticulas de oxidos de manganeso en fibras de fique y su aplicacion en el tratamiento de agua contaminada con colorantes. Tesis de grado en Química. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. 2011
12. CHACÓN, Martha. Síntesis in-situ y caracterización de nanopartícula de óxidos de manganeso en fibras de fique y su aplicación en el tratamiento de agua contaminada con colorantes. Tesis de grado en Química. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. 2011

13. CHAKRABORTY, J. Wastewater problem in textile industry. Fundamentals and practices in colouration of textiles. 2 ed. New Delhi. Woodhead Publishing India Pvt Ltd .2010. Vol. 2 p. 12-21 Disponible en: DOI: 10.1201/b18243-37.

14. CHEQUER, F; *et al.* Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact. En: In Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing .Brazil. Dr. Melih Gunay (Ed.), InTech, 2013. p 151–176. DOI: 10.5772/53659. Disponible en : [https://www.intechopen.com /books/eco-friendly-textile-dyeing-and-finishing/textile-dyes-dyeing-process-and-environmental-](https://www.intechopen.com/books/eco-friendly-textile-dyeing-and-finishing/textile-dyes-dyeing-process-and-environmental-).

15. CHHONKAR, P; *et al.* Impact of industrial effluents on soil health and agriculture - Indian experience: Part II-Tannery and Textile Industrial Effluents. India.JSIR Ed, 2000. Vol. 59 no. 5,. P. 350–361.Disponible en: [http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/26583/1/JSIR%2059\(6\)%20446-454.pdf](http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/26583/1/JSIR%2059(6)%20446-454.pdf).

16. CLARK, M. Fundamental principles of dyeing. In Handbook of textile and industrial dyeing. M. Clark (ed) .Woodhead Publishing Series in Textiles. 2011. Vol. 1 p. 1-27. Disponible en: https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpHTIDVPP1/viewerType:toc/root_slug:handbook-textile-industrial.

17. COLOMBIA. MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE. Resolución 0631. (17, Marzo,2015). Por la cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones.2015.p. 1-62.

18. CGR. La calidad de agua para consumo humano en Colombia. Estado de los Recursos Naturales y del Ambiente 2008. p. 175–255. Disponible en: <https://www.minsalud.gov.co/sites/rid/Lists/BibliotecaDigital/RIDE/VS/PP/SA/informe-inca-2014.pdf>

19. CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*. En: Elsevier. 2006. Vol. 97 no. 9, p. 1061-1085. Disponible en: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15993052>.
20. CROMPTON, T. Analysis of seawater. A guide for the analytical and environmental chemist. En: Springer. Anglesey, Gwynedd, United Kingdom. 2006. p. 493-497. Disponible en: <http://es.slideshare.net/newfutureforus/analysis-of-seawater-a-guide-for-the-analytical-and-environmental-chemist-tr-crompton>.
21. DÖNBAK, L; *et al.* A biomonitoring study on the workers from textile dyeing plants. En: Russian Journal of Genetics, Turkuía. 2006. Vol.42 no.6, p. 613–618. Disponible en: <http://link.springer.com/article/10.1134/S1022795406060044>.
22. DOUMIC, L; *et al.* Mineralization and efficiency in the homogeneous Fenton Orange G oxidation. En: Elsevier. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013. p. 142-143, 214–221. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.04.054>.
23. EL HADDAD, *et al.* Use of fenton reagent as advanced oxidative process for removing textile dyes from aqueous solutions. En: *Environ. Sci. J. Mater.* 2014., vol. 5 no. 3, p. 667–674. Disponible en: http://www.jmaterenvironsci.com/Document/vol5/vol5_N3/82-JMES-594-2014-EIHaddad.pdf.
24. ELHALIL, A; *et al.* Factorial experimental design for the optimization of catalytic degradation of malachite green dye in aqueous solution by Fenton process. En: Elsevier. *Water Resources and Industry*, 2016. Vol. 15, p. 41–48. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212371716300671>

25. ELSHAFEI, *et al.* Degradation of nitrobenzene at near neutral pH using Fe²⁺-glutamate complex as a homogeneous Fenton catalyst. En: Elsevier. Applied Catalysis B: Environmental, Egipto. 2010. Vol. 99 no. 1-2,. p. 242–247. doi:10.1016/j.apcatb.2010.06.026
26. FORERO, J; *et al.* Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refineríaCT&F Ciencia, Tecnología y Futuro [en línea] 2005, 3 (diciembre). Disponible en:<<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=46530107>> ISSN 0122-5383.
27. GEORGI, A; *et al.* Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range. En: Elsevier. Applied Catalysis B: Environmental. 2007. Vol. 72 no. 1-2,. p. 26–36. ISSN 0926-3373
28. HAN, R; *et al.* Treating sulfur black dye wastewater with quaternized poly (phthalazinone ether sulfone ketone) nanofiltration membranes. En: Elsevier. Separation and Purification Technology. China. 2009. Vol. 67 no. 1,. p. 26–30. Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586609000665>.
29. JONES, W; y REID, E. The composition and possible constitution of several sulfur dyes. En: Journal of the American Chemical Society, Noviembre 1932. Vol. 54,.p. 4393–4402. DOI: 10.1021/ja01350a040.
30. JAIME, F;PÉREZ, D; y OROZCO, M. Evaluation Of Colorantes Of Vegetal Origin And Its Application In The Tinctured Of Natural Fiber. Facultad de Ciencias Agropecuarias.Cauca. Agosto 2007. Vol. 5 no. 2,. p. 90–102. Disponible en: <http://revistabiotecnologia.unicauca.edu.co/revista/index.php/biotecnología/arti cle /viewFile/62/48>.

31. KALLIAT, Valsaraj. Elements of environmental engineering thermodynamics and kinetics, Third Edition. CRC Press Taylor & Francis Group. 2009 .5, p189–266. DOI: 10.1201/b15834-6
32. KHATAEEA, A ; GHOLAMIA, P; y SHEYDAEIB M.. Heterogeneous Fenton process by natural pyrite for removal of a textile dye from water: Effect of parameters and intermediate identification. En: Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.Taiwan. 2016. Vol. 58,. p. 366–373. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107015002850>.
33. KOS , Lech; *et al.* Effect of acetic acid on pollutant decomposition in textile wastewater treated by the fenton method. Environment Protection Engineering. 2012. Vol. 38,.p. 29-39. DOI: 10.5277/epe120203.
34. LEGICOMEX. Inteligencia de Mercados-Textiles y confecciones en Colombia. 5-Septiembre-2012. P. 3–37. [en línea]. Disponible en: <http://www.legiscomex.com/BancoMedios/Documentos%20PDF/documento-completo-estudio-de-mercado-sector-textil-confecciones-colombia-2012-actualizado-le-gisocmex.pdf>
35. LIN, K. Kinetics and Reaction Engineering. In The Engineering Handbook. Editor-in-chief.University of california. 2005. 78. P 1-11.
36. LÓPEZ, Edinson. Síntesis in situ y Caracterización de Nanopartículas de Zinc (ZnO) Sobre Fibras de Fique y Su Aplicación en la Degradación de Contaminantes en Agua.Pregrado. Tesis de grado en Química. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. 2013
37. MÉNDEZ, Roger; *et al.* Determinación de la dosis óptima de reactivo fenton en un tratamiento de lixiviados por fenton-adsorción. En: Revista internacional de contaminación ambiental. México. 2010. vol. 26 no. 3,.p. 211–220. Disponible

en: http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0188-49992010000300004. ISSN 0188-4999

38. NEYENS, E; y BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. En: Journal of Hazardous Materials. Marzo 2003. vol. 98 no. 1-3,. p. 33–50. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00282-0](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00282-0).
39. NIGAM, P; *et al.* Microbial process for the decolorization of textile effluent containing azo, diazo and reactive dyes. Process Biochemistry, Junio 1996. Vol. 31 no. 5,. p. 435–442. DOI: 10.1016/0032-9592(95)00085-2.
40. OVALLE, Sergio. Síntesis verde de nanopartículas de plata y óxido de cobre sobre fibras de fique. Tesis de grado en Química. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. 2012
41. PAVAS, Edinson; *et al.* Degradación de colorantes de aguas residuales empleando UV/TiO₂/H₂O₂/Fe. En: Revista Universidad EAFIT, 2012. Vol. 42 no. 146,. p. 80–101. Disponible en: <http://citeweb.info/20121652570>.
42. RAMOS, Pedro. Avance en calidad ambiental. Edición Universidad de Salamanca. Ediciones Universidad de Salamanca. España.2002. p. 120-139. ISBN: 84-7800-811-X
43. RAVELO, Eduardo. Síntesis y caracterización de bionanocompositos con base en fibras de fique y óxido de hierro (Fe₃O₄), y evaluación de su actividad en la degradación de colorantes. Tesis de grado en Química. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. 2013

44. REPÚBLICA DE COLOMBIA. Mirada al sector textil Ministerio de Comercio, Industria y Turismo. 2005. [En línea]. http://www.mincit.gov.co/tlc/publicaciones/12780/mirada_al_sector_textil.
45. ROBINSON, Tim; *et al.* Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. En: Bioresource Technology. Mayo 2001. Vol. 77 no. 3,. P. 247–255. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00080-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00080-8).
46. RODRÍGUEZ, F., y MOLINA, M. El carbón activado en procesos de descontaminación. Catalizadores Para La Protección Ambiental. España. 2002. p. 163–168. Disponible en: <http://www.estrucplan.com.ar/Producciones/entrega.asp?IdEntrega=791>.
47. RODRÍGUEZ, J; *et al.* Kinetic modeling of Escherichia coli and Enterococcus sp. inactivation in wastewater treatment by photo-Fenton and H₂O₂/UV-vis processes. En:Chemical Engineering Science, Zaragoza. Diciembre. 2015. vol. 138 , 730–740. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.08.051>.
48. RUDOLFS, Willem; y BAUMGARTNER, W. Notes on precipitation of black sulfur dye waste.En: Industrial and Engineering Chemistry, 1931. Vol. 23 no. 8,. p. 906–908. DOI: 10.1021/ie50260a013
49. RUSEVOVA, Klara; KOPINKE, Frank; y Georgi, Anett. Nano-sized magnetic iron oxides as catalysts for heterogeneous Fenton-like reactions-Influence of Fe(II)/Fe(III) ratio on catalytic performance. En: Journal of Hazardous Materials, Leipzig . 2012. Vol. 241-242,. p. 433–440. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.068>.

50. SALA, Mireira; y GUTIÉRREZ, Carmen. Electrochemical techniques in textile processes and wastewater treatment. Editor Jiaguo Yu. En:International Journal of Photoenergy. España. 2012. Recuperado de <http://dx.doi.org/10.1155/2012/629103>
51. SINGH, L;REKHA, P; y CHAND, S. Cu-impregnated zeolite Y as highly active and stable heterogeneous Fenton-like catalyst for degradation of Congo red dye. En: Separation and Purification Technology,India. Junio 2016. Vol. 170,. p. 321–336. DOI: 10.1016/j.seppur.2016.06.059.
52. WALSTRA, P. Physical Chemistry of Foods. Wageningen, The Netherlands. Marcel Dekker, 2003. vol. 4. Disponiblen en: <http://www.crcnetbase.com/doi/abs/10.1201/9780203910436.ch4>.
53. WANG, Feifeng; *et al.* Effect of humic acid, oxalate and phosphate on Fenton-like oxidation of microcystin-LR by nanoscale zero-valent iron. En: Separation and Purification Technology, Octubre 2016. Vol. 170,. p. 337–343. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.06.046>.
54. WANG, M; YANG, J; y WANG, H. Optimisation of the synthesis of a water-soluble sulfur black dye. En:Dyes and Pigments. Septiembre 2001. Vol. 50 no. 3,. Pag. 243–246. DOI: 10.1016/S0143-7208(01)00046-8.
55. WEBER, Walter. Control de la calidad del agua: procesos fisicoquímicos. Editorial Reverté. Barcelona. 2003. ISBN: 8429175229 9788429175226.
56. WELANDER, Ulrika. Decolourization of azo dyes in textile wastewater by microbial processes. Avdelningen för Bioenergiteknik. Turquía. Febrero 2010. Disponible en: <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:301176/FULLTEXT02>.

57. YU, Lian;*et al.* Degradation of phenol using Fe₃O₄-GO nanocomposite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. En: Separation and Purification Technology, 2016. Vol. 171,. p. 80–87. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.07.020>