



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

IMPLEMENTACIÓN DE UN PROCESO BIOLÓGICO COMO
POSTRATAMIENTO A LA OXIDACIÓN DE UN AGUA RESIDUAL
TEXTIL CON EL SISTEMA Co/Al–PILC–BAP

Aura María Salazar Loaiza

Química Industrial, Esp. Ingeniería Ambiental – Área Sanitaria

Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales
Facultad de Ingeniería y Arquitectura
Departamento de Ingeniería Química
Manizales, marzo de 2024



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

IMPLEMENTATION OF A BIOLOGICAL PROCESS AS POST-
TREATMENT FOR THE OXIDATION OF A TEXTILE WASTEWATER
USING THE SYSTEM Co/Al-PILC-BAP

Aura María Salazar Loaiza

Industrial Chemistry, Specialist in Environmental Engineering – Sanitary Area

Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales
Faculty of Engineering and Architecture
Department of Chemical Engineering
Manizales, March 2024

**IMPLEMENTACIÓN DE UN PROCESO BIOLÓGICO COMO
POSTRATAMIENTO A LA OXIDACIÓN DE UN AGUA RESIDUAL
TEXTIL CON EL SISTEMA Co/Al–PILC–BAP**

Aura María Salazar Loaiza

Trabajo Final presentado como requisito parcial para optar al título de
Magíster en Ingeniería – Ingeniería Ambiental

Directora:

Nancy R. Sanabria González, Ing. Química, Dra. Ciencias - Químicas

Codirector:

Iván F. Macías Quiroga, Ing. Químico, Dr. Ingeniería – Ingeniería Química

Grupo de Investigación:

Procesos Químicos, Catalíticos y Biotecnológicos

Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales
Facultad de Ingeniería y Arquitectura
Departamento de Ingeniería Química
Manizales, marzo de 2024

“La ciencia es el alma de la prosperidad de las naciones y la fuente de vida de todo progreso”.

Louis Pasteur

Agradecimientos

A mi directora, Dra. Nancy Rocío Sanabria González y mi codirector, Dr. Iván Fernando Macías Quiroga, a quienes agradezco su tiempo, paciencia, entrega, compromiso y acompañamiento para la culminación de este trabajo final de maestría. Mi mayor admiración y respeto para ustedes.

A Minciencias y la Convocatoria 852 de Proyectos Conectando Conocimiento 2019, por el apoyo financiero del proyecto titulado “Tecnologías alternativas para el tratamiento de aguas residuales de la industria textil”, en el cual desarrollé mi Trabajo Final de Maestría en Ingeniería – Ingeniería Ambiental.

Al Grupo de Investigación en Procesos Reactivos Intensificados y Materiales Avanzados (PRISMA) de la Universidad Nacional de Colombia, especialmente al profesor Miguel Ángel Gómez y el estudiante Guillermo Gaviria por su apoyo al facilitarnos su laboratorio para realizar las mediciones de DQO.

Al Grupo de Investigación en Estudios Ambientales en Agua y Suelo (GEAAS) de la Universidad de Caldas y especialmente a los profesores Diana Marcela Ocampo Serna y Julio Andrés Cardona Castaño por su apoyo en los análisis de toxicidad y cromatografía.

A mi compañera Camila Giraldo Loaiza, con quien estuve trabajando durante este tiempo en el laboratorio y compartí largas jornadas experimentales con música de fondo.

Finalmente, a mi madre por su amor, esfuerzo, acompañamiento y el mejor ejemplo de ser humano, así como a mis amigos por el apoyo emocional desde el primer día.

Tabla de Contenido

	Pág.
Resumen	i
Abstract	ii
Introducción	1
1. Capítulo I - Marco Teórico	4
1.1. Industria textil	4
1.2. Contaminación asociada a la industria textil	5
1.3. Tecnologías de tratamiento de aguas residuales textiles	8
1.4. Procesos de oxidación avanzados	12
1.4.1. Sistema de peróxido de hidrógeno activado con bicarbonato	15
1.5. Sistemas de tratamientos biológicos	17
1.6. Acople de POxAs/sistemas biológicos	19
1.6.1. Tendencias de investigación en tratamiento de aguas residuales mediante procesos combinados POxAs/sistema biológico	21
1.7. Prueba de Zahn-Wellens	22
1.8. Ensayo de toxicidad aguda con semillas <i>Lactuca sativa L.</i>	24
1.9. Referencias	26
2. Capítulo II – Metodología	39
2.1. Muestra de agua residual textil	39
2.2. Pretratamiento de intercambio iónico a la muestra de agua residual textil	39
2.3. Tratamiento de oxidación del agua residual textil con el sistema Co/Al-PILC-BAP	41
2.4. Proceso biológico como postratamiento del agua residual textil	42
2.5. Prueba de Zahn-Wellens	42
2.5.1. Procedencia de los lodos para los ensayos biológicos	43
2.5.2. Adaptación de los lodos activados	44
2.5.3. Ensayo de inhibición de los lodos activados	45
2.5.4. Ensayo biológico con la muestra de agua residual post-oxidación	45
2.6. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de <i>Lactuca sativa L.</i>	46
2.7. Referencias	47
3. Capítulo III – Resultados y análisis de resultados	49
3.1. Muestra de agua residual textil	49
3.2. Pretratamiento de intercambio iónico a la muestra de agua residual textil	50
3.3. Tratamiento de oxidación del agua residual textil con el sistema Co/Al-PILC-BAP	51
3.4. Adaptación de lodos	53
3.5. Ensayo de inhibición	55
3.6. Prueba de Zahn-Wellens	56
3.7. Curva de biodegradación	61

3.8.	Comparativo con la normatividad vigente Colombiana	61
3.9.	Ensayo de toxicidad aguda con semillas <i>Lactuca sativa L.</i>	62
3.10.	Conclusiones	65
3.11.	Recomendaciones	66
3.12.	Referencias	67

Índice de Figuras

	Pág.
Figura 1.1. Esquema de tratamientos combinados de POxAs/Biológicos	20
Figura 1.2. Morfología de la semilla y plántula de lechuga <i>Lactuca sativa L.</i>	25
Figura 3.1. Muestra de ART después del tratamiento con intercambio iónico	52
Figura 3.2. Sistema de reacción utilizado para la oxidación	52
Figura 3.3. Registro fotográfico que muestra la neutralización producción de CO ₂	54
Figura 3.4. Registro fotográfico que muestra crecimiento de biomasa	55
Figura 3.5. Montaje del tratamiento biológico – Prueba de Zahn-Wellens	57
Figura 3.6. Remoción de DQO en los ensayos 1 y 2 – Post-oxidación	60
Figura 3.7. Remoción de CT en los ensayos 1 y 2 – Post-oxidación	60
Figura 3.8. Curva de biodegradación para los ensayos 1 y 2 – Post-oxidación	61
Figura 3.9. Longitud radicular de las plántulas de lechuga antes y después del acople POxA/Biológico	62
Figura 3.10. Longitud de hipocótilo en las plántulas de lechuga antes y después del acople POxA/Biológico	63
Figura 3.11. Germinación relativa de las semillas de lechuga antes y después del acople POxA/Biológico	63
Figura 3.12. Crecimiento radicular relativo de las plántulas de lechuga antes y después del acople POxA/Biológico	64
Figura 3.13. Índice de germinación de las plántulas de lechuga antes y después del acople POxA/Biológico	64

Índice de Tablas

	Pág.
Tabla 1.1. Estructura química y propiedades del negro ácido 194	5
Tabla 1.2. Problemas ocasionados por el vertimiento y contacto con colorantes	6
Tabla 1.3. Normatividad Colombiana aguas residuales textiles	7
Tabla 1.4. Variables fisicoquímicas de los vertimientos del sector textil en Bogotá	7
Tabla 1.5. Métodos para la remoción y degradación de colorantes en aguas residuales	9
Tabla 1.6. Ventajas y desventajas de los procesos físicos y fisicoquímicos	10
Tabla 1.7. Ventajas y desventajas de los procesos químicos	11
Tabla 1.8. Ventajas y desventajas de los procesos biológicos	11
Tabla 1.9. Ventajas y desventajas de los procesos oxidación avanzada	12
Tabla 1.10. Procesos de oxidación avanzados	13
Tabla 1.11. Ventajas y desventajas de procesos de oxidación avanzados	13
Tabla 1.12. Aplicación de POxAs en efluentes coloreados	14
Tabla 1.13. Investigaciones del sistema $\text{Co}^{2+}/\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{O}_2$ en la degradación de colorantes en medio homogéneo	16
Tabla 1.14. Investigaciones del sistema $\text{Co}^{2+}/\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{O}_2$ para la degradación de colorantes en medio heterogéneo	16
Tabla 1.15. Aplicaciones de tratamiento biológicos	18
Tabla 1.16. Tipos de aguas residuales en las que se ha combinado POAs/sist. biológicos	19
Tabla 1.17. Investigaciones de tratamientos acoplados POxAs/Biológicos	21
Tabla 1.18. Investigaciones que han empleado el ensayo de Zahn Wellens/EMPA – OECD 302B para evaluar la biodegradabilidad	23
Tabla 1.19. Ensayos de toxicidad usando lechuga <i>Lactuca sativa L.</i>	26
Tabla 2.1. Especificaciones técnicas de las resinas empleadas	40
Tabla 2.2. Preparación de soluciones – Medio mineral	43
Tabla 3.1. Características fisicoquímicas de la muestra agua residual textil	50
Tabla 3.2. Características fisicoquímicas de la muestra de ART–C/F–II	51
Tabla 3.3. Características fisicoquímicas de la muestra de ART después de la oxidación con el sistema $\text{Co}(1.0\%)/\text{Al-PILC}$	53
Tabla 3.4. Resultados experimentales del ensayo de adaptación de lodos	54
Tabla 3.5. Datos experimentales del ensayo de inhibición	56
Tabla 3.6. Concentraciones de DQO en el ensayo de inhibición	56
Tabla 3.7. Datos experimentales del blanco de inculo	57
Tabla 3.8. Datos experimentales blanco de sustancia de referencia	58
Tabla 3.9. Datos experimentales ensayo 1 – Post-oxidación	58
Tabla 3.10. Datos experimentales ensayo 2 – Post-oxidación	59
Tabla 3.11. Análisis comparativo del parámetro DQO con la normatividad vigente en Colombia	62

Resumen

El agua es una sustancia esencial para los seres vivos y durante la historia las poblaciones se han asentado en lugares donde se encuentre este recurso. Sin embargo, las fuentes hídricas están siendo contaminadas con metales pesados, patógenos y diversas sustancias orgánicas e inorgánicas. La industria textil genera gran cantidad de contaminantes al medio ambiente, entre los que se encuentran los colorantes utilizados en los procesos de teñido [1]. Se estima que del 10 al 15% de los colorantes empleados en la industria textil se descargan en las aguas residuales sin un tratamiento previo [2].

Para el mejoramiento de la calidad del agua y la descontaminación de las fuentes hídricas se han empleado sistemas de tratamiento físicos, químicos y biológicos [3, 4]. El uso de tratamientos combinados o acople de tecnologías es una opción para superar las desventajas de los procesos individuales [5]. El acople de procesos es uno de los métodos más efectivos para el tratamiento de aguas con compuestos orgánicos tóxicos y recalcitrantes, dado que mejora el índice de biodegradabilidad [6, 7]. El tratamiento biológico posterior a un proceso de oxidación avanzado presenta ventajas como la protección a los microorganismos de compuestos tóxicos o inhibitorios, incremento del grado mineralización de los contaminantes y reducción de los costos totales de tratamiento [8, 9].

En el presente trabajo final de maestría se realizó un ensayo de laboratorio de un proceso biológico aerobio como postratamiento a la oxidación de un agua residual textil con el sistema Co/Al-PILC-BAP, aumentando el índice de biodegradabilidad de 0.37 (antes del POxA) a 0.59 (después de POxA) y 0.94 (después del proceso biológico). El proceso biológico siguió la metodología establecida para prueba de Zahn-Wallens y permitió una remoción promedio en la demanda química de oxígeno (DQO) del 96.3%, llegando a un valor final de 20 ± 5 mg O₂/L. Para analizar el efecto de los contaminantes presentes en el agua residual textil, se evaluó la fitotoxicidad con semillas de lechuga (*Lactuca sativa* L.) antes y después del acople de los procesos de oxidación química/tratamiento biológico, encontrándose un aumento en el porcentaje de germinación relativo del 31.82 al 100%, lo cual sugiere una disminución de los componentes tóxicos presentes en el agua. Por tanto, el acople de un POxA/sistema biológico es una alternativa para el tratamiento del agua residual textil objeto de estudio, el cual permitió cumplir con los límites máximos permisibles en DQO para el vertimiento de agua en la fabricación de productos textiles, establecidos en la Resolución 0631 de 2015 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible de Colombia.

Palabras clave: Industria Textil, Oxidación Avanzada, Tratamiento Biológico, Zahn-Wellens, *Lactuca Sativa*, Remoción de Materia Orgánica.

Abstract

Water is an essential substance for living beings, and throughout history, populations have settled in places where this resource is found. However, water sources are contaminated with heavy metals, pathogens, and organic and inorganic substances. The textile industry generates many environmental pollutants, including the dyes used in the dyeing process [1]. Approximately 10 to 15% of the dyes used in the textile industry are discharged into wastewater without prior treatment [2].

Physical, chemical, and biological treatment systems have improved water quality and decontaminate water sources [3, 4]. Combining treatments or coupling technologies is an option to overcome the disadvantages of individual processes [5]. Process coupling is one of the most effective methods for treating water containing toxic and recalcitrant organic compounds since it improves the rate of biodegradability [6, 7]. Biological treatment after an advanced oxidation process has advantages such as protection of microorganisms from toxic or inhibitory compounds, increased mineralization of pollutants, and reduction of total treatment costs [8, 9].

In this master's thesis, a laboratory test of an aerobic biological process was carried out as a post-treatment to the oxidation of a textile wastewater with the Co/Al–PILC–BAP system, increasing the biodegradability index from 0.37 (before AOP) to 0.59 (after AOP) and 0.94 (after the biological process). The biological process followed the established methodology for the Zahn-Wallens test and allowed an average chemical oxygen demand (COD) removal of 96.3%, reaching a final value of 20 ± 5 mg O₂/L. To analyze the effect of the pollutants present in the textile wastewater, phytotoxicity was evaluated with lettuce seeds (*Lactuca sativa* L.) before and after coupling the chemical oxidation/biological treatment processes, finding an increase in the relative germination percentage from 31.82 to 100%, which suggests a decrease in the toxic components present in the water. Therefore, the coupling of an AOP/biological system is an alternative for the treatment of the textile wastewater under study, which allowed compliance with the maximum permissible limits in COD for the discharge of water in the manufacture of textile products, established in Resolution 0631 of 2015 of the Ministry of Environment and Sustainable Development of Colombia.

Key words: Textile Industry, Advanced Oxidation, Biological Treatment, Zahn-Wellens, *Lactuca Sativa*, Organic Matter Removal.

Introducción

El desarrollo de actividades de tipo agrícola, ganadera, industrial, doméstica y energética, entre otras, puede deteriorar la calidad del agua, haciéndola no óptima para otros usos [3]. Los efluentes de la industria textil contienen contaminantes orgánicos y colorantes sintéticos de baja biodegradabilidad, que reducen la penetración de la luz, disminuyen la actividad fotosintética y afectan la red trófica en los ecosistemas acuáticos [10-13], por lo que deben de ser tratados adecuadamente antes de su vertimiento a los cuerpos de aguas. Este vertimiento es debido a que no todo el colorante se une al tejido durante los procesos de teñido. Dependiendo del tipo colorante, las pérdidas en las aguas residuales pueden variar desde un 2% en el caso de los colorantes básicos, hasta un 50% en el caso de los reactivos, lo que provoca una grave contaminación en las fuentes hídricas cercanas a las industrias textiles [11, 14]. Para el año 2015, el sector textil mundial estimó su consumo de agua en 79,000 millones de metros cúbicos, cifra que se espera aumente en un 50% para el año 2030 [15].

Los colorantes azoicos ($-N=N-$) representan entre el 65-70% del total de colorantes utilizados por la industria textil [16]. Algunos estudios han sugerido que estos colorantes son tóxicos y representan un riesgo para la salud humana, animal y vegetal [17-19]. Se han empleado varios métodos para removerlos, entre los cuales están los tratamientos de adsorción, intercambio iónico [20, 21], coagulación/floculación que genera gran cantidad de lodos [22], procesos de oxidación avanzados (POAs), ozonización y oxidación electroquímica [23].

Las principales vías de eliminación de compuestos recalcitrantes en el agua natural son la oxidación química y la biodegradación. La oxidación química implica el uso de agentes oxidantes para convertir los contaminantes en subproductos que pueden ser biodegradables. La degradación biológica hace referencia a la eliminación del contaminante por la actividad metabólica de organismos vivos, como bacterias y hongos [24], sin embargo, algunos contaminantes pueden ser tóxicos o resistentes al tratamiento biológico [24, 25].

Los procesos de oxidación avanzados (POxAs) para el tratamiento de aguas se basan en la transformación química de los contaminantes mediante especies altamente reactivas, principalmente los radicales hidroxilos $\bullet OH$ [26]. Estos radicales son no-selectivos y tienen la capacidad de degradar e incluso mineralizar diversos compuestos orgánicos, incluyendo los colorantes. El radical hidroxilo puede generarse por medios químicos o fotoquímicos [27]. El uso del bicarbonato en POxAs para el tratamiento de aguas es una tecnología emergente conocida como sistema BAP (por sus siglas en inglés, *Bicarbonate Activated Peroxide*) [28]. Este sistema ha demostrado ser eficiente para la oxidación de colorantes, debido a la formación de diferentes especies reactivas de oxígeno, entre ellas el radical hidroxilo ($\bullet OH$), el ion peroximonocarbonato (HCO_4^-), el radical perhidroxilo ($O_2^{\bullet -}$) y el anión radical carbonato ($CO_3^{\bullet -}$), que pueden degradar los

contaminantes [29-31]. Esta tecnología emergente resulta atractiva, dado que el NaHCO_3 es una sustancia de bajo costo, no tóxica, con alta solubilidad y capacidad buffer a pH 8-9, que puede activar el H_2O_2 en los procesos de oxidación [32, 33]. La baja biodegradabilidad de las aguas que contienen colorantes, no permite un tratamiento biológico directo y los tratamientos químicos resultan costosos y no logran la mineralización total [34]. Dependiendo de las características fisicoquímicas del agua a tratar, los POxAs se pueden emplear como pretratamiento (tratamiento primario) o postratamiento (tratamiento terciario) [24, 35].

Los procesos biológicos aplicables al tratamiento de aguas contaminadas con colorantes pueden ser aerobios o anaerobios, y dependiendo las propiedades y concentración del colorante, permiten remociones de color, demanda química de oxígeno (DQO) y carbono orgánico total (COT) [19, 36, 37]. Aunque se cumpla con los límites permisibles para vertimiento establecidos en el artículo 13 de la Resolución 0631 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible de Colombia para “Fabricación de productos textiles” [38], la degradación de colorantes tipo azo bajo condiciones anaerobias puede generar aminas aromáticas [39, 40], las cuales presentan una mayor toxicidad que las propias moléculas de colorante [29, 39, 41]. Por lo anterior, los análisis fisicoquímicos de las aguas tratadas se complementan con ensayos de toxicidad. Los bioensayos suministran resultados confiables, son simples, rápidos y de bajo costo. Los ensayos de fitotoxicidad se han adoptado para garantizar que las sustancias vertidas no causan efectos negativos al medio ambiente [42, 43].

El presente Trabajo Final de Maestría en Ingeniería – Ingeniería Ambiental se planteó como objetivo general “Evaluar un sistema biológico aerobio como postratamiento de un sistema de oxidación Co/Al–PILC–BAP de un agua residual textil contaminada con el colorante negro ácido 194”. Como objetivos específicos se establecieron: i) Realizar la caracterización fisicoquímica del agua obtenida después del proceso de oxidación con el sistema Co/Al–PILC–BAP, ii) Implementar y evaluar un sistema biológico aerobio como tratamiento del agua residual textil post-oxidación, en términos de remoción de la carga orgánica y de la toxicidad. El documento se estructuró en 3 capítulos que se resumen a continuación:

- El capítulo 1 presenta el marco teórico relacionado con la revisión bibliográfica sobre las aguas residuales textiles, haciendo énfasis en las tendencias de investigación para su tratamiento, enfatizando en el proceso de oxidación avanzado (POxAs) de peróxido de hidrógeno activado con bicarbonato y en los acoples con sistemas biológicos. Por otra parte, se mencionan las ventajas de los sistemas combinados y la importancia de evaluar la toxicidad aguda como complemento al seguimiento de la biodegradabilidad.
- El capítulo 2 describe la metodología empleada para la adaptación o acondicionamiento del lodo activado, el ensayo de inhibición, así como el procedimiento general para la realización del ensayo de oxidación utilizando el sistema Co/Al–PILC–BAP. También se describe el protocolo

seguido para la prueba de Zahn-Wellens, así como el procedimiento utilizado para la realización de los ensayos de fitotoxicidad con semillas de lechuga.

- El capítulo 3 muestra los resultados obtenidos en la caracterización del agua residual textil después del proceso de oxidación con el sistema Co/Al-PILC-BAP, en la adaptación del lodo activado utilizado para el ensayo biológico post-oxidación y en el seguimiento de la prueba de Zahn-Wellens para la degradación de la materia orgánica. También se analizaron los efectos fitotóxicos de los compuestos presentes en el agua residual textil antes y después de la oxidación química y el proceso biológico, mediante la germinación y crecimiento de la raíz (radícula) y tallo (hipocótilo) de las plántulas de semilla de lechuga. Por último, se presentan las conclusiones del trabajo final, así como algunas recomendaciones.

Capítulo I – Marco Teórico

1.1. Industria textil

La industria textil es fundamental para el desarrollo de la economía mundial, ya que genera aproximadamente un billón de dólares al año, contribuye con el 7% de todas las exportaciones mundiales y da empleo a unos 35 millones de personas en todo el mundo [44, 45]. El mercado mundial de colorantes se valoró en 38,200 millones de USD en 2022 y se espera que crezca a una tasa anual compuesta del 5.3% entre 2023 y 2030 [46]. Para el año 2015, el sector textil mundial estimó su consumo de agua en 79,000 millones de metros cúbicos, cifra que se espera aumente en un 50% para el año 2030 [15]. Además, esta industria genera el 54% de los efluentes coloreados presentes en el medio ambiente, seguida de las industrias de teñido (21%), pulpa y papel (10%), curtido y pintura (8%) y fabricación de tintes (7%) [47, 48].

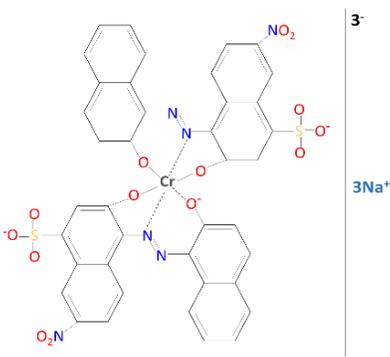
La producción mundial de colorantes sintéticos se estima en 1×10^6 ton/año [11, 49], y se comercializan aproximadamente 100,000 colorantes diferentes [50-53], donde los de tipo azoico ($-N=N-$) representan entre el 65-70% del total de colorantes producidos [16]. Los colorantes azoicos de tipo ácido, especialmente los que contienen el grupo funcional $-SO_3^-$, son utilizados ampliamente en los sectores textil, farmacéutico, de impresión, cuero, teñido y papel, debido a sus colores brillantes y alta solubilidad en agua [54, 55], constituyendo entre el 30-40% del consumo total de colorantes [55]. Se proyecta que el mercado mundial de colorantes ácidos crezca de 3,600 millones de USD en 2022 a 4,010 millones de USD en 2023, con una tasa de crecimiento anual compuesta (CAGR) del 11.6% [56].

Los colorantes ácidos utilizados en la industria textil son compuestos aniónicos solubles en agua, que se aplican a fibras naturales como lana, seda, angora y alpaca, y poliamidas sintéticas como el nailon y materiales acrílicos [47]. Las principales ventajas del uso de estos colorantes son su facilidad de aplicación, bajo costo y solidez. La afinidad de los colorantes ácidos aumenta considerablemente cuando se aplica un mordiente (principalmente sales de cromo) a la fibra antes de aplicar el colorante [57].

Los colorantes de complejos metálicos (también llamados colorantes ácidos premetalizados) tienen un metal mordiente incorporado dentro de la molécula y pueden ser de dos clases: complejos metálicos 1:1 y complejos metálicos 1:2 [58, 59]. El colorante de complejo metálico contiene un átomo de metal (normalmente cromo, cobalto o cobre) coordinado con una o dos moléculas de un ligando colorante [59]. El negro ácido 194 (NA-194) es un colorante de complejo metálico simétrico 1:2, con un átomo central de cromo (III) coordinado con dos moléculas de ligando orgánico [60]. El ligando orgánico es un colorante azoico que permite la coordinación múltiple con el ion metálico y confiere al complejo carga negativa múltiple que asegura una buena

solubilidad en el agua [60]. El NA-194 es uno de los colorantes comerciales más populares para teñir cuero, lana, poliamida y seda, entre otros materiales [61, 62], y su estructura y propiedades se resumen en la [Tabla 1.1](#).

Tabla 1.1. Estructura química y propiedades del negro ácido 194.

Número CAS	61931-02-0	
Formula molecular	C ₄₀ H ₂₀ CrN ₆ Na ₃ O ₁₄ S ₂	
Masa molar	993.71 g/mol	
Apariencia	Polvo de color negro	
λ_{\max}	572 nm	

En Colombia, el sector textil representa el 9.4% del producto interno bruto industrial y genera cerca de 600,000 empleos. Además, ha conquistado nuevos mercados al exportar más de 900 millones de USD durante el año 2022 a destinos como Ecuador, México, Brasil, Estados Unidos, entre otros [63]. A nivel mundial, Colombia ocupa la posición número 45 en exportadores de textiles y la 54 en exportadores de confecciones [64, 65].

1.2. Contaminación asociada a la industria textil

La industria textil produce diferentes impactos en el medio ambiente. La contaminación atmosférica es debida al polvo, compuestos orgánicos volátiles y óxidos de nitrógeno y azufre, mientras que los restos de tejido e hilo constituyen los principales residuos sólidos. Además, en los lodos textiles están presentes elevadas cargas de materia orgánica, micronutrientes y metales pesados [66, 67].

A pesar de la importancia económica de la industria textil, éste es responsable del 20% de la contaminación del agua en el mundo [68]. Las aguas residuales generadas incluyen principalmente aguas de limpieza y de procesamiento, y sus características dependen de los procesos específicos realizados en las empresas y de las tecnologías y equipos utilizados. En las distintas fases del procesamiento textil se utilizan además de los colorantes, otros compuestos químicos como álcalis, ácidos, blanqueadores, enzimas, almidón, resinas, disolventes y aceites. Las aguas residuales de la industria textil presentan coloración intensa y niveles relativamente altos de demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅) y demanda química de oxígeno (DQO) [66, 69]. La mayoría de los colorantes textiles presentes en las aguas residuales son compuestos orgánicos no biodegradables y su alta solubilidad en agua dificulta su eliminación por métodos convencionales [66, 70].

El vertimiento coloreado es debido a que no todo el colorante se une al tejido durante los procesos de teñido. Dependiendo del tipo colorante, las pérdidas en las aguas residuales pueden variar desde un 2% en el caso de los colorantes básicos, hasta un 50% en el caso de los reactivos, lo que provoca contaminación en las fuentes hídricas cercanas a las industrias textiles [11, 14]. Al aumentar el uso de los colorantes en la industria textil, se incrementa la demanda de agua, ya que el proceso de fijación de los colorantes en las telas se realiza en medio acuoso, donde se requieren en promedio 200 L de agua para producir 1 kg de producto textil. Los contaminantes en los efluentes textiles se han clasificado en cinco tipos, basados en su capacidad de biodegradación [71]:

- Compuestos inorgánicos relativamente no tóxicos como los álcalis, ácidos minerales, sales neutras (cloruros, sulfatos, fosfatos y silicatos) y agentes oxidantes (H_2O_2 , Cl_2 , ClO_2).
- Fácilmente degradables con DBO_5 de moderada a alta, como almidón, aceites vegetales, grasas y ceras, tensoactivos biodegradables, ácidos orgánicos ($HCOOH$, CH_3COOH , $COOH-COOH$) y agentes reductores (Na_2S , $Na_2S_2O_4$, sulfitos).
- Colorantes y polímeros difíciles de biodegradar, con valores de DBO_5 alta, que contienen colorantes y abrillantadores fluorescentes, fibras e impurezas poliméricas, residuos de poliacrilato, acabados de polímeros sintéticos y siliconas.
- Contaminantes de DBO_5 moderada muy difíciles de biodegradar, como éteres y ésteres de almidón, aceite mineral (acabado de centrifugado), tensoactivos, suavizantes aniónicos y no iónicos.
- Contaminantes de DBO_5 baja, no adecuados para un tratamiento biológico convencional, como compuestos tipo formaldehído ($HCHO$) y N–metilol acrilamida, disolventes y vehículos clorados, agentes catiónicos retardantes y suavizantes, biocidas (pentaclorofenol, complejos organometálicos), agentes secuestrantes (EDTA, NTA) y sales de metales pesados (Cu, Cr, Cd, Sb, Pb, As, Mg).

Los colorantes presentes en las fuentes de agua son perjudiciales para la vida acuática de los ríos y lagos, debido a que reducen la penetración de la luz y disminuyen la actividad fotosintética, y además los colorantes con complejos metálicos son tóxicos para los organismos acuáticos [72]. En la [Tabla 1.2](#) se listan algunos de los problemas asociados al vertimiento de colorantes.

[Tabla 1.2.](#) Problemas ocasionados por el vertimiento y contacto con colorantes.

Efecto	Problema	Ref.
Agua	<ul style="list-style-type: none"> • Concentraciones bajas de colorantes en el agua (< 1 mg/L) producen coloración. • Incremento de la DBO_5 y DQO, así como el contenido de carbono orgánico total (COT). 	[39, 73, 74]
Organismos acuáticos	<ul style="list-style-type: none"> • La absorción de la luz disminuye la actividad fotosintética de las algas y esto a su vez genera un desequilibrio en la cadena trófica. 	[39, 73, 75]

En Colombia los principales sectores productivos identificados como generadores de vertimientos coloreados a los cuerpos de agua son la industria textil, alimentaria y de curtiembres [76]. A nivel mundial, Colombia se encuentra en lugar 45 de exportaciones en productos textiles tales como pantalones, camisetas y ropa interior. De acuerdo con la Asociación Nacional de Empresarios de Colombia (ANDI), este sector tiene gran potencial para consolidar su posición en el mercado internacional, lo que permite competir con calidad, capacidad de producción y creatividad en los diseños [5, 65]. En la [Tabla 1.3](#) se resume la normatividad ambiental colombiana para el recurso hídrico, específicamente para aguas residuales no domésticas del sector textil.

[Tabla 1.3.](#) Normatividad Colombiana – aguas residuales textiles.

Normatividad	Definición	Ref.
Decreto 1076 de 2015 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible	Decreto único reglamentario del sector ambiente y desarrollo sostenible. Este decreto compila la normatividad expedida por el Gobierno Nacional en ejercicio de las facultades reglamentarias conferidas por el numeral 11 del artículo 189 de la Constitución Política, para la cumplida ejecución de las leyes del sector Ambiente.	[77]
Resolución 0631 de 2015 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible	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. Artículo 13: Parámetros máximos permisibles en fabricación de productos textiles.	[38]
Resolución 0062 de 2007 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible	Por la cual se adoptan los protocolos de muestreo y análisis de laboratorio para la caracterización fisicoquímica de los residuos o desechos peligrosos en el país. Capítulo 6: Protocolos metodológicos para toxicidad.	[78]

La Secretaría Distrital de Ambiente de Bogotá realizó un estudio de caracterización de los vertimientos de varios sectores productivos, encontrando que el promedio de los parámetros fisicoquímicos DBO₅, DQO y grasas y aceites del sector textil no cumple con los valores permisibles en la Resolución 0631 de 2015 [76, 79], tal como se observa en la [Tabla 1.4](#).

[Tabla 1.4.](#) Variables fisicoquímicas de los vertimientos del sector textil en Bogotá [76, 79].

Variable	Sector Textil (Valores)			Res. 0631/2015. Art 13 (Fabricación de productos textiles)
	Mínimo	Promedio	Máximo	
pH (unidades)	3.2	7.1	10.6	6.0 – 9.0
DBO ₅ (mg/L)	39	291	765	200
DQO (mg/L)	130	910	1690	400
Sólidos suspendidos totales (mg/L)	0.5	9.9	106	50
Grasas y aceites (mg/L)	10	51	684	20
Sulfuros (mg/L)	0.1	1.3	7.9	1

1.3. Tecnologías de tratamiento de aguas residuales textiles

Existe una variedad de procesos físicos, químicos y biológicos que pueden ser aplicados para el tratamiento de aguas residuales de la industria textil, y cada uno tiene sus restricciones tecnológicas y económicas [1, 5, 20-22, 80, 81]. Las aguas residuales con colorantes azoicos se tratan con frecuencia mediante precipitación, coagulación/floculación o adsorción, y presentan como desventaja la generación de lodos que deben ser dispuestos adecuadamente y la transferencia del contaminante de una fase a otra (en la adsorción) [5, 82]. Entre las limitantes para degradación de los colorantes azoicos bajo a condiciones anaeróbicas es la formación de aminas aromáticas, que pueden ser más tóxicas que la molécula original del colorante [5, 83].

Las principales vías de eliminación de compuestos orgánicos en el agua natural son la oxidación química y la biodegradación. La oxidación química implica el uso de agentes oxidantes para convertir los contaminantes recalcitrantes en subproductos menos tóxicos que sean biodegradables. La degradación biológica hace referencia a la eliminación del contaminante por la actividad metabólica de organismos vivos, como bacterias y hongos [24], sin embargo, algunos contaminantes pueden ser tóxicos o resistentes al tratamiento biológico [24, 25]. La naturaleza recalcitrante de diversos colorantes, junto con su toxicidad para los microorganismos, hace que el tratamiento biológico sea inadecuado para su aplicación sin un tratamiento previo de oxidación [5, 84]. También se debe considerar que un sólo método de tratamiento es insuficiente para lograr simultáneamente la remoción color y mineralización de los contaminantes [5, 85]. En la [Tabla 1.5](#) se describe un resumen de los principales procesos para la remoción y degradación de colorantes en las aguas residuales.

Tabla 1.5. Métodos para la remoción y degradación de colorantes en aguas residuales.

Método	Proceso	Ref.
Fisicoquímico	<ul style="list-style-type: none"> • Adsorción • Coagulación • Filtración • Intercambio iónico 	[22, 86-91]
Químicos	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidación • Fotólisis 	[47, 73, 92-94]
Electroquímicos	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidación electroquímica • Electrocoagulación • Electro-oxidación indirecta con oxidantes fuertes • Métodos electroquímicos foto-asistidos 	[92, 95]
Biológico	<ul style="list-style-type: none"> • Lodos activados • Tratamiento fúngico • Reactor de biomembrana (MBR) • Tratamiento con algas • Reactor anaerobio • Descomposición enzimática 	[21, 36, 88, 96-98]
Procesos de oxidación avanzados - POxAs	<ul style="list-style-type: none"> • Procesos Fenton • Fotocatálisis: Homogénea y heterogénea • Ozonización 	[39, 99-101]

Para la remoción física de colorantes (principalmente azoicos) se destacan los tratamientos de ósmosis inversa, ultrafiltración y adsorción [20, 21, 102], sin embargo, procesos como la ósmosis inversa y ultrafiltración son costosos [81]. En la Tabla 1.6 menciona ventajas y desventajas de varios métodos físicos y fisicoquímicos.

Los procesos químicos convencionales como fotólisis y oxidación son comunes en el tratamiento de aguas residuales textiles. El proceso de fotólisis no requiere catalizadores ni productos químicos, lo que reduce el costo, sin embargo, presenta algunos inconvenientes como fotosensibilizadores, la turbidez del medio que obstruye la penetración de la radiación UV, lo que hace que la fotólisis sea un proceso menos eficaz [92-94]. En general, los procesos químicos son más costosas que los métodos físicos y biológicos, excepto los electroquímicos [47, 73, 92]. Los procesos electroquímicos se han desarrollado recientemente como una novedosa técnica de oxidación mejorada para el tratamiento de aguas residuales textiles [92, 95]. En la Tabla 1.7 menciona ventajas y desventajas de los procesos químicos convencionales.

Tabla 1.6. Ventajas y desventajas de los procesos físicos, fisicoquímicos. Adaptado de Shabir et al. [88].

Proceso	Ventajas	Desventajas	Ref.
Adsorción con carbón activado y sílica gel	Equipos y materiales comerciales, proceso altamente eficiente con cinética de reacción rápida. Sílica gel: Eficiente para la eliminación de DQO	La regeneración del catalizador es costosa y se producen pérdidas del material adsorbente. La tasa de eliminación depende del pH. El carbón activado es costoso.	[86, 87]
Intercambio iónico Resinas selectivas, resinas porosas, resinas quelantes y adsorbentes híbridos a base de polímeros	Variedad en el mercado, numerosos fabricantes. Alta recuperación con posibilidad de reutilización de la resina. Económico y capaz de eliminar metales. Sin pérdida de adsorbente.	El rendimiento depende del pH. Rápida saturación y colmatación de los reactores. Precipitación de metales y obstrucción del reactor. Ensuciamiento de las perlas por impurezas y sustancias orgánicas.	[91]
Filtración por membrana Microfiltración (MF) Ultrafiltración (UF) Nanofiltración (NF) Ósmosis inversa (RO) Electrodialisis (ED)	Requiere poco espacio. Proceso sencillo y rápido. No necesita productos químicos. Eliminación eficaz de contaminantes, sólidos suspendidos, microorganismos, compuestos volátiles y no volátiles.	Alto costo. Elevada demanda energética. Caudales restringidos. El ensuciamiento de la membrana produce obstrucción de poros, por lo que requiere sustituir por otra membrana, aumentando los costos del proceso.	[90]
Coagulación/Floculación	Proceso sencillo. Proceso fisicoquímico integrado. Gran cantidad de coagulantes disponibles en el mercado. Bajo costo. Sedimentación eficaz de lodos. Reducción de DQO. Capacidad de inactivación microbiana.	Adición de coagulantes no reutilizables. El proceso depende del pH del efluente. Generación de lodos. No es eficaz para eliminar el arsénico.	[22]

Tabla 1.7. Ventajas y desventajas de los procesos químicos. Adaptado de Soylaman et al. [92]

Procesos	Ventajas	Desventajas	Ref.
Oxidación	Cinética de reacción rápida para la degradación de colorantes	Dependiente del pH. Alto costo. Se requiere la activación del H ₂ O ₂ . Empleo de catalizadores para mejorar la eficiencia de la reacción.	[47, 73]
Fotólisis	Bajo costo. No requiere catalizadores u otros agentes oxidantes.	Fotosensible Turbidez del medio obstruye la penetración de la radiación UV	[93, 94]
Electroquímica Electrocoagulación Electro-oxidación Foto-asistidos	No produce lodos. No requiere adición de reactivos.	Elevada demanda energética Menor eficiencia que otros procesos	[95]

Los procesos biológicos han sido considerados como una alternativa para el tratamiento de efluentes coloreados no tóxicos [5], dada la eliminación de materia orgánica soluble e insoluble, compuestos nitrogenados y compuestos fosforados de manera eficiente, aunque los tiempos de tratamiento son prolongados [7, 21, 36, 103]. En algunas investigaciones destacan los sistemas de lodos activados [36, 88, 97], el uso de hongos [36, 97, 98], reactores de biomembrana [88], y procesos con algas [88, 96, 97]. La Tabla 1.8 menciona algunas ventajas y desventajas de los procesos biológicos.

Tabla 1.8. Ventajas y desventajas de los procesos biológicos.

Procesos	Ventajas	Desventajas	Ref.
Lodos biológicos activados. Tratamiento fúngico. Reactor de biomembrana. Tratamiento con algas. Descomposición enzimática.	Bajo costo. Numerosas especies utilizadas en cultivos puros o mixtos. Biodegradación de materia orgánica, compuestos nitrogenados y fosforados. Reducción de DQO. Los hongos producen una amplia variedad de enzimas extracelulares que favorecen la biodegradación.	Requiere tratamiento previo si el contaminante no es biodegradable. Condiciones óptimas pH y T. Cinética lenta. Producción de lodos biológicos.	[21, 36, 88, 96, 98]

Los procesos de oxidación avanzados (POxAs) fueron diseñados para la remoción de compuestos orgánicos resistentes a tratamientos convencionales fisicoquímicos o biológicos. La mayoría de los POxAs opera bajo condiciones de presión atmosférica y temperatura ambiente, y la degradación de los compuestos recalcitrantes se realiza mediante especies reactivas de oxígeno (ROS), principalmente el radical hidroxilo (\bullet OH). Los procesos Fenton, foto-químicos y electro-

oxidación, han sido empleados para el tratamiento de aguas de la industria textil. Sin embargo, los costos de operación son altos [5]. En la [Tabla 1.9](#) se describen las ventajas y desventajas sobre los POxAs para el tratamiento de aguas.

[Tabla 1.9](#) Ventajas y desventajas de los procesos oxidación avanzada.

Proceso	Ventajas	Desventajas	Ref.
Procesos Fenton Fotocatálisis Ozonización	Cinética rápida de reacción. Degradación de compuestos orgánicos recalcitrantes. Mineralización parcial de los contaminantes (llevarlos a CO ₂ y H ₂ O). Puede ser acoplados a otros procesos. No generan lodos. Reducción significativa de la DQO.	Altos costos operativos comparado con procesos convencionales. Formación de subproductos. No todos los procesos pueden ser escalados para las necesidades industriales. Limitaciones del proceso con los cambios de pH, la agregación de partículas y la modificación de las propiedades de superficie de los catalizadores usados en fase heterogénea.	[73, 99-101, 104, 105]

1.4. Procesos de oxidación avanzados

Los POxAs pueden definirse como procesos que implican la formación de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), cuyo potencial de oxidación ($E = 2.8 \text{ V}$) es mucho mayor que el de otros oxidantes tradicionales (H_2O_2 1.78 V, ClO_2 1.57 V, y Cl_2 , 1.36 V). Estos radicales son capaces de oxidar compuestos orgánicos por abstracción de hidrógeno o por adición electrofílica a dobles enlaces, iniciando una serie de reacciones de degradación oxidativa que pueden conducir a la mineralización parcial o total de los contaminantes [\[1, 26, 106\]](#). El radical hidroxilo puede generarse por medios químicos o fotoquímicos [\[27\]](#).

Los POxAs se pueden clasificar en procesos de degradación fotoquímica (UV/O_3 , $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$), fotocatalisis (TiO_2/UV , foto-Fenton) y procesos de oxidación química (O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$). Otra clasificación se basa en las fases involucradas en la reacción, siendo estas homogéneas y heterogéneas. Los procesos homogéneos se pueden subdividir en procesos que utilizan energía externa (radiación ultravioleta, ultrasonido, energía eléctrica o térmica) y procesos que no la usan [\[39, 107\]](#), tal como se mencionan en la [Tabla 1.10](#). Las ventajas y desventajas de algunos POxAs se describen en la [Tabla 1.11](#).

Tabla 1.10. Procesos de oxidación avanzados [39, 107].

Medio heterogéneo	Ozonización catalítica con catalizador en fase sólida		
	Ozonización fotocatalítica con catalizador en fase sólida		
Medio homogéneo	Oxidación catalítica con aire húmedo (CWAHO) con catalizador en fase sólida		
	Oxidación húmeda con peróxido de hidrógeno (CWHPO) con catalizador en fase sólida		
Medio homogéneo	Sin energía	O ₃ en medio alcalino	
		O ₃ /H ₂ O ₂	
	Uso de energía	H ₂ O ₂ /Catalizador	
		Radiación ultravioleta (UV)	O ₃ /UV
			H ₂ O ₂ /UV
Ultrasonido (US)	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV		
Medio homogéneo	Uso de energía	Foto-Fenton Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV	
		O ₃ /US	
	Energía eléctrica	H ₂ O ₂ /US	
		Oxidación electroquímica	
Energía térmica	Oxidación anódica		
	Electro-Fenton		
		Oxidación con aire húmedo	
		O ₂ /Catalizador	

Tabla 1.11. Ventajas y desventajas de procesos de oxidación avanzados. Adaptado de Ismail et al. [108].

Proceso	Ventajas	Desventajas	Ref.
Fenton Formación de radicales hidroxilos por la descomposición del H ₂ O ₂	Eficiencia en la remoción de contaminantes recalcitrantes. No genera compuestos organoclorados. Bajo costo. Se ha usado en solventes orgánicos, colorantes, productos químicos y pesticidas.	Uso en exceso de reactivos. Sólo funciona en condiciones ácidas. Mayor rendimiento como tratamiento terciario.	[109, 110]
Fotocatálisis Oxidación heterogénea en presencia de un catalizador, normalmente óxido de titanio (TiO ₂)	Uso de luz solar Poco uso de productos químicos. Eliminación de compuestos orgánicos como inorgánicos. Sin subproductos contaminantes	Se requiere materiales semiconductores más eficientes Alto costo operativo	[111-113]
Foto-Fenton Oxidación homogénea mediante fotorreacción en presencia de hierro (Fe ²⁺) ferroso	Disponibilidad y bajo costo del Hierro. Alto porcentaje de remoción de contaminante Sin subproductos químicos	Mejor rendimiento en condiciones ácidas. Requiere H ₂ O ₂ .	[114, 115]

Se han realizado investigaciones sobre POxAs para el tratamiento de efluentes coloreados, principalmente con moléculas modelos de colorantes tipo azoicos, tal como se indica en la [Tabla 1.12](#).

Tabla 1.12. Aplicación de POxAs en efluentes coloreados.

Tipo de POxAs	Contaminante	Condiciones de operación	Remoción de color	Ref.
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	Azul directo 71 (100 mg/L)	pH: 3.0 T: 20 - 60°C H ₂ O ₂ : 132 mg/L	94 %	[92, 116]
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	Naranja ácido 24 (3 mL/L)	pH: 3.0 H ₂ O ₂ : 0.75 mg/L Tiempo reacción: 40 min	95 %	[92, 117]
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV	Carmoisina (20 mg/L)	pH: 3.5 H ₂ O ₂ : 0.3 mM Fe ²⁺ : 0.0125 mM Tiempo reacción: 12 min	95 %	[118, 119]
Oxidación electroquímica	Índigo Carmín, Rojo Alizarina S y Naranja de metilo	Ánodo de PbO ₂ /Ti y diseños Box-Behnken	88.4 %	[92, 120]
O ₃ /UV	Rojo reactivo 2	MnO ₂ : 3000 mg/L Tiempo reacción: 120 min	> 90 %	[118, 121]
O ₃ /UV	Amarillo ácido 19 (20 mg/L)	pH: 7.5 T: 40°C O ₃ : 400 mg/L	96.4%	[92, 122]
O ₃ /H ₂ O ₂	Rojo Congo (300 mg/L)	pH: 8.5 H ₂ O ₂ : 7.5 Mm O ₃ : 2700 mg/L H ₂ O ₂ / O ₃ : 0.3 Tiempo reacción: 6 min	> 90 %	[118, 123]
Fotocatálisis	Remazol Rojo 133 (100 mg/L)	pH: 3 TiO ₂ : 3000 mg/L Tiempo reacción: 120 min	97.9 %	[124]

Los POxAs pueden ser usados como pretratamiento antes de un proceso biológico o como postratamiento para degradar los contaminantes recalcitrantes antes de la descarga a los cuerpos receptores [35].

1.4.1. Sistema de peróxido de hidrógeno activado con bicarbonato

El uso del bicarbonato en POxAs para el tratamiento de aguas es una tecnología emergente conocida como sistema BAP (por sus siglas en inglés, *Bicarbonate Activated Peroxide*) [28]. Este sistema ha demostrado ser muy eficiente para la oxidación de contaminantes, debido a la formación de diferentes especies reactivas de oxígeno, entre ellas el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), el ion peroximonocarbonato (HCO_4^-), el radical perhidroxilo ($\text{O}_2^{\bullet-}$) y el anión radical carbonato ($\text{CO}_3^{\bullet-}$) [29-31]. Esta tecnología resulta atractiva, dado que el NaHCO_3 es una sustancia de bajo costo, no tóxica, con alta solubilidad y capacidad buffer a pH 8-9, que puede activar el H_2O_2 en los procesos de oxidación [32, 33].

El proceso Fenton ha sido uno de los POxAs más estudiados y requiere sales de hierro para la activación del H_2O_2 y un estricto control del pH del agua a tratar. En el rango de pH de 2-4 se pueden alcanzar altas eficiencias en el tratamiento [125], pero a valores más altos, por ejemplo para un pH > 4, se genera Fe^{3+} particulado, dando paso a la generación de lodos que conllevan a un tratamiento posterior [126, 127]. El estricto control de pH es el mayor inconveniente del proceso Fenton, dado que las aguas residuales industriales son generalmente de naturaleza alcalina. Como alternativa al uso de Fe^{2+} , se ha empleado otros iones metálicos como Cu^{2+} , Mn^{2+} y Co^{2+} , que pueden activar el H_2O_2 [128], siendo la fase activa Co^{2+} la que ha mostrado mejores resultados en la oxidación a rangos de pH neutro o ligeramente básico [35, 129-131].

La adición de Co^{2+} en trazas al sistema BAP mejora la tasa de degradación de los contaminantes [131-133], especialmente de los colorantes [30, 128]. Una desventaja del uso de iones de cobalto en el sistema BAP es la generación de contaminación adicional. Aunque el cobalto es un elemento esencial para el crecimiento de muchas especies de algas marinas, en altas concentraciones es tóxico para los seres humanos, las plantas y los organismos acuáticos [134]. Para evitar la contaminación por iones de cobalto en el sistema BAP, este metal se ha soportado sobre hidróxidos dobles laminares (Co-Mg/Al LDH) [135], diatomita [132], carbón activado granular (CoxOy-N/GAC) [31] y arcilla pilarizada [136]. La bentonita pilarizada con aluminio (Al-PILC) e impregnada con cobalto, ha demostrado ser muy estable bajo condiciones básicas, propias del sistema BAP [136]. En las Tabla 1.13 y 1.14 se mencionan algunas investigaciones del sistema cobalto-bicarbonato-peróxido en medio homogéneo y heterogéneo para el tratamiento de colorantes.

Tabla 1.13. Investigaciones del sistema $\text{Co}^{2+}/\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{O}_2$ en la degradación de colorantes en medio homogéneo.

Contaminante	Condiciones de operación	Remoción (%)	Ref.
Rojo reactivo brillante X-3B (0.34 Mm)	pH: 7.5 – 10 T: 25°C HCO_3^- : 5 - 20mM H_2O_2 : 5 - 100 mM Co^{2+} : 5 μM	Color: 85 Miner.: 23	[29]
Naranja ácido 2 (0.25 Mm)	pH: 8.16 T: 18°C HCO_3^- : 2.5 mM H_2O_2 : 4.0 mM Co^{2+} : 5 μM	Color: 100	[137]
Azul de metileno (0.134 Mm)	pH: 8.2 T: 25°C HCO_3^- : 10 mM H_2O_2 : 20 mM Co^{2+} : 20 μM	Color: 100 Miner.:17	[138]
Rojo Ponceau (20 mg/L)	pH: 8.3 T: 25°C HCO_3^- : 4.7 mM H_2O_2 : 7.9 mM Co^{2+} : 11 μM	Color: 96.3 Miner.:13.9	[139]

Tabla 1.14. Investigaciones del sistema $\text{Co}/\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{O}_2$ para la degradación de colorantes en medio heterogéneo.

Contaminante	Condiciones de operación	Remoción (%)	Ref.
Azul de metileno (50 mg/L)	pH: 8.2 T: 25°C HCO_3^- : 25 mM H_2O_2 : 60 mM Co-diatomita (1.58% Co): 0.01g	Color: 98	[132]
Naranja ácido 2 (50 mg/L)	pH: 6.0 T: 25°C HCO_3^- : 1.2mM H_2O_2 : 3 mM S- CoFe_2O_4 : 0.1g/L	Color: 99	[33]
Naranja ácido 7 (50 mg/L)	pH: 8.6 T: 25°C HCO_3^- : 5 mM H_2O_2 : 10 Mm $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-N/GAC}$: 1g/L	Color: 94.4	[31]
Naranja de metileno (50 mg/L)	pH: 8.3. – 8-5 T: 30°C HCO_3^- : 25 mM H_2O_2 : 50 mM Co-LDH: 0.03 g	Color: 99	[135]

La baja biodegradabilidad de las aguas que contienen colorantes, no permite un tratamiento biológico directo y los tratamientos químicos resultan costosos y no logran la mineralización total [34]. Dependiendo de las características fisicoquímicas del agua a tratar, los POxAs se pueden emplear como pretratamiento (tratamiento primario) o postratamiento (tratamiento terciario) [24, 35].

1.5. Sistemas de tratamiento biológicos

Los sistemas de tratamiento biológicos son una alternativa ambientalmente amigable para la remoción de constituyentes orgánicos biodegradables y fracciones inorgánicas de las aguas residuales, antes de la descarga a un cuerpo receptor [24, 140-142]. Debido a la acción de una población diversa de microorganismos, los contaminantes se convierten en biomasa nueva y subproductos o intermediarios no tóxicos, que pueden ser separados del agua tratada por sedimentación u otros medios físicos, logrando una estabilización y/o degradación de sustancias orgánicas [143-146]. Estos sistemas se caracterizan por un bajo costo de aplicación y operación, adicional a una elevada remoción de materia orgánica expresada como DQO o COT, sin embargo, los procesos se realizan a bajas velocidades, lo que incrementa los tiempos de tratamiento [21, 147]. Existen dos tipos de respiración en un tratamiento biológico: la respiración aerobia (presencia de oxígeno) y la respiración anaerobia en la que se utiliza un compuesto inorgánico diferente al oxígeno, como nitrato o sulfato, y la fermentación, si se trata de un compuesto orgánico.

Los tratamientos aerobios transforman la materia orgánica a biomasa y CO₂, siendo los sistemas de lodos activados y los que emplean hongos como *Phanerochaete chrysosporium* y *Pleurotus sajorcaju* [36, 97] adecuados para el tratamiento de aguas residuales con DQO por debajo de 1000 mg/L [147, 148]. Los tratamientos anaerobios degradan la materia orgánica a metano, CO₂ y H₂O a través de hidrólisis, acidogénesis y metanogénesis en ausencia de oxígeno [147, 148] y son apropiados para tratar efluentes con DQO hasta de 4000 mg/L [147, 148]. En la Tabla 1.15 se mencionan algunas aplicaciones de tratamiento biológicos para la remoción de colorantes.

Un sistema de lodos activados es un método de tratamiento de aguas residuales basado en el uso de microorganismos (principalmente bacterias heterótrofas facultativas) que tienen la capacidad de adaptarse a cambios en su medio, particularmente a cambios de temperatura, pH, exposición a sustancias tóxicas y moléculas orgánicas, y a cambios en la disponibilidad de sustrato; convirtiendo la materia orgánica disuelta en productos simples como nuevas bacterias, dióxido de carbono y agua [149-153]. Los principales parámetros operacionales del proceso de lodos activos son el índice volumétrico de lodos (IVL), la concentración de oxígeno disuelto y la carga de materia orgánica. Valores del IVL inferiores a 100 mL/L se consideran satisfactorios en el proceso de lodos activos [154], en tanto que la concentración de oxígeno disuelto debe ser en el intervalo de 1.0 – 3.0 mg/l con un nivel de oxígeno disuelto de aproximadamente 2,0 mg/l en condiciones promedio,

puesto que si esta es baja, la velocidad de consumo de contaminantes también lo será [153]. La concentración de carga orgánica, se puede expresar como la cantidad de DQO que ingresa o está en el sistema por unidad de tiempo, ya sea como nutrientes o la que aporta la muestra con el contaminante [154].

Tabla 1.15. Aplicaciones de tratamiento biológicos para la remoción de colorantes. Adaptado de Holkar et al. [155].

Contaminante	Microorganismo	Condiciones de operación	Remoción (%)	Ref.
Azul reactivo 13 (100 mg/L)	Bacteria anaerobia <i>Proteus mirabilis</i> LAG	pH: 7.0 T: 35°C Tiempo: 5 h	Color: 84	[156]
Azul reactivo 19 (100 mg/L)	Bacteria anaerobia <i>Enterobacter sp. F NCIM 5545</i>	pH: 7.0 T: 37°C Tiempo: 24 h	Color: 90	[157]
Rojo azo 3BN (100 mg/L)	Bacteria aerobia <i>Bacillus cereus B. megaterium</i>	pH: 6.0 - 7.2 Tiempo: 144 h	Color: 93.64	[158]
Bezaktiv azul S- GLD 150 (15mg/L)	Consorcio microbiano aerobio	pH: 7.0 T: 30°C Tiempo: 24 h	Color: 88 - 97 DQO: 95 - 98	[159]
Verde de malaquita (100 mg/L)	Hongo <i>Penicillium simplicissimum</i>	Tiempo: 14 días	Color: 54%	[160]
Cristal violeta (100 mg/L)	Hongo <i>Coriopsis sp. (1c3)</i>	Tiempo: 7 días	Color: 94%	[161]
Naranja ácido 2 (30 - 90 mg/L)	Alga <i>Stoechospermum marginatum</i>	pH: 2.0 -10-0 Tiempo: 5 – 60 min Dosis biomasa: 0.2–2.2 g/L	Color: 90%	[162]
Rojo ácido 27	Alga <i>Shewanella</i>	Biodegradación en presencia de NaCl	Color: 90%	[163]

La aireación se realiza por difusión de aire para mantener el mezclado turbulento del lodo en suspensión y el contacto de los flóculos con el sustrato. La difusión de aire facilita la transferencia de masa del oxígeno hacia los flóculos biológicos y la transferencia de dióxido de carbono (CO₂) [145, 164]. Los indicadores más comunes para determinar el grado de contaminación orgánica de un efluente son: la demanda biológica de oxígeno (DBO₅) y la demanda química de oxígeno (DQO). La DBO₅ mide la cantidad de oxígeno disuelto utilizado por los microorganismos para la oxidación de materia orgánica biodegradable en 5 días. La DQO es un indicador de la carga total de oxígeno necesaria para oxidar la materia orgánica biodegradable y no biodegradable [145]. Una relación DBO₅/DQO dentro del rango de 0.5 - 0.8 indica que el agua puede ser tratable biológicamente, dado que predomina la materia orgánica biodegradable [165, 166].

La calidad del lodo activado durante la fase de aireación está directamente relacionada con un olor particular, similar al de “tierra húmeda” y mohosa [149, 152]. El período de adaptación del

lodo activado es el intervalo de tiempo entre la exposición inicial a la fatiga y la adaptación de la colonia. Durante este período se presenta una selección y multiplicación de microorganismos especializados capaces de beneficiarse de la fatiga, los cuales crecen selectivamente y llegan a constituir la mayor proporción de la biomasa total. Este mecanismo se conoce como enriquecimiento selectivo [153]. Los primeros días se produce escasa o nula biotransformación y en el transcurso del tiempo, las colonias son capaces de transformar más rápidamente el sustrato y se vuelven más robustas ante posteriores exposiciones. La adaptación por enriquecimiento selectivo requiere de pocos días a varios meses [145]. En comunidades microbianas aerobias, los periodos de adaptación tienen un rango típico de horas a días [167]. La adaptación de lodos mejora la tasa de degradación de compuestos orgánicos recalcitrantes [168] y la adaptación a un compuesto químico puede inducir la habilidad de metabolizar muchos más compuestos que tengan una estructura similar [153].

1.6. Acople de POxAs/sistemas biológicos

El empleo de tratamientos combinados es una opción para superar las desventajas de los procesos individuales [5]. El acople o combinación de procesos es uno de los métodos más efectivos para el tratamiento de aguas con compuestos orgánicos tóxicos y recalcitrantes, dado que mejora el índice de biodegradabilidad [6, 7]. La aplicabilidad de combinación de procesos de oxidación avanzados y sistemas biológicos para el tratamiento de aguas, depende de la calidad del agua a tratar, la eficiencia de cada proceso, los costos operativos y los objetivos deseados [1, 24]. Los tratamientos biológicos posteriores a un POxA presentan ventajas como, protección a los microorganismos de compuestos tóxicos o inhibitorios, incremento del grado mineralización de los contaminantes y reducción de los costos totales de tratamiento [8, 9]. Los procesos combinados pueden reducir la generación de lodos [169], hasta favorecer el escalado de procesos a nivel industrial [36]. La combinación de POxAs y sistemas biológicos se ha empleado en el tratamiento de varios tipos de aguas residuales, como se menciona en la Tabla 1.16 [24].

Tabla 1.16. Tipos de aguas residuales en las que se ha combinado POAs/Sistemas biológicos.

Tipo de agua residual	Referencia
Aguas residuales que contienen compuestos recalcitrantes	[24, 25, 147, 170]
Aguas residuales con una fracción biodegradable que requieren un tratamiento terciario, formadas por cierta cantidad de compuestos orgánicos biodegradables y pequeñas concentraciones de compuestos recalcitrantes	[24, 147, 171, 172]
Aguas residuales con compuestos inhibitorios, que pueden ser tóxicos para una fracción de la biomasa	[24, 147, 173, 174]
Aguas residuales con metabolitos específicos que no se degradan de manera efectiva y se acumulan en el medio inhibiendo el crecimiento de los microorganismos	[24, 147, 173]

El índice de biodegradabilidad se define como la relación DBO_5/DQO y los intervalos de análisis son los siguientes [165]:

$DBO_5/DQO > 0.5$ fácilmente biodegradable

$DBO_5/DQO 0.4 - 0.5$ medianamente biodegradable

$DBO_5/DQO 0.2 - 0.4$ lentamente biodegradable

$DBO_5/DQO < 0.2$ no biodegradable

Las aguas residuales de la industria textil que contienen el colorante negro ácido 194 tienen baja biodegradabilidad, por lo cual es necesario inicialmente aplicar un POxA donde se generen especies oxidativas que degraden los contaminantes en sustancias menos complejas [175]. Sin embargo, la mineralización total a través de estos procesos puede resultar costosa y una alternativa como punto de equilibrio es realizar un tratamiento biológico posterior a la oxidación [176]. La Figura 1 describe el esquema para evaluar la aplicabilidad del acople POxA/biológico, dependiendo de la caracterización inicial del agua a tratar (DQO , DBO_5 , COT , iones), el análisis de toxicidad y el índice de biodegradabilidad [24].

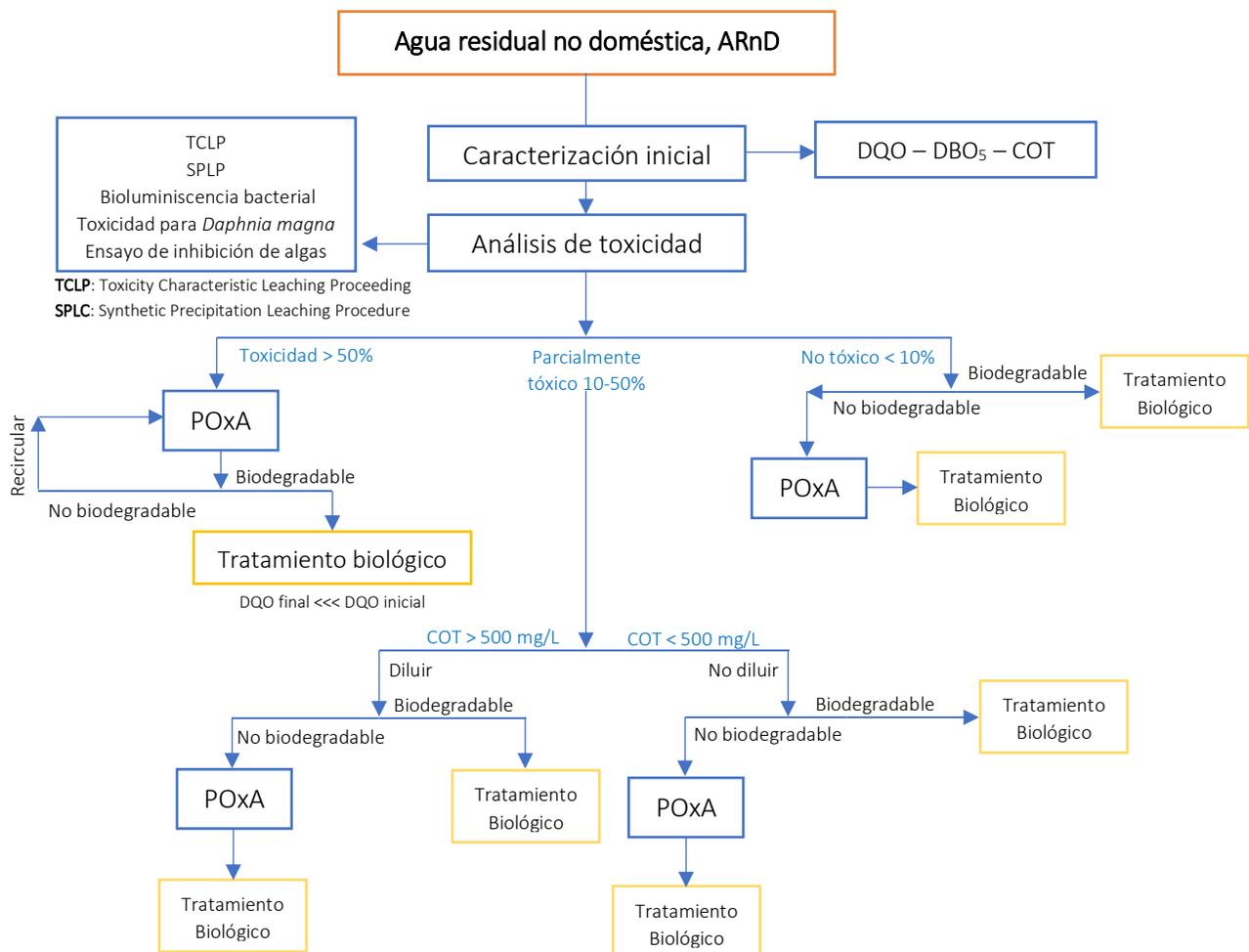


Figura 1.1. Esquema de tratamiento combinado POxA/Biológico. Adaptado de Oller et al. [24].

1.6.1. Tendencias de investigación en tratamiento de aguas residuales mediante procesos combinados POxAs/sistema biológico.

Los tratamientos de aguas residuales presentan ciertas limitaciones, ya sean económicas o porque determinados compuestos o sus intermediarios de reacción resultan recalcitrantes y/o tóxicos para el proceso. La combinación de sistemas de tratamiento mejora la eficiencia en las remociones de color, DQO y COT, disminuye los tiempos de operación y los costos de tratamiento [36, 147, 169]. Los procesos combinados pueden reducir la generación de lodos [169] y favorecer el escalado de procesos a nivel industrial [36]. Las investigaciones que involucran el uso de POxAs combinados con sistemas biológicos para el tratamiento de aguas ha tenido un auge en la última década [1, 177] y estos sistemas presentan ventajas como protección a los microorganismos de compuestos tóxicos o inhibitorios, incremento del grado mineralización de los contaminantes y reducción de los costos totales de tratamiento [8, 9].

El acople Fenton/biológico es uno de los más efectivos para el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos recalcitrantes, dado que el sistema Fenton mejora el índice de biodegradabilidad [6, 7]. En la [Tabla 1.17](#) se listan las principales investigaciones de sobre acople de POxAs con tratamientos biológicos en diferentes sectores industriales.

[Tabla 1.17](#). Investigaciones de tratamientos acoplados POxAs/Biológicos [24, 177].

Acople	Contaminante	Condiciones de operación	Remoción (%)	Ref.
Coag./Floc/biológico	Colorante 600 mg/L	Tiempo retención hidráulica: 5 h	Color: 100	[178]
O ₃ /biológico	Rojo brillante X-3B 600 mg/L	pH: 11.0 T: 20 - 25°C O ₃ : 34.08 mg/L Tiempo: 120 min	Color: 97 DQO: 90 DBO ₅ /DQO: 0.406	[179]
Fotocatalítico solar/ biológico	α-metilfenilglicina 500 mg/L, precursor farmacéutico	Ensayo Zahn-Wellens 28 días	DQO: 95	[180]
Fenton/cultivo bacteriano mixto	Hidrocarburos aromáticos policíclicos 100 mg/L	pH: 4.0 H ₂ O ₂ : 0.5 mM Fe ²⁺ : 10 mM Tiempo: 48 h Ensayo Zahn-Wellens	Remoción de hidrocarburos aromáticos policíclicos 80-85	[181]
Fenton/lodos activados	Sulfóxido de dimetilo 800 mg/L	H ₂ O ₂ : 1000 ppm Fe ²⁺ : 1000 ppm Tiempo Fenton: 24 h Biológico: 24 h	DBO ₅ /DQO: 0.87 DQO: 90	[182]
Oxidación electroquímica/reactor biológico de lecho fijo	5-amino-6-metil-2- bencimidazolona	Electrólisis: 3 h Biológico: 45 min	100	[183]
H ₂ O ₂ /hv, TiO ₂ /H ₂ O ₂ /hv, Fe ³⁺ / H ₂ O ₂ y	agua contaminada con 5-amino-6-	H ₂ O ₂ : 25 mM/L Fe ³⁺ : 1 mM/L	Color: 100 DQO: 83	[184]

Fe ³⁺ / H ₂ O ₂ /hv - Reactor biológico de lecho fijo	metil-2-bencimidazolona 0.91 Mm/L	Tiempo reacción Oxidación: 200 min	
O ₃ /reactor biológico secuencial	ARnD industria papelera	pH: 7.0 - 12.0 O ₃ : 1224 mg/L Ozonización: 1 h Biológico con algas	DBO ₅ /DQO aumentó de 0.16 a 0.32 Contamiminate: 87 [185]
Fotoelectro Fenton/ biológico anaerobio	Nafcilina	pH: 2.5 Fe ²⁺ : 1 mg/L 2 mA/cm ² Na ₂ SO ₄ : 0.05 M Electrolisis: 24 h	DQO: 91 [186]
O ₃ /reactor de biopelícula	Naranja reactivo 16	O ₃ : 25 - 100 mg/L Ozonización: 5 min tiempo de retención hidráulica: 6 h	Color: 97 COT: 48 DQO: 93 [187]
ElectroFenton/consorcio bacteriano (<i>Lactobacillus sp.</i> , <i>Mycobacterium sp.</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> , y <i>Corynbacterium sp.</i> como las cepas bacterianas predominantes)	Agua residual textil	pH: 3.0 Fe ²⁺ : 5 mg/L Electrolisis: 60 min Fitotoxicidad con <i>Vigna radiata</i>	Color: 85.9 DQO: 86.4 COT: 55.9 [188]
Fenton/biológico aerobio	Agua residual con surfactante sulfonato de alquilbenceno lineal	pH:8.0 H ₂ O ₂ : 120 mg/L Fe ²⁺ : 600 mg/L Tiempo reacción Fenton: 40 min Tiempo retención hidráulica: 5 h	DQO: 94 Contaminante: 99 [189]

1.7. Prueba de Zahn-Wellens

El Programa de Evaluación de Productos Químicos de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico – OCDE, ha establecido tres niveles sucesivos de ensayos para la determinación de la biodegradabilidad de una sustancia: las pruebas de biodegradabilidad inmediata, de biodegradabilidad intrínseca y de simulación [190]. En las pruebas de biodegradabilidad inmediata la sustancia de estudio (única fuente de carbono) se somete a incubación aerobia con una cantidad reducida de biomasa (población microbiana natural) en un medio mineral, a pH neutro y temperatura entre 20 y 25 °C. El nivel límite de biodegradabilidad exigido en esta prueba es la disminución del 70% de la demanda química de oxígeno o del 60% de la demanda teórica de oxígeno o de la producción teórica de CO₂.

La prueba original de Zahn-Wellens [166] se adoptó en 1981 como directriz 302 B de la OCDE para determinar la biodegradabilidad intrínseca o inherente. Posteriormente, Suiza y Alemania propusieron modificar esta directriz fusionándola con elementos contenidos en una prueba desarrollada por los “Laboratorios Federales Suizos de Ciencia y Tecnología de Materiales – EMPA (acrónimo de *Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt*) [191]. La versión fusionada

de la prueba modificó el medio mineral utilizado, el cual es igual al utilizado en las pruebas DOC Die-Away, CO₂ Evolution, Manometric Respirometry y Modified OECD Screening de la Directriz 301 (adoptada en 1992) [192].

El ensayo de Zahn-Wellens estudia la biodegradabilidad de sustancias orgánicas no volátiles solubles en agua [193, 194], presentes en una concentración elevada (50 – 400 mg/L DQO). La muestra a estudiar se mezcla con cantidades específicas de nutrientes, minerales e inóculo (lodo activado), y éste último debe recolectarse fresco de una planta de tratamiento cuyo efluente tenga una DBO₅ menor a 25 mg/L [192]. El seguimiento de la concentración de materia orgánica se realiza a intervalos regulares de tiempo, con mediciones de pH, temperatura y DQO [194, 195]. Una sustancia se considera biodegradable si la remoción neta de DQO al cabo de 28 días alcanza o supera el 70% [24, 140, 196]. La curva de biodegradación se obtiene al graficar el porcentaje de biodegradabilidad en función del tiempo. Este ensayo se ha utilizado para evaluar la biodegradabilidad de aguas contaminadas con pesticidas, herbicidas, colorantes textiles y fármacos, entre otros, antes y después de ser sometidas a pretratamientos de oxidación [24, 197-201]. En la Tabla 1.18 se presenta un resumen de algunas investigaciones que han empleado este ensayo.

Tabla 1.18. Investigaciones que han empleado el ensayo de Zahn Wellens/EMPA – OECD 302B para evaluar la biodegradabilidad.

Sustancia a tratar	Condiciones ensayo	Variabes de seguimiento	Remoción (%)	Ref.
Herbicidas: ácido fluazifop, glifosato, diuron, ametrina, terbutrina	4 reactores de 2.5 L con medio mineral de nutrientes + plaguicida en una concentración equivalente a una DQO de 200 mg O ₂ /L. Lodos activados en una relación de 600 mg/L de sólidos suspendidos volátiles (SSV), para una relación lodo/sustrato de 3:1. Sustancia de referencia: etilenglicol	Control de pH, temperatura y medición de DQO, recolectando muestras cada 2 días los primeros 4 días y posteriormente cada 4 días.	Ácido fluazifop: 37.4 Glifosato: 22.7 Diuron: 20.6 Ametrina: 47.9 Terbutrina: 33.7	[202]
Diclofenaco (200 mg/L) posterior de un tratamiento de ozonización	Ozonización: 1 h O ₃ : 0.22 g/L	Control de pH, temperatura y medición de DBO ₅ y DQO a los 5 min, 30 min y 1 h de tratamiento	99	[165]
OSCK, producto comercial para el control de derrames de hidrocarburos, formado por una	Concentración inicial de DQO de 1000 – 1300 mg/L + nutrientes + inóculo (lodos). Sustancia de referencia: etilenglicol	Control de pH, temperatura y medición de DQO a los 7, 14, 21 y 28 días	DQO: 94.5.	[195]

mezcla de alcoholes grasos etoxilados				
Agua residual textil después de electrocoagulación	3 reactores de 1.5 L que contenían la muestra prueba + nutrientes + inóculo (lodos). Tiempo electrólisis: 15 min	Control de pH, temperatura y medición de DQO desde el día 1 al día 28	DQO: 70	[12]
Aguas residuales de fundición de aluminio	Glucosa como sustancia de control con una demanda teórica de oxígeno de 1200 mg/L	Control de pH, temperatura y medición de DQO los días 1, 2, 3, 5, 7, 9, 11, 14, 19, 21 y 28	DQO: 65.7	[194]
Agua residual textil fototratada	Lodos + nutrientes + muestra resultante del tratamiento. Glucosa como sustancia de control	Control de pH, temperatura y medición de carbono orgánico disuelto COD (no hay información de los días de medición)	COD: 30	[203]
Agua residual farmacéutica (ácido nalidíxico) luego de foto-Fenton combinado con tratamiento biológico	Reactores de 0.25 L con: Lodos + nutrientes + muestra resultante del tratamiento. Glucosa como sustancia de control	Control de pH, temperatura y medición de DQO durante 28 días	DQO: > 95	[193]
Agua residual textil luego de un proceso foto-Fenton	Lodos + nutrientes + muestra resultante del tratamiento. Glucosa como sustancia de control	Control de pH, temperatura y medición de carbono orgánico disuelto (no hay información de los días de medición)	73	[85]
Ciclofosfamida (CP), sustancia presente en las aguas residuales hospitalarias por excreción de pacientes tratados con agentes antineoplásicos	Lodos + nutrientes + muestra a tratar (7 a 143 ng/L). Sustancia de control etilenglicol	Control de pH, temperatura y medición de carbono orgánico disuelto (no hay información de los días de medición)	No hubo eliminación de carbono orgánico disuelto en el transcurso de 28 días	[204]

1.8. Ensayo de toxicidad aguda con semillas *Lactuca sativa* L.

La toxicología ambiental evalúa los efectos dañinos de las sustancias químicas y/o agentes tóxicos que están presentes en el aire, agua, suelo, alimentos u otros factores ambientales a los cuales están expuestos el hombre, animales domésticos, peces, vida silvestre y otros elementos de la biota [205]. Por lo anterior, los bioensayos de toxicidad complementan los análisis fisicoquímicos convencionales.

Las pruebas de fitotoxicidad han demostrado que las plantas son buenos bioindicadores para el monitoreo ambiental, debido a que son pruebas simples, económicas, no requieren de un gran equipamiento y son sensibles a distintas sustancias tóxicas por un tiempo determinado en condiciones controladas y estandarizadas de laboratorio [205-207]. Diferentes especies de plantas superiores se han empleado como modelo para las pruebas de fitotoxicidad, dentro de las metodologías estandarizadas para establecer condiciones controladas, las semillas de *Lactuca sativa* han sido recomendadas por diferentes organismos de protección ambiental como USEPA (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos) y la FDA (Administración de Drogas y Alimentos de Estados Unidos) para la evaluación ecotoxicológica de muestras ambientales y compuestos puros, además de la evaluación del efecto fitotóxico de plaguicidas [208-211]. Igualmente, tiene la ventaja sobre otros ensayos, dado que permite analizar cuantitativamente varias variables de respuesta como la germinación de semillas y la elongación de la raíz y tallo [205, 211-215].

Todas las variedades de lechuga doméstica pertenecen a la especie *Lactuca sativa* L. La semilla botánicamente es un fruto, su ovario es unicelular y su único óvulo madura en forma de semilla [43]. El bioensayo de toxicidad con semillas de lechuga *Lactuca sativa* es una prueba estática de toxicidad aguda (120 h de exposición) en el que se pueden evaluar los efectos fitotóxicos de compuestos puros o de mezclas complejas en el proceso de germinación de las semillas. Como puntos iniciales para la evaluación de los efectos fitotóxicos, se determina la germinación relativa y la inhibición en la elongación de la raíz (radícula) y tallo (Hipocótilo) (Figura 2) [43]. A diferencia de otras pruebas en las que se consideran algas o plantas acuáticas sumergidas como organismo de diagnóstico, el bioensayo con semillas permite evaluar la fitotoxicidad de muestras coloreadas o con elevada turbiedad de manera directa y sin necesidad de filtración previa, reduciéndose así las interferencias debidas al pretratamiento y simplificando el procedimiento de prueba [43, 216-218]. En la Tabla 1.19 se describen algunas investigaciones que ha realizado pruebas de toxicidad con semillas de *Lactuca sativa* L.

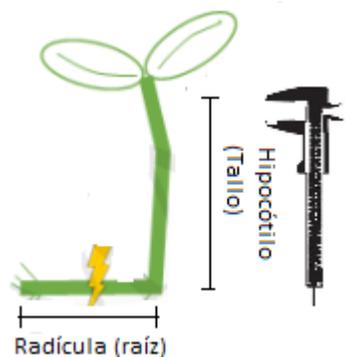


Figura 1.2. Morfología de la semilla y plántula de lechuga *Lactuca sativa* L. Tomado de Chan-KeB et al. [219].

Tabla 1.19. Ensayos de toxicidad usando lechuga *Lactuca sativa* L.

Investigación	Ref.
Evaluación de la toxicidad de aguas residuales con presencia de Cd(II), Cu(II), Cr(VI), Hg(II) con <i>Lactuca sativa</i> L.	[220]
Evaluación de la toxicidad de agua con presencia de metolacoloro y cadmio en <i>Lactuca sativa</i> L.	[221]
Evaluación de la toxicidad de las aguas residuales: parámetros de ensayo de germinación y elongación en <i>Lactuca sativa</i> L.	[218]
Comprobación de la toxicidad de aguas residuales con presencia de metales, fenoles mediante el alargamiento de raíces en <i>Lactuca sativa</i> L.	[205]
Evaluación de la toxicidad usando <i>Lactuca sativa</i> L. en agua residual textil luego de coagulación/floculación seguido de un proceso de oxidación electroquímica.	[222]

1.9. Referencias

- [1]. Zaruma, P., Proal, J., Hernández, I. C., Salas, H. I. Los colorantes textiles industriales y tratamientos óptimos de sus efluentes de agua residual: Una breve revisión. *Rev. Fac. Cienc. Quim.*, (2018). (19), pg. 38-47.
- [2]. Chakroun, S., Mechti, W., Herchi, M., Gaied, M. E. Characterization of ain M'Dheker clay deposits for sunflower oil and acid black 194 dye clarification. *Arab. J. Geosci.*, (2018). Vol. 11(3), pg. 1-14.
- [3]. Organización de las Naciones Unidas (ONU) *Informe de los Objetivos de Desarrollo Sostenible*. (2020). New York, USA, Naciones Unidas.
- [4]. Uddin, Z., Ahmad, F., Ullan, T., Nawab, Y., Ahmad, S., Azam, F., Rasheed, A., Zafar, M. S. Recent trends in water purification using electrospun nanofibrous membranes. *J. Environ. Sci. Technol.*, (2022). Vol. 19(9), pg. 9149-9176
- [5]. GilPavas, E. *Procesos avanzados de oxidación para la degradación de índigo y materia orgánica de aguas residuales de una industria textil* (2020). Tesis de Doctorado Ingeniería-Ingeniería Química Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Nacional de Colombia sede Manizales: Manizales, Colombia. pg. 323.
- [6]. Chávez, S. H. *Aplicación de procesos electroquímicos de oxidación avanzada acoplados para el tratamiento de aguas residuales de curtiduría*, In: *XXVI Verano de la Ciencia*. (2021). Universidad de Guanajuato, México.
- [7]. Blanco, J., Torrades, F., De la Varga, M., García-Montaña, J. Fenton and biological-Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse. *Desalination*, (2012). Vol. 286, pg. 394-399.
- [8]. Pulgarin, C., Invernizzi, M., Parra, S., Sarria, V., Polania, R., Péringer, P. Strategy for the coupling of photochemical and biological flow reactors useful in mineralization of biorecalcitrant industrial pollutants. *Catal. Today*, (1999). Vol. 54(2-3), pg. 341-352.
- [9]. Lei, Y., Shen, Z., Huang, R., Wang, W. Treatment of landfill leachate by combined aged-refuse bioreactor and electro-oxidation. *Water Res.*, (2007). Vol. 41(11), pg. 2417-2426.
- [10]. Clemente, A., Chica Arrieta, E., Peñuela Mesa, G., Água Procesos de tratamiento de aguas residuales para la eliminación de contaminantes orgánicos emergentes. *Rev. Ambient. Água* (2013). Vol. 8, pg. 93-103.
- [11]. Pereira, L., Alves, M. *Chapter 4. Dyes-Environmental Impact and Remediation*, In: *Environmental Protection Strategies for Sustainable Development*. (2012). Dordrecht, S. (Ed.): Freiburg, DEU. pg. 111-162.
- [12]. Manenti, D., Módenes, A., Soares, P., Boaventura, R., Palácio, S., Borba, F., Espinoza-Quiñones, F., Bergamasco, R., Vilar, V. Biodegradability and toxicity assessment of a real textile wastewater

- effluent treated by an optimized electrocoagulation process. *Environ. Technol.*, (2015). Vol. 36(4), pg. 496-506.
- [13]. Figueroa, S., Vazquez, L., Alvarez-Gallegos, A. Decolorizing textile wastewater with Fenton's reagent electrogenerated with a solar photovoltaic cell. *Water Res.*, (2009). Vol. 43(2), pg. 283-294.
- [14]. O'Neill, C., Hawkes, F. R., Hawkes, D. L., Lourenço, N. D., Pinheiro, H. M., Delée, W. Colour in textile effluents—sources, measurement, discharge consents and simulation: A review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, (1999). Vol. 74(11), pg. 1009-1018.
- [15]. Chakraborty, R., Ahmad, F. Economical use of water in cotton knit dyeing industries of Bangladesh. *J. Clean. Prod.*, (2022). Vol. 340, pg. 130825.
- [16]. Gupta, V. K. Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review. *J. Environ. Manage.*, (2009). Vol. 90(8), pg. 2313-2342.
- [17]. Hossain, L., Sarker, S. K., Khan, M. S. Evaluation of present and future wastewater impacts of textile dyeing industries in Bangladesh. *J. Environ. Dev.*, (2018). Vol. 26, pg. 23-33.
- [18]. Manu, B., Chaudhari, S. Decolorization of indigo and azo dyes in semicontinuous reactors with long hydraulic retention time. *Process. Biochem.*, (2003). Vol. 38(8), pg. 1213-1221.
- [19]. Kornaros, M., Lyberatos, G. Biological treatment of wastewaters from a dye manufacturing company using a trickling filter. *J. Hazard. Mater.*, (2006). Vol. 136(1), pg. 95-102.
- [20]. Vijayaraghavan, J., Basha, S. J., Jegan, J. A review on efficacious methods to decolorize reactive azo dye. *J. Urban Environ. Eng.*, (2013). Vol. 7(1), pg. 30-47.
- [21]. Senthil, B., Senthil, P. Sustainable approach on the biodegradation of azo dyes: A short review. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, (2022). Vol. 33(100578), pg. 6.
- [22]. Shiva-Shankar, Y., Ankur, K., Bhushan, P., Mohan, D. *Utilization of water treatment plant (WTP) sludge for pretreatment of dye wastewater using coagulation/flocculation*, In: *Advances in Waste Management*, Kalamdhad, A. S., Singh, J., Dhamodharan, K., Editors. (2019). Springer Singapore, SGP. pg. 107-121.
- [23]. Anjaneyulu, Y., Sreedhara Chary, N., Samuel Suman Raj, D. Decolourization of industrial effluents—available methods and emerging technologies—a review. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, (2005). Vol. 4, pg. 245-273.
- [24]. Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, J. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review. *Sci. Total Environ.*, (2011). Vol. 409(20), pg. 4141-4166.
- [25]. Kiwi, J., Pulgarin, C., Peringer, P., Grätzel, M. Beneficial effects of homogeneous photo-Fenton pretreatment upon the biodegradation of anthraquinone sulfonate in waste water treatment. *Appl. Catal. B Env.*, (1993). Vol. 3(1), pg. 85-99.
- [26]. Palacios, E. M., Sánchez, J. V., Segundo, C. T. Degradación de colorantes en aguas residuales mediante oxidación. *Inventio*, (2019). Vol. 13(31), pg. 35-42.
- [27]. Shahwan, T., Sirriah, S. A., Nairat, M., Boyacı, E., Eroğlu, A. E., Scott, T. B., Hallam, K. R. Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes. *J. Chem. Eng.*, (2011). Vol. 172(1), pg. 258-266.
- [28]. Jawad, A., Lu, X., Chen, Z., Yin, G. Degradation of chlorophenols by supported Co-Mg-Al layered double hydroxide with bicarbonate activated hydrogen peroxide. *J. Phys. Chem. A*, (2014). Vol. 118(43), pg. 10028-10035.
- [29]. Yang, Z., Wang, H., Chen, M., Luo, M., Xia, D., Xu, A., Zeng, Q. Fast degradation and biodegradability improvement of reactive brilliant red X-3B by the cobalt (II)/bicarbonate/hydrogen peroxide system. *Ind. Eng. Chem. Res.*, (2012). Vol. 51(34), pg. 11104-11111.
- [30]. Pan, H., Gao, Y., Li, N., Zhou, Y., Lin, Q., Jiang, J. Recent advances in bicarbonate-activated hydrogen peroxide system for water treatment. *J. Chem. Eng.*, (2021). Vol. 408, pg. Article ID 127332.

- [31]. Duan, L., Chen, Y., Zhang, K., Luo, H., Huang, J., Xu, A. Catalytic degradation of acid orange 7 with hydrogen peroxide using $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-N/GAC}$ catalysts in a bicarbonate aqueous solution. *RSC Adv.*, (2015). Vol. 5(102), pg. 84303-84310.
- [32]. Li, X., Xiong, Z., Ruan, X., Xia, D., Zeng, Q., Xu, A. Kinetics and mechanism of organic pollutants degradation with cobalt–bicarbonate–hydrogen peroxide system: Investigation of the role of substrates. *Appl. Catal. A Gen.*, (2012). Vol. 411, pg. 24-30.
- [33]. Guo, X., Li, H., Zhao, S. Fast degradation of acid orange II by bicarbonate-activated hydrogen peroxide with a magnetic S-modified CoFe_2O_4 catalyst. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, (2015). Vol. 55, pg. 90-100.
- [34]. Dulekgurgen, E., Doğruel, S., Karahan, Ö., Orhon, D. Size distribution of wastewater COD fractions as an index for biodegradability. *Water Res.*, (2006). Vol. 40(2), pg. 273-282.
- [35]. Domènech, X., Litter, M. I., Jardim, W. F. *Chapter 1. Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes*, In: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. (2001). Buenos Aires, ARG. pg. 3-26.
- [36]. Barrios Ziolo, L. F., Gaviria Restrepo, L. F., Agudelo, E. A., Cardona Gallo, S. A. Estudio de la toxicidad asociada al vertimiento de aguas residuales con presencia de colorantes y pigmentos en el Área Metropolitana del Valle de Aburrá. *Revista EIA*, (2016). Vol. 13(26), pg. 61-74.
- [37]. Brosillon, S., Djelal, H., Merienne, N., Amrane, A. Innovative integrated process for the treatment of azo dyes: coupling of photocatalysis and biological treatment. *Desalination*, (2008). Vol. 222(1-3), pg. 331-339.
- [38]. Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. *Resolución 0631 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*. (2015). Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, Bogotá DC, COL. pg. 62.
- [39]. Macías-Quiroga, I. F. *Arcillas pilarizadas con cobalto (Al-Co-PILC) como catalizadores para la degradación de colorantes empleando el sistema $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{O}_2$* (2021). Tesis de Doctorado en Ingeniería - Ingeniería Química Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Nacional de Colombia sede Manizales: Manizales, COL. pg. 288.
- [40]. Pinheiro, H. M., Touraud, E., Thomas, O. Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. *Dyes Pigm.*, (2004). Vol. 61(2), pg. 121-139.
- [41]. Ganesh, R., Boardman, G. D., Michelsen, D. Fate of azo dyes in sludges. *Water Res.*, (1994). Vol. 28(6), pg. 1367-1376.
- [42]. Sobrero, M. C., Ronco, A. *Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas. Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones*, (2004). Morales, G. C. (Ed.), Instituto Mexicano de Tecnología del Agua: Ciudad de México, MEX. pg. 190.
- [43]. Sobrero, M. C., Ronco, A. *Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga *Lactuca sativa* L*, In: *Ensayos toxicológicos para la evaluación de sustancias químicas en agua y suelo La experiencia en México*. (2008). Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, MÉX. pg. 55-68.
- [44]. Exchange, T. *Global Market Report on Sustainable Textiles-Executive Summary*. (2010). Lamesa-Texas, USA. pg. 1-7.
- [45]. Desore, A., Narula, S. A. An overview on corporate response towards sustainability issues in textile industry. *Environ. Dev. Sustain.*, (2018). Vol. 20, pg. 1439-1459.
- [46]. Market Analysis, R. *Dyes And Pigments Market Size, Share & Trends Analysis Report by Product (Dyes (Reactive, Vat, Acid, Direct, Disperse), Pigment (Organic, Inorganic), by Application, Region and Segment Forecasts 2023 - 2030*. (2023). Grand View Research. pg. 1 - 130.

- [47]. Samsami, S., Mohamadizani, M., Sarrafzadeh, M.-H., Rene, E. R., Firoozbahr, M. Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. *Process Saf. Environ. Prot.*, (2020). Vol. 143, pg. 138-163.
- [48]. Velusamy, S., Roy, A., Sundaram, S., Kumar Mallick, T. A review on heavy metal ions and containing dyes removal through graphene oxide-based adsorption strategies for textile wastewater treatment. *Chem. Rec.*, (2021). Vol. 21(7), pg. 1570-1610.
- [49]. Zollinger, H. *Azo dyes and pigments. Properties Applications of Organic Dyes Pigments*, In: Colour Chemistry-Synthesis. (1987). Sons, J. W. (Ed.): Zurich - Switzerland. pg. 92-100.
- [50]. Katheresan, V., Kandedo, J., Lau, S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *J. Environ. Chem. Eng.*, (2018). Vol. 6(4), pg. 4676-4697.
- [51]. McMullan, G., Meehan, C., Conneely, A., Kirby, N., Robinson, T., Nigam, P., Banat, I., Marchant, R., Smyth, W. Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. *Appl. microbiol. Biotechnol.*, (2001). Vol. 56, pg. 81-87.
- [52]. Pearce, C. I., Lloyd, J. R., Guthrie, J. T. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: A review. *Dyes Pigm.*, (2003). Vol. 58(3), pg. 179-196.
- [53]. Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *J. Hazard. Mater.*, (2010). Vol. 177(1-3), pg. 70-80.
- [54]. Wu, J., Li, Q., Li, W., Li, Y., Wang, G., Li, A., Li, H. Efficient removal of acid dyes using permanent magnetic resin and its preliminary investigation for advanced treatment of dyeing effluents. *J. Clean. Prod.*, (2020). Vol. 251, pg. 119694.
- [55]. Benkhaya, S., M'rabet, S., El Harfi, A. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorg. Chem. Comm.*, (2020). Vol. 115, pg. 107891.
- [56]. Markets, R. a. *Acid Dyes Global Market Report (2023)*. Retrieve on September 20.
- [57]. Chakraborty, J. N. *Chapter 13. Metal-complex dyes*, In: Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Principles, Processes and Types of Dyes. (2011). Elsevier: Woodhead Publishing Limited, Cambridge-UK. pg. 446-465.
- [58]. Chavan, R. B. *Chapter 16. Environmentally Friendly Dyes*, In: Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Principles, Processes and Types of Dyes. (2011). Woodhead Publishing Limited, Cambridge-UK. pg. 515-561.
- [59]. Clark, M. *Chapter 1. Fundamental principles of dyeing*, In: Handbook of Textile Industrial Dyeing: Principles, Processes and Types of Dyes. (2011). Woodhead Publishing Limited, Cambridge-UK. pg. 3-27.
- [60]. Standard Methods 5210 B Ed 23 *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. (2012). Washington: American Public Health Association. pg. 5-6.
- [61]. Sebastiano, R., Contiello, N., Senatore, S., Righetti, P. G., Citterio, A. Analysis of commercial Acid Black 194 and related dyes by micellar electrokinetic chromatography. *Dyes Pigm.*, (2012). Vol. 94(2), pg. 258-265.
- [62]. Koh, J. S., Kim, Y. G., Kim, J. P. Dyebath reuse in dyeing of nylon microfiber non-woven fabric with 1: 2 metal complex dyes. *Fibers Polym.*, (2001). Vol. 2, pg. 35-40.
- [63]. Revista Digital CECAN E3. *La industria textil, un sector importante en la economía de Colombia*. Accessed: June 4 2022 Available from: <https://cecane3.com/la-industria-textil-un-sector-importante-en-la-economia-de-colombia/>.
- [64]. Benavides, V. *Diseño del plan de gestión ambiental para la industria textil Aritex de Colombia SA* (2015). Trabajo de pasantia de Ingenieria Sanitaria Programa de Ingenieria Ambiental Universidad Autónoma de Occidente, Cali, Valle del Cauca. pg. 151.
- [65]. Asociación Nacional de Empresarios de Colombia ANDI. *Camara de Moda y textiles*. Accessed: 09/10/2022. Available from: <https://www.andi.com.co/Home/Camara/3>

- [66]. Lellis, B., Fávoro-Polonio, C. Z., Pamphile, J. A., Polonio, J. C. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnol. Res. Innov.*, (2019). Vol. 3(2), pg. 275-290.
- [67]. Bhatia, S. C., Devraj, S. *Pollution Control in Textile Industry*, (2017). Woodhead Publishing Ltd: New Delhi, IND.
- [68]. Organización de las Naciones Unidas - ONU. *El costo ambiental de estar a la moda*. Accessed: 21/09/2022. Available from: <https://news.un.org/es/story/2019/04/1454161>.
- [69]. Berradi, M., Hsissou, R., Khudhair, M., Assouag, M., Cherkaoui, O., El Bachiri, A., El Harfi, A. Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. *Heliyon*, (2019). Vol. 5(11), pg. 1-11.
- [70]. Hassan, M. M., Carr, C. M. A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents. *Chemosphere*, (2018). Vol. 209, pg. 201-219.
- [71]. Chakraborty, J. N. *Chapter 32 - Waste-water Problem in Textile Industry*, In: *Fundamentals and Practices in Colouration of Textiles*. (2010). Chakraborty, J. N. (Ed.), Woodhead Publishing, New Delhi, IND. pg. 381-408.
- [72]. Mishra, A., Bajpai, M. Flocculation behaviour of model textile wastewater treated with a food grade polysaccharide. *J. Hazard. Mater.*, (2005). Vol. 118(1), pg. 213-217.
- [73]. Al-Tohamy, R., Ali, S. S., Li, F., Okasha, K. M., Mahmoud, Y. A., Elsamahy, T., Jiao, H., Fu, Y., Sun, J. A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, (2022). Vol. 231, pg. 1 -17.
- [74]. Slama, H. B., Bouket, A. C., Pourhassan, Z., Alenezi, F. N., Silini, A., Cherif-Silini, H., Oszako, T., Luptakova, L., Golińska, P., Belbahri, L. Diversity of synthetic dyes from textile industries, discharge impacts and treatment methods. *Appl. Sci.*, (2021). Vol. 11(14).
- [75]. Bali, U., Çatalkaya, E., Şengül, F. Photodegradation of Reactive Black 5, Direct Red 28 and Direct Yellow 12 using UV, UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂ /Fe²⁺: A comparative study. *J. Hazard. Mater.*, (2004). Vol. 114(1-3), pg. 159-166.
- [76]. Daza-Pacheco, S. L. *Diseño conceptual para el tratamiento de aguas coloreadas provenientes de la industria de alimentos utilizando el sistema peróxido activado con bicarbonato* (2021). Trabajo Final para el título de Maestría Ingeniería, Ingeniería Ambiental Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Nacional de Colombia sede Manizales: Manizales, Colombia. pg. 98.
- [77]. Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. *Decreto 1076 de 2015 Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. Por medio del cual se expide el decreto único reglamentario del sector ambiente y desarrollo sostenible*. (2015). Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, Bogotá DC, COL. pg. 654.
- [78]. Instituto de Hidrología Meteorología y Estudios Ambientales. *Resolución 0062 de 2007. Por la cual se adoptan los protocolos de muestreo y análisis de laboratorio para la caracterización fisicoquímica de los residuos o desechos peligrosos en el país*. (2007). Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales, IDEAM, Bogotá DC, COL. pg. 202.
- [79]. Bello-Espinoza, A., Vasquez, M., Rincón, D., López, O., Garzón, S. *VIII Fase del programa de seguimiento y monitoreo de efluentes industriales y corrientes superficiales de Bogotá*. (2005). Secretaria Distrital de Ambiente Bogotá, Bogotá DC, COL.
- [80]. Gürses, A., Açıkyıldız, M., Güneş, K., Gürses, M. S. *Chapter 2. Colorants in health and environmental aspects*, In: *Dyes and Pigments*. (2016). Springer Cham: Jaipur, IND. pg. 69-83.
- [81]. Galloway, M., Mahoney, J. Ultrafiltration for seawater reverse osmosis pretreatment. *Membr. Technol.*, (2004). Vol. 2004(1), pg. 5-8.

- [82]. Jonstrup, M., Punzi, M., Mattiasson, B. Comparison of anaerobic pre-treatment and aerobic post-treatment coupled to photo-Fenton oxidation for degradation of azo dyes. *J. Photochem. Photobiol. A*, (2011). Vol. 224(1), pg. 55-61.
- [83]. Yavuz, Y., Shahbazi, R. Anodic oxidation of reactive black 5 dye using boron doped diamond anodes in a bipolar trickle tower reactor. *Sep. Purif. Technol.*, (2012). Vol. 85, pg. 130-136.
- [84]. Sena, S., Demirer, G. Anaerobic treatment of real textile wastewater with a fluidized bed reactor. *Water Res.*, (2003). Vol. 37(8), pg. 1868-1878.
- [85]. Soares, P. A., Souza, R., Soler, J., Silva, T., Souza, S. M. G., Boaventura, R. A., Vilar, V. P. Remediation of a synthetic textile wastewater from polyester-cotton dyeing combining biological and photochemical oxidation processes. *Sep. Purif. Technol.*, (2017). Vol. 172, pg. 450-462.
- [86]. Chieng, H. I., Lim, L. B., Priyantha, N. Sorption characteristics of peat from Brunei Darussalam for the removal of rhodamine B dye from aqueous solution: Adsorption isotherms, thermodynamics, kinetics and regeneration studies. *Desalin. Water Treat.*, (2015). Vol. 55(3), pg. 664-677.
- [87]. Kennedy, K. K., Maseka, K. J., Mbulo, M. Selected adsorbents for removal of contaminants from wastewater: Towards engineering clay minerals. *Open J. Appl. Sci.*, (2018). Vol. 8(8), pg. 355-369.
- [88]. Shabir, M., Yasin, M., Hussain, M., Shafiq, I., Akhter, P., Nizami, A.-S., Jeon, B.-H., Park, Y.-K. A review on recent advances in the treatment of dye-polluted wastewater. *J. Ind. Eng. Chem.*, (2022). Vol. 112, pg. 1-19.
- [89]. Vieira, W. T., de Farias, M. B., Spaolonzi, M. P., da Silva, M. C., Vieira, M. A. Removal of endocrine disruptors in waters by adsorption, membrane filtration and biodegradation. A review. *Environ. Chem. Lett.*, (2020). Vol. 18(4), pg. 1113-1143.
- [90]. Obotey, E., Rathilal, S. Membrane technologies in wastewater treatment: A review. *J. Membr.*, (2020). Vol. 10(5), pg. 89.
- [91]. Karcher, S., Kornmüller, A., Jekel, M. Anion exchange resins for removal of reactive dyes from textile wastewaters. *Water Res.*, (2002). Vol. 36(19), pg. 4717-4724.
- [92]. Solayman, H. M., Hossen, M., Abd Aziz, A., Yahya, N. Y., Hon, L. K., Ching, S. L., Monir, M. U., Zoh, K.-D. Performance evaluation of dye wastewater treatment technologies: A review. *J. Environ. Chem. Eng.*, (2023). pg. 109610.
- [93]. Anisuzzaman, S. M., Joseph, C. G., Pang, C. K., Affandi, N. A., Maruja, S. N., Vijayan, V. Current trends in the utilization of photolysis and photocatalysis treatment processes for the remediation of dye wastewater: A short review. *J. Chem. Eng.*, (2022). Vol. 6(4), pg. 58.
- [94]. Cuerda-Correa, E. M., Alexandre-Franco, M. F., Fernández-González, C. Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water. An overview. *Water*, (2019). Vol. 12(1), pg. 102.
- [95]. Li, X., Tang, S., Yuan, D., Tang, J., Zhang, C., Li, N., Rao, Y. Improved degradation of anthraquinone dye by electrochemical activation of PDS. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, (2019). Vol. 177, pg. 77-85.
- [96]. Khataee, A., Dehghan, G., Ebadi, A., Zarei, M., Pourhassan, M. Biological treatment of a dye solution by Macroalgae *Chara sp.*: Effect of operational parameters, intermediates identification and artificial neural network modeling. *Bioresour. Technol.*, (2010). Vol. 101(7), pg. 2252-2258.
- [97]. Chagas-Pereira, E., Durrant, L. R. Decolorization of azo dyes by *Phanerochaete chrysosporium* and *Pleurotus sajorcaju*. *Enzyme Microb. Technol.*, (2001). Vol. 29(8-9), pg. 473-477.
- [98]. Srinivasan, A., Viraraghavan, T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. *J. Environ. Manage.*, (2010). Vol. 91(10), pg. 1915-1929.
- [99]. Atalay, S., Ersöz, G. *Novel Catalysts in Advanced Oxidation of Organic Pollutants*, (2016). Springer Cham.: Springer International Publishing. New York, NY, USA. pg. 60.
- [100]. Asgari, G., Shabanloo, A., Salari, M., Eslami, F. Sonophotocatalytic treatment of AB113 dye and real textile wastewater using ZnO/persulfate: Modeling by response surface methodology and artificial neural network. *Environ. Res.*, (2020). Vol. 184, pg. 109367.

- [101]. Rosa, J. M., Tambourgi, E. B., Vanalle, R. M., Gamarra, F. M. C., Santana, J. C., Araújo, M. C. Application of continuous H₂O₂/UV advanced oxidative process as an option to reduce the consumption of inputs, costs and environmental impacts of textile effluents. *J. Clean. Prod.*, (2020). Vol. 246, pg. 119012.
- [102]. Karthikeyan, K. T., Jothivenkatachalam, K. J. Removal of acid yellow-17 dye from aqueous solution using turmeric industrial waste activated carbon. *J. Environ. Nanotechnol.*, (2014). Vol. 3(2), pg. 69-80.
- [103]. Stoner, D. L. *Chapter 1. Hazardous Organic Waste Amenable to Biological Treatment*, In: *Biotechnology for the Treatment of Hazardous Waste*. (2017). Routledge, New York, USA. pg. 1-25.
- [104]. Macías-Quiroga, I. F., Giraldo-Gómez, G. I., Sanabria-González, N. R. Characterization of colombian clay and its potential use as adsorbent. *Sci. World J.*, (2018). Vol. 2018, pg. 11.
- [105]. Miralles-Cuevas, S., Oller, I., Agüera, A., Llorca, M., Pérez, J. A., Malato, S. Combination of nanofiltration and ozonation for the remediation of real municipal wastewater effluents: Acute and chronic toxicity assessment. *J. Hazard. Mater.*, (2017). Vol. 323, pg. 442-451.
- [106]. Asghar, A., Abdul Raman, A., Wan Daud, W. M. A. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: A review. *J. Clean. Prod.*, (2015). Vol. 87, pg. 826-838.
- [107]. Centi, G., Perathoner, S. *Chapter 10 - Advanced oxidation processes in water treatment*, In: *Handbook of advanced methods and processes in oxidation catalysis*. (2014). Imperial College Press: London, UK. pg. 251-290.
- [108]. Ismail, G. A., Sakai, H. Review on effect of different type of dyes on advanced oxidation processes (AOPs) for textile color removal. *Chemosphere*, (2022). Vol. 291, pg. 132906.
- [109]. Babuponnusami, A., Muthukumar, K. A review on fenton and improvements to the fenton process for wastewater treatment. *J. Environ. Chem. Eng.*, (2014). Vol. 2(1), pg. 557-572.
- [110]. İlhan, F., Ulucan-Altıntaş, K., Dogan, C., Kurt, U. Treatability of raw textile wastewater using Fenton process and its comparison with chemical coagulation. *Desalin. Water Treat.*, (2019). Vol. 162, pg. 142-148.
- [111]. Chowdhury, P., Elkamel, A., Ray, A. K. Photocatalytic processes for the removal of dye. *Green Chem. Dyes Removal Waste Water: Res. Trend. Appl.*, (2015). pg. 119-137.
- [112]. Maroudas, A., Pandis, P. K., Chatzopoulou, A., Davellas, L.-R., Sourkouni, G., Argirusis, C. Synergetic decolorization of azo dyes using ultrasounds, photocatalysis and photo-fenton reaction. *Ultrason. Sonochem.*, (2021). Vol. 71, pg. 105367.
- [113]. Tariq, M., Muhammad, M., Khan, J., Raziq, A., Uddin, M.-K., Niaz, A., Ahmed, S., Rahim, A. Removal of Rhodamine B dye from aqueous solutions using photo-Fenton processes and novel Ni-Cu@MWCNTs photocatalyst. *J. Mol. Liq.*, (2020). Vol. 312, pg. 113399.
- [114]. Clarizia, L., Russo, D., Di Somma, I., Marotta, R., Andreozzi, R. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review. *Appl. Catal. B Env.*, (2017). Vol. 209, pg. 358-371.
- [115]. Machulek Jr, A., Quina, F. H., Gozzi, F., Silva, V. O., Friedrich, L. C., Moraes, J. *Fundamental mechanistic studies of the photo-Fenton reaction for the degradation of organic pollutants*. in *Organic pollutants ten years after the Stockholm convention-environmental and analytical update*. 2012.
- [116]. Ertugay, N., Acar, F. N. J. A. J. o. C. Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study. *Arab. J. Chem.*, (2017). Vol. 10, pg. S1158-S1163.
- [117]. Ebrahiem, E. E., Al-Maghrabi, M. N., Mobarki, A. R. Removal of organic pollutants from industrial wastewater by applying photo-Fenton oxidation technology. *Arab. J. Chem.*, (2017). Vol. 10, pg. S1674-S1679.

- [118]. Collivignarelli, M. C., Abbà, A., Miino, M. C., Damiani, S. Treatments for color removal from wastewater: State of the art. *J. Environ. Manage.*, (2019). Vol. 236, pg. 727-745.
- [119]. Sohrabi, M. R., Khavaran, A., Shariati, S., Shariati, S. Removal of Carmoisine edible dye by Fenton and photo Fenton processes using Taguchi orthogonal array design. *Arab. J. Chem.*, (2017). Vol. 10, pg. S3523-S3531.
- [120]. Wang, J., Yao, J., Wang, L., Xue, Q., Hu, Z., Pan, B. Multivariate optimization of the pulse electrochemical oxidation for treating recalcitrant dye wastewater. *Sep. Purif. Technol.*, (2020). Vol. 230, pg. 115851.
- [121]. Ogata, F., Nagahashi, E., Kobayashi, Y., Nakamura, T., Kawasaki, N. Simultaneous removal of dye and chemical oxygen demand from aqueous solution by combination treatment with ozone and carbonaceous material produced from waste biomass. *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.*, (2018). Vol. 16, pg. 229-235.
- [122]. Kasiri, M. B., Modirshahla, N., Mansouri, H. Decolorization of organic dye solution by ozonation; Optimization with response surface methodology. *Int. J. Ind. Chem.*, (2013). Vol. 4, pg. 1-10.
- [123]. Khadhraoui, M., Trabelsi, H., Ksibi, M., Bouguerra, S., Elleuch, B. Discoloration and detoxification of a Congo Red dye solution by means of ozone treatment for a possible water reuse. *J. Hazard. Mater.*, (2009). Vol. 161(2-3), pg. 974-981.
- [124]. Gümüş, D., Akbal, F. Photocatalytic degradation of textile dye and wastewater. *Water Air Soil Pollut.*, (2011). Vol. 216, pg. 117-124.
- [125]. Zhang, M., Dong, H., Zhao, L., Wang, D., Meng, D. A review on fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. *Sci. Total Environ.*, (2019). Vol. 670, pg. 110-121.
- [126]. Pandis, P. K., Kalogirou, C., Kanellou, E., Vaitsis, C., Savvidou, M. G., Sourkouni, G., Zorpas, A. A., Argiris, C. Key points of advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater, organic pollutants and pharmaceutical waste treatment: A mini review. *ChemEngineering*, (2022). Vol. 6(1), pg. 8.
- [127]. Matavos-Aramyan, S., Moussavi, M. Avances en Fenton y procesos de oxidación basados en fenton para el control de contaminantes de efluentes industriales - Revisión A. *Int. J. Environ. Sci Nat. Res.*, (2017). (4), pg. Article ID 555594.
- [128]. Jawad, A., Chen, Z., Yin, G. Bicarbonate activation of hydrogen peroxide: A new emerging technology for wastewater treatment. *Chinese J. Catal.*, (2016). Vol. 37(6), pg. 810-825.
- [129]. Meyerstein, D. Re-examining fenton and fenton-like reactions. *Nat. Rev. Chem.*, (2021). Vol. 5(9), pg. 595-597.
- [130]. Perathoner, S., Centi, G. *Chapter 7 - Catalytic wastewater treatment using pillared clays*, In: Pillared Clays and Related Catalysts. (2010). Gil, A., Korili, S. A., Trujillano, R., Vicente, M. A. (Eds.), Springer New York. pg. 167-200.
- [131]. Xu, A., Li, X., Xiong, H., Yin, G. Efficient degradation of organic pollutants in aqueous solution with bicarbonate-activated hydrogen peroxide. *Chemosphere*, (2011). Vol. 82(8), pg. 1190-1195.
- [132]. Zhou, L., Song, W., Chen, Z. Q., Yin, G. C. Degradation of organic pollutants in wastewater by bicarbonate-activated hydrogen peroxide with a supported cobalt catalyst. *Environ. Sci. Technol.*, (2013). Vol. 47(8), pg. 3833-3839.
- [133]. Yang, S., Wang, P., Yang, X., Shan, L., Zhang, W., Shao, X., Niu, R. Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: Persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide. *J. Hazard. Mater.*, (2010). Vol. 179(1-3), pg. 552-558.
- [134]. Bruland, K., Donat, J., Hutchins, D. Interactive influences of bioactive trace metals on biological production in oceanic waters. *J. Limnol. Oceanogr.*, (1991). Vol. 36(8), pg. 1555-1577.
- [135]. Jawad, A., Li, Y., Lu, X., Chen, Z., Liu, W., Yin, G. Controlled leaching with prolonged activity for Co-LDH supported catalyst during treatment of organic dyes using bicarbonate activation of hydrogen peroxide. *J. Hazard. Mater.*, (2015). Vol. 289, pg. 165-173.

- [136]. Macías-Quiroga, I. F., Pérez-Flórez, A., Arcila, J. S., Giraldo-Gómez, G. I., Sanabria-González, N. R. Synthesis and characterization of Co/Al-PILCs for the oxidation of an azo dye using the bicarbonate-activated hydrogen peroxide system. *Catal. Letters*, (2021). pg. 1-12.
- [137]. Luo, M., Lv, L., Deng, G., Yao, W., Ruan, Y., Li, X., Xu, A. The mechanism of bound hydroxyl radical formation and degradation pathway of Acid Orange II in Fenton-like Co^{2+} - HCO_3^- system. *Appl. Catal. A Gen.*, (2014). Vol. 469, pg. 198-205.
- [138]. Xu, A., Li, X., Ye, S., Yin, G., Zeng, Q. Catalyzed oxidative degradation of methylene blue by in situ generated cobalt (II)-bicarbonate complexes with hydrogen peroxide. *Appl. Catal. B Env.*, (2011b). Vol. 102(1), pg. 37-43.
- [139]. Macías-Quiroga, I. F., Rojas-Méndez, E. F., Giraldo-Gómez, G. I., Sanabria-González, N. R. Experimental data of a catalytic decolorization of Ponceau 4R dye using the cobalt (II)/ $\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ system in aqueous solution. *Data Br.*, (2020). Vol. 30, pg. 105463.
- [140]. Lapertot, M., Pulgarín, C., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M., Pérez-Estrada, L., Oller, I., Gernjak, W., Malato, S. Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton. *Water Res.*, (2006). Vol. 40(5), pg. 1086-1094.
- [141]. Li, T., Liu, J., Bai, R., Ohandja, D., Wong, F. Biodegradation of organonitriles by adapted activated sludge consortium with acetonitrile-degrading microorganisms. *Water Res.*, (2007). Vol. 41(15), pg. 3465-3473.
- [142]. Dennison, S., O'Brien, P., Gopalkrishnan, S., Stark, B. Enhancement of aerobic degradation of benzoate and 2-chlorobenzoate by adapted activated sludge. *Microbiol. Res.*, (2010). Vol. 165(8), pg. 687-694.
- [143]. Wang, L., Wu, Z., Shammass, N. *Activated sludge processes*. , In: Biological Treatment Processes. (2009). Lawrence, K., Pereira, Y. (Eds.), Humana Totowa, NJ: Springer. pg. 207-281.
- [144]. Van den Broeck, R., Van Impe, J., Smets, I. Assessment of activated sludge stability in lab-scale experiments. *J. Biotechnol.*, (2009). Vol. 141(3-4), pg. 147-154.
- [145]. Bailey, J., Ollis, D. *Biochemical engineering fundamentals*, (2018). McGraw-Hill: New York, USA. pg. 753.
- [146]. De Lucas, A., Rodriguez, L., Villaseñor, J., Fernández, F. Fermentation of agro-food wastewaters by activated sludge. *Water res.*, (2007). Vol. 41(8), pg. 1635-1644.
- [147]. Sanchís, S. *Eliminación de compuestos emergentes mediante sistemas biológicos y su acoplamiento con procesos de oxidación avanzada* (2012). Tesis Doctoral Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, ESP. pg. 349.
- [148]. Chan, Y. J., Chong, M. F., Law, C. L., Hassell, D. G. A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. *Chem. Eng. J.*, (2009). Vol. 155(1-2), pg. 1-18.
- [149]. Papadimitriou, C., Petridis, D., Zouboulis, A., Samaras, P., Yiangou, M., Sakellaropoulos, G. J. Protozoans as indicators of sequential batch processes for phenol treatment; an autoecological approach. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, (2013). Vol. 98, pg. 210-218.
- [150]. Dubber, D., Gray, N. Enumeration of protozoan ciliates in activated sludge: Determination of replicate number using probability. *Water Res.*, (2009). Vol. 43(14), pg. 3443-3452.
- [151]. Nicolau, A., Dias, N., Mota, M., Lima, N. J. R. i. m. Trends in the use of protozoa in the assessment of wastewater treatment. *Res. Microbiol.*, (2001). Vol. 152(7), pg. 621-630.
- [152]. Hashimoto, K., Matsuda, M., Inoue, D., Ike, M. Bacterial community dynamics in a full-scale municipal wastewater treatment plant employing conventional activated sludge process. *J. Biosci. Bioeng.*, (2014). Vol. 118(1), pg. 64-71.
- [153]. Senthilnathan, P., Ganczarczyk, J. *Adaptation and Deadaptation Kinetics of Activated Sludge*, In: Proceedings of the 43rd Industrial Waste Conference May 1988. (2018). Press, C. (Ed.), Indiana,USA: Purdue University. pg. 301-307.

- [154]. Rittmann, B., McCarty, P. *Environmental biotechnology: principles and applications*, (2001). Interamericana, M.-H. (Ed.), McGraw-Hill Interamericana Madrid, ESP. pg. 760.
- [155]. Holkar, C. R., Jadhav, A. J., Pinjari, D. V., Mahamuni, N. M., Pandit, A. B. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *J. Environ. Manag.*, (2016). Vol. 182, pg. 351-366.
- [156]. Olukanni, O. D., Osuntoki, A. A., Kalyani, D. C., Gbenle, G. O., Govindwar, S. P. Decolorization and biodegradation of Reactive Blue 13 by *Proteus mirabilis* LAG. *J. Hazard. Mater.*, (2010). Vol. 184(1-3), pg. 290-298.
- [157]. Holkar, C. R., Pandit, A. B., Pinjari, D. V. Kinetics of biological decolorisation of anthraquinone based Reactive Blue 19 using an isolated strain of *Enterobacter sp.* F NCIM 5545. *Bioresour. Technol.*, (2014). Vol. 173, pg. 342-351.
- [158]. Praveen, G. N., Bhat, K. Decolorization of azo dye Red 3BN by bacteria. *Int. J. Biol. Sci.*, (2012). Vol. 1(5), pg. 46-52.
- [159]. Khouni, I., Marrot, B., Amar, R. B. Treatment of reconstituted textile wastewater containing a reactive dye in an aerobic sequencing batch reactor using a novel bacterial consortium. *Sep. Purif. Technol.*, (2012). Vol. 87, pg. 110-119.
- [160]. Chen, S. H., Ting, A. S. Y. Biosorption and biodegradation potential of triphenylmethane dyes by newly discovered *Penicillium simplicissimum* isolated from indoor wastewater sample. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* (2015). Vol. 103, pg. 1-7.
- [161]. Chen, S. H., Ting, A. S. Y. Biodecolorization and biodegradation potential of recalcitrant triphenylmethane dyes by *Coriolopsis sp.* isolated from compost. *J. Environ. Manage.*, (2015). Vol. 150, pg. 274-280.
- [162]. Kousha, M., Daneshvar, E., Sohrabi, M. S., Jokar, M., Bhatnagar, A. Adsorption of Acid Orange II dye by raw and chemically modified brown macroalga *Stoechospermum marginatum*. *J. Chem. Eng.*, (2012). Vol. 192, pg. 67-76.
- [163]. Meng, X., Liu, G., Zhou, J., Fu, Q. S. Effects of redox mediators on azo dye decolorization by *Shewanella* algae under saline conditions. *Bioresour. Technol.*, (2014). Vol. 151, pg. 63-68.
- [164]. Terasaka, K., Hirabayashi, A., Nishino, T., Fujioka, S., Kobayashi, D. Development of microbubble aerator for waste water treatment using aerobic activated sludge. *Chem. Eng. Sci.*, (2011). Vol. 66(14), pg. 3172-3179.
- [165]. Coelho, A., Sans, C., Agüera, A., Gómez, M., Esplugas, S., Dezotti, M. Effects of ozone pre-treatment on diclofenac: Intermediates, biodegradability and toxicity assessment. *Sci. Total Environ.*, (2009). Vol. 407(11), pg. 3572-3578.
- [166]. Zahn, R., Wellens, H. Ein einfaches Verfahren zur Prüfung der biologischen Abbaubarkeit von Produkten und Abwasserinhaltsstoffen. *Chem. Ztg.*, (1974). Vol. 98, pg. 228-232.
- [167]. Ye, F., Shen, D. Acclimation of anaerobic sludge degrading chlorophenols and the biodegradation kinetics during acclimation period. *Chemosphere*, (2004). Vol. 54(10), pg. 1573-1580.
- [168]. Xu, S., Zhang, Y., Sims, A., Bernards, M., Hu, Z. Fate and toxicity of melamine in activated sludge treatment systems after a long-term sludge adaptation. *Water res.*, (2013). Vol. 47(7), pg. 2307-2314.
- [169]. Eren, Z. Ultrasound as a basic and auxiliary process for dye remediation: A review. *Environ. Manage.*, (2012). Vol. 104, pg. 127-141.
- [170]. Somich, C. J., Muldoon, M. T., Kearney, P. C. On-site treatment of pesticide waste and rinsate using ozone and biologically active soil. *Environ. Sci. Technol.*, (1990). Vol. 24(5), pg. 745-749.
- [171]. Adams, C. D., Scanlan, P. A., Secrist, N. D. Oxidation and biodegradability enhancement of 1, 4-dioxane using hydrogen peroxide and ozone. *Environ. Sci. Technol.*, (1994). Vol. 28(11), pg. 1812-1818.

- [172]. Sierka, R. A., Bryant, C. W. Enhancement of biotreatment effluent quality by illuminated titanium dioxide and membrane pretreatment of the Kraft extraction waste stream and by increased chlorine dioxide substitution. *Water Sci. Technol.*, (1994). Vol. 29(5-6), pg. 209-218.
- [173]. Hapeman, C. J., Shelton, D. R., Peyton, G. R., Bell, O. J., LeFavre, M. H. *Oxidation and microbial mineralization to remediate pesticide contaminated waters—overcoming the technical challenges.* in *First International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation, London, Ontario (June 25–30)*. 1994.
- [174]. Manilal, V. B., Haridas, A., Alexander, R., Surender, G. D. Photocatalytic treatment of toxic organics in wastewater: Toxicity of photodegradation products. *Water Res.*, (1992). Vol. 26(8), pg. 1035-1038.
- [175]. Casierra-Martínez, H., Casalins-Blanco, J., Vargas-Ramírez, X., Caselles-Osorio, A. Desinfección de agua residual doméstica mediante un sistema de tratamiento acoplado con fines de reúso. *Tecno. Cienc. del Agua*, (2016). Vol. 7(4), pg. 97-111.
- [176]. Isaacs Páez, E. D. *Fotodegradación acoplada a un proceso biológico para el tratamiento del efluente de una tintorería* (2009). Trabajo de grado de Maestría en Ingeniería Departamento de Ingeniería Civil, Facultad de Ingeniería, Universidad de los Andes, Bogotá. pg. 62.
- [177]. Nidheesh, P., Couras, C., Karim, A., Nadais, H. J. C. E. C. A review of integrated advanced oxidation processes and biological processes for organic pollutant removal. *Chem. Eng. Commun.*, (2022). Vol. 209(3), pg. 390-432.
- [178]. El-Gohary, F., Tawfik, A. Decolorization and COD reduction of disperse and reactive dyes wastewater using chemical-coagulation followed by sequential batch reactor (SBR) process. *Desalination*, (2009). Vol. 249(3), pg. 1159-1164.
- [179]. Lu, X., Yang, B., Chen, J., Sun, R. Treatment of wastewater containing azo dye reactive brilliant red X-3B using sequential ozonation and upflow biological aerated filter process. *J. Hazard. Mater.*, (2009). Vol. 161(1), pg. 241-245.
- [180]. Serra, A., Brillas, E., Domènech, X., Peral, J. Treatment of biorecalcitrant α -methylphenylglycine aqueous solutions with a solar photo-Fenton-aerobic biological coupling: Biodegradability and environmental impact assessment. *Chem. Eng. J.*, (2011). Vol. 172(2-3), pg. 654-664.
- [181]. Nadarajah, N., Van Hamme, J., Pannu, J., Singh, A., Ward, O. Enhanced transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons using a combined Fenton's reagent, microbial treatment and surfactants. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, (2002). Vol. 59(4), pg. 540-544.
- [182]. Park, S., Yoon, T., Bae, J., Seo, H., Park, H. Biological treatment of wastewater containing dimethyl sulphoxide from the semi-conductor industry. *Process. Biochem.*, (2001). Vol. 36(6), pg. 579-589.
- [183]. Torres, R. A., Sarria, V., Torres, W., Peringer, P., Pulgarin, C. Electrochemical treatment of industrial wastewater containing 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone: Toward an electrochemical–biological coupling. *Water Res.*, (2003). Vol. 37(13), pg. 3118-3124.
- [184]. Sarria, V., Parra, S., Invernizzi, M., Péringier, P., Pulgarin, C. Photochemical-biological treatment of a real industrial biorecalcitrant wastewater containing 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone. *Water Sci. Technol.*, (2001). Vol. 44(5), pg. 93-101.
- [185]. Akmeahmet, I., Sarac, C., Kivilcimdan, C., Tarlan, E. Application of ozonation and biotreatment for forest industry wastewater. *Ozone Sci. Eng.*, (2006). Vol. 28(6), pg. 431-436.
- [186]. Vidal, J., Huillifir, C., Santander, R., Silva-Agredo, J., Torres-Palma, R., Salazar, R. Effective removal of the antibiotic Nafcillin from water by combining the photoelectro-Fenton process and Anaerobic Biological Digestion. *Sci. Total Environ.*, (2018). Vol. 624, pg. 1095-1105.
- [187]. Castro, F., Bassin, J., Dezotti, M. Treatment of a simulated textile wastewater containing the Reactive Orange 16 azo dye by a combination of ozonation and moving-bed biofilm reactor: Evaluating the performance, toxicity, and oxidation by-products. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, (2017). Vol. 24(7), pg. 6307-6316.

- [188]. Roshini, P., Gandhimathi, R., Ramesh, S., Nidheesh, P. Combined electro-Fenton and biological processes for the treatment of industrial textile effluent: Mineralization and toxicity analysis. *J. Hazard. Toxic Radioact. Waste.*, (2017). Vol. 21(4), pg. 04017016.
- [189]. Wang, X., Song, Y., Mai, J. Combined Fenton oxidation and aerobic biological processes for treating a surfactant wastewater containing abundant sulfate. *J. Hazard. Mater.*, (2008). Vol. 160(2-3), pg. 344-348.
- [190]. OECD Guideline for testing of chemicals 301. Ready Biodegradability, In: *Organization for Economic Cooperation and Development*. (1992). Paris, FRA. pg. 1-62.
- [191]. Schefer, W. Prüfung der biologischen Abbaubarkeit organisch-chemischer Abwasser-Inhaltsstoffe. *Z. Wasser-Abwasser Forsch*, (1980). Vol. 13, pg. 205-209.
- [192]. OECD Guideline for Testing of Chemicals 302 B. Zahn-Wellens/EMPA Test, In: *Organization for Economic Cooperation and Development*. (1992). Paris, FRA. pg. 1-8.
- [193]. Sirtori, C., Zapata, A., Oller, I., Gernjak, W., Agüera, A., Malato, S. Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment. *Water Res.*, (2009). Vol. 43(3), pg. 661-668.
- [194]. Płuciennik-Koropczuk, E., Myszograj, S. Zahn-Wellens test in industrial wastewater biodegradability assessment. *Environ. Eng.*, (2018). Vol. 28(1), pg. 77-86.
- [195]. Díaz-Díaz, M. A., Rivas-Trasancos, L., Martínez-González, J., Teuteló-Núñez, R., Salazar-Alemán, D. Aplicación del método Zahn-Wellens para determinar biodegradabilidad de un producto antiderrames. *Rev. Cub. Quím*, (2020). Vol. 32(2), pg. 262-272.
- [196]. Lapertot, M., Ebrahimi, S., Oller, I., Maldonado, M., Gernjak, W., Malato, S., Pulgarín, C. Evaluating Microtox® as a tool for biodegradability assessment of partially treated solutions of pesticides using Fe³⁺ and TiO₂ solar photo-assisted processes. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, (2008). Vol. 69(3), pg. 546-555.
- [197]. Oller, I., Gernjak, W., Maldonado, M., Pérez-Estrada, L., Sánchez-Pérez, J., Malato, S. Solar photocatalytic degradation of some hazardous water-soluble pesticides at pilot-plant scale. *J. Hazard. Mater.*, (2006). Vol. 138(3), pg. 507-517.
- [198]. García-Ripoll, A., Amat, A., Arques, A., Vicente, R., López, M., Oller, I., Maldonado, M., Gernjak, W. Increased biodegradability of Ultracid™ in aqueous solutions with solar TiO₂ photocatalysis. *Chemosphere*, (2007). Vol. 68(2), pg. 293-300.
- [199]. Zapata, A., Velegraki, T., Sánchez-Pérez, J., Mantzavinos, D., Maldonado, M., Malato, S. Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water: Effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and biodegradability. *Appl. Catal. B Env.*, (2009). Vol. 88(3-4), pg. 448-454.
- [200]. Amat, A., Arques, A., García-Ripoll, A., Santos-Juanes, L., Vicente, R., Oller, I., Maldonado, M., Malato, S. A reliable monitoring of the biocompatibility of an effluent along an oxidative pre-treatment by sequential bioassays and chemical analyses. *Water Res.*, (2009). Vol. 43(3), pg. 784-792.
- [201]. Zapata, A., Oller, I., Gallay, R., Pulgarin, C., Maldonado, M., Malato, S., Gernjak, W. Comparison of photo-Fenton treatment and coupled photo-Fenton and biological treatment for detoxification of pharmaceutical industry contaminants. *Adv. Oxid. Technol.*, (2008). Vol. 11(2), pg. 261-269.
- [202]. Barba-Ho, L. E., Becerra, D. Biodegradabilidad y toxicidad de herbicidas utilizados en el cultivo de caña de azúcar. *Ing. Recur. Nat. Amb*, (2011). (10), pg. 11-19.
- [203]. Rodriguez, M., Sarria, V., Esplugas, S., Pulgarin, C. Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: Biodegradability of the photo-treated solution. *Photochem. Photobiol A: Chem.*, (2002). Vol. 151(1-3), pg. 129-135.
- [204]. Steger-Hartmann, T., Kümmerer, K., Hartmann, A. Biological degradation of cyclophosphamide and its occurrence in sewage water. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, (1997). Vol. 36(2), pg. 174-179.

- [205]. Lyu, J., Park, J., Pandey, L. K., Choi, S., Lee, H., De Saeger, J., Depuydt, S., Han, T. Testing the toxicity of metals, phenol, effluents, and receiving waters by root elongation in *Lactuca sativa* L. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, (2018). Vol. 149, pg. 225-232.
- [206]. Nassour, C., Nabhani-Gebara, S., Barton, S. J., Barker, J. Aquatic ecotoxicology of anticancer drugs: A systematic review. *Sci. Total Environ.*, (2021). Vol. 800, pg. 11.
- [207]. Bagur-González, M. G., Estepa-Molina, C., Martín-Peinado, F., Morales-Ruano, S. Toxicity assessment using *Lactuca sativa* L. bioassay of the metal (loid)s As, Cu, Mn, Pb and Zn in soluble-in-water saturated soil extracts from an abandoned mining site. *J. Soils Sediments*, (2011). Vol. 11, pg. 281-289.
- [208]. Kapanen, A., Itävaara, M. Ecotoxicity tests for compost applications. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, (2001). Vol. 49(1), pg. 1-16.
- [209]. U.S., E. P. A. Ecological effects test guidelines. OPPTS 850.4200, Seed Germination/Root Elongation Toxicity Test. (1996). (712 C), pg. 96-154.
- [210]. OECD *Guideline for the testing of chemicals Terrestrial Plant Test: 208 Seedling Emergence Seedling Growth Test*, In: *Organization for Economic Cooperation and Development*. (2006). Paris, FRA.
- [211]. Wang, W. Literature review on higher plants for toxicity testing. *Water Air Soil Pollut.*, (1991). Vol. 59, pg. 381-400.
- [212]. Rede, D., Santos, L., Ramos, S., Oliva-Teles, F., Antão, C., Sousa, S. R., Delerue-Matos, C. Individual and mixture toxicity evaluation of three pharmaceuticals to the germination and growth of *Lactuca sativa* seeds. *Sci. Total Environ.*, (2019). Vol. 673, pg. 102-109.
- [213]. Aragão, F. B., Duarte, I. D., Fantinato, D. E., Galter, I. N., Silveira, G. L., Dos Reis, G., Andrade-Vieira, L., Matsumoto, S. T. Toxicogenetic of tebuconazole based fungicide through *Lactuca sativa* bioassays. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, (2021). Vol. 213, pg. 6.
- [214]. Di Salvatore, M., Carafa, A., Carratu, G. Assessment of heavy metals phytotoxicity using seed germination and root elongation tests: A comparison of two growth substrates. *Chemosphere*, (2008). Vol. 73(9), pg. 1461-1464.
- [215]. Lytle, J. S., Lytle, T. F. Use of plants for toxicity assessment of estuarine ecosystems. *Environ. Toxicol. Chem.*, (2001). Vol. 20(1), pg. 68-83.
- [216]. Bowers, N., Pratt, J. R., Beeson, D., Lewis, M. Comparative evaluation of soil toxicity using lettuce seeds and soil ciliates. *Environ. Toxicol. Chem.*, (1997). Vol. 16(2), pg. 207-213.
- [217]. Cheung, Y., Wong, M. H., Tam, N. Root and shoot elongation as an assessment of heavy metal toxicity and 'Zn Equivalent Value' of edible crops. *Hydrobiologia*, (1989). Vol. 188, pg. 377-383.
- [218]. Priac, A., Badot, P. M., Crini, G. Treated wastewater phytotoxicity assessment using *Lactuca sativa*: Focus on germination and root elongation test parameters. *C. R. Biol.*, (2017). Vol. 340(3), pg. 188-194.
- [219]. Chan-Keb, C. A., Agraz-Hernández, C. M., Perez-Balan, R. A., Gómez-Solano, M. I., Maldonado-Montiel, T., Ake-Canche, B., Gutiérrez-Alcántara, E. Acute toxicity of water and aqueous extract of soils from Champotón river in *Lactuca sativa* L. *Toxicol. Rep.*, (2018). Vol. 5, pg. 593-597.
- [220]. Castillo, G. C., Vila, I. C., Neild, E. Ecotoxicity assessment of metals and wastewater using multitrophic assays. *Environ. Toxicol.*, (2000). Vol. 15(5), pg. 370-375.
- [221]. Diaz-Baez, M. C., Perez, J. B. Intralaboratory experience with a battery of bioassays: Colombia experience. *Environ. Toxicol.*, (2000). Vol. 15(4), pg. 297-303.
- [222]. Torres, N., Souza, B., Ferreira, L., Lima, Á., Dos Santos, G., Cavalcanti, E. Real textile effluents treatment using coagulation/flocculation followed by electrochemical oxidation process and ecotoxicological assessment. *Chemosphere*, (2019). Vol. 236, pg. 124309.

Capítulo II – Metodología

En este capítulo se describe la metodología utilizada para la realización del ensayo de oxidación del agua residual textil (ART) pretratada mediante coagulación-floculación (C/F) e intercambio iónico (II), así como el procedimiento para la realización de un ensayo biológico como postratamiento del ART después de la oxidación con el sistema peróxido activado con bicarbonato (BAP). El proceso de biodegradación se realizó bajo condiciones aeróbicas, siguiendo la metodología establecida en la prueba de Zahn-Wellens [1]. La toxicidad de la muestra de agua residual textil antes y después de la oxidación química y del ensayo biológico se evaluó con un test que empleó semillas de lechuga (*Lactuca sativa* L.), dado que la germinación y crecimiento de estas semillas es sensible a compuestos fitotóxicos orgánicos.

2.1. Muestra de agua residual textil

El agua residual textil cruda (ART) correspondió a una muestra representativa de un efluente industrial con alto contenido del colorante azoico negro ácido 194, proveniente de la etapa de teñido de una planta textil ubicada en la región cafetera colombiana (Colombia, Suramérica). El Grupo de Investigación en Procesos Reactivos Intensificados con Separación de Materiales Avanzados – PRISMA – fue el encargado de realizar los muestreos en el tanque de eculización, así como la caracterización fisicoquímica del ART [2].

La muestra compuesta de ART fue sometida a un pretratamiento de coagulación/floculación (C/F) con sulfato de aluminio tetradecahidratado ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) y cal apagada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), proceso que se encuentra estudiado y optimizado en el grupo de investigación PRISMA [2]. El agua residual textil tras el proceso de coagulación/floculación (ART-C/F) fue almacenada a 4 °C. Las características fisicoquímicas del ART después de la C/F fueron determinadas siguiendo los Métodos Estándar (MS) para el Análisis de Aguas y Aguas Residuales [3].

2.2. Pretratamiento de intercambio iónico a la muestra de agua residual textil

El joven investigador Francisco Javier Ariza Pineda, vinculado al proyecto “Tecnologías Alternativas para el Tratamiento de Aguas Residuales de la Industria Textil” se encargó de evaluar y optimizar el esquema secuencial de tratamiento del agua residual textil C/F-BAP (peróxido activado con bicarbonato, en inglés *Bicarbonate-Activated Peroxide*) en medio homogéneo ($\text{Co}^{2+}/\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{O}_2$). Una de las dificultades en la realización de los ensayos de oxidación del ART-C/F con el sistema BAP fue la formación de precipitados en el medio de reacción, que tras la separación y caracterización mediante difracción de rayos X (DRX) se encontró que correspondían principalmente a sulfatos (CaSO_4 , MgSO_4 y NaSO_4), oxalatos ($\text{Ca}(\text{COO})_2$, $\text{Mg}(\text{COO})_2$ y $\text{Na}(\text{COO})_2$) y carbonatos (CaCO_3 y MgCO_3). La formación de estas sales se asoció con la adición de bicarbonato

de sodio (NaHCO_3) como activador del H_2O_2 en el sistema BAP, y la elevada concentración de iones sulfato (SO_4^{2-}) y dureza cálcica en la muestra de ART-C/F.

Para disminuir la formación de sales durante la reacción de oxidación del ART-C/F con el sistema BAP, la estudiante Camila Giraldo Loaiza, adscrita a la Maestría en Ingeniería – Ingeniería Química implementó un sistema de pretratamiento con resinas de intercambio iónico. Para garantizar una adecuada remoción de iones en el ART-C/F, se empleó una resina de intercambio catiónico fuertemente ácida (SAC, por sus siglas en inglés *Strongly Acidic Cation exchange resin*), seguida de una resina de intercambio aniónico fuertemente básica (SBA, por sus siglas en inglés *Strongly Basic Anion exchange resin*).

El pretratamiento consistió en realizar el intercambio catiónico seguido del intercambio aniónico. Si se utilizara la configuración inversa, los cationes que aportan dureza al agua (Ca^{2+} , Mg^{2+}) reaccionarían con los aniones otorgados por la resina aniónica, y generarían precipitados insolubles de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o CaCO_3 [4]. En la [Tabla 2.1](#) se resumen las especificaciones de las resinas empleadas para la remoción de iones en el ART-C/F.

[Tabla 2.1](#). Especificaciones técnicas de las resinas empleadas [5, 6].

Propiedad	Resina catiónica activada (SAC)	Resina aniónica activada (SBA)
Forma intercambiable	H^+	OH^-
Grupo funcional	Ácido sulfónico	Amina cuaternaria Tipo I
Matriz	Poliestireno reticulado	Poliestireno reticulado
Composición del producto	Copolímero estireno divinilbenceno	Copolímero estireno divinilbenceno
Estructura	Gel	Gel
Aspecto	Negro-Pardo	Ámbar claro
Tamaño partícula	0.63 mm	0.65 mm
Densidad real	1.2 g/mL	1.08 g/mL
Coefficiente de uniformidad	1.0	1.1
Capacidad total	2.0 eq/L	1.2 eq/L

Para el intercambio iónico se trabajó con una capacidad útil de entre el 40 - 70% de la capacidad total de las resinas, y se emplearon 5 mL de resina SAC y 11 mL de resina SBA por cada 100 mL de muestra [7, 8]. La suspensión se agitó en un beaker a 180 rpm durante 2 h, tiempo en el cual la remoción de dureza, sulfatos y cloruros se ha estabilizado. Las anteriores variables se determinaron siguiendo los métodos normalizados del Standard Methods (SM) Edición 23 para el análisis de aguas y aguas residuales, la determinación de Dureza Total se realizó por el método titulométrico 2340-C, la determinación de Sulfatos

por el método nefelométrico 4500-SO₃²⁻-E y la determinación de Cloruros por el método argentométrico 4500-Cl-B.

2.3. Tratamiento de oxidación del agua residual textil con el sistema Co/Al-PILC-BAP

Los ensayos de oxidación se realizaron en un reactor termostático de vidrio a 25 ± 0.2 °C y presión atmosférica (78 kPa), bajo agitación continua a 300 rpm. Para cada ensayo, el reactor se cargó con 2000 mL de agua residual textil previamente tratada por coagulación-floculación (C/F) e intercambio iónico (II), una cantidad específica de NaHCO₃ y una carga de catalizador de 2.0 g/L, correspondiente a una arcilla pilarizada con aluminio que fue impregnada con cobalto al 1% en masa (Co/Al-PILC). Una vez estabilizado el pH (aproximadamente 10 min), se añadió H₂O₂ y se inició la reacción ($t = 0$).

Las concentraciones de NaHCO₃ y H₂O₂, así como la carga de catalizador fueron obtenidas de trabajos de investigación previos, realizados en el grupo de Investigación Procesos Químicos, Catalíticos y Biotecnológicos (PQCB). En la degradación de amarillo sunset se analizó el efecto de la concentración de cobalto soportado en la arcilla pilarizada (1.0, 3.0 y 6.0% en masa) y se encontró que con 1.0% de cobalto y condiciones adecuadas de H₂O₂ y NaHCO₃ se logra la oxidación del colorante. Además, la concentración de cobalto lixiviado en los ensayos catalíticos con el catalizador impregnado con 1.0% de cobalto fue menor al límite de detección (LD) empleado para su cuantificación (absorción atómica, LD = 0.01 mg/L), indicando que la fase activa es muy estable y que la reacción de oxidación ocurre en medio heterogéneo [9]. El efecto de la carga de catalizador (Co(1.0%)/Al-PILC) se estudió en la degradación de rojo Ponceau 4R y amarillo sunset, y a las condiciones de optimización multiobjetivo se obtuvo un valor de 2.0 y 2.1 g/L, para los colorantes de estudio. De allí que para los ensayos de oxidación del ART con el sistema BAP se utilizó una concentración de cobalto impregnado el 1.0% en masa y dosis de catalizador de 2.0 g/L [7].

La optimización de la degradación de agua residual textil pretratada mediante coagulación/floculación (C/F) e intercambio iónico (II) con el sistema BAP catalizado Co/Al-PILC se realizó empleando la metodología de superficie de respuesta (RSM) basada en un diseño compuesto central (DCC). Las concentraciones óptimas de reactivos para degradar el ART-C/F-II a 25 °C fueron 393.3 y 114.3 mM para H₂O₂ y NaHCO₃, respectivamente. Bajo las anteriores condiciones se predijo una conversión de carbono total de 15.67% y remoción de la demanda química de oxígeno de 41.44%, con una deseabilidad de 0.95. No se realizó optimización de la decoloración, debido a que después del intercambio iónico se removió el colorante (≥ 99.46) [10].

La mineralización de la reacción se obtuvo a partir de mediciones de carbono total (CT) al inicio y al final de la reacción ($t = 5$ h). Debido a que el H₂O₂ remanente en la solución (final de la reacción) afecta las mediciones de CT, a la muestra filtrada se le adicionó 0.5 mL de bisulfito de sodio 0.1 M (Na₂SO₃), compuesto que reduce al peróxido de hidrógeno sin reaccionar. El CT fue

medido en un equipo Multi N/C 3100 (Analytik Jena AG, Alemania) y su remoción se calculó a partir de la siguiente expresión:

$$CT (\%) = \frac{CT_0 - CT_f}{CT_0} * 100$$

donde: CT_0 = contenido de CT al inicio de la reacción.

CT_f = contenido de CT al final de la reacción.

La demanda química de oxígeno (DQO) se determinó mediante un método colorimétrico (fotómetro Nanocolor 500D, Macherey Nagel) tras la digestión con $K_2Cr_2O_7$ a 150 °C durante 2 h a reflujo cerrado. La remoción de DQO en el proceso de oxidación se determinó con la siguiente ecuación:

$$Remoción\ de\ DQO\ (\%) = \frac{DQO_0 - DQO_t}{DQO_0} \times 100$$

donde DQO_0 y DQO_t son los valores de DQO antes y después de la oxidación, respectivamente.

2.4. Proceso biológico como postratamiento del agua residual textil

El sistema biológico implementado como postratamiento del agua residual textil pretratada mediante coagulación-floculación e intercambio iónico y luego mediante un proceso de oxidación avanzado (Co/Al-PILC-BAP), consistió en un proceso de biodegradación bajo condiciones aeróbicas, el cual se realizó siguiendo la metodología establecida para la prueba de Zahn-Wellens [1, 11]

La prueba de Zahn-Wellens es un ensayo clásico que determina la biodegradabilidad inherente de sustancias orgánicas no volátiles solubles en agua (denominada sustancia(s) de ensayo) [1], en este caso el ART-C/F-II-Co/Al-PILC-BAP.

2.5. Prueba de Zahn-Wellens

Para realizar la prueba de Zahn-Wellens se preparó una mezcla que contenía la muestra contaminante (sustancia de ensayo), nutrientes minerales y lodos activados, la cual se agitó y aireó a temperatura ambiente (23 ± 2 °C) durante un máximo de 28 días. Paralelamente a la prueba, se realizó un ensayo de control o blanco, el cual contenía lodos activados y nutrientes minerales, pero no la sustancia de ensayo.

Los ensayos de Zahn-Wellens se realizaron en recipientes de vidrio (Erlenmeyers) con capacidad de 2 litros, equipados con un agitador magnético de material inerte (barra triangular de PTFE, 4 cm largo) y una manguera de plástico de 3 mm de diámetro interno

para introducir aire a 1 cm por encima del fondo del recipiente. Los ensayos se realizaron a condiciones ambiente y la temperatura de los reactores se mantuvo en 23 ± 2 °C.

En la [Tabla 2.2](#) se relacionan las cantidades de reactivos empleadas en la preparación de las diferentes soluciones que conforman el medio mineral. El medio mineral se preparó mezclando 10 ml de solución a) con 800 mL de agua, adicionando 1 mL de soluciones b), c) y d) y completando hasta 1 litro en un balón aforado.

Tabla 2.2. Preparación de soluciones – Medio mineral [1, 11].

Solución	Cantidad de reactivos	Volumen final
a)	4.3 g fosfato monopotásico, KH_2PO_4	500 mL
	10.9 g fosfato dipotásico, K_2HPO_4	
	16.7 g fosfato disódico dihidratado, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
	0.25 g cloruro de amonio, NH_4Cl	
b)	5.36 g cloruro de calcio anhidro, CaCl_2	200 mL
c)	5.7 g sulfato de magnesio heptahidratado, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	250 mL
d)	0.25 g cloruro de hierro (III) hexahidratado, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1000 mL

El proceso de biodegradación se controló mediante la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) en muestras filtradas tomadas a intervalos regulares de tiempo. La proporción de DQO de la muestra de ensayo corregida con el blanco a cada intervalo de tiempo, se expresó como el porcentaje de biodegradación. La biodegradación en el tiempo (BD_t , %) se calculó con la siguiente ecuación [1]:

$$BD_t = 1 - \frac{DQO_{muestra,t} - DQO_{blanco,t}}{DQO_{muestra,3h} - DQO_{blanco,3h}}$$

donde: $DQO_{muestra,3h}$ = DQO de la muestra de ensayo medida a las 3 h de incubación.

$DQO_{blanco,3h}$ = DQO del blanco medida a las 3 h de incubación.

$DQO_{muestra,t}$ = DQO de la muestra de ensayo medida en el tiempo t .

$DQO_{blanco,t}$ = DQO del blanco medida en el tiempo t .

El porcentaje de biodegradación se representó en función del tiempo y la gráfica obtenida correspondió a la curva de biodegradación. Una sustancia se considera biodegradable si la remoción neta de DQO al cabo de 21 días alcanza o supera el 70% [1].

2.5.1. Procedencia de los lodos para los ensayos biológicos

Los lodos activados son un consorcio de microorganismos, principalmente bacterias heterótrofas facultativas que crecen en el agua residual y convierten la materia orgánica disuelta

en productos más simples como nuevas bacterias, dióxido de carbono y agua. A medida que las bacterias crecen, se agrupan y forman aglomerados más grandes, se depositan en el fondo del tanque y se les conoce como “lodos activados” [12, 13].

Los lodos activados de tipo aerobio utilizados en los ensayos biológicos fueron recolectados en la planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) del Parque Recreacional Consotá en la ciudad de Pereira, el cual pertenece a la Caja de Compensación Familiar de Risaralda (Confamiliar - Risaralda. La PTAR procesa las aguas generadas en las diferentes instalaciones del parque recreacional (restaurantes, cafeterías, hotel, cabañas, administración, baterías sanitarias, lavamanos y duchas). El efluente de la PTAR tiene una $DBO_5 < 25$ mg/L y las remociones de la demanda biológica de oxígeno y demanda química de oxígeno son del 95.8 y 93.7%, características que hacen al lodo apropiado para su uso en el ensayo de Zahn-Wellens.

Los lodos fueron recolectados del tanque de aireación, donde las aguas residuales son sometidas a descomposición bajo condiciones aeróbicas (difusores de aire). Las condiciones ambientales al momento de realizar la toma de muestra de los lodos fueron temperatura de 24.2 °C y humedad relativa de 76.0%. Los lodos se almacenaron a 4 °C y se llevaron al Laboratorio de Fisicoquímica Avanzada de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales.

2.5.2. Adaptación de los lodos activados

La adaptación o aclimatización de los lodos es un proceso de ajuste fisiológico de los microorganismos a un nuevo hábitat [13]. Los lodos activados están constituidos por una microbiota heterogénea, la cual es capaz de responder de manera dinámica a cambios en su medio, como variaciones en la temperatura, pH, salinidad, exposición a sustancias tóxicas y disponibilidad del sustrato.

La adaptación de los lodos tiende a eliminar la fatiga o a encontrar una manera de mantener su funcionalidad, siendo el período de adaptación el intervalo de tiempo entre la exposición inicial a la fatiga y la adaptación de los microorganismos [12].

Para la adaptación se emplearon dos reactores, cada uno con 1 L de lodo con 1 L del medio mineral, y diariamente se adicionó glucosa como nutriente en la siguiente proporción: 100 mg/L durante los días 1 y 2; 200 mg/L los días 3, 5 y 7; y 300 mg/L los días 9, 11 y 13). Durante los 13 días del ensayo se monitoreó cualitativamente el crecimiento de biomasa y la producción de CO_2 . Para verificar la producción de CO_2 se adaptó al reactor una manguera que burbujeaba los gases producidos sobre una solución de NaOH que contenía como indicador fenolftaleína. Inicialmente la solución de NaOH con la fenolftaleína presenta una coloración magenta, y al reaccionar con el CO_2 generado en la digestión aerobia se forma

carbonato de sodio y se reduce la cantidad de NaOH en la solución. Cuando el $\text{pH} \leq 8.2$, desaparece la coloración magenta de la fenolftaleína en la solución.

2.5.3. Ensayo de inhibición de los lodos activados

Antes de realizar el ensayo biológico con la muestra contaminante, se realizó un ensayo de inhibición [1], donde se monitorearon las variables pH, índice de volumen de lodos (IVL), sólidos sedimentables, crecimiento de biomasa, olor y aspecto del lodo durante un intervalo de tiempo de al menos 20 días.

El IVL es un indicador de las características de sedimentabilidad del lodo en un cono Imhoff y corresponde a la relación entre el volumen en mL de lodos sedimentados gravitacionalmente en 30 min de una muestra de 1000 mL [12]. El análisis de sólidos sedimentables (SSed) también se realiza en un cono Imhoff y es el volumen en mL de las partículas sólidas que sedimentaron por litro de muestra en el cono, donde la suspensión estuvo inmóvil durante 45 min, transcurrido el tiempo se agito suavemente cerca de los lados del cono con el agitador de vidrio, se dejó reposar por 15 minutos más y se registró el volumen de sólidos sedimentables [14].

El lodo activado para el ensayo de inhibición correspondió al lodo que fue previamente adaptado. Se realizaron dos lavados del lodo activado adaptado con solución del medio mineral, hasta obtener un índice de volumen de lodos de 18 mL/L.

Al reactor de vidrio se adicionaron 500 mL de lodo activado y 1.5 L de medio mineral, y paulatinamente se adicionó la muestra contaminante. Como muestra contaminante se empleó una mezcla de agua residual textil pretratada mediante coagulación-floculación (ART-C/F) con agua post-oxidación (ART-C/F-II-Co/Al-PILC-BAP) en diferente proporción. En los primeros 3 días del ensayo no se adicionó la muestra contaminante, sólo nutrientes (glucosa, 200 g/L los días 1 y 3) y a partir del 4° día se inició la adición de la mezcla contaminante (1.0, 1.6, 2.0, ..., 35 mL). A medida que se incrementó la cantidad de muestra contaminante se disminuyó la cantidad de nutrientes de la siguiente manera: A medida que se incrementó la cantidad de muestra contaminante se disminuyó la cantidad de nutrientes de la siguiente manera: los días 1, 3 y 4 se adicionaron 200 mg/L, el día 6 se adicionó 150 mg/L, los días 8, 9 y 11 se adicionaron 100 mg/L, los días 13, 15, 17, 19, 21, 23 y 25 se adicionaron 80, 60, 40, 20, 15, 10 y 5 mg/L, respectivamente. En el día 27 no hubo adición de nutrientes.

Durante los 27 días del ensayo de inhibición se monitoreó cualitativamente el crecimiento de biomasa y la producción de CO_2 . Como blanco del ensayo de inhibición (control) se realizó un ensayo durante 27 días donde sólo se adicionó glucosa como nutriente.

2.5.4. Ensayo biológico con la muestra de agua residual post-oxidación

Se realizaron dos ensayos biológicos con la muestra de agua residual post-oxidación. A cada reactor se adicionaron 450 mL del lodo activado-adaptado y 112.5 mL de muestra contaminante (relación 4:1 lodo:contaminante) y se completó el volumen (2 L) con medio mineral. Como controles se realizaron dos ensayos adicionales, blanco del inóculo que contenía 450 mL lodo activado-adaptado y 1550 mL de medio mineral; y blanco de referencia que contenía 450 mL de lodo activado-adaptado, 1000 mg glucosa y 1550 mL de medio mineral. Los 4 reactores mantuvieron agitación constante (400 rpm) y aireación durante todo el tiempo del ensayo.

2.6. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de *Lactuca sativa* L. [15]

Para estudiar el efecto de los contaminantes presentes en el agua residual textil (antes y después de la oxidación química con el sistema Co/Al–PILC–BAP, y posterior al tratamiento biológico) se emplearon semillas de lechuga (*Lactuca sativa* L.) como bioindicadores de fitotoxicidad, las cuales fueron adquiridas en un mercado local de insumos agropecuarios. Los bioensayos se realizaron siguiendo la metodología propuesta por Sobrero y Ronco (2008) [12] y Bagur-González et al. (2011) [16]. Para el ensayo se tomaron 10 semillas de *Lactuca sativa* L. de tamaño similar, forma y color; se distribuyeron uniformemente sobre papel Whatman N° 3 impregnado con 5 mL de la muestra de agua de prueba y se sellaron con papel Parafilm para evitar la pérdida de humedad dentro de una caja de Petri. Las cajas de Petri se incubaron en la oscuridad a 20 ± 2 °C durante 5 días. Las semillas germinadas en cajas de Petri con 5 mL de solución acuosa de sulfato de zinc de 4500 ppm se tomaron como blanco positivo (no germinación y no crecimiento), dado que el $ZnSO_4$ es un compuesto fitotóxico. El blanco negativo correspondió a semillas impregnadas con agua destilada.

Transcurrido el tiempo de exposición (5 días) se contabilizó el número de semillas germinadas, considerando aquellas con una longitud radical mayor a 1 mm [17]. Para evaluar el crecimiento de las plántulas de *Lactuca sativa* L. en cada uno de los tratamientos, al final de la exposición se realizó la medición de la longitud del hipocótilo (tallo) y de la radícula (raíz) de las plántulas. Todos los ensayos se realizaron por triplicado.

Los resultados obtenidos en las semillas germinadas en las diferentes muestras se analizaron mediante el porcentaje de germinación relativo (GR), crecimiento radicular relativo (CRR) e índice de germinación (IG) [18].

$$GR (\%) = \frac{\# \text{ de semillas germ. (muestra problema)}}{\# \text{ de semillas germ. (blanco negativo)}} \times 100$$

$$CRR = \frac{\text{Crecim. promedio de la raíz (muestra problema)}}{\text{Crecim. promedio de la raíz (blanco negativo)}} \times 100$$

$$IG = \frac{PGR \times CRR}{100}$$

2.7. Referencias

- [1]. OECD *Guideline for Testing of Chemicals 302 B. Zahn-Wellens/EMPA Test*, In: *Organization for Economic Cooperation and Development*. (1992). Paris, FRA. pg. 1-8.
- [2]. Quintero-Arias, J. D., Gómez García, M., Dobrosz-Gómez, I. *Sci. World J., Submitted* (2023).
- [3]. APHA *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 23rd edition*, In: *American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation*. (2017). Washington DC, USA.
- [4]. Reyna Ávila, B. *El intercambio iónico, su descripción y comportamiento químico*, In: *Proyecto de Investigación para obtener el Título de Ingeniero Químico Industrial: Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas*. (2014). Instituto Politécnico Nacional México, D. F.
- [5]. Lewatit® *catálogo resina MonoPlus S 108 H. Tratamiento de intercambio catiónico*. (2012). pg. 4.
- [6]. Lewatit® *catálogo resina MonoPlus M 800 OH. Tratamiento de intercambio aniónico*. (2012). pg. 4.
- [7]. Macías-Quiroga, I. F. *Arcillas pilarizadas con cobalto (Al-Co-PILC) como catalizadores para la degradación de colorantes empleando el sistema HCO₃⁻/H₂O₂* (2021). Tesis de Doctorado en Ingeniería - Ingeniería Química Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Nacional de Colombia sede Manizales: Manizales, COL. pg. 288.
- [8]. Marín-González, N. *Oxidación catalítica en medio heterogéneo de un colorante azoico empleando el sistema peróxido activado con bicarbonato* (2022). Tesis de Maestría en Ingeniería - Ingeniería Química Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Nacional de Colombia sede Manizales: Manizales, COL.
- [9]. Macías-Quiroga, I. F., Pérez-Flórez, A., Arcila, J. S., Giraldo-Gómez, G. I., Sanabria-González, N. R. *Synthesis and characterization of Co/Al-PILCs for the oxidation of an azo dye using the bicarbonate-activated hydrogen peroxide system. Catal. Letters*, (2021). pg. 1-12.
- [10]. Giraldo Loaiza, C. *Aplicación de sistema de oxidación Co/Al-PILC-BAP como tecnología alternativa para el tratamiento de un agua residual proveniente de la industria textil*, In: *Tesis de Maestría en Ingeniería – Ingeniería Química*. (2023). Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, Manizales, COL.
- [11]. Zahn, R., Wellens, H. *Ein einfaches Verfahren zur Prüfung der biologischen Abbaubarkeit von Produkten und Abwasserinhaltsstoffen. Chem. Ztg.*, (1974). Vol. 98, pg. 228-232.
- [12]. Rittmann, B., McCarty, P. *Environmental biotechnology: principles and applications*, (2001). Interamericana, M.-H. (Ed.), McGraw-Hill Interamericana Madrid, ESP. pg. 760.
- [13]. Senthilnathan, P., Ganczarczyk, J. *Adaptation and Deadaptation Kinetics of Activated Sludge*, In: *Proceedings of the 43rd Industrial Waste Conference May 1988*. (2018). Press, C. (Ed.), Indiana, USA: Purdue University. pg. 301-307.
- [14]. *Standard Methods 2540 F Ed 23 Standard Methods for the examination of Water and Wastewater*. (2012). Washington: American Public Health Association.
- [15]. Sobrero, M. C., Ronco, A. *Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga Lactuca sativa L*, In: *Ensayos toxicológicos para la evaluación de sustancias químicas en agua y suelo La experiencia en México*. (2008). Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, MÉX. pg. 55-68.
- [16]. Bagur-González, M. G., Estepa-Molina, C., Martín-Peinado, F., Morales-Ruano, S. *Toxicity assessment using Lactuca sativa L. bioassay of the metal (loid)s As, Cu, Mn, Pb and Zn in soluble-in-water saturated soil extracts from an abandoned mining site. J. Soils Sediments*, (2011). Vol. 11, pg. 281-289.

- [17]. Di Salvatore, M., Carafa, A., Carratu, G. Assessment of heavy metals phytotoxicity using seed germination and root elongation tests: A comparison of two growth substrates. *Chemosphere*, (2008). Vol. 73(9), pg. 1461-1464.
- [18]. Tiquia, S. M. *Evaluating phytotoxicity of pig manure from the pig on litter system*. in *Proceedings of the International Composting Symposium*, CBA Press Inc. Truro, NS. 2000.

Capítulo III – Resultados y análisis de resultados

En este capítulo se analizan los resultados de la caracterización del agua residual textil (ART) después de los tratamientos de coagulación/floculación (C/F) e intercambio iónico (II), correspondiente a la muestra de agua que fue sometida a oxidación con el sistema Co(1.0%)/Al–PILC–BAP. Una vez finalizada la oxidación avanzada del ART se realizó un ensayo biológico (postratamiento) de tipo aerobio, siguiendo la metodología establecida en la prueba de Zahn-Wellens [1]. El seguimiento de remoción de la demanda química de oxígeno (DQO) y la concentración de carbono total (CT) permitieron analizar la biodegradabilidad de la muestra de ART. La toxicidad antes y después de la oxidación química y del ensayo biológico se evaluó mediante un bioensayo que utilizó semillas de lechuga (*Lactuca sativa* L.), dado que la germinación y crecimiento de la radícula (raíz) e hipocótilo (tallo) de esta especie son muy sensibles a compuestos fitotóxicos orgánicos [2, 3].

3.1. Muestra de agua residual textil

Las características fisicoquímicas del ART después de la C/F se determinaron siguiendo los métodos normalizados del Standard Methods (SM) Edición 23 para el análisis de aguas y aguas residuales [4], cuyos resultados se resumen en la [Tabla 3.1](#).

En general, las aguas residuales textiles presentan altos niveles de demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅), demanda química de oxígeno (DQO), coloración intensa, sólidos suspendidos totales (SST), pH variable y presencia de iones metálicos [5, 6]. El rango de pH para los efluentes del sector textil es de 6.0 – 11.8, y la DBO₅, DQO, SST y color aparente oscilan entre 80 – 6,000 mg/L, 150 – 30,000 mg/L, 15 – 8,000 mg/L, y 50 – 2,500 unidades Pt-Co, respectivamente [7-9]. La concentración de metales pesados como zinc, níquel, manganeso, hierro y cobre en aguas residuales textiles es normalmente inferior a 10 mg/L [8, 9], y en el caso del cromo, el rango es de 2 a 5 mg/L [10].

El pH y las concentraciones de DBO₅ y DQO de la muestra residual en estudio ART–C/F ([Tabla 3.1](#)) se encuentran en el rango típico de los efluentes textiles, aunque el color aparente supera el límite de 2,500 unidades Pt-Co [7-9]. El cromo en el efluente se debe al colorante no fijado, ya que este metal de transición forma parte del grupo cromóforo en el complejo metálico del colorante [11]. Teniendo en cuenta que el teñido con colorantes de complejos metálicos requieren el uso de reguladores de pH (ácidos sulfúrico, fórmico y acético), electrolitos (sulfato sódico, acetato amónico y sulfato) y agentes niveladores (mezclas de tensioactivos aniónicos y no iónicos) [11], los niveles de conductividad, sulfatos y COT son muy elevados en las aguas residuales textiles.

Tabla 3.1. Características fisicoquímicas de la muestra agua residual textil.

Parámetros	Método Estándar	ART-C/F
pH	4500-H ⁺ B	8.9 ± 0.1
Conductividad (mS/cm)	2510-B	4830 ± 47
Turbiedad (UNT)	2130-B	56 ± 3
Alcalinidad total (mgCO ₃ /L)	2320-B	93 ± 1
Dureza total (mgCO ₃ /L)	2340-C	1170 ± 62
Sulfatos (mg/L)	4500-SO ₃ ²⁻ -E	2679 ± 52
Cloruros (mg/L)	4500-Cl ⁻ -B	137 ± 2
DQO (mg O ₂ /L)	5220-D	1428 ± 84
DBO ₅ (mg O ₂ /L)	5210-B	397 ± 31
DBO ₅ /DQO	No aplica	0.28 ± 0.01
COT (mg C/L)	5310-B	1083 ± 68
NT (mg/L)	4500-B	1411 ± 59
SST (mg/L)	2540-D	12.4 ± 1.6
NA-194 (mg/L)	16.6 ± 1.2
Cromo total (mg/L)	3111-B	0.9 ± 0.1
Color aparente, U. Pt-Co	2120-B	2545 ± 21

LDM = Límite de detección del método

El índice de biodegradabilidad (DBO₅/DQO) de la muestra después del proceso de coagulación-floculación fue de 0.28 ± 0.01, valor no apto para la aplicación de un tratamiento biológico [12-15]. Dado la elevada conductividad, dureza y concentración de sulfatos en la muestra de ART-C/F, se procedió a realizar un tratamiento de intercambio iónico.

3.2. Pretratamiento de intercambio iónico a la muestra de agua residual textil

La muestra de ART-C/F se trató con dos resinas de intercambio iónico para garantizar una adecuada remoción de los iones. Se empleó una resina de intercambio catiónico fuertemente ácida (SAC, por sus siglas en inglés *Strongly Acidic Cation exchange resin*) para la remoción de iones Ca²⁺ y Mg²⁺, seguida de una resina de intercambio aniónico fuertemente básica (SBA, por sus siglas en inglés *Strongly Basic Anion exchange resin*) para la remoción de SO₄²⁻ y Cl⁻, así como de colorante NA-194. Las características fisicoquímicas del ART después de intercambio iónico se determinaron siguiendo los métodos normalizados del Standard Methods (SM) Edición 23 para el análisis de aguas y aguas residuales [4], y los resultados se muestran en la Tabla 3.2.

Las condiciones para la realización de intercambio iónico fueron establecidas en la Tesis de Maestría en Ingeniería – Ingeniería Química de la estudiante Camila Giraldo Loaiza [16], con el apoyo de la estudiante María Alejandra Sandoval Barrera, quien desarrolló su Trabajo de grado en este tema.

Tabla 3.2. Características fisicoquímicas de la muestra de ART–C/F–II.

Parámetro	Unidades	C/F	SAC–SBA
pH	Unidades de pH	8.9 ± 0.1	7.8 ± 0.1
Conductividad	μS/cm	3520 ± 50	30.8 ± 0.5
Turbiedad	UNT	56 ± 3	10 ± 1
Alcalinidad total	mg/L CaCO ₃	93 ± 1	< 10
Dureza total	mg/L CaCO ₃	1170 ± 62	< 7 (LDM*)
Sulfatos	mg/L SO ₄	2679 ± 52	< 2.2 (LMD*)
Cloruros	mg/L Cl	137 ± 2	18.1 ± 1.2
COT	mg/L	1832 ± 63	1625 ± 98
DQO	mg/L	1428 ± 84	826 ± 50
DBO ₅	mg/L	397 ± 13	302 ± 23
DBO ₅ /DQO		0.28 ± 0.01	0.37 ± 0.01
Color aparente	U. Pt-Co	2360 ± 35	14 ± 1
Color (NA-194)	mg/L	29.6 ± 1.6	0.16 ± 0.08

LDM = Límite de detección del método

Tras el intercambio iónico del ART–C/F con las resinas SAC–SBA se obtuvo una leve disminución en el pH, y reducción de la conductividad, alcalinidad, dureza, sulfatos y cloruros del 99.13, 89.25, 99.40, 99.92 y 86.79%, respectivamente. Adicionalmente, se logró una eliminación del 99.46% del colorante NA–194, así como reducción en concentraciones de DQO y COT del 42.16 y 11.30%, respectivamente. El índice de biodegradabilidad aumentó de 0.28 a 0.37, correspondiente a un agua residual lentamente biodegradable [17].

3.3. Tratamiento de oxidación del agua residual textil con el sistema Co/Al-PILC-BAP

En la Figura 3.1 se observa el aspecto de la muestra de ART–C/F después del tratamiento con intercambio iónico y antes de realizar el ensayo de oxidación.

Para la reacción de oxidación, el reactor se cargó con 2000 mL de agua ART previamente tratada por coagulación-floculación (C/F) e intercambio iónico (II), al cual se adicionaron 19.2 g de de NaHCO₃ (114.3 mM) y 4 g de Co(1.0%)/Al–PILC, correspondiente a una carga de catalizador de 2.0 g/L. La suspensión se agitó durante 10 min y una vez estabilizado el pH, se añadieron gradualmente 15 mL de H₂O₂ al 30% (393.3 Mm, 5 mL a $t = 0$, 5 mL, 5 mL a $t = 1$ h y 5 mL a $t = 2$ h) y se dejó en reacción durante 5 h, tal como se observa en la Figura 3.2.

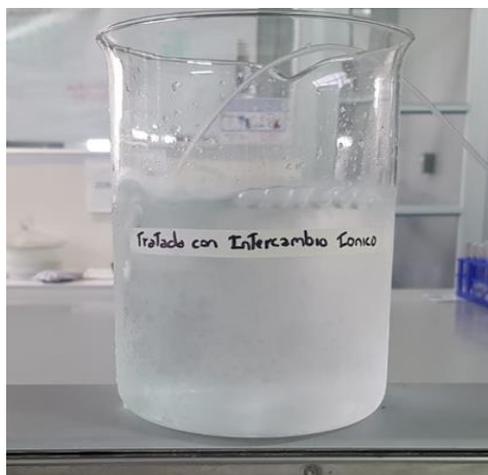


Figura 3.1. Muestra de ART después del tratamiento con intercambio iónico.

La mineralización de la reacción y la remoción de DQO se evaluaron a partir de mediciones de carbono total (CT) y DQO al inicio y al final de la reacción, sobre muestras filtradas en membrana de $0.45 \mu\text{m}$. Debido a que al final de la reacción queda H_2O_2 sin reaccionar y este afecta las mediciones de CT y DQO, a la muestra filtrada se adicionó 0.5 mL de bisulfito de sodio (Na_2SO_3 0.5 M), compuesto que reduce al peróxido de hidrógeno. Los resultados de la caracterización del ART-C/F-II, antes y después de la oxidación se resumen en la [Tabla 3.3](#).

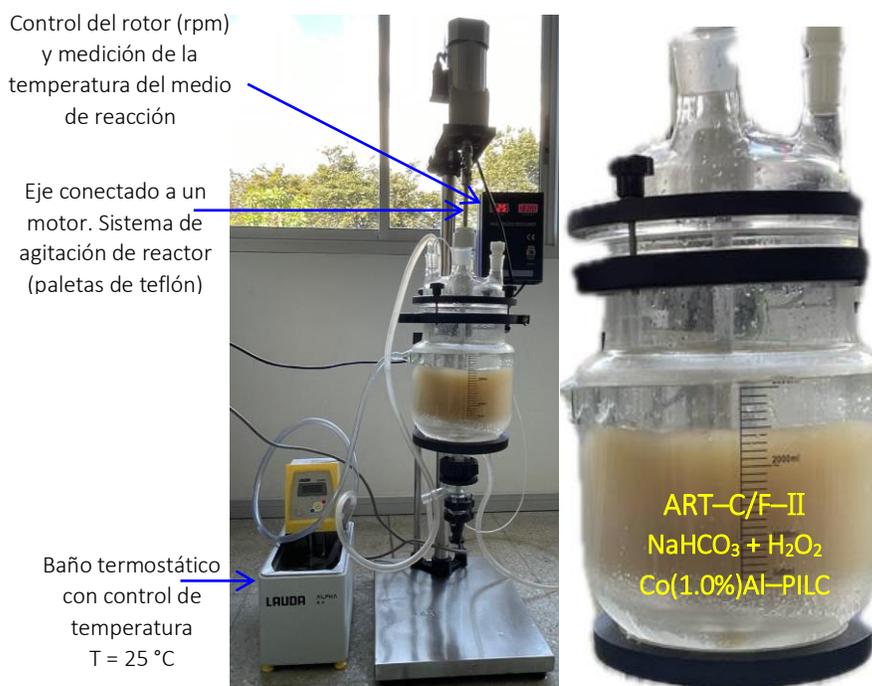


Figura 3.2. Sistema de reacción utilizado para la oxidación avanzada.

Tabla 3.3. Características fisicoquímicas de la muestra de ART después de la oxidación con el sistema Co(1.0%)/Al-PILC.

Parámetros	ART-C/F-II Pre-Oxidación	ART-C/F-II Post-Oxidación
pH	7.8 ± 0.1	9.9 ± 0.2
DQO (mg O ₂ /L)	826 ± 50	505 ± 21
DBO ₅ (mg O ₂ /L)	302 ± 23	296 ± 14
DBO ₅ /DQO	0.37 ± 0.01	0.59 ± 0.01
CT (mg C/L)	1625 ± 98	1385 ± 58
NT (mg/L)	1100 ± 45	690 ± 11
NA-194 (mg/L)	0.16 ± 0.08	< 0.08
Color aparente, U. Pt-Co	14 ± 1	6 ± 1

Durante la reacción se apreció un incremento en el pH, debido a la adición de bicarbonato de sodio, el cual forma una solución buffer. La mineralización y remoción de DQO fueron del 14.77 y 38.86%, valores ligeramente inferiores a los predichos por en la validación multiobjetivo (15.67% de mineralización y 41.44 de eliminación de DQO), con errores menores al 6.23%. Con la oxidación avanzada también se redujo la concentración de nitrógeno total (NT) en un 37.27%, y esta se asoció con la formación de las especies NH₄⁺ y N₂ [12, 18]. Aunque con el proceso avanzado de oxidación se logró una importante degradación del ART, las concentraciones de DBO₅ y DQO finales están por encima de los valores máximos permisibles para vertimiento de agua en la fabricación de productos textiles (DBO₅ < 200 mg/L y DQO < 400 mg/L), establecidos en la Resolución 0631 de 2015 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible de Colombia [19].

El índice de biodegradabilidad con la oxidación avanzada aumentó de 0.37 a 0.59, logrando que el ART post-oxidación sea fácilmente biodegradable [17].

3.4. Adaptación de lodos

El Programa de Evaluación de Productos Químicos de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico – OCDE, estableció en julio de 1992 las directrices para la prueba de Zahn-Wellens (302 B, adoptado el 17.07.92) [1]. Para llevar a cabo esta prueba se realizó previamente la adaptación de los lodos, cuyos resultados se en la [Tabla 3.4](#).

Tabla 3.4. Resultados experimentales del ensayo de adaptación de lodos.

Biorreactor 1				Biorreactor 2			
t (días)	Nutrientes (mg/L)	Crecimiento biomasa	Producción CO ₂	t (días)	Nutrientes (mg/L)	Crecimiento biomasa	Producción CO ₂
1	100	SI	SI	1	100	SI	SI
2	100	SI	SI	2	100	SI	SI
3	200	SI	SI	3	200	SI	SI
5	200	SI	SI	5	200	SI	SI
7	200	SI	SI	7	200	SI	SI
9	300	SI	SI	9	300	SI	SI
11	300	SI	SI	11	300	SI	SI
13	400	SI	SI	13	400	SI	SI

Durante los 13 días del ensayo se monitoreó cualitativamente la producción de CO₂ (Figura 3.3) y el crecimiento de biomasa (Figura 3.4). Para verificar la producción de CO₂ se adaptó al reactor una manguera que burbujeaba los gases producidos sobre una solución de NaOH que contenía como indicador fenolftaleína. Inicialmente la solución de NaOH con la fenolftaleína presentaba una coloración magenta, y al reaccionar con el CO₂ generado en la digestión aerobia se formó carbonato de sodio y se redujo la cantidad de NaOH en la solución. Cuando el pH fue ≤ 8.2 , desapareció la coloración magenta de la fenolftaleína.



Figura 3.3. Registro fotográfico que muestra la neutralización del CO₂.



Figura 3.4. Registro fotográfico que muestra el crecimiento de biomasa.

La calidad del lodo activado durante la fase de aireación está directamente relacionada con un olor particular, similar al de “tierra húmeda” y mohosa, el cual estuvo presente durante toda la adaptación de los lodos activados. Como el proceso de adaptación de los lodos fue satisfactorio, se procedió a realizar el ensayo de inhibición de los microorganismos, adicionando volúmenes pequeños de la muestra de estudio, y verificando el seguimiento del crecimiento de biomasa y la producción de CO_2 .

3.5. Ensayo de inhibición

Antes de realizar el ensayo biológico con la muestra contaminante, se realizó un ensayo de inhibición [1], donde se monitorearon las variables pH, índice de volumen de lodos (IVL) y sólidos sedimentables (SSed) durante 27 días. A medida que se incrementó la cantidad de muestra contaminante en el ensayo, se disminuyó la cantidad de nutrientes. Como blanco del ensayo de inhibición (control) se adicionó glucosa como nutriente (200 mg/L) de manera constante, como se relaciona en la Tabla 3.5.

Según los datos presentados en la Tabla 3.5, hubo una leve disminución en el crecimiento de la biomasa en el ensayo de inhibición (indicador dado por el IVL entre los días 21 a 27), el cual podría estar asociada con la disminución en la adición de nutrientes. Los dos reactores tuvieron un olor característico a tierra húmeda durante los 27 días de los ensayos, aspecto que sugiere un adecuado desarrollo del lodo activado. Para verificar la tasa de degradación de la muestra contaminante, se realizó la medición de la demanda química de oxígeno (DQO) inicial y al final del ensayo de inhibición, obteniéndose una remoción del 76.5% (Tabla 3.6), cumpliendo con lo exigido en la prueba de Zahn-Wallens, que es una remoción mayor al 70% [1].

Tabla 3.5. Datos experimentales del ensayo de inhibición.

Blanco de inhibición					Ensayo de inhibición					
t (días)	Adición nutrientes (mg/L)	pH	SSed*	IVL**	t (días)	Adición nutrientes (mg/L)	Adición Contaminante (mL)	pH	SSed*	IVL**
1	200	7.28	18	20	1	200	0.0 - 0.0	7.23	20	25
3	200	7.22	29	23	3	200	0.0 - 0.0	7.20	29	30
4	200	6.99	22	23	4	200	0.5 - 0.5	7.07	29	30
6	200	7.03	36	41	6	150	0.8 - 0.8	7.16	32	40
8	200	7.07	46	52	8	100	1.0 - 1.0	7.12	42	48
9	200	7.13	52	58	9	100	1.5 - 1.5	7.35	48	52
11	200	7.20	54	59	11	100	5.0 - 5.0	7.33	48	54
13	200	7.23	56	60	13	80	10 - 10	7.46	52	54
15	200	7.32	66	70	15	60	15 - 15	7.53	62	66
17	200	7.38	68	74	17	40	5 - 30	7.37	72	76
19	200	7.27	70	74	19	20	5 - 30	7.99	66	70
21	200	7.31	70	74	21	15	5 - 30	8.18	62	66
23	200	7.35	70	74	23	10	3 - 17	8.32	60	64
25	200	7.38	72	76	25	5	0 - 15	8.07	54	58
27	200	7.38	88	96	27	0	0.0 - 0.0	8.28	50	66

* SSed: Sólidos sedimentables (mL/L)

** IVL: Índice de volumen de lodo (mL/L)

Tabla 3.6. Concentraciones de DQO en el ensayo de inhibición.

Muestra	DQO (mg/L)
Ensayo inhibición (inicial)	153
Ensayo inhibición (final)	36
Remoción (%)	76.5%

3.6. Prueba de Zahn-Wellens

Se realizaron dos ensayos biológicos con la muestra de agua residual post-oxidación y dos controles (blanco del inóculo y blanco de referencia) como se aprecia en la [Figura 3.5](#).



Figura 3.5. Montaje del tratamiento biológico – Prueba de Zahn-Wellens.

En la Tablas 3.7 y 3.8 se relacionan los resultados correspondientes al seguimiento realizado al reactor blanco del inoculo y al blanco de referencia (glucosa como sustancia de referencia).

Tabla 3.7. Datos experimentales del blanco de inoculo.

t (días)	pH	T (°C)	SSed (mL/L)	IVL (mL/L)	DQO (mg/L)	CT (mg/L)
3 horas	7.8	25	16	18	43	25
3	7.6	25	18	20	36	24
5	7.6	23	19	20	32	23
7	7.6	23	20	22	26	20
9	7.5	23	22	22	24	18
11	7.6	23	23	23	25	17
13	7.6	23	23	23	24	15
15	7.5	23	25	25	23	12
17	7.5	22	25	25	21	10
19	7.5	22	25	25	20	10
21	7.4	22	25	25	20	8

En el blanco del inóculo, los SSed y el IVL se estabilizaron después del día 15, dada la baja concentración de materia orgánica presente en el medio. Las remociones de DQO y CT al cabo de 21 días fueron de 53.5 y 68.0%, respectivamente. En el blanco con la sustancia de referencia (glucosa), las remociones de DQO y CT a los 21 días fueron similares, del 89.3 y 86.9%, respectivamente. Para que el ensayo con glucosa sea válido, se requiere una remoción de DQO mínima del 70% al día 14, y para esta prueba se obtuvo entre el día 11 (65.2%) y 13 (73.7%), lo cual garantiza la calidad del lodo activado para la degradación de la materia orgánica [1].

Tabla 3.8. Datos experimentales del blanco de referencia – Glucosa.

t (días)	pH	T (°C)	SSed (mL/L)	IVL (mL/L)	DQO (mg/L)	CT (mg/L)
3 horas	7.7	26	16	18	578	229
3	7.7	25	20	26	519	212
5	7.6	25	25	32	479	203
7	7.6	24	23	36	400	179
9	7.6	24	24	38	259	109
11	7.5	23	25	48	201	83
13	7.5	23	26	50	152	65
15	7.4	23	28	58	129	54
17	7.4	23	29	66	108	45
19	7.4	23	30	72	89	39
21	7.3	23	32	80	62	30

Teniendo en cuenta la dilución empleada en el ensayo biológico (112.5 mL de la muestra post-oxidación + lodo + medio mineral, volumen final de 2 L) equivalente a un factor de dilución de 17.78, así como el seguimiento de las concentraciones de DQO y CT del blanco del inóculo (lodo + medio mineral), los valores de DQO y CT en los ensayos post-oxidación fueron corregidos. En la Tablas 3.9 y 3.10 se muestran los resultados del seguimiento realizado a los reactores de los ensayos 1 y 2 – Post-oxidación.

Tabla 3.9. Datos experimentales ensayo 1 – Post-oxidación.

t (días)	pH	T (°C)	SSed (mL/L)	IVL (mL/L)	DQO correg. (mg/L)	CT correg. (mg/L)
3 horas	8.8	26	16	18	533	1475
3	8.6	24	19	21	515	1183
5	8.5	23	24	26	480	1021
7	8.0	23	26	29	373	975
9	7.8	23	29	32	312	803
11	7.6	23	32	35	231	453
13	7.5	23	38	43	194	411
15	7.4	23	42	48	154	160
17	7.2	23	48	52	130	126
19	7.2	23	50	55	53	26
21	7.2	23	47	52	20	53

Tabla 3.10. Datos experimentales del ensayo 2 – Post-oxidación.

t (días)	pH	T (°C)	SSed (mL/L)	IVL (mL/L)	DQO correg. (mg/L)	CT correg. (mg/L)
3 horas	8.8	26	16	18	569	1440
3	8.7	24	21	23	551	1222
5	8.3	23	23	25	516	1113
7	8.2	23	28	31	426	947
9	8.1	23	32	35	365	729
11	8.0	23	38	43	249	481
13	7.8	23	42	48	196	369
15	7.6	23	48	53	171	253
17	7.3	23	52	55	120	98
19	7.2	23	50	52	53	49
21	6.9	23	47	51	20	17

En los ensayos 1 y 2 – Post-oxidación se obtuvieron remociones de DQO del 96.2 y 96.5%, valores superiores a los establecido como límite mínimo en la prueba de Zahn-Wellens (70.0%), lo cual verifica la aplicabilidad del tratamiento biológico. Adicionalmente, las remociones de CT fueron del 96.4 y 98.8% para los ensayos 1 y 2 – Post-oxidación, indicando que para el día 21 se presentó un agotamiento de la materia orgánica requerida para el desarrollo de los lodos (SSed e IVL disminuyeron).

La evolución en la remoción de DQO y CT en los dos ensayos post-oxidación se muestra en las Figuras 3.6 y 3.7, respectivamente. Los datos de se ajustaron usando el software CurveExpert Basic (Hyams Development, <http://www.curveexpert.net>) a una ecuación exponencial modificada ($Y = ae^{b/x}$) con coeficientes de determinación (r^2) mayores a 0.96. La remoción del 70% de la DQO se obtuvo a los 14.3 días de inicio del ensayo.

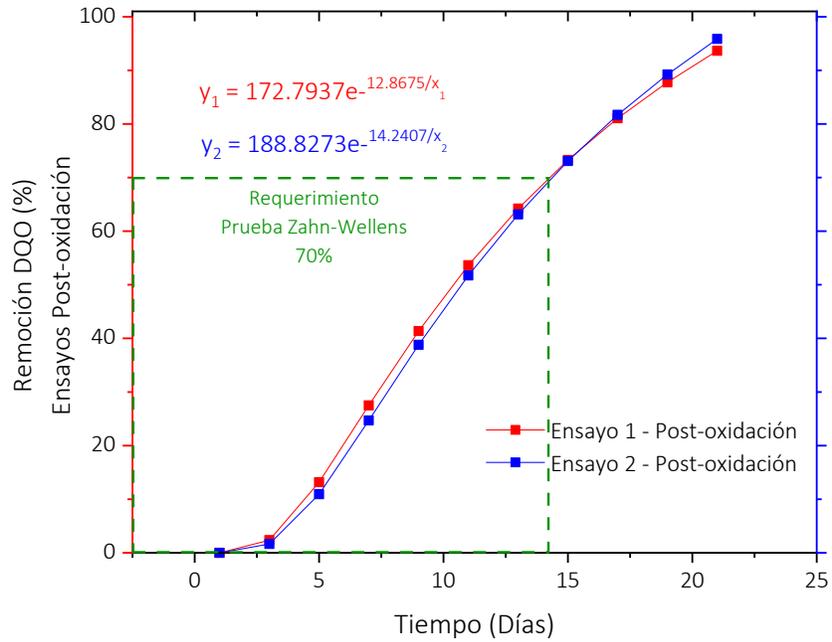


Figura 3.6. Remoción de DQO en los ensayos 1 y 2 – Post-oxidación.

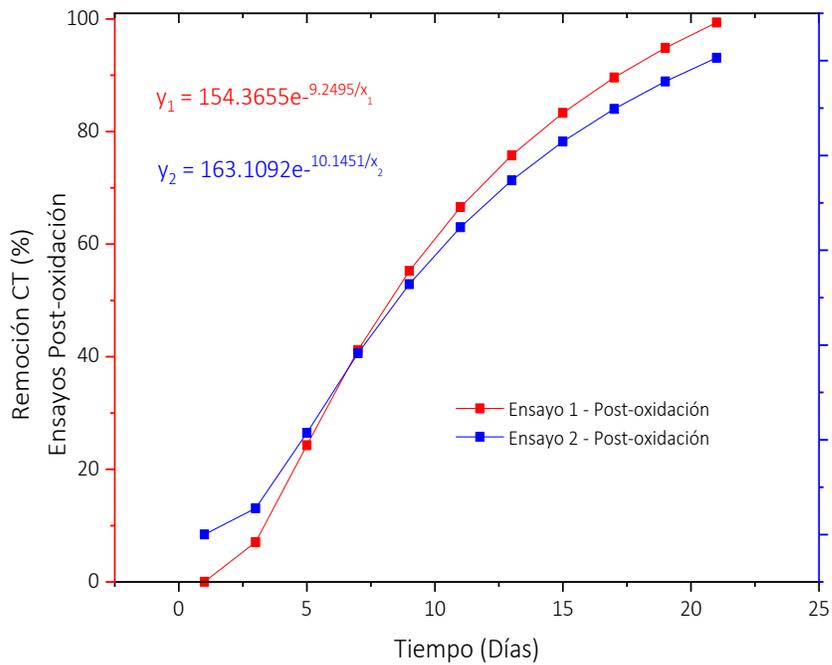
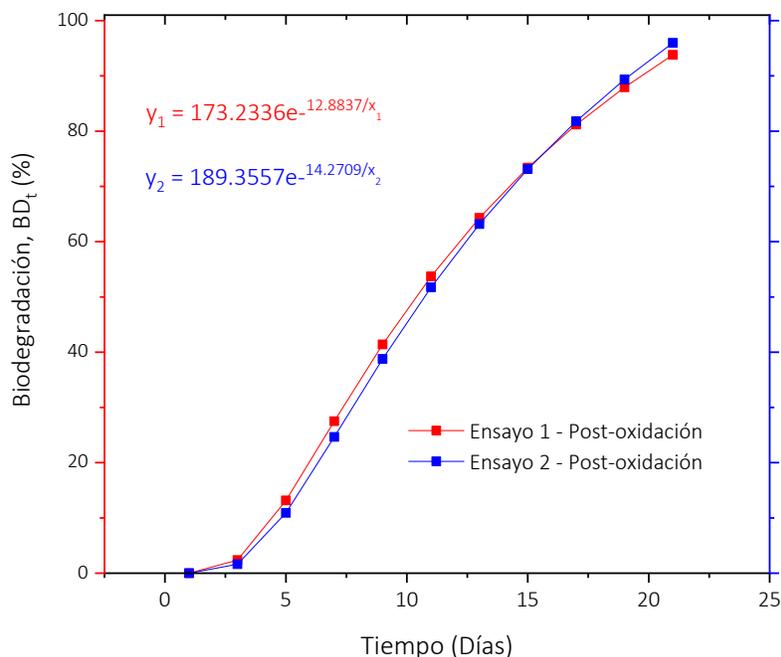


Figura 3.7. Remoción de CT en los ensayos 1 y 2 – Post-oxidación.

3.7. Curva de biodegradación

El seguimiento de la biodegradación en el tiempo (BD_t , %) o curva de biodegradación para los ensayos 1 y 2 – Post-oxidación se muestra en la [Figura 3.8](#). Las muestras post-oxidación mostraron una mejora de la biodegradabilidad, alcanzando el valor mínimo de BD_t (70%) requerido para acoplar el proceso químico a uno biológico a los 14.3 días. Al cabo de 21 días del ensayo biológico se obtuvo una biodegradabilidad promedio del 96.4%, condición altamente satisfactoria para el acople de POxAs/ biológico a nivel de laboratorio para la muestra de agua residual textil objeto de estudio.



[Figura 3.8](#). Curva de biodegradación para los ensayos 1 y 2 – Post-oxidación.

3.8. Comparativo con la normatividad vigente Colombiana

La Resolución 0631 de 2015 Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible “*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*”, en su Artículo 13 “Parámetros máximos permisibles en fabricación de productos textiles” establece los valores permisibles de obligatorio cumplimiento [19]. En la [Tabla 3.11](#) se observa la evolución en el parámetro DQO con los distintos tratamientos, resaltando que con la oxidación avanzada no se logró llegar al máximo valor permisible de 400 mg/L. El acople POxAs/ biológico permitió mejorar la biodegradabilidad de la muestra objeto de estudio, llegando a un valor de DQO de 20 ± 5 mg/L y dando cumplimiento a la normatividad vigente para el vertimiento puntual a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público.

Tabla 3.11. Análisis comparativo del parámetro DQO con la normatividad vigente en Colombia.

Variable	Tratamiento				
	Coag.- Flocc.	Int. Iónico	Oxid. Avanz.	Biológico	Res. 0631/Art. 13
DQO (mg/L)	1428 ± 84	826 ± 50	505 ± 21	20 ± 5	400

3.9. Ensayo de toxicidad aguda con semillas *Lactuca sativa* L.

En las Figura 3.9 y Figura 3.10 se observan los datos del crecimiento de la radícula e hipocótilo de las plántulas de *Lactuca sativa* L. antes y después del acople POxA/biológico para el tratamiento del agua residual textil.

La muestra antes de oxidación (ART-C/F-II) presentó inhibición del crecimiento de las plántulas de lechuga, principalmente en el desarrollo del hipocótilo. Después del proceso de oxidación, la fitotoxicidad disminuyó y se observó un desarrollo de la radícula similar al del blanco negativo (agua destilada), en tanto que el crecimiento del hipocótilo fue mayor al de las semillas germinadas con agua destilada. Tras el proceso biológico, se favoreció el desarrollo de las plántulas de *Lactuca sativa* L. en una proporción mayor a la del blanco negativo, lo cual indica que los componentes presentes en la muestra de actuaron como nutrientes y que el agua residual no contiene sustancias fitotóxicas para el crecimiento de esta especie.

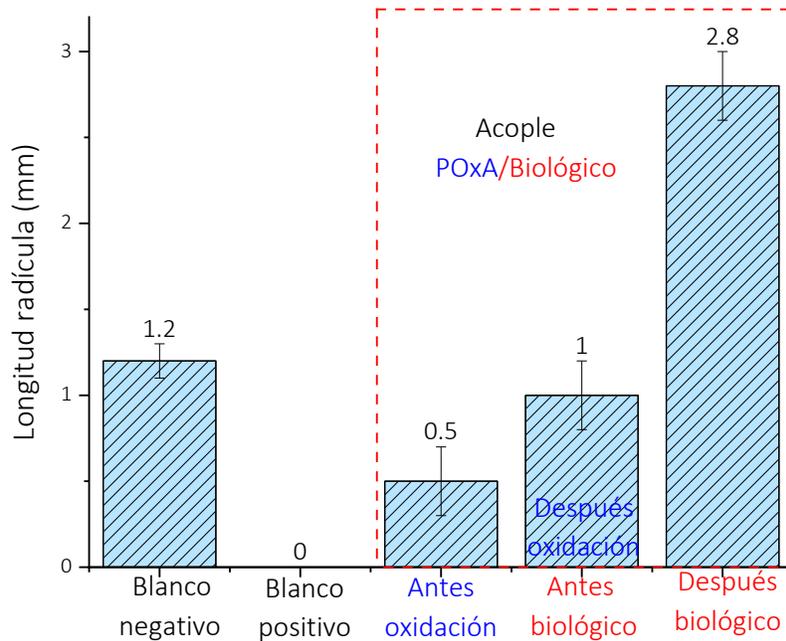


Figura 3.9. Longitud radicular de las plántulas de lechuga antes y después del acople POxA/Biológico.

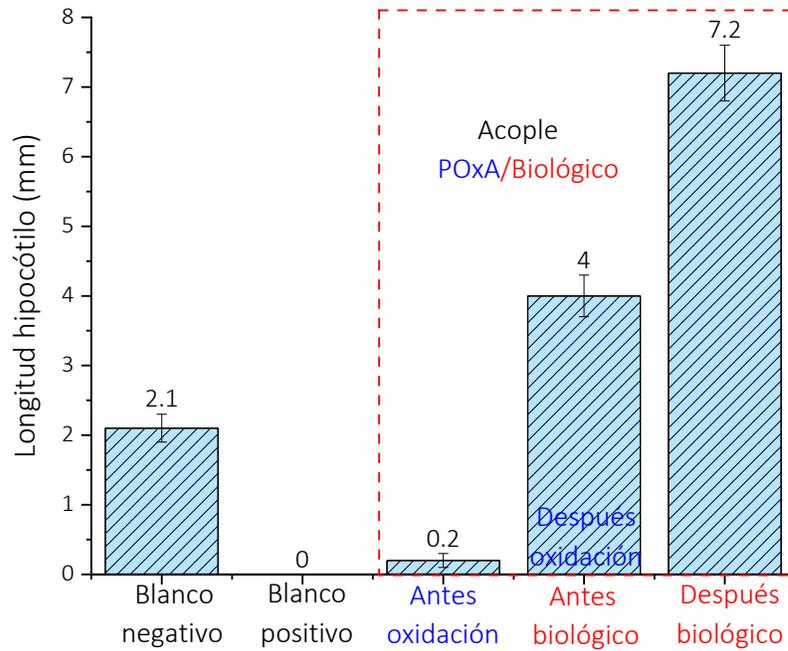


Figura 3.10. Longitud de hipocótilo en las plántulas de lechuga antes y después del acople POxA/Biológico.

Los resultados obtenidos en los ensayos de fitotoxicidad se analizaron mediante el porcentaje de germinación relativo (GR) (Figura 3.11), crecimiento radicular relativo (CRR) (Figura 3.12) e índice de germinación (IG) (Figura 3.13).

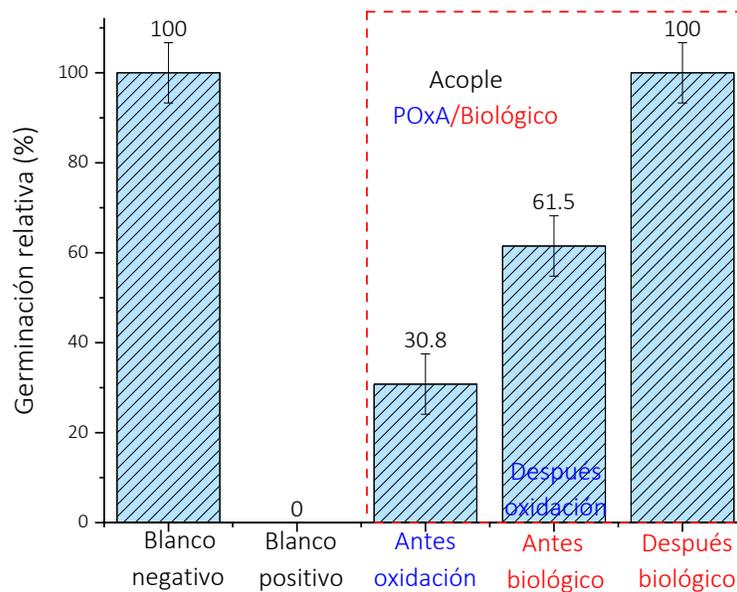


Figura 3.11. Germinación relativa de las semillas de lechuga antes y después del acople POxA/Biológico.

La muestra de agua residual textil antes de la oxidación con el sistema BAP presentó una germinación relativa del 30.8%, lo cual sugiere que en la muestra existen sustancias fitotóxicas que impidieron el desarrollo de la semilla. Con el acople POx/Biológico la germinación relativa aumentó considerablemente, con resultados iguales a los del blanco negativo.

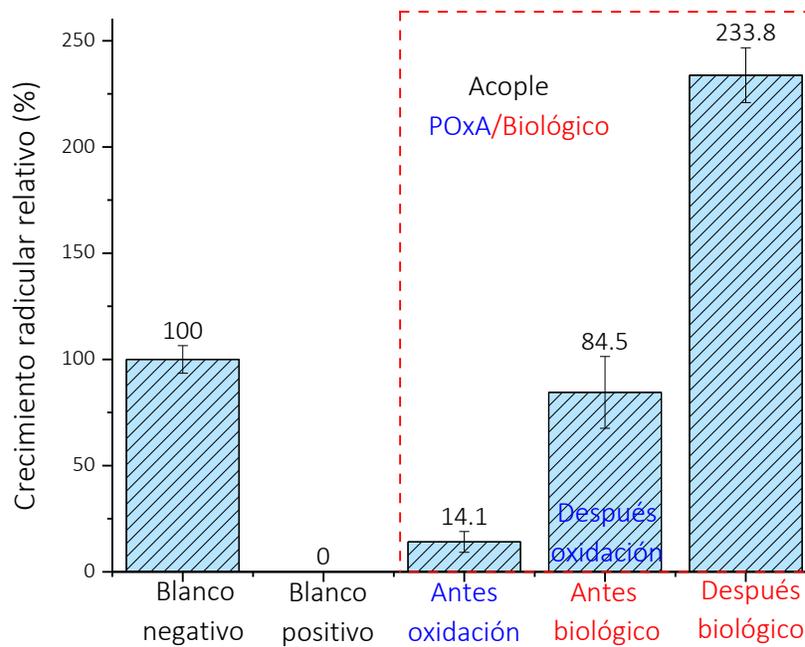


Figura 3.12. Crecimiento radicular relativo de las plántulas de lechuga antes y después del acople POx/Biológico.

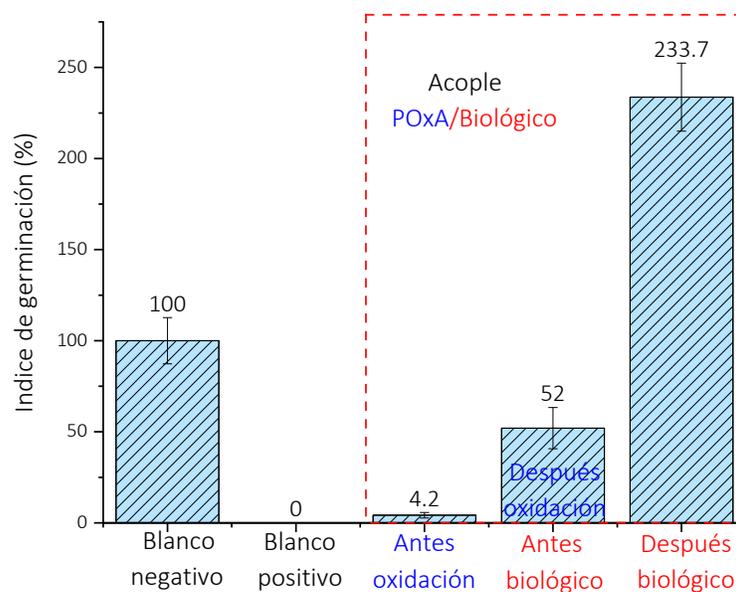


Figura 3.13. Índice de germinación de las plántulas de lechuga antes y después del acople POx/Biológico.

Los componentes presentes en la muestra antes y después de la oxidación avanzada presentaron inhibición en el crecimiento radicular relativo, y después del proceso biológico el desarrollo radicular fue superior al del blanco negativo, lo cual es un indicativo de no toxicidad. Una muestra de lixiviado de vertedero sometida a un proceso foto-Fenton y posteriormente a la prueba de Zahn-Wellens mostró mejoras en la biodegradabilidad y fitotoxicidad tras los tratamientos. La remoción de carbono orgánico total para el POxA fue del 47%, y el índice de biodegradabilidad (DBO_5/DQO) pasó de 0.18 a 0.39. Después de la aplicación del complejo ferricitrato (foto-Fenton), el crecimiento radicular relativo (CRR) alcanzó un valor de 172.75%, indicando una mejora en las condiciones de toxicidad, debido a que algunos componentes de la muestra, como nitrógeno, fósforo, hierro, entre otros y el ácido orgánico utilizado en el proceso, puedan estar actuando como micronutrientes [20].

Se ha establecido una escala para la interpretación del índice de germinación (IG), donde un $IG > 80\%$ indica que no hay sustancias fitotóxicas, un $IG < 50\%$ que existe una fuerte presencia de sustancias fitotóxicas y valores entre un 50 - 80% corresponden a una presencia moderada de sustancias fitotóxicas [21]. Como se aprecia en la Figura 3.13, después del tratamiento biológico se obtuvo un índice de germinación mayor al 100% (blanco negativo), el cual se asocia con la asimilación de nutrientes del medio mineral en el que se realizó la prueba Zahn-Wallens y de los subproductos de la biodegradación, que favorecieron la germinación y desarrollo de las plántulas de lechuga, confirmando que la muestra no contiene sustancias fitotóxicas. Valores de $IG > 100\%$ han sido obtenidos en semillas de pepino (*Cucumis sativus*), cebada (*Hordeum vulgare*), trigo (*Triticum aestivum*), soja (*Glycine max*), berros (*Nasturium officinale*) y tomate (*Lycopersicon esculentum*) sometidas a ensayo con aguas residuales de la cría de cerdo (dilución 1:20) tratada con microalgas, donde las suspensiones con microalgas presentaron una actividad bioestimulante del crecimiento de las diferentes semillas [22].

3.10. Conclusiones

- Durante la oxidación avanzada empleando el sistema $Co(1.0\%)/Al-PiLC-BAP$, la mineralización y remoción de DQO fueron del 14.77 y 38.86%, valores ligeramente inferiores a los predichos en la validación multiobjetivo (mineralización del 15.67% y remoción de DQO del 41.44%). El índice de biodegradabilidad pasó de 0.37 ± 0.01 antes de la oxidación a 0.59 ± 0.01 post-oxidación, otorgando al agua residual características de fácilmente biodegradable.
- Los lodos aerobios procedentes de la PTAR del Parque Recreacional Consotá (Pereira) se adaptaron adecuadamente a las condiciones ambientales de la ciudad de Manizales y al realizar el ensayo de inhibición con la muestra de agua residual textil (ART-C/F + ART-C/F-II-Co/Al-PiLC-BAP) se obtuvo una remoción en la DQO del 76.5% al cabo de 27 días, cumpliendo con lo exigido en la prueba de Zahn-Wallens, que es una remoción mayor al 70% antes del día 28 del ensayo.
- En los ensayos 1 y 2 – Post-oxidación, correspondientes a la prueba de Zahn-Wallens, se obtuvieron remociones de DQO y CT mayores al 96% al cabo de 21 días, valor superior al límite mínimo

establecido en la prueba (70.0% de remoción de DQO). Lo anterior demuestra la aplicabilidad del tratamiento biológico a la muestra post-oxidación.

- El acople POxAs/ biológico permitió mejorar la biodegradabilidad promedio de la muestra objeto de estudio en un 96.4%, llegando a un valor final de DQO de 20 ± 5 mg/L al cabo de 21 días, dando cumplimiento a la normatividad vigente del parámetro DQO para el vertimiento puntual a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público.
- Los componentes presentes en la muestra de agua residual textil antes de la oxidación avanzada (ART-C/F- II) presentaron inhibición del crecimiento de las plántulas de lechuga, principalmente en el desarrollo del hipocótilo. La germinación relación relativa después del POxA del agua residual textil se duplicó (pasó del 30.8 a 61.5%), sin embargo, la muestra post-oxidación aún contiene componentes fitotóxicos para el desarrollo de la semilla de *Lactuca sativa* L.
- Con el acople POxA/Biológico, la germinación relativa de la semilla de *Lactuca sativa* L. aumentó de 4.2 a 233.7%, indicando una reducción total de la fitotoxicidad del agua residual, y los valores superiores al 100% son debido a que algunos componentes presentes en la muestra actuaron como micronutrientes para el desarrollo de la plántula de lechuga.
- El acople de un POxA/sistema biológico, específicamente el sistema Co(1.0%)/Al-PILC-BAP – lodo activado es una alternativa para el tratamiento del agua residual textil objeto de estudio, que permitió cumplir con los límites máximos permisibles en DQO para el vertimiento de agua en la fabricación de productos textiles (DQO < 400 mg/L) establecidos en la Resolución 0631 de 2015 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible de Colombia, llegando a un valor de DQO de 20 ± 5 mg/L.

3.11. Recomendaciones

- Realizar ensayos biológicos adicionales con un mayor volumen de muestra contaminada, de manera que el lodo pueda adaptarse a un ambiente con una mayor DQO inicial. De esta forma el proceso biológico se podría realizar en un menor tiempo.
- Realizar estudios con métodos cromatográficos que permitan la identificación y cuantificación de los subproductos que se generaron en la reacción del sistema Co/Al-PILC-BAP y después del ensayo biológico.

3.12. Referencias

- [1]. OECD *Guideline for Testing of Chemicals 302 B. Zahn-Wellens/EMPA Test*, In: *Organization for Economic Cooperation and Development*. (1992). Paris, FRA. pg. 1-8.
- [2]. Bagur-González, M. G., Estepa-Molina, C., Martín-Peinado, F., Morales-Ruano, S. Toxicity assessment using *Lactuca sativa L.* bioassay of the metal (loid)s As, Cu, Mn, Pb and Zn in soluble-in-water saturated soil extracts from an abandoned mining site. *J. Soil. Sediment.*, (2011). Vol. 11, pg. 281-289.
- [3]. Di Salvatore, M., Carafa, A., Carratu, G. Assessment of heavy metals phytotoxicity using seed germination and root elongation tests: A comparison of two growth substrates. *Chemosphere*, (2008). Vol. 73(9), pg. 1461-1464.
- [4]. APHA *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 23rd edition*, In: *American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation*. (2017). Washington DC, USA.
- [5]. Lellis, B., Fávaro-Polonio, C. Z., Pamphile, J. A., Polonio, J. C. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnol. Res. Innov.*, (2019). Vol. 3(2), pg. 275-290.
- [6]. Berradi, M., Hsissou, R., Khudhair, M., Assouag, M., Cherkaoui, O., El Bachiri, A., El Harfi, A. Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. *Heliyon*, (2019). Vol. 5(11), pg. 1-11.
- [7]. Kehinde, F., Aziz, H. A. Textile waste water and the advanced oxidative treatment process, an overview. *Int. J. Innov. Res. Technol. Sci. Eng. Technol.*, (2014). Vol. 3(8), pg. 15310-15317.
- [8]. Ghaly, A. E., Ananthashankar, R., Alhattab, M., Ramakrishnan, V. V. Production, characterization and treatment of textile effluents: A critical review. *J. Chem. Eng. Process. Technol.*, (2014). Vol. 5(1), pg. 1-19.
- [9]. Yaseen, D. A., Scholz, M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: A critical review. *Int. J. Environ. Sci. Technol*, (2019). Vol. 16, pg. 1193-1226.
- [10]. Hussein, F. H. Chemical Properties of Treated Textile Dyeing Wastewater. *Asian J. Chem.*, (2013). Vol. 25(16), pg. 9393-9400.
- [11]. Chavan, R. B. *Chapter 16. Environmentally Friendly Dyes*, In: *Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Principles, Processes and Types of Dyes*. (2011). Woodhead Publishing Limited, Cambridge-UK. pg. 515-561.
- [12]. Khalfaoui, N., Boutoumi, H., Khalaf, H., Oturan, N., A Oturan, M. Electrochemical oxidation of the xanthene dye Rhodamine 6G by electrochemical advanced oxidation using Pt and BDD anodes. *Curr. Org. Chem.*, (2012). Vol. 16(18), pg. 2083-2090.
- [13]. Hassaan, M. A., El Nemr, A. Advanced oxidation processes for textile wastewater treatment. *Intern. J. Photochem. Photobiol.*, (2017). Vol. 2(3), pg. 85-93.
- [14]. Bandara, J., Nadochenko, V., Kiwi, J., Pulgarin, C. Dynamics of oxidant addition as a parameter in the modelling of dye mineralization (Orange II) via advanced oxidation technologies. *Water Sci. Technol.*, (1997). Vol. 35(4), pg. 87-93.
- [15]. Brillas, E., Garrido, J. A., Rodríguez, R. M., Arias, C., Cabot, P. L., Centellas, F. Wastewaters by Electrochemical Advanced Oxidation Processes Using a BDD Anode and Electrogenerated H₂O₂ with Fe (II) and UVA Light as Catalysts. *Port. Electroch. Acta*, (2008). Vol. 26(1), pg. 15.
- [16]. Giraldo Loaiza, C. *Aplicación de sistema de oxidación Co/Al-PILC-BAP como tecnología alternativa para el tratamiento de un agua residual proveniente de la industria textil*, In: *Tesis de Maestría en Ingeniería – Ingeniería Química*. (2024). Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, Manizales, COL.
- [17]. Coelho, A., Sans, C., Agüera, A., Gómez, M., Esplugas, S., Dezotti, M. Effects of ozone pre-treatment on diclofenac: Intermediates, biodegradability and toxicity assessment. *Sci. Total Environ.*, (2009). Vol. 407(11), pg. 3572-3578.

- [18]. Dirany, A., Sirés, I., Oturan, N., Oturan, M. Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water. *Chemosphere*, (2010). Vol. 81(5), pg. 594-602.
- [19]. Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. *Resolución 0631 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.* (2015). Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, Bogotá DC, COL. pg. 62.
- [20]. Welter, J., Soares, E., Rotta, E., Seibert, D. Bioassays and Zahn-Wellens test assessment on landfill leachate treated by photo-Fenton process. *J. Environ. Chem. Eng.*, (2018). Vol. 6(1), pg. 1390-1395.
- [21]. Zucconi, F. Evaluating toxicity of immature compost. *Biocycle*, (1981). pg. 54-57.
- [22]. Ferreira, A., Melkonyan, L., Carapinha, S., Ribeiro, B., Figueiredo, D., Avetisova, G., Gouveia, L. Biostimulant and biopesticide potential of microalgae growing in piggery wastewater. *Environ. Adv.*, (2021). Vol. 4, pg. 100062.