



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

EVALUACIÓN DE MÉTODOS DE TRATAMIENTO PARA LA DEGRADACIÓN DE COLORANTE EN EL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DE LAS CURTIEMBRES

Carlos Andrés Gómez Rodríguez

Universidad Nacional de Colombia sede Manizales
Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Departamento de Ingeniería Química
Manizales, Colombia
2022

EVALUACIÓN DE MÉTODOS DE TRATAMIENTO PARA LA DEGRADACIÓN DE COLORANTE EN EL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DE LAS CURTIEMBRES

Carlos Andrés Gómez Rodríguez

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería – Ingeniería Química

Directora:

Izabela Dobrosz-Gómez, Profesora Asociada

Codirector:

Miguel Ángel Gómez García, Profesor Titular

Línea de Investigación: Procesos Avanzados de Oxidación

Laboratorio de Materiales & Procesos Reactivos (LM&PR)

Grupo de Investigación en Procesos Reactivos Intensificados y Materiales Avanzados (PRISMA)



Universidad Nacional de Colombia sede Manizales
Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Departamento de Ingeniería Química
Manizales, Colombia
2022

*El estudio de la Biblia ennoblecerá
como ningún otro estudio el pensamiento,
los sentimientos y las aspiraciones.
Da constancia en los propósitos, paciencia, valor y perseverancia;
refina el carácter y santifica el alma.
Un estudio serio y reverente de las Santas Escrituras,
al poner la mente de quienes se dedicarán a él
en contacto directo con la mente del Todopoderoso,
daría al mundo hombres de intelecto mayor y más activo,
como también de principios más nobles
que los que pueden resultar
de la más hábil enseñanza de la filosofía humana*

Ellen Gould White

Agradecimientos

A Dios, por la oportunidad que me regalo, fue El quien aparejo el camino para que la maestría pudiera ser una realidad. He visto su mano en cada instante y agradezco tanto amor inmerecido.

Quiero agradecer a mis padres Carlos y Rocío por sus oraciones constantes, su apoyo incondicional, por creer en mí y demostrarlo con cada acción durante toda mi vida y este proceso en particular. A mi hermana Ana María, pues a su manera estuvo presente en cada paso que di durante este camino, y en los momentos más difíciles no dudó en viajar para estar a mi lado. Ustedes 3 son mi razón para seguir adelante, los amo.

A mis directores de Tesis, los profesores Izabela Dobrosz-Gómez y Miguel Ángel Gómez García, por la confianza que han depositado en mí, su guía y orientación durante estos años. He crecido mucho durante este tiempo y en gran medida se debe a sus enseñanzas, sin embargo, mi mayor motivo de gratitud hacia ustedes, radica en la paciencia que me mostraron en los momentos más críticos.

Quiero agradecer de forma especial a Laura por su ayuda sin límites e invaluable, pues sin su apoyo difícilmente hubiera culminado este proceso. Gracias por creer en mí, recargar mis ánimos y alentarme a seguir adelante. A Oscar por su amistad incondicional desde mucho tiempo atrás, por su nobleza, paciencia, generosidad, ayuda y orientación en las cosas que ignoraba y su disposición sin límites. A Sari por enseñarme lo bello de una amistad sincera, por ser la mejor amiga que encontré en la maestría y por su orientación en la construcción de este documento. A Alex por una amistad que soporta todo y enseñarme humildad y nobleza. A Ovidio por su calidad como ser humano y su capacidad como profesional, gracias por ser un buen amigo. A Jesús David Quintero, sin lugar a dudas fue la persona de la que más aprendí durante este proceso, gracias por su dirección en el laboratorio, su disposición para enseñar y compartir su conocimiento sin reservar, su capacidad de motivar mi autocrítica y las discusiones académicas de las que me hizo partícipe, mi admiración y respeto para él. A “Los Sánchez” por ser mi segunda familia desde el pregrado, los amo y agradezco a Dios por ustedes. A Luis, Miguel, Ebtí, Guillermo, Zuluaga y Juan Camilo, cuyo aporte ha sido significativo para la culminación de este proceso.

A la Gobernación de Nariño en cabeza de la Fundación Ceiba por el soporte financiero ofrecido. A la Universidad Nacional de Colombia por el soporte financiero para el desarrollo de la parte experimental de esta tesis mediante los proyectos: HERMES-51167 y HERMES-51225 (Convocatoria para el Fortalecimiento de la Investigación, Creación, e Innovación Articulado con la Formación en la Universidad Nacional de Colombia 2020-2021).

EVALUACIÓN DE MÉTODOS DE TRATAMIENTO PARA LA DEGRADACIÓN DE COLORANTE EN EL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA DE LAS CURTIEMBRES

Resumen

La industria de las curtiembres es una de las actividades antropogénicas que más agua consume y, por ende, una de las principales generadoras de aguas residuales. Entre los procesos involucrados en la obtención del cuero, la etapa de teñido contribuye con el ca. 6% de las aguas residuales producidas, aporta color, nitrógeno amoniacal, y en general aumenta la carga contaminante del efluente. El municipio de Belén (Nariño) posee una participación considerable del número de curtiembres del país (ca. 9% con 46 curtiembres activas). Esto define una serie de importantes desafíos ambientales (relacionados con la necesidad de tratar grandes volúmenes de aguas residuales contaminadas) y económicos (pues de esta industria depende el 95% de la población de Belén). En esta tesis de maestría en ingeniería – ingeniería química se evaluó la capacidad del proceso oxidativo Fenton en la degradación del colorante y materia orgánica contenidos en el agua residual generada en la etapa de teñido del cuero de una curtiembre representativa del municipio de Belén. Se realizó una caracterización de los parámetros fisicoquímicos del efluente en función de la normativa ambiental nacional vigente. En esta tesis, las condiciones óptimas de operación del proceso Fenton Batch, se definieron mediante: (i) un estudio preliminar que permitió acotar los intervalos de operación de los factores más significativos en el proceso (pH, $[H_2O_2]$ y $[Fe^{2+}]$); (ii) un diseño experimental del tipo Box-Behnken y análisis de estadístico de los resultados obtenidos; (iii) metodología de superficie de respuesta y herramientas numéricas para la optimización multiobjetivo. Las siguientes condiciones de operación: pH inicial = 3.15, $[H_2O_2] = 5.38$ mM, $[Fe^{2+}] = 0.981$ mM y 10 minutos de tratamiento (definidos de un estudio cinético) permitieron maximizar la decoloración del efluente (> 97%) y minimizar los costos operacionales (0.0112 USD/m³). Así, se obtuvo un efluente que cumplió con la normatividad ambiental nacional vigente. Adicionalmente, sus características de biodegradabilidad y toxicidad mejoraron notablemente.

Palabras clave: **Fenton, Degradación de Colorante, Proceso Avanzado de Oxidación, Agua residual curtiembres, Etapa de Teñido**

EVALUATION OF TREATMENT METHODS FOR DYE DEGRADATION IN WASTEWATER FROM TANNERY INDUSTRY

Abstract

Tannery industry is one of the anthropogenic activities that most water consumes and, therefore, one of the main wastewater generators. Within the steps involved in leather's processing, the dyeing stage contributes with ca. 6% of the wastewater produced, provides color, ammoniacal nitrogen and, in general, increases the contaminant load of the effluent. The municipality of Belén (Nariño) has a considerable participation in the number of tanneries in the country (approx. 9% with 46 active tanneries). This defines a series of important environmental challenges (related to the need to treat large volumes of contaminated wastewater) and economic trials (because 95% of Belén population depends on this industry). In this M. Sc. thesis in engineering - chemical engineering, the Fenton oxidative process was evaluated for the degradation of the colorant and organic matter contained in the residual water generated in the leather dyeing stage of a representative tannery from the municipality of Belén. The characterization of the physicochemical parameters of the effluent was carried out based on current national environmental regulations. The optimal operating conditions for the Fenton process were determined through: (i) a preliminary experimental study that allowed narrowing down the operating ranges of the most significant factors in the process (pH, $[H_2O_2]$, and $[Fe^{2+}]$); (ii) an experimental design of the Box-Behnken type and statistical analysis of the results obtained; (iii) response surface methodology and numerical tools for multi-objective optimization. The following operating conditions: initial pH = 3.15, $[H_2O_2]$ = 5.38 mM, $[Fe^{2+}]$ = 0.981 mM and 10 minutes of treatment (defined from a kinetic study) allowed maximizing the discoloration of the effluent (> 97%) and minimizing the operational costs (0.0112 USD/m³). The treated effluent complied with current national environmental regulations. In addition, its biodegradability and toxicity characteristics were remarkably improved.

Keywords: Fenton, Dye degradation, Advanced Oxidation Processes, Tannery wastewater, Dyeing stage

Contenido

Lista de figuras.....	XI
Lista de tablas.....	XV
Lista de símbolos y abreviaturas	XV
1. Antecedentes	1
1.1. Resumen.....	1
1.2. Introducción	2
1.3. Curtiembres en Colombia	4
1.4. El proceso de producción del cuero	5
1.4.1. Etapa de teñido del cuero.....	8
1.4.2. Contaminantes del agua residual de la industria del cuero por etapa de producción	9
1.5. Características de las aguas residuales de la etapa de teñido de una curtiembre de Belén vs. la legislación colombiana.....	11
1.6. Métodos para el tratamiento de aguas residuales provenientes de la etapa de post-curtido	19
1.6.1. Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) como método de tratamiento para aguas residuales de la etapa de teñido del cuero	25
1.6.2. Proceso Fenton como método de tratamiento para aguas residuales de la etapa de teñido del cuero.....	28
1.7. Conclusiones	32
1.8. Objetivos, Alcance y Contenido de la tesis.....	33
2. Materiales y Métodos	35
2.1. Resumen.....	35
2.2. Plan de muestreo y caracterización	35
2.2.1. Procedimiento de muestreo.....	35
2.2.2. Muestreo en campo.....	41
2.2.3. Análisis de laboratorio	42
2.3. Equipos y reactivos	45
2.3.1. Equipos	45
2.3.2. Reactivos.....	45
2.4. Montaje experimental proceso Fenton	47

2.5.	Métodos analíticos	48
2.5.1.	Medición de Color	48
2.5.2.	Determinación de la concentración de DQO	50
2.5.3.	Determinación de la concentración de COT	51
2.5.4.	Cuantificación de cloruros	52
2.5.5.	Cuantificación del cromo hexavalente	53
2.5.6.	Determinación de sólidos suspendidos totales	54
2.5.7.	Determinación de solidos sedimentables	54
2.5.8.	Determinación de la acidez y la alcalinidad total	54
2.5.9.	Generación de lodos	55
2.5.10.	Fraccionamiento mediante distribución de peso molecular	55
2.5.11.	Eliminación de peróxido de hidrógeno con MnO ₂	57
2.5.12.	Determinación de Toxicidad del efluente	57
2.6.	Diseño experimental y metodología de optimización	58
2.7.	Estudio cinético	61
3.	Resultados	63
3.1.	Resumen	63
3.2.	Introducción	63
3.2.1.	Estudio preliminar	66
3.3.	Diseño experimental	75
3.3.1.	Ecuaciones de regresión	79
3.3.2.	Superficies de respuesta	83
3.3.2.1.	Efecto de pH	83
3.3.2.2.	Efecto de la concentración de H ₂ O ₂	84
3.3.2.3.	Efecto de la concentración de Fe ²⁺	86
3.4.	Optimización multiobjetivo	88
3.5.	Validación experimental de los resultados de optimización	90
3.6.	Estudio cinético	91
3.7.	Caracterización del efluente tratado	94
3.7.1.	Caracterización fisicoquímica	94
3.7.2.	Evaluación de toxicidad del efluente tratado	98
3.8.	Conclusiones	99
4.	Conclusiones generales y perspectivas	101
4.1.	Conclusiones generales	101
4.2.	Perspectivas	102
5.	Referencias	103

Lista de figuras

Figura 1. 1. Esquema general de proceso de una curtiembre integrada.....	7
Figura 1. 2. Índice de calidad de agua (ICA) de la corriente principal Mocondino (CORPONARIÑO, 2011).....	12
Figura 1. 3. A) Rio Medellín (El Colombiano, 2020) y B) Rio Cali contaminados con colorante amarillo (El Tiempo, 2014).....	16
Figura 1. 4. Espectro de absorción UV-Vis de una muestra de ARnD de la etapa de teñido de una curtiembre del municipio de Belén (sin diluir) y de una solución sintética del colorante (36 mg/L) utilizado en el proceso de teñido, suministrado por la curtiembre.....	17
Figura 1. 5. Cambio de la letalidad en <i>Artemia Salina</i> (24 h) en función de la concentración de analito del efluente.....	18
Figura 1. 6. Perfiles de Distribución de Pesos Moleculares (DPM) del ARnD de la etapa de teñido para la DQO, Colorante, Color (U Pt-Co), COT y Toxicidad.	19
Figura 1. 7. Clasificación de procesos avanzados de oxidación. Adaptado de Suman <i>et al.</i> , 2021.....	26
Figura 2. 1 Esquema del montaje experimental para realizar las pruebas del proceso Fenton.....	47
Figura 2. 2 Curva de calibración de la Absorbancia vs. Color en unidades Pt-Co. Símbolos: Datos experimentales; Línea continua: resultados ajustados; Barras verticales: desviación de los datos.....	49
Figura 2. 3 Curva de calibración de la Absorbancia vs. Colorante en mg/L. Símbolos: Datos experimentales; Línea continua: resultados ajustados; Barras verticales: desviación de los datos.....	50
Figura 2. 4 Principio de funcionamiento equipo Multi N/C 3100 para la determinación de COT.....	52
Figura 2. 5 Curva de calibración de la Absorbancia vs. Concentración de Cr(VI). Símbolos: Datos experimentales; Línea continua: resultados ajustados; Barras verticales: desviación de los datos.....	53
Figura 2. 6 Proceso de ultrafiltración. (A) Esquema proceso DPM, (B) Tabla del proceso en serie según la membrana utilizada.....	56
Figura 3. 1. Remoción de Colorante a diferentes concentraciones de ion Ferroso y variando la relación molar H_2O_2/Fe^{2+}	71
Figura 3. 2. Representación de los puntos del diseño experimental del tipo Box-Behnken.....	76
Figura 3. 3. Diagramas de Pareto para: (A) %R _{Color} ; (B) %R _{Colorante} ; (C) %R _{CN} ; y (D) COpT.....	82
Figura 3. 4. Superficie de respuesta para (A) %R _{CN} , (B) %R _{Color} , y (C) %R _{Colorante} , a los tres niveles de pH inicial estudiados, 60 minutos de reacción, y variando $[Fe^{2+}]$ y $[H_2O_2]$	84
Figura 3. 5. Superficie de respuesta para (A) %R _{CN} , (B) %R _{Color} , y (C) %R _{Colorante} , a los tres niveles de $[H_2O_2]$ estudiados, 60 minutos de reacción, y variando $[Fe^{2+}]$ y pH.....	85

Figura 3. 6. Superficie de respuesta para (A) %R _{CN} , (B) %R _{Color} , y (C) %R _{Colorante} , a los tres niveles de [Fe ²⁺] estudiados, 60 minutos de reacción, y variando [H ₂ O ₂] y pH.....	87
Figura 3. 7. Superficie de respuesta para COpT, 60 minutos de reacción, y variando [Fe ²⁺] y [H ₂ O ₂]	88
Figura 3. 8. Evolución de la remoción de color en término de CN (A), U Pt-Co (B), y de Colorante (C); y de la remoción de COT (D) en función del tiempo de reacción.....	92
Figura 3. 9 Espectro de absorción UV-Vis antes y después del proceso Fenton (y Fenton neutralizado). Condiciones experimentales del proceso Fenton: pH inicial = 3.15, [H ₂ O ₂] = 5.38 mM, y [Fe ²⁺] = 0.981 mM	97
Figura 3. 10 Perfiles de Distribución de Pesos Moleculares (DPM) para COT, del ARnD antes y después del tratamiento mediante proceso Fenton.....	98
Figura 3. 11. Cambio de la letalidad para la <i>Artemia Salina</i> (24 h) en función de la concentración del ARnD de la etapa de teñido de una curtiembre del municipio de Belén y del efluente tratado mediante proceso Fenton	99

Lista de tablas

Tabla 1. 1. Caracterización del agua residual bajo estudio y límites máximos permisibles de vertimientos para la fabricación de artículos de piel, curtido y adobo de piel (adaptada de la Resolución 0631 del 17 de marzo de 2015, del Ministerio del Ambiente y Desarrollo Sostenible, MADS, 2015).....	13
Tabla 1. 2. Métodos de tratamiento primario y sus eficiencias de remoción reportados en la literatura para aguas residuales de la etapa de post-curtido.....	22
Tabla 1. 3. Métodos de tratamiento secundarios y sus eficiencias de remoción reportados en la literatura para aguas residuales de la etapa de post-curtido	23
Tabla 1. 4. Procesos avanzados de oxidación reportados en la literatura para aguas residuales de la etapa de post-curtido.	27
Tabla 1. 5. Procesos Avanzados de Oxidación basados en la reacción Fenton reportados en la literatura para aguas residuales de la etapa de post-curtido	31
Tabla 2. 1. Tipo de envase y condiciones de preservación	38
Tabla 2. 2. Lavado de los recipientes antes de la toma de muestra.....	39
Tabla 2. 3. Rotulación de muestras y submuestras para cada parámetro analizado.....	40
Tabla 2. 4. Parámetros fisicoquímicos del ARnD bajo estudio, lugar de análisis y método analítico usado	43
Tabla 2. 5. Límites de cuantificación de los parámetros fisicoquímicos determinados a lo largo de este estudio.....	44
Tabla 2. 6. Equipos utilizados en el desarrollo de esta investigación	45
Tabla 2. 7. Reactivos utilizados en el desarrollo de esta investigación.....	46
Tabla 3. 1. Proceso Químico favorecido en función de la relación molar H_2O_2/Fe^{2+}	66
Tabla 3. 2. Condiciones de operación del proceso Fenton en ARnD contaminadas con colorantes dentro de la gama Amarillo – Rojo.....	67
Tabla 3. 3. Relaciones molares de procesos Fenton en ARnD contaminadas con colorantes dentro de la gama Amarillo – Rojo.	68
Tabla 3. 4. Resultados del estudio experimental preliminar - Bloque de experimentos 1	70
Tabla 3. 5. Valores de las variables de respuesta para el estudio experimental preliminar – Bloque de experimentos 1	70
Tabla 3. 6. Resultados del estudio experimental preliminar - Bloque de experimentos 2	72
Tabla 3. 7. Valores de las variables de respuesta para el estudio experimental preliminar – Bloque de experimentos 2	73
Tabla 3. 8. Peso porcentual de los términos de la ecuación de COpT (ecuación 3.6).....	74
Tabla 3. 9. Factores experimentales y sus niveles.....	75
Tabla 3. 10. Resultados diseño experimental del tipo Box-Behnken.....	77

Tabla 3. 11. Valores de las variables de respuesta de diseño de experimentos Box Behnken.....	78
Tabla 3. 12. Análisis de Varianza para %RColor	80
Tabla 3. 13. Análisis de Varianza para %RColorante.....	80
Tabla 3. 14. Análisis de Varianza para %RCN	80
Tabla 3. 15. Análisis de Varianza para Costos Operacionales.....	81
Tabla 3. 16. Condiciones óptimas de operación predichas para el proceso Fenton y sus valores de desempeño	89
Tabla 3. 17. Verificación experimental de las condiciones óptimas del proceso Fenton para maximizar la remoción de color y minimizar los COpT.....	90
Tabla 3. 18. Ecuaciones cinéticas de variables de respuesta ajustadas y el COT para el proceso Fenton	93
Tabla 3. 19 Características fisicoquímicas promedio del ARnD bajo estudio antes y después del tratamiento con el proceso Fenton (y Fenton neutralizado). Se incluyen los límites máximos permisibles de vertimientos para la fabricación de artículos de piel, curtido y adobo de piel (adaptada de la Resolución 0631 del 17 de marzo de 2015, (MADS, 2015))	95

Lista de símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Definición	Unidades
$\%R_{\text{Color}}$	Porcentaje de remoción de Color	%
$\%R_{\text{Colorante}}$	Porcentaje de remoción de Colorante	%
$\%R_{\text{CN}}$	Porcentaje de remoción de CN	%
A	pH (en Diseño Experimental)	Unidades de pH
B	Concentración de Fe^{2+} (en Diseño Experimental)	mM
b	Efecto estandarizado (en análisis de Pareto)	-
C	Concentración de H_2O_2 (en Diseño Experimental)	mM
C_i	Concentración	mM – mg/L
d	Distancia	cm
j	Densidad de corriente eléctrica	mA/cm^2
k	Constante específica de velocidad	$\text{g}/(\text{L}\cdot\text{Min})$
R^2	Coefficiente de determinación	%
R^2_{Adj}	Coefficiente de determinación ajustado	%
t	Tiempo de reacción	Minutos
T	Temperatura	$^{\circ}\text{C}$
P	Porcentaje de efecto (en análisis de Pareto)	%

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término
β	Coefficiente ajustado del modelo estadístico
δ	Parámetro cinético de ajuste
γ	Parámetro cinético de ajuste

Subíndices

Subíndice	Término
0	Condición Inicial
i	Componente i
j	Componente j
Adj	Ajustado
in	Entrada
out	Salida

Superíndices

Superíndice	Término
n	Orden de reacción

Abreviaturas

Abreviatura	Término
Abs	Absorbancia
AOS	Estado de Oxidación Medio
ARnD	Agua Residual no Doméstica
A&R	Análisis y Reporte
BBD	Diseño Box-Behnken
CCD	Diseño Central Compuesto
CIT	Carbono Inorgánico Total
CL ₅₀	Concentración Letal 50
CN	Número de Color
COPs	Contaminantes Orgánicos Persistentes
COPT	Costos Operacionales Totales
COT	Carbono Orgánico Total
CT	Carbono Total
DBO	Demanda Biológica de Oxígeno
DPM	Distribución de Pesos Moleculares
DQO	Demanda Química de Oxígeno
I.B	Índice de Biodegradabilidad
ICA	Índice de Calidad del Agua
IDEAM	Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales
Lab	Laboratorio
LCI	Laboratorio de Cromatografía e Instrumentación
LM&PR	Laboratorio de Materiales y Procesos Reactivos
MSR	Metodología de Superficie de Respuesta
MW	Peso Molecular
N.A.	No Aplica
OMS	Organización Mundial de la Salud
ONU	Organización de las Naciones Unidas
PAOs	Procesos Avanzados de Oxidación
PEAOs	Procesos Electroquímicos Avanzados de Oxidación
rpm	Revoluciones por minuto
SAC	Coefficiente de absorción espectral
S.A.	Sin Analizar
S.M.	Método Estandarizado
SSTT	Sólidos Totales
SSED	Sólidos Sedimentables
UV	Ultravioleta
Vis	Visible

1. Antecedentes

1.1. Resumen

En este capítulo se muestra la imperante necesidad de cuidar el agua en nuestro planeta como un recurso limitado e invaluable, reconociendo que el tratamiento de las aguas residuales de origen antropogénico es una de las armas más importantes que tiene el ser humano para alcanzar dicho propósito. Una de las actividades industriales más representativas en la economía colombiana corresponde al sector del curtido de pieles. Con su participación equivalente al 2.17% en el PIB manufacturero, agrupado en su mayoría en PYMES (pequeñas y medianas empresas) por medio de la exportación del cuero tipo *wet-blue*, este sector industrial ha generado en promedio ingresos de 70 millones de dólares al año. Las curtiembres del municipio de Belén del departamento de Nariño representan parte importante de este sector industrial clave en el desarrollo regional. Sin embargo, una explotación indebida de esta actividad, así como prácticas manufactureras poco consientes del impacto ambiental, pueden provocar consecuencias y daños sobre cuerpos de agua de la región (cuencas, ríos) de vital importancia. Así, se presenta una breve descripción de esta industria y los principales retos que enfrenta al nivel ambiental, ahondando en la necesidad de tratar las aguas residuales de su etapa de post-curtido y de la operación de teñido. Se muestran los principales métodos para el tratamiento de aguas residuales de la etapa de post-curtido. Se concluye que, por las características específicas de estos efluentes y posibilidades de implementación práctica de los métodos de tratamiento en la región, los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) y específicamente el proceso Fenton puede ser una alternativa viable para el tratamiento de las ARnD bajo estudio. Finalmente, pero no menos importante, se identifica al municipio de Belén en el departamento de Nariño como una de las regiones en el país afectadas por la contaminación centralizada de esta actividad económica. Se define además las características del agua residual bajo estudio (correspondiente al proceso de post-curtido de una de sus empresas) y explica cómo esta tesis, a través de sus objetivos y alcances, responde a esa necesidad de la región.

1.2. Introducción

El agua posee un valor incalculable, pues es el motor de la vida y sustenta casi todos los aspectos de la economía y el desarrollo sostenible. Por esto, su cuidado, gestión, calidad, acceso, y uso constituyen los principales desafíos para el bienestar de todos. En el año 2015, la Organización de las Naciones Unidas (ONU) aprobó la “Agenda 2030 sobre Desarrollo Sostenible”, la cual cuenta con 17 objetivos de desarrollo sostenible y el agua como recurso hídrico permea en mayor o menor medida en cada uno de ellos (Objetivos: 3. Salud y bienestar, 6. Agua limpia y saneamiento, 7. Energía accesible y no contaminante, 12. Producción y consumo responsables, 13. Acción por el clima, 14. Vida submarina, etc.).

Según la teoría básica de la economía, el valor de un bien está determinado por su abundancia, es decir la diferencia entre la cantidad limitada del recurso y la necesidad ilimitada del mismo. Aunque por muchos años los seres humanos hemos utilizado el recurso hídrico como si fuera ilimitado. Una muestra de ello es que el 80% del total de aguas residuales y municipales a nivel mundial, se descargan en el ambiente sin ningún tratamiento previo (WWAP, 2017). El informe de la ONU para el recurso hídrico en el año 2021 indicó que el agua es un recurso único, insustituible, escaso, y de cantidad limitada (UN, 2021).

Debido al constante progreso de la actividad industrial y los centros urbanos en general, el consumo de agua está aumentando en todo el mundo. Durante los últimos cien años, su velocidad de crecimiento ha sido dos veces más grande que el aumento de la población humana para el mismo periodo de tiempo (FAO, 2015). Adicionalmente, las aguas residuales generadas por actividades humanas ponen en riesgo la calidad del agua de todo el ciclo biogeoquímico debido a su descarga indiscriminada a las fuentes hídricas (Ahmad *et al.*, 2015).

Estudios recientes indican que, con referencia a los valores actuales, la producción mundial de aguas residuales aumentará para el año 2030 en un 24% y para el 2050 este valor llegará al 51% (Qadir *et al.*, 2020). Así, se hace necesario un cambio en la gestión de las aguas residuales encaminado a la protección de los recursos de agua potable y los ecosistemas, así como a contribuir de forma satisfactoria en pro del desarrollo sostenible y la mitigación del cambio climático (OMS, 2021; NTC- ISO 14001, 2015).

Una de las actividades industriales más representativas en la economía colombiana es el sector del curtido de pieles. Con su participación equivalente al 2.17% en el PIB manufacturero, agrupado en su mayoría en PYMES (pequeñas y medianas empresas) por medio de la exportación del cuero tipo *wet-blue*, este sector industrial ha generado en promedio ingresos de 70 millones de dólares al año (Castiblanco Ramírez *et al.*, 2020). Las curtiembres del municipio de Belén del departamento de Nariño representan parte importante de este sector industrial clave en el desarrollo regional. Sin embargo, una explotación indebida de esta actividad, así como prácticas manufactureras poco consientes del impacto ambiental, han provocado consecuencias y daños sobre cuerpos de agua de la región (cuencas, ríos) de vital importancia.

La industria de las curtiembres es una de las principales consumidoras de agua y una importante fuente de contaminación industrial con sus aguas residuales (Zhao y Chen, 2019). El cuero se

transforma a través de tres etapas productivas: ribera, curtido y post-curtido, y acabado. Cada una de ellas requiere grandes cantidades de agua, pues son operaciones húmedas, que generan a su vez significativas cantidades de aguas residuales con altas cargas contaminantes (Aguilar-Ascón *et al.*, 2019). Se estima que por cada tonelada de cuero transformado se generan alrededor de 50 m³ de aguas residuales (Kanagaraj, 2014) las cuales, dependiendo de la etapa del proceso, presentan alto contenido de contaminantes (salinidad, carga orgánica, sólidos suspendidos, amonio, nitrógeno, cloruros, sulfuros, cromo, colorantes, metales pesados, entre otros) (Manjushree, 2013). Estos efluentes deben tratarse para evitar ser vertidos en el medio ambiente y contaminar de esta manera las aguas superficiales y subterráneas (Rosales *et al.*, 2012).

Las aguas residuales no domésticas (ARnD) producidas por la industria de las curtiembres se pueden dividir principalmente en ARnD de: (i) desengrasado, (ii) encalado/depilación, (iii) curtido, (iv) engrasado, y (v) teñido (Zhao y Chen, 2019). En la mayoría de las curtiembres nacionales, especialmente de pequeño tamaño, no se hace ningún tipo de tratamiento de sus ARnD. En aquellas que sí, las aguas residuales generadas en estos cinco procesos son recolectadas y mezcladas con el propósito de someterlas a un solo proceso de tratamiento (Gutterres *et al.*, 2015). Sin embargo, las ARnD integradas de curtiembre (o simplemente ARnD de curtiembre) representan un desafío enorme para su tratamiento (Zhou *et al.*, 2012). Estudios recientes han demostrado varias ventajas de un tratamiento enfocado a cada etapa del proceso y/o operación unitaria (Hansen *et al.*, 2021a). Entre ellas se encuentra: la disminución de cargas contaminantes a tratar, la disminución de costos de operación y la posibilidad de reutilización del efluente tratado en la etapa productiva.

De cara a futuro, donde no solo el tratamiento de los efluentes es una necesidad, sino que su reutilización se convierte en una prioridad, la ventaja de tratar las ARnD de cada etapa de forma específica y por separado ya ha sido demostrada. Diversos autores como Daniels *et al.* (2018); de Aquim *et al.* (2019) y Zhang *et al.* (2017) concuerdan que al tratar las ARnD del curtido y encalado/depilación de forma separada (y con métodos de tratamiento adecuados en función de sus características) hace que estos efluentes pueden ser reutilizados en las mismas etapas del proceso de forma exitosa. Sin embargo, los mismos autores identifican la necesidad de realizar más trabajos de investigación enfocados al tratamiento de las ARnD de desengrasado, engrasado y teñido, pues es en estos efluentes donde se deben realizar los mayores esfuerzos de tratamiento en los años venideros.

Las ARnD de la etapa de post-curtido (donde se encuentran las ARnD de: engrasado, desengrasado y teñido) son el cuello de botella dentro de los procesos de tratamiento de efluentes en la industria de las curtiembres, pues son aquellas que mayor presencia de sustancias recalcitrantes presentan. Su caracterización y el estudio de métodos de tratamiento viables y eficientes en la reducción de la carga contaminante es una prioridad dentro de la industria actual (Korpe y Rao, 2021).

Esta tesis de maestría evalúa un método de tratamiento para un ARnD proveniente de la etapa de teñido. Se identifica el color como su principal contaminante, considerando los problemas ambientales que pueda generar y evidenciando la necesidad de dar un debido manejo al agua residual generada en esta etapa del proceso. Esto con el fin de disminuir el impacto ambiental generado por una importante empresa de curtiembres en el municipio de Belén, el cual depende de esta actividad industrial.

1.3. Curtiembres en Colombia

Colombia es un país en vía de desarrollo que cada vez da mayor importancia al sector del cuero. La política económica colombiana en los últimos años ha definido este sector como una de las actividades manufactureras más relevantes de la economía del país. Esta participa activamente del mercado internacional con un 50% de su producción de cuero exportada a otros países (SICEX, 2021).

Según el centro de comercio internacional, el cuero y sus derivados se encuentran entre los productos más comercializados del mundo generando un flujo de efectivo superior a los 80 billones de dólares anuales. A pesar que el 54% de la producción mundial del cuero se encuentra en China, Italia, Corea, India, Rusia y Brasil (Omoloso *et al.*, 2020), gran parte de su cadena productiva ha estado migrando gradualmente a países en vía de desarrollo y, se espera que, en un futuro próximo, estos países se convertirán en los proveedores más importantes de este sector productivo (ITC, 2020).

Colombia es el octavo país en cría de ganado a nivel mundial. Esta actividad económica-agrícola ha generado el panorama propicio para el crecimiento de la industria del cuero, pues los animales de los cuales proviene la piel para la industria del cuero no son criados solamente con este propósito. Según diversos estudios, se ha clasificado el cuero como un producto industrial intermedio (Jaegler, 2016) que bien se podría definir como un subproducto renovable generado por la industria cárnica y láctea, las cuales a su vez pertenecen a la industria agrícola (Dixit *et al.*, 2015).

Para el año 2016, el plan nacional de exportaciones fijaba como meta de exportación para el sector del cuero en 60 millones de dólares (Semana, 2015). Sin embargo, las exportaciones totales para ese año por concepto de “Cuero, manufacturas de cuero y pieles finas curtidas” superaron los 178 millones de dólares en concepto de exportaciones totales (DANE, 2021), superando ampliamente la meta fijada y ratificando a la industria del cuero nacional como uno de los sectores económicos destacados y con mayor proyección en la economía del país.

Para el segundo semestre del año 2021, el valor agregado de la industria manufacturera en el país creció 32.5% respecto al mismo periodo de 2020 y a pesar que repuntes de este tipo se asocian en gran medida a la reactivación de los sectores económicos post pandemia COVID-19, el sector “cuero y recurtido del cuero, teñido de pieles” presento un crecimiento del 117.6% muy por encima de la media de la industria en general (DANE, 2021).

En el ámbito nacional, Nariño es el segundo departamento de Colombia con mayor cantidad de curtiembres (9.6%), precedido solamente por Cundinamarca (81.3%) (Yulier *et al.*, 2018). Dentro del departamento de Nariño, el municipio de Belén concentra 46 de las 48 curtiembres activas en la actualidad. Esta actividad manufacturera constituye el motor de la economía de este municipio pues, a diferencia del resto de municipios del departamento de Nariño, Belén no tiene actividad significativa en el sector pecuario ni agrícola. De hecho, se podría decir que desde 1920 la industria del cuero y todo lo relacionado a su cadena productiva representan la casi exclusiva actividad económica existente (PDEA, 2019).

Actualmente en países desarrollados, las limitaciones para los vertimientos de aguas residuales provenientes de las curtiembres son muy estrictas. Parámetros como pH, Demanda Química de Oxígeno (DQO), Demanda Biológica de Oxígeno (DBO), grasas y aceites, y concentración de cromo se encuentran regulados y sus límites máximos permisibles en las descargas son cada vez más precisos (Zhao y Chen, 2019). En Colombia, el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (MADS, 2015) estableció mediante la Resolución 0631 de 2015 los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de agua superficiales y a los sistemas de alcantarillado público para la industria de las curtiembres. Sin embargo, y especialmente en zonas rurales, alejadas y con poco control, muy frecuentemente las aguas residuales de las curtiembres se vierten sin ningún tratamiento y/o un tratamiento inapropiado directamente sobre las fuentes hídricas. Esto hace que uno de los principales desafíos ambientales de estas regiones sea el reducir la contaminación generada por esta actividad industrial y recuperar las aguas residuales ya contaminadas.

El vertimiento de las aguas residuales de curtiembres es un gran desafío para el cuidado del medio ambiente, pues pequeñas curtiembres pueden producir grandes cantidades de contaminantes y afectar de esta manera el ecosistema con el que interactúan (Sreeram y Ramasami, 2003). Las aguas residuales provenientes de las curtiembres poseen grandes cantidades de compuestos recalcitrantes, que van desde hidrocarburos halogenados simples hasta colorantes complejos poco o no biodegradables, los cuales ya han sido identificados como una de las principales causas de eutrofización en los cuerpos de agua receptores de este tipo de efluentes (Vickers, 2017). Este tipo de impurezas en cantidades excesivas obstaculizan el proceso de fotosíntesis, así como la capacidad de autodepuración de la naturaleza, pues los bajos niveles de oxígeno disuelto, el cambio de color del cuerpo de agua receptor, y alto contenido de otro tipo de contaminantes afectan todo tipo de vida acuática (Korpe y Rao, 2021).

1.4. El proceso de producción del cuero

La fabricación del cuero es un proceso químico que tiene lugar sobre la piel extraída de un animal que cumple la función de material biológico natural (Teng *et al.*, 2017). Sobre ella actúan una gran cantidad de agentes químicos, de todo tipo, en presencia de grandes cantidades de agua (Ritterbusch *et al.*, 2019) con el propósito de convertirla en un producto resistente a la putrefacción, el calor, el fuego y el agua y con característica de color, textura, elasticidad, y durabilidad. Se utilizan cerca de 140 productos químicos diferentes en la cadena productiva del cuero (Dandira *et al.*, 2012).

La transformación de la piel hasta convertirla en cuero terminado se puede dividir en las siguientes etapas: etapa de ribera, etapa de curtido, etapa de post-curtido, y etapa de acabado. Cada una de estas etapas comprende a su vez una serie de procesos productivos con la finalidad de darle las características necesarias al cuero para entrar en la siguiente etapa del proceso. Las curtiembres pueden ser divididas en:

- **Curtiembres integradas**

Aquellas donde se lleva a cabo todo el proceso productivo, iniciando con la piel fresca (piel que ha sido extraída directamente del animal y no ha sufrido mayores transformaciones) o piel conservada

(piel que ha sido preservada a través de adición de sales con la finalidad de preservar la piel desde el momento del desuello hasta el inicio de la etapa de ribera), hasta la obtención del cuero como producto acabado.

- **Curtiembres de ribera**

Procesan las pieles frescas o saladas hasta productos intermedios como el bien conocido cuero *wet-blue*. Este tipo de curtiembres son comunes en lugares donde no se cuenta con la capacidad para formar un artículo acabado que cumpla con los estándares del mercado internacional por lo que el cuero, una vez finalizada la etapa de curtido, es enviado a otras curtiembres donde tendrá lugar la etapa de post-curtido y acabado.

- **Curtiembres de post-curtido y acabado**

Procesan el cuero *wet-blue* con la finalidad de obtener un cuero acabado. Este tipo de curtiembres son las más comunes en países desarrollados donde la regulación ambiental es más estricta y procesar el cuero *wet-blue* representa una disminución en la cantidad y tipo de contaminantes generados.

En la **Figura 1. 1** se presenta el esquema general del proceso de una curtiembre integrada. Este tipo de curtiembre es la más común en Colombia y en el municipio de Belén (de donde provienen las aguas residuales del proceso de curtiembre bajo estudio). Se describen las operaciones físicas, físico-químicas y químicas más importantes que se realizan en medio acuoso, así como los efluentes generados en las mismas. Nótese que, las principales operaciones realizadas en medio acuoso, se identifican en la **Figura 1. 1** en color gris, las cuales son ejecutadas en lo que comúnmente se conoce como tambor o bombo de curtiduría. Este consiste en un recipiente cilíndrico que gira alrededor de un eje horizontal que utiliza el recurso hídrico como medio de transporte para que los agentes químicos puedan ser homogenizados en la totalidad de cuero.

Las operaciones realizadas en el tambor se definen de siguiente manera:

- **Remoción húmeda de sal**

Una vez se ha retirado la mayor cantidad de sal a través de un proceso físico, que consiste en sacudir la piel para eliminar el exceso, la piel se introduce en una piscina con paletas o en un tambor para iniciar el proceso de rehidratación de la piel con la ayuda de abundante agua y tensoactivos.

- **Tambor 1 (Ribera)**

El propósito de este paso es comenzar a eliminar todo aquello que no formará parte del producto final, ya sea piel, grasa, cabello, sal, proteínas globulares o inclusive restos de carne que continúen adheridos a la piel.

Como sucede dentro del resto de procesos y etapas de la producción del cuero, la operación que se lleva a cabo en el tambor 1 no sucede en un solo paso, sino que es la unión de varios procesos batch donde el tambor debe ser cargado y descargado con los requerimientos de agua y agentes químicos propios de cada paso. En este tambor se llevan a cabo: el remojo, en el cual se rehidrata la piel, para posteriormente en el encalado, utilizando agentes reductores como el sulfuro de sodio, eliminar la epidermis y la queratina del cabello.

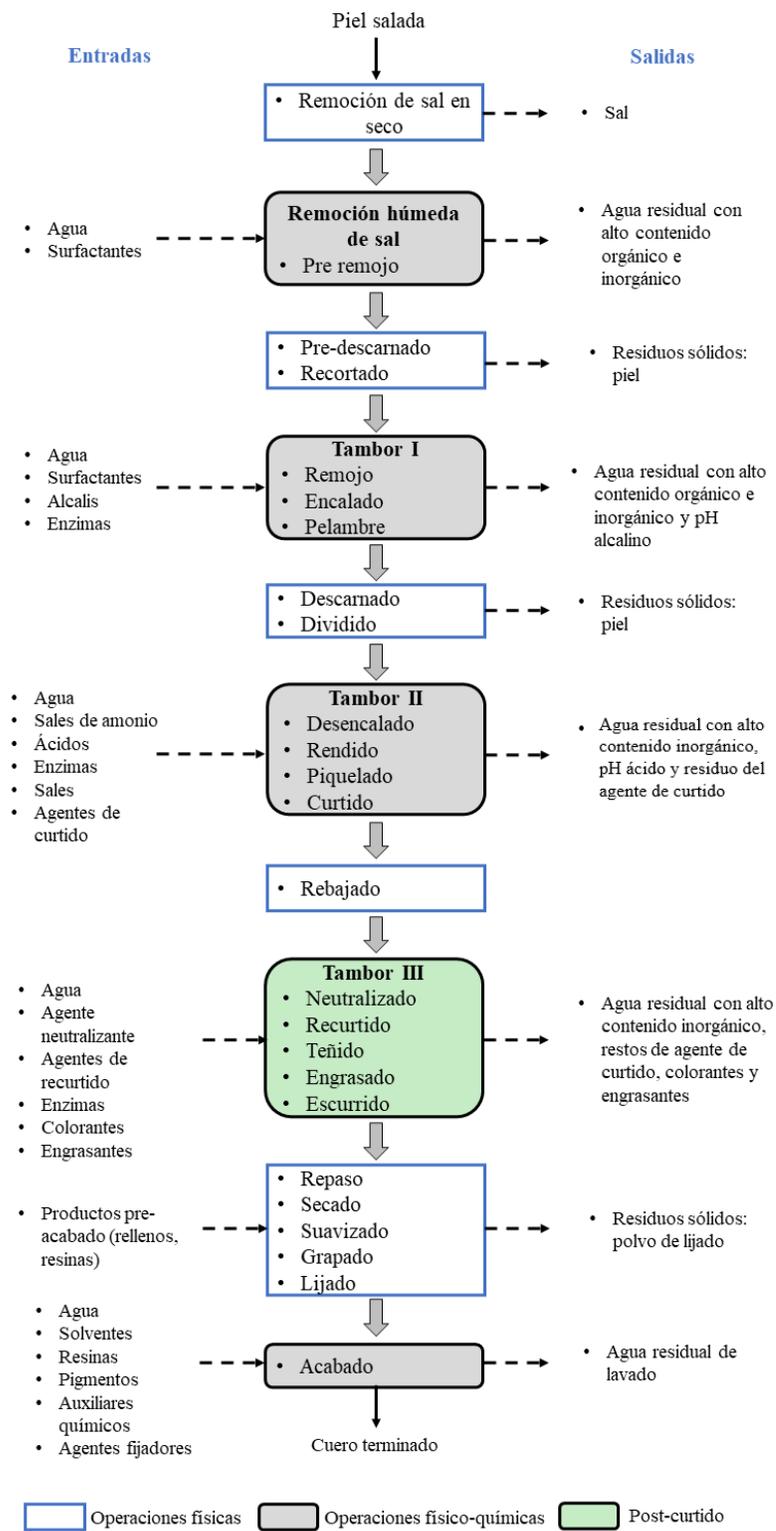


Figura 1. 1. Esquema general de proceso de una curtiembre integrada

▪ Tambor 2 (Curtido)

En esta etapa ocurre el proceso de desencalado en el cual los agentes reductores adheridos a la piel en el encalado son eliminados a través de lavados y agentes químicos. Posteriormente, tienen lugar los pasos de rendido y piquelado donde, por acción enzimática, se degrada la dermis para obtener una piel más pulida y se regula el pH del baño (ca. 3) para preparar el colágeno para la difusión interna del cromo en el proceso de curtición.

Finalmente, el propio proceso de curtición tiene lugar en el tambor 2 donde una sal básica de cromo se agrega a agitación constante durante 4-6 horas de reacción. El pH del baño es ajustado (ca. 4) para promover la acción final del cromo al colágeno de la piel.

▪ Tambor 3 (Post-Curtido)

En esta parte del proceso ocurren todos los pasos relacionados con la etapa de post-curtido. Se adecua el pH en el proceso de neutralización para poder realizar de forma adecuada el proceso de recurtido (en función de la característica específica que se requiere para el lote de producción). Finalmente, se da el color deseado al cuero a través de un proceso de teñido donde, en función del color deseado, el grosor del cuero producido, y el proceso de curtición recibido, el cuero estará en el baño entre 1 y 6 horas. Después de este período de tiempo, se adicionan agentes engrasantes que le dan al cuero sus características al tacto y suavidad.

1.4.1. Etapa de teñido del cuero

El post-curtido se realiza en tambores que generalmente poseen menores dimensiones que los tambores utilizados en etapas anteriores, con la finalidad de otorgar de forma más precisa las características estructurales (como cualidades al tacto y color), químicas, y mecánicas que el cuero requiere. La carga o cantidad de cuero ingresada en cada lote, por lo general, es la mitad de la carga resultante en el proceso de curtido.

El post-curtido incluye las operaciones de neutralizado, re-curtido, teñido, engrasado y escurrido. Durante estas operaciones son muchos y variados los agentes químicos utilizados en el proceso. Estos pueden clasificarse en basicantes, agentes de curtido, colorantes, engrasantes, y tensoactivos (Ortiz-Monsalve *et al.*, 2019). Una parte importante de los agentes químicos agregados durante esta etapa de proceso no son absorbidos ni reaccionan con el cuero por lo que terminan formando parte de las aguas residuales post-curtido y afectando negativamente los cuerpos de agua que las reciben (Bharagava *et al.*, 2018).

La etapa de teñido es una de las etapas más importantes en la fase de post-curtido pues los cueros requieren color para poder ser utilizados en los procesos intermedios y finales de la cadena productiva. El proceso de teñido varía según el animal del cual provenga la piel, el tipo de cuero, el grosor del mismo, y la finalidad para la cual el cuero ha sido procesado. En términos generales, el teñido se lleva a cabo en un proceso batch o por lotes donde el cuero es sumergido dentro del tambor giratorio en una solución que contiene el colorante en las cantidades establecida por la “fórmula” en la planta de curtición, la cual a su vez es función del peso del cuero después del rebajado (ver **Figura 1. 1**) y las características propias del producto.

Es muy importante que el cuero permanezca en el baño hasta que la totalidad del material adquiera la coloración establecida, es decir que el colorante “traspase” el cuero de lado a lado para que, al momento de recortarlo, graparlo, o lijarlo este mantenga su color independiente del tramo o el sentido en que la pieza sea utilizada. Dependiendo del tipo de cuero procesado, esta etapa puede tomar de 1 a 6 horas.

Cuando el cuero alcanza la tonalidad deseada se libera gran parte del agua coloreada (agua residual de la etapa de teñido) y a una pequeña cantidad del agua utilizada en el proceso de teñido, en compañía de los cueros teñidos en el tambor, se agregan los engrasantes, humectantes y fijadores para darle al cuero las características de suavidad que el producto necesita. En la etapa de teñido las cantidades de agua utilizada pueden llegar a 10 L por kilogramo de cuero procesado y la concentración del colorante en el agua residual puede llegar hasta 1 g/L (Piccin *et al.*, 2016). Los colorantes pueden ser de origen natural o sintético. Según la clasificación de Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs), estos son altamente estables, muy solubles en agua, resistentes a la bio y foto-degradación, y en su gran mayoría tóxicos, mutagénicos, y cancerígenos (Bonfante *et al.*, 2018).

1.4.2. Contaminantes del agua residual de la industria del cuero por etapa de producción

El proceso realizado en una curtiembre integrada es muy amplio, abarca por lo menos 25 operaciones unitarias diferentes y éstas, a su vez, generan residuos en su mayoría en forma de aguas residuales, pues las operaciones húmedas predominan en la producción del cuero. Anualmente, a escala mundial las ARnD generadas por la industria de las curtiembres superan los 600 millones de metros cúbicos (Sathish, 2016).

Industrial y académicamente el impacto ambiental de las etapas de ribera y curtido ha sido motivo de los principales estudios en lo que ha reducción y manejo de contaminantes se refiere. Sin embargo, las operaciones relacionadas con el post-curtido y acabado del cuero siguen siendo un territorio poco explorado (Moreira *et al.*, 2019; Wu *et al.*, 2018). La base de datos SCOPUS reporta para los últimos 25 años más de 1200 artículos relacionados con el problema ambiental generado por las curtiembres, de los cuales el 89% están relacionados con las etapas de ribera y curtido, mientras solo un 8% corresponden a la etapa de post-curtido (que a su vez abarca las operaciones de neutralizado, recurtido, teñido, engrasado y escurrido). Sin embargo, estas publicaciones pocas veces identifican las cantidades, problemas, y características específicas de cada operación, evidenciando una falta de información en el impacto ambiental de las operaciones unitarias pertenecientes al post-curtido y acabado (Hansen *et al.*, 2021a). Adicionalmente, de la etapa de teñido del cuero casi no existe información reportada pues los pocos estudios publicados se enfocan en el tratamiento de aguas sintéticas del colorante utilizado en el proceso, más no del agua residual industrial (Tasca y Puccini, 2019).

Si bien es cierto que en la literatura abundan caracterizaciones de aguas residuales integradas de las diferentes etapas de curtiembres, se ha demostrado que definir métodos de tratamiento específicos

para cada parte del proceso permiten alcanzar mejores niveles de degradación de los contaminantes asociados a estas aguas (Moreira *et al.*, 2019).

De forma general y con base al esquema presentado en la **Figura 1. 1**, las características principales de las aguas residuales del proceso de curtiembre son:

- **Remoción húmeda de sal**

Se caracteriza por generar aguas residuales con elevados contenidos de carga orgánica. Es común encontrar grandes cantidades de sangre, escombros, sales, estiércol, grasa, etc.

- **Tambor 1 (Ribera)**

Las operaciones que aquí tienen lugar son las responsables del 85% del nitrógeno total, el 75 % de la DBO y el 75% de la DQO de la carga total del agua residual de una curtiembre integrada (Hansen *et al.*, 2021a). Adicionalmente estas aguas residuales presentan grandes cantidades de surfactantes que elevan el pH natural del cuerpo hídrico receptor, modificando el ciclo de vida de las especies propias del lugar.

- **Tambor 2 (Curtido)**

El principal contaminante de esta etapa del proceso es el cromo como agente de curtición, el cual en un 50% permanece en el baño, pues solo el 50% restante reacciona de forma eficaz con el colágeno de la piel (Bacardit *et al.*, 2008). A pesar que el cromo utilizado en el curtido es cromo trivalente, éste se puede oxidar a cromo hexavalente debido a la presencia en el baño de agentes oxidantes como oxígeno, hierro, manganeso, etc. Mientras el cromo trivalente es inofensivo en la solución, el cromo hexavalente es tóxico y carcinogénico, por lo que este efluente debería ser tratado para minimizar la descarga al ambiente de este y otros contaminantes (Aguilar-Ascón *et al.*, 2019).

Las operaciones que tienen lugar en la etapa de curtido son las responsables del 80% del cromo y más del 50% de los sulfatos en las aguas residuales integradas del proceso de una curtiembre (Ludvik y Buljan, 2000).

- **Tambor 3 (Post-Curtido)**

Las operaciones que suceden posterior al curtido son las responsables del 15% de la DBO y el 15% de la DQO. Estos valores están asociados con los agentes de curtición y engrasantes utilizados en las operaciones de recurtido y engrasado, respectivamente. Estas dos operaciones unitarias también son responsables del otro 50% de iones sulfato y el 17% de los sólidos disueltos de la carga contaminante total del agua residual integrada (Buljan y Král, 2015).

Se ha identificado que esta etapa es la responsable del 40% del volumen de las aguas residuales integradas totales (Cassano *et al.*, 2001) y del 30% del total de productos químicos consumidos en la cadena productiva del cuero, Sin embargo, identificar el aporte de la carga contaminante para cada operación unitaria del post-curtido constituye uno de los principales desafíos a nivel ambiental del sector (Rivela *et al.*, 2004).

La operación de teñido contribuye con el ca. 6% de las aguas residuales totales generadas por las curtiembres (Zhao y Chen, 2019). Si bien es un porcentaje pequeño dentro del global, este proceso aporta color al ARnD el cual a su vez aumenta la carga contaminante inorgánica y el nitrógeno amoniacal (Singha *et al.*, 2019; Hansen *et al.*, 2020; Moreira *et al.*, 2019) introduciendo un problema ambiental indeseado, que va más allá del punto de vista estético. El contaminante coloreado al poder absorber luz en la longitud de onda en la región visible (380-760 nm), detiene la capacidad de reoxigenación, causando eutrofización con perturbaciones en la biología de los ecosistemas acuáticos, interrupciones en los procesos fotosintéticos de las plantas y algas, afectando la cadena trófica (incluso en concentraciones tan bajas como 1 ppm). Adicionalmente, los colorantes sintéticos suelen contener en sus estructuras elementos/compuestos químicos (v.g., bencidina, naftaleno, cromo, y otros compuestos aromáticos), que los hacen tóxicos, carcinógenos, mutagénicos para diversos organismos acuáticos y terrestres, incluso al hombre con una CL₅₀ (Concentración letal media) entre 100 y 2.000 mg/kg de peso corporal para colorantes tipo azoico (Chung, 2016).

En la actualidad el número de plantas de tratamiento asociadas a aguas residuales propias de cada operación unitaria y/o etapa de producción ha aumentado considerablemente. En países como Brasil, el primer país en cría de ganado en el mundo y uno de los 5 principales productores de cuero a nivel mundial (Omoloso *et al.*, 2020), para el año 2020 se reportaron más de 300 curtiembres en las cuales los efluentes de cada operación unitaria son tratados de forma individual, con métodos de tratamiento específicos a las necesidades y características de cada agua residual (Hansen *et al.*, 2021a). Otro ejemplo de esta tendencia de tratamiento corresponde a la India, uno de los países líderes en el sector del cuero en el mundo, reportando para el año 2016 más de 190 plantas de tratamiento para aguas residuales individuales del sector curtiembre se encontraban funcionando en el país (Sabumon, 2016).

1.5. Características de las aguas residuales de la etapa de teñido de una curtiembre de Belén vs. la legislación colombiana

El Municipio de Belén se encuentra localizado al Nororiente del Departamento de Nariño, en la región Andina, a una distancia de 92 Kilómetros de la ciudad de San Juan de Pasto - Capital del Departamento. La industria de cuero es su principal motor socioeconómico y el 95% de la población se dedica a oficios relacionados con la curtición, marroquinería, talabartería, comercialización del cuero, y las artesanías realizadas con el mismo material (CORPONARIÑO. 2011).

La mayoría de las curtiembres del municipio de Belén son empresas familiares que se caracterizan por utilizar procesos artesanales con bajos niveles de tecnificación e infraestructura deficiente. Sus propietarios afirman que necesitan de más apoyo y seguimiento a nivel investigativo, económico, y educativo, ya que las ganancias percibidas en sus negocios son mínimas y la cultura educativa e industrial en la región no fomenta la inversión ni tecnificación de las curtiembres. Por estas razones, en la región no se cuenta con los recursos organizacionales, estructurales, ni económicos necesarios ni con el conocimiento suficiente para lograr optimizar sus plantas productivas.

Los vertimientos industriales de 38 curtiembres del municipio de Belén son descargados a la quebrada Mocondino. Según el “Programa manejo integral del recurso hídrico en el departamento

de Nariño” y el “Plan de ordenamiento para el recurso hídrico de la quebrada Mocondino” el índice de calidad de agua (ICA) de este afluente es “pésimo”. El ICA es una medida importante para determinar el impacto del tiempo y la actividad humana en un sector en particular sobre un cuerpo hídrico, en comparación con la calidad del agua en otros sectores del mismo cuerpo hídrico y de diferentes fuentes alrededor del mundo. El índice ayuda a determinar qué tan saludable o no es un sector del efluente y para su cálculo se utilizan 9 parámetros fisicoquímicos que van desde el pH y la temperatura, hasta la DBO, la concentración de iones sulfuro, nitrato, etc.

En la **Figura 1. 2** se muestra el comportamiento del ICA en la corriente principal de la quebrada Mocondino, donde se evidencia el elevado impacto ambiental de las curtiembres del municipio de Belén. Este cambio en la calidad del agua es muy preocupante para la comunidad Belenita a tal grado que la principal problemática ambiental, social, industrial, y económica en el municipio es recuperar el este recurso hídrico, pues la quebrada ha sido el principal eje de desarrollo urbano y económico del municipio y su capacidad de autodepuración está completamente desbordada (CORPONARIÑO, 2011).

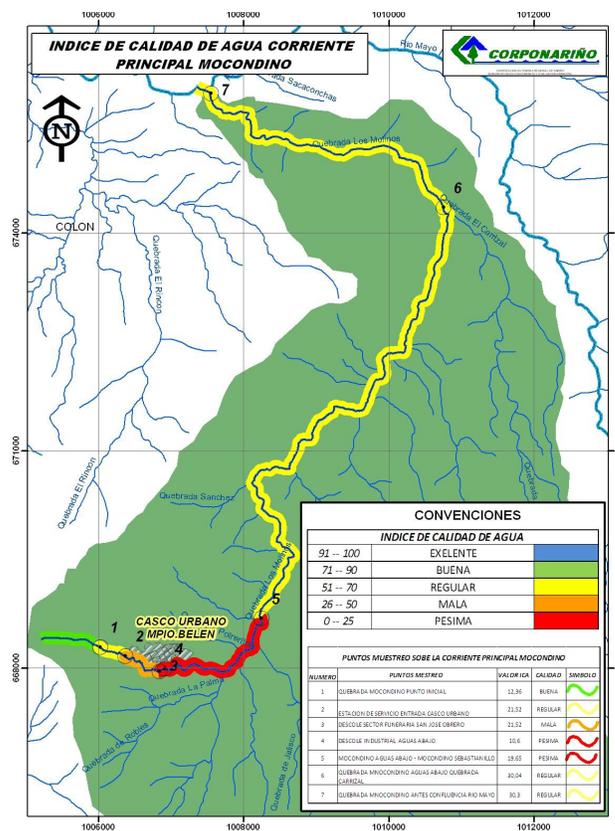


Figura 1. 2. Índice de calidad de agua (ICA) de la corriente principal Mocondino (CORPONARIÑO, 2011)

Los esfuerzos para recuperar el recurso hídrico de la quebrada Mocondino deben ser concentrados en gestionar, tratar, y controlar las descargar de efluentes provenientes de las curtiembres del sector

que son vertidos en el cuerpo hídrico, para de esta manera permitir la autodepuración que de forma natural sucede en el ambiente.

Para garantizar la calidad del recurso hídrico es indispensable la caracterización y monitoreo de las aguas residuales generadas (OMS, 2021) por lo que la caracterización de cada efluente se convierte en el primer paso necesario para cualquier método de tratamiento a realizar.

En Colombia, el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (MADS, 2015) estableció mediante la Resolución 0631 de 2015 los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de agua superficiales y a los sistemas de alcantarillado público para la industria de las curtiembres. En el capítulo VI, artículo 13, sector de fabricación y manufactura de bienes, se estipulan los límites máximos permisibles para la fabricación de artículos de piel, curtido, y adobo de piel. Los parámetros fisicoquímicos y sus valores límites máximos permisibles junto con los resultados de caracterización de un ARnD de la etapa de teñido de una curtiembre del municipio de Belén (matriz bajo estudio en esta investigación) se comparan en la **Tabla 1. 1**. Los procedimientos de muestreo y de análisis utilizados para determinar los valores para cada parámetro se describen en el **Capítulo 2**.

Es importante resaltar que la normativa ambiental contempla el escenario de descarga para ARnD integrada de curtiembre, donde los contaminantes generados en cada etapa del proceso se acumulan y mezclan para ser vertidos en el cuerpo hídrico. Ante la inexistencia de una normativa que estipule dichos valores para el ARnD de la etapa de teñido de forma específica, la matriz de estudio se comparó con la Resolución 0631 de 2015, por lo que no debe resultar extraño que la caracterización presentada en la **Tabla 1. 1** contenga valores muy por debajo de los establecidos en la norma

En nuestra opinión, esta particularidad en la caracterización del ARnD de la etapa de teñido bajo estudio no resta valor ni relevancia en el trabajo de investigación realizado. Como se presentó en la sección **1.4.2 Contaminantes del agua residual de la industria del cuero por etapa de producción** los principales contaminantes del ARnD de la etapa de teñido son los colorantes y los elementos/compuestos químicos asociados a los mismos (que, a su vez, no son contemplados por la norma). La comparación es importante, pues permite sentar el precedente sobre el estado inicial del efluente respecto a los parámetros establecidos por la norma para posteriormente evaluar la efectividad del método de tratamiento utilizado durante la investigación.

La conductividad del efluente bajo estudio es alta en comparación con la del agua lluvia o agua potable (5-800 $\mu\text{S}/\text{cm}$) debido a la presencia de diferentes sales solubles utilizadas durante el proceso de recurtido, de las cuales los sulfuros y cloruros se cuentan entre las más usadas. Nótese que el valor de la concentración de cromo no cumple con la legislación ambiental colombiana. Su presencia en estas aguas se debe a la operación de recurtido que precede al proceso de teñido, en el mismo tambor giratorio. A pesar de que los cueros son lavados y el agua utilizada en la empresa para diluir el colorante es un agua fresca, trazas de cromo pueden permanecer tanto al interior del tambor como en el cuero recurtido. De forma deseable el método de tratamiento utilizado tendrá que disminuir la concentración de cromo total por lo menos hasta el límite establecido en la norma.

Tabla 1. 1. Caracterización del agua residual bajo estudio y límites máximos permisibles de vertimientos para la fabricación de artículos de piel, curtido y adobo de piel (adaptada de la Resolución 0631 del 17 de marzo de 2015, del Ministerio del Ambiente y Desarrollo Sostenible, MADS, 2015)

Parámetro	Unidades	Límite permisible	Valor promedio y desviaciones	Método analítico (SM)
Generales				
pH	Unidades de pH	6.00 a 9.00	7.00 ± 0.8	4500 H ⁺ B
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	mg/L O ₂	1200.00	163.1 ± 40	5220 B, D
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO ₅)	mg/L O ₂	600.00	13.47 ± 2.3	5210 B
Sólidos Suspendidos Totales (SST)	mg/L	600.00	58 ± 8	2540 D
Sólidos Sedimentables Totales (SSED)	mL/L	2.00	1.2 ± 0.3	2540 F
Grasas y Aceites	mg/L	60.00	2.34 ± 0.15	5520 D
Sustancias Activas al Azul de Metileno (SAAM)	mg/L	A & R	< L.C. (0.01)	5540 C
Hidrocarburos				
Hidrocarburos Totales (HTP)	mg/L	10.00	0.32 ± 0.01	5520 F
Compuestos de Fósforo				
Ortofosfatos (P-PO ₄ ³⁻)	mg/L	A & R	< L.C. (0.09)	4500 P D
Fósforo Total (P)	mg/L	A & R	< L.C. (0.01)	4500 P D
Compuestos de Nitrógeno				
Nitratos (N-NO ₃ ⁻)	mg/L	A & R	11.41 ± 0.9	4500 NO ₃ A, B
Nitrógeno Amoniacal (N-NH ₃)	mg/L	A & R	3.31 ± 0.25	4500 NH ₃ C
Nitrógeno Total (N)	mg/L	A & R	8.24 ± 0.72	4500 N
Iones				
Cloruros (Cl ⁻)	mg/L	3000.00	420 ± 36	4500 Cl ⁻ B, G
Sulfatos (SO ₄ ⁻)	mg/L	A & R	267.70 ± 19	4500 SO ₄ ²⁻ E
Metales y Metaloides				
Cromo (Cr)	mg/L	1.50	3.34 ± 0.28	3500 Cr
Otros Parámetros para Análisis y Reporte				
Acidez Total	mg/L CaCO ₃	A & R	12.50 ± 1.7	2310 B
Alcalinidad Total	mg/L CaCO ₃	A & R	162 ± 15	2320 B
Dureza Cálctica	mg/L CaCO ₃	A & R	65.04 ± 2.1	3500 Ca B
Dureza Total	mg/L CaCO ₃	A & R	51.34 ± 1.7	2340 C
Color real (Medidas de absorbancia a las siguientes longitudes de onda: 436, 525 y 620nm)	m ⁻¹	A & R	436nm: 1.31 ± 0.06 525nm: 0.148 ± 0.009 620nm: 0.078 ± 0.003	ISO 7887: 2012-04 B
Parámetros adicionales de interés (no incluidos en la Res. 0631 de 2015)				
Carbono Orgánico Total (COT)	mg/L C	N. A.	39.15 ± 4.2	5310 B
Conductividad	µS/cm	N. A.	1720 ± 53	2510 B
Cromo Hexavalente	mg/L	N. A.	< L.C. (0.1)	3500 Cr B
Oxígeno Disuelto	mg/L	N. A.	6.7 ± 0.2	4500 O C
Color aparente	U Pt-Co	N. A.	3200 ± 75	2120 B
Color real	U Pt-Co	N. A.	2721 ± 23	2120 B
	mg/L	N. A.	36 ± 0.5	N. A.
	Escala RGB	N. A.	[224; 211; 76]	
	Visible	N. A.		

* L.C.: Límite de Cuantificación; N. A.: No Aplica; A & R: Análisis y Reporte; S. A.: Sin Analizar; S.M.: Standard Methods (APHA, 2017).

El valor de la relación DBO_5/DQO igual a 0.083 (< 0.3) implica un bajo índice de biodegradabilidad del efluente bajo estudio (Vogel *et al.*, 2000).

$$I.B = \frac{DBO_5(\text{mg/L})}{DQO(\text{mg/L})} = 0.083 \quad (1.1)$$

Entre los muchos elementos y compuestos presentes en las aguas residuales, el carbono orgánico como base de la vida es por mucho el más importante y cuando se encuentra en su forma final de degradación es un nutriente básico para las plantas y algas. De forma ideal, los métodos de tratamiento de aguas residuales deben contribuir a que el carbono presente en el efluente pueda ser convertido en especies menos dañinas y problemáticas para el medio ambiente como el CO_2 .

La mejor forma de realizar un seguimiento al carbono total ligado orgánicamente en el efluente es utilizando los parámetros de medición de la DQO y el COT, y acoplarlos en un nuevo parámetro denominado Estado de Oxidación Media (EOM o AOS de su acrónimo en inglés – Average Oxidation State) del efluente, el cual resulta ser muy provechoso a la hora de conocer el estado de oxidación del carbono orgánico presente en la muestra, debido a que por la complejidad de los efluentes industriales difícilmente se puede realizar una identificación individual de los compuestos presentes en la muestra.

$$AOS = 4 - 1.5 \times \frac{DQO(\text{mg/L})}{COT(\text{mg/L})} = -2.25 \quad (1.2)$$

El AOS indica la presencia de compuestos reducidos en el ARnD (los valores de AOS varían entre -4 (el estado más reducido del carbono, en la forma CH_4) y +4 (el estado más oxidado del carbono, en la forma CO_2)) (Torres *et al.*, 2003).

No obstante, el principal contaminante de la operación de teñido del cuero son los colorantes y los problemas ambientales asociados a su presencia en el cuerpo hídrico donde es vertido. Tanto su potencial efecto tóxico, cancerígeno, mutagénico, como el trastorno del equilibrio de flora y fauna debido a la reducción de la penetración por la radiación luminosa son de considerar (Bulgariu *et al.*, 2019; Collivignarelli *et al.*, 2019).

En la **Figura 1. 3** se presentan unos ejemplos de la problemática generada por las ARnD contaminadas con colorantes. Es evidente que este problema ambiental no corresponde a un caso aislado en el departamento de Nariño, sino que está presente en otras partes de Colombia donde las diferentes industrias utilizan este tipo de insumos en su proceso productivo.

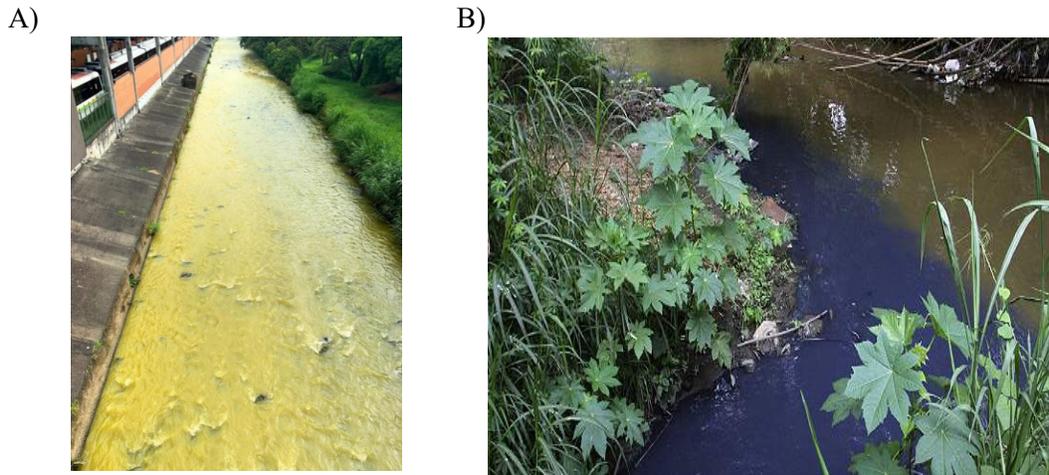


Figura 1. 3. A) Rio Medellín (El Colombiano, 2020) y B) Rio Cali contaminados con colorante amarillo (El Tiempo, 2014)

El agua residual bajo estudio presenta un color amarillo intenso debido a la presencia de residuos del colorante utilizado en la etapa de teñido. Por motivos de confidencialidad de la empresa que provee los colorantes a las curtiembres del municipio de Belén y de las políticas de seguridad de las propias curtiembres, tanto nombre de la empresa como el nombre y las características del colorante utilizado en el proceso de producción no pueden ser reveladas en este documento. Sin embargo, es importante resaltar que tanto características del proceso de teñido como características propias del colorante fueron representativos para varias empresas en la región.

En la **Figura 1. 4** se presentan los espectros de absorción UV-Vis del agua residual bajo estudio y de la solución sintética del colorante (colorante disuelto en agua destilada) utilizado en el proceso de teñido, suministrado por la curtiembre. El espectro de la solución sintética del colorante consiste de una sola banda de absorción en la región visible a 425 nm que se puede atribuir al grupo cromóforo del colorante. La dilución de la solución del colorante provocaba disminución de la intensidad de esta banda hasta su no percepción para las soluciones muy diluidas (< 2 ppm). El espectro de ARnD consiste de tres bandas de absorción características: dos de estas se encuentran en la región UV: una a 220 nm y otra a 257 nm; y la tercera en la región visible a 425 nm correspondiente al grupo cromóforo del colorante. Respecto a las bandas de absorción en la región UV, estas pueden corresponder al conjunto de productos químicos utilizados como auxiliares en la preparación, teñido y acabado de cueros. Por ejemplo, los sulfonatos absorben en la región de 220-290 nm (Pinheiro *et al.*, 2004, Théraulaz *et al.*, 1996). Además, se ha encontrado que los ácidos carboxílicos y los aldehídos también absorben en el intervalo de 190-280 nm (El Khorassani *et al.*, 1999).

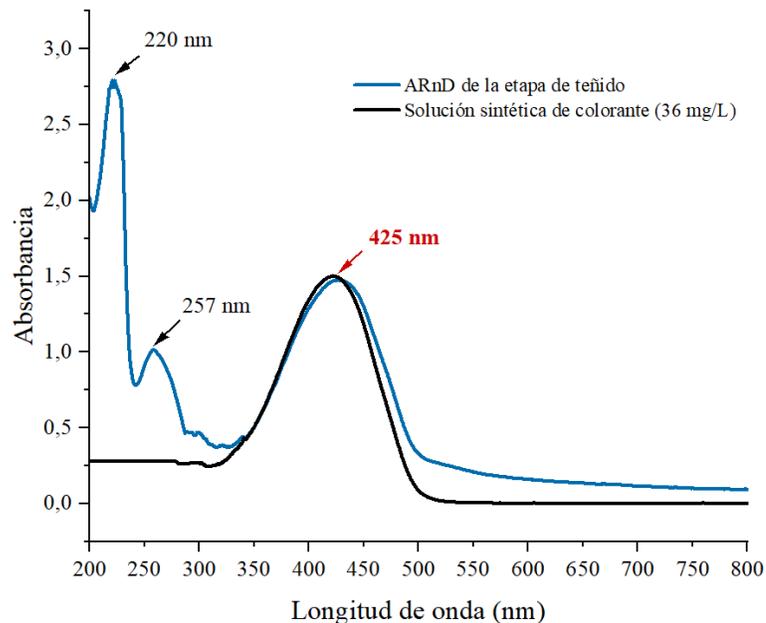


Figura 1. 4. Espectro de absorción UV-Vis de una muestra de ARnD de la etapa de teñido de una curtiembre del municipio de Belén (sin diluir) y de una solución sintética del colorante (36 mg/L) utilizado en el proceso de teñido, suministrado por la curtiembre

La caracterización del efluente bajo estudio se complementó con un análisis de toxicidad aguda (**Figura 1. 5**) y un análisis de la distribución de pesos moleculares (DPM) de los contaminantes presentes (**Figura 1. 6**).

La especie utilizada para el análisis de toxicidad fue *Artemia Salina*, y los experimentos mostraron que, en todos los casos, por lo menos el 60% de los individuos mueren al permanecer sumergidos en el ARnD de la etapa de teñido. A pesar que los ensayos de toxicidad no pueden ser extrapolados hacia otras especies (incluyendo los seres humanos), y que de forma ideal los ensayos deberían ser realizados en por lo menos cuatro especies diferentes (lo cual no fue posible en términos de practicidad y economía), los resultados obtenidos dan una aproximación de los efectos dañinos de los contaminantes presentes en el efluente sobre los seres vivos y permiten comparar dichos efectos a diferentes concentraciones de efluente y en diferentes momentos de los procesos.

En la **Figura 1. 5** se presenta el cambio de la letalidad del ARnD de la etapa de teñido sobre la *Artemia Salina* a diferentes concentraciones de ARnD durante 24 horas. Se identifica que existe una concentración de ARnD (en dilución) para la cual el 50% de la población muere (Concentración Letal 50; CL₅₀) y este valor corresponde a 93.71 ppm. Esto indica que, si en la quebrada Mocondino se vertiera el ARnD de la etapa de teñido y esta alcanzara una concentración de 93.71 ppm, más de la mitad de los individuos de una población de *Artemia Salina* morirían. De forma deseable el método de tratamiento utilizado tendrá que disminuir la toxicidad del efluente tratado respecto a la tendencia que presenta el ARnD cruda (60% para la concentración promedio de colorante).

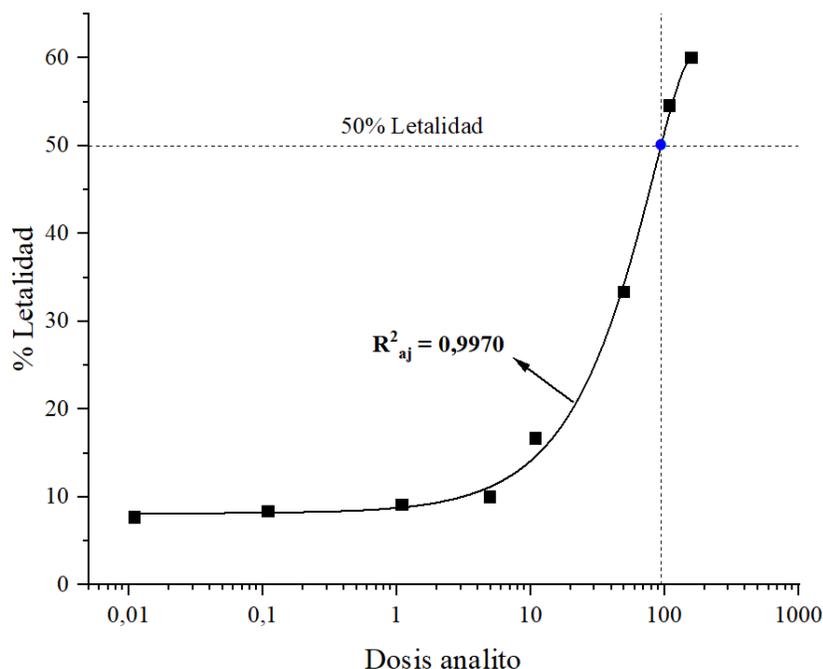


Figura 1. 5. Cambio de la letalidad en *Artemia Salina* (24 h) en función de la concentración de analito en el efluente

El fraccionamiento del efluente estratifica su contenido en función del tamaño molecular de las sustancias presentes y establece su contribución respecto a la DQO, el COT, la concentración de colorante (mg/L), el color (U Pt-Co) y la toxicidad. En la **Figura 1. 6** se evidencia que la carga orgánica expresada como la DQO y el COT es función del tamaño molecular y, para este caso en particular, esa misma distribución se cumple para los parámetros de color y la toxicidad.

Nótese que, las principales contribuciones de los contaminantes se encuentran entre las fracciones moleculares > 30 kDa y < 1 kDa. La fracción > 30 kDa aporta un 21.9%, 17.1%, 10.6%, 6,4% y 41.5% de la DQO, COT, Color, Concentración del colorante y toxicidad, respectivamente. En el otro extremo de la distribución, la fracción < 1 kDa aporta un 58.9%, 71.1%, 46,7%, 47.5% y 41.5% de los mismos contaminantes, respectivamente. La suma de las contribuciones de estas dos fracciones moleculares representa el 80.8% de la DQO, el 88.3% del COT, el 57.3% del Color (en U Pt-Co), el 53.9% de la concentración del colorante y 83.0% de la toxicidad.

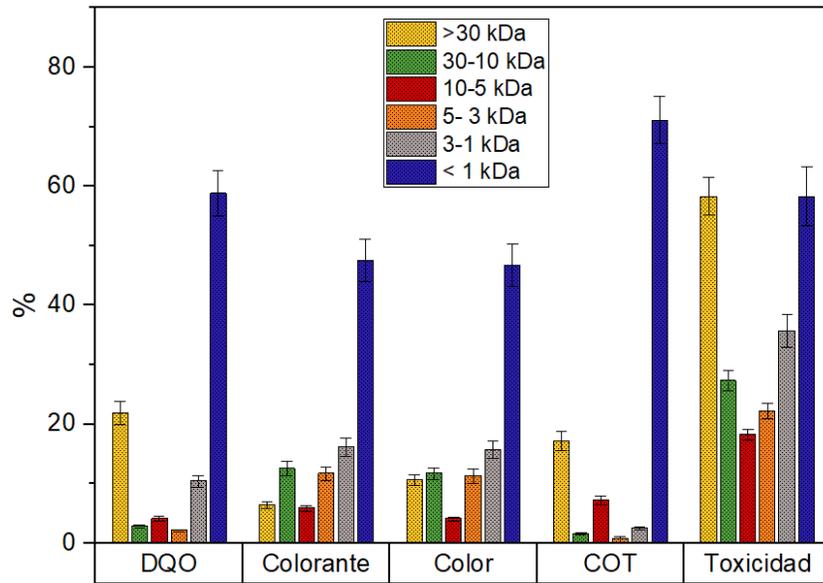


Figura 1. 6. Perfiles de Distribución de Pesos Moleculares (DPM) del ARnD de la etapa de teñido para la DQO, Colorante, Color (U Pt-Co), COT y Toxicidad.

1.6. Métodos para el tratamiento de aguas residuales provenientes de la etapa de post-curtido

Se han realizado grandes esfuerzos académicos e industriales para estudiar la viabilidad de diferentes métodos de tratamiento de aguas residuales integradas de curtiembres. Sin embargo, debido a la complejidad de tal efluente, las más recientes tendencias se han venido enfocando en el tratamiento de aguas residuales de cada etapa de post-curtido y la mineralización/degradación de los compuestos recalcitrantes presentes en ellas (Zhao y Chen, 2019). A continuación, se presenta una breve descripción de los procesos utilizados y reportados en la literatura para las aguas residuales de la etapa de post-curtido y algunos ejemplos representativos de la implementación de estos métodos de tratamiento.

En la etapa de post-curtido se toma el cuero curtido (*wet-blue*) y se lo somete a procesos físicos y físico-químicos con la intención de conferirle las propiedades que los artículos finales en la cadena productiva requieren. En este proceso se utilizan neutralizantes, agentes de curtido, colorantes, engrasantes, surfactantes, agentes auxiliares (Ortiz-Monsalve *et al.*, 2019) y una cantidad cercana a los 9 m³ de agua/tonelada cuero dependiendo del tipo de proceso (IUE 6, 2018). La mayor parte del agua utilizada en la etapa de recurtido se convierte en agua residual con contenido considerable de los agentes químicos y colorantes diluidos en ella. Se estima que solo un 10% del agua utilizada es absorbida por el cuero en las operaciones unitarias que abarcan la etapa de post-curtido y el agua restante se descarga en forma de agua residual (Chowdhury *et al.*, 2013).

Las características específicas de este tipo de aguas residuales y los compuestos que en ella se encuentran hacen que el tratamiento de estos efluentes sea difícil y muy específico. De hecho, los

métodos de tratamiento convencionales presentan desventajas bien identificadas como el cambio de fase de los contaminantes, remociones bajas de compuestos recalcitrantes y de las sales utilizadas durante esta etapa, aunque en algunos casos logran buenas remociones de color y turbidez (Pal *et al.*, 2020). La mayoría de métodos de tratamiento biológicos resultan insuficientes dadas las características de biodegradabilidad de estas aguas ($DBO_5/DQO < 0.4$) y la presencia de metales (de la Luz-Pedro *et al.*, 2019) por lo que los trabajos desarrollados en el tratamiento de este tipo de aguas residuales son limitados a aguas sintéticas (Hansen *et al.*, 2021b).

Los tratamientos utilizados y reportados en la literatura para aguas residuales de la etapa de post-curtido pueden ser divididos en:

- **Métodos primarios de tratamiento**

Los métodos primarios de tratamiento son procesos físico-químicos usados para concentrar y homogenizar el efluente, cambiando la fase del contaminante y generando una segunda fase, la cual debe ser tratada posteriormente. Estos métodos buscan reducir la cantidad de sustancias coloidales, materia flotante y sedimentable, aceites y /o grasas. A este grupo de técnicas pertenecen, entre otros, los procesos de (1) *Coagulación-Floculación (C-F)*: cuyo principio radica en la desestabilización a través de un coagulante de contaminantes particulados susceptibles (coloides) a la formación de coágulos y la agrupación de los mismos en flóculos a través de una sustancia llamada floculante. Las principales variables que afectan la eficiencia del proceso son tipo y dosis de reactivos utilizados, tipo de agua a tratar, pH, temperatura y velocidad de agitación; (2) *Adsorción*: proceso por el cual el contaminante en cuestión es atrapado en la superficie de un material específico (adsorbente) disminuyendo de esta manera su concentración en el efluente tratado. Los principales factores que afectan el proceso son el tipo de adsorbente, el pH y la temperatura; y (3) *Filtración*: proceso durante el cual el efluente pasa por un medio poroso conocido como membrana, el cual posee la capacidad de retener los contaminantes en función de un tamaño de partícula establecido (dependiendo del tipo de filtración, el tamaño del poro de la membrana cambiará). Las variables más importantes a tener en cuenta son el tipo de membrana utilizado, el flujo de trabajo, la presión y la temperatura.

Dentro de sus múltiples ventajas respecto a otros métodos de tratamiento se considera: uso de reactivos ampliamente disponibles y de bajo costo, porcentajes de remoción de color y turbidez relativamente altos, relación eficiencia-costo alta, funcionamiento simple, cortos tiempos de operación. Su principal desventaja consta en la formación de una segunda fase, p. ej. en forma de lodos (coagulación-floculación) o material adsorbido/filtrado (adsorción/filtración) ricos en contaminantes, lo que genera la necesidad de su tratamiento e incrementa los costos totales del proceso. Además, en los procesos de adsorción los costos de regeneración del material son elevados y el proceso puede requerir de largos tiempos de residencia.

Los contaminantes susceptibles de ser tratados mediante estos procesos están conformados por sólidos suspendidos, grasas y aceites y todo tipo de sustancias flotantes y sedimentables.

En el periodo 2000 – 2020, en la base de datos SCOPUS solo se han publicado 13 artículos relacionados con el tratamiento de aguas residuales de la etapa del post-curtido por métodos primarios (Coagulación-Floculación (2), Filtración (4) y Adsorción (7)) y que a su vez tratan el parámetro color/colorante del efluente investigado (Hansen *et al.*, 2021b). Durante los últimos dos

años, solo se publicaron dos investigaciones más (Filtración (1) y Adsorción (1)). La adsorción y filtración son métodos de tratamiento que tienen buenos resultados en efluentes con bajas concentraciones de contaminantes, pero la necesidad de regenerar el adsorbente, y de la limpieza de membranas, o un pre-tratamiento previo para utilizar la técnica, incrementan el costo total de estos procesos.

En la **Tabla 1. 2** se muestran métodos primarios de tratamiento, específicamente coagulación-floculación (C-F), adsorción y filtración, utilizados para el tratamiento de aguas residuales provenientes de la etapa de post-curtido (o aguas sintéticas que las simulen).

Los ejemplos tabulados recopilan información de investigaciones realizadas donde se trabajó de forma puntual el problema del color y/o colorante en este tipo de efluente (se presentan aquellas que tienen mayor cantidad de información), pero no hacen distinción sobre el tipo de colorante utilizado ni su concentración. Lo anterior debido a la escasez/ausencia de investigaciones que presenten datos completos sobre ARnD de la etapa del teñido y, menos probable aún, que utilicen una gama de colores amarillo dentro del proceso de teñido (lo cual permitiría conocer resultados más cercanos al caso de estudio objeto de esta investigación).

Se observa que la coagulación-floculación permite la remoción hasta del 98% de color, siendo el mayor porcentaje en comparación con los otros dos métodos de tratamiento (adsorción y filtración con membrana) donde en el mejor de los casos se alcanzó una remoción del 90%. Los métodos de tratamiento relacionados con coagulación requieren de mucho menos tiempo para el tratamiento del efluente en comparación con los métodos de adsorción, lo cual puede representar una ventaja respecto a otros métodos de tratamiento (primarios y secundarios) a la hora de buscar la implementación en plantas de producción. Sin embargo, este método de tratamiento ofrece solamente la transferencia de los compuestos tóxicos a la fase sólida, con la formación de un lodo que debe ser tratado posteriormente. Por otra parte, los procesos relacionados con filtración son en flujo continuo (característica que *a priori* aumenta los costos de operación del proceso, pues se requiere de equipos adicionales para garantizar la presión de trabajo del sistema). En la **Tabla 1. 2** se evidencia la ausencia de información específica y bien detallada en los trabajos realizados en el área de estudio, siendo la falta de un análisis económico una constante en las investigaciones presentadas.

Tabla 1. 2. Métodos de tratamiento primario y sus eficiencias de remoción reportados en la literatura para aguas residuales de la etapa de post-curtido

Método de tratamiento	Características del ARnD	Eficiencia de remoción	Condiciones de operación	Referencia
Coagulación – Floculación	Agua Sintética fabricada con 0.1 g/L de colorante, 1 g/L de agente engrasante y 1 g/L de agente curtidor No se especifica las cantidades iniciales de los contaminantes, ni costos del proceso	Color = 90% DQO = 90%	Floculante: FL2550 t = 5-15 min velocidad de mezclado = 50-150 rpm pH = 3-9	Niu et al., 2012
Oxidación y coagulación	Color = 10950 mg Pt/L DQO = 12560 mg O ₂ /L COT = 4860 mg/L SSTT = 1450 mg/L No se especifica costos del proceso	Color = 98% DQO = 77% COT = 76% SSTT = 97%	K ₂ FeO ₄ = 1200 mg/L t = 9 min velocidad de mezclado = 250 rpm pH = 3	Kozik et al., 2019
Ultrafiltración	Agua Residual Industrial de las etapas unitarias de teñido y engrasado No se especifica las cantidades iniciales de los contaminantes, ni costos del proceso	Color = 95% DQO = 91%	Membrana = Polisulfona Flujo = 42 L/m ² h Presión = 0.09 MPa T = 25°C	Hongru et al., 2014
Nano-filtración	Agua Sintética No se especifica fabricación Color = No especifica DQO = 17683 mg O ₂ /L DBO ₅ = 6000 mg O ₂ /L No se especifica costos del proceso	Color = 76% DQO = 53% DBO ₅ = 66%	Membrana = Queratina/polisulfona Flujo = 2000 L/m ² h Presión = 0.206 MPa T = 25°C	Karunanidhi et al., 2020
Adsorción	Colorante = 150 mg/L No se especifica la caracterización del efluente, ni costos del proceso	Color = 90%	Adsorbente = Carbón activado C _{ads} = 30 mg/mL pH = 4.5 T = 35°C t = 12 h	Carpenter et al., 2013
	Colorante = 100 mg/L No se especifica la caracterización del efluente, ni costos del proceso	Color = 72%	Adsorbente = Residuo pelambre C _{ads} = 5 mg/mL pH = 3.7 T = 25°C t = 24 h	Mella et al., 2018

C_{ads} = Concentración de adsorbente; t = Tiempo de operación; rpm = revoluciones por minuto; T = temperatura

▪ Métodos secundarios de tratamiento

Los métodos secundarios de tratamiento son procesos biológicos que buscan remover coloides remanentes y la materia orgánica disuelta del efluente. Para este fin se utilizan microorganismos capaces de degradar la materia orgánica coloidal y disuelta. Estos procesos son generalmente efectivos cuando la relación DBO_5/DQO es mayor que 0.4. Los procesos biológicos pueden ser clasificados de acuerdo con el elemento que acepta electrones en los procesos de oxidación de la materia orgánica. Así, existen: (1) *Procesos aeróbicos*, donde el O_2 acepta los electrones. Estos se caracterizan por altas tasas de crecimiento bacteriano y generación de lodos (p. ej., los lodos activados); (2) *Procesos anaeróbicos*, donde el aceptor de electrones es el CO_2 . Estos se caracterizan por producción de metano (p.ej., los reactores de flujo ascendente: Up-flow Anaerobic Sludge Blanket, UASB); (3) *Procesos anóxicos*, en los cuales, ante la ausencia de O_2 , el aceptor de electrones es el ion NO_3^- (p. ej., la desnitrificación con cultivo en suspensión); y (4) *Procesos combinados*, donde en una o varias etapas pueden ocurrir los fenómenos anaerobios, aerobios y/o anóxicos (Nodal, 2001). En relación con la mineralización de los colorantes, los tratamientos biológicos se encuentran aún en fase de investigación, debido a la alta carga del contaminante en los efluentes.

En la **Tabla 1. 3** se presentan todas las investigaciones publicadas en los últimos 22 años y disponibles en la base de datos SCOPUS, enfocadas a la remoción del color en aguas sintéticas del proceso de teñido del cuero. No se encontraron resultados sobre el tratamiento de las ARnD provenientes de la etapa de teñido. Al tratarse de aguas sintéticas se especifica la concentración de colorante, que, a su vez, es cercana a la concentración del agua estudiada en este trabajo (hasta 100 mg/L).

En comparación con los tratamientos primarios, presentados en la **Tabla 1. 2**, es evidente que los tratamientos biológicos requieren de tiempos de operación mucho mayores a los utilizados en procesos de coagulación (hasta 1000 veces más rápido para concentraciones iguales o mayores de colorante) y adsorción (hasta 5 veces más rápido, pero con eficiencias menores a concentraciones de 100 mg/L de colorante), lo cual puede ser un gran problema para su implementación teniendo en cuenta las cantidades de ARnD generadas en una curtiembre. Además, en la totalidad de los trabajos de investigación de métodos secundarios presentados, se demostró que, al aumentar la concentración de colorante en el agua, introducir otro tipo de contaminantes o implementarlos para tratar las ARnD de origen industrial, la eficiencia del proceso disminuye drásticamente (imposibilitando el tratamiento en muchos casos).

Tabla 1. 3. Métodos de tratamiento secundarios y sus eficiencias de remoción reportados en la literatura para aguas residuales de la etapa de post-curtido

Método de tratamiento	Características del ARnD	Eficiencia de remoción	Condiciones de operación	Referencia
Tratamiento con hongos	<p>Agua Sintética de la etapa de teñido</p> <p>Rojo ácido 357 Naranja ácido 142 C₀ = 100 mg/L pH = 4.5 DQO = 6900 mg O₂/L DBO = 2817 mg O₂/L</p> <p>No se especifica costos del proceso</p>	<p>DQO = 80% DBO = 80% Color = 90%</p>	<p><i>Trametes villosa</i> SCS-10 Suministro reducido de nutrientes T = 30°C rpm = 200 t = 264 h</p>	<p>Ortiz-Monsalve et al., 2019</p>
Tratamiento con hongos	<p>Agua Sintética de la etapa de teñido</p> <p>Rojo ácido 357 C₀ = 100 mg/L pH = 5.5</p> <p>No se especifica la caracterización del efluente, ni costos del proceso</p>	<p>Color = 96%</p>	<p><i>Trametes villosa</i> SCS-10 T = 30°C rpm = 150 t = 168 h</p>	<p>Ortiz-Monsalve et al., 2017</p>
Biodegradación aeróbica	<p>Agua Sintética de las etapas de recurtido y teñido</p> <p>C₀ = 100 mg/L C_{Cr} = 100 mg/L pH = 7</p>	<p>Cr(VI) = 95% Color = 92%</p>	<p><i>Lactobacillus paracasei</i> CL110 T = 32°C t = 48 h</p>	<p>Huang et al., 2015</p>
Biodegradación aeróbica	<p>Agua Sintética de la etapa de teñido</p> <p>Azul ácido 113 C₀ = 100 mg/L pH = 7</p> <p>No se especifica costos del proceso</p>	<p>Color = 96%</p>	<p><i>Shigella boydii</i> con encima azoreductasa T = 32°C rpm = 120 t = 48 h</p>	<p>Senthilvelan et al., 2014</p>

C₀ = Concentración inicial de Colorante; C_{Cr} = Concentración inicial de Cromo; t = Tiempo de operación; T = temperatura

▪ Métodos terciarios de tratamiento

En términos generales, los efluentes de los procesos de tratamiento primarios o secundarios de las aguas residuales del post-curtido presentan altas concentraciones de contaminantes (Kozik *et al.*, 2019; Tamersit *et al.*, 2018). Los métodos de tratamiento terciarios se enfocan en la degradación de contaminantes recalcitrantes (como los colorantes), difíciles de remover por otros métodos de tratamiento, o con cargas contaminantes muy elevadas (como las aguas residuales post-curtido). Usualmente son utilizados como pre o post tratamiento de otros métodos, buscando llevar las concentraciones de contaminante a valores con concentraciones seguras o, en su defecto, dentro de los límites establecidos por la legislación de cada país.

Los métodos terciarios de tratamiento involucran principios físicos y/o químicos. Podría decirse que, en relación con la mineralización de colorantes, los métodos de tratamiento terciario con mayor viabilidad, más ampliamente utilizados, y reportados en la literatura son aquellos que tienen un fundamento químico.

Un grupo importante de los métodos terciarios de tratamiento son los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) los cuales se fundamentan en la producción de especies transitorias poderosas que tienen la capacidad de degradar los contaminantes de forma parcial o completa (Doménech y Litter, 2012), principalmente el radical hidroxilo (HO^{\bullet}).

A continuación, se presenta un análisis de los PAOs enfocado a su aplicación al tratamiento de aguas residuales del proceso post-curtido (etapa de teñido de cuero).

1.6.1. Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) como método de tratamiento para aguas residuales de la etapa de teñido del cuero

Los Procesos Avanzados de Oxidación presentan grandes ventajas respecto a los métodos convencionales. Entre las más importantes se encuentran la capacidad de mineralizar de forma casi completa los contaminantes presentes en el efluente, no generar grandes cantidades de subproductos, y no cambiar de fase al contaminante, sino que lo destruye (Swaminathan *et al.*, 2014).

El radical hidroxilo (HO^{\bullet}) es una de las especies oxidantes más poderosas, capaz de degradar o mineralizar completamente y de forma no selectiva diferentes contaminantes (incluyendo los contaminantes persistentes (Ganiyu *et al.*, 2015)). Presenta una serie de propiedades importantes como su carácter electrofílico, corto tiempo de vida media, reactividad y relativa facilidad de producción. El radical hidroxilo posee el segundo potencial de oxidación más alto (2.80 V) solo por detrás del flúor, pero presenta ventajas respecto a este, debido a que el flúor es costoso y su manipulación es de mayor cuidado (Chandrakant *et al.*, 2016). Su producción se puede dar por diferentes procesos y tratamientos. En la **Figura 1. 7** se presenta una forma de clasificar los PAOs más representativos, a saber: PAOs Sonoquímicos, PAOs electroquímicos, PAOs fotoquímicos, y PAOs químicos (Suman *et al.*, 2021).

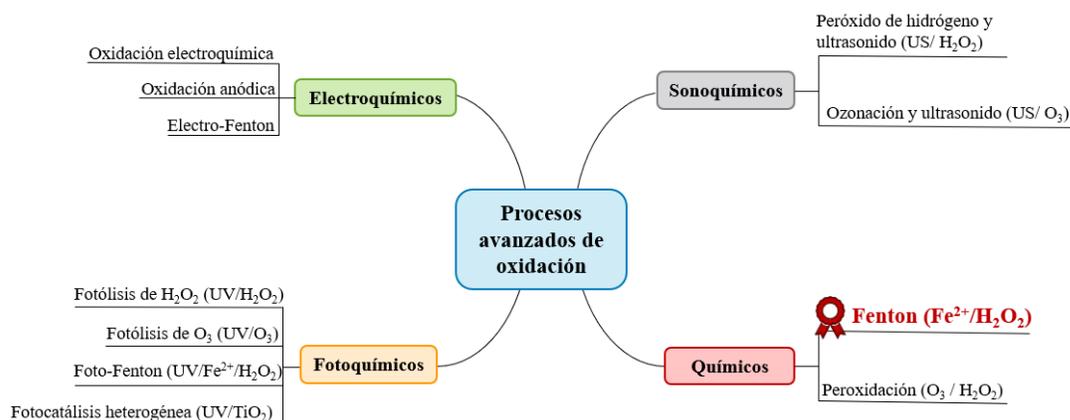


Figura 1. 7. Clasificación de procesos avanzados de oxidación. Adaptado de [Suman et al., 2021](#)

Para el periodo 2000 - 2020 se encuentran en la base de datos SCOPUS solo 45 artículos relacionados con el tratamiento de ARnD del post-curtido ([Hansen, 2021b](#)). De esos trabajos, solo 13 investigaciones corresponden a los PAOs, y de ellos, solo 6 consideran la remoción del color como un objetivo del tratamiento. Al año 2022 ese número ha aumentado en 4 publicaciones. De todos estos trabajos, el 50% son procesos basados en la reacción Fenton sugiriendo su viabilidad para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes.

En la **Tabla 1. 4** se presentan investigaciones relevantes sobre el tratamiento de aguas residuales de la etapa del post-curtido mediante PAOs. Como se realizó en la sección anterior, se presentan únicamente las investigaciones que se enfocan en la decoloración del efluente y reportan su eficiencia. Dichas investigaciones pueden ser divididas dentro de los PAOs así (**Figura 1. 7**): Electroquímicos, específicamente Oxidación Anódica y Electro Fenton (2); Fotoquímicos: Fotocatálisis y Foto-Fenton (3); Químicos: Fenton Heterogéneo, Fenton (2); Sonoquímicos: Ozonación (1); y Procesos Combinados, específicamente Oxidación Foto-Electro-Catalítica y Foto-Electro-Fenton (2).

El proceso de Oxidación Foto-Electro-Catalítica (**Tabla 1. 4**) alcanzó una eficiencia de remoción total (100%). Sin embargo, demostró ser viable para muy baja concentración de colorante (3 mg/L) ([Paschoal et al., 2009](#)). Nótese que este valor es 12 veces menor que la concentración de colorante presente en el agua objeto de estudio de esta tesis. De igual manera, el proceso de fotocatálisis desarrollado por [Hongjun et al. \(2019\)](#) fue efectivo para el tratamiento de aguas con concentraciones de colorante de 0.01 µg/L. Esto limita la aplicación de este método para el tratamiento de un ARnD.

Igualmente, el alcance de la fotocatálisis como un método de tratamiento no contempla el escenario del ARnD de la industria de las curtiembres (más allá de trabajar con un agua sintética con colorante y cromo como contaminantes) ([Xu et al., 2019](#)). Tampoco examina la posibilidad de implementación del método en la industria.

Tabla 1. 4. Procesos avanzados de oxidación reportados en la literatura para aguas residuales de la etapa de post-curtido.

Método de tratamiento	Características del ARnD	Eficiencia de remoción	Condiciones de operación	Referencia
Oxidación anódica	Agua Sintética fabricada con 80 mg/L de colorante (Violet RL – Verde A) y Na ₂ SO ₄ como electrolito de soporte No se especifica la caracterización del efluente	Green A = 81% Violet RL = 83%	Ánodo = BBD, Área Ánodo = 2 cm ² Cátodo = Acero inoxidable Área Cátodo = 3 cm ² j = 50 mA/cm ² , t = 60 min pH = 3, rpm = 500, d = 0.5 cm Costo operacional = 0.0077 USD/m ³	Bravo-Yumi <i>et al.</i> , 2020
Electro-Fenton	Agua Sintética fabricada con 80 mg/L de colorante (Violet RL – Green A) y 0.05 Na ₂ SO ₄ como electrolito de soporte No se especifica la caracterización del efluente, ni costos del proceso	Verde A = 85% Violet RL = 87%	Ánodo = BBD, Área Ánodo = 2 cm ² Cátodo = BBD, Área Cátodo = 3 cm ² t = 60 min, j = 50 mA/cm ² Fe ²⁺ = 0.050 mM pH = 3, rpm = 500, d = 0.5 cm	Bravo-Yumi <i>et al.</i> , 2020
Foto-Electro-Fenton	Agua Sintética fabricada con 80 mg/L de colorante (Violet RL – Green A) y Na ₂ SO ₄ como electrolito de soporte No se especifica la caracterización del efluente, ni costos del proceso	Verde A = 92% Violet RL = 93%	Ánodo = BBD, Área Ánodo = 2 cm ² Cátodo = BBD, Área Cátodo = 3 cm ² j = 50 mA/cm ² , Fe ²⁺ = 0.050 mM t = 60 min, pH = 3, rpm = 500 Fuente luz = UVA 365 nm Intensidad luz = 75 mA/cm ² d = 0.5 cm	Bravo-Yumi <i>et al.</i> , 2020
Fotocatálisis	Agua Sintética fabricada con 30 mg/L Rodamina B y 20 mg/L de Cr(VI) No se especifica la caracterización del efluente, ni costos del proceso	Cr(VI) = 95% Color = 88%	Catalizador = WO ₃ /rGO/SnIn ₄ S ₈ Dosis Catalizador = 100 mg/L t = 60 min Fuente luz = Lámpara Xenón Intensidad luz = 100 mW/cm ²	Xu <i>et al.</i> , 2019
Fotocatálisis	Agua Sintética fabricada con 0.01 µg/L Azul de Metileno No se especifica la caracterización del efluente, ni costos del proceso	DQO = 70% COT = 35% Color = 90%	Catalizador = ZnO/ZiF-8 Dosis Catalizador = 5000 mg/L t = 60 min No se especifica la fuente de luz ni su intensidad	Hongjun <i>et al.</i> , 2019
Ozonización	Agua Residual Industrial de la etapa de teñido (Direct Brown). No se especifica costos del proceso pH = 8.4 DQO = 5000 mg O ₂ /L Colorante = 200 mg/L	DQO = 70% Color = 90%	Caudal ozono = 6 x 10 ⁻³ m ³ /min pH = 11 t = 120 min	Preethi <i>et al.</i> , 2009
Oxidación Foto-Electro-Catalítica	Agua Sintética fabricada con 3mg/L Rojo ácido 151, 9 mg/L Tamol como surfactante aniónico y 0.1 mol/L de Na ₂ SO ₄ como electrolito de soporte. No se especifica costos del proceso Cr(VI) = 14.12 mg/L	COT = 95% Cr(VI) = 98% Color = 100%	Ánodo: Ti/TiO ₂ nanoporoso Área Ánodo = 12 cm ² pH = 2 Radiación ultravioleta Fuente luz = Lámpara Mercurio Intensidad luz = 9.23 W/m ² t = 60 min T = 25°C	Paschoal <i>et al.</i> , 2009

j = Densidad de corriente eléctrica; t = tiempo de operación; T = Temperatura; d = distancia entre electrodos

La investigación (Xu *et al.*, 2019) se centra en la creación, síntesis, composición, y estructura de un nuevo catalizador que demostró ser útil para una composición específica de agua sintética, pero al tratarse de un catalizador nuevo su uso en otros escenarios (como lo sería ARnD proveniente de la industria, con muchos más contaminantes además del color y el cromo) no ha sido estudiada.

Por su parte, la ozonización fue implementada para el tratamiento de ARnD con características de DQO, Color, pH y DBO₅ representativas para el proceso de teñido. Los resultados reportados proporcionan información relativa a la viabilidad del proceso. A pesar que los porcentajes de remoción son altos, los autores determinaron que el tiempo y costo (aunque no lo presentan) asociados a esos valores no hacen del método de tratamiento un proceso viable para su implementación a escala industrial. Así, sugieren utilizar el método como un pretratamiento enfocado al aumentar el índice de biodegradabilidad del efluente, para posteriormente utilizar un “método de tratamiento adecuado para la degradación de color” (Preethi *et al.*, 2009).

La investigación que más información aportó sobre métodos de tratamiento viables según las características del ARnD bajo estudio fue la realizada muy recientemente por Bravo-Yumi *et al.* (2020). Ellos reportaron sobre la eficiencia de diferentes Procesos Electroquímicos Avanzados de Oxidación (PEAOs), específicamente la Oxidación Anódica y dos métodos de tratamiento basados en la reacción Fenton (Electro-Fenton y Foto-Electro-Fenton), concluyendo que los dos últimos resultaron ser mucho más efectivos proporcionando mayores decoloraciones (Tabla 1. 4). Sin embargo, sus costos operacionales fueron más elevados que los de la Oxidación Anódica. Además, a la hora de su implementación a escala industrial se debe considerar el elevado costo de los electrodos de BDD (Electro-Fenton) y la necesidad del uso de la luz UV (Foto-Electro-Fenton). Esto sugiere que el proceso Fenton convencional, en caso de ser efectivo, puede resultar factible de implementar en las curtiembres locales.

Los procesos Fenton tienen un gran potencial para el tratamiento de las aguas residuales del post-curtido debido a que involucran reactivos que no son tóxicos y son fáciles de manipular. Además, al ser utilizados de forma y cantidad adecuada, no representan riesgo para el ambiente y constituyen uno de los métodos de tratamiento emergentes amigables con este (Korpe y Rao, 2021). Siendo el costo operacional la principal desventaja de los PAOs basados en la reacción Fenton (Electro-Fenton y Foto-Electro-Fenton), la evaluación del método Fenton convencional debe ser investigada como primer criterio y línea base de decisión respecto a los procesos que de él se desprenden.

1.6.2. Proceso Fenton como método de tratamiento para aguas residuales de la etapa de teñido del cuero

El proceso de oxidación Fenton fue descrito por primera vez en 1894 por Henry J. Fenton, cuando descubrió que el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) podía activarse con iones ferrosos para oxidar ácido tartárico (Pignatello *et al.*, 2006). Este proceso consiste en la adición de sales de hierro en presencia de H_2O_2 , en medio ácido, para la formación del radical HO^\bullet (Oturán y Aaron, 2014):



Además de formarse radicales HO^\bullet se generan radicales perhidroxilo HO_2^\bullet los cuales pueden iniciar una reacción de oxidación en cadena para eliminar la materia oxidable:



Sin embargo, los radicales HO_2^\bullet presentan un menor poder de oxidación que los HO^\bullet y, por lo tanto, son significativamente menos reactivos (Domenech *et al.*, 2001).

El mecanismo generalmente aceptado para el proceso de Fenton propone que los radicales HO^\bullet se producen de acuerdo con la ecuación (1.3), mientras que el catalizador se regenera a través de la ecuación (1.4) o de la reacción de Fe^{3+} con radicales orgánicos intermedios, R^\bullet (ecuaciones (1.5) a (1.7)):



Dado que los iones ferrosos se consumen más rápidamente de lo que se regeneran (Nidheesh y Gandhimathi, 2012) es necesario utilizar altas concentraciones de Fe^{2+} en el proceso Fenton. Sin embargo, pueden ocurrir una serie de reacciones competitivas (ecuaciones (1.8) – (1.12)), favorecidas por altas concentraciones de reactivos, que afectan negativamente el proceso de oxidación (Bautista *et al.*, 2008).



Estas reacciones perjudican el proceso Fenton por partida doble ya que desperdician los radicales HO^\bullet y consumen reactivos. Adicionalmente, la caída en la eficiencia de mineralización puede conducir a la formación de intermedios de reacción de oxidación que son potencialmente tóxicos (Oturán *et al.*, 2008). Para evitar estas reacciones, se debe controlar la concentración del reactivo de Fenton.

Asimismo, las concentraciones de reactivo Fenton (Fe^{2+} y H_2O_2) y el pH son factores determinantes de la eficiencia del proceso (Blanco *et al.* (2012), GilPavas *et al.*, 2012, Blanco *et al.* (2014), Basturk y Karatas, 2014, Yukseleler *et al.*, 2017). La solución del agua a tratar debe tener un pH apropiado debido a que este afecta tanto la generación de radicales HO^\bullet como la naturaleza de las especies de

hierro en la solución. Según Blanco *et al.* (2014), condiciones de pH muy ácidas o muy alcalinas disminuyen la velocidad de degradación de los contaminantes. En las soluciones extremadamente ácidas, se forman especies de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, que reaccionan gradualmente con el H_2O_2 reduciendo la producción de radicales HO^\bullet (Pignatello *et al.*, 2006) y, por lo tanto, la eficiencia del proceso. Además, a estas condiciones de acidez, la regeneración del catalizador (reacción 1.4) a partir de H_2O_2 se ve inhibida, dado que a estas condiciones el H_2O_2 se estabiliza en forma de iones oxonio (H_3O^{2+}) (Domic *et al.*, 2015, Pignatello *et al.*, 2006). Por otro lado, para valores de pH superiores a 6, la degradación disminuye fuertemente debido a que el hierro precipitará en forma de hidróxido, reduciendo la concentración de Fe^{2+} . Además, las óptimas concentraciones de Fe^{2+} y H_2O_2 son cruciales para alto rendimiento del proceso. Un exceso de uno o ambos reactivos consumirá radicales HO^\bullet y reducirá su eficiencia. Además, se incrementará el costo económico del tratamiento. Las altas concentraciones de H_2O_2 pueden mejorar el rendimiento a causa de una mayor tasa de formación de radicales. Sin embargo, el H_2O_2 en exceso podrá reaccionar con HO^\bullet (reacción 1.8) compitiendo con contaminantes orgánicos y reduciendo la eficiencia del tratamiento. Por otro lado, las reacciones (1.3) y (1.4) involucran este reactivo límite (H_2O_2). De esta manera, el déficit de H_2O_2 interrumpirá la reacción Fenton. Así, con el fin de garantizar su alto rendimiento, se debe encontrar la combinación óptima entre pH, $[\text{Fe}^{2+}]$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]$.

En la **Tabla 1. 5** se presentan los PAOs basados en la reacción Fenton para el tratamiento de aguas residuales de la etapa de teñido del cuero. Las investigaciones publicadas entre 2010 y 2022 incluyen la aplicación de siguientes procesos: Fenton convencional, Electro-Fenton, Foto-Electro-Fenton, Fenton Heterogéneo y Foto-Fenton.

Nótese que todos los procesos mencionados permiten alcanzar altas remociones de DQO y de color, mejorando de manera significativa propiedades de los efluentes tratados. Llama atención la alta eficiencia del proceso Fenton convencional (Nashy y Haroun, 2021) implementado con éxito para tratar las ARnD provenientes de la etapa de teñido con concentraciones de DQO, Cr y DBO_5 mucho mayores a las que presenta el ARnD bajo estudio. Esto sugiere su viabilidad para el tratamiento de la matriz involucrada en esta investigación.

Además, el proceso Fenton convencional presenta varias ventajas importantes para el tratamiento de aguas residuales. Entre ellas se encuentran: su fácil implementación en plantas existentes, su moderado costo, fácil y simple manejo, uso de productos químicos de bajo costo y bajos requerimientos energéticos (Bautista *et al.*, 2008; Oturan y Aaron, 2014). Además, es un proceso simple que no requiere de equipos especializados. Sin embargo, igualmente presenta ciertas desventajas como: relativamente alto costo relacionado con el uso de considerables cantidades de reactivos Fenton (especialmente H_2O_2), los riesgos relacionados con el almacenamiento y transporte de H_2O_2 , acumulación de lodos de hierro que deben ser eliminados al final del tratamiento, y la probabilidad de no lograr la mineralización completa dado a la posible formación de complejos de Fe(III) con ácidos carboxílicos generados los cuales no pueden ser destruidos con HO^\bullet (Brillas *et al.*, 2009). La cantidad de reactivos Fenton añadidos se puede minimizar optimizando su concentración. De igual manera se puede disminuir el contenido de lodos de hierro formados a lo largo del proceso.

Tabla 1. 5. Procesos Avanzados de Oxidación basados en la reacción Fenton reportados en la literatura para aguas residuales de la etapa de post-curtido

Método de tratamiento	Características del ARnD	Eficiencia de remoción	Condiciones de operación	Referencia
Fenton	pH = 4.3 DQO = 13120 mg O ₂ /L DBO ₅ = 6300 mg O ₂ /L Cr = 260 mg/L DQO/DBO ₅ = 0.41 No se especifica costos del proceso	DQO = 99% DBO ₅ = 98% Cr = 99% DQO/DBO ₅ = 0.52	FeSO ₄ = 0.8 mg/L H ₂ O ₂ = 30 mg/L CaO = 5 mg/L	Nashy y Haroun, 2021
Electro-Fenton	Agua Sintética fabricada con 80 mg/L de colorante (Violet RL – Green A) y 0.05 Na ₂ SO ₄ como electrolito de soporte No se especifica la caracterización del efluente, ni costos del proceso	Verde A = 85% Violeto RL = 87%	Ánodo = BBD Área Ánodo = 2 cm ² Cátodo = BBD Área Cátodo = 3 cm ² t = 60 min j = 50 mA/cm ² Fe ²⁺ = 0.050 mM pH = 3 rpm = 500 d = 0.5 cm	Bravo-Yumi <i>et al.</i> , 2020
Foto-Electro-Fenton	Agua Sintética fabricada con 80 mg/L de colorante (Violet RL – Green A) y Na ₂ SO ₄ como electrolito de soporte No se especifica la caracterización del efluente, ni costos del proceso	Verde A = 92% Violeto RL = 93%	Ánodo = BBD Área electrodo = 2 cm ² Cátodo = BBD Área Cátodo = 3 cm ² j = 50 mA/cm ² Fe ²⁺ = 0.050 mM t = 60 min pH = 3 rpm = 500 Fuente luz = UVA 365 nm Intensidad luz = 75 mA/cm ² d = 0.5 cm	Bravo-Yumi <i>et al.</i> , 2020
Fenton Heterogéneo	Agua Residual Industrial de la etapa de teñido DQO = 1920 mg O ₂ /L DBO ₅ = 732 mg O ₂ /L COT = 650 mg C/L No se especifica costos del proceso	DQO = 77% DBO ₅ = 95% COT = 80%	Catalizador = Carbón activado dopado con oxido de cobalto 1% H ₂ O ₂ = 10 mM pH = 3.5 T = 25 °C	Karthikeyan <i>et al.</i> , 2015
Foto-Fenton	Agua Sintética fabricada con Syntan (agente curitante) y Agentes desengrasantes DQO = 100-350 mg O ₂ /L Letalidad = 100%	DQO = 83% Letalidad = 100%	H ₂ O ₂ /FeSO ₄ = 0.3 (p/p) FeSO ₄ = 50 – 240 mg/L H ₂ O ₂ = 100 – 500 mg/L Ensayos de toxicidad = D. Magna t = 30 min pH = 3 T = 40°C rpm = 50	Lofrano <i>et al.</i> , 2010

j = Densidad de corriente eléctrica; t = tiempo de operación; T = Temperatura; d = distancia entre electrodos

Por otro lado, la aplicación de procesos Electro-Fenton y Foto-Electro-Fenton (**Tabla 1. 5**) ha permitido obtener mayores remociones de colorante respecto a las alcanzadas por ejemplo mediante Oxidación Anódica (**Tabla 1. 4**) (*Bravo-Yumi et al., 2020*). Sin embargo, el costo operacional asociado a la corriente eléctrica aplicada, el elevado costo de los electrodos de BDD y la necesidad del uso de la luz UV hacen que el proceso Fenton convencional puede resultar más factible de implementar en las curtiembres locales.

1.7. Conclusiones

En este capítulo se ha puesto en evidencia la importancia del sector del curtido de pieles para la economía colombiana. Con su participación equivalente al 2.17% en el PIB manufacturero, agrupado en su mayoría en PYMES (pequeñas y medianas empresas) por medio de la exportación del cuero tipo *wet-blue*, este sector industrial ha generado en promedio ingresos de 70 millones de dólares al año. Las curtiembres del municipio de Belén del departamento de Nariño representan parte importante de este sector industrial clave en el desarrollo regional. No obstante, se estima que por cada tonelada de cuero transformado se generan alrededor de 50 m³ de aguas residuales las cuales, dependiendo de la etapa del proceso, presentan alto contenido de contaminantes (salinidad, carga orgánica, sólidos suspendidos, amonio, nitrógeno, cloruros, cromo, colorantes, metales pesados, entre otros). Estos efluentes deben ser tratados adecuadamente para evitar ser vertidos en el medio ambiente y contaminar de esta manera las aguas superficiales y subterráneas. Se vislumbró la necesidad de recuperar el recurso hídrico para mejorar las condiciones de vida digna en la región, asegurando agua potable y la disponibilidad de agua no contaminada para la fauna y flora del lugar, y de las comunidades circundantes a la quebrada Mocondino.

Se presentó una breve descripción de la industria de curtiembres y los principales retos que enfrenta al nivel ambiental, ahondando en la necesidad de tratar las aguas residuales de su etapa de post-curtido y de la operación de teñido. Acorde al estado del arte presentado, se mostraron diferentes alternativas de tratamiento para las aguas residuales de la etapa de post-curtido (métodos primarios, secundarios y terciarios). Finalmente, pero no menos importante, se identificó al municipio de Belén en el departamento de Nariño como una de las regiones en el país afectadas por la contaminación centralizada de esta actividad económica.

Se determinaron los parámetros físico-químicos de un ARnD de la etapa de teñido de una curtiembre del municipio de Belén. Sus valores fueron comparados con los límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de agua superficiales y a los sistemas de alcantarillado público para la industria de las curtiembres, establecidos mediante Resolución 0631 de 2014 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. No obstante, el principal contaminante de la ARnD bajo estudio es el colorante y los problemas ambientales asociados a su presencia en el cuerpo hídrico donde es vertido. Además, la concentración de cromo resultó ser dos veces mayor de la permitida por la legislación ambiental colombiana. Igualmente, el efluente presentó alta conductividad, bajo índice de biodegradabilidad ($DBO_5/DQO = 0.083$), el Estado de Oxidación Media de -2.25 (indicando la presencia de compuestos reducidos) y la toxicidad a la *Artemia Salina*.

Se ha concluido que, por las características específicas del efluente (presencia de contaminantes recalcitrantes, v.g., el colorante, cromo; bajo índice de biodegradabilidad; el Estado de Oxidación Media de -2.25) y posibilidades de implementación práctica de los métodos de tratamiento en la región, los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) y específicamente el proceso Fenton pueden ser una alternativa viable para el tratamiento de ARnD bajo estudio. Esto dado a: su fácil implementación en plantas existentes, su moderado costo, fácil y simple manejo, uso de productos químicos de bajo costo y bajos requerimientos energéticos. Además, es un proceso simple que no requiere de equipos especializados.

De la revisión de la literatura, se definieron los parámetros de operación (pH, concentración de Fe^{2+} , concentración de H_2O_2) del proceso Fenton que afectan su eficiencia. Estos serán los factores de optimización multiobjetivo para maximizar la decoloración del efluente y minimizar los costos operacionales mediante el desarrollo del trabajo experimental.

1.8. Objetivos, Alcance y Contenido de la tesis

Objetivo general de este trabajo de tesis para optar al título de Maestría en Ingeniería – Ingeniería Química es evaluar alternativas viables para la degradación del colorante de las aguas residuales de la etapa de teñido de una industria de curtiembres del municipio de Belén – departamento de Nariño. Para ello se realiza una caracterización del agua residual proveniente de la etapa de teñido de una industria de curtiembres en el municipio de Belén. Con base en esa caracterización (presencia de contaminantes recalcitrantes, v.g., el colorante, cromo; bajo índice de biodegradabilidad; el Estado de Oxidación Media de -2.25), posibilidades de implementación práctica de los métodos de tratamiento en la región, y los recursos bibliográficos disponibles, se seleccionó el método Fenton como tratamiento viable para degradar el colorante en el agua residual y disminuir la concentración de otro tipo de contaminantes expresados en términos de DQO, COT, toxicidad, entre otros.

Se evaluó el proceso de oxidación Fenton en régimen batch, mediante un estudio sistemático de los factores de operación (pH, concentración de Fe^{2+} , concentración de H_2O_2), realizando un seguimiento a las variables de respuesta (porcentaje de decoloración y costos operacionales). Este estudio incluyó etapa de análisis preliminar (para la selección de los intervalos de los factores a optimizar), un diseño experimental tipo Box-Behnken, la determinación de un óptimo operacional utilizando la Metodología de Superficie de Respuesta, así como herramientas numéricas de optimización multivariable. Adicionalmente, un análisis cinético, a las condiciones óptimas de operación, permitió determinar el tiempo de tratamiento. Todos los experimentos fueron realizados, por triplicado, con agua residual industrial de la etapa de teñido la cual fue trasladada desde municipio de Belén a la Universidad Nacional de Colombia – Sede Manizales, cumpliendo con las condiciones adecuadas para su toma, transporte y preservación.

Todos los ensayos fueron realizados en régimen Batch, debido a que todas las etapas del proceso de producción del cuero, se realizan en sistemas por lotes, incluyendo la etapa de teñido. Además, la producción del cuero en la región depende de la demanda y cantidad de cuero solicitada, ya que la gran mayoría del producto se produce por contrato o encargo, por lo que no existe un flujo continuo de ARnD generada. Una vez generado el efluente, el tambor debe ser desocupado para el siguiente

lote a producir, por lo que resulta mucho más provechoso trabajar en un método de tratamiento en el mismo régimen utilizado en la industria estudiada.

Este trabajo incluye cuatro capítulos. El primer capítulo mostró la importancia de la industria de curtiembres en Colombia y en el municipio de Belén del departamento de Nariño. Se presentó una breve descripción de esta industria y los principales retos que enfrenta al nivel ambiental, ahondando en la necesidad de tratar las aguas residuales de su etapa de post-curtido y de la operación de teñido. Se determinaron los parámetros físico-químicos de un ARnD de la etapa de teñido de una curtiembre del municipio de Belén y sus valores se compararon con los límites máximos permisibles por la legislación ambiental nacional. Se presentó el estado del arte de los principales métodos utilizados para el tratamiento de aguas de la etapa del post-curtido. Se determinó que por las características específicas del efluente (presencia de contaminantes recalcitrantes, v.g., el colorante, cromo; bajo índice de biodegradabilidad; el Estado de Oxidación Media de -2.25) y posibilidades de implementación práctica de los métodos de tratamiento en la región, el proceso Fenton puede ser una alternativa viable para el tratamiento de la ARnD bajo estudio. En el segundo capítulo se presentan las técnicas analíticas empleadas durante la investigación, el protocolo de toma de muestra, así como los conceptos y herramientas utilizadas para la planeación y análisis de resultados. Los resultados obtenidos durante el trabajo de investigación se presentan en el tercer capítulo de forma secuencial y ordenada. Se profundiza en los criterios de decisión utilizados en cada momento de trabajo realizado. Como punto concluyente de este capítulo, se definen las condiciones óptimas de operación para el proceso Fenton como método de tratamiento para el ARnD de la etapa de teñido, el ajuste cinético y el análisis de costos operacionales del proceso a escala laboratorio. Finalmente, el cuarto capítulo resume las conclusiones y perspectivas generadas del trabajo.

2. Materiales y Métodos

2.1. Resumen

En este capítulo se presenta el plan de muestreo implementado en esta tesis de maestría para la toma, transporte y preservación de las muestras de agua residual proveniente de la etapa de teñido de una curtiembre en el municipio de Belén – Nariño. Se describen las técnicas analíticas y procedimientos utilizados para determinar los parámetros fisicoquímicos de la matriz bajo estudio. Se enlistan los equipos y reactivos utilizados. Se presenta y describe el montaje experimental para el desarrollo de las pruebas Fenton. Además, se presentan las herramientas matemáticas utilizadas para la planeación de los experimentos (Diseño Box-Benken), ajuste y análisis de los resultados obtenidos (Metodología de Superficie de Respuesta, Diagrama de Pareto) y la optimización multiobjetivo.

2.2. Plan de muestreo y caracterización

El objetivo del muestreo fue recolectar una fracción representativa del agua residual proveniente de la etapa de teñido de una curtiembre en el municipio de Belén – Nariño. A esta muestra se le midieron los parámetros fisicoquímicos de interés según lo establecido por el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (Resolución 0631 del 17 de marzo de 2015, capítulo VI, artículo 13) (MADS, 2015). Su comparación con los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de agua superficiales y a los sistemas de alcantarillado público para la industria de las curtiembres permitió definir la línea base para este estudio. A continuación, se presenta la logística utilizada para el desarrollo de los muestreos en función del procedimiento usado. Se describen las mediciones realizadas en campo y los análisis de laboratorio, según lo establecido por el Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM, 2002).

2.2.1. Procedimiento de muestreo

Para garantizar el cumplimiento de los requerimientos ambientales, preseleccionar el posible sistema de tratamiento, optimizar sus condiciones operacionales, y finalmente, si es el caso, diseñar y construir una planta de tratamiento de aguas residuales y/o implementar el proceso en la industria es indispensable conocer las características fisicoquímicas y biológicas de la matriz bajo estudio. Por esta razón es necesario garantizar que las técnicas empleadas para el muestreo suministren muestras representativas de agua residual. La acreditación de la composición real de la muestra dependerá de adecuado desarrollo de las tomas de muestra, su correcto manejo, preservación,

transporte y su análisis. Con este fin, inicialmente se definió: el sitio de muestreo (en función del tipo de vertimiento), el método de muestreo, el tipo de muestra, así como la periodicidad del muestreo.

Existen **dos tipos de vertimiento** (IDEAM, 2002): Puntuales (de origen industrial, doméstico y/o de alcantarillado, ejecutado en un punto fijo, directamente o mediante canal a la fuente hídrica) e Industriales (de origen industrial, realizados en el punto de descarga, directamente a un cuerpo de agua o a un alcantarillado). Así, con el fin de impedir que la muestra entre en contacto con el cuerpo hídrico receptor, el sitio de muestreo correspondió al punto de descarga. Además, el vertimiento fue de tipo industrial.

Hay **dos métodos para realizar el muestreo** (Ibídem): manual (recomendado para los sitios de fácil acceso) y automático (para los sitios de difícil acceso). Considerando el fácil acceso al sitio de la toma de muestra en la curtiembre, el presupuesto, y las herramientas disponibles, se optó por realizar muestreo manual. No obstante, este tipo de muestreo facilitó observar las características del efluente (v.g., color, olor, y material flotante).

Existen **tres tipos de muestra** (IDEAM, 2002): puntual, compuesta, e integrada. La muestra puntual es tomada en un lugar específico en un determinado momento, representando las características del efluente en ese momento de tiempo. La muestra compuesta es la mezcla de varias muestras puntuales, tomadas en diferentes momentos de tiempo, y con periodicidad determinada. Finalmente, la muestra integrada es la mezcla de varias muestras puntuales tomadas de forma simultánea o con la menor separación temporal posible en diferentes puntos representativos. El proceso de teñido del cuero en la curtiembre bajo estudio se trabaja por lotes. Este proceso se desarrolla en recipientes cilíndricos giratorios (tambores), donde el efluente residual es homogéneo en el momento que se realiza la descarga. En este estudio se realizó toma de muestra integrada, mezcla de 3 muestras puntuales provenientes de diferentes tambores, tomadas manualmente de forma simultánea, en el punto de descarga de cada tambor.

Además, el muestreo realizado tuvo en cuenta los objetivos y las especificaciones definidos en la guía de monitoreo de vertimientos (IDEAM, 2002) incluyendo el objetivo de buscar practicidad en términos de recursos humanos y financieros disponibles para el monitoreo. Es importante anotar que estos eran muy limitados teniendo en cuenta las difíciles condiciones de: (i) salubridad, a causa de la pandemia COVID – 19; (ii) geográficas, debido a la necesidad de desplazamiento hasta el municipio de Belén – Nariño (lugar de muestreo) desde la ciudad de Manizales – Caldas (lugar de análisis); y (iii) financieras, debido a las condiciones de preservación y transporte de las muestras.

Meses antes de realizar el primer muestreo, se visitó el municipio de Belén para conocer de forma detallada el proceso realizado en varias curtiembres. Para realizar los muestreos, se seleccionó una curtiembre significativa en términos de producción (porcentaje de participación en el número de cueros producidos en el municipio) y del proceso (el tamaño de los tanques, el tipo de cuero producido y los materiales utilizados representan de forma confiable el proceso de producción de la industria local), cuyo nombre no es revelado por motivos de confidencialidad.

Respecto a la **periodicidad del muestreo**, este se realizó trimestralmente. Dos primeros muestreos se realizaron en el periodo de tiempo comprendido entre septiembre 2019 – enero 2020; los dos siguientes entre septiembre 2020 – enero 2021. La interrupción en la secuencia del muestreo fue causada por el aislamiento preventivo ordenado por el gobierno nacional como consecuencia del inicio de la pandemia COVID – 19 en el mes de marzo de 2020. Para estipular la cantidad y concentración de preservantes durante la toma de muestra, se llevó a cabo un simulacro de muestreo en el laboratorio de la Universidad Nacional (en Manizales) usando soluciones sintéticas de diferentes concentraciones del colorante en agua (parámetro de interés).

El día del muestreo el aspirante a magister se dirigió desde el municipio de Pasto, capital del departamento de Nariño, hasta la curtiembre en el municipio de Belén localizado a una distancia de 98 km del punto de partida a través de una vía de difícil acceso.

Se realizó la toma de muestra integrada de la siguiente manera: de cada tambor de teñido, donde se estaba produciendo “cuero amarillo tipo ingeniero”, se tomó manualmente, de forma simultánea, una muestra puntual de 12 L. Posteriormente, en un recipiente adecuado, se mezclaron 3 muestras puntuales de 12 L cada una provenientes de diferentes tambores. Seguidamente, la muestra integrada fue almacenada en 3 recipientes de polietileno de capacidad de 10 L con boca de 5 cm de diámetro (APHA, 2017), a una temperatura $\approx 4^{\circ}\text{C}$. El volumen restante de la muestra integrada fue utilizado para llenar los recipientes destinados para el análisis de diferentes parámetros fisicoquímicos según los requisitos específicos de condiciones de preservación de cada parámetro a determinar. En la **Tabla 2. 1** se detallan los requerimientos que se tuvieron en cuenta respecto al tipo de envase en función del parámetro a determinar, así como las condiciones de preservación y los reactivos que se adicionaron para garantizar la cadena de custodia de la muestra hasta el momento de su análisis.

Los recipientes fueron llenados dejando un espacio libre de aproximadamente dos centímetros en el cuello (IDEAM, 2002). En seguida, fueron agitados y tapados. Todas las muestras fueron almacenadas en la misma nevera, verificando que los recipientes en todo momento permanezcan en posición vertical, no se caigan, quiebren, o abran durante su traslado al laboratorio. Es de anotar que, previo al muestreo, los recipientes fueron lavados, pretratados y enjuagados según las especificaciones de cada parámetro a determinar. En la **Tabla 2. 2** se resumen los parámetros de interés del efluente bajo estudio, así como las condiciones de limpieza y lavado a las que fueron sometidos los diferentes recipientes utilizados.

Después del dispendioso proceso de limpieza y lavado, todos los recipientes fueron rotulados según el parámetro a analizar y tal como se indica en la **Tabla 2. 3**. El código de cada envase da información sobre el material del que está hecho y el tipo de preservante que requiere el parámetro para su conservación hasta el análisis.

Tabla 2. 1. Tipo de envase y condiciones de preservación

Parámetro	Tipo de envase	Volumen envase (mL)	Condiciones de preservación
DQO COT Fósforo Total (P) Ortofosfatos (P-PO ₄ ³⁻)	Polietileno	100 c/p	Agregar H ₂ SO ₄ hasta pH<2; Refrigerar
DBO ₅	Polietileno	1000	Refrigerar
SST SAAM	Polietileno	250 c/p	Refrigerar
SSED	Polietileno	2000	Refrigerar
Grasas y Aceites, Hidrocarburos Totales (HTP)	Vidrio, boca ancha y calibrado	1000 c/p	Agregar HCl hasta pH<2; Refrigerar
Nitrógeno Amoniacal (N-NH ₃) Nitrógeno Total (N)	Polietileno	500 c/p	Agregar H ₂ SO ₄ hasta pH<2; Refrigerar
Cromo Hexavalente (Cr ⁶⁺) Sulfatos (SO ₄ ²⁻) Cloruros (Cl ⁻) Color Real pH Cromo Total (Cr) Nitratos (N-NO ₃ ⁻)	Polietileno	100 c/p	Refrigerar
Acidez Total Alcalinidad Total	Polietileno	500 c/p	Refrigerar
Dureza Cálrica Dureza Total	Polietileno	500 c/p	Adicionar HNO ₃ hasta pH<2; Refrigerar

c/p =Cada Parámetro

Tabla 2. 2. Lavado de los recipientes antes de la toma de muestra

Parámetro	Pretratamiento	Detergente	Observaciones antes del enjuague	Enjuague
pH, SSTT, SSED, SAAM, Cloruros, Cromo Hexavalente, Acidez y Alcalinidad, Color	Abundante agua de grifo	Biodegradable neutro al 5% en agua un poco caliente (50°C).	No pasar por ácido	Agua destilada
DBO ₅	Esterilizar el material	Biodegradable neutro al 5% en agua un poco caliente (50°C).	No pasar por ácido	Agua destilada
Grasas y Aceites Hidrocarburos Totales (HTP)	Enjuagar con una solución de NaOH, luego sumergir en solución de HNO ₃ al 10%, durante 30 minutos	Biodegradable neutro al 5% en agua un poco caliente (50°C).	No pasar por ácido	Agua destilada y posteriormente ser lavado con n-hexano (grado reactivo)
Fósforo Total (P)	Abundante agua de grifo	Biodegradable al 5% en agua fría (libre de fósforo)	Sumergir en HCl al 10% durante 30 minutos	Agua destilada
Nitratos, Nitrógeno Amoniacal, Nitrógeno Total, COT, DQO	Abundante agua de grifo	Biodegradable neutro al 5% en agua fría.	Sumergir en H ₂ SO ₄ al 10% durante 30 minutos	Agua destilada
Cromo Total, Sulfatos, Dureza Cálcica y Dureza Total	Abundante agua de grifo	Biodegradable neutro al 5% en agua fría.	Sumergir en HNO ₃ al 10% durante 30 minutos	Agua destilada

Tabla 2. 3. Rotulación de muestras y submuestras para cada parámetro analizado

Parámetro	Código	Muestra	Replica	Adicionado	Testigo	Blanco
pH, Color, DBO ₅ , SST, SSED, SAAM, Nitratos, Cloruros, Sulfatos, Cromo Total, Acidez, Alcalinidad, Ortofosfatos	21-25 Polietileno Sin preservante	21				
DQO/COT	71-75 Polietileno pH<2 con H ₂ SO ₄	71	72	73	74	75
Grasas y Aceites, HTP	121-125 Vidrio Boca ancha pH<2 con HCl	121				
Nitrógeno Amoniacal, Nitrógeno Total Fosforo Total	71-75 Polietileno pH<2 con H ₂ SO ₄	71				
Cromo Hexavalente	21-25 Polietileno Sin preservante	21	22	23	24	25
Dureza Total, Dureza Cálctica	61-65 Polietileno pH<2 con HNO ₃	61				

Después de la toma de muestra, inmediatamente todas ellas fueron almacenadas en una nevera de poliestireno expandido de 60 L de capacidad, monitoreando la temperatura durante el transporte y manteniéndola cercana a los 4 °C. Así, fueron trasladadas al Laboratorio de Materiales y Procesos Reactivos LM&PR en la Universidad Nacional de Colombia – Sede Manizales. Allí fueron almacenadas en la nevera a una temperatura \approx 4°C, en posición vertical. Semanalmente, se verificaban algunos de sus parámetros fisicoquímicas (v.g., pH, conductividad, DQO, color, concentración de cromo). Sus valores permanecieron constantes (\pm 5%) en el tiempo del desarrollo de este trabajo de investigación.

Para el análisis de las muestras y un correcto seguimiento del procedimiento de preservación, transporte y almacenamiento, se prepararon y analizaron unas muestras adicionales de control: blanco, testigo, adicionado, y duplicado. A continuación, se da la definición de cada uno de los tipos de muestras adicionales (IDEAM, 2002):

- Testigo: solución de concentración conocida respecto al parámetro fisicoquímico a analizar, preparada con agua destilada y cuyo propósito es monitorear las condiciones de transporte, preservación y almacenamiento de las muestras.
- Blanco: solución que no contiene muestra real, ni el analito de interés, pero que debe contener todos los reactivos que se utilizan en el método de muestreo y análisis. Debe ser sometido a las mismas condiciones y al mismo procedimiento que las muestras con la intención de verificar el

estado de limpieza de los envases y demostrar que las muestras no sufrieron procesos de contaminación cruzada, ni alteraciones en cualquier punto del proceso de muestreo.

- **Adicionado:** muestra con cantidad adicional conocida del analito de interés para demostrar que no existen interferencias de matriz (o que si existen son cuantificables) y que el analito no presenta alteraciones significativas debido a la degradación o malas prácticas durante todo el proceso de muestreo.
- **Duplicado:** muestra que se ha guardado en una botella diferente, con el fin de garantizar repetitividad y representatividad del proceso de muestreo.

Estos controles se tomaron en un porcentaje del 10% de los eventos de muestreo (2 parámetros), como lo indica el [IDEAM \(2002\)](#). Los parámetros seleccionados sobre los que se realizaron muestras de control fueron DQO y cromo hexavalente.

2.2.2. Muestreo en campo

Algunos parámetros fisicoquímicos pueden alterarse con el paso del tiempo. Por esta razón, deben ser medidos directamente en campo. Para tal fin, se usaron equipos portátiles los cuales fueron calibrados con anterioridad según las especificaciones del fabricante y siguiendo el manual de operación del mismo. Los parámetros fisicoquímicos medidos directamente en campo fueron:

- **pH**

La medición de pH se realizó utilizando un pH-metro Fisher – Scientific® con electrodo de vidrio y sonda de temperatura según el método estándar 4500-H⁺ B ([APHA, 2017](#)) el cual utiliza un principio potenciométrico para medir la actividad de los iones hidrógeno.

- **Conductividad**

La medición de conductividad se realizó utilizando un conductímetro Lab 945 SI Analytics® según el método estándar 2510 B ([APHA, 2017](#)) el cual utiliza un principio potenciométrico para medir la capacidad de la muestra para conducir la corriente eléctrica.

- **Temperatura**

La medición de temperatura se realizó utilizando un termómetro de vidrio estándar con escala de cambio de temperatura distinguible de 0.1 °C y fue corroborado con la sonda de temperatura del pH-metro.

- **Oxígeno Disuelto**

La medición de oxígeno disuelto se realizó utilizando botellas Winkler de 250 mL trasladadas al sitio de muestreo según el método estándar 4500 O C ([APHA, 2017](#)) y agregando sulfato de magnesio, álcali-yoduro nitrato y unas gotas de ácido sulfúrico en las concentraciones y cantidades especificadas por el método estándar. Este proceso libera una cantidad de yodo equivalente al

contenido de oxígeno disuelto en la muestra, la cual a condiciones de preservación adecuadas como las de este proceso permanece constante durante el transporte de la muestra al laboratorio, donde 200 mL de la muestra presente en la botella Winkler fueron titulado con una solución estándar de tiosulfato para determinar la concentración de OD.

2.2.3. Análisis de laboratorio

Para evaluar la eficiencia del tratamiento del ARnD bajo estudio, fue necesario hacer el seguimiento de variación (antes y después de tratamiento) de la concentración del colorante, entre otros contaminantes, en el agua residual. Además, fue indispensable determinar sus parámetros fisicoquímicos para así establecer la línea base de esta investigación. Una vez se trasladaron las muestras del ARnD al laboratorio, los recipientes fueron guardados en una nevera industrial con control de temperatura ($\approx 4^{\circ}\text{C}$). A medida que se iba determinando cada parámetro fisicoquímico, los recipientes fueron extraídos de la nevera, dejando que la muestra de ARnD alcance de forma natural la temperatura ambiente. En la **Tabla 2. 4** se relacionan los parámetros fisicoquímicos de interés, los establecidos por la Resolución 0631 de 2015 (MADS, 2015) lugar de análisis y el método analítico utilizado para su cuantificación.

En la **Tabla 2. 5** se presentan los límites de cuantificación de los parámetros fisicoquímicos determinados a lo largo de este estudio. Estos corresponden a los parámetros medidos en el Laboratorio de Aguas de la Universidad Nacional de Colombia – Sede Manizales, acreditados por el IDEAM, y los parámetros cuantificados en el LM&PR y en el LCI.

Tabla 2. 4. Parámetros fisicoquímicos del ARnD bajo estudio, lugar de análisis y método analítico usado

Parámetro	Unidades	Lugar de análisis			Método analítico	Norma (SM)
		LM&PR	Lab. Aguas	LCI		
Generales						
pH	Unidades de pH	x	x		Potenciométrico	4500 H ⁺ B
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	mg/L O ₂		x		Reflujo abierto	5220 B
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	mg/L O ₂	x			Reflujo cerrado y Colorimetría	5220 D
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO ₅)	mg/L O ₂		x		Incubación 5 días - Luminiscencia	5210 B
Sólidos Suspendidos Totales (SST)	mg/L	x			Gravimétrico	2540 D
Sólidos Sedimentables Totales (SSED)	mL/L	x			Cono Imhoff	2540 F
Grasas y Aceites	mg/L		x		Extracción Soxhlet	5520 D
Sustancias Activas al Azul de Metileno (SAAM)	mg/L		x		Extracción-Colorimetría	5540 C
Hidrocarburos						
Hidrocarburos Totales (HTP)	mg/L		x		Extracción Soxhlet	5520 F
Compuestos de Fósforo						
Ortofosfatos (P-PO ₄ ³⁻)	mg/L		x		Cloruro Estañoso	4500 P D
Fósforo Total (P)	mg/L		x		Cloruro Estañoso	4500 P D
Compuestos de Nitrógeno						
Nitratos (N-NO ₃ ⁻)	mg/L		x		Espectrofotometría UV	4500 NO ₃ A, B
Nitrógeno Amoniacal (N-NH ₃)	mg/L		x		Destilación-Volumetría	4500 NH ₃ C
Nitrógeno Total (N)	mg/L		x		Macro-Kjeldahl, Destilación y Volumetría	4500 N
Iones						
Cloruros (Cl ⁻)	mg/L	x			Espectrofotométrico	4500 Cl ⁻ G
Cloruros (Cl ⁻)	mg/L		x		Argentométrico	4500 Cl ⁻ B
Sulfatos (SO ₄ ²⁻)	mg/L		x		Turbidimétrico	4500 SO ₄ ²⁻ E
Metales y Metaloides						
Cromo (Cr)	mg/L		x		Absorción Atómica de llama	3500 Cr
Otros Parámetros para Análisis y Reporte						
Acidez Total	mg/L CaCO ₃	x			Volumétrico	2310 B
Alcalinidad Total	mg/L CaCO ₃	x			Volumétrico	2320 B
Dureza Cálrica	mg/L CaCO ₃		x		Volumétrico -EDTA	3500 Ca B
Dureza Total	mg/L CaCO ₃		x		Volumétrico -EDTA	2340 C
Color real	m ⁻¹	x			Espectrofotométrico	ISO 7887: 2012-04 B
Parámetros adicionales de interés (no incluidos en la Res. 0631 de 2015)						
Carbono Orgánico Total (COT)	mg/L C			x	Combustión a alta temperatura	5310 B
Conductividad	μS/cm	x			Potenciométrico	2510 B
Cromo Hexavalente	mg/L	x			Espectrofotométrico	3500 Cr B
Oxígeno Disuelto	mg/L	x			Yodométrico (Winkler)	4500 O C
Color aparente	U Pt-Co	x			Espectrofotométrico	2120 B
Color real	U Pt-Co	x			Espectrofotométrico	2120 B

SM: Standard Methods (APHA, 2017); LM&PR: Laboratorio de Materiales y Procesos Reactivos;

Lab. Aguas: Laboratorio de Aguas de la Universidad Nacional de Colombia – Sede Manizales; LCI: Laboratorio de Cromatografía e Instrumentación de la Universidad Nacional de Colombia – Sede Manizales

Tabla 2. 5. Límites de cuantificación de los parámetros fisicoquímicos determinados a lo largo de este estudio

Parámetro	Unidades	Límite de Cuantificación
Generales		
pH	Unidades de pH	N.A.
Demanda Química de Oxígeno (DQO) – 5220 B	mg/L O ₂	13.56
Demanda Química de Oxígeno (DQO) – 5220 D	mg/L O ₂	15
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO ₅)	mg/L O ₂	1.69
Sólidos Suspendedos Totales (SST)	mg/L	4.50
Sólidos Sedimentables Totales (SSED)	mL/L	0.10
Grasas y Aceites	mg/L	8.00
Sustancias Activas al Azul de Metileno (SAAM)	mg/L	0.01
Hidrocarburos		
Hidrocarburos Totales (HTP)	mg/L	4.0
Compuestos de Fósforo		
Ortofosfatos (P-PO ₄ ³⁻)	mg/L	0.09
Fósforo Total (P)	mg/L	0.01
Compuestos de Nitrógeno		
Nitratos (N-NO ₃ ⁻)	mg/L	0.1
Nitrógeno Amoniacal (N-NH ₃)	mg/L	1.95
Nitrógeno Total (N)	mg/L	0.5
Iones		
Cloruros (Cl ⁻) – 4500 Cl ⁻ B	mg/L	4.64
Cloruros (Cl ⁻) – 4500 Cl ⁻ G	mg/L	0.20
Sulfatos (SO ₄ ⁻)	mg/L	6.00
Metales y Metaloides		
Cromo (Cr)	mg/L	0.75
Otros Parámetros para Análisis y Reporte		
Acidez Total	mg/L CaCO ₃	8.00
Alcalinidad Total	mg/L CaCO ₃	5.00
Dureza Cálctica	mg/L CaCO ₃	6.00
Dureza Total	mg/L CaCO ₃	8.00
Color real	m ⁻¹	(0.017/ 0.024/ 0.016)
Parámetros adicionales de interés (no incluidos en la Res. 0631 de 2015)		
Carbono Orgánico Total (COT)	µg/L C	155
Conductividad	µS/cm	0.80
Cromo Hexavalente	mg/L	0.1
Oxígeno Disuelto	mg/L	N.A.
Color	U Pt-Co / mg/L	30 / 2.5

N.A.: No Aplica

2.3. Equipos y reactivos

Los diferentes procedimientos y métodos analíticos estandarizados e implementados durante el desarrollo de esta tesis requirieron de equipos específicos que permitieron la aplicación de técnicas analíticas precisas y confiables. Además, se requirió de reactivos químicos con concentraciones confiables.

2.3.1. Equipos

La lista de los equipos utilizados durante el desarrollo de la parte experimental de esta tesis se presenta en la **Tabla 2. 6**. Se enlistan alfabéticamente, especificando la marca del equipo, su referencia y uso asignado durante la investigación.

Tabla 2. 6. Equipos utilizados en el desarrollo de esta investigación

Equipo	Referencia	Uso
Baño termostático	F-12 Julabo®	Control de Temperatura durante proceso Fenton
Bloque calefactor	NanoColor® VARIO C2 Machery-Nagel	Digestión de muestras para la determinación de DQO
Celda de ultrafiltración con agitación magnética	Serie 8050 Millipore®	Determinación de distribución de pesos moleculares
Conductímetro	Lab 945 SI Analytics®	Medición de la conductividad de las soluciones
Equipo COT	Multi N/C 3100 Analytik Jena®	Determinación de la concentración de COT
Espectrofotómetro	NanoColor UV/VIS Machery-Nagel	Medición de color, color real, concentración de cloruros, concentración de cromo hexavalente
pH-metro	Fisher – Scientific® con electrodo de vidrio y sonda de temperatura	Medición de pH
Sistema de agitación magnética	Hanna Hi324N	Control de velocidad de agitación proceso Fenton / Agitación celda Ultrafiltración

2.3.2. Reactivos

La lista de los reactivos utilizados en el desarrollo de la investigación, su fórmula química, pureza y el proveedor, se presentan en la **Tabla 2. 7**. Adicionalmente, en la preparación de todas las soluciones acuosas en este trabajo se utilizó agua destilada (0.4 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

Tabla 2. 7. Reactivos utilizados en el desarrollo de esta investigación.

Reactivo	Formula Química	Pureza	Proveedor	Uso
Ácido clorhídrico	HCl	37%	Honeywell	Curva calibración Color, Muestreo
Ácido fosfórico	H ₃ PO ₄	≥ 85%	Sigma-Aldrich	Medición Cromo Hexavalente
Ácido nítrico	HNO ₃	65%	Merck	Muestreo
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	95 -97 % m/v	Merck	Medición Oxígeno Disuelto y Acidez
Agua destilada	H ₂ O	0.4 μS/cm	Producida con equipo Thermo Scientific Smart2Pure3	Preparación de Diluciones y curvas de calibración
Almidón	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	Para análisis	Panreac	Medición Oxígeno disuelto
<i>Artemia Salina</i> (Quistes)	N.A.	N.A.	Carolina Biological Supply Company	Pruebas de Toxicidad
Azida sódica	NaN ₃	≥ 99% m/m	Merck	Medición Oxígeno Disuelto
Cloruro cobaltoso hexahidratado	CoCl ₂ ·6H ₂ O	99 % m/m	Merck	Curva calibración Color
Cloruro de Sodio	NaCl	≥ 98% m/m	Carlo Erba	Pruebas DPM
Dicromato de Potasio	K ₂ Cr ₂ O ₇	99%	Panreac	Curva Calibración Cromo Hexavalente
1,5 Difenilcarbazida	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O	99.9%	Panreac	
Ftalato Ácido de Potasio	C ₈ H ₅ O ₄ K	99 % m/m	Merck	Curva de Calibración DQO
Hexa-cloroplatinato de potasio	K ₂ PtCl ₆	99 % m/m	Sigma-Aldrich	Curva calibración Color
Hidróxido de Calcio	Ca(OH) ₂	90% m/m	Promical	Neutralizacion Efluente tratado
Hidróxido de Sodio	NaOH	≥ 97% m/m	Carlo Erba	
Nitrógeno ultra puro	O ₂	99.999% vol/vol	Messer	Pruebas DPM
Óxido de manganeso	MnO ₂	Para síntesis	Merck	Eliminación de H ₂ O ₂
Oxígeno ultra puro	N ₂	99.999% vol/vol	Messer	Medición COT
Peróxido de hidrógeno	H ₂ O ₂	30%	BioPharm Chem	Proceso Fenton
Reactivo R1 (DQO 160)	N.A.	H ₂ SO ₄ : 80-98% m/v		
Reactivo R2 (DQO 160)	N.A.	H ₂ SO ₄ : 80-98% m/v HgSO ₄ : 3.7-15% m/v	Macherey-Nagel	Medición DQO
Reactivo R1 (Cloruros)	N.A.	HNO ₃ : 13-20% m/v		
Reactivo R2 (Cloruros)	N.A.	Hg(SCN) ₂ : 0.32-0.64 CH ₃ OH: 95-99%	Macherey-Nagel	Medición Cloruros
Sal marina	NaCl	95%	Indusalca S.A.S	Pruebas de Toxicidad
Sulfato de Hierro Heptahidratado	FeSO ₄ ·7H ₂ O	≥98% m/m	Duksan	Proceso Fenton

N.A.– No Aplica

2.4. Montaje experimental proceso Fenton

El montaje utilizado para los ensayos experimentales del proceso Fenton se presenta en la **Figura 2.1**. Se utilizó un reactor enchaquetado de vidrio de borosilicato de 250 mL donde se agregó 200 mL de muestra de agua residual a tratar. La temperatura se mantuvo en 20 °C usando un baño termostático F-12 Julabo® conectado a la camisa del reactor. En la parte superior del mismo, se instaló un sensor PT-100 (± 0.01 K) para medir la temperatura de la solución. La solución se agitó con la velocidad constante de 190 rpm con una barra magnética de 4 cm para garantizar su homogenización y minimizar la resistencia a la transferencia de masa.

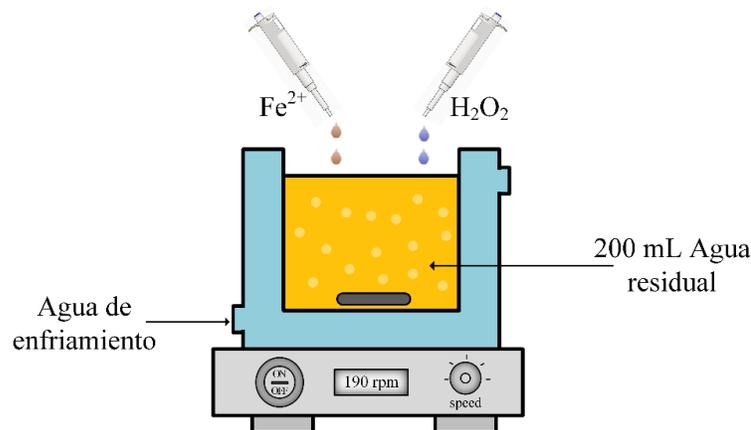


Figura 2.1 Esquema del montaje experimental para realizar las pruebas del proceso Fenton

La adición de los reactivos Fenton se realizó con la ayuda de micropipetas cargadas con los reactivos en forma de solución, a concentraciones establecidas. La adición del sulfato de hierro y peróxido de hidrógeno marcó el inicio de la reacción. El tiempo total de reacción se fijó en 60 minutos. Al final de cada ensayo, se neutralizó a diferentes valores de pH (v.g., pH = 6 y pH = 9) utilizando cal apagada (la cantidad fue agregada paulatinamente hasta llegar al pH deseado, con agitación constante) o hidróxido de sodio (en solución 0.2 M, adicionada con ayuda de una micropipeta hasta pH deseado). La neutralización fue realizada con el propósito de cumplir con la normativa colombiana para vertimientos, y se realizó a dos pH para garantizar la reproducibilidad y viabilidad de las mediciones (APHA, 2017). La elección del reactivo para la neutralización se detalla en el capítulo 3. Para determinar los parámetros de control, se tomó una alícuota de 15 mL y se centrifugó a 10000 rpm durante 5 minutos antes del análisis. Para determinar la cantidad de lodo generada, la totalidad del volumen (menos la alícuota extraída, la cual nunca superó el 10% del volumen total de reacción) se filtró, y el residuo sólido con el papel filtro (del cual se conoce el peso inicial) fueron secados a 107 °C hasta peso constante.

2.5. Métodos analíticos

Para llevar a cabo el proceso de caracterización de la muestra (original o tratada) y de esta manera identificar la eficiencia del método de tratamiento utilizado, se implementaron diferentes técnicas analíticas para la determinación de los parámetros de interés. Estos fueron:

- Color
- DQO
- COT
- Cloruros
- Cromo Hexavalente
- Solidos suspendidos totales
- Solidos sedimentables
- Acidez y alcalinidad total
- Lodos
- Fraccionamiento mediante distribución de peso molecular
- Eliminación de H₂O
- Toxicidad

2.5.1. Medición de Color

Las aguas residuales industriales no presentan máximos de absorción bien definidos y claros, por lo que la regulación nacional (MADS, 2015), siguiendo los estándares europeos (UNE, 2012) determina que dichos efluentes deben examinarse en tres longitudes de onda específicas y distribuidas en la región visible del espectro de luz (436 nm, 525 nm y 620 nm), para establecer de esta manera la intensidad del color. La medición de la muestra del efluente bajo estudio se realizó con ayuda del espectrofotómetro, utilizando como blanco agua destilada, y en todos los casos, previa filtración o centrifugación de la muestra para evitar interferencias por materia no disuelta.

Se realizó el cálculo del coeficiente de absorción espectral para cada una de las longitudes de onda utilizando la ecuación (2.1), donde A es la absorbancia de la muestra a la longitud de onda λ , d es el paso de luz, en mm de la cubeta y f es el coeficiente espectral en metros recíprocos ($f=1000$). Los resultados de los coeficientes de absorción espectral se presentan en m⁻¹ especificando la longitud de onda utilizada.

$$\alpha(\lambda) = \frac{A}{d} \times f \quad (2.1)$$

La medición de la absorbancia a las 3 longitudes de onda definidas por la normativa internacional, fue utilizada para definir el Color Number (CN), como una de las variables de respuesta del proceso Fenton. Su cálculo se realizó según la ecuación 3.4 y ecuación 3.5.

Segundo método utilizado en este trabajo de investigación para la medición de color fue un método de comparación visual, aplicable para aguas naturales, potables y residuales (sean domésticas o industriales). Dicho método es el de platino-cobalto. La determinación del color en U Pt-Co se realizó por espectrofotometría en conformidad al método estandarizado 2120 B (APHA, 2017). Este define el color verdadero de la muestra de agua residual en términos de soluciones estándar de Pt-Co según la ley de Beer-Lambert. Como primer paso, se preparó una curva de calibración para relacionar la concentración del color en unidades Pt-Co y la absorbancia medida a 456 nm. Se disolvieron 738 mg de cloroplatinato potásico (K_2PtCl_6) y 300 mg de cloruro cobaltoso hexahidratado ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) con 30 ml de ácido clorhídrico (HCl) concentrado (37% m/vol). La solución obtenida se aforó en un matraz de 100 mL con agua destilada. Esta corresponde a 1500 U Pt-Co. Posteriormente, a partir de esta solución, se prepararon 8 diferentes soluciones con concentraciones de color en U Pt-Co conocidas. Se tomó una alícuota de cada muestra y se midió, usando una celda de 10 mm, su absorbancia a 456 nm. La curva de calibración que relaciona los valores de absorbancia en función del color en unidades Pt-Co se presenta en la **Figura 2. 2**. La ecuación (2.2) describe el comportamiento lineal de los datos experimentales. Esta ecuación tiene un coeficiente de determinación R^2 de 0.9996.

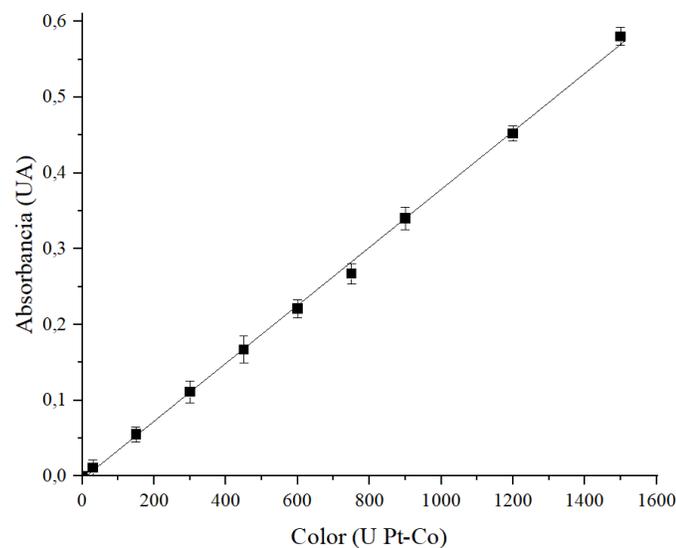


Figura 2. 2 Curva de calibración de la Absorbancia vs. Color en unidades Pt-Co.
 Símbolos: Datos experimentales; Línea continua: resultados ajustados; Barras verticales: desviación de los datos

$$\text{Absorbancia (UA)} = 3.9 \times 10^{-4} \times \text{Color (U Pt - Co)} - 0.0045 \quad (2.2)$$

Otro método utilizado para medir el color del efluente bajo estudio fue la concentración de colorante en este. Para este fin, utilizando colorante en polvo recolectado durante los muestreos en la curtiembre, se prepararon soluciones con concentraciones conocidas del colorante, desde 2.5 mg/L

hasta 300 mg/L en balones aforados. A cada una de las soluciones preparadas se le realizó un barrido espectral en la región UV-Vis (200 nm – 800 nm), y se identificó el comportamiento de la banda de absorción característica al grupo cromóforo del colorante, donde a mayor concentración de colorante en la solución, mayor absorbancia de la banda característica. Con los datos obtenidos se preparó una curva de calibración que relaciona la absorbancia en función de la concentración de colorante (**Figura 2. 3**). La ecuación (2.3) describe el comportamiento lineal de datos experimentales. Esta ecuación tiene un coeficiente de determinación R^2 de 0.9997.

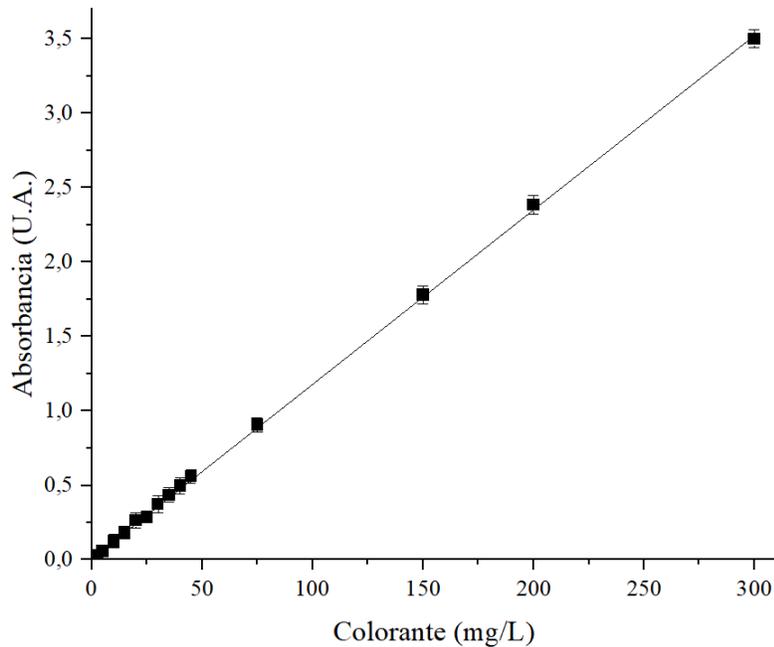


Figura 2. 3 Curva de calibración de la Absorbancia vs. Colorante en mg/L.
Símbolos: Datos experimentales; Línea continua: resultados ajustados; Barras verticales: desviación de los datos

$$\text{Absorbancia (UA)} = 0.0117 \times \text{Colorante} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) + 0.0162 \quad (2.3)$$

2.5.2. Determinación de la concentración de DQO

La Demanda Química de Oxígeno (DQO) expresa en términos de equivalencia de oxígeno la cantidad de un oxidante específico requerida para reaccionar con la muestra de agua residual a condiciones controladas de tiempo y temperatura. A pesar que las sustancias orgánicas e inorgánicas son susceptibles a oxidación, son los componentes orgánicos los que predominan y reaccionan con el agente oxidante, por lo que la medida de la DQO ofrece una aproximación adecuada de la concentración de los contaminantes orgánicos presentes en el efluente (APHA, 2017).

La materia orgánica presente en la muestra se oxida en presencia de un ácido fuerte como el ácido sulfúrico y utilizando dicromato de potasio como agente oxidante. La concentración de oxígeno equivalente es proporcional a la cantidad de dicromato consumida en la reacción y es calculada con ayuda del espectrofotómetro a través de la diferencia en la absorbancia después de la desintegración. El método utilizado corresponde al método estandarizado 5520 D y utiliza un principio colorimétrico para determinar la cantidad de cromo presente en la muestra después de la digestión. A concentraciones cercanas a 100 mg/L de O₂ la disminución de iones dicromato se mide a 436 nm donde estos iones absorben energía y producen color (*Ibidem*).

Se utilizó un kit de reactivos Nanocolor® test, adquirido de la empresa Macherey-Nagel (Ref: 918626; rango de medición: 15 – 160 mg/L O₂) el cual consiste en dos reactivos; R₁: el cual contiene ácido sulfúrico y los agentes oxidantes de cromo, y R₂: el cual contiene agentes catalizadores e inhibidores de interferencias como sulfato de mercurio (para eliminar interferencias de cloruros y bromuros, siempre y cuando su concentración sea inferior a 1500 mg/L) en presencia de ácido sulfúrico.

En cada ocasión, el procedimiento fue agregar en un tubo de ensayo 2 mL de R₁, 0.2 mL de R₂ y 2 mL de muestra (en dilución 1/2) de forma consecutiva, sellar bien el tubo y agitar vigorosamente antes de ingresarlo al bloque calefactor (termoreactor) para digestión a 160°C durante 30 minutos. Una vez finalizada la reacción, se retiró el tubo del termoreactor, se agitó y dejó reposar hasta temperatura ambiente para medir absorbancia con el espectrofotómetro NANOCOLOR UV/VIS MN.

2.5.3. Determinación de la concentración de COT

Las mediciones de Carbono Orgánico Total (COT) se realizaron utilizando el equipo Multi N/C 3100 de Analytik Jena® según el método estándar 5310 B (*APHA, 2017*) determinando el carbono orgánico total presente en los compuestos orgánicos de la muestra acuosa mediante una digestión termocatalítica en presencia de un catalizador de platino. En la **Figura 2. 4** se presenta el principio de funcionamiento al interior del equipo de análisis.

Inicialmente, cada muestra analizada fue atomizada en un reactor precalentado a 950°C donde se realizó su combustión completa (produciendo CO₂) en atmósfera de oxígeno ultrapuro y en presencia de un catalizador de platino. Posteriormente el CO₂ se enfrió y deshumidificó para ser cuantificado mediante un analizador de gas infrarrojo (Non-Dispersive Infrared, NDIR). Así, se determinó la cantidad de Carbono Total (CT) presente en la muestra. Luego se determinó la concentración de Carbón Inorgánico Total (CIT). Allí, una segunda porción de la muestra fue acidificada (con ácido fosfórico) y trasladada a un reactor donde se burbujeaba con un gas portador durante varios minutos para que el Carbón Inorgánico Total (CIT) presente en esta se convierta a CO₂ y este pueda ser cuantificado por el analizador NDIR. La determinación del COT se realizó dentro del equipo utilizando un método diferencial donde $COT = CT - CIT$, con un rango de detección de COT entre 155 µg/L hasta 30 g/L.

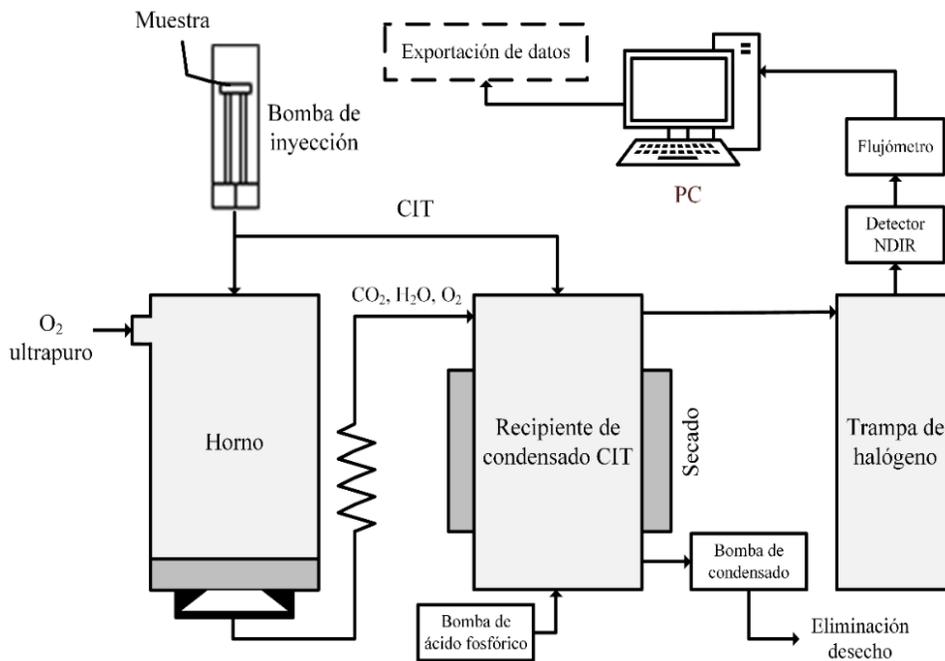


Figura 2. 4 Principio de funcionamiento equipo Multi N/C 3100 para la determinación de COT

2.5.4. Cuantificación de cloruros

La determinación de la concentración de los cloruros en el ARnD bajo estudio se realizó en conformidad con el método estándar 4500 Cl⁻ G (APHA, 2017), el cual utiliza un principio colorimétrico para determinar la concentración de cloruros con la ayuda de tiocianato de mercurio y nitrato de hierro como reactivos para la formación de tiocianato férrico.

El ion tiocianato se libera de forma estequiométrica en presencia del ion cloruro, debido a la reacción de este último con el mercurio formando cloruro de mercurio soluble en agua. El ion tiocianato libre reacciona con el hierro en su forma ionizada dando lugar a tiocianato férrico con una coloración muy intensa, la cual es medida en el espectrofotómetro NANOCOLOR UV/VIS MN a una longitud de onda de 470 nm. La concentración del ion cloruro en la muestra es proporcional a la intensidad de color producido por el tiocianato férrico (Ibídem).

Se utilizó un kit de reactivos Nanocolor® test (Ref. 91820; rango de medición: 0.2 – 20.0 mg/L Cl⁻) adquirido de la empresa Macherey-Nagel el cual consiste en dos reactivos (R₁ y R₂) con los reactivos anteriormente mencionados. En un Erlenmeyer de 25 mL se colocó 20 mL de muestra (dilución 1/25), a la que se agregaron 2 mL de R₁ y 2 mL de R₂ y completando con 1 mL de agua destilada (bajo agitación constante). Después de 1 minuto de reacción, una alícuota de la mezcla reaccionante se vertió en una cubeta de 10 mm y se llevó al espectrofotómetro para medir su absorbancia a 470 nm, utilizando como blanco agua destilada con los reactivos R₁ y R₂ en las cantidades anteriormente especificadas. El procedimiento descrito corresponde al test 1-20 cargado por defecto en el espectrofotómetro NANOCOLOR UV/VIS MN.

2.5.5. Cuantificación del cromo hexavalente

La determinación de la concentración del cromo hexavalente, Cr(VI), se realizó por colorimetría en conformidad al método estandarizado 3500 Cr B (APHA, 2017), el cual es específico para la determinación del cromo hexavalente. Como primer paso para esta determinación, se procedió a preparar una curva de calibración que pudiera relacionar la absorbancia y la concentración de cromo hexavalente. Se disolvieron 141.4 mg de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) en agua destilada y se aforó en un matraz de 100 mL para crear una solución stock de 500 mg Cr/L. Posteriormente, a partir de esa solución stock, se prepararon concentraciones conocidas de cromo hexavalente de 0.1, 0.25, 0.5, 0.75 y 1 mg Cr/L en balones aforados.

Para cada uno de los puntos, se extrajeron 20 mL de solución y se trasladaron a un Erlenmeyer de 50 mL, se agregaron 5 gotas de ácido fosfórico concentrado y se ajustó el pH a 1 ± 0.3 con ácido sulfúrico. Se agregaron 0.5 mL de solución de difenilcarbazida bajo agitación constante y pasados 10 minutos de reacción se midió la absorbancia colocando una alícuota de la muestra en una celda de 10 mm y midiendo en el espectrofotómetro la intensidad del pico a 540 nm, característico del complejo rojo-violeta producido en la reacción (Ibídem).

La curva de calibración que relaciona la absorbancia en función de la concentración de cromo hexavalente se presenta en la **Figura 2. 5**. La ecuación (2.5) describe el comportamiento lineal de datos experimentales. Esta ecuación tiene un coeficiente de determinación R^2 de 0.9999.

$$\text{Absorbancia (U.A.)} = 0.9363 \times \text{Cromo hexavalente} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) + 0.0014 \quad (2.5)$$

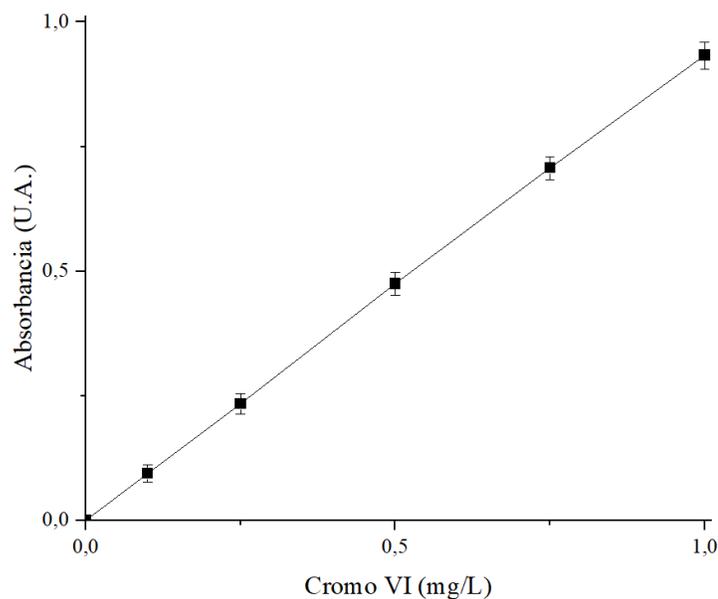


Figura 2. 5 Curva de calibración de la Absorbancia vs. Concentración de Cr(VI).
Símbolos: Datos experimentales; Línea continua: resultados ajustados; Barras verticales: desviación de los datos

Las muestras bajo estudio no fueron diluidas, pues la concentración del parámetro no sobrepasaba el intervalo de medición de la curva de calibración 0 mg/L hasta 1 mg/L. Antes de cada medición, la muestra fue tratada de igual manera como las soluciones con concentraciones de Cr(VI) conocidas durante la preparación de curva de calibración.

2.5.6. Determinación de sólidos suspendidos totales

La determinación de los Sólidos Suspendidos Totales (SST) se realizó en conformidad al método estandarizado 2540 D (APHA, 2017). Un volumen conocido de muestra a analizar (50 mL – 200 mL) se filtró utilizando un filtro de fibra de vidrio (Whatman® 934-AH, tamaño de retención: 1.5 µm), secado (durante 1 hora, a 107 °C) y pesado con anterioridad. La filtración se realizó con ayuda de un equipo de filtración a 700 mbar. El filtro (con sólidos) fue llevado a la estufa para ser secado a 107°C durante 1 hora. Una vez finalizado el tiempo de secado, el filtro se colocó en el desecador hasta llegar a temperatura ambiente y se pesó nuevamente, repitiendo el proceso secado-desecador-balanza hasta obtener un peso constante. De acuerdo a la masa inicial del papel filtro y la masa del conjunto papel filtro+lodos secos, la concentración de lodos generados fue calculada según la ecuación (2.6):

$$\text{SST} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{\text{masa final} - \text{masa inicial}}{\text{Volumen filtrado}} \quad (2.6)$$

2.5.7. Determinación de sólidos sedimentables

La determinación de sólidos sedimentables se realizó en conformidad al método estandarizado 2540 F (APHA, 2017) el cual utiliza un principio volumétrico para la cuantificación de los mismos, siempre y cuando la concentración sea mayor a 0.1 mL/L. Hacen parte de los sólidos sedimentables aquellos con tamaño superior a 10 µm, pues son las partículas que después de un tiempo determinado de inactividad en el efluente se precipitan de la suspensión debido a que presentan mayor densidad que el agua.

Se utilizó 1 L de muestra para cada medida. La muestra fue homogenizada, agitada y posteriormente ingresada en un cono Imhoff hasta la marca de 1 L. Se dejó sedimentar durante 45 minutos y una vez cumplido el tiempo con ayuda de un agitador de vidrio se removió levemente el material sedimentado en las paredes del cono. Pasados 15 minutos más, se registró el volumen de los sólidos sedimentables con dos cifras significativas.

2.5.8. Determinación de la acidez y la alcalinidad total

La determinación de la acidez y de la alcalinidad total se realizó en conformidad a los métodos estandarizados 2310 B y 2320 B (APHA, 2017), respectivamente. Estos dos parámetros describen la capacidad del agua de reaccionar y neutralizar una base o ácido fuerte a condiciones específicas

de pH. Las mediciones realizadas a través de estos parámetros no identifican las sustancias específicas que aportan a la acidez o alcalinidad en el efluente, pero si su contribución al valor total determinado.

Para determinar la acidez de la ARnD bajo estudio se preparó una solución estandarizada de NaOH 0.01 N y se procedió a titular 50 mL de muestra con hidróxido de sodio hasta un pH de 8.3, utilizando un pH-metro con electrodo de vidrio Fisher–Scientific® para realizar el seguimiento del pH. Para determinar la alcalinidad total se preparó una solución estandarizada de H₂SO₄ 0.01 N y se procedió a titular 50 mL de muestra con el ácido sulfúrico hasta un pH de 3.7 utilizando el mismo equipo de medición de pH que en las pruebas de acidez. La acidez y alcalinidad fueron calculadas mediante las ecuaciones (2.7) y (2.8), respectivamente.

$$\text{Acidez en CaCO}_3 \frac{\text{mg}}{\text{L}} = \frac{\text{mL NaOH} \times \text{Normalidad NaOH} \times 50000}{\text{mL Muestra}} \quad (2.7)$$

$$\text{Alcalinidad en CaCO}_3 \frac{\text{mg}}{\text{L}} = \frac{\text{mL H}_2\text{SO}_4 \times \text{Normalidad H}_2\text{SO}_4 \times 50000}{\text{mL Muestra}} \quad (2.8)$$

2.5.9. Generación de lodos

Con el propósito de identificar la cantidad de lodos generada en el proceso Fenton y el valor asociado a su tratamiento, se determinaron los lodos generados al finalizar el proceso. El volumen total del efluente tratado mediante proceso Fenton se filtró utilizando un papel filtro (Whatman® Grado 1, tamaño de retención: 11 μm), secado (durante 1 hora, a 107 °C) y pesado con anterioridad. La filtración se realizó mediante un equipo de filtración a 700 mbar. El papel filtro con los lodos generados se llevó a la estufa para ser secados a 107°C durante 3 horas. Una vez finalizado el tiempo de secado, el conjunto (lodos generados + papel filtro) se colocó en el desecador hasta temperatura ambiente y se pesó, repitiendo el proceso secado-desecador-balanza hasta obtener el peso constante. De acuerdo a la masa inicial del papel filtro y la masa del conjunto del papel filtro y lodos secos, la concentración de lodos generados fue calculada según la siguiente ecuación:

$$\text{Lodos generados} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{\text{masa inicial papel} - \text{masa final conjunto}}{\text{Volumen del efluente tratado y filtrado}} \quad (2.9)$$

2.5.10. Fraccionamiento mediante distribución de peso molecular

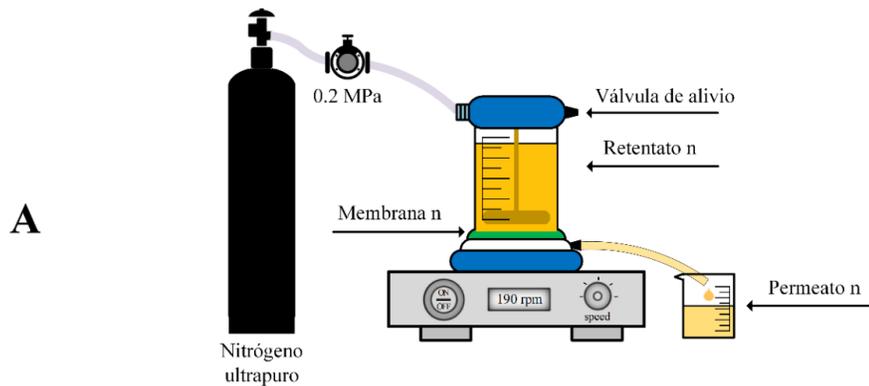
Como parte de la caracterización del agua residual inicial y del agua tratada, se midió la distribución de los contaminantes orgánicos presentes en el efluente a través de un sistema de ultrafiltración compuesto por 5 membranas. Cada membrana utiliza el criterio del peso molecular aparente para generar un permeato y retentato de efluentes con materia orgánica superior e inferior a ese peso molecular. Al ser utilizadas las membranas de forma secuencial, el efluente se fraccionó y permitió

establecer cuál es la contribución de cada fracción a la caracterización global de la muestra en términos de DQO, COT, Color, Colorante y Toxicidad.

Se utilizó un equipo de ultrafiltración de 50 mL Amicon® Stirred Cell, EMD Millipore-Merck modelo 8050. Las membranas utilizadas fueron de celulosa ultracell regenerada, de 44.5 mm, de la casa Millipore Corporation, con fraccionamiento de peso molecular de 30 kDa, 10 kDa, 5 kDa, 3kDa y 1kDa.

Las membranas previamente preservadas en una solución de Etanol/Agua al 10%, se sumergieron por 30 minutos en NaCl al 5%. Posteriormente 50 mL de agua destilada se filtraron por cada una de ellas, con la intención de retirar impurezas que pudieran existir durante su almacenamiento. Todas las muestras utilizadas fueron filtradas previamente en una membrana de 0,3 μm según las recomendaciones del fabricante del equipo con la intención de eliminar material particulado muy grande que pudiera generar inconvenientes en la filtración con las membranas.

Una vez filtrada la muestra, se realizó la ultrafiltración con la membrana de 30 kDa para un volumen de 50 mL con ayuda de un suministro constante de nitrógeno con 99.999% de pureza para garantizar una presión de 0.2 MPa dentro del recipiente y facilitar el paso de la muestra por la membrana. Una vez filtrado el volumen necesario con la membrana de 30 kDa, del permeato generado se extrajeron 40 mL (ahora considerados retentato para esa membrana específica) y se procedió a filtrar el permeato restante con la membrana de 10 kDa. Este procedimiento se realizó de forma secuencial con todas las membranas hasta llegar a la membrana de 1kDa, repitiendo el proceso las veces necesarias para garantizar las cantidades requeridas para la medición de los parámetros en cada fracción.



B

n (ensayo)	Membrana	Retentato	Permeato
1	30 kDa	MW > 30 kDa	30 kDa > MW > 10 kDa
2	10 kDa	30 kDa > MW > 10 kDa	10 kDa > MW > 5 kDa
3	5 kDa	10 kDa > MW > 5 kDa	5 kDa > MW > 3 kDa
4	3 kDa	5 kDa > MW > 3 kDa	3 kDa > MW > 1 kDa
5	1 kDa	3 kDa > MW > 1 kDa	1 kDa > MW

Figura 2. 6 Proceso de ultrafiltración. (A) Esquema proceso DPM, (B) Tabla del proceso en serie según la membrana utilizada

Una vez finalizado el procedimiento con todas las membranas, se procedió a regenerar cada membrana en una solución de NaOH 0.1 M durante 30 minutos, para ser almacenadas en solución de etanol/agua al 10% y refrigeradas a 4 °C. El esquema del proceso de ultrafiltración y el equipo utilizado se representan en la **Figura 2. 6**.

2.5.11. Eliminación de peróxido de hidrógeno con MnO₂

Para detener la reacción Fenton en una muestra del ARnD bajo tratamiento es necesario eliminar el peróxido de hidrógeno remanente en la solución, garantizando de esta manera que los parámetros medidos correspondan al tiempo de toma de muestra. Además, su eliminación es crucial debido a que el peróxido de hidrógeno interfiere en la medición de algunos parámetros de forma directa (e.g. la medida de toxicidad (incrementándola), biodegradabilidad (disminuyéndola) y de la de DQO (aumentándola)).

Para eliminar concentraciones de 13 mM de peróxido de hidrógeno en 25 mL de la muestra, se adicionaron 0.5 g de óxido de manganeso (MnO₂), a condiciones de temperatura ambiente y agitación constante durante 10 minutos, con diferencias imperceptibles respecto a la remoción de H₂O₂ en función del pH (Do *et al.*, 2009).

2.5.12. Determinación de Toxicidad del efluente

Como parte de la caracterización del agua residual inicial y del agua tratada, se realizaron pruebas de toxicidad para determinar el impacto del efluente en el medio ambiente usando un ser vivo como bioindicador. La especie utilizada fue *Artemia salina*, un tipo de artrópodo del subfilo crustáceo ampliamente utilizado como bioindicador en ensayos de toxicidad debido a su capacidad de adaptación y la capacidad de criptobiosis de la especie. Los quistes fueron adquiridos de Carolina Biological Supply Company.

Se preparó una solución de sal marina a 37 g/L de concentración utilizando agua destilada y en condiciones de saturación en oxígeno con la ayuda de una bomba de aire. Después de 30 minutos de burbujeo y agitación constante, se tomaron 200 mL de la solución, se transfirieron a un vaso precipitado de 250 mL y se agregaron los huevos de *Artemia salina* en una concentración de 200 mg/L, según la recomendación de la empresa que suministra el crustáceo. Los recipientes con la solución y los quistes fueron irradiados por lámparas de 8 watts durante 36 horas, para permitir la incubación y posterior eclosión de las larvas.

Para el cálculo de la toxicidad en términos de Concentración Letal CL₅₀ (aquella que provoca la muerte del 50% de la población durante el tiempo de estudio determinado) se tomaron 10 tubos de ensayo previamente lavados y esterilizados, y se ingresaron de 8-12 larvas en cada uno, teniendo cuidado de no transferir un volumen de solución mayor a 500 µL con las larvas. Cada tubo tiene una dilución de concentración conocida de agua residual (inicial o tratada) partiendo de la muestra original y ajustada en un volumen de 5 mL. Para todos los ensayos se realizó muestra de control para garantizar que, al finalizar el ensayo, los individuos murieron como resultado de la acción ejercida

por el contacto directo con efluente a la concentración dada, mas no un efecto externo en el experimento.

Después de 24 horas de contacto de las larvas con las soluciones a concentración conocida del efluente, se realizó el conteo de individuos vivos en cada tubo a contraluz con la ayuda de una lámpara. La larva se considera viva cuando se observa movimiento en sus apéndices después de 10 segundos. El porcentaje de letalidad se calculó con la ecuación:

$$\%Letalidad = \frac{\text{Larvas vivas iniciales} - \text{Larvas vivas finales}}{\text{Larvas vivas iniciales}} \times 100 \quad (2.10)$$

Los resultados de %Letalidad vs logaritmo de la concentración fueron graficados y ajustados a un modelo de tendencia adecuado. Finalmente, la CL_{50} se determinó al igualar la ecuación de ajuste del modelo al 50% de letalidad y despejando la concentración que satisface esa igualdad. El procedimiento descrito en esta sección se realizó en función del trabajo desarrollado por Lieberman (1999) y según la experiencia validada al interior del grupo de investigación (GilPavas, 2020; Ibarra-Taquez, 2018).

2.6. Diseño experimental y metodología de optimización

Para determinar la influencia de los factores (variables independientes) sobre las variables de respuesta (variables dependientes) del proceso de tratamiento Fenton se utilizó un diseño de experimentos junto con herramientas estadísticas de análisis de varianza (ANOVA de su acrónimo en inglés), Metodología de Superficie de Respuesta (MSR), y herramientas numéricas de optimización multivariable. Estas herramientas permiten conjuntamente determinar las condiciones óptimas de operación del proceso de tratamiento (Gutiérrez and Vara, 2004).

De esta forma, se definieron tres aspectos claves para su implementación: (i) El Diseño de experimentos, el Modelo para la superficie de respuesta y la técnica de optimización, donde los dos primeros se definieron y planificaron de forma conjunta, con base en el comportamiento esperado de las variables de respuesta.

Por trabajos previos en el grupo de investigación, se sabe que este tipo de tratamientos con aguas residuales reales a través PAOs difícilmente pueden ser ajustados utilizando un modelo de primer orden, pues las interacciones entre los factores y con ellos mismos presentan relaciones complejas. Por lo que un modelo asociado de segundo orden, es la mejor opción a la hora de planificar la MSR (GilPavas, 2020; Ibarra-Taquez, 2018).

Los diseños experimentales para superficie de respuesta de segundo orden son utilizados cuando se presume que el punto óptimo del proceso se encuentra dentro de la región experimental a explorar (anteriormente al diseño experimental se desarrollaron experimentos previos con la intención de buscar los intervalos de operación viables para los factores). Entre los diseños de segundo orden se escogieron, de forma preliminar, aquellos que cumplieron con las siguientes características:

- Distribución satisfactoria de los puntos experimentales sobre la región experimental.
- Minimizar el número de puntos del diseño, debido a la dificultad de muestreo, transporte del ARnD desde el municipio de Belén y cantidad limitada del efluente.
- Repeticiones de algunos puntos del diseño (preferiblemente puntos centrales), garantizando de esta manera un mejor ajuste de los parámetros a determinar y proporcionando un estimador puro de la varianza del error.

Los diseños que cumplieron con las características fueron el Diseño Box-Behnken (BBD de su nombre en inglés), el Diseño Central Compuesto (CCD de su nombre en inglés) y el Diseño D optimal (D-Optimal). De los anteriores, el CCD es uno de los diseños más utilizados para ajustar este tipo de modelos. Sin embargo, es implementado de forma secuencial a un diseño factorial 2^k completo o fraccionado. El CCD requiere la especificación del número de corridas al centro y la distancia de los puntos axiales. Dependiendo del valor que tomen estos parámetros internos del modelo, se garantizará la rotabilidad y ortogonabilidad del mismo. Se utilizó el software estadístico StatGraphics® con la intención de visualizar la cantidad y localización de los puntos del experimento. Se encontró que no es posible utilizar el CCD garantizando que sea ortogonal, rotacional, ni ortogonal y rotacional. Se generaron 23 propuestas de corridas experimentales. Sin embargo, entre los puntos del diseño, algunos valores para los factores carecían de sentido físico (concentraciones molares negativas de los reactivos Fenton).

Existe una variante del CCD que pudo ser utilizada. Este es un diseño central compuesto con centros en las caras, o CCD – Central frontal, donde la distancia de los puntos axiales corresponde a la unidad, por lo que los puntos estrella del experimento se localizan en el centro de cada cara del cubo. Sin embargo, para el caso de estudio, el diseño no poseía rotabilidad, por lo que la varianza de la respuesta estimada dependía de la dirección desde el punto central.

Debido a la imposibilidad de aplicar un CCD esférico, con características de rotabilidad y ortogonalidad, se consideró el BBD como un diseño adecuado pues según Montgomery “La rotabilidad es una base razonable para la selección de un diseño de superficie de respuesta. Puesto que la finalidad de la MSR es la optimización, y la localización de optimo se desconoce antes de correr el experimento, tiene sentido el uso de un diseño que proporcione una precisión de estimación igual en todas las direcciones” (Montgomery, 2017).

El BBD es quizá el modelo de superficie de respuesta más eficiente en cuanto a número de corridas cuando, como en el caso de estudio de esta investigación, se tienen 3 factores, por lo que el BBD resulta más eficiente que el CCD y los diseños factoriales completos 3^k (Ferreira *et al.*, 2007), los cuales no se contemplaron en el análisis de esta tesis por incumplir con la característica buscada en los modelos a utilizar “Minimizar el número de puntos del diseño, debido a la dificultad de muestreo, transporte del ARnD desde el municipio de Belén y cantidad limitada del efluente”.

Una alternativa para el BBD es el D-Optimal, el cual es uno de los diseños óptimos alfabéticos donde la letra D hace alusión a un criterio de diseño específico. En este caso el criterio “D” minimiza $|(X'X)^{-1}|$ y permite minimizar el volumen de la región de confianza conjunta para el vector de los coeficientes de regresión, lo que significa que los puntos del experimento minimizan el error en los coeficientes estimados para el modelo de respuesta. Sin embargo, determinar de forma estricta la eficiencia del D-Optimal sobre el BBD solo era posible realizando los dos diseños experimentales y conociendo las matrices X de los dos diseños (lo cual no era parte de los alcances de esta tesis).

Con base en lo anterior, durante este trabajo de investigación se utilizó el BBD como diseño experimental a implementar pues, además de lo mencionado, es un diseño de bajo costo y eficiente (Bezerra *et al.*, 2008), con buenos resultados en métodos de tratamiento de aguas residuales con contaminantes presentes en el agua residual de curtiembre – etapa de teñido, como lo son cromo (GilPavas *et al.*, 2011; Rivera *et al.*, 2014), colorantes (GilPavas and Gómez-García, 2009) y que se ajusta a las necesidades y características físicamente viables de los factores en cuestión en los intervalos estudiados.

Los factores de operación escogidos para el diseño experimental, según los resultados de la revisión bibliográfica (Capítulo 1) fueron los parámetros que afectan el proceso Fenton: concentración de ion ferroso, concentración del peróxido de hidrógeno, y el pH (Gogate and Pandit, 2004). Los intervalos de cada parámetro se determinaron en función de los estudios previos descritos y mostrados en la sección **3.2.1 Estudios preliminares del proceso Fenton**.

Las variables de respuesta a analizar fueron: Remoción de colorante ($R_{Colorante}$), Remoción de color en U-PtCo (R_{Color}), Remoción de número de color (R_{CN}) y Costos Operacionales Totales (COPT). Las variables de respuesta fueron ajustadas a polinomios de segundo orden multivariable según la ecuación:

$$y_i = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_{ii}^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} x_i x_j \quad (2.11)$$

donde y_i es la variable de respuesta, β_0 es el coeficiente de intercepto, β_i son coeficientes lineales asociados a cada factor, β_{ii} son coeficientes cuadráticos de interacción de los factores consigo mismo y β_{ij} son los coeficientes de interacción entre los factores. La bondad del ajuste para cada variable de respuesta fue medida en función del coeficiente de determinación R^2 y el coeficiente de determinación ajustado R_{aj}^2 . Utilizando un análisis de varianza (ANOVA) y diagramas de Pareto se determinó la significancia estadística del efecto de los factores, consigo mismos y entre ellos, sobre las variables de respuesta.

En todos los experimentos la concentración inicial de las variables de respuesta corresponde a la medida de cada uno de ellos a las condiciones de agua residual. Los experimentos fueron realizados

por triplicado y de forma aleatoria para evitar errores sistemáticos en las mediciones (Miller and Miller, 2010) y los valores presentados corresponden al valor promedio de las medidas.

Utilizando los modelos polinomiales ajustados para la remoción de color y COpT, se realizó una optimización mutiobjetivo con restricciones utilizando un algoritmo genético (función *gamultiobj* disponible en el software Matlab®). El problema de optimización buscó simultáneamente maximizar la remoción de color y minimizar los COpT. Al ser un problema multiobjetivo, es muy probable que se prediga un conjunto de soluciones que satisfacen las restricciones impuestas. Los criterios de decisión utilizados para escoger del vector de valores de las variables de respuesta en el óptimo operacional se explicará con más detalle en el Capítulo 3.

2.7. Estudio cinético

El seguimiento de la variación de los diferentes parámetros que caracterizan el progreso del proceso de tratamiento Fenton en función del tiempo se determinó sin afectar de forma significativa el volumen de la mezcla reactiva. Se ha propuesto que este volumen permanece aproximadamente “constante” cuando la variación de volumen no supera el 10% del volumen inicial de trabajo en el reactor. Por esta razón, el volumen de las alícuotas y el número de muestras tomadas del reactor estuvo limitado por esa cantidad.

Debido a las cantidades a extraer en las alícuotas fue necesario realizar una corrida diferente para cada tiempo de reacción. Todos los experimentos se hicieron por triplicado. Cargando cada vez un reactor Batch de 200 mL, operando isotérmicamente y a las condiciones de operación definidas como óptimas según los resultados del procedimiento de optimización multiobjetivo.

Para el estudio de la cinética del proceso no se añadió ninguna especie química para modificar el pH de la solución, pues se corroboró que los cambios de pH en la muestra alteran las concentraciones de peróxido de hidrógeno y pueden producir precipitación química por coagulación con hierro. Los únicos compuestos agregados son los necesarios para la determinación de las variables medidas (MnO₂ para la eliminación del peróxido residual, y los reactivos para medir COT y DQO).

La medición de los parámetros se realizó de la siguiente manera: una vez se cumplió el tiempo de reacción, se detuvo la agitación en el reactor y se extrajo una alícuota de 6 mL la cual se ingresó inmediatamente a un proceso de centrifugado (5 minutos). Simultáneamente al proceso de centrifugación, 50 mL de muestra se filtraron e introdujeron en un vaso precipitado sobre una placa magnética. Con la intención de medir en tiempo “real” y no permitir que diferentes reacciones continúen y alteren los valores de medición, inmediatamente acabó el proceso de centrifugado, la alícuota de 6 mL se introdujo en un tubo de ensayo de 14 mm y se realizó la medida en el espectrofotómetro de todas las unidades de color. De forma simultánea, se agregó 0.6 g de MnO₂ a los 50 mL de muestra en el vaso precipitado, con la intención de eliminar el H₂O₂ remanente y frenar la reacción Fenton en el mismo momento que se midieron los parámetros para color. Esta alícuota fue usada para determinar la medida de COT y DQO a ese tiempo determinado.

El proceso de Filtración/Centrifugación y el tiempo asociado al mismo es indispensable cuando se requiere medir color por el método fotométrico según el método estandarizado (APHA, 2017). De

ahí se deriva que el primer tiempo reportado en la cinética sea 6 minutos, pues se determinó que el tiempo mínimo para que el reactivo Fenton reaccionará y se homogenizará en el volumen de muestra era 1 minuto (más los 5 minutos de centrifugado.) De lo anterior, se concluyó que el tiempo reportado como cada punto en la cinética corresponde al tiempo transcurrido desde el inicio de la reacción hasta el momento en que se midieron los parámetros y/o se frenó la reacción.

En todos los casos, la ley de velocidad propuesta para ajustar los datos experimentales fue del tipo ley de potencias (orden n). Esta, combinada con el balance de masa en un reactor discontinuo y considerando las condiciones de operación del mismo (isotérmico, reacción en fase líquida, y a volumen constante) resultan en la ecuación:

$$\frac{dC_i}{dt} = -k C_i^n \quad (2.12)$$

Donde k es la constante específica de velocidad de reacción, C_i es la concentración de la variable de respuesta estudiada y n es el orden de reacción de la variable de respuesta. El ajuste de los datos de concentración obtenidos en función del tiempo se realizó a través del método integral. Así, al integrar la ecuación (2.12) y reorganizarla se obtuvo:

$$C_i = (k(n-1)t + C_0^{1-n})^{\frac{1}{1-n}} \quad (2.13)$$

$$\ln\left(\frac{C_i}{C_0}\right) = \delta \ln(\gamma t + 1) \quad (2.14)$$

Donde

$$\delta = \frac{1}{1-n} \quad (2.15)$$

$$\gamma = \frac{k(n-1)}{C_0^{1-n}} \quad (2.16)$$

El cálculo de los coeficientes δ y γ se realizó mediante el algoritmo genético con el comando *ga* disponible en el software Matlab[®]. Luego, los valores de k y n se calcularon con las ecuaciones (2.15 - 2.16). Finalmente, para el cálculo de las incertidumbres de los parámetros (v.g., residuales, intervalos de confianza, y bandas de confianza) se utilizaron los comandos *nlinfit*, *nlparci*, y *nlpredci*, respectivamente (disponibles en el software Matlab[®]).

3. Resultados

3.1. Resumen

En este capítulo se presentan los resultados del tratamiento de las aguas residuales bajo estudio utilizando el proceso Fenton. El proceso Fenton involucró tres etapas: ajuste de pH, reacción de oxidación, y neutralización. Inicialmente, una serie de pruebas preliminares permitieron definir los intervalos de operación para los factores que más influyen sobre el desempeño del método de tratamiento (v.g., $[H_2O_2]$, $[Fe^{2+}]$, y pH). Sobre la base de esos factores e intervalos, se diseñó y ejecutó un diseño experimental de tipo Box-Behnken definiendo como variables de respuesta la Remoción de color, la Remoción de Colorante, Remoción de CN, y los Costos operacionales totales. A través de la metodología de superficie de respuesta y análisis de varianza (ANOVA) se realizó una optimización global multiobjetivo para determinar las condiciones de operación que simultáneamente maximizan la remoción de color y minimizan los costos operacionales totales. A las condiciones de operación óptimas, se realizó un estudio cinético para establecer el tiempo óptimo de operación. Finalmente, se realizó un análisis comparativo del agua residual antes y después de tratamiento mediante el proceso Fenton evidenciándose la capacidad del método de tratamiento.

3.2. Introducción

El proceso Fenton utiliza los radicales hidroxilo HO^\bullet tal como se indicó en la **sección 1.6.2**. En la descomposición de los contaminantes presentes en el efluente, los átomos de hidrógeno son abstraídos del compuesto a degradar y son sustituidos por enlaces insaturados carbono-carbono. El proceso se lleva a cabo a través de una oxidación catalítica en un sistema homogéneo mediante el uso de iones de hierro (Fe^{2+} , Fe^{3+}) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) para la producción de HO^\bullet .

Los reactivos Fenton presentan grandes ventajas que incentivan su utilización en un método de tratamiento para efluentes industriales. El hierro es un elemento abundante en la naturaleza, en su forma catiónica (Fe^{2+} y Fe^{3+}) no es tóxico, su costo es relativamente bajo en comparación con reactivos de otros PAOs, y, adicionado en la cantidad adecuada, no genera subproductos tóxicos. Por su parte, el peróxido de hidrógeno es fácil de manipular, su almacenamiento es sencillo, es un compuesto relativamente seguro, y no genera problemas medio ambientales severos ([Collivignarelli et al., 2019](#), [Korpe y Rao, 2021](#)).

Como método de tratamiento, el proceso Fenton es fácil de implementar a escala laboratorio e industrial, debido a que no requiere equipo especializado. El proceso ha demostrado ser viable a

condiciones normales de temperatura y presión (Zazo *et al.*, 2011). Es uno de los PAOs que presenta cinéticas de degradación más rápidas por lo que es ideal para tratamiento de efluentes por lotes (Zhao y Chen, 2019), no produce compuestos clorados, y ha demostrado una alta capacidad para eliminar el color, reducir la carga orgánica en términos de DQO y/o COT, así como disminuir la toxicidad de los efluentes que son tratados con este método (Balchioglu *et al.*, 2001).

Todas estas ventajas solo pueden ser aprovechadas al encontrar las condiciones óptimas del proceso, en términos de los factores determinantes del mismo (GilPavas, 2020), pues se ha demostrado que variaciones leves en los parámetros que rigen el proceso afectan significativamente su desempeño (Korpe y Rao, 2021).

Los principales factores de operación que afectan el proceso Fenton son el pH, la concentración de los reactivos Fenton (iones ferrosos y peróxido de hidrógeno), y la concentración de contaminantes en el efluente; siendo este último el único parámetro no modificable pues depende de las características propias del ARnD bajo estudio (Tabla 1. 1) (Todos los experimentos de esta tesis fueron realizados directamente en el ARnD sin diluir).

Una característica esencial del proceso Fenton es que el pH en la gama ácida favorece fuertemente la oxidación. Valores óptimos de pH oscilan entre 2.0 y 4.5 (Tabla 1. 5). Un pH por debajo del óptimo puede inhibir oxidación de tres maneras. En primer lugar, a valores de pH extremadamente bajos, el $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ formado reacciona muy lentamente con H_2O_2 , produciendo menos radicales HO^\bullet (Pignatello *et al.*, 2006). En segundo lugar, el efecto *scavenger* del H^+ sobre HO^\bullet se vuelve más importante a un pH más bajo (Basturk y Karatas, 2014). Tercero, valores de pH excepcionalmente bajos pueden inhibir la reacción entre Fe^{3+} y H_2O_2 (Yukseleler *et al.*, 2018). Por otro lado, un pH por encima del óptimo, especialmente en el rango de neutro a alcalino, también dificulta la oxidación de Fenton (Collivignarelli *et al.*, 2019): (i) la ausencia de H^+ puede inhibir la descomposición de H_2O_2 y la producción de HO^\bullet ; (ii) a $\text{pH} > 5$, el H_2O_2 se descompone rápidamente en agua y oxígeno y el catalizador ferroso se desactiva tras la formación de oxihidróxido férrico; y (iv) el potencial de oxidación del radical HO^\bullet disminuye con el aumento de pH (Zazo *et al.*, 2011). Es importante resaltar el hecho que el pH del efluente posterior a la oxidación de Fenton debe ser ajustado para satisfacer requisitos de descarga, ya sea por normatividad ambiental o para garantizar condiciones apropiadas para un tratamiento posterior (v.g., biológico), y para precipitar el hierro disuelto.

La dosis de los reactivos Fenton determinan, en gran medida, los costos de operación y la eficiencia de remoción de compuestos orgánicos. Determinar su dosis óptima implica considerar tanto de los niveles absolutos como de su proporción relativa. Generalmente, la eliminación de compuestos orgánicos aumenta con el aumento de la concentración de sal de hierro. Sin embargo, el incremento de remoción puede ser marginal cuando la concentración de sal de hierro es alta. Una tendencia similar ha sido reportada para el H_2O_2 (Balchioglu *et al.*, 2001): su exceso da como resultado la flotación de lodos de hierro debido a la liberación de gases de O_2 causada por la auto-descomposición del exceso de H_2O_2 . De los dos reactivos, el H_2O_2 es más crítico porque afecta directamente a la máxima teórica cantidad de HO^\bullet generada.

El estudio preliminar se desarrolló con el objetivo de encontrar los intervalos de los factores (v.g., pH, concentración de ion ferroso, y concentración de peróxido de hidrógeno) donde el proceso Fenton es viable definido en función de las variables de respuesta: remoción de color (%R_{Color}), remoción de colorante (%R_{Colorante}), remoción de CN (%R_{CN}) y Costos Operacionales Totales (COpT). La selección de las variables de respuesta se realizó en conformidad al objetivo general de la investigación: la degradación de colorante del ARnD a través de un método de tratamiento con viabilidad económica. Las variables de respuesta relacionadas con la degradación del colorante se calcularon utilizando las siguientes ecuaciones:

$$\%R_{Color} = \frac{Color_{in} - Color_{out}}{Color_{in}} \times 100\% \quad (3.1)$$

$$\%R_{Colorante} = \frac{Abs_{in} - Abs_{out}}{Abs_{in}} \times 100\% \quad (3.2)$$

$$\%R_{CN} = \frac{CN_{in} - CN_{out}}{CN_{in}} \times 100\% \quad (3.3)$$

donde el Color se midió en U Pt-Co (Standard Method 2120 B); el colorante a través de la medida de absorbancia a la longitud característica del colorante (425 nm); y el CN (Color Number) determinado midiendo el coeficiente de absorción espectral (SAC) en las tres longitudes de onda (ISO 7887: 2012-04 B), estipuladas en la normativa ambiental (MADS, 2015) y expresada en un solo número (permitiendo una valoración global según estándares europeos para aguas residuales) según las ecuaciones (3.4) y (3.5):

$$CN = \frac{SAC_{436}^2 + SAC_{525}^2 + SAC_{620}^2}{SAC_{436} + SAC_{525} + SAC_{620}} \quad (3.4)$$

$$SAC_i = \frac{Abs_i}{Longitud\ celda} \quad (3.5)$$

Los COpT se determinaron en unidades de USD/m³ de efluente tratado, según la ecuación 3.6, donde LG representa la cantidad de lodos generados en kg/m³; PHC corresponde a la cantidad de H₂O₂ utilizado en el proceso Fenton (en mL/mL); SHC es la cantidad de FeSO₄.7H₂O usado en kg/m³; AS es la cantidad de H₂SO₄ utilizado para ajustar el pH de la solución (en mL/mL); Cal es la cantidad de Ca(OH)₂ utilizada en la neutralización (en kg/m³); y HS es la cantidad de NaOH utilizado en la neutralización (según el caso).

$$C_{OpT} \left(\frac{USD}{m^3} \right) = \left(\begin{array}{l} 0.01 \left(\frac{USD}{kg} \right) \times LG \left(\frac{kg}{m^3} \right) + 0.53 \left(\frac{USD}{m^3} \right) \times PHC \left(\frac{mL}{mL} \right) \\ + 0.15 \left(\frac{USD}{kg} \right) \times SHC \left(\frac{kg}{m^3} \right) + 0.67 \left(\frac{USD}{m^3} \right) \times AS \left(\frac{mL}{mL} \right) \\ + 0.08 \left(\frac{USD}{kg} \right) \times Cal \left(\frac{kg}{m^3} \right) + 0.34 \left(\frac{USD}{kg} \right) \times HS \left(\frac{kg}{m^3} \right) \end{array} \right) \quad (3.6)$$

Los precios de los reactivos ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, H_2O_2 , $Ca(OH)_2$, $NaOH$) usados para la evaluación de los C_{OpT} (ecuación 3.6) se tomaron según de información correspondiente al mercado colombiano para el año 2021 (ITC, 2021). En el caso de la disposición de los lodos, su precio incluye: manejo, transporte y ubicación final de los sólidos en un relleno sanitario según cotización realizada con la Empresa Metropolitana de Aseo S.A E.S.P (EMAS) Manizales en junio de 2021. Se optó por esta alternativa de disposición debido a su precio y bajo impacto ambiental.

3.2.1. Estudio preliminar

El primer criterio de decisión observado en la literatura para la determinar los intervalos de operación de los factores que afectan el proceso Fenton está relacionado el efecto de la relación molar H_2O_2/Fe^{2+} . Según Korpe y Rao (2021) esta relación define diferentes tipos de procesos químicos en el ambiente reactivo (Tabla 3. 1). En el caso bajo estudio, es deseable que un proceso oxidativo tenga prioridad sobre la coagulación (de no ser así, estaríamos hablando de un método primario de tratamiento), pues a través de ella se realiza la degradación de los contaminantes.

Tabla 3. 1. Proceso Químico favorecido en función de la relación molar H_2O_2/Fe^{2+}

Relación molar H_2O_2/Fe^{2+}	Proceso químico favorecido
≤ 0.5	Coagulación
$= 1$	“Fenton Like”
≥ 1	Oxidación catalítica

El proceso “Fenton Like” está descrito por la reacción $Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO_2^{\cdot}$ y tiene lugar cuando la cantidad de iones férricos es mayor a la cantidad de iones ferrosos. Nótese que no produce iones hidroxilo. En su lugar se producen radicales perhidroxilo (HO_2^{\cdot}) con una capacidad oxidativa y reactiva considerablemente menor (Domenech *et al.*, 2001). De manera que para este estudio no es deseable definirlo como reacción principal.

Que la relación molar H_2O_2/Fe^{2+} sea ≥ 1 se traduce en la necesidad de contar con un exceso de peróxido de hidrógeno en la reacción. Sin embargo, siendo infinitas las concentraciones que satisfacen esta relación, resultó apropiado realizar un acotamiento inicial a través de la literatura.

En la **Tabla 3. 2** se presenta las condiciones de operación en términos de los reactivos del proceso Fenton en ARnD contaminadas con diferentes colorantes dentro de la gama de color del ARnD de Belén (Amarillo – Rojo) a concentraciones del mismo orden de magnitud del agua bajo estudio en esta investigación (v.g., < 100 mg/L).

Tabla 3. 2. Condiciones de operación del proceso Fenton en ARnD contaminadas con colorantes dentro de la gama Amarillo – Rojo

Colorante	t	pH	H ₂ O ₂	Fe ²⁺	$\frac{H_2O_2}{Fe^{2+}}$	Remoción de Colorante	Referencia	
Tipo	mg/L	min	mM	mM	mM/mM	%		
Direct Red 80	150	30	3.5	9.7	0.197	49.12	> 99	Jogani <i>et al.</i> (2017)
Reactive Red 241	50	240	4	19.6	0.5	39.20	29	Patel <i>et al.</i> (2013)
Acid Orange 8	3.7	60	3	10	0.05	200	80– 90	Abo-Farha, (2010)
Acid Red 17	5	60	3	5	0.05	100	70 – 80	Abo-Farha (2010)
Food Red 3	20	12	3.5	0.15	0.015	10	> 93	Sohrabi <i>et al.</i> (2017)
Orange 16	80	5	5	35.29	0.68	51.90	> 90	Zaharia y Dartu (2010)
Direct Red 343	100	16	4	4.5	0.33	13.64	100	Fernandes <i>et al.</i> (2018)

La información relacionada con el proceso Fenton, disponible en la literatura abierta, carece de datos relacionados con tratamiento de aguas industriales. Las investigaciones reportadas no incluyen a ARnD relacionadas con el sector curtiembre o etapa de teñido, sino a las investigaciones realizadas en aguas sintéticas. Sin embargo, representan la mejor aproximación disponible en literatura a las condiciones de color y concentración del agua bajo estudio (en el **Capítulo 1** se evidenció la escasa disponibilidad de información específica para el tipo de ARnD de este estudio). Al analizar los valores de la **Tabla 3. 2** se nota que, en todos los casos, la relación molar $H_2O_2/Fe^{2+} \geq 1$. Sin embargo, no existe una tendencia identificable en términos de la concentración inicial de colorante, el tipo de colorante, o el porcentaje de remoción de colorante. En su lugar, parece ser que la relación molar óptima para cada investigación depende de las características propias del efluente, y para colorantes dentro de la gama amarillo – rojo y a concentraciones 3.7 – 150 mg/L oscila entre 1 – 200 mg/L.

Domenech *et al.* (2001) plantearon que la relación molar H_2O_2/Fe^{2+} regula la cinética de destrucción de los contaminantes en el efluente. Sin embargo, es la relación molar $H_2O_2/Contaminante$ la que determina el porcentaje de eliminación de los contaminantes. Textualmente propone (traducción propia) “... la relación estequiométrica molar $H_2O_2/contaminante$ debe oscilar entre 2 y 10 cuando se usa el reactivo Fenton para la destrucción de compuestos solubles. Sin embargo, en la práctica esta relación puede ser a veces de hasta 1000, ya que en muestras ambientales el compuesto a destruir siempre viene acompañado de otros que también pueden ser atacados por el HO^{\bullet} ”.

En el caso bajo estudio, el principal contaminante a degradar es el colorante. Por lo que la relación molar H_2O_2 /Colorante también fue analizada. En algunas investigaciones la relación se expresa en términos de H_2O_2 /DQO, pero para el ARnD de Belén, la concentración de DQO se encuentra por debajo del límite permisible por la normativa colombiana y no representa de forma adecuada la problemática ambiental generada por el colorante. En la **Tabla 3. 3** se presenta la relación molar H_2O_2 /Colorante de las investigaciones presentadas en la **Tabla 3. 2**.

Tabla 3. 3. Relaciones molares de procesos Fenton en ARnD contaminadas con colorantes dentro de la gama Amarillo – Rojo

Colorante	H_2O_2	$\frac{H_2O_2}{\text{Colorante}}$	Fe^{2+}	$\frac{H_2O_2}{Fe^{2+}}$	Referencia	
Tipo	mM	mM	mM/mM	mM	mM/mM	
Direct Red 80	0.1092	9.7	89	0.197	49.12	Jogani <i>et al.</i> (2017)
Reactive Red 241	0.0440	19.6	445	0.500	39.20	Patel <i>et al.</i> (2013)
Acid Orange 8	0.0102	10	985	0.050	200.00	Abo-Farha (2010)
Acid Red 17	0.0100	5	502	0.050	100.00	Abo-Farha (2010)
Food Red 3	0.0398	0.15	4	0.015	10.00	Sohrabi <i>et al.</i> (2017)
Orange 16	0.1295	35.29	272	0.680	51.90	Zaharia y Dartu (2010)
Direct Red 343	0.2436	4.5	18	0.330	13.64	Fernandes <i>et al.</i> (2018)

De la información de la **Tabla 3. 3** se evidenció que la relación molar H_2O_2 /Colorante se encuentra dentro del rango 1 – 1000 sugerido por Domenech *et al.* (2001). Sin embargo, tal como sucedió con el análisis de la relación H_2O_2/Fe^{2+} , no se encontró una tendencia clara.

Así las cosas, con base en la información anteriormente presentada, se procedió a realizar un bloque de experimentos preliminares para evaluar de forma experimental la relación H_2O_2/Fe^{2+} entre 1 – 200 y la relación molar H_2O_2 /Colorante entre 2 – 1000 con el ARnD de Belén. Los experimentos se realizaron por triplicado.

Para el estudio preliminar el pH se fijó en 3.5, pues es el valor promedio de los procesos registrados en las **Tabla 3. 1** y **Tabla 3. 2**. Además, se ha demostrado que cerca de ese valor se encuentra el pH óptimo para la mayoría de procesos Fenton (Clarizia *et al.*, 2017; Rahim Pouran *et al.*, 2015). La agitación se fijó en 190 rpm por experiencias previas del grupo de investigación, que han demostrado este valor como adecuado para asegurar homogenización y evitar efectos de transferencia de masa sin afectar la formación de lodos en el proceso. El tiempo de reacción se fijó en 60 minutos con base en la revisión bibliográfica. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente.

En la **Tabla 3. 4** se presenta los resultados promedio del primer bloque de experimentos preliminares. En la **Tabla 3. 5** se resumen porcentajes de remoción de color determinados mediante diferentes métodos analíticos $\%R_{\text{Color}}$, $\%R_{\text{Colorante}}$, $\%R_{\text{CN}}$ junto con Costos Operacionales Totales (COpT). Se registraron los resultados correspondientes a la finalización el tiempo de tratamiento establecido como también a los del proceso de neutralización posterior (necesario tanto para detener la reacción como para poder garantizar condiciones aptas de pH para dar disposición final al efluente; pues el pH final del efluente tratado estaba por debajo del límite establecido por la regulación colombiana ($6 < \text{pH} < 9$) para el vertimiento).

La primera conclusión evidente es que, en la región experimental estudiada, es posible obtener remociones superiores al 90% para todas las variables de respuesta. Sin embargo, no se evidenció una influencia importante de la relación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Colorante}$, pues en función del experimento número 4 se encontró que a relaciones mayores (experimentos 5-8) y menores (experimentos 1-3) los porcentajes de remoción indistintamente son muy buenos.

Por otra parte, se comprobó la importante influencia de la relación molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ en el desempeño del método Fenton. Las parejas de experimentos 2-3 y 6-8 mostraron que a concentraciones iguales de ion ferroso los mejores resultados se encuentran al aumentar la concentración de peróxido de hidrógeno; es decir, cuando la relación molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ aumenta. Sin embargo, existe un punto en el cual el incremento de la relación molar es contraproducente en la eficiencia del proceso y ese punto está por debajo de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 200$ (punto de menor eficiencia del bloque de experimentos – experimento 4).

Con base en los resultados obtenidos se determinó que, para el efluente bajo estudio, relaciones molares $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ entre 1-30 son suficientes para producir resultados de remoción superiores al 95% en las variables de respuesta. Adicionalmente, fue claro que no es necesario proporcionar una concentración de 3 mM para el ion ferroso, pues dicha concentración produce resultados de igual o menor eficiencia que concentraciones inferiores del mismo reactivo, pero eleva el costo operacional del proceso considerablemente respecto a otros experimentos. Un análisis similar puede ser realizado para el peróxido de hidrógeno, donde los experimentos 5 y 8 (relación molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ es casi idéntica), indicando un aumento de hasta el 100% en el COpT cuando la concentración de peróxido aumenta.

El análisis de los COpT mostró un incremento entre el 14 y 52% entre el proceso Fenton y el proceso Fenton – Neutralización (sin afectar de forma significativa los porcentajes de las variables de remoción). Así, se concluye que se realizará la etapa neutralización hasta obtener el $\text{pH} \approx 6$ del efluente tratado (pues en esa condición se cumple con la regulación colombiana para los vertimientos, no se desaprovecha reactivo ni aumenta los COpT innecesariamente). Un análisis porcentual de los COpT mostró que para el proceso de Neutralización el término correspondiente al valor de la cal apagada representa más del 20% del costo total, por lo que fue improductivo desde todo punto de vista realizar la neutralización con este reactivo y fue necesario probar con un sustituto en los siguientes experimentos.

Tabla 3. 4. Resultados del estudio experimental preliminar - Bloque de experimentos 1

Prueba	$\frac{H_2O_2}{\text{Colorante}}$	$\frac{H_2O_2}{Fe^{2+}}$	H_2O_2	Fe^{2+}	Final de la reacción Fenton				Neutralización (con $Ca(OH)_2$) – $pH \approx 7.5$			Color Visible	
					pH final	CN	Colorante	Color	CN	Colorante	Color	Final de la reacción	Neutralización
			mM	mM			mg/L	U Pt-Co		mg/L	U Pt-Co		
*	--	--	--	--	--	81.17	36	2721	81.17	36	2721		
1	52	1	3	3	3.05	3.11	1.50	106.70	1.49	0.60	56.00		
2	104	10	6	0.6	3.67	5.58	2.90	237.50	11.09	4.90	370.90		
3	208	20	12	0.6	3.78	3.11	1.50	133.40	4.45	2.10	170.80		
4	416	200	24	0.12	3.48	56.03	21.00	1600.80	60.58	22.50	1718.20		
5	520	25	30	1.2	3.25	1.44	0.70	58.70	2.85	1.40	106.70		
6	624	18	36	2	3.10	1.85	1.00	58.70	2.45	1.10	85.40		
7	728	100	42	0.42	3.70	3.41	1.60	130.70	6.77	3.00	216.10		
8	1040	30	60	2	3.10	1.70	0.70	45.40	2.37	1.10	80.00		

* Valores reportados corresponden a la caracterización del ARnD bajo estudio antes del tratamiento

Tabla 3. 5. Valores de las variables de respuesta para el estudio experimental preliminar – Bloque de experimentos 1

Prueba	$\frac{H_2O_2}{\text{Colorante}}$	$\frac{H_2O_2}{Fe^{2+}}$	H_2O_2 mM	Fe^{2+} mM	Final de la reacción Fenton				Neutralización (con $Ca(OH)_2$) – $pH \approx 7.5$			
					%R _{Color}	%R _{Colorante}	%R _{CN}	CO _p T, USD/m ³	%R _{Color}	%R _{Colorante}	%R _{CN}	CO _p T, USD/m ³
1	52	1	3	3	96.08	95.83	96.17	0.0268	97.94	98.33	98.16	0.0340
2	104	10	6	0.6	91.27	91.94	93.12	0.0084	86.37	86.39	86.34	0.0128
3	208	20	12	0.6	95.10	95.83	96.17	0.0116	93.72	94.17	94.52	0.0160
4	416	200	24	0.12	41.17	41.67	30.97	0.0142	36.85	37.50	25.37	0.0186
5	520	25	30	1.2	97.84	98.06	98.22	0.0265	96.08	96.11	96.49	0.0325
6	624	18	36	2	97.84	97.22	97.72	0.0365	96.86	96.94	96.98	0.0433
7	728	100	42	0.42	95.20	95.56	95.80	0.0265	92.06	91.67	91.66	0.0309
8	1040	30	60	2	98.33	98.06	97.91	0.0496	97.06	96.94	97.09	0.0568

El segundo bloque de experimentos buscó explorar la relación molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ entre 1–30 utilizando la menor concentración de reactivos, con la intención de minimizar los COpT. Para aprovechar el primer bloque de experimentos, se estudiaron las concentraciones de ion ferroso ya identificadas como adecuadas ($\text{Fe}^{2+} = 0.12, 0.6, \text{ y } 2$) y se realizaron cuatro experimentos para cada una de ellas (variando la relación molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ entre 1–30). Adicionalmente se realizó la neutralización usando cal apagada o NaOH, para evaluar la viabilidad de este último como agente neutralizante en el proceso. Los resultados promedio se presentan en la **Tabla 3. 6**. En la **Tabla 3. 7** se resumen porcentajes de remoción de color determinados mediante diferentes métodos analíticos $\%R_{\text{Color}}$, $\%R_{\text{Colorante}}$, $\%R_{\text{CN}}$ junto con Costos Operacionales Totales (COpT).

En la **Figura 3. 1** se presentan, a manera de ejemplo, los resultados encontrados en el bloque de experimentos 2 para la remoción de colorante (las otras dos variables de respuesta relacionadas con el color siguen la misma tendencia (**Tabla 3. 7**)).

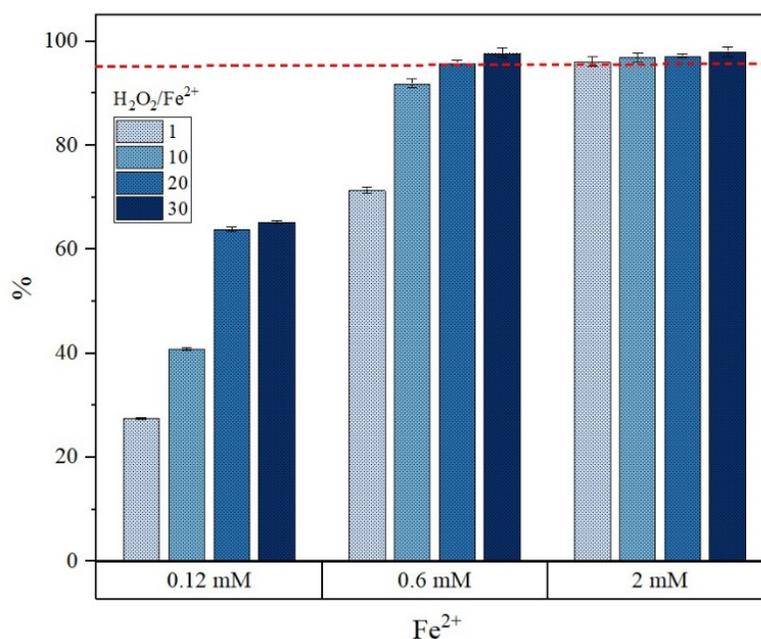


Figura 3. 1. Remoción de Colorante a diferentes concentraciones de ion Ferroso y variando la relación molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$

Tabla 3. 6. Resultados del estudio experimental preliminar - Bloque de experimentos 2

Prueba	$\frac{H_2O_2}{Fe^{2+}}$	H ₂ O ₂	Fe ²⁺	Final de la reacción Fenton				Neutralización – pH ≈ 6.0			Color Visible	
				pH final	CN	Colorante	Color	CN	Colorante	Color	Final de la reacción	Neutralizado
		mM	mM			mg/L	U Pt-Co		mg/L	U Pt-Co		
*	--	--	--	--	81.17	36	2721	81.17	36	2721		
1	1	0.12	0.12	3.41	71.78	26.10	2030.00	72.32	26.20	2033.00		
2	10	1.2		3.49	56.01	21.30	1646.00	59.35	21.80	1667.00		
3	20	2.4		3.50	38.20	13.00	1193.00	48.99	18.30	1390.00		
4	30	3.6		3.49	24.88	12.50	987.00	44.74	16.90	1270.00		
5	1	0.6	0.6	3.40	22.35	10.30	819.00	29.47	12.20	923.00		
6	10	6		3.67	5.58	2.90	237.50	11.09	4.90	370.90		
7	20	12		3.78	3.11	1.50	133.40	4.45	2.10	170.80		
8	30	18		3.29	1.66	0.80	82.70	3.04	1.60	109.40		
9	1	2	2	3.10	2.89	1.40	104.10	4.08	2.10	138.70		
10	10	20		3.10	1.62	1.10	64.40	3.42	1.70	114.70		
11	20	40		3.10	1.85	1.00	58.70	2.45	1.10	85.40		
12	30	60		3.10	1.70	0.70	45.40	2.37	1.10	80.00		

* Valores reportados corresponden a la caracterización del ARnD bajo estudio antes del tratamiento

Tabla 3. 7. Valores de las variables de respuesta para el estudio experimental preliminar – Bloque de experimentos 2

Prueba	$\frac{H_2O_2}{Fe^{2+}}$	H ₂ O ₂ mM	Fe ²⁺ mM	Final de la reacción Fenton				Neutralización – pH ≈ 6.0			
				%R _{Color}	%R _{Colorante}	%R _{CN}	CO _p T, USD/m ³	%R _{Color}	%R _{Colorante}	%R _{CN}	CO _p T, USD/m ³
1	1	0.12	0.12	25.40	27.50	11.57	0.0011	25.28	27.22	10.90	0.0047
2	10	1.2		39.51	40.83	31.01	0.0017	38.74	39.44	26.88	0.0017
3	20	2.4		56.16	63.89	52.94	0.0024	48.92	49.17	39.65	0.0056
4	30	3.6		63.73	65.28	69.35	0.0030	53.33	53.06	44.88	0.0030
5	1	0.6	0.6	69.90	71.39	72.47	0.0054	66.08	66.11	63.70	0.0054
6	10	6		91.27	91.94	93.12	0.0084	86.37	86.39	86.34	0.0128
7	20	12		95.10	95.83	96.17	0.0116	93.72	94.17	94.52	0.0160
8	30	18		96.96	97.78	97.96	0.0149	95.98	95.56	96.25	0.0149
9	1	2	2	96.17	96.11	96.44	0.0179	94.90	94.17	94.97	0.0179
10	10	20		97.63	96.94	98.00	0.0277	95.78	95.28	95.79	0.0277
11	20	40		97.84	97.22	97.72	0.0387	96.86	96.94	96.98	0.0455
12	30	60		98.33	98.06	97.91	0.0496	97.06	96.94	97.09	0.0568

* En verde Costo Operacional de experimentos neutralizados con Cal apagada – Ca(OH)₂

** En azul Costo Operacional de experimentos neutralizados con hidróxido de sodio – NaOH

Como se concluyó en el primer bloque de experimentos “a concentraciones iguales de ion ferroso, los mejores resultados se encuentran al aumentar la concentración de peróxido de hidrógeno; es decir, cuando la relación molar H_2O_2/Fe^{2+} aumenta”. Dicha afirmación se demostró a las tres concentraciones de ion ferroso estudiadas y se demostró que dicha relación puede aumentar hasta valores cercanos a 30 sin afectar negativamente las variables de respuesta del proceso. Sin embargo, fue evidente que una concentración molar de 0.12 mM de ion ferroso implica una cantidad muy pequeña de reactivo Fenton para que la reacción pueda alcanzar resultados adecuados en las variables de respuesta (v.g., > 95%) (**Figura 3. 1**). Por lo tanto, el intervalo para ion ferroso 0.6 mM – 2 mM es adecuado para buscar la condición óptima del proceso. Así, las concentraciones de peróxido de hidrógeno que satisfagan la relación molar H_2O_2/Fe^{2+} entre 1 – 30 definirán el intervalo para este reactivo.

En la **Tabla 3. 7** se muestra que existe una diferencia más significativa en los COpT del proceso cuando se neutralizó con $Ca(OH)_2$ (desde un 14 hasta un 300%), a pesar que el pH final de los experimentos fue muy comparable (v.g., pH final de los experimentos 9-12 fue 3.10; sin embargo, se observa diferencias significativas en los COpT). Un análisis porcentual de los COpT se presenta en la **Tabla 3. 8**.

Tabla 3. 8. Peso porcentual de los términos de la ecuación de COpT (ecuación 3.6)

PROCESO NEUTRALIZADO							
PRUEBA	% LG	% PHC	% SHC	% AS	% Cal	% HS	% COpT
	Lodos	H_2O_2	Fe^{2+}	H_2SO_4	$Ca(OH)_2$	NaOH	
1	0.01940	1.38746	21.26849	1.15767	76.16699	-	100
2	0.04290	38.30633	58.72031	2.92986	-	0.00060	100
3	0.01537	23.54629	18.04722	0.94140	57.44972	-	100
4	0.03548	65.01207	33.21930	1.73282	-	0.00033	100
5	0.00749	6.06314	92.94266	0.98650	-	0.00021	100
6	0.00234	25.71280	39.41550	0.36472	34.50463	-	100
7	0.00645	40.90533	31.35218	0.29011	27.44593	-	100
8	0.00397	65.94321	33.69509	0.35764	-	0.00008	100
9	0.00323	6.10572	93.59545	0.29548	-	0.00012	100
10	0.00223	39.40467	60.40396	0.18905	-	0.00009	100
11	0.00071	48.08042	36.85157	0.11032	14.95698	-	100
12	0.00078	57.73332	29.50007	0.08831	12.67752	-	100

* En verde Costo Operacional de experimentos neutralizados con Cal apagada – $Ca(OH)_2$

** En azul Costo Operacional de experimentos neutralizados con hidróxido de sodio – NaOH

En los experimentos neutralizados con hidróxido de sodio, más del 96% del COpT recae en los reactivos Fenton (H_2O_2 y Fe^{2+}) lo cual tiene sentido respecto al proceso de tratamiento. Sin embargo, la neutralización con cal apagada introduce un costo innecesariamente grande en la ecuación, llegando a superar en algunos casos al costo asociado a los reactivos Fenton como tal. Quedo claro los beneficios de realizar la neutralización con NaOH, pues la cantidad requerida y el costo asociado al reactivo son prácticamente despreciables.

3.3. Diseño experimental

Diversos autores concuerdan en que la eficiencia del proceso Fenton depende de varios factores (v.g., la concentración del agente oxidante y del catalizador, pH, tiempo de reacción, entre otros (Blanco *et al.* (2012), GilPavas *et al.*, 2012, Blanco *et al.* (2014), Basturk y Karatas, 2014, Yukseler *et al.*, 2018, Jogani *et al.* (2017), Patel *et al.* (2013), Abo-Farha (2010), Sohrabi *et al.* (2017), Zaharia y Dartu (2010), Fernandes *et al.* (2018)). Igualmente, la naturaleza del contaminante a degradar y la presencia de otros compuestos orgánicos e inorgánicos afecta la eficacia de oxidación (Pignatello *et al.*, 2006, Kavitha y Palanivelu, 2004). Por lo tanto, en esta tesis se estudió el efecto de las siguientes variables de operación: concentración de Fe^{2+} , concentración de H_2O_2 y el pH. Se realizó una serie de experimentos previos para determinar sus intervalos; además, se consideró los resultados de la revisión bibliográfica (Blanco *et al.* (2012), GilPavas *et al.*, 2012, Blanco *et al.* (2014), Basturk y Karatas, 2014, Yukseler *et al.*, 2018, Jogani *et al.* (2017), Patel *et al.* (2013), Abo-Farha (2010), Sohrabi *et al.* (2017), Zaharia y Dartu (2010), Fernandes *et al.* (2018)). El resto de las condiciones de operación (temperatura de 20 °C; velocidad de mezclado de 190 rpm) se fijaron con base en experiencia previa del grupo de investigación PRISMA.

Para poder determinar de forma exacta el valor de los otros parámetros que afectan el desempeño del proceso Fenton (v.g., pH, concentración de ion ferroso, y concentración de peróxido de hidrógeno) se realizó un diseño experimental de segundo orden tipo Box-Behnken, con característica ortogonal, rotatable, y con tres puntos centrales. Los tres factores estudiados, así como los niveles utilizados, se presentan en la **Tabla 3. 9** y en la **Figura 3. 2**.

Tabla 3. 9. Factores experimentales y sus niveles

Factor	Símbolo	Unidad	Nivel		
			-1	0	1
pH	A	Unidades de pH	3	5	7
[Fe^{2+}]	B	mM	0.3	1.15	2
[H_2O_2]	C	mM	2	16	30

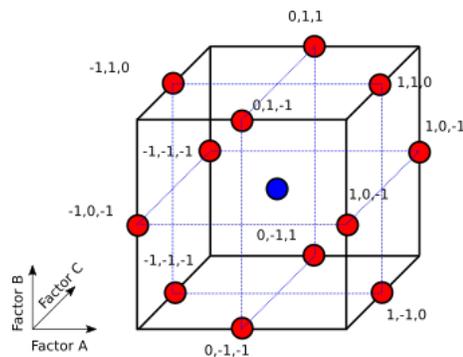


Figura 3. 2. Representación de los puntos del diseño experimental del tipo Box-Behnken

Para definir el intervalo de estudio del pH, se tuvo en cuenta el valor característico del ARnD de Belén ($\text{pH} = 7$) como el nivel más alto a estudiar, y se definió como nivel más bajo $\text{pH} = 3$ (siendo este el punto donde el sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ alcanza su máxima actividad catalítica (Lofrano *et al.*, 2010)). Las variables de respuesta fueron las mismas del estudio preliminar y se definen según las ecuaciones (3.1, 3.2, 3.3, y 3.6).

En la **Tabla 3. 10** se presentan condiciones específicas de operación de las 15 pruebas experimentales, programadas aleatoriamente usando el software Statgraphics Centurion XVIII® (Se usó versión de prueba por 30 días disponible en <http://www.statgraphics.net/>), junto con los resultados experimentales obtenidos. El orden del desarrollo de los ensayos fue aleatorio para evitar el efecto de variables ocultas. Cada ensayo se realizó por triplicado. En la **Tabla 3. 11** se resumen las variables de respuesta $\%R_{\text{Color}}$, $\%R_{\text{Colorante}}$, $\%R_{\text{CN}}$ y COpT .

Los resultados de decoloración y de COpT obtenidos mediante diseño experimental se determinaron a diferentes valores de pH (v.g., pH final de la oxidación de cada prueba, $\text{pH} = 6$ y $\text{pH} = 9$, los dos últimos valores de pH corresponden al proceso de neutralización realizado con NaOH al finalizar la oxidación) considerando: (i) que en conformidad al método estandarizado para garantizar la reproducibilidad y validez de los resultados de una investigación, las variables de respuesta en términos de color deben ser presentadas a varios valores de pH ya que el color del agua depende en gran medida de esta variable (APHA, 2017); (ii) el valor de pH que debe tener efluente para poder ser vertido a cuerpos de agua superficiales y a los sistemas de alcantarillado público para la industria de las curtiembres (MADS, 2015).

El $\%R_{\text{Color}}$ varió entre ca. 21% y 99%; el $\%R_{\text{Colorante}}$ entre ca. 22% y 99%; el $\%R_{\text{CN}}$ entre ca. 3.7% y 99 %; y los COpT variaron entre 0.0037 y 0.0332 USD/m^3 . Los resultados muestran coherencia entre las variables de respuesta porcentual para cada punto del diseño; pues, para cada experimento, las diferentes formas de medir el color presentan resultados muy similares. Obsérvese que a $\text{pH} = 3$, de forma independiente de los otros dos factores del diseño de experimentos, las decoloraciones superan el 96%, independiente del método analítico usado para su cuantificación. Sin embargo, un análisis completo de las tablas muestra que a $\text{pH} = 5$ existen combinaciones de los otros factores del proceso donde se pueden obtener mejores resultados (prueba 4) pero con los COpT significativamente mayores. Los resultados de los experimentos realizados a $\text{pH} = 7$ son visiblemente inferiores a los demás (**Tabla 3. 11**). El efecto de cada una de las variables se presenta en la siguiente sección.

Tabla 3. 10. Resultados diseño experimental del tipo Box-Behnken

Prueba	$\frac{H_2O_2}{Fe^{2+}}$	H_2O_2	Fe^{2+}	pH inicial	Final de la reacción Fenton			Neutralización – pH ≈ 6.0			Neutralización – pH ≈ 9.0			Color Visible			
					pH final	CN	Colorante	Color	CN	Colorante	Color	CN	Colorante	Color	Final reacción	N6	N9
		mM	mM				mg/L	U Pt-Co		mg/L	U Pt-Co		mg/L	U Pt-Co			
*	--	--	--	7	--	81.17	36	2721	81.17	36	2721	81.17	36	2721			
1	14	16	1.15	5	3.46	3.46	2.40	120.00	2.52	1.10	80.00	4.37	2.20	176.00			
2	1	2	2	5	3.29	2.04	0.90	50.70	3.75	1.40	104.00	3.12	1.90	130.70			
3	8	16	2	7	7.05	51.91	19.00	1395.40	51.68	18.90	1454.00	48.26	18.50	1436.00			
4	15	30	2	5	3.14	1.20	0.50	37.40	3.38	1.30	98.70	2.94	1.90	112.10			
5	26	30	1.15	3	2.81	1.53	0.90	56.00	4.69	2.00	136.00	4.16	2.40	160.00			
6	2	2	1.15	3	2.91	2.41	1.20	66.70	3.73	1.80	128.10	3.68	1.90	130.70			
7	26	30	1.15	7	7.05	64.09	23.10	1761.00	56.11	20.60	1588.00	59.80	21.80	1646.00			
8	7	2	0.3	5	5.13	63.48	23.10	1774.00	63.82	21.90	1646.00	58.02	23.20	1788.00			
9	53	16	0.3	3	3.03	1.98	1.00	85.40	4.42	2.20	160.10	4.76	2.20	173.40			
10	8	16	2	3	2.88	2.49	0.80	58.70	2.22	0.80	61.40	2.35	1.10	77.40			
11	2	2	1.15	7	7.41	69.18	25.20	1945.00	62.89	23.00	1780.00	65.29	24.00	1836.00			
12	53	16	0.3	7	7.35	78.15	28.00	2161.00	77.98	26.60	2022.00	72.69	28.80	2220.00			
13	14	16	1.15	5	3.40	1.46	0.70	53.40	3.94	1.60	122.70	4.39	2.10	162.70			
14	14	16	1.15	5	3.38	1.64	0.70	61.40	3.06	1.40	101.40	3.76	1.80	128.10			
15	100	30	0.3	5	5.15	65.80	23.70	1822.00	65.81	22.50	1697.00	61.11	23.80	1825.00			

* Valores reportados corresponden a la caracterización del ARnD bajo estudio antes del tratamiento

Tabla 3. 11. Valores de las variables de respuesta de diseño de experimentos Box Behnken

Prueba	$\frac{H_2O_2}{Fe^{2+}}$	H ₂ O ₂ mM	Fe ²⁺ mM	pH inicial	Final de la reacción Fenton				Neutralización - pH ≈ 6				Neutralización - pH ≈ 9			
					%R _{Color}	%R _{Colorante}	%R _{CN}	CO _p T, USD/m ³	%R _{Color}	%R _{Colorante}	%R _{CN}	CO _p T, USD/m ³	%R _{Color}	%R _{Colorante}	%R _{CN}	CO _p T, USD/m ³
1	14	16	1.15	5	95.59	93.33	95.74	0.0184	97.06	96.94	96.89	0.0184	93.53	93.89	94.62	0.0184
2	1	2	2	5	98.14	97.50	97.48	0.0179	96.18	96.11	95.38	0.0179	95.20	94.72	96.16	0.0179
3	8	16	2	7	48.72	47.22	36.06	0.0255	46.56	47.50	36.34	0.0255	47.23	48.61	40.55	0.0255
4	15	30	2	5	98.63	98.61	98.52	0.0332	96.37	96.39	95.84	0.0332	95.88	94.72	96.38	0.0332
5	26	30	1.15	3	97.94	97.50	98.12	0.0261	95.00	94.44	94.22	0.0261	94.12	93.33	94.87	0.0261
6	2	2	1.15	3	97.55	96.67	97.03	0.0108	95.29	95.00	95.41	0.0108	95.20	94.72	95.47	0.0108
7	26	30	1.15	7	35.28	35.83	21.04	0.0260	41.64	42.78	30.88	0.0261	39.51	39.44	26.33	0.0260
8	7	2	0.3	5	34.80	35.83	21.80	0.0037	39.51	39.17	21.37	0.0037	34.29	35.56	28.52	0.0037
9	53	16	0.3	3	96.86	97.22	97.57	0.0113	94.12	93.89	94.55	0.0113	93.63	93.89	94.14	0.0113
10	8	16	2	3	97.84	97.78	96.93	0.0256	97.74	97.78	97.27	0.0256	97.16	96.94	97.10	0.0256
11	2	2	1.15	7	28.52	30.00	14.77	0.0107	34.58	36.11	22.53	0.0108	32.52	33.33	19.57	0.0107
12	53	16	0.3	7	20.58	22.22	3.73	0.0113	25.69	26.11	3.93	0.0113	18.41	20.00	10.46	0.0113
13	14	16	1.15	5	98.04	98.06	98.21	0.0184	95.49	95.56	95.15	0.0184	94.02	94.17	94.59	0.0184
14	14	16	1.15	5	97.74	98.06	97.98	0.0184	96.27	96.11	96.23	0.0184	95.29	95.00	95.37	0.0184
15	100	30	0.3	5	33.04	34.17	18.93	0.0190	37.63	37.50	18.93	0.0190	32.93	33.89	24.72	0.0190

3.3.1. Ecuaciones de regresión

Las variables de respuesta fueron ajustadas a polinomios de segundo orden según la ecuación (2.11), excluyendo del ajuste las interacciones de los parámetros entre sí (β_{ij}), pues el análisis estadístico mostró que dichas interacciones no eran significativas, su efecto era despreciable y desmejoraban el ajuste del modelo. En las ecuaciones (3.7) – (3.10) se presenta la ecuación de regresión para cada variable de respuesta.

$$\begin{aligned} \%R_{\text{Color}} = & 1.05582 + 24.4985 \times \text{pH} + 70.6646 \times [\text{Fe}^{2+}] + 2.62435 \times [\text{H}_2\text{O}_2] \\ & - 4.05667 \times (\text{pH})^2 - 20.6182 \times [\text{Fe}^{2+}]^2 - 0.08201 \times [\text{H}_2\text{O}_2]^2 \end{aligned} \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned} \%R_{\text{Colorante}} = & 3.79859 + 24.0073 \times \text{pH} + 68.2182 \times [\text{Fe}^{2+}] + 2.5360 \times [\text{H}_2\text{O}_2] \\ & - 3.9876 \times (\text{pH})^2 - 19.9625 \times [\text{Fe}^{2+}]^2 - 0.07924 \times [\text{H}_2\text{O}_2]^2 \end{aligned} \quad (3.8)$$

$$\begin{aligned} \%R_{\text{CN}} = & -21.3067 + 30.5969 \times \text{pH} + 86.8564 \times [\text{Fe}^{2+}] + 3.1804 \times [\text{H}_2\text{O}_2] \\ & - 5.0225 \times (\text{pH})^2 - 25.8097 \times [\text{Fe}^{2+}]^2 - 0.0993878 \times [\text{H}_2\text{O}_2]^2 \end{aligned} \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} \text{COpT} \left(\frac{\text{USD}}{\text{m}^3} \right) = & 0.000134942 + 0.0000125 \times \text{pH} + 0.00824827 \times [\text{Fe}^{2+}] + 0.000544388 \times [\text{H}_2\text{O}_2] \\ & - 0.000003125 \times (\text{pH})^2 + 0.0000519031 \times [\text{Fe}^{2+}]^2 + 6.37755\text{E}^{-8} \times [\text{H}_2\text{O}_2]^2 \end{aligned} \quad (3.10)$$

Se realizó un análisis de varianza (ANOVA) de Fisher para determinar la significancia estadística de cada uno de los efectos y sus interacciones. El ANOVA consiste en clasificar y cruzar resultados estadísticos. Prueba F de Fisher definida como la relación del efecto cuadrático medio respectivo y el error cuadrático medio, se utilizó para evaluar la presencia de una diferencia significativa de la respuesta de control y para calcular los errores estándar. Cuanto mayor sea la magnitud del valor F, el más significativo es el coeficiente correspondiente. Para cada efecto se compara el cuadrado medio contra el cuadrado medio del error experimental estimado, para posteriormente confrontarlo con el test de Fisher en función de los grados de libertad (GL) de cada uno de los términos. Los valores P se utilizaron para identificar los parámetros experimentales que tienen una influencia estadísticamente significativa sobre una respuesta particular. Si el valor-P es menor que 0.05 entonces el factor y su efecto son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95% (Montgomery, 2017). Los resultados del análisis de varianza para cada variable de respuesta (%R_{Color}, %R_{Colorante}, %R_{CN} y COpT) se muestran en las **Tablas 3.12, 3.13, 3.14 y 3.15**.

Tabla 3. 12. Análisis de Varianza para %R_{Color}

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:pH	8261.91	1	8261.91	45.32	0.0001
B:[Fe ²⁺]	3122.48	1	3122.48	17.13	0.0033
C:[H ₂ O ₂]	4.3218	1	4.3218	0.02	0.8814
AA	972.202	1	972.202	5.33	0.0497
BB	819.363	1	819.363	4.49	0.0668
CC	954.014	1	954.014	5.23	0.0515
Error total	1458.46	8	182.307		
Total (corr.)	15227.5	14			
		$R^2 = 91.71$		$R^2_{Adj} = 85.06$	

Tabla 3. 13. Análisis de Varianza para %R_{Colorante}

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:pH	8058.15	1	8058.15	44.65	0.0002
B:[Fe ²⁺]	2875.47	1	2875.47	15.93	0.0040
C:[H ₂ O ₂]	4.66651	1	4.66651	0.03	0.8762
AA	939.381	1	939.381	5.21	0.0519
BB	768.076	1	768.076	4.26	0.0730
CC	890.849	1	890.849	4.94	0.0570
Error total	1443.66	8	180.458		
Total (corr.)	14634.8	14			
		$R^2 = 91.21$		$R^2_{Adj} = 84.61$	

Tabla 3. 14. Análisis de Varianza para %R_{CN}

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:pH	12328.4	1	12328.4	44.66	0.0002
B:[Fe ²⁺]	4369.26	1	4369.26	15.83	0.0041
C:[H ₂ O ₂]	3.82261	1	3.82261	0.01	0.9092
AA	1490.25	1	1490.25	5.40	0.0486
BB	1283.92	1	1283.92	4.65	0.0631
CC	1401.12	1	1401.12	5.08	0.0543
Error total	2208.25	8	276.031		
Total (corr.)	22529.2	14			
		$R^2 = 91.45$		$R^2_{Adj} = 84.73$	

Tabla 3. 15. Análisis de Varianza para Costos Operacionales

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:pH	1.125E-8	1	1.125E-8	18.00	0.0028
B:[Fe ²⁺]	0.000404701	1	0.000404701	647522.00	0.0000
C:[H ₂ O ₂]	0.00046818	1	0.00046818	749088.00	0.0000
AA	5.76923E-10	1	5.76923E-10	0.92	0.3648
BB	5.19231E-9	1	5.19231E-9	8.31	0.0204
CC	5.76923E-10	1	5.76923E-10	0.92	0.3648
Error total	5.E-9	8	6.25E-10		
Total (corr.)	0.000872904	14			
	$R^2 = 99.99$		$R_{Adj}^2 = 99.99$		

Los análisis de varianza de las variables de respuestas relacionadas con la medición de color mostraron que, para todos los casos, los factores [Fe²⁺] y pH son estadísticamente significativos. Sin embargo, está demostrado que a mayor valor de la Razón-F mayor significancia estadística sobre la variable de respuesta (Miller y Miller, 2018; Rivera *et al.*, 2014) por lo que el pH posee una mayor influencia en este sentido. Para el caso del %R_{Color} y el %R_{CN}, la interacción del pH consigo mismo (AA) también fue significativa estadísticamente.

Los resultados obtenidos del análisis estadístico fueron consecuentes con lo reportado para el proceso Fenton en la literatura. Diversos autores concuerdan que es el pH el factor más importante en la producción de iones hidroxilo, los cuales influirán más que cualquier otro reactivo en la reducción del color del efluente (Mandal *et al.*, 2010). Korpe y Rao (2021) lo definieron así (traducción literal) “...es el pH el factor dominante para que el proceso Fenton pueda ocurrir”.

El análisis de varianza para el COpT mostró significancia estadística para pH, [Fe²⁺], [H₂O₂] y la interacción del ion ferroso consigo mismo (BB), pues el Valor-P es inferior a la hipótesis (0.05). Sin embargo, la Razón-F para los reactivos Fenton ([Fe²⁺] y [H₂O₂]) es más de 35000 veces mayor que los otros dos efectos, por lo que en términos prácticos la influencia del pH y BB es despreciable para esta variable de respuesta.

El coeficiente de determinación ajustado para todos los casos supera el 84.6% y el coeficiente de determinación global está por encima de 91.2%. Según Montgomery (2017) “para fines de predicción se recomienda un coeficiente de terminación ajustado de al menos 0.70” por lo que las regresiones polinómicas de segundo orden para las variables de respuesta porcentuales tienen una buena calidad de ajuste y modelan de forma adecuada cada variable (Montgomery y Runger, 2014).

El análisis de significancia estadística se completó con los diagramas de Pareto para cada variable de respuesta (Figura 3. 3). Un diagrama de Pareto es una serie de barras cuyas alturas reflejan la frecuencia o el impacto de cada factor. Las barras están dispuestas en orden descendente de alturas

de izquierda a derecha. Por lo tanto, y análogamente a la Razón-F en el ANOVA, a mayor extensión de la barra, mayor influencia y efecto del factor en la variable de respuesta, independiente de si efecto es positivo (un incremento del efecto producirá un aumento en la variable de respuesta) o negativo (un incremento del efecto producirá una disminución en la variable de respuesta). De forma análoga al valor- $P < 0.05$ en el análisis de varianza ANOVA, la línea vertical (punteada) en cada figura fija una separatríz a partir de la cual se encuentran los efectos estadísticamente significativos para cada variable de respuesta. La línea corresponde al valor t en la distribución t de *Student* con un nivel de confianza del 95%. Así, los factores estadísticamente importantes corresponden a todos aquellos valores que superan la línea vertical (**Figura 3. 3**). El efecto porcentual de cada factor sobre la variable de respuesta fue calculado con la ecuación (3.11).

$$P_i = \left(\frac{b_i^2}{\sum b_i^2} \right) \times 100 \quad (3.11)$$

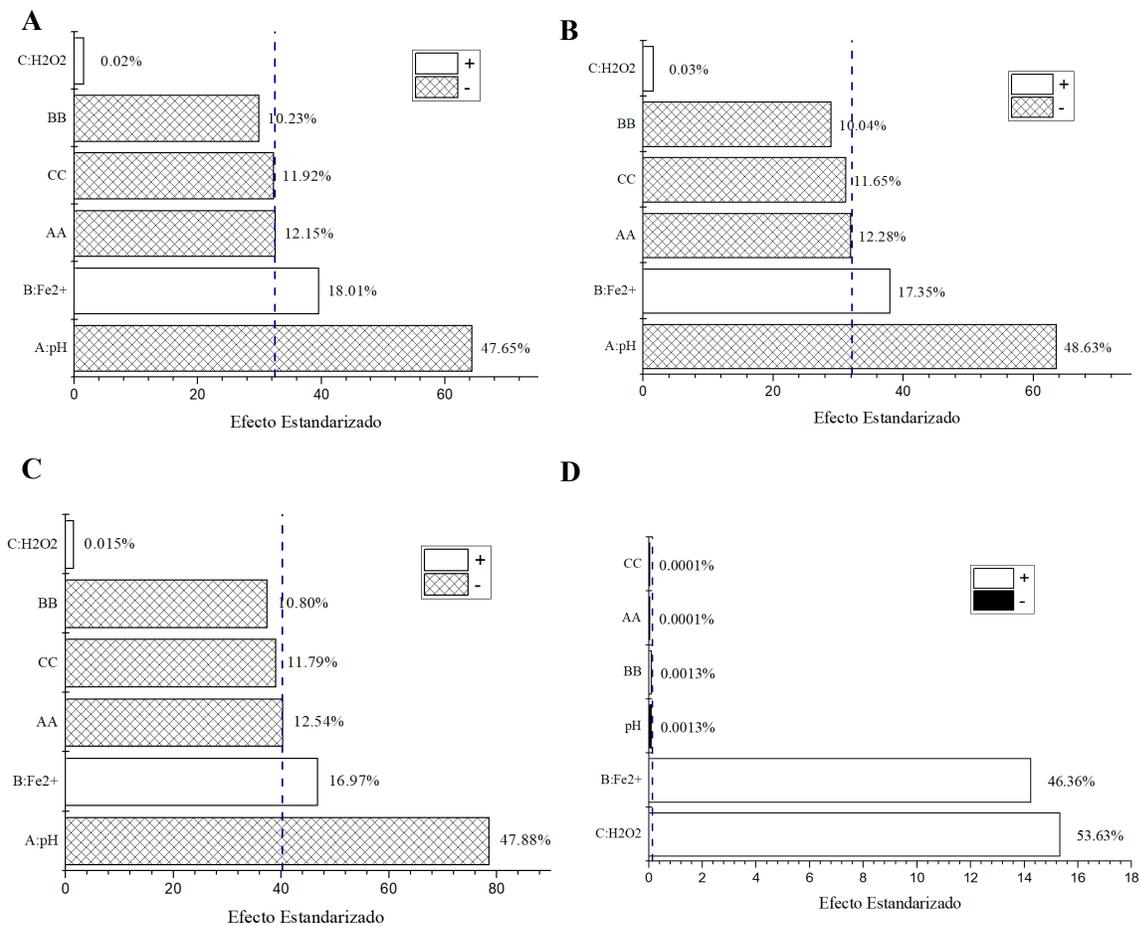


Figura 3. 3. Diagramas de Pareto para: (A) %RColor; (B) %RColorante; (C) %RCN; y (D) COpT

Los diagramas de Pareto confirmaron los resultados obtenidos del ANOVA. No obstante, los diagramas de Pareto permiten identificar gráficamente la relevancia de cada factor y el peso porcentual del efecto sobre la variable de respuesta. Se corroboró que el pH es por mucho el factor más relevante en la remoción de contaminante, con un 47.65%, 48.63%, y 47.78% para %R_{Color}, %R_{Colorante}, y %R_{CN}, respectivamente; seguido de la concentración del ion ferroso (18.01%, 17.35%, y 16.97%, para las mismas variables). Para los COpT, los reactivos Fenton ([Fe²⁺] y [H₂O₂]) representan el 99% de los efectos sobre la variable de respuesta, mientras el pH y la interacción del ion ferroso – ion ferroso (interacción BB) son poco relevantes.

3.3.2. Superficies de respuesta

Con los modelos ajustados (ecuaciones (3.7) – (3.10)), se generaron diagramas de superficies de respuesta para las 4 variables estudiadas. Al tener 3 factores que intervienen en cada modelo (pH, [Fe²⁺], y [H₂O₂]), cada superficie fue construida fijando un factor y variando los otros dos. Las superficies y su análisis se presentan en las Figuras 3.4, 3.5, 3.6 y 3.7.

3.3.2.1. Efecto de pH

En la Figura 3. 4 se presenta la variación del %R_{CN}, %R_{Color}, y %R_{Colorante} después de 60 minutos de reacción en función de los tres niveles de pH inicial estudiados. Se observó un desplazamiento descendente de la superficie de respuesta a medida que aumenta el pH, lo cual se traduce en una disminución en la efectividad del método de tratamiento. Las superficies no se cortan en ninguno de los casos. Así las cosas, es a pH = 3 que se obtienen los mejores resultados. Estos resultados están en conformidad con lo reportado por varios autores. A medida que disminuye el pH, la remoción de contaminantes aumenta; pues cuando el pH se encuentra cerca de 3 la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno es más rápida, lo que se traduce en una mayor producción del radical hidroxilo (Korpe y Rao, 2021) y da lugar a la reacción con el contaminante orgánico (ecuaciones (1.5) – (1.7)).

El aumento del pH por encima de 5 favorece la formación de hidróxido férrico que se precipita, disminuyendo la eficiencia del proceso debido a la disminución de iones ferrosos e impidiendo la regeneración del catalizador (ecuación (1.4)) (Arslan-Alaton *et al.*, 2004; Schrank *et al.*, 2005). Sin embargo, una disminución del pH por debajo de 2 formaría complejos de hierro que reaccionan muy lentamente con el peróxido de hidrógeno, en detrimento de la reacción Fenton, debido a la formación de radicales diferentes al hidroxilo (Pignatello *et al.*, 2006). Además, a pH tan bajos, el H₂O₂ gana estabilidad en forma de H₃O₂⁺ inhibiendo su capacidad reactiva (Doumic *et al.*, 2015; Korpe y Rao, 2021).

En todas las superficies generadas en función del pH inicial de la reacción, existe una tendencia cóncava. Independiente del valor del pH o el valor puntual del porcentaje de remoción de la variable de respuesta, al aumentar la concentración de los reactivos Fenton existe un aumento en la variable de respuesta, pero después de un punto en particular, el aumento del reactivo se vuelve contraproducente para la reacción. Un análisis más amplio al respecto es generado en las siguientes secciones.

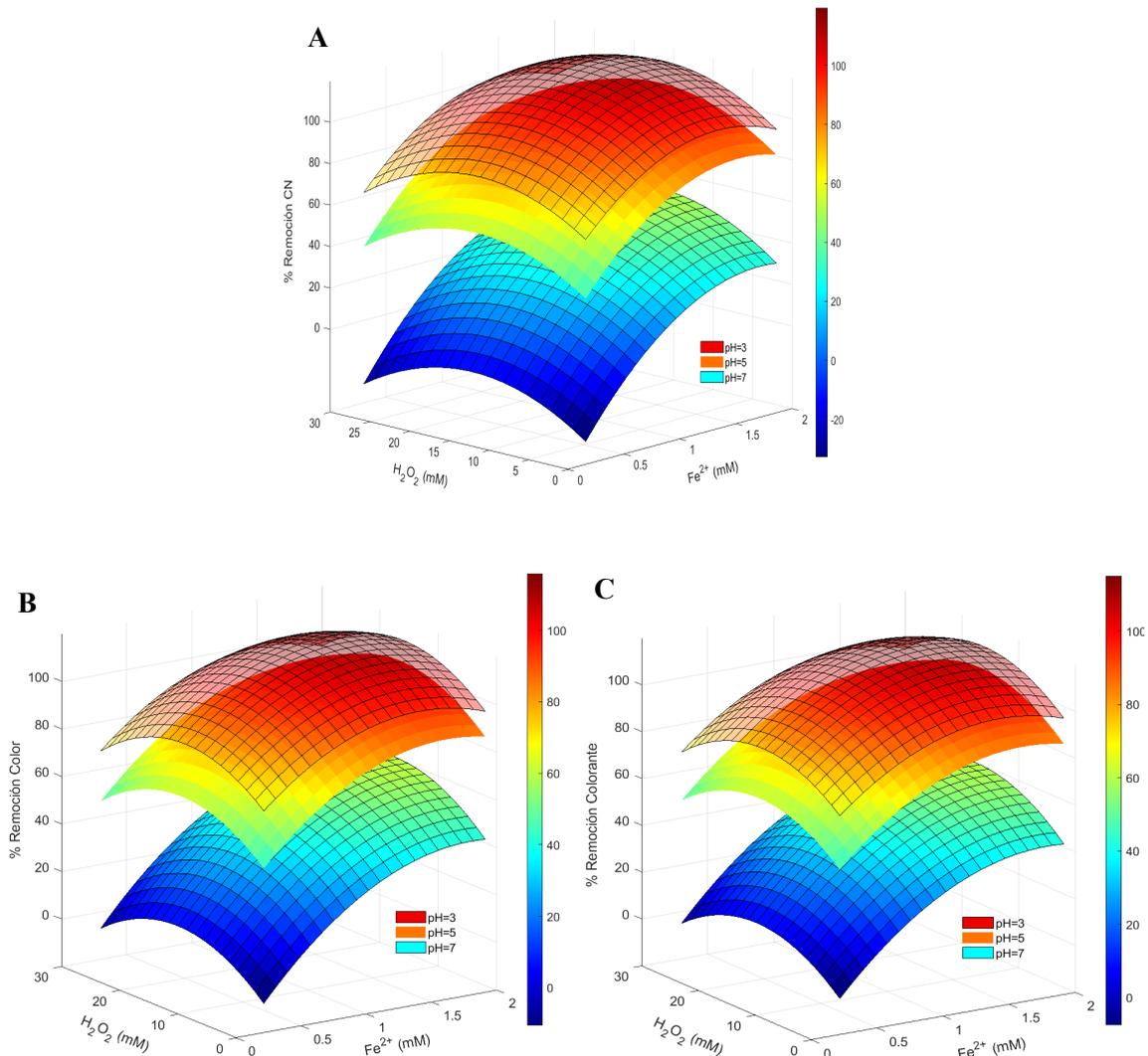


Figura 3. 4. Superficie de respuesta para (A) % R_{CN} , (B) % R_{Color} , y (C) % $R_{\text{Colorante}}$, a los tres niveles de pH inicial estudiados, 60 minutos de reacción, y variando $[\text{Fe}^{2+}]$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]$

3.3.2.2. Efecto de la concentración de H_2O_2

En la **Figura 3. 5** se presenta la variación del % R_{CN} , % R_{Color} , y % $R_{\text{Colorante}}$ en función de los tres niveles de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ estudiados. El H_2O_2 constituye la principal fuente de generación de radical hidroxilo en el proceso Fenton y es el reactivo que regula la producción de HO^\bullet (ecuación (1.3)) y la regeneración del catalizador (ecuación (1.4)) por lo que debe estar en exceso. Sin embargo, una cantidad desmedida de este reactivo actúa como secuestrante de iones hidroxilo (ecuación (1.8)) produciendo radicales perhidroxilo HO_2^\bullet (Schrank *et al.*, 2005; Sivagami *et al.*, 2018) y dando pie a reacciones competitivas a la reacción Fenton (ecuaciones (3.12) y (3.13)) (Bautista *et al.*, 2008; Vilardi *et al.*, 2018).

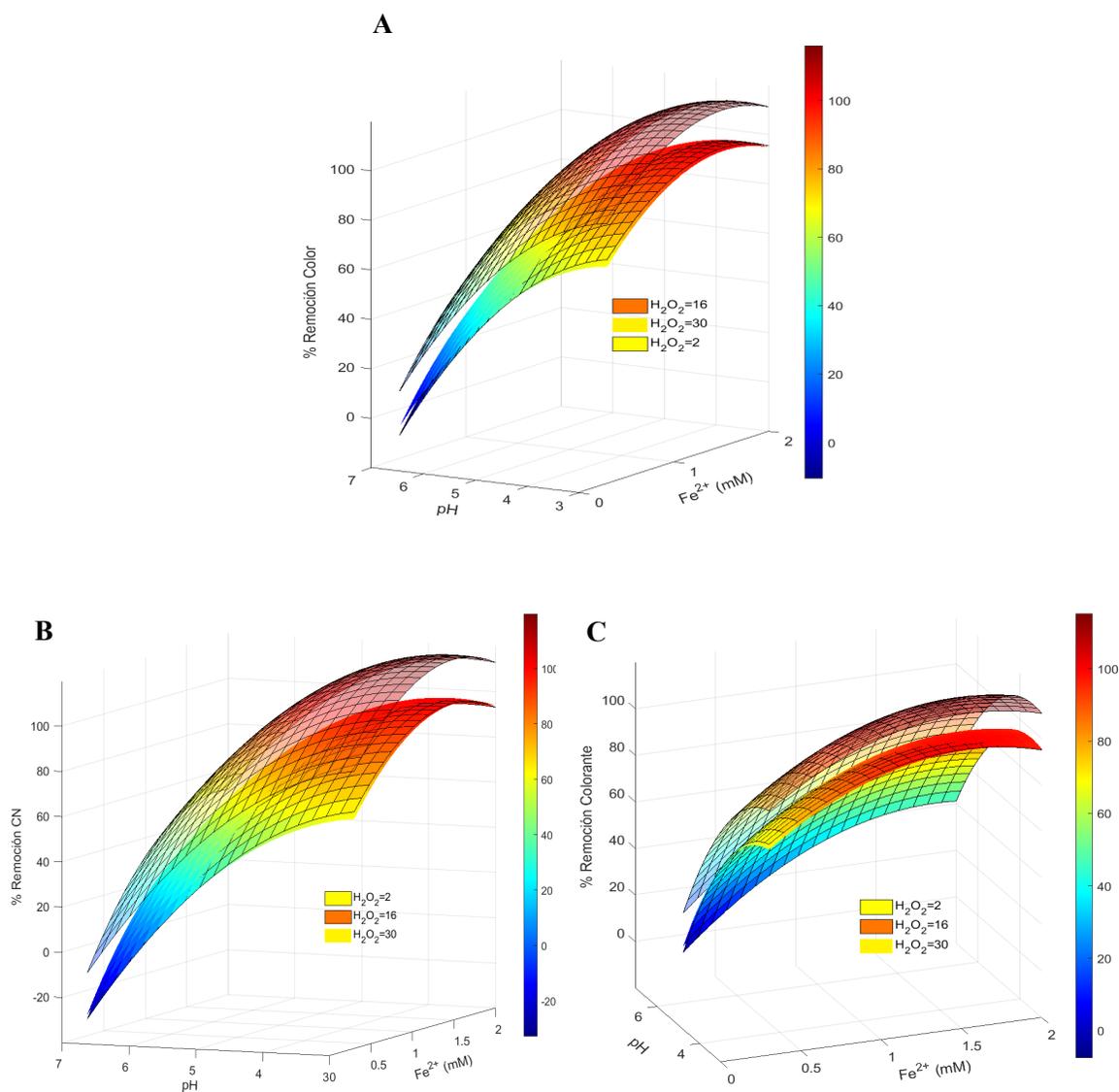


Figura 3. 5. Superficie de respuesta para (A) %R_{CN}, (B) %R_{Color}, y (C) %R_{Colorante}, a los tres niveles de [H₂O₂] estudiados, 60 minutos de reacción, y variando [Fe²⁺] y pH

En la **Figura 3. 5** se evidencian dos planos inferiores con resultados muy cercanos entre sí y que se cortan en diferentes puntos dependiendo de la variable de respuesta estudiada. Los planos corresponden a [H₂O₂] = 2mM y 30mM. El primero muestra una concentración insuficiente de

peróxido de hidrógeno para aprovechar la reacción Fenton a los valores de pH y $[\text{Fe}^{2+}]$. El segundo corresponde a una concentración excesiva de reactivo que genera concentraciones elevadas de peróxido de hidrógeno residual, lo que va en detrimento de la eficiencia de la reacción. El plano superior $[\text{H}_2\text{O}_2] = 16\text{mM}$ da razón de una concentración más adecuada para el proceso, donde el efecto del pH se comporta tal cual como se presentó en el análisis de la sección anterior.

3.3.2.3. Efecto de la concentración de Fe^{2+}

La influencia de la $[\text{Fe}^{2+}]$ estudiada sobre la variación del $\%R_{\text{CN}}$, $\%R_{\text{Color}}$, y $\%R_{\text{Colorante}}$ se presenta en la **Figura 3. 6**. Para los tres niveles estudiados, se observa claramente que la concentración de $[\text{Fe}^{2+}] = 0.3\text{mM}$ es insuficiente para generar altas remociones del color ($> 95\%$). Además, dentro del rango estudiado las superficies correspondientes a $[\text{Fe}^{2+}] = 1.15\text{mM}$ y $[\text{Fe}^{2+}] = 2\text{mM}$ pueden ser denominados “planos superiores” para cada variable de respuesta.

A pesar que la superficie $[\text{Fe}^{2+}] = 2\text{mM}$ presenta los mejores resultados en casi todo el intervalo estudiado, a medida que el pH se aproxima a 3, el incremento de la concentración de ion ferroso es perjudicial para la remoción del contaminante (lo cual es común para todas las superficies graficadas). *Vilardi et al. (2018)* reportaron resultados similares para ARnD de curtidurías.

Es bien sabido que la presencia del ion ferroso en exceso es perjudicial para el proceso Fenton pues, al igual que sucedía con el peróxido de hidrógeno, generan reacciones competitivas desperdiciando reactivo y disminuyendo la concentración de radical hidroxilo (ecuaciones (1.9) – (1.11)) (*Huang et al., 2019*). Debe procurarse que la $[\text{Fe}^{2+}]$ suministrada al inicio de la reacción se consuma por completo (*Vilardi et al., 2018*) ya que el hierro residual genera un aumento de los sólidos suspendidos totales debido a los precipitados generados por un proceso de coagulación química y/o neutralización (*Sivagami et al., 2018*).

Para los COpT, el análisis de varianza y del diagrama de Pareto evidenció que más del 99% del peso porcentual del efecto recae sobre los reactivos Fenton ($[\text{Fe}^{2+}]$ y $[\text{H}_2\text{O}_2]$), por lo que la superficie de respuesta mostrada en la **Figura 3. 7** solo presenta el plano graficado a pH 3 (los planos a los otros dos pHs se sobreponen por completo, sin registrar variación apreciable). En el plano generado se observa que, a medida que aumenta la concentración de los reactivos, el costo operacional aumenta significativamente, presentando una influencia un poco mayor del H_2O_2 cuyo eje posee una mayor pendiente de crecimiento (de forma consecuente con los análisis de varianza y Pareto, donde el efecto del peróxido también es mayor). A pesar que el costo por unidad de media de los dos reactivos es similar, el peróxido de hidrógeno está presente en exceso en la reacción, lo que aumenta su influencia sobre el COpT.

De forma general, el análisis de las superficies de respuesta mostró que los porcentajes de remoción aumentan con la concentración de los reactivos Fenton ($[\text{H}_2\text{O}_2]$ y $[\text{Fe}^{2+}]$) pero experimentan una disminución después de un punto óptimo de trabajo, confirmando lo reportado en la literatura (*Yukseler et al., 2017, Gil Pavas, 2020*). La búsqueda del punto óptimo de trabajo donde la remoción de color se maximiza al menor costo operacional se detalla en la siguiente sección.

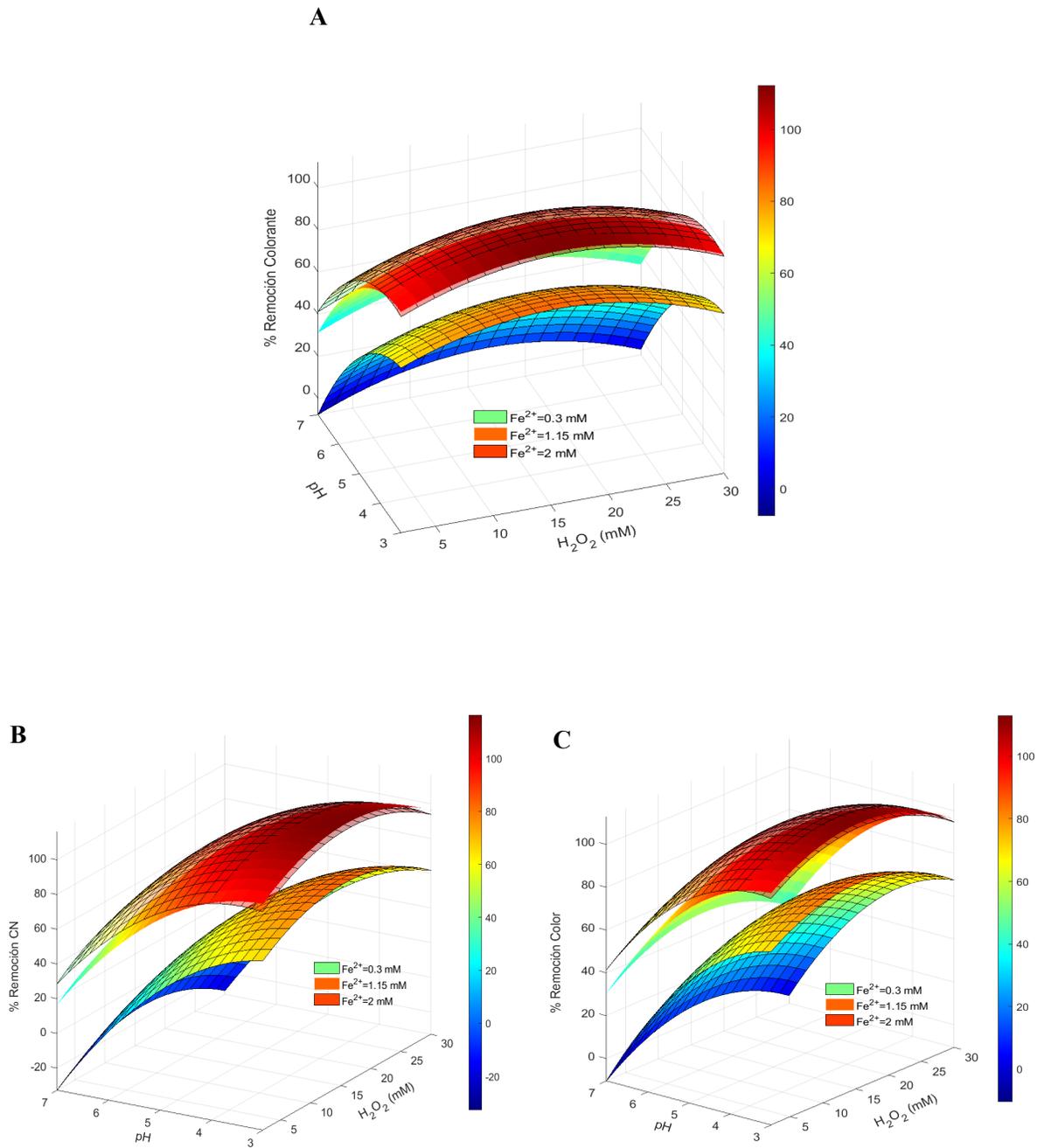


Figura 3. 6. Superficie de respuesta para (A) %R_{CN}, (B) %R_{Color}, y (C) %R_{Colorante}, a los tres niveles de [Fe²⁺] estudiados, 60 minutos de reacción, y variando [H₂O₂] y pH

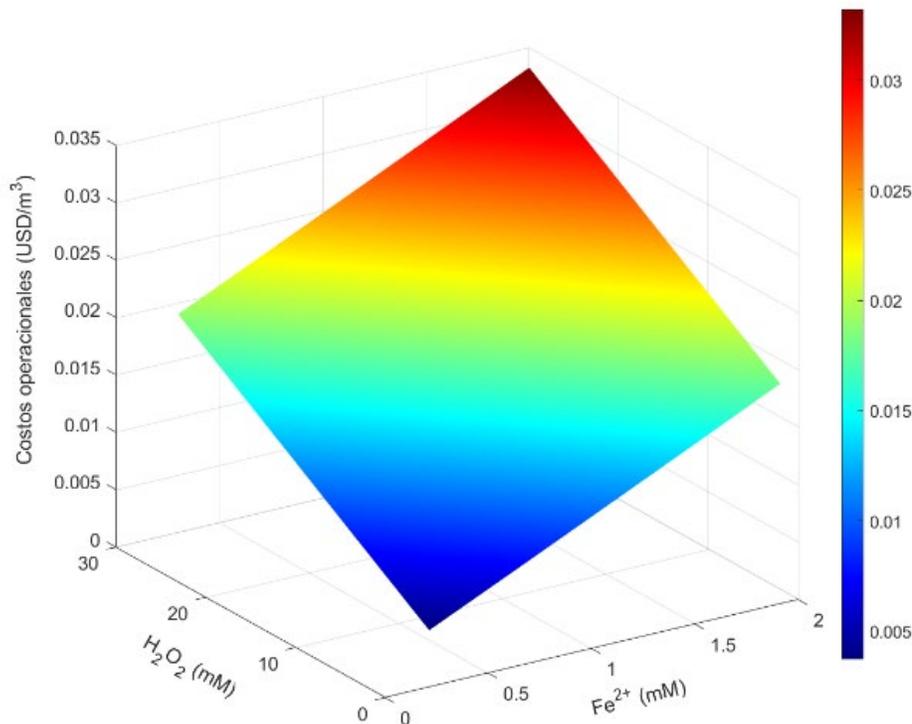


Figura 3. 7. Superficie de respuesta para COP_T, 60 minutos de reacción, y variando [Fe²⁺] y [H₂O₂]

3.4. Optimización multiobjetivo

Para determinar las condiciones óptimas de operación del proceso Fenton se planteó y solucionó un problema multiobjetivo de maximización (de remoción de color)-minimización (de costos). De los modelos polinómicos ajustados para las tres medidas de color usadas como variable de respuesta, se eligió el modelo referente al número de color (CN) (%R_{CN}, ecuación (3.9)) para este estudio de optimización considerando lo siguiente: (i) la significancia estadística de los datos experimentales determinados para la medición de color fue comprobada del análisis de varianza para las tres medidas utilizadas; (ii) los modelos polinómicos ajustaron los datos experimentales con valores muy similares del coeficiente de determinación R^2 y R^2_{Adj} ; (iii) la medida de color real (evaluada en las 3 longitudes de onda siguiendo la norma UNE-EN ISO 7887: 2012 método B) permiten valorar la calidad del agua según los requerimientos de la Resolución 0631 de 2015 (MADS, 2015).

Así las cosas, la función objetivo base del problema de optimización a resolver incluye entonces los modelos polinómicos ajustados para la remoción de color (en términos del número de color (CN), %R_{CN}) y los COP_T (ecuaciones (3.9) y (3.10), respectivamente), de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
 &\text{Minimizar } \text{COpT}([\text{H}_2\text{O}_2],[\text{Fe}^{2+}]) \\
 &\text{Maximizar } \%R_{\text{CN}}([\text{H}_2\text{O}_2],[\text{Fe}^{2+}],\text{pH}) \tag{3.14} \\
 &\text{sujeto a: } 97 \leq \%R_{\text{CN}} \leq 100
 \end{aligned}$$

El problema de optimización se solucionó mediante un algoritmo genético disponible en el software MatLab (función *ga*). Los algoritmos genéticos son técnicas estocásticas de búsquedas de soluciones a problemas de optimización. Ellos definen un conjunto de posibles soluciones (“individuos”) de dónde se seleccionan las condiciones que satisfacen las restricciones impuestas como criterio de optimización ((i) $\%R_{\text{CN}} > 97\%$ (que se evidenció experimentalmente) y $\%R_{\text{CN}} \leq 100\%$ (para que tenga sentido físico)). Nótese además que como la superficie de respuesta correspondiente a los COpT es plana cerca de su valor mínimo y además es una variable discreta, puesto que la mínima denominación del dólar es 0.01 USD, existe la posibilidad de detectar múltiples valores óptimos.

El programa de optimización se ejecutó un total de 1200 veces (v.g., 6 corridas diferentes, 200 ejecuciones por corrida) obteniendo un promedio de 42 condiciones óptima cada vez. La aleatoriedad asociada al método hace que los puntos obtenidos en cada corrida nunca sean exactamente iguales, pero, para efectos prácticos y reales, concentraciones milimolares que cambian a partir de la tercera cifra decimal son consideradas como iguales. Se utilizó el mismo criterio para el pH, pues variaciones en la tercera cifra decimal no son significativas en la práctica. Una vez identificados los puntos que realmente son diferentes entre sí y cuyas diferencias son físicamente medibles, se escogieron dos casos (**Tabla 3. 16**): (i) El primero que definió el menor costo operacional entre todos los puntos obtenidos por el algoritmo genético para esa corrida; y (ii) el segundo aquel con mejores resultados en términos de eficiencia de remoción con el menor costo operacional.

Tabla 3. 16. Condiciones óptimas de operación predichas para el proceso Fenton y sus valores desempeño

Caso	Fe ²⁺	H ₂ O ₂	pH	%R _{CN}	COpT
	mM	mM		%	USD/m ³
	1	1.021	3.70	3.07	97.45
2	0.981	5.38	3.15	99.65	0.0112

Para estos dos casos predichos por el algoritmo genético, los COpT varían entre 0.0106 USD/m³ y 0.0358 USD/m³. Sin embargo, la diferencia entre el caso 1 (óptimo con menor costo operacional) y el caso 2 (óptimo con mayor remoción del color) es de menos de 0.001 USD/m³ ($\approx 5\%$ que es del orden de magnitud del error del modelo). A pesar de todo, se decidió realizar la validación

experimental de los dos casos con la intención de validar el modelo de ajuste, su reproducibilidad y la optimización.

3.5. Validación experimental de los resultados de optimización

La validación de las condiciones óptimas de operación del proceso Fenton fue realizada por triplicado para cada uno de los casos. Los resultados obtenidos (valores promedio) se presentan en la **Tabla 3. 17** (el análisis del efluente tratado fue complementado con la medición de la remoción de color en términos de concentración en unidades Pt-Co y de Colorante y la medición de la DQO).

Tabla 3. 17. Verificación experimental de las condiciones óptimas del proceso Fenton para maximizar la remoción de color y minimizar los COpT

Caso/Criterio	Variable	Estimado	Experimental	Color visible
1. COpT	%R _{CN}	97.45	96.59 ± 0.34	RGB 255;255;248
	CN	2.07	2.77 ± 0.28	
	%R _{Color}	97.26	97.01 ± 0.83	
	* Color	74.55 U Pt-Co	81.35 ± 22.65 U Pt-Co	
	%R _{colorante}	97.04	97.08 ± 0.42	
	* Colorante	1.06 mg/L	1.05 ± 0.14 mg/L	
	%R _{DQO}	-	> 91.98	
	DQO	-	< 13.56 mg/L	
	COpT	0.0106 USD/m ³	0.0106 ± 0.0004USD/m ³	
2. Eficiencia de decoloración	%R _{CN}	99.65	97.86 ± 0.5	RGB 255;255;250
	CN	0.29	1.74 ± 0.6	
	%R _{Color}	99.03	98.53 ± 0.5	
	* Color	26.39 U Pt-Co	40 ± 14 U Pt-Co	
	%R _{Colorante}	98.75	97.78 ± 0.14	
	* Colorante	0.45 mg/L	0.8 ± 0.05 mg/L	
	%R _{DQO}	-	> 91.98	
	DQO	-	< 13.56 mg/L	
	COpT	0.0112 USD/m ³	0.0112± 0.0003USD/m ³	

La limitación se presentó en el hecho que al realizar por permanganometría la cuantificación de la DQO asociada al H₂O₂ remanente para posteriormente determinar la disminución del parámetro en el efluente, los resultados mostraron que casi la totalidad del DQO final correspondía al H₂O₂ residual, lo que condujo a que el valor asociado a la DQO del efluente tratado se encontrará por debajo del límite de detección del método (13.57 mg/L de O₂).

Se ha decidido no realizar la cuantificación de peróxido de hidrógeno residual y en su lugar eliminarlo con ayuda de óxido de manganeso. Todos los experimentos, desde el estudio preliminar hasta la validación del óptimo y *a posteriori* en el estudio cinético fueron tratados de esta manera para garantizar el fin de la reacción en el momento indicado. Los resultados de la DQO si bien no pueden ser utilizados como variable de respuesta en el proceso, en este punto del trabajo de investigación muestran un cambio significativo en el parámetro (desde 163.1 mg/L hasta < 13.65 mg/L), lo que permite obtener otras conclusiones de la viabilidad del Fenton (Índice de Biodegradabilidad y AOS) como método de tratamiento para el ARnD de Belén (**Sección 3.7.1 Caracterización fisicoquímica**).

Los resultados obtenidos demostraron una excelente correspondencia entre los valores predichos y los obtenidos experimentalmente. De entre los dos casos analizados, se seleccionó como condición óptima de operación del proceso Fenton: pH inicial = 3.15, $[H_2O_2] = 5.38$ mM, y $[Fe^{2+}] = 0.981$ mM para el tratamiento para la degradación de colorante presente en el ARnD de la etapa de teñido de una curtiembre del municipio de Belén – Nariño.

3.6. Estudio cinético

Con el objetivo de establecer el tiempo óptimo de tratamiento del ARnD bajo estudio, se evaluó experimentalmente la evolución del color y del Carbono Orgánico Total (COT) durante 100 minutos de proceso Fenton a las condiciones de operación óptimas (pH inicial = 3.15, $[H_2O_2] = 5.38$ mM, y $[Fe^{2+}] = 0.981$ mM). Los resultados obtenidos se presentan en la **Figura 3. 8**. Se puede observar que la degradación del color ocurre rápidamente (v.g., los primeros seis minutos de reacción representan más del 90% de la degradación total alcanzada durante la prueba).

En este primer intervalo de tiempo es cuando se produce una mayor cantidad de radical hidroxilo HO^\bullet (ecuación (1.3)), el cual reacciona con los contaminantes orgánicos del efluente y degradan el color de forma efectiva (ecuaciones (1.5) – (1.7)). Sin embargo, la reducción en el COT hasta este momento del proceso solo ha alcanzado un poco más del 50% de la reducción total alcanzada al final del tratamiento.

Luego, la degradación de los contaminantes en el efluente continua de forma significativa entre los 6 y 10 minutos de reacción, pero de forma más lenta. De hecho, la producción de iones férricos en los primeros minutos de reacción da pie a una reacción competitiva por el peróxido de hidrógeno, que disminuye la cantidad del radical hidroxilo y en su lugar se produce el radical perhidroxilo HO_2^\bullet con un menor poder de oxidación (ecuación (1.4)). Esto podría explicar la disminución en la velocidad de degradación, pues se ha demostrado que el proceso oxidativo de materia orgánica en estas condiciones es mucho más lento (Fernandes *et al.*, 2018).

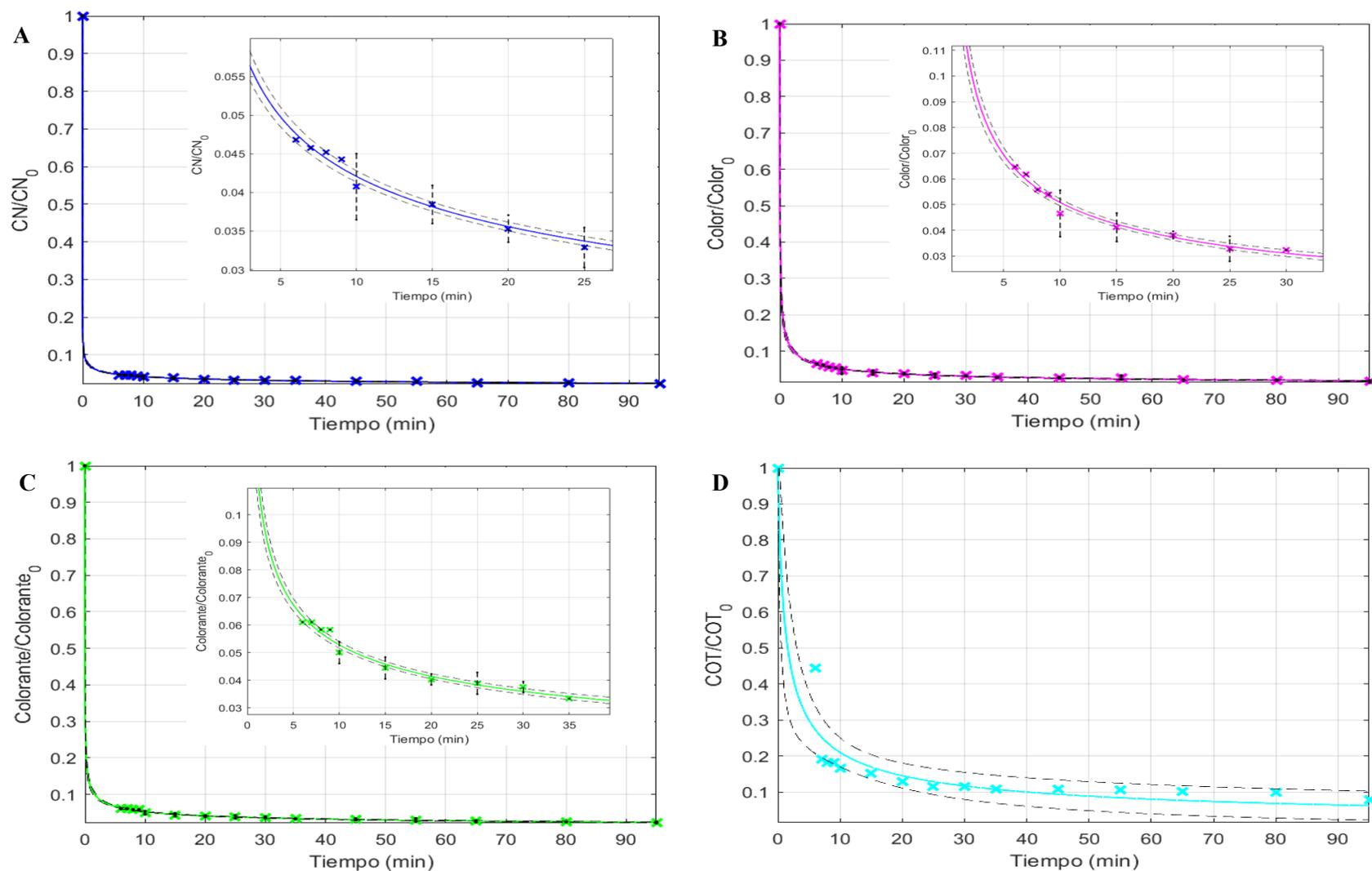


Figura 3. 8. Evolución de la remoción de color en término de CN (A), U Pt-Co (B), y de Colorante (C); y de la remoción de COT (D) en función del tiempo de reacción

Es importante resaltar el hecho que no fue posible realizar el seguimiento preciso a la DQO. De hecho, el valor de este parámetro a los 10 minutos de tratamiento ya se encuentra por debajo del límite de detección. Sin embargo, hasta el minuto 6 de reacción, el valor de DQO medido fue de 13.56 mg/L de O₂ lo que representa una disminución de ca. 92%.

A pesar que la reacción promovida por el complejo Fe³⁺/H₂O₂ continua por unos minutos más, a los 10 minutos de reacción ya se ha alcanzado más del 97% de la reducción de color, del COT, y de la DQO que se alcanza hasta el tiempo total considerado en estas pruebas. Pasado este tiempo de reacción, la eficiencia del proceso es casi constante, por lo que 10 minutos es considerado el tiempo óptimo de reacción para el proceso. Abo-Farha (2010) en su estudio cinético de la degradación del Acid Orange 8 y Acid Red 17 a través del proceso Fenton describió un comportamiento cinético similar al presentado en esta investigación, con la salvedad que su estudio fue realizado en agua sintética, concentraciones de colorante menores que las del ARnD de este estudio y utilizando dosis de peróxido excesivamente altas.

Los datos experimentales presentes en la **Figura 3. 8** fueron ajustados a leyes de velocidad de reacción (degradación) del tipo “ley potencia” (orden *n*). Los resultados se presentan en la **Tabla 3. 18** para cada una de las variables de respuesta.

Tabla 3. 18. Ecuaciones cinéticas de variables de respuesta ajustadas y el COT para el proceso Fenton

Ley de velocidad de reacción [g/(l·min)]	Parámetro		R ²	R ² _{ajustado}
	n	k		
$r_{CN} = -k C_{CN}^n$	5.13 ± 0.31	1.52 x 10 ⁻⁴ ± 6.41 x 10 ⁻⁵	0.9999	0.9999
$r_{Color} = -k C_{Color}^n$	3.23 ± 0.18	7.41 x 10 ⁻⁷ ± 6.92 x 10 ⁻⁷	0.9999	0.9999
$r_{Colorante} = -k C_{Colorante}^n$	3.85 ± 0.22	5.59 x 10 ⁻³ ± 1.13 x 10 ⁻³	0.9999	0.9999
$r_{COT} = -k C_{COT}^n$	2.80 ± 1.06	1.17 x 10 ⁻³ ± 3.1 x 10 ⁻³	0.9449	0.9364

La bondad del ajuste de las leyes de velocidades de reacción a los datos experimentales se evidencia de los valores de los coeficientes de determinación y coeficientes de determinación ajustado. Así mismo las bandas de confianza demuestran la reproducibilidad de los datos y la confianza en el comportamiento modelado (**Figura 3. 8**). A pesar que los resultados para Color U Pt-Co, Colorante y Color Number (CN), durante toda la investigación han demostrado ser muy similares entre sí en términos de porcentajes de remoción y comportamiento (para cada punto específico), pequeñas diferencias en el valor medido y la técnica de obtención del resultado hace que el orden de reacción y la constante específica de velocidad sean diferentes para cada variable. El valor de la constante específica de velocidad de reacción para el colorante es comparable con otros valores encontrados

en la literatura para procesos basados en la reacción Fenton (Bravo-Yumi *et al.*, 2020; Medrano-Rodríguez *et al.*, 2020).

3.7. Caracterización del efluente tratado

El efluente del proceso Fenton realizado a las condiciones óptimas de operación durante 10 minutos de reacción se caracterizó en términos de fraccionamiento por pesos moleculares, parámetros fisicoquímicos, y Toxicidad. Los resultados y su análisis se presentan a continuación.

3.7.1. Caracterización fisicoquímica

En la **Tabla 3. 19** se muestran los parámetros fisicoquímicos del ARnD antes y después del tratamiento mediante el proceso Fenton, en condiciones optimizadas. Obsérvese que, la DQO disminuyó más del ca. 92% presentando valores de DQO comparables al agua en ausencia de contaminantes (< 13.56 mg/L O₂). A pesar que el valor exacto no pudo ser medido utilizando los métodos disponibles en los laboratorios de la universidad (el valor se encuentra por debajo del límite de cuantificación de los métodos), la disminución muestra que el proceso fue efectivo en términos de oxidación de contaminantes. La DBO₅ se redujo en más del 77%, y el COT en más del 82%; por lo que la eficiencia del proceso para eliminar materia orgánica quedó demostrada.

El índice de biodegradabilidad (I. B.) del agua tratada no pudo ser calculado de forma exacta (ecuación (3.15)), pero existe certeza que aumentó más del 265% respecto al agua inicial (0.083) llegando a un valor mayor o igual a 0.3 (el valor para el cual el agua residual se considera biodegradable es $I. B > 0.22$ (Korpe y Rao, 2021)).

$$I. B = \frac{DBO_5(\text{mg/L})}{DQO(\text{mg/L})} = \frac{3.04}{< 13.56} \quad (3.15)$$

Adicionalmente, el denominado Estado de Oxidación Media (EOM o AOS de su acrónimo en inglés – Average Oxidation State) del efluente tratado aumentó según lo muestra la ecuación (3.16).

$$AOS = 4 - 1.5 \times \frac{DQO \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right)}{COT \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right)} = 4 - 1.5 \times \frac{< 13.56}{7.09} \quad (3.16)$$

$$AOS \geq 1.13$$

Tabla 3. 19 Características fisicoquímicas promedio del ARnD bajo estudio antes y después del tratamiento con el proceso Fenton (y Fenton neutralizado). Se incluyen los límites máximos permisibles de vertimientos para la fabricación de artículos de piel, curtido y adobo de piel (adaptada de la Resolución 0631 del 17 de marzo de 2015, (MADS, 2015))

Parámetro	Unidades	Limite permisible	Valor promedio y desviaciones		
			ARnD	FENTON	FENTON + Neutralización
Generales					
pH	Unidades de pH	6.00 a 9.00	7.00 ± 0.8	2.97 ± 0.2	6.08 ± 0.05
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	mg/L O ₂	1200.00	163.1 ± 40	< L.C. (13.56)	< L.C. (13.56)
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO ₅)	mg/L O ₂	600.00	13.47 ± 2.3	3.04 ± 0.6	3.10 ± 0.5
Sólidos Suspendidos Totales (SST)	mg/L	600.00	58 ± 8	62.50 ± 7	65.10 ± 4
Sólidos Sedimentables Totales (SSED)	mL/L	2.00	1.2 ± 0.3	1.3 ± 0.1	1.4 ± 0.1
Grasas y Aceites	mg/L	60.00	2.34 ± 0.15	0.85 ± 0.03	0.84 ± 0.01
Sustancias Activas al Azul de Metileno (SAAM)	mg/L	A & R	< L.C. (0.01)	< L.C. (0.01)	< L.C. (0.01)
Hidrocarburos					
Hidrocarburos Totales (HTP)	mg/L	10.00	0.32 ± 0.01	0.32 ± 0.02	0.32 ± 0.01
Compuestos de Fósforo					
Ortofosfatos (P-PO ₄ ³⁻)	mg/L	A & R	< L.C. (0.09)	< L.C. (0.09)	< L.C. (0.09)
Fósforo Total (P)	mg/L	A & R	< L.C. (0.01)	< L.C. (0.01)	< L.C. (0.01)
Compuestos de Nitrógeno					
Nitratos (N-NO ₃ ⁻)	mg/L	A & R	11.41 ± 0.9	0.45 ± 0.02	0.47 ± 0.01
Nitrógeno Amoniacal (N-NH ₃)	mg/L	A & R	3.31 ± 0.25	3.02 ± 0.23	3.05 ± 0.18
Nitrógeno Total (N)	mg/L	A & R	8.24 ± 0.72	5.83 ± 0.63	5.87 ± 0.54
Iones					
Cloruros (Cl ⁻)	mg/L	3000.00	420 ± 36	327.75 ± 27	314.49 ± 15
Sulfatos (SO ₄ ⁻)	mg/L	A & R	267.70 ± 19	418.00 ± 26	409 ± 23
Metales y Metaloides					
Cromo (Cr)	mg/L	1.50	3.34 ± 0.28	3.46 ± 0.21	< L.C. (0.75)
Otros Parámetros para Análisis y Reporte					
Acidez Total	mg/L CaCO ₃	A & R	12.50 ± 1.7	8.23 ± 0.1	7.21 ± 0.1
Alcalinidad Total	mg/L CaCO ₃	A & R	162 ± 15	4.42 ± 0.53	5.37 ± 0.7
Dureza Cálceica	mg/L CaCO ₃	A & R	65.04 ± 2.1	43.64 ± 1.3	43.75 ± 1.1
Dureza Total	mg/L CaCO ₃	A & R	51.34 ± 1.7	44.68 ± 1.5	44.56 ± 1.4
Color real (Medidas de absorbancia a las siguientes longitudes de onda: 436, 525, y 620 nm)	m ⁻¹	A & R	1.31 ± 0.06 0.148 ± 0.009 0.078 ± 0.003	0.025 ± 0.004 0.002 ± 0.001 0.001 ± 0.001	0.034 ± 0.003 0.003 ± 0.001 0.002 ± 0.001
Parámetros adicionales de interés (no incluidos en la Res. 0631 de 2015)					
Carbono Orgánico Total (COT)	mg/L C	N. A.	39.15 ± 4.2	7.09 ± 0.27	7.11 ± 0.14
Conductividad	µS/cm	N. A.	1720 ± 53	2015 ± 53	2093 ± 74
Cromo Hexavalente	mg/L	N. A.	< L.C. (0.1)	< L.C. (0.1)	< L.C. (0.1)
Oxígeno Disuelto	mg/L	N. A.	6.7 ± 0.2	6.8 ± 0.1	6.7 ± 0.1
Color	U Pt-Co	N. A.	2721 ± 23	40 ± 14	49 ± 7
	mg/L	N. A.	36 ± 0.5	0.8 ± 0.05	0.9 ± 0.07
	Escala RGB	N. A.	[224; 211; 76]	[255,255,250]	[254; 254; 248]
	Visible	N. A.			

* N. A.: No Aplica; A & R: Análisis y Reporte.

El valor del AOS del efluente del proceso Fenton (≥ 1.13) indica una oxidación significativa de sustancias orgánicas originalmente presentes en el agua residual ($AOS_{ARnD} = -2.25$) (Vogel *et al.*, 2000). De hecho, los parámetros que aumentaron su valor respecto al agua inicial fueron los SST, SSED y los sulfatos (**Tabla 3. 19**) lo cual puede fácilmente ser atribuido a los lodos generados en el proceso Fenton, en el caso de los dos primeros parámetros, y la presencia del ion sulfato en la adición del reactivo Fenton (sulfato de hierro hepta-hidratado). Nótese que el tratamiento de los sólidos generados durante el proceso de tratamiento fue considerado como parte de los COpT (ecuación (3.6)) incluyendo su tratamiento y disposición final del efluente. La concentración de sulfatos en el agua tratada se encuentra por debajo de 500 mg/L, siendo este el valor máximo recomendado por la organización mundial de la salud para agua potable (es importante aclarar que no existe un valor de concentración de sulfatos que sea considerado nocivo para la salud humana, y 500 mg/L es un valor conservador en función características organolépticas y algunas consecuencias laxantes en otros seres vivos producto de efluentes con concentraciones de sulfatos > 1200 mg/L) (OMS, 2011). El aumento en los sulfatos también se evidencia en el leve aumento en la conductividad del efluente tratado.

Se observó además una disminución en las grasas y aceites (63%), nitratos (96%), nitrógeno amoniacal (8.8%), nitrógeno total (29%), y cloruros (22%); siendo todos estos parámetros que evidencian diferentes formas contaminantes en el efluente. Adicionalmente, también disminuyeron la acidez total (34%), alcalinidad total (97%), dureza total (13%) y dureza cálcica (33%).

Vale la pena resaltar la disminución detectada en la concentración de cromo total, pues pasó de 3.34 mg/L en el ARnD (más del 200% por encima de la normativa ambiental colombiana), hasta un valor inferior al límite de detección del método (< 0.75 mg/L) y muy inferior al de la Resolución 0631 de 2015 (1.5 mg/L) (MADS, 2015). Dicha disminución es atribuida al método de tratamiento Fenton – Neutralización utilizado, pues diversos estudios han demostrado que la concentración de cromo total disminuye cuando se utiliza el método Fenton como tratamiento para el ARnD, seguido de un proceso de neutralización que favorezca la precipitación del cromo trivalente presente, en forma de oxihidróxidos de hierro-cromo (Jiang *et al.*, 2020).

Adicionalmente en la **Tabla 3. 19** se presenta la caracterización fisicoquímica del ARnD después del tratamiento con el proceso Fenton y su neutralización, siendo este último un proceso necesario para cumplir con la Resolución 0631 de 2015 respecto al pH en el momento del vertimiento del efluente al cuerpo hídrico receptor (MADS, 2015). No se presentan variaciones significativas respecto a los valores encontrados en el efluente tratado sin neutralizar, y las variaciones en función del color (U Pt-Co, Colorante, absorbancia en longitudes de onda y escala RGB), se deben a que el color depende del pH (APHA, 2017). Tal como se observó a lo largo de todas las pruebas realizadas en esta investigación, la neutralización no genera detrimento al proceso de degradación de color y debido al bajo peso porcentual del NaOH en la ecuación de costos operacionales totales, no genera un alza perceptible en el COpT.

En la **Figura 3. 9** se presentan los espectros de absorción UV-Vis del ARnD bajo estudio, el efluente tratado mediante proceso Fenton y el efluente tratado y neutralizado para satisfacer los requerimientos de la normativa colombiana para su disposición final. El espectro de ARnD consiste de tres bandas de absorción características: dos de estas se encuentran en la región UV: una a 220

nm y otra a 257 nm; y la tercera en la región visible a 425 nm correspondiente al grupo cromóforo del colorante. Respecto a las bandas de absorción en la región UV, estas pueden corresponder al conjunto de productos químicos utilizados como auxiliares en la preparación, teñido y acabado de cueros. Por ejemplo, los sulfonatos absorben en la región de 220-290 nm (Pinheiro *et al.*, 2004, Théraulaz *et al.*, 1996). Además, se ha encontrado que los ácidos carboxílicos y los aldehídos también absorben en el intervalo de 190-280 nm (El Khorassani *et al.*, 1999). Nótese que, los espectros del efluente tratado (durante 10 minutos, con y sin neutralización) prácticamente carecen de la presencia de las tres bandas de absorción características. Esto demuestra que el proceso Fenton permite la oxidación de los contaminantes orgánicos presentes en el ARnD, incluyendo el colorante. La fracción de la banda de absorción en la región UV, aunque en menor proporción a la ARnD, puede ser asociada a la presencia de los ácidos carboxílicos remanentes (también absorben en el intervalo de 190-280 nm (El Khorassani *et al.*, 1999)), productos de oxidación incompleta. Esto coincide con los valores de COT remanentes. Según Oturan *et al.*, (2008), los ácidos tartárico, acético y fumárico se producen a partir de la ruptura oxidativa del anillo benzenico y de subproductos aromáticos. Estos posteriormente se pueden oxidar a ácidos oxálico y fórmico. Sin embargo, al desconocer la fórmula química del colorante presente en el ARnD bajo estudio, no es posible concluir al respecto de forma definitiva.

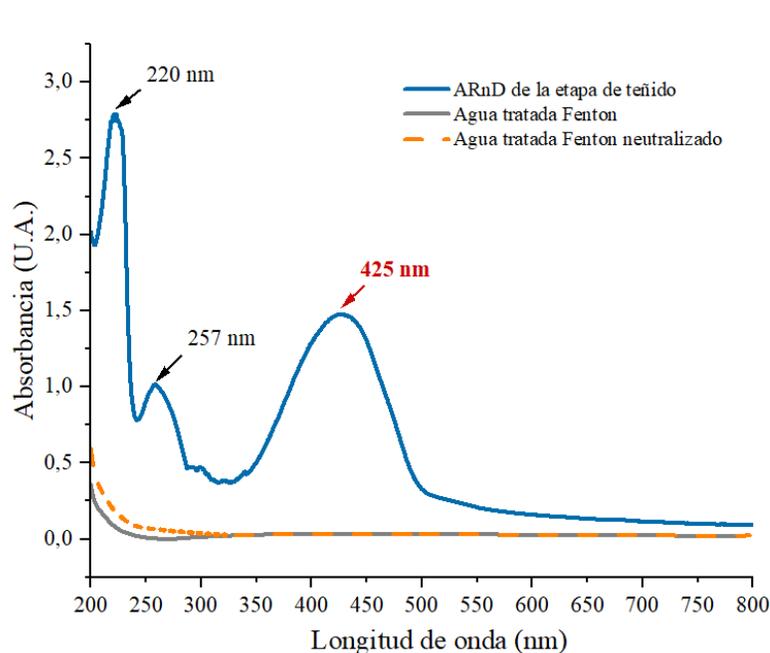


Figura 3. 9 Espectro de absorción UV-Vis antes y después del proceso Fenton (y Fenton neutralizado). Condiciones experimentales del proceso Fenton: $t = 10$ minutos, pH inicial = 3.15, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5.38$ mM, y $[\text{Fe}^{2+}] = 0.981$ mM

Los resultados del análisis de distribución de pesos moleculares para el ARnD antes y después del tratamiento con el proceso Fenton se comparan en la **Figura 3. 10** en términos de la COT de cada fracción. Se observa que, para el ARnD, el 88.2% del COT corresponde a las fracciones > 30 kDa (17.1%) y < 1 kDa (71.1%). Posterior al tratamiento con el proceso Fenton, la carga orgánica en términos de COT disminuyó un 87%% y 83% en estas dos fracciones, respectivamente. En general,

a pesar que los contaminantes disminuyeron en todas las fracciones casi en la misma proporción a la reducción global del COT, la fracción con DPM < 1 kDa presenta la mayor cantidad de contaminantes residuales asociados al COT final (67%). Esto se debe al hecho que la oxidación de los contaminantes no sucede de forma selectiva y muchas de las sustancias de mayor tamaño presentes en el agua residual se descomponen en moléculas de menor tamaño (v.g., < 1 kDa).

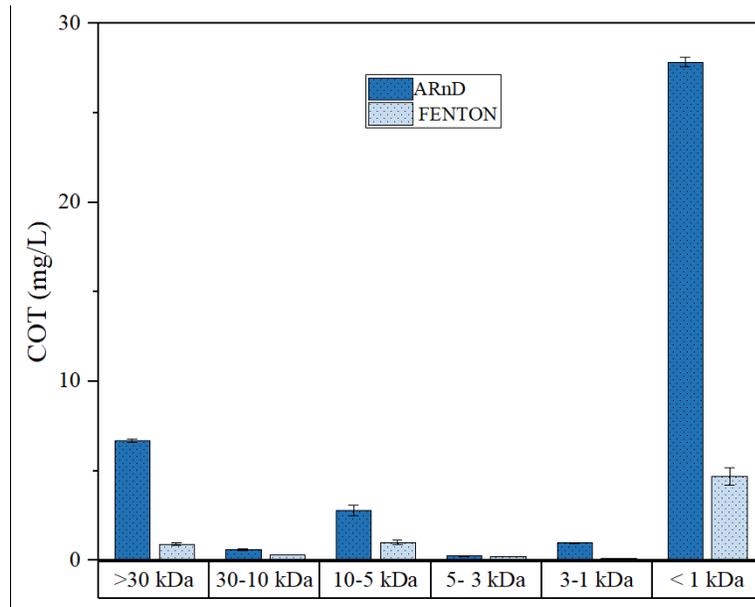


Figura 3. 10 Perfiles de Distribución de Pesos Moleculares (DPM) para COT, del ARnD antes y después del tratamiento mediante proceso Fenton: $t = 10$ minutos, pH inicial = 3.15, $[H_2O_2] = 5.38$ mM, y $[Fe^{2+}] = 0.981$ mM

3.7.2. Evaluación de toxicidad del efluente tratado

En la **Figura 3. 11** se observa la variación de la letalidad del ARnD antes y después del tratamiento mediante el proceso Fenton sobre la *Artemia Salina* (tiempo de contacto 24 h, ver **Capítulo 2**). El porcentaje de letalidad disminuyó desde 50% con 93.71 ppm de contaminante (CL_{50}) en el ARnD bajo estudio, hasta 0% en el efluente tratado sin diluir. No se encontraron diluciones del agua tratada en las cuales se presentará la muerte de individuos de la población. Esto representando una disminución en la letalidad del 100%. El estudio de toxicidad mostró la alta capacidad del método de tratamiento utilizado, en términos de la reducción del impacto ambiental con el bioindicador utilizado.

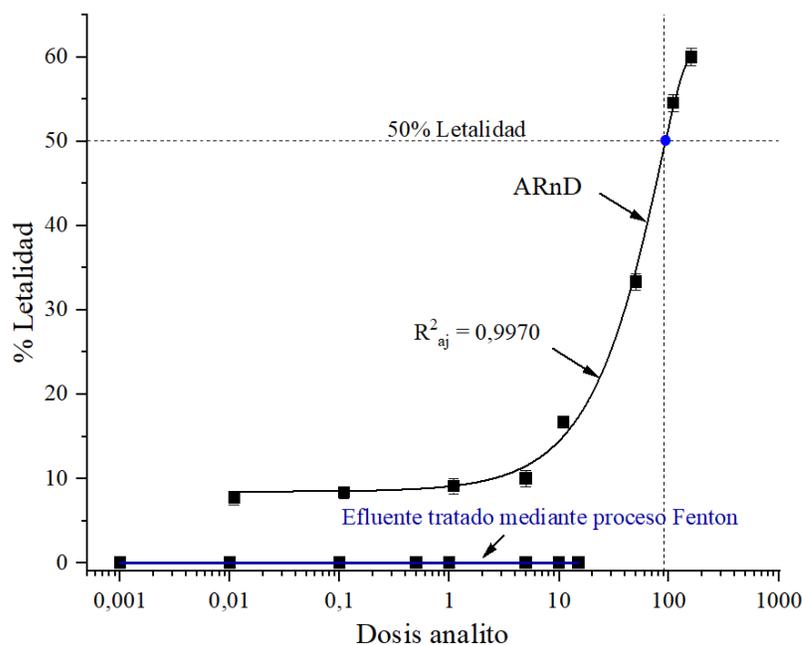


Figura 3. 11. Cambio de la letalidad para la *Artemia Salina* (24 h) en función de la concentración del ARnD de la etapa de teñido de una curtiembre del municipio de Belén y del efluente tratado mediante proceso Fenton

3.8. Conclusiones

Los resultados obtenidos permiten concluir que es posible degradar el colorante contenido en las ARnD de la etapa de teñido de una curtiembre del municipio de Belén – Nariño – bajo estudio y disminuir sus efectos nocivos utilizando el proceso Fenton en régimen batch como método de tratamiento. Un estudio experimental basado en un diseño experimental, y un modelo de superficie de respuesta y de optimización multiobjetivo definieron las condiciones óptimas de operación inicial del proceso Fenton como: concentraciones de H_2O_2 y Fe^{2+} de 5.38 mM y 0.981 mM, respectivamente, a un pH de 3.15. A estas condiciones, del estudio cinético se estableció que 10 minutos corresponde al tiempo óptimo de reacción del proceso Fenton, permitiendo alcanzar una remoción de color de ca. 98%, una remoción de COT del 82%, y una remoción de DQO ≥ 92 , a un costo operacional de 0.0112 USD/m³. Finalmente, la caracterización del efluente tratado mostró cambios significativamente positivos en el índice de biodegradabilidad (I.B. ≥ 0.3) y el AOS (≥ 1.13), dando indicios de un efluente más amigable con el medio ambiente y con menor presencia de sustancias dañinas. El análisis de DPM para el COT antes y después del tratamiento Fenton, mostró que los contaminantes remanentes asociados a este parámetro, se encuentran en la fracción de peso molecular < 1 kDa, sin embargo, aun en esa fracción la reducción de carga orgánica contaminante es mayor al 80%. El cromo total en el efluente estuvo por debajo del límite de detección lo que permitiría cumplir la regulación colombiana para vertimientos. Los ensayos biológicos de toxicidad con *Artemia Salina* mostraron una disminución en la letalidad del 100% cuando el ARnD es tratada con el proceso Fenton, lo que da certeza de un efluente que no representa riesgos para este tipo de bioindicadores y organismos similares.

4. Conclusiones generales y perspectivas

4.1. Conclusiones generales

Las aguas residuales resultantes de la etapa de teñido de una curtiembre representativa del municipio de Belén constituyen un reto ambiental y económico. El primero se debe a la problemática generada principalmente por su alta concentración de colorante (ca. 36 mg/L) y los elementos asociados a él (v.g., metales); el segundo está relacionado con la relevancia socio-económico que estas empresas tienen para el municipio y la región.

La toma de la muestra de agua residual siguió estrictos protocolos (v.g., los propuestos por el [IDEAM](#) y [APHA](#)) que garantizan su representatividad, reproducibilidad, y cadena de custodia desde su origen industrial hasta su tratamiento en el laboratorio. Las aguas residuales fueron caracterizadas con base en los parámetros incluidos en la Resolución 0631 de 2015 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. El principal contaminante de la ARnD bajo estudio es el colorante y los problemas ambientales asociados a su presencia en el cuerpo hídrico donde es vertido. Además, el efluente se caracterizó por alta concentración de cromo (ca. 3.34 mg/L), la presencia de compuestos reducidos (AOS = -2.25, con fracciones predominantes de compuestos con pesos moleculares > 30 kDa y < 1 kDa), un bajo índice de biodegradabilidad (0.083), y una toxicidad (con una dosis letal CL_{50} de ca. 94 ppm usando *Artemia Salina* como bioindicador).

Del análisis de la información disponible en la literatura abierta relacionada con los métodos de tratamiento utilizados para degradar el colorante contenido en aguas residuales de la etapa de teñido de procesos de curtición (estado del arte); y considerando sus ventajas y desventajas, su viabilidad de implementación a nivel industrial en el municipio de Belén (elementos técnicos y económicos), y los resultados de la caracterización del agua residual bajo estudio, se escogió el método de tratamiento Fenton.

La evaluación de la capacidad del proceso Fenton para el tratamiento de las aguas residuales resultantes de la etapa de teñido de una curtiembre incluyó el análisis de los parámetros de operación más significativos para este proceso (pH, $[H_2O_2]$ y $[Fe^{2+}]$). Un estudio experimental preliminar permitió acotar el intervalo de los reactivos Fenton ($0.6 \text{ mM} < [Fe^{2+}] < 2 \text{ mM}$ y $2 \text{ mM} < [H_2O_2] < 30 \text{ mM}$) y de pH (3 – 7) a estudiar. Las condiciones óptimas de operación se determinaron con base a: (i) un diseño experimental del tipo Box Behnken (con variables de respuesta la remoción de color y los costos operacionales totales), (ii) análisis de varianza de los resultados obtenidos, (iii) metodología de la superficie de respuesta, y (iv) optimización multiobjetivo (simultáneamente maximizando la remoción de color y minimizando los costos). Así, se determinó que es posible alcanzar una remoción de color de ca. 98 % a un costo operacional de 0.0112 USD/m³ cuando se

opera el proceso Fenton a las siguientes condiciones: pH inicial = 3.15, concentración de peróxido de hidrógeno = 5.38 mM, y concentración de ion ferroso = 0.981 mM.

El estudio cinético, con experimentos realizados a las condiciones óptimas de operación, demostró que durante los primeros 10 minutos de reacción se alcanza el 97% de remoción de Color, de COT y DQO. Por lo que se concluyó que 10 minutos puede ser considerado como el tiempo de operación del proceso Fenton.

Adicionalmente, la caracterización del efluente del proceso Fenton optimizado demostró que la concentración de cromo disminuyó por debajo del máximo permisible por la normatividad colombiana, la concentración de DBO₅ se redujo en ca. 77% (de 13.47 a 3.04 mg/L), el COT en ca. 82% (39.15 a 7.09), la DQO en más del 92%, el índice de biodegradabilidad aumentó a valores superiores a 0.3, y disminuyendo la toxicidad del efluente muy por debajo del CL₅₀ del agua residual sin tratamiento.

Finalmente, es posible concluir que tratamiento del ARnD provenientes de la etapa de teñido de una curtiembre del municipio de Belén – Nariño mediante proceso Fenton ha permitido cumplir con la normatividad ambiental nacional vigente. Adicionalmente, sus características de biodegradabilidad y toxicidad mejoraron notablemente.

4.2. Perspectivas

La capacidad demostrada de tratamiento del proceso Fenton para las ARnD estudiadas impulsa el interés de realizar un estudio de escalado (en función de las cantidades medias producidas de agua residual por las empresas del municipio de Belén) y de diseño de detalle del sistema completo de tratamiento (selección de equipos, condiciones de operación). Esto permitirá definir la viabilidad técnico-económica de implementación del proceso de tratamiento.

Otro aspecto interesante a considerar es la extensión del proceso de tratamiento Fenton al tratamiento de otros tipos de ARnD (v.g., con otros tipos de colorantes) generadas en los procesos productivos del municipio de Belén.

Por otro lado, la posibilidad de acoplar el proceso Fenton con otro proceso permitiría tratar la totalidad del agua residual generada en la etapa del post-curtido. De hecho, aunque se ha demostrado que es muy conveniente realizar el tratamiento del agua residual generada por cada operación unitaria, el realizar tratamientos acoplados o secuenciales por etapa productiva vislumbra la posibilidad de disminuir los costos de tratamiento y abriría la puerta a la reutilización del efluente tratado en todas operaciones unitarias que suceden al interior de la etapa (v.g., en el post-curtido).

5. Referencias

Abo-Farha, S. A., 2010. Comparative study of oxidation of some azo dyes by different advanced oxidation processes: Fenton, Fenton-like, photo-Fenton and photo-Fenton-like. *Journal of American Science*, 6(10), 128-142. ISSN 1545-1003

Ahmad, A., Mohd-Setapar, S. H., Chuong, C. S., Khatoon, A., Wani, W. A., Kumar, R., & Rafatullah, M., 2015. Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater. *RSC Advances*, 5(39), 30801-30818. DOI: [10.1039/C4RA16959J](https://doi.org/10.1039/C4RA16959J)

Aguilar-Ascón, E., Marrufo-Saldaña, L., & Neyra-Ascón, W., 2019. Reduction of total chromium levels from raw tannery wastewater via electrocoagulation using response surface methodology. *Journal of Ecological Engineering*, 20(11). DOI: [10.12911/22998993/113191](https://doi.org/10.12911/22998993/113191)

(APHA) American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2017. Standard Methods for the examination of water and wastewater. 23rd Edition. EE. UU.

Arslan-Alaton, I., & Gurses, F., 2004. Photo-Fenton-like and photo-fenton-like oxidation of Procaine Penicillin G formulation effluent. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 165(1-3), 165-175. DOI: [10.1016/j.jphotochem.2004.03.016](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.03.016)

Balcioglu, I. A., Arslan, I., & Sacan, M. T., 2001. Homogenous and heterogenous advanced oxidation of two commercial reactive dyes. *Environmental technology*, 22(7), 813-822. DOI: [10.1080/095933322086180323](https://doi.org/10.1080/095933322086180323)

Bacardit, A., Morera J., Ollé L., Bartolí E. & Borràs M., 2008. High chrome exhaustion in a nonfloat tanning process using a sulphonic aromatic acid. *Chemosphere*, 73, 820–824. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2008.07.036](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.036)

Basturk, E., & Karatas, M., 2014. Advanced oxidation of reactive blue 181 solution: A comparison between fenton and sono-fenton process. *Ultrasonics sonochemistry*, 21(5), 1881-1885. DOI: [10.1016/j.ultsonch.2014.03.026](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.03.026)

Bautista, P., Mohedano, A.F., Casas, J.A., Zazo, J.A., Rodriguez, J.J., 2008. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 83, 1323-1338. DOI: [10.1002/jctb.1988](https://doi.org/10.1002/jctb.1988)

- Bezerra, M. A., Santelli, R. E., Oliveira, E. P., Villar, L. S., & Escaleira, L. A., 2008. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 76(5), 965-977. DOI: [10.1016/j.talanta.2008.05.019](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.05.019)
- Bharagava, R. N., Saxena, G., Mulla, S. I., & Patel, D. K., 2018. Characterization and identification of recalcitrant organic pollutants (ROPs) in tannery wastewater and its phytotoxicity evaluation for environmental safety. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 75(2), 259-272. DOI: [10.1007/s00244-017-0490-x](https://doi.org/10.1007/s00244-017-0490-x)
- Blanco, J., Torrades, F., De la Varga, M., & García-Montaño, J., 2012. Fenton and biological-Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse. *Desalination*, 286, 394-399. DOI: [10.1016/j.desal.2011.11.055](https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.11.055)
- Blanco, J., Torrades, F., Morón, M., Brouta-Agnés, M., & García-Montaño, J., 2014. Photo-Fenton and sequencing batch reactor coupled to photo-Fenton processes for textile wastewater reclamation: Feasibility of reuse in dyeing processes. *Chemical Engineering Journal*, 240, 469-475. DOI: [10.1016/j.cej.2013.10.101](https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.101)
- Bonfante de Carvalho, C., Espina de Franco, M., Souza, F. S., & Féris, L. A., 2018. Degradation of Acid Black 210 by advanced oxidative processes: O₃ and O₃/UV. *Ozone: Science & Engineering*, 40(5), 372-376. DOI: [10.1080/01919512.2018.1435258](https://doi.org/10.1080/01919512.2018.1435258)
- Bravo-Yumi, N., Villaseñor-Basulto, D. L., Pérez-Segura, T., Pacheco-Álvarez, M. A., Picos-Benitez, A., Rodríguez-Narvaez, O. M., & Peralta-Hernández, J. M., 2021. Comparison and statistical analysis for post-tanning synthetic wastewater degradation using different electrochemical processes. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 159, 108244. DOI: [10.1016/j.cep.2020.108244](https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108244)
- Brillas, E., Sirés, I., & Oturan, M. A., 2009. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chemical reviews*, 109(12), 6570-6631. DOI: [10.1021/cr900136g](https://doi.org/10.1021/cr900136g)
- Bulgariu, L., Escudero, L. B., Bello, O. S., Iqbal, M., Nisar, J., Adegoke, K. A., & Anastopoulos, I., 2019. The utilization of leaf-based adsorbents for dyes removal: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 276, 728-747. DOI: [10.1016/j.molliq.2018.12.001](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.12.001)
- Buljan, J., & Kral, I., 2015. The framework for sustainable leather manufacture. *United Nations Industrial Development Organization*, 12, 145-147.
- Carpenter, J., Sharma, S., Sharma, A.K., Verma, S., 2013. Adsorption studies for the removal of acid red dye from waste streams. *Journal of Industrial Pollution Control*. 29, 223–226. ISSN 09702083
- Cassano, A., Molinari, R., Romano, M., & Drioli, E., 2001. Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane processes: a review. *Journal of Membrane Science*, 181(1), 111-126. DOI: [10.1016/S0376-7388\(00\)00399-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00399-9)

- Castiblanco Ramírez, D. A., LLamosa Pérez, D., & Rincón Ortiz, R. J., 2021. Impacto Ambiental de las Curtiembres, una Problemática de Vieja Data Sobre el Río Bogotá. *REVISTA NODO*, 2(3). ISSN 1711-1571
- Chandrakant, R. Holkar, Ananda J. Jadhav, Dipak V. Pinjari., Naresh M. Mahamuni, Aniruddha B. Pandit., 2016. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *Journal of Environmental Management*. 182, 351-366. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.07.090
- Chowdhury, M., Mostafa, M.G., Biswas, T.K., Saha, A.K., 2013. Treatment of leather industrial effluents by filtration and coagulation processes. *Journal of Water Resources and Industry*. 3, 11–22. DOI: 10.1016/j.wri.2013.05.002
- Chung, K.-T., 2016. Azo dyes and human health: A review. *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, 34(4), 233-261. DOI: 10.1080/10590501.2016.1236602
- Collivignarelli, M. C., Abbà, A., Miino, M. C., & Damiani, S., 2019. Treatments for color removal from wastewater: State of the art. *Journal of Environmental Management*, 236, 727-745. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.11.094
- (CORPONARIÑO) Corporación autónoma regional de Nariño 2011. Programa manejo integral del recurso hídrico en el departamento de Nariño. Plan de Ordenamiento Quebrada Mocondino Molinos. Disponible en <https://corponarino.gov.co/expedientes/descontaminacion/porhmocondino.pdf> (Consultado 3 agosto 2021)
- Dandira, V., Mugwindiri, K., & Chikuku, T., 2012. A cleaner production exercise of a leather manufacturing company: a zimbabwean experience. *International Journal of Scientific & Technology Research*, 1(11), 1-5. ISSN 2277-8616
- (DANE) Departamento Administrativo Nacional de Estadística, 2021. Producto Interno Bruto Histórico. Segundo semestre 2021. PIB a precios constantes - II trimestre 2021. Disponible en: <https://www.dane.gov.co/index.php/estadisticas-por-tema/cuentas-nacionales/cuentas-nacionales-trimestrales/pib-informacion-tecnica> (Consultado el 03 octubre 2021).
- de la Luz-Pedro, A., Martínez Prior, E.F., López-Araiza, M.H., Jaime-Ferrer, S., Estrada-Monje, A., Bañuelos, J.A., 2019. Pollutant removal from wastewater at different stages of the tanning process by electrocoagulation. *Journal of Chemistry*. 1–9. DOI: 10.1155/2019/8162931
- Dixit, S., Yadav, A., Dwivedi, P.D., Das, M., 2015. Toxic hazards of leather industry and technologies to combat threat: a review. *Journal of Cleaner Production*. 87, 39-49. DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.10.017
- Do, S. H., Batchelor, B., Lee, H. K., & Kong, S. H., 2009. Hydrogen peroxide decomposition on manganese oxide (pyrolusite): kinetics, intermediates, and mechanism. *Chemosphere*, 75(1), 8-12. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.11.075
- Domènech, X., Jardim, W. F., & Litter, M. I., 2001. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, 2016, 3-26.

- Doumic, L. I., Soares, P. A., Ayude, M. A., Cassanello, M., Boaventura, R. A., & Vilar, V. J., 2015. Enhancement of a solar photo-Fenton reaction by using ferrioxalate complexes for the treatment of a synthetic cotton-textile dyeing wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 277, 86-96. DOI: [10.1016/j.cej.2015.04.074](https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.074)
- El Colombiano, 2020. Misterioso tono amarillo coloreó el río Medellín. Disponible en <https://www.elcolombiano.com/antioquia/rio-medellin-presento-extrano-color-amarillo-EF12351984/> (Consultado 19 diciembre 2021).
- El Khorassani, H., Trebuchon, P., Bitar, H., & Thomas, O., 1999. A simple UV spectrophotometry procedure for the survey of industrial sewage system. *Water Science and Technology*, 39(10-11), 77-82. DOI: [10.1016/S0273-1223\(99\)00256-5](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(99)00256-5)
- El Tiempo, 2014. Contaminación de todos los colores en el río Cali. Disponible en <https://www.eltiempo.com/archivo/documento/CMS-14666175> (Consultado 9 octubre 2021).
- Fernandes, N.C., Barroso, L., Gonçalves, G., Taveira, S., Soares, M., Rodrigues, G., Neves, R., 2018. Removal of azo dye using Fenton and Fenton-like processes: Evaluation of process factors by Box–Behnken design and ecotoxicity tests. *Chemico-Biological Interactions*. 291, 47–54. DOI: [10.1016/j.cbi.2018.06.003](https://doi.org/10.1016/j.cbi.2018.06.003)
- Ferreira, S.L., Bruns R.E., Ferreira H.S., Matos, G.D., David, J.M., Brandao, G.C. da Silva, E.G., Portugal, L.A., dos Reis, P.S., Souza, A.S. dos Santos, W.N., 2007. Box-Behnken design: an alternative for the optimization of analytical methods. *Analytica chimica acta*, 597(2), 179-186. DOI: [10.1016/j.aca.2007.07.011](https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.07.011)
- Ganiyu, S.O., van Hullebusch, E.D., Cretin, M., Esposito, G., Oturan, M.A., 2015. Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: a critical review. *Journal Separation and Purification Technology*, 156, 891–914. DOI: [10.1016/j.seppur.2015.09.059](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.09.059)
- GilPavas, E, 2020. Procesos Avanzados de Oxidación para la degradación de índigo y materia orgánica de aguas Residuales de una Industria textil. *Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia – Sede Manizales*.
- GilPavas, E., Dobrosz-Gómez, I., & Gómez-García, M. Á., 2011. The removal of the trivalent chromium from the leather tannery wastewater: the optimisation of the electro-coagulation process parameters. *Water Science and Technology*, 63(3), 385-394. DOI: [10.2166/wst.2011.232](https://doi.org/10.2166/wst.2011.232)
- GilPavas, E., Dobrosz-Gómez, I., & Gómez-García, M. Á., 2012. Decolorization and mineralization of Diarylide Yellow 12 (PY12) by photo-Fenton process: the response surface methodology as the optimization tool. *Water Science and Technology*, 65(10), 1795-1800. DOI: [10.2166/wst.2012.078](https://doi.org/10.2166/wst.2012.078)
- GilPavas, E. & Gómez-García, M.Á., 2009. Multifactorial optimization of the decolorisation parameters of wastewaters resulting from dyeing flowers. *Water Science & Technology*, 59(7), 1361-1369. DOI: [10.2166/wst.2009.114](https://doi.org/10.2166/wst.2009.114)

- Gogate, P. R., & Pandit, A. B., 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8(3-4), 501-551. DOI: [10.1016/S1093-0191\(03\)00032-7](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(03)00032-7)
- Gutiérrez Pulido, H., & Vara Salazar, R. D. L., 2004. Análisis y diseño de experimentos. 2da Edición. México: McGrawHill Interamericana. ISBN-10: 970-10-6526-3
- Gutterres, M, Benvenuti J, Fontoura JT, Ortiz-Monsalve S, 2015. Characterization of raw wastewater from tanneries. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 99(6):280–287. ISSN 0144-0322
- Hasegawa, M.C., Daniel, J.F. de S., Takashima, K., Batista, G.A., da Silva, S.M.C.P., 2014. COD removal and toxicity decrease from tannery wastewater by zinc oxide-assisted photocatalysis: a case study. *Environmental Technology*. 35, 1589–1595. DOI: [10.1080/09593330.2013.874499](https://doi.org/10.1080/09593330.2013.874499)
- Hansen, É., de Aquim, P. M., & Gutterres, M., 2021(a). Environmental assessment of water, chemicals and effluents in leather post-tanning process: A review. *Environmental Impact Assessment Review*, 89, 106597. DOI: [10.1016/j.eiar.2021.106597](https://doi.org/10.1016/j.eiar.2021.106597)
- Hansen, É., de Aquim, P. M., & Gutterres, M., 2021(b). Current technologies for post-tanning wastewater treatment: a review. *Journal of Environmental Management*, 294, 113003. DOI: [10.1016/j.jenvman.2021.113003](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113003)
- Hansen, E., Monteiro de Aquim, P., Hansen, A.W., Cardoso, J.K., Ziulkoski, A.L., Gutterres, M., 2020. Impact of post-tanning chemicals on the pollution load of tannery wastewater. *Journal of Environmental Management*, 269, 110787. DOI: [10.1016/j.jenvman.2020.110787](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110787)
- Hongjun, M., Shaolan, D., Lang, D., 2019. A study of photocatalytic degradation of dyeing and printing wastewater by ZnO@zeolitic imidazolate framework (ZIF)-8. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*. 103, 247–252. ISSN 01440322
- Hongru, W., Yong, W., Yongjian, L., Xiaoxia, L., 2014. Concentration and reuse of tannery dyeing fatliquoring effluent by ultrafiltration. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 98, 108–112. ISSN 0144-0322
- Huang, G., Wang, W., Liu, G., 2015. Simultaneous chromate reduction and azo dye decolourization by *Lactobacillus paracase* CL1107 isolated from deep sea sediment. *Journal of Environmental Management*, 157, 297–302. DOI: [10.1016/j.jenvman.2015.04.031](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.04.031)
- Huang, L. Z., Zhu, M., Liu, Z., Wang, Z., & Hansen, H. C. B. (2019). Single sheet iron oxide: An efficient heterogeneous electro-Fenton catalyst at neutral pH. *Journal of Hazardous Materials*, 364, 39-47. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2018.10.026](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.10.026)
- Ibarra Taquez, H. N., 2018. Procesos electroquímicos para el tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria de café soluble. *Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia – Sede Manizales*.

(IDEAM) Instituto de hidrología, meteorología y estudios ambientales, 2002. Guía para el monitoreo de vertimientos, aguas superficiales y subterráneas. Disponible en <http://oab.ambientebogota.gov.co/>.

ITC, 2020. *Centro de comercio internacional*. Disponible en <http://www.intracen.org/itc/sectors/leather/> (Consultado 7 octubre 2021)

ITC, 2021. *Centro de comercio internacional. Trade Map*. Disponible en <https://www.trademap.org/Index.aspx> (Consultado 4 junio 2021).

IUE 6, 2018. *Pollution Values from Tannery Processes under Conditions of Good Practice*. Disponible en <https://iultcs.org/commissions/iue-environment-commission/> (Consultado 1 Octubre 2021)

Jaegler, A., 2016. A sustainable supply chain in the leather sector: dilemmas, challenges and learnings. In *Supply Chain Forum: An International Journal* (Vol. 17, No. 3, pp. 136-142). Taylor & Francis. DOI: [10.1080/16258312.2016.1211833](https://doi.org/10.1080/16258312.2016.1211833)

Jiang, B., Niu, Q., Li, C., Oturan, N., & Oturan, M. A. 2020. Outstanding performance of electro-Fenton process for efficient decontamination of Cr (III) complexes via alkaline precipitation with no accumulation of Cr (VI): Important roles of iron species. *Applied Catalysis B: Environmental*, 272, 119002. DOI: [10.1016/j.apcatb.2020.119002](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119002)

Jogani, R., Bhervia, H., Kapoor, S., & Singh, A., 2017. Optimization of Different Variables Used in Fenton Reagent Process for Removal of Direct Red 80 Dye. *International Journal of Advances in Agricultural and Environmental Engineering*, 230. ISSN 2349-1523

Kanagaraj, J., Senthivelan T., Panda R.C., Kavitha S., 2014. Eco-friendly waste management strategies for greener environment towards sustainable development in leather industry: A comprehensive review. *Journal of Cleaner Production*, 89, 1-17. DOI: [10.1016/j.jclepro.2014.11.013](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.11.013)

Karthikeyan, S., Boopathy, R., Sekaran, G., 2015. In situ generation of hydroxyl radical by cobalt oxide supported porous carbon enhance removal of refractory organics in tannery dyeing wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science.*, 448, 163–174. DOI: [10.1016/j.jcis.2015.01.066](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.01.066)

Karunanidhi, A., David, P.S., Fathima, N.N., 2020. Electrospun keratin-polysulfone blend membranes for treatment of tannery effluents. *Water, Air, and Soil Pollution*, 231, 300. DOI: [10.1007/s11270-020-04682-z](https://doi.org/10.1007/s11270-020-04682-z)

Kavitha, V., & Palanivelu, K., 2004. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere*, 55(9), 1235-1243. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2003.12.022](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.12.022)

- Korpe, S., & Rao, P. V., 2021. Application of Advanced Oxidation Processes and Cavitation Techniques for Treatment of Tannery Wastewater-A Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 105234. DOI: [10.1016/j.jece.2021.105234](https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105234)
- Kozik, V., Barbusinski, K., Thomas, M., Sroda, A., Jampilek, J., Sochanik, A., Smolinski, A., Bak, A., 2019. Taguchi method and response surface methodology in the treatment of highly contaminated tannery wastewater using commercial potassium ferrate. *Materials* 12, 3784. DOI: [10.3390/ma12223784](https://doi.org/10.3390/ma12223784)
- Lofrano, G., Meric, S., Inglese, M., Nikolau, A., Belgiorno, V., 2010. Fenton oxidation treatment of tannery wastewater and tanning agents: synthetic tannin and nonylphenol ethoxylate based degreasing agent. *Desalination Water Treat*, 23, 173–180. DOI: [10.5004/dwt.2010.1991](https://doi.org/10.5004/dwt.2010.1991)
- Ludvik, J., & Buljan, J., 2000. Chrome balance in leather processing. Vienna: United Nations Industrial Development Organization.
- Mandal, T., Dasgupta, D., Mandal, S., & Datta, S., 2010. Treatment of leather industry wastewater by aerobic biological and Fenton oxidation process. *Journal of hazardous materials*, 180(1-3), 204-211. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2010.04.014](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.014)
- Manjushree C., Mostafa M.G., Biswas T.K. & Saha A. K. 2013. Treatment of leather industrial effluents by filtration and coagulation processes, *Water Resources and Industry*, 3, 11-22. DOI: [10.1016/j.wri.2013.05.002](https://doi.org/10.1016/j.wri.2013.05.002)
- (MADS) Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. Resolución 0631 (17 de marzo de 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. El Ministerio. Bogotá D.C. Colombia.
- Medrano-Rodríguez, F., Picos-Benítez, A., Brillas, E., Bandala, E. R., Pérez, T., & Peralta-Hernández, J. M., 2020. Electrochemical advanced oxidation discoloration and removal of three brown diazo dyes used in the tannery industry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 873, 114360. DOI: [10.1016/j.jelechem.2020.114360](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114360)
- Mella, B., Benvenuti, J., Oliveira, R.F., Gutterres, M., 2019. Preparation and characterization of activated carbon produced from tannery solid waste applied for tannery wastewater treatment. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 6811–6817. DOI: [10.1007/s11356-019-04161-x](https://doi.org/10.1007/s11356-019-04161-x)
- Miller, J., & Miller, J. C. (2018). *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*. 6th Edition. Madrid: Pearson education. ISBN 9780131291928
- Montgomery, D. C., 2017. *Design and analysis of experiments*. 8th Edition. EE. UU: John wiley & sons. ISBN 978119113478
- Montgomery, D.C. & Runger, G., 2014. *Probabilidad y estadística aplicadas a la ingeniería*. ISBN 9681859154

- Moreira, M., Hansen, E., Giacomolli, G., Morisso, F., & Aquim, P., 2019. Evaluation of chemical products in leather post-tanning process and their influence in presence of neutral salts in raw tannery effluent. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 114(4). ISSN 00029726
- Nashy, E., & Haroun, A., 2021. Integration of Fenton Oxidation with Nano-Graphene Oxide to Eliminate the Hazardous Effect of Chromated/Dyed Tannery Effluents. *Egyptian Journal of Chemistry*, 64(2), 649-660. DOI: 10.21608/EJCHEM.2020.46016.2942
- Nidheesh, P. V., Gandhimathi, R., 2012. Trends in Electro-Fenton Process for Water and Wastewater Treatment: An Overview. *Desalination*, 299, 1–15. DOI: 10.1016/j.desal.2012.05.011
- Niu, Y., Ding, Z.W., Cheng, B.Z., Chen, Y.F., 2012. The application of epichlorohydrindimethylamine polymer flocculant for tannery wastewater treatment. *Advanced Materials Research*, 610–613, 480–484. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.610-613.480
- Nodal, E., 2001. Procesos Biológicos Aplicados Al Tratamiento De Agua Residual. *Ingeniería Hidráulica y Ambiental*, 22, 52–56.
- Norma Técnica Colombiana NTC–ISO 14001, 2015. SISTEMAS DE GESTIÓN AMBIENTAL. REQUISITOS CON ORIENTACIÓN PARA SU USO. Disponible en https://informacion.unad.edu.co/images/control_interno/NTC_ISO_14001_2015.pdf (Consultado 3 marzo de 2022).
- Omoloso, O., Mortimer, K., Wise, W. R., & Jraisat, L., 2020. Sustainability Research in the Leather Industry: a critical review of progress and opportunities for future research. *Journal of Cleaner Production*, 125441. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.125441
- (OMS), 2011. Guía para la calidad del agua de consumo humano. Cuarta edición que incorpora la primera Adenda. Organización Mundial de la Salud (OMS), Ginebra. Disponible en <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/272403/9789243549958-spa.pdf?ua=1>. Consultado el 21 de marzo de 2022.
- (OMS) ONU-Hábitat y OMS, 2021. Progresos en el tratamiento de las aguas residuales. Estado mundial y necesidades de aceleración del indicador 6.3.1. de los ODS. Programa de las Naciones Unidas para los Asentamientos Humanos (ONU-Hábitat) y Organización Mundial de la Salud (OMS), Ginebra. Disponible en <http://apps.who.int/iris>. Consultado el 20 de junio de 2021.
- (FAO) Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, 2015. AQUASTAT - Sistema mundial de información de la FAO sobre el agua en la agricultura. Disponible en <http://www.fao.org/aquastat/es/overview/methodology/water-use>. Consultado el 27 de julio de 2021.
- Ortiz-Monsalve, S., Dornelles, J., Poll, E., Ramirez-Castrillón, M., Valente, P., Gutterres, M., 2017. Biodecolourisation and biodegradation of leather dyes by a native isolate of *Trametes villosa*. *Process Safety and Environmental Protection*, 109, 437–451. DOI: 10.1016/j.psep.2017.04.028

- Ortiz-Monsalve, S., Valente, P., Poll, E., Jaramillo-García, V., Henriques, J. A. P., & Gutterres, M., 2019. Biodecolourization and biot detoxification of dye-containing wastewaters from leather dyeing by the native fungal strain *Trametes villosa* SCS-10. *Biochemical Engineering Journal*, 141, 19-28. DOI: [10.1016/j.bej.2018.10.002](https://doi.org/10.1016/j.bej.2018.10.002)
- Oturan. M.A., Aaron. J.J., 2014. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review, *Crit. Journal of Environmental Science and Technology*, 44, 2577–2641. DOI: [10.1080/10643389.2013.829765](https://doi.org/10.1080/10643389.2013.829765)
- Oturan, M. A., Pimentel, M., Oturan, N., & Sirés, I., 2008. Reaction sequence for the mineralization of the short-chain carboxylic acids usually formed upon cleavage of aromatics during electrochemical Fenton treatment. *Electrochimica Acta*, 54(2), 173-182. DOI: [10.1016/j.electacta.2008.08.012](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.08.012)
- Oturan. N., Trajkovska. S., Oturan. M.A., Couderchet. M., Aaron. J.J., 2008. Study of the toxicity of diuron and its metabolites formed in aqueous medium during application of the electrochemical advanced oxidation process "electro-Fenton". *Chemosphere*, 73, 1550–1556. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2008.07.082](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.082)
- Oukili, K., Loukili, M., 2019. Electrochemical oxidation treatment of leather dyeing wastewater using response surface methodology. *Desalination Water Treat*, 167, 302–312. DOI: [10.5004/dwt.2019.24561](https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24561)
- Pal, M., Malhotra, M., Mandal, M.K., Paine, T.K., Pal, P., 2020. Recycling of wastewater from tannery industry through membrane-integrated hybrid treatment using a novel graphene oxide nanocomposite. *Journal of Water Process Engineering*, 36, 101324. DOI: [10.1016/j.jwpe.2020.101324](https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101324)
- Paschoal, F.M.M., Anderson, M.A., Zanoni, M.V.B., 2009. Simultaneous removal of chromium and leather dye from simulated tannery effluent by photoelectrochemistry. *Journal of Hazardous Materials*. 166, 531–537. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2008.11.058](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.058)
- Patel, S. G., Yadav, N. R., & Patel, S. K., 2013. Evaluation of degradation characteristics of reactive dyes by UV/Fenton, UV/Fenton/activated charcoal, and UV/Fenton/TiO₂ processes: A comparative study. *Separation Science and Technology*, 48(12), 1788-1800. DOI: [10.1080/01496395.2012.756035](https://doi.org/10.1080/01496395.2012.756035)
- (PDEA) Plan de ordenamiento de extensión agropecuaria del departamento de Nariño, 2019. Documento técnico de formulación. Disponible en <https://www.minagricultura.gov.co/ministerio/direcciones/Documents/PDEA%27s%20Aprobados/PDEA%20Nari%C3%B1o.pdf> (Consultado 14 agosto 2021).
- Piccin, J. S., Gomes, C. S., Mella, B., & Gutterres, M., 2016. Color removal from real leather dyeing effluent using tannery waste as an adsorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 1061-1067. DOI: [10.1016/j.jece.2016.01.010](https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.01.010)

- Pignatello, J.J., Oliveros, E., MacKay, A., 2006. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36, 1-84. DOI: [10.1080/10643380500326564](https://doi.org/10.1080/10643380500326564)
- Pinheiro, H. M., Touraud, E., & Thomas, O., 2004. Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. *Dyes and pigments*, 61(2), 121-139. DOI: [10.1016/j.dyepig.2003.10.009](https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2003.10.009)
- Preethi, V., Parama Kalyani, K.S., Iyappan, K., Srinivasakannan, C., Balasubramaniam, N., Vedaraman, N., 2009. Ozonation of tannery effluent for removal of cod and color. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 150–154. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2008.11.035](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.035)
- Qadir, M., Drechsel, P., Jiménez Cisneros, B., Kim, Y., Pramanik, A., Mehta, P., & Olaniyan, O., 2020, February. Global and regional potential of wastewater as a water, nutrient and energy source. In *Natural Resources Forum* (Vol. 44, No. 1, pp. 40-51). Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd. DOI: [10.1111/1477-8947.12187](https://doi.org/10.1111/1477-8947.12187)
- Ritterbusch, D. F., Hansen, E., Morisso, F. D. P., & Aquim, P. M., 2019. Tanning Process Study Using Chestnut and Acacia Tannin Associated with Acrylic Resin. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 114(9). ISSN 00029726
- Rivela, B., Méndez, R., Bornhardt, C., & Vidal, G., 2004. Towards a cleaner production in developing countries: a case study in a Chilean tannery. *Waste Management & Research*, 22(3), 131-141. DOI: [10.1177/0734242X04044322](https://doi.org/10.1177/0734242X04044322)
- Rivera, C.A., Dobrosz-Gómez, I., Gómez-García, M. Á., 2014. Adsorptive Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution on Hydrous Cerium–Zirconium Oxide. Part I: Process Optimization by Response Surface Methodology. *Adsorption Science & Technology*. 32 (2-3). 209-226. DOI: [10.1260/0263-6174.32.2-3.209](https://doi.org/10.1260/0263-6174.32.2-3.209).
- Rosales, E., Iglesias, O., Pazos, M., Sanromán, M.A., 2012. Decolourisation of dyes under electro-Fenton process using Fe alginate gel beads. *Journal of Hazardous Materials*, 213–214, 369–377. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2012.02.005](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.02.005)
- Sabumon, P., 2016. Perspectives on biological treatment of tannery effluent. *Advances in Recycling and Waste Management*, 01. DOI: [10.4172/2475-7675.1000104](https://doi.org/10.4172/2475-7675.1000104)
- Sathish, M., Madhan, B., Sreeram, K. J., Rao, J. R., & Nair, B. U., 2016. Alternative carrier medium for sustainable leather manufacturing—a review and perspective. *Journal of Cleaner Production*, 112, 49-58. DOI: [10.1016/j.jclepro.2015.06.118](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.06.118)
- Schrank, S. G., José, H. J., Moreira, R. F. P. M., & Schröder, H. F., 2005. Applicability of Fenton and H₂O₂/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters. *Chemosphere*, 60(5), 644-655. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2005.01.033](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.01.033)

- (Semana) Revista semana, 2015. Industria del cuero. Disponible en <https://www.semana.com/especiales/articulo/industria-del-cuero/6760-3/> (Consultado 24 Julio 2021)
- Shestakova, M., Vinatoru, M., Mason, T. J., Iakovleva, E., & Sillanpää, M., 2016. Sonoelectrochemical degradation of formic acid using Ti/Ta₂O₅-SnO₂ electrodes. *Journal of Molecular Liquids*, 223, 388-394. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.08.054
- SICEX, 2021. Promoting Global Trade. Disponible en <https://sicex.com/blog/industria-del-cuero-gran-potencial-y-escalabilidad-en-el-mercado/> (Consultado 23 agosto 2021)
- Singha, N.R., Chattopadhyay, P.K., Dutta, A., Mahapatra, M., Deb, M., 2019. Review on additives-based structure-property alterations in dyeing of collagenic matrices. *Journal of Molecular Liquids*, 293, 111470. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111470
- Sivagami, K., Sakthivel, K. P., & Nambi, I. M., 2018. Advanced oxidation processes for the treatment of tannery wastewater. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(3), 3656-3663. DOI: 10.1016/j.jece.2017.06.004
- Sohrabi, M. R., Khavaran, A., Shariati, S., & Shariati, S., 2017. Removal of Carmoisine edible dye by Fenton and photo Fenton processes using Taguchi orthogonal array design. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S3523-S3531. DOI: 10.1016/j.arabjc.2014.02.019
- Sreeram, K. J., & Ramasami, T., 2003. Sustaining tanning process through conservation, recovery and better utilization of chromium. *Resources, Conservation and Recycling*, 38(3), 185-212. DOI: 10.1016/S0921-3449(02)00151-9
- Suman, H., Sangal, V. K., & Vashishtha, M., 2021. Treatment of tannery industry effluent by electrochemical methods: A review. *Materials Today: Proceedings*. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.03.300
- Swaminathan, M.; Muruganandham, M.; Sillanpaa, M., 2014. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment. *International Journal of Photoenergy*, 2014. DOI: 10.1155/2013/683682
- Tamersit, S., Bouhidel, K.-E., Zidani, Z., 2018. Investigation of electro dialysis anti-fouling configuration for desalting and treating tannery unhairing wastewater: feasibility of by-products recovery and water recycling. *Journal of Environmental Management*, 207, 334-340. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.11.058
- Tasca, A.L., Puccini, M., 2019. Leather tanning: life cycle assessment of retanning, fatliquoring and dyeing. *Journal of Cleaner Production*, 226, 720-729. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.03.335
- Teng, B., Wu, J., Wang, Y., & Chen, W., 2017. Structural characteristics and collagen reaction ability of polyphenols in larch tanning wastewater—an important hint for vegetable tanning wastewater recycling. *Polish Journal of Environmental Studies*, 26(5), 2249-2257. DOI: 10.15244/pjoes/69940

Theraulaz, F., Djellal, L., & Thomas, O., 1996. Simple LAS determination in sewage using advanced UV spectrophotometry. *Tenside Surfactants Detergents*, 33(6), 447-451. DOI: [10.1515/tsd-1996-330607](https://doi.org/10.1515/tsd-1996-330607)

Torres, R. A., Sarria, V., Torres, W., Peringer, P., & Pulgarin, C., 2003. Electrochemical treatment of industrial wastewater containing 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone: toward an electrochemical–biological coupling. *Water Research*, 37(13), 3118-3124. DOI: [10.1016/S0043-1354\(03\)00179-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00179-9)

(UN) Naciones Unidas, 2021. Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2021: El valor del agua. UNESCO, París. Disponible en <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000378890>. Consultado el 24 de septiembre de 2021.

(UNE) Una Norma Española, 2012. Calidad del agua. Examen y determinación del color (ISO 7887:2011). Disponible en <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma/?c=N0049776>. Consultado el 6 de febrero de 2021.

Vilardi, G., Di Palma, L., & Verdone, N., 2018. On the critical use of zero valent iron nanoparticles and Fenton processes for the treatment of tannery wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, 22, 109-122. DOI: [10.1016/j.jwpe.2018.01.011](https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.01.011)

Vogel, F., Harf, J., Hug, A., & Von Rohr, P. R., 2000. The mean oxidation number of carbon (MOC) a useful concept for describing oxidation processes. *Water Research*, 34(10), 2689-2702. DOI: [10.1016/S0043-1354\(00\)00029-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00029-4)

Wu, J., Gao, Y., Zhang, J., Wang, Y., & Chen, W., 2018. Chrome complexes in rewetting and neutralizing effluents and hints for recycling post-tanning wet-process effluent. *Polish Journal of Environmental Studies*, 27(3), 1315-1321. DOI: [10.15244/pjoes/77032](https://doi.org/10.15244/pjoes/77032)

WWAP (Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos de las Naciones Unidas) 2017. Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2017. Aguas residuales: El recurso desaprovechado. París, UNESCO. Disponible en <http://www.unesco.org/new/es/natural-sciences/environment/water/wwap/wwdr/2017-wastewater-the-untapped-resource/>. Consultado el 16 de octubre de 2021.

Xu, P., Huang, S., Liu, M., Lv, Y., Wang, Z., Long, J., Zhang, W., Fan, H., 2019. Z-schemed WO₃/rGO/SnIn₄S₈ sandwich nanohybrids for efficient visible light photocatalytic water purification. *Catalysts*, 9, 187. DOI: [10.3390/catal9020187](https://doi.org/10.3390/catal9020187)

Yukseler, H., Uzal, N., Sahinkaya, E., Kitis, M., Dilek, F.B., Yetis, U., 2017. Analysis of the best available techniques for wastewaters from a denim manufacturing textile mill. *Journal of Environmental Management*. 203, 1118-1125. DOI: [10.1016/j.jenvman.2017.03.041](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.041)

Zaharia, C., Dartu, L.E., 2010. Preliminary study of decolorization of some textile effluent by homogenous oxidative processes. *Bulletin of the Polytechnic Institute of Iasi, Chemistry and Chemical Engineering*. 4, 63–71.

Zazo, J. A., Pliego, G., Blasco, S., Casas, J. A., & Rodriguez, J. J., 2011. Intensification of the Fenton process by increasing the temperature. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(2), 866-870. DOI: [10.1021/ie101963k](https://doi.org/10.1021/ie101963k)

Zhao, C., Chen, W., 2019. A review for tannery wastewater treatment: some thoughts under stricter discharge requirements. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 26102–26111. DOI: [10.1007/s11356-019-05699-6](https://doi.org/10.1007/s11356-019-05699-6)

Zhou, H., Tan, Z., & Li, X., 2012. Assessment of wastewater pollution in pig leather industry in China. *Water and Environment Journal*, 26(4), 521-529. DOI: [10.1111/j.1747-6593.2012.00312.x](https://doi.org/10.1111/j.1747-6593.2012.00312.x)