



UNIVERSIDAD DE CUENCA

Facultad de Ciencias Químicas

Carrera de Ingeniería Química

Estado del arte sobre la ocurrencia y riesgos de los colorantes en efluentes de fábricas textiles y su remoción a través de fotocátalisis heterogénea

Trabajo de titulación previo a la obtención del título de Ingeniera Química

Autora:

Johanna Patricia Orellana Iñiguez

CI: 010575454-3

Correo electrónico: joaorellana93@hotmail.com

Directora:

Ing. Verónica Patricia Pinos Vélez PhD.

CI: 0103550711

Cuenca-Ecuador

23-diciembre-2020



Resumen:

La demanda de productos textiles ha crecido de forma progresiva en la sociedad de consumo actual, prendas textiles son compradas, usadas y descartadas a una velocidad preocupante. Entre los diferentes productos químicos utilizados en los múltiples procesos productivos en la industria textil se destaca el uso masivo de colorantes. El incremento de producción textil ha generado una alta demanda de agua con la subsiguiente producción de aguas residuales coloreadas. Estas aguas son foco de atención a causa de los inconvenientes generados por ellas; para contrarrestar esta problemática se han propuesto procesos de gestión de la calidad del agua que incluyen la regulación y reducción de contaminantes altamente tóxicos y peligrosos, como los tintes textiles. El objetivo del presente estudio es la revisión del estado del arte de la ocurrencia y riesgos de los colorantes en efluentes de fábricas textiles y el análisis de las propuestas para su remoción a través fotocatalisis heterogénea. Por tanto, se ha realizado una revisión bibliográfica abordando: 1) la legislación nacional e internacional vigente sobre los colorantes en las aguas residuales; 2) La ocurrencia de los colorantes en aguas residuales y naturales; 3) la toxicidad de los colorantes en seres vivos y 4) análisis de métodos fotocatalíticos para la remoción de contaminantes emergentes.

Palabras claves: Industria textil. Contaminantes emergentes. Fotocatálisis heterogénea. Calidad del agua.



Abstract:

The demand for textile products has grown progressively in current consumer society, textile garments are bought, used and discarded at a disturbing speed. Among the different chemical products used in the multiple production processes in the textile industry, the massive use of colorants stands out. The increase in textile production has generated a high demand for water with the subsequent production of colored wastewater. This kind of water is the focus of concern due to the issues generated by them; Furthermore, to counteract this problem, water quality management processes have been proposed that include the regulation and reduction of highly toxic and dangerous pollutants, such as textile dyes. The aim of this study is the review of the state of the art of the occurrence and risks of dyes in effluents from textile factories and the analysis of the proposals for their removal through heterogeneous photocatalysis. Therefore, a bibliographic review has been carried out addressing: 1) the current national and international legislation on colorants in wastewater; 2) The occurrence of dyes in wastewater and water bodies; 3) the toxicity of dyes in living beings and 4) analysis of photocatalytic methods for the removal of emerging pollutants.

Keywords: Textile industry. Emerging pollutants. Heterogeneous photocatalysis. Water quality.



Índice del Trabajo

| | |
|---|----|
| Resumen: | 3 |
| Abstract: | 4 |
| Índice del Trabajo | 5 |
| Índice de Tablas | 8 |
| Lista de Gráficos..... | 9 |
| Lista de Ilustraciones | 10 |
| Introducción | 16 |
| Objetivos del estudio | 17 |
| Objetivo General | 17 |
| Objetivos Específicos | 17 |
| Sección 1. Metodología | 19 |
| 1.1 Buscadores de Datos | 19 |
| 1.2 Palabras Clave | 21 |
| Sección 2. Colorantes | 24 |
| 2.1 Colorantes en la Historia | 24 |
| 2.2 Colorantes..... | 25 |
| 2.3 Tipos de Colorantes o Tintes..... | 26 |
| 2.3.1 Colorantes Naturales y Sintéticos | 26 |
| 2.3.2 Clasificación Química de los Colorantes | 27 |
| 2.4 Colorantes o Tintes en la Industria Textil | 30 |
| 2.4.1 Clasificación los Colorantes según su naturaleza iónica | 31 |
| 2.4.1.1 Colorantes Solubles en agua | 32 |
| 2.4.1.2 Colorantes Insolubles en Agua..... | 33 |
| 2.4.1.3 Colorantes In Situ | 35 |
| 2.4.3 Auxiliares Textiles | 38 |
| 2.4.4 Aplicación de Colorantes en la Industria Textil | 38 |
| 2.5.2 La Industria Textil a Nivel Nacional | 41 |



| | |
|---|----|
| Sección 3. Toxicidad y Riesgos | 43 |
| 3.1 Toxicidad y Carcinogenicidad..... | 44 |
| 3.1.1 Clasificación de Compuestos Cancerígenos y Mutagénicos..... | 45 |
| 3.2 Colorantes como Fuentes de Toxicidad en Seres Humanos | 49 |
| 3.2.1 Colorantes Azoicos: Aminas Aromáticas | 49 |
| 3.2.2 Quinolina y derivados, Bisfenoles (BPA), Benzotiazoles (BTH) y Benzotriazoles (BTRs)..... | 54 |
| 3.3 Colorantes como Fuentes de Toxicidad en el Medio Ambiente | 56 |
| 3.4 Legislación sobre Colorantes Textiles a Nivel Ambiental | 57 |
| 3.4.1 Legislación Ambiental en Europa..... | 57 |
| 3.4.2 Legislación Ambiental en Estados Unidos..... | 60 |
| 3.4.3 Legislación Ambiental en Ecuador | 61 |
| Sección 4. Ocurrencia de los Colorantes | 65 |
| 4.1 Colorantes en el Agua | 65 |
| 4.1.1 Colorantes en el Agua Industrial..... | 65 |
| 4.2 Ocurrencia de los colorantes en el Agua..... | 69 |
| Sección 5. Fotocatálisis para la Eliminación de Contaminantes Textiles | 77 |
| 5.1 Técnicas convencionales de Eliminación de Colorantes | 78 |
| 5.1.1 Mecanismo de Eliminación de Color | 79 |
| 5.2 Procesos de Oxidación Avanzada | 80 |
| 5.2.1 Procesos de Oxidación Avanzada tipo Fenton | 81 |
| 5.2.2 Procesos de Oxidación Avanzada basados en radiación UV | 81 |
| 5.3 Fotocatálisis para la Eliminación de Colorantes..... | 82 |
| 5.3.1 Características de la Fotocatálisis | 84 |
| 5.3.2 Ventajas de la Fotocatálisis Heterogénea | 84 |
| 5.4 Factores que influyen en la Fotocatálisis | 85 |
| 5.4.1 Fuentes de radiación UV | 85 |
| 5.4.1.1 Lámparas para Fotocatálisis UV..... | 85 |
| 5.4.1.2 Luz Solar | 86 |
| 5.4.2 El catalizador | 87 |
| 5.4.2.1 Catalizadores, Calcogenuros..... | 87 |
| 5.4.2.2 Arcilla en Procesos de Oxidación Avanzada | 92 |
| 5.4.2.3 Cantidad de Catalizador | 93 |



| | |
|---|------------|
| 5.4.2.4 Morfología del Catalizador..... | 94 |
| 5.4.3 Temperatura | 94 |
| 5.4.4 pH y Zero Point Charge..... | 95 |
| 5.4.5. Concentración de Contaminantes | 96 |
| 5.4.6. Tiempo de Reacción | 96 |
| 5.4.7 Oxígeno Disuelto..... | 96 |
| 5.4.7 Oxidantes Químicos..... | 97 |
| 5.4.8 Fotosensibilizadores | 97 |
| 5.5. Eficiencia del Tratamiento | 98 |
| 5.6 Reactor Fotocatalítico | 98 |
| 5.7 Aspectos Energéticos de la Actividad Catalítica..... | 100 |
| 5.8 Reciclabilidad | 100 |
| 5.9 Análisis del Ciclo de Vida (LCA) | 101 |
| Sección 6. Conclusiones | 110 |
| Sección 7. Recomendaciones e Investigaciones Futuras | 112 |



Índice de Tablas

| | |
|---|-----|
| Tabla 1 Palabras clave utilizadas en la búsqueda de información | 21 |
| Tabla 2 Colorantes según su grupo Cromóforo | 28 |
| Tabla 3 Clasificación de Compuestos Cancerígenos y Mutagénicos según la IARC- WHO/OMS | 45 |
| Tabla 4 Clasificación de Compuestos Cancerígenos y Mutagénicos según la MAK | 46 |
| Tabla 5 Clasificación de Compuestos Cancerígenos y Mutagénicos según la Union Europea UE | 47 |
| Tabla 6 Clasificación de Sustancias según la DSD (Dangerous Substances Directive-EU) | 49 |
| Tabla 7 Amina Aromáticas Potencialmente Cancerígenas y Genotóxicas de Alta Prioridad | 51 |
| Tabla 8 Aminas Aromáticas Potencialmente Cancerígenas y Genotóxicas de Media Prioridad..... | 53 |
| Tabla 9 Comparación de Parámetros en las Distintas Legislaciones a Nivel Global | 63 |
| Tabla 10 Principales Procesos de la Industria Textil, Productos y sus Contaminantes Localizados..... | 65 |
| Tabla 11 Porcentaje de Pérdida al Efluente por Colorante | 66 |
| Tabla 12 Características de Color de Distintos Procesos Textiles | 67 |
| Tabla 13 Cantidad de Tinte Aproximado usado por Tinte Textil..... | 68 |
| Tabla 14 Ocurrencia de los Colorantes en Aguas Residuales de Fábricas Textiles a Nivel Mundial | 73 |
| Tabla 15 Revisión documental de remoción de contaminantes por fotocátalisis heterogénea..... | 103 |



Lista de Gráficos

| | |
|--|----|
| Gráfica 1 Representación Económica de los Principales Líderes de Producción de Tintes..... | 40 |
| Gráfica 2 Distribución de Industrias Textiles Ecuatorianas según la AITE. | 42 |
| Gráfica 4 Porcentaje de Colorantes Eliminados al Efluentes. Elaboración Propia. | 67 |
| Gráfica 5 Distribución de Estudios sobre Ocurrencia de Colorantes en Aguas Residuales en el Mundo. Elaboración Propia. | 70 |
| Gráfica 6 Porcentaje de Cumplimiento e Incumplimiento de DQO con respecto a la Legislación Ecuatoriana. Elaboración Propia..... | 71 |
| Gráfica 7 Porcentaje de Cumplimiento e Incumplimiento de DQO con respecto a la Legislación Pakistani NEQS. Elaboración Propia..... | 72 |
| Gráfica 8 Porcentaje de Cumplimiento e Incumplimiento de DQO con respecto a la Legislación Francesa. Elaboración Propia..... | 72 |
| Gráfica 9 Porcentaje de Cumplimiento e Incumplimiento de DQO con respecto a la Legislación Española y Pakistani. Elaboración Propia..... | 73 |
| Gráfica 10 Porcentaje de Cumplimiento e Incumplimiento de DQO con respecto a la Legislación Ecuatoriana. Elaboración Propia..... | 73 |



Lista de Ilustraciones

| | |
|--|----|
| Ilustración 1 Ejemplo de trabajo con Operadores de Búsqueda..... | 21 |
| Ilustración 2 Proceso selectivo de búsqueda de bibliografía para el capítulo 2. Elaboración propia. | 22 |
| Ilustración 3 Proceso selectivo de búsqueda de bibliografía para el capítulo 3. Elaboración propia. | 22 |
| Ilustración 4 Proceso selectivo de búsqueda de bibliografía para el capítulo 4. Elaboración propia. | 23 |
| Ilustración 5 Proceso selectivo de búsqueda de bibliografía para el capítulo 5. Elaboración propia. | 23 |
| Ilustración 6 Clasificación de Colorantes según la fuente de materiales. Elaboración Propia. | 26 |
| Ilustración 7 Clasificación de Colorantes según su grupo Cromóforo. Elaboración Propia..... | 27 |
| Ilustración 8 Clasificación de Colorantes Textiles según su naturaleza iónica. | 31 |
| Ilustración 9 Clasificación de Tintes en la Industria Textil..... | 37 |
| Ilustración 10 Esquema general de un reactor slurry | 99 |
| Ilustración 11 Esquema General de un Reactor PMR | 99 |



Cláusula de Propiedad Intelectual

Johanna Patricia Orellana Iñiguez, autora del trabajo de titulación “Estado del arte sobre la ocurrencia y riesgos de los colorantes en efluentes de fábricas textiles y su remoción a través de fotocatalisis heterogénea”, certifico que todas las ideas, opiniones y contenidos expuestos en la presente investigación son de exclusiva responsabilidad de su autora.

Cuenca, 23 de diciembre de 2020

Johanna Patricia Orellana Iñiguez

C.I: 0105754543



Cláusula de licencia y autorización para publicación en el Repositorio Institucional

Johanna Patricia Orellana Iñiguez en calidad de autora y titular de los derechos morales y patrimoniales del trabajo de titulación "Estado del arte sobre la ocurrencia y riesgos de los colorantes en efluentes de fábricas textiles y su remoción a través de fotocatalisis heterogénea", de conformidad con el Art. 114 del CÓDIGO ORGÁNICO DE LA ECONOMÍA SOCIAL DE LOS CONOCIMIENTOS, CREATIVIDAD E INNOVACIÓN reconozco a favor de la Universidad de Cuenca una licencia gratuita, intransferible y no exclusiva para el uso no comercial de la obra, con fines estrictamente académicos.

Asimismo, autorizo a la Universidad de Cuenca para que realice la publicación de este trabajo de titulación en el repositorio institucional, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Cuenca, 23 de diciembre de 2020



Johanna Patricia Orellana Iñiguez

C.I: 0105754543





Agradecimiento

A Dios, por darme la oportunidad de vivir y por darme siempre la fortaleza en momentos de alegría y tristeza para seguir adelante y seguir siempre mis sueños.

A la vida, por enseñarme cada día a ser fuerte y a ser 'Ser humano'.

A mi directora de tesis, Ing. Verónica Pinos por ser mi guía y gran apoyo en este trabajo de titulación, aportando con todos sus conocimientos y consejos compartidos hacia mi persona, desde el primer momento hasta la culminación de este trabajo, además de ser mi mentora en el mundo de la investigación.

A mis queridos padres, Jaime y Patricia, por ser el pilar de mi vida, por cada consejo, sus palabras de aliento en momentos difíciles de mi carrera universitaria y de mi vida. Son los mejores amigos que la vida me regaló.

A mi pequeña hermana, Gabriela, por su apoyo incondicional y su amistad, siempre estaré a tu lado.

A mis amigos por ser partícipes de esta historia, especialmente a Valeria, Daniel, Juan Sebastián, Belén, Bryan, Pedro, Fabián y Verónica por compartir sueños, risas y llantos además de apoyarme en este camino.

A mis profesores y profesoras por aportar significativamente en la consolidación de mis conocimientos en mi carrera universitaria.

A mi alma máter Universidad de Cuenca por la oportunidad de ser parte de la comunidad académica y recibir educación de calidad.

Johanna



Dedicatoria

Dedico este trabajo a mis padres Jaime y Patricia, quienes me han brindado todo su apoyo, desde mis primeros años de vida, han sido mi mayor motivación para cumplir mis objetivos, ya que con su amor, cariño y esfuerzo han contribuido a la persona que soy hoy, lo logramos.

A mi hermana, Gabriela. Que siempre ha estado a mi lado, a pesar de ser tan distintas, nuestra esencia es la misma, persigue siempre tus sueños, aunque el camino se torne duro a veces, siempre con la frente en alto y los pies sobre la tierra.

A mi abuelito, Roberto Jesús, un gran hombre del cual he aprendido a lucharle a la vida y a saber que cada sacrificio tiene su recompensa, me alegra mucho que hoy pueda leer estas letras.

A mis abuelitos, Juan y Carmen, que hoy ya no me acompañan, pero sé que siempre estarán en mi corazón.

A Nilo.

Johanna



Introducción

Los contaminantes emergentes (CEs) se definen como compuestos químicos sintéticos o naturales de diverso origen y naturaleza química que, al no ser regulados, no se controlan en el medio ambiente; pese a encontrarse a bajas concentraciones tienen el potencial de entrar en la naturaleza y causar efectos ecológicos y/o adversos conocidos o sospechosos para la salud humana (Richardson & Bowron, 1985). La principal característica de estos contaminantes es, que no es necesario que sean muy persistentes en el medio ambiente para causar efectos nocivos, ya que su posible degradación es compensada por su continuo vertido en el ecosistema (Chiva et al., 2017). Estudios han encontrado a estos contaminantes no controlados en aguas subterráneas, aguas superficiales, residuales, municipales, así como agua potable y fuentes de riego de alimentos, lo cual los vuelve un foco de preocupación debido a la ausencia de control sobre estos.

Estas sustancias se pueden agrupar en medicamentos, productos de cuidado personal, filtros UV, hormonas, drogas ilícitas, aditivos alimentarios, metabolitos, retardadores de llama, pesticidas, aditivos plásticos, estimulantes y nanopartículas, entre otros. Por ejemplo, los pesticidas, son compuestos órgano clorados, organofosforados, carbamatos, de diversas variedades; en este grupo, es dónde se encuentra más avanzada la regulación. Por otro lado, los productos farmacéuticos son una preocupación actual; entre ellos tenemos a los disruptores endocrinos como hormonas y a los antibióticos; estos compuestos ingresan a los cuerpos de agua a través de plantas de tratamiento agua residual o de tuberías con agua residual sin tratar; cabe mencionar que los tratamientos convencionales no son efectivos para eliminar la mayoría de los CEs. Otro tipo de contaminantes que causan preocupación son los colorantes, el color por reconocimiento visual, es el primer contaminante que se reconoce en las aguas residuales (Gil et al., 2012; Pinos-Vélez et al., 2019).

Los colorantes forman parte de casi cualquier artículo o alimento; por ejemplo, las prendas de vestir, mobiliario entre otros muchos usos finales (Christie, 2007). Los colorantes textiles industriales, suscitan especial atención al ser descargados por las industrias en entornos acuáticos; debido a su escasa biodegradabilidad en condiciones ecológicas normales pueden destruir las condiciones vitales de diferentes entornos naturales, al tiempo que evitan la penetración de la luz en la profundidad de las aguas. Como resultado existen graves consecuencias a nivel ecológicos, como reducir la fotosíntesis necesaria para la vida acuática. De hecho, la presencia de cantidades muy pequeñas de colorantes en el agua (menos de 1 ppm para ciertos colorantes) es altamente visible y afecta no solo el aspecto estético y la transparencia del agua, sino también la absorción y el reflejo de la luz solar, de esta manera interfiere con la vida acuática en lagos, ríos y otros cuerpos de agua. Además, su efecto visual y su impacto



adverso en términos de demanda química de oxígeno (DQO), muchos de estos colorantes sintéticos son tóxicos, mutagénicos y cancerígenos (Golka et al., 2004).

En los últimos años, la gestión de la calidad del agua ha progresado de manera acelerada, ya que se ha convertido en un interés principal debido al aumento exponencial de los problemas relacionados a la contaminación del agua. Como parte de estos se están realizando varios esfuerzos, desde la regulación y reducción de contaminantes emergentes altamente tóxicos y peligrosos ya que, estos han sido reconocidos como temas fundamentales por las agencias y organizaciones ambientales, incluida la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA). Hoy por hoy, existen varios métodos que pueden ser utilizados en la eliminación de tintes de efluentes industriales textiles. Sin embargo, debido a la variedad de tintes existentes y a la complejidad de los efluentes, no todos los métodos tienen la misma eficiencia y la combinación de varios métodos podría ser requerido, ya que cada método tiene sus limitaciones. Los métodos existentes se pueden dividir en tres categorías: físicos, químicos y biológicos. Contemplando la eficiencia de remoción en el caso de colorantes textiles, los Procesos de Oxidación Avanzada o POAs han mostrado alta viabilidad. Los POA han atraído un interés considerable porque son más efectivos y sostenibles a largo plazo. Estas son tecnologías que generalmente utilizan un fuerte agente oxidante y/o catalizador en presencia o ausencia de una fuente de irradiación, generando una alta reactividad de radicales hidroxilos (Herrmann, 1999). Cuando se aplican los POAs, para el tratamiento de aguas residuales, se espera que los radicales oxidrilo actúen como potentes agentes oxidantes de la materia orgánica presente y la transformen en compuestos menos tóxicos; dando así una solución para el tratamiento de las aguas residuales. Entre los POAs, la fotocatalisis es la tecnología más prometedora, ya que es capaz de generar una gran cantidad de radicales libres durante el proceso fotocatalítico, mejorando notablemente el proceso de remoción a comparar con tratamientos convencionales (Huang et al., 1993).

Objetivos del estudio

Objetivo General

- Elaborar el estado del arte de la ocurrencia y riesgos de los colorantes en efluentes de fábricas textiles y analizar las propuestas de su remoción a través fotocatalisis heterogénea.

Objetivos Específicos

- Determinar la ocurrencia de colorantes en aguas residuales textiles.
- Determinar y categorizar los riesgos para la salud y el medio ambiente de los colorantes usados en la industria textil.
- Determinar y contrastar las propuestas tratamiento de efluentes textiles con colorantes que usan el proceso de oxidación avanzada: fotocatalisis heterogénea.



En el capítulo I trata sobre la metodología utilizada en este trabajo, partiendo de las bases digitales científico-académicas y la selección de información para el desarrollo de búsqueda y los parámetros de selección de la información.

En el capítulo II se habla de los colorantes en la industria textil, sus inicios y desarrollo, el estado actual de su clasificación y su uso en la industria en un contexto general abordando la escala mundial y nacional.

En el capítulo III, se enfoca en los efectos que generan los colorantes en el ser humano, se revisarán las escalas de carcinogenicidad y mutagenicidad. Este capítulo también se orienta a la revisión de la toxicidad en matrices ambientales como los cuerpos de agua. Se discutirá el estado de la legislación a nivel internacional y nacional.

En el capítulo IV, se aborda la ocurrencia de los colorantes en el agua provenientes de la industria textil, es decir, concentración de colorantes en efluentes de aguas industriales y en cuerpos de agua naturales.

En el capítulo V, desarrolla el estudio de los tratamientos utilizados para la remoción de colorantes textiles de efluentes centrándose en la fotocatalisis heterogénea como tratamiento para la eliminación de colorantes. Además, se discute sus características y técnicas de operación para obtener una eficiencia óptima del proceso.

En el capítulo VI y VII se plantean las conclusiones de este trabajo y las recomendaciones del mismo considerando investigaciones futuras para poder incrementar el uso de esta tecnología.



Sección 1. Metodología

1.1 Buscadores de Datos

Una base de datos es una colección de información que se puede buscar. Algunas bases de datos son específicas por área de disciplina, otras son multidisciplinarias. Los documentos depositados en las bases de datos se encuentran en forma de: artículos de revistas, artículos de periódicos, libros electrónicos, infografías, mapas, libros, información entre la empresa y la academia, patentes, regulaciones, entre otros (Burnham, 2012).

En la búsqueda de datos es importante considerar las fuentes documentales y la especificación de criterios de selección documental, para poder obtener una organización de la información, a partir de esta se evalúa la calidad de las fuentes documentales, así como validez, fiabilidad y la existencia de artículos en orden de relevancia.

Existen múltiples buscadores de datos; sin embargo, esta investigación usará las siguientes: Science Direct, Scopus, Scielo, Google Académico, Taylor and Francis, entre otras. Para la búsqueda de información se contempla como criterio de exclusión ser anteriores al 2010; se buscarán temas relacionados a los colorantes en la industria textil, la búsqueda se realizó en base a los objetivos propuestos y a las palabras clave establecidas.

Bases de Datos

Science Direct: Es uno de los sitios de búsqueda más relevantes a nivel mundial, brinda acceso por suscripción a alrededor de 12 millones de archivos de contenido, distribuido en libros y artículos de revista, direccionado al área científica y médica respectivamente. Science Direct fue establecido en el año 1997. Su área de distribución por área comprende, ciencias físicas e ingeniería, ciencias de la vida, ciencias de la salud y humanidades (Deodurg et al., 2013).

Al ser por suscripción, los resúmenes de los artículos están disponibles, sin embargo, para su ingreso se requiere pago. Science Direct es operada por Elsevier, su editorial anglo holandesa.

Scopus: Es la base de datos propiedad de Elsevier, desde el año 2004, dispone en su base de datos alrededor de 37000 títulos de múltiples editoriales, las cuales para ser publicadas pasan por una revisión por pares de varias áreas como ciencias de la vida, ciencias sociales, ciencias físicas y de la salud. Se relaciona con tipos de fuentes como libros, revistas y revistas especializadas. Las búsquedas en Scopus están asociadas a métricas de calidad para mantener sus estándares altos (Deodurg et al., 2013).

Scielo: Proveniente de las siglas Scientific Electronic Library Online, es una base de datos electrónica, de idea inicial de una fundación brasileña en Sao Paulo y del Centro



Latinoamericano y del Caribe de Información, este se apoya en un software de acceso a material científico, en la red de SciELO participan varios países de América Latina. Este proyecto inició en 1997 hasta la actualidad en el cual tienen una amplia base de información de las áreas científicas con múltiples revistas asociadas (Bojo, 2017).

Google Académico: Es un buscador de Google enfocado a la literatura científica y académica indexada en repositorios de universidades, revistas científicas, etc.; se encuentra en más de 20 idiomas y fue establecido en el 2005, como todas las bases digitales esta jerarquizada por el uso de algoritmos para enfocar sus búsquedas y enlaza sus resultados a artículos, libros, entre otros (Deodurg et al., 2013).

Taylor and Francis: Es una base de datos del Reino Unido, establecida en 1852, relacionada explícitamente al área académica. Incluye en sus bases de datos revistas de alto impacto orientada a la ciencia, cubre varios temas como son: ciencia, tecnología, humanidades y el área social; los artículos incluidos han sido sometidos a rigurosos estándares. Dentro del área técnica posee alrededor de 500 revistas relacionadas a temas científicos y tecnológicos como física, química, matemática, estadística, ingeniería, biotecnología, medio ambiente, computación y agricultura (Division & Consortium, 1997).

Springer Link: Esta plataforma de búsqueda, tiene aproximadamente 5 millones de contenidos, se considera una de las bases de datos más completas con respecto al área científica y médica. Es de fácil acceso e posee una interfaz amigable con el usuario lo que favorece la búsqueda de manera impresionante. Fue fundada en 1842 por Julius Springer, en Alemania (Deodurg et al., 2013).

Mecanismo de Búsqueda

El mecanismo de búsqueda en bases de datos científicas se realiza mediante Booleanos como AND, OR, NEAR, y SAME, que son palabras que facilitan y afinan la búsqueda científica en las bases de datos; pueden ser utilizados en letras mayúsculas o minúsculas, pues el operador no hace distinción entre estas características.

Por ejemplo; el operador AND funciona para agregar a todas las palabras separadas por el operador; el NOT, sirve para excluir palabras en las búsquedas; al usar comillas en la búsqueda solo se considerarán resultados que contengan exactamente las palabras en el orden planteado; el asterisco *, se utiliza como método de sustitución de cualquier carácter (Bello, 2017).

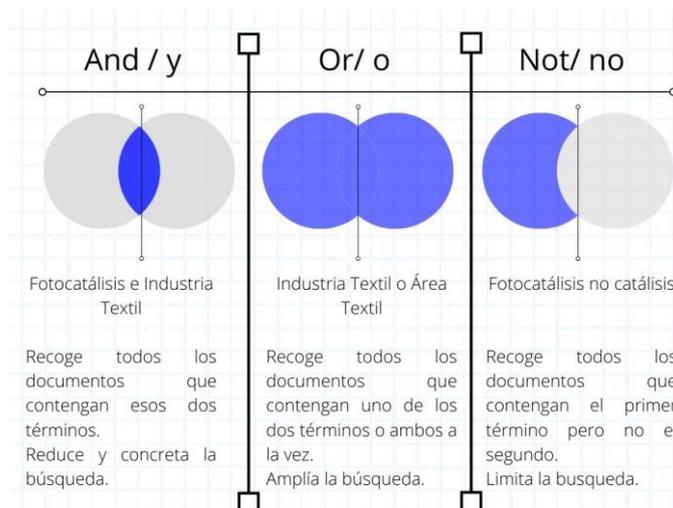


Ilustración 1 Ejemplo de trabajo con Operadores de Búsqueda

Fuente: Elaboración Propia

1.2 Palabras Clave

Se seleccionaron las palabras clave en base a información previamente revisada y a los objetivos de nuestra revisión. Con ello, por paquete, se logró delimitar la búsqueda con enfoque a cada aspecto de la investigación, en la tabla 1 se presenta una selección de palabras clave de acuerdo a los paquetes de la presente investigación.

Tabla 1 Palabras clave utilizadas en la búsqueda de información

| Palabras Clave utilizadas en la búsqueda de información | | | |
|---|---|--|---|
| Paquete 1 | Paquete 2 | Paquete 3 | Paquete 4 |
| Colorantes | Ocurrencia de Colorantes | Toxicidad de Colorantes | Fotocatálisis |
| Colorantes, ríos, efluentes, recursos hídricos, industrias. | Colorantes, Ocurrencia, concentraciones, legislación, efluentes, recursos hídricos. | Colorantes, Toxicidad, riesgos, concentraciones, carcinogenicidad. | Procesos de Oxidación Avanzada, colorantes, fotocatalisis, catalizadores, contaminantes emergentes. |

Nota: Elaboración propia

En función de la descripción de cada capítulo se delimitó la búsqueda de información a través de las palabras clave. Se realizó la búsqueda en las bases y buscadores establecidos; posteriormente se revisaron los títulos y abstracts de los documentos obtenidos desestimándose ciertos artículos por no corresponder con el tema de la investigación, no estar en español o inglés, estar repetidos o no cumplir con el año de publicación delimitado.

En el paquete 1, las palabras claves fueron colorantes, ríos, efluentes, recursos hídricos, industrias. Cabe indicar que todas las búsquedas fueron realizadas en inglés, por la Johanna Patricia Orellana Iñiguez

facilidad de adquisición de recursos. En el buscador Science Direct encontró 272 artículos, el buscador Springer Link proporcionó 2495 y en Taylor y Francis se encontraron un total de 2285 artículos. Con respecto a Google Académico, se obtuvieron 17000 resultados contemplando artículos, libros, capítulos de libros; finalmente, en Scielo se hallaron 8 artículos. Después del escrutinio final se obtuvieron como selección final 75 artículos.

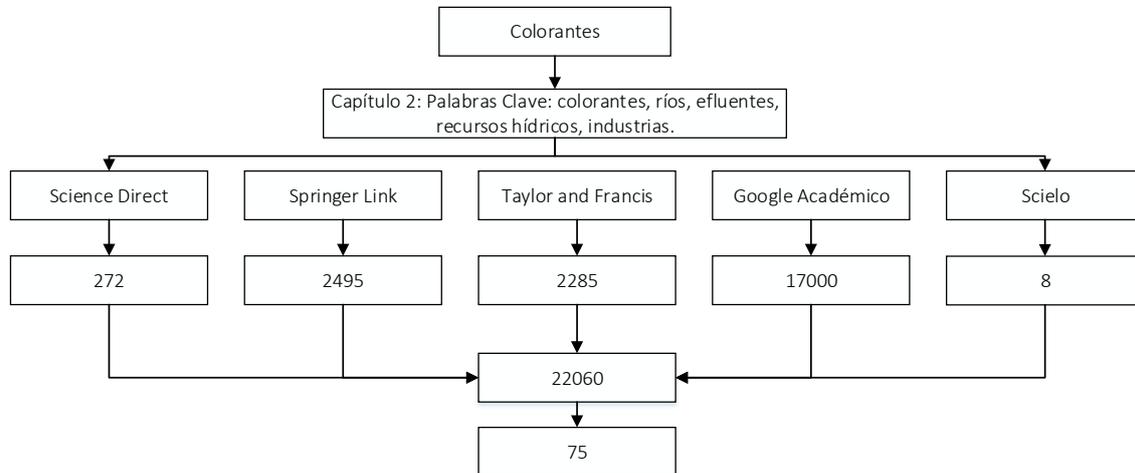


Ilustración 2 Proceso selectivo de búsqueda de bibliografía para el capítulo 2. Elaboración propia.

En el paquete 2, las palabras clave fueron: ocurrencia, concentraciones, legislación, efluentes y recursos hídricos. En la búsqueda en Science Direct se encontraron 786 artículos relacionados a esas palabras clave, cabe indicar que las búsquedas fueron realizadas en inglés por la diversidad de artículos al idioma, en Taylor y Francis se encontraron 40 artículos, en Springer Link, 176 artículos, en Google Académico, 8450 artículos y finalmente en Scielo se obtuvieron 22 artículos. Luego de pasar por la revisión que se mencionó anteriormente quedaron 80 artículos.

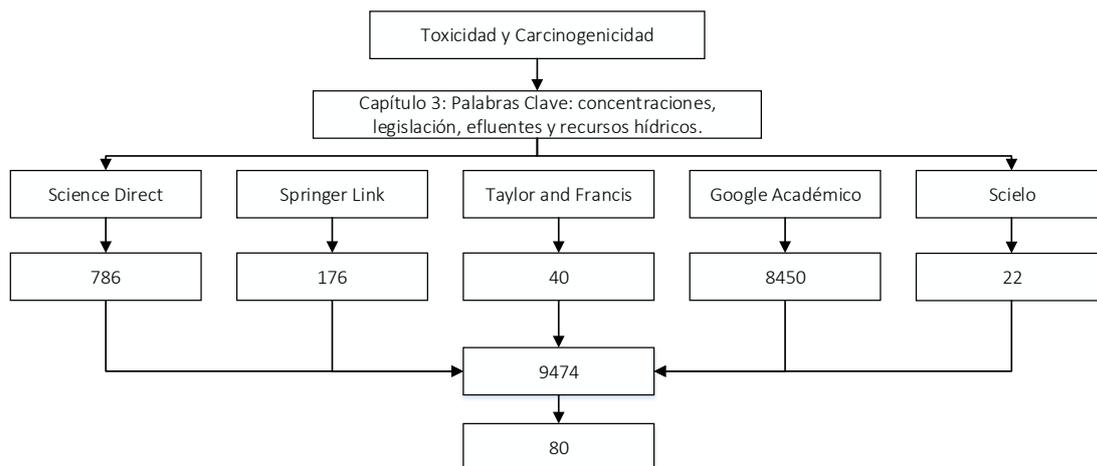


Ilustración 3 Proceso selectivo de búsqueda de bibliografía para el capítulo 3. Elaboración propia.

En el paquete 3, las palabras claves fueron: toxicidad, riesgos, concentraciones, carcinogenicidad. En la búsqueda en Science Direct se encontraron 1829 artículos en Scielo 2 artículos, en Taylor y Francis 311 artículos, en el Google Académico 12000 artículos, y en Springer Link 366 artículos en total. Luego de pasar por la revisión que se mencionó anteriormente quedaron 45 artículos.

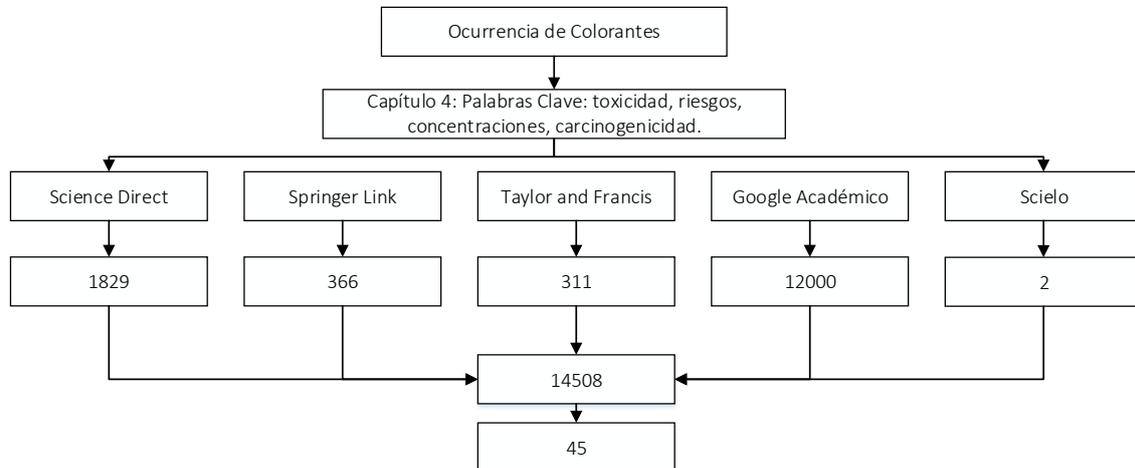


Ilustración 4 Proceso selectivo de búsqueda de bibliografía para el capítulo 4. Elaboración propia.

Para el paquete 4, las palabras establecidas fueron: Procesos de Oxidación Avanzada, colorantes, fotocatalisis, catalizadores, contaminantes emergentes. En Science Direct se encontraron 32 artículos, en Taylor y Francis, 327, en el Google Académico, 19600 artículos, en Scielo, 46 artículos y en Springer Link 843 artículos. Luego de pasar por la revisión que se mencionó anteriormente quedaron 85 artículos.

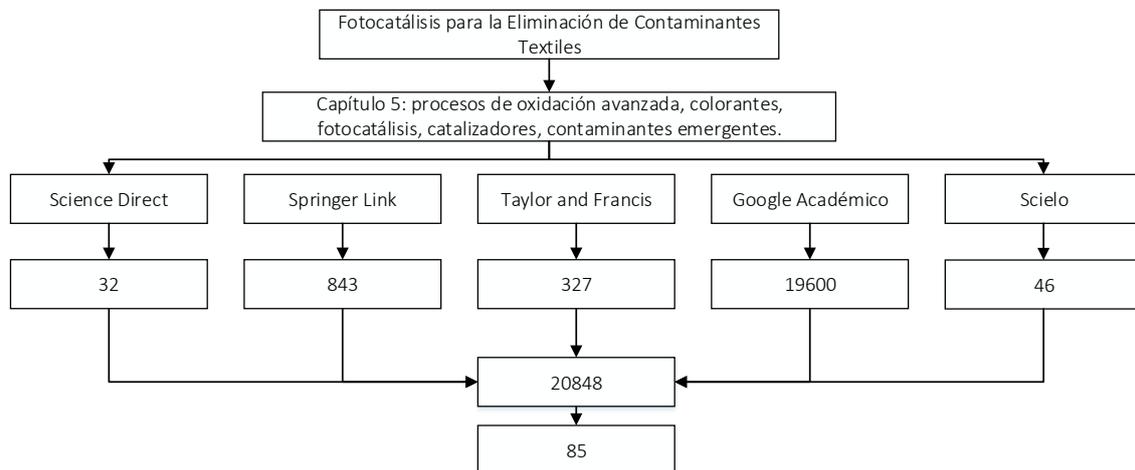


Ilustración 5 Proceso selectivo de búsqueda de bibliografía para el capítulo 5. Elaboración propia.

Analizado los buscadores se puede determinar que Google Académico es el buscador que proporciona mayor número de información referente al tema en cuestión, sin embargo, es importante destacar que en esta plataforma se encuentran gran tipo de información



de varios tipos de revistas de distintas calidades de información. Por otra parte, en Scielo se encontró la menor cantidad de información. Por ello, también nos hace evidenciar que la mayor cantidad de información está en inglés y en revistas de editoriales de pago.

Cabe indicar que el uso de los operadores de búsqueda es primordial en la investigación para poder direccionar de mejor manera el sentido de la búsqueda, y así optimizar tanto el proceso de información y la calidad de la investigación.

Sección 2. Colorantes

2.1 Colorantes en la Historia

Diferentes civilizaciones han desarrollado técnicas y probado diferentes fuentes para agregar color a textiles, creaciones artísticas, casas, etc. En el inicio se usaron tintes de origen natural, como son hollín, óxido de manganeso, hematita y ocre para pintar; esto se evidencia desde sus historias pintadas en las cuevas, tintes usados en sus pieles y ropas de uso común. Hasta mediados del siglo XIX, todos los tintes provenían de fuentes naturales. La mayoría de estos fueron obtenidos por fuentes minerales, animales y vegetales, las cuales se han ido procesando y tecnificando poco a poco. La gama de colores era limitada como la misma utilidad de los tintes. Por ejemplo, se registra el uso temprano de tintes naturales en China, con fecha 2600 a. C. Las momias egipcias fueron encontradas envueltas en telas teñidas de Rubia Tinctorum, entre otros acontecimientos (Bafana et al., 2011; Yusuf, 2019).

La gama limitada de tintes naturales llevó a los químicos a sintetizar tintes con nuevos colores, en 1771, Woulfe preparó ácido pícrico por la acción del ácido nítrico sobre el índigo y mostró que el producto resultante teñía a la seda en tonos amarillos brillantes,



sin embargo, la industria del tinte sintético comenzó en 1856 cuando William Henry Perkin preparó Mauveína o también conocida como Malva o Púrpura de Perkin a partir de productos químicos de alquitrán de hulla. Su descubrimiento, condujo a muchos otros derivados de alquitrán de hulla como materia colorante y, en última instancia, a la química orgánica industrial. Por otro lado, a fines de la década de 1870, se produjo un gran desarrollo cuando Otto Witt, sintetizó un colorante azoico, la primera sal de diazonio derivada del ácido picámico, y la diazotación de aminas aromáticas con el posterior acoplamiento para producir compuestos azoicos, sigue siendo la química básica de la mayoría de los colorantes comerciales. A principios de 1900, alrededor del 85% de pedidos mundiales de tintes eran fabricados en Alemania, en conjunto con otros países como Suiza, Inglaterra y Francia, que representan un 10% (Bide, 2016). La fabricación de tintes en Estados Unidos, se vio obstaculizada por varias razones, como la Guerra Civil, la disponibilidad limitada de derivados intermedios del alquitrán de hulla y las regulaciones arancelarias. Cuando estalló la Primera Guerra Mundial en 1914, las fábricas alemanas tuvieron que cambiar su proceso, por la fabricación de explosivos, lo que resultó en una disminución notable de tintes, lo cual elevó sus precios de manera significativa. Por ellos la fabricación de tintes se convirtió en una inversión atractiva así, muchas compañías grandes y pequeñas proliferaron en varios países (Morris & Travis, 1992).

2.2 Colorantes

Los tintes o colorantes pueden definirse como sustancias que, al ser aplicadas a un sustrato, imparte color a dicho sustrato, mediante procesos que de manera temporal destruyen cualquier estructura cristalina de las sustancias coloreadas. Estas se adhieren a superficies compatibles por adsorción física, retención mecánica, formación de enlaces covalente o de complejos con sales o metales entre otros (Bide, 2016). Es importante diferenciar entre tintes y pigmentos, la demarcación depende de su solubilidad, pues un pigmento es insoluble en el medio en el que se dispersa, mientras que el tinte tiene cierto grado de solubilidad, ya sea baja o temporal, que le permite difundirse en la matriz polimérica de un elemento a teñir (Golka et al., 2004).

El color de los tintes depende de su capacidad de absorber la luz en el rango visible de la radiación electromagnética (400-700 nm). Considerando la teoría de Witt, en la que menciona que; un colorante debe estar formado de dos grupos, un cromóforo y un auxócromo. Los cromóforos dan color al tinte, porque son capaces de absorber luz en la región visible (por ejemplo, grupos nitro, azo, quinoídes), mientras que los auxócromos se encargan de profundizar el color, cuando se introduce una molécula de color. La teoría de Witt, ha sido reemplazada por la teoría electrónica moderna, la misma en la cual es color es causado por la excitación de los electrones de valencia π , por la luz visible (Bafana et al., 2011). La química de los tintes es compleja, pues no sólo se enfoca en la absorción selectiva de la radiación electromagnética visible, sino también de proporcionar una estructura que brinde solidez a los tratamientos de luz y humedad en el uso posterior; la química del colorante busca equilibrar el color, mejorar las propiedades de tintura y obtener el rendimiento máximo. De igual manera, el efecto de los cambios estructurales

en el color se refleja en dos términos, batocrómico e hipsocrómico para describir la absorción en longitudes de onda más largas y más cortas, respectivamente. La teoría orbital molecular ha servido para comprender la relación entre el color y la constitución. Para ser coloreada, la molécula de colorante debe tener una brecha de energía (energy gap) relativamente baja entre el orbital molecular ocupado más alto (HOMO, highest occupied molecular orbital) y el orbital molecular sin ocupar más bajo (LUMO lowest unoccupied molecular orbital); así, la molécula absorberá la luz de la energía centrada en esa brecha (gap). La mayoría de las sustancias orgánicas tienen espacios relativamente grandes y absorben radiación de longitud de onda corta (UV). En las brechas bajas HOMO-LUMO se absorben longitudes de onda y la molécula aparece coloreada (Saha et al., 2014).

2.3 Tipos de Colorantes o Tintes

2.3.1 Colorantes Naturales y Sintéticos

Como se mencionó anteriormente, al inicio los tintes para el teñido eran de origen natural, obtenidos de plantas e incluso animales. A medida que se desarrollaba la comunicación entre pueblos, los tintes y textiles teñidos se encontraban entre los artículos comerciales importantes, y los tintes naturales técnicamente superiores, con frecuencia, reemplazaban a los materiales locales. Los tintes naturales se usaron en la industria por más de un siglo, por ello se desarrollaron métodos para aplicarlos a gran escala (Bide, 2016).

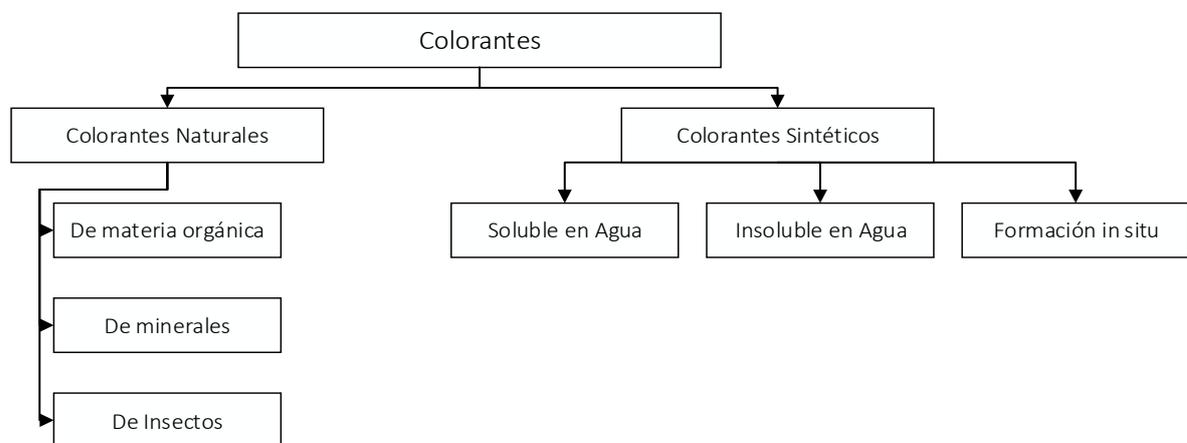


Ilustración 6 Clasificación de Colorantes según la fuente de materiales. Elaboración Propia.

Los colorantes naturales como alizarina e índigo, se sintetizaron y comercializaron en las décadas de 1870 y 1890 respectivamente, y en breve suplantaron las versiones naturales. Hacia principios del siglo XX, los tintes sintéticos comenzaron a dominar el mercado. Esto se explica por razones económicas y por la mayor variedad en cuanto colores y usos que los colorantes sintéticos brindan. Por ejemplo, la gama de colores obtenida a partir de los tintes naturales es limitada a comparación de los sintéticos. Además, la aplicación de tintes naturales especialmente en algodón, requiere el uso de mordientes metálicos. El

hierro y el aluminio son compuestos relativamente benignos, los mordientes como el cromo, estaño y el cobre, presentes en efluentes son contaminantes. Incluso, cuando es benigno, la aplicación de mordientes representa un paso adicional al proceso y al uso concomitante de agua y energía. Los tintes naturales pueden requerir procesos de aplicación diferentes, por lo que un color que requiere una mezcla de dos tintes, puede necesitar dos operaciones de tintura completas, subiendo costos y utilizando recursos como agua y energía. Con la creciente conciencia ambiental, en las últimas décadas, ha existido un interés en los tintes naturales con cierta preferencia a las fibras naturales sobre las fibras sintéticas, sin embargo, la proporción de fibras naturales producidas cada año está disminuyendo, este entre muchos factores limitan el uso de tintes naturales a una pequeña proporción. Para poder tener una idea, se considera que se requieren aproximadamente 450 g de tinte fresco de una planta para lograr el mismo efecto tintorial que 1 g de tinte sintético. Se ha propuesto aumentar el contenido de colorante de las plantas a través de modificación genética, sin embargo, se abre el debate sobre cultivos genéticamente modificados, lo cual lo convierte en una pregunta interesante, si los colorantes derivados son todavía 'naturales'. Por lo tanto, el uso de tintes naturales, parece poco viable tanto desde el punto de vista ambiental como logístico (Bide, 2016; Sewekow, 1988; Smith & Wagner, 1991).

2.3.2 Clasificación Química de los Colorantes

Basados en su estructura química de los colorantes y en la naturaleza de su grupo cromóforo, se clasifican en: Tintes azoicos, tintes de antraquinona, tintes índigos, tintes de xanteno, tintes de ftalocianina, tintes nitrados y nitrosados, tintes de difenilmetano y trifenilmetano y tintes polimetínicos. Los más importantes son azo (monoazo, diazo, triazo y poliazo), antraquinona, ftalocianina y colorantes de triarilmetano. Los colorantes azoicos representan alrededor del 70% en peso del total anual de la producción mundial de estos tintes (Dos Santos et al., 2003).

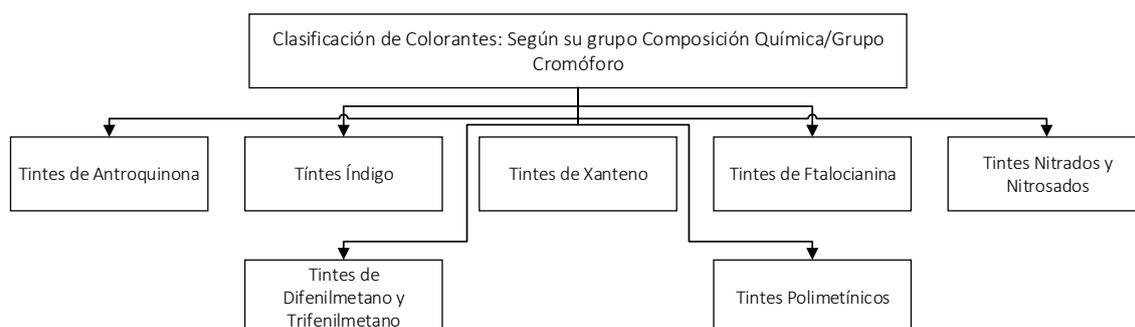


Ilustración 7 Clasificación de Colorantes según su grupo Cromóforo. Elaboración Propia.

Según su uso podemos indicar que para la industria textil se usan Colorantes de Acridina, derivados de Acridina, colorantes de Antraquinona, colorantes de Arilmetano, colorantes de Diarilmetano, Triarilmetano, colorantes de Trifenilmetano, colorantes Azoicos, colorantes de Cianina, Nitro, Nitroso. Colorantes de quinona-imina, derivados de quinina y Colorantes de Xanteno y sus derivados (Zaharia & Suteu, 2010), ver tabla 2.

Tabla 2 Colorantes según su grupo Cromóforo

| Grupo Cromóforo | Tipo de Industria |
|--|--------------------------|
| Colorantes de Acridina, derivados de Acridina, colorantes de Antraquinona, colorantes de Arilmetano, colorantes de Diarilmetano, Triarilmetano, colorantes de Trifenilmetano, colorantes Azoicos, colorantes de Cianina, Nitro, Nitroso. | Industria Textil |
| Colorantes de Azina, eurodina, safranina. | Industria de Cuero |
| Colorantes de quinona-imina, derivados de quinina. | Industria Textil y Papel |
| Colorantes de Xanteno y sus derivados | Industria Textil |
| Colorantes de Ftalocianina y sus derivados | Industria de Papel |
| Colorantes de Indofenol y sus derivados | Industria Fotográfica |
| Colorantes de Oxazina y sus derivados | Impresión de Calicó |

Fuente: elaboración propia

Tintes de Antraquinona

Estos colorantes son la clase más importante después de los colorantes azoicos. Su fórmula general es derivada del antraceno, estas muestran que el grupo cromóforo es un núcleo de quinona, al que se le pueden unir grupos hidroxilo o amino. Este grupo le da a la molécula de colorante buena resistencia a la luz (Franciscon et al., 2009).

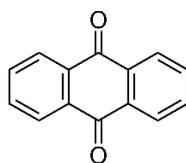


Figura 1 Estructura química de Tinte de Antraquinona recuperado de: (PNG Barn, 2019)

Tintes Índigo

Los colorantes índigos son derivados del índigo, por ello el selenio, azufre y los homólogos del oxígeno pertenecientes al índigo azul, causan efectos hipocrómicos de gran significancia con los colores que van del naranja al turquesa (Bilal et al., 2018).

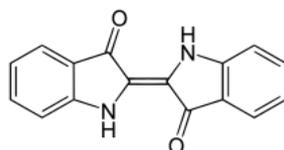


Figura 2 Estructura química de Tinte Índigo, recuperado de: (PNG Barn, 2019)

Tintes de Xanteno

Estos están dotados de una fluorescencia intensa, de los cuales el mejor compuesto conocido es la fluoresceína. Estos tintes son poco usados en el teñido, pero se usan en la técnica de marcado, como marcadores en accidentes marítimos o trazadores en ríos subterráneos (Berradi et al., 2016).

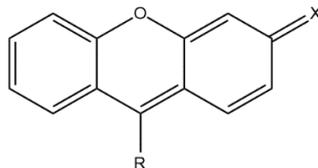


Figura 3 Estructura química de Tinte de Xanteno, recuperado de: (Mateusz, 2015)

Tintes de Ftalocianina

Corresponden a una familia de tintes que se obtienen de la reacción del dicianobenceno en presencia de un tipo de metal de cobre, níquel, cobalto o platino, el núcleo de ftalocianina le da a la molécula una buena solidez. El tinte más utilizado en esta familia es la ftalocianina de cobre, debido a su alta estabilidad química (Yamagami et al., 2017).

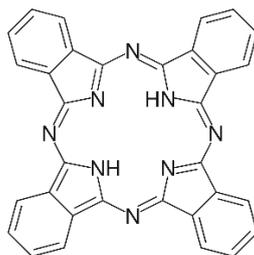


Figura 4 Estructura química de Tinte de Ftalocianina, recuperado de: (PNG Barn, 2019)

Tintes Nitrados y Nitrosados

Son una clase de tintes muy limitados en número y relativamente antiguos, tienen una estructura molecular caracterizada por la presencia de un grupo nitro (-NO₂) en posición orto con respecto a un grupo donador de electrones (grupo hidroxilo o amino) (Lim et al., 2010).

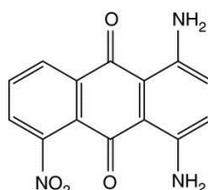


Figura 5 Estructura química de Tinte Nitrado, recuperado de: (PNG Barn, 2019)

Tintes de difenilmetano y trifenilmetano

Estos colorantes representan una categoría minoritaria de derivados de la auramina y los trifenilmetanos son de origen de colorantes sintéticos antiguos, como son la fucsina y

verde malaquita. La sulfonación de trifenilmetano da colorantes ácidos. Mientras que los auxóchromos OH, los grupos carboxilo vecinos, forman tintes metalizables (Wang et al., 2011).

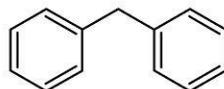


Figura 6 Estructura química de Tinte de Difenilmetano, recuperado de: (Trade India, 2020)

Tintes Polimetínicos

También llamados cianinas, están constituidos por una cadena de polimetina (PMD), son compuestos que está formado por una cadena de grupo metino, como elemento constitutivo, que como los polienos y compuestos aromáticos, son los tres principales de compuestos conjugados. Los tintes polimetínicos, tienen una absorción pronunciada y contienen bandas de fluorescencia que son estrechas y de gran intensidad, que surgen de transiciones electrónicas que ocurren dentro del cromóforo polimetino, por ello estas da lugar a un amplia gama de aplicaciones como sensibilizadores de haluro de plata, iniciadores de polimerización entre otros (Ladisich, 2005).

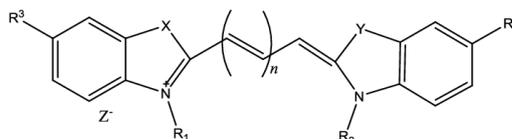


Figura 7 Estructura química de Tinte de Cianina, recuperado de: (PNG Barn, 2019)

2.4 Colorantes o Tintes en la Industria Textil

La coloración es parte integral del complejo procesamiento químico de textiles, el cual se encuentra en constante crecimiento. Los primeros tintes fueron obtenidos de fuentes minerales, animales y vegetales, las cuales se han ido procesando y tecnificando poco a poco (Yusuf, 2019). Miles de estos tintes sintéticos se producen hoy en día, la producción mundial anual total de tinte de uso textil se estima alrededor de 70000 toneladas/año, con más de 100000 colorantes disponibles en el mercado (Santhi et al., 2010).

En los tintes, las moléculas producen el color en las telas, tienen un poder de tinción muy alto, ligado a la intensa absorción de la parte del espectro electromagnético que nuestros ojos usan para traducir en imágenes. Los colorantes imparten color a los textiles debido a su capacidad para absorber la radiación electromagnética en longitudes de onda visibles para el ojo humano (400-700nm). Cuando la luz blanca golpea un tejido teñido, se absorben ciertas longitudes de onda, dependiendo de la estructura molecular de colorante y su concentración, por otro lado, otras son dispersadas por el sustrato. La luz reflejada conduce al color específico del textil teñido. Un tono negro u oscuro se absorbe en todas las longitudes de onda y refleja solo una pequeña cantidad de luz, un tono

blanco o pálido absorbe poca luz (Christie, 2007). Las concentraciones crecientes de colorante dan como resultado una mayor absorción de luz y colores más oscuros, aunque el efecto es no lineal (Christie, 2007; Zollinger, 2003).

Casi todos los compuestos colorantes utilizados para la tinción de fibras textiles tienen las siguientes características:

- Absorben fuertemente a longitudes de onda en el espectro visible.
- La absorción en las fibras debe ser alta para ser económica.
- La velocidad del teñido debe ser controlable para obtener un teñido uniforme.
- Están formados de compuestos poliaromáticos.
- Son solubles en agua, excepto los tintes dispersos, los tintes de tina y los pigmentos.
- Resistentes a la degradación biológica.

La última propiedad significa que los tintes producto de efluentes textiles se ven un poco afectados por los tratamientos convencionales de desechos biológicos, además de ser recalcitrantes. De hecho, se debe considerar que en los procesos habituales de purificación, los desechos de colorantes textiles son casi siempre una mezcla compleja que contiene almidón, aceites, altas concentraciones de cloruros, sulfatos y carbonatos, incluso, mayores concentraciones de sodio y cualquier cantidad de tensoactivos y biocidas (Brigden et al., 2013; Christie, 2007).

Los tintes para textiles generalmente se clasifican por su método de aplicación (básico, ácido, directo), el tipo de interacción que tienen con las fibras (reactivo), sus características estructurales (azoico, sulfuros) o por su característica histórica (colorante de tina). La mayoría de los colorantes se caracterizan químicamente por un enlace azo principal o una unidad de antraquinona, además de esto fundamentalmente se clasifican por su solubilidad en agua (Christie, 2007), ver ilustración 3.

2.4.1 Clasificación los Colorantes según su naturaleza iónica

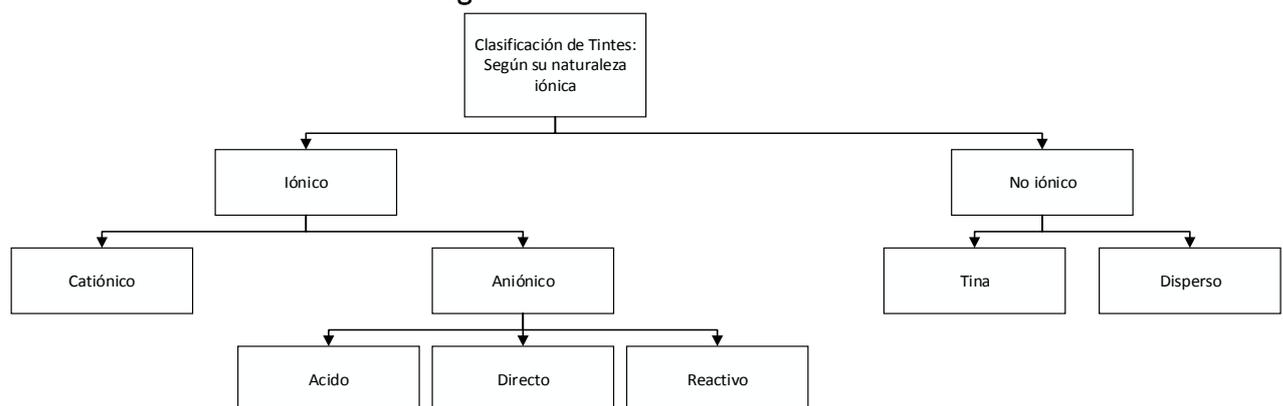


Ilustración 8 Clasificación de Colorantes Textiles según su naturaleza iónica.



Fuente: Elaboración Propia. Adaptado de (Chavan, 2011)

2.4.1.1 Colorantes Solubles en el agua

Colorantes Ácidos o Aniónicos

Dentro de esta clasificación se encuentran los colorantes ácidos, también se conocen como colorantes aniónicos, solubles en agua, utilizados para teñir fibras que contienen un grupo amino ($-NH_2$) como la lana, la poliamida, la seda, o el acrílico. El colorante se fija en los cationes NH_4 de estas fibras en medio ácido. El colorante consiste en un grupo cromóforo y uno o más grupos sulfonatos, los cuales permiten la solubilidad en el agua. La mayoría de estos colorantes son azoicos, antraquinona o triarilmetano (Pereira et al., 2019; Pisoni et al., 2013)

Colorantes Básicos o Catiónicos

Estos colorantes también son denominados, catiónicos, son sales básicas orgánicas, capaces de teñir directamente las fibras que tienen sitios aniónicos, después de un tratamiento con sales metálicas. Se aplican principalmente en fibras acrílicas. Se componen de estructuras de diarilmetano, triarilmetano, antraquinona o azo (Umukoro et al., 2016).

Colorantes Metalíferos

El objetivo primordial de los colorantes es incorporar el metal en el tinte formando un complejo metalífero, el mismo que se precipita en la fibra posteriormente contribuyendo su acción tintórea. Estos tintes son moléculas derivadas de tintes ácidos con átomos metálicos (cromo, cobre, níquel y cobalto) incorporados en sus estructuras químicas. Estos colorantes pueden clasificarse en dos formas complejas; un complejo metalífero, en el que el átomo metálico puede asociarse con una sola molécula del colorante y un complejo metalífero, en el que el átomo metálico puede asociarse con dos moléculas de colorantes (Iyim & Güçlü, 2009).

Colorantes Reactivos

El proceso de producción de colorantes reactivos, fue patentado en 1956, consiste en la introducción de un grupo electrofílico (reactivo) en el tinte. Este grupo reactivo se une covalentemente a las moléculas de las fibras de tela, y solo desde la introducción de ésta técnica, el algodón se ha teñido con éxito con colores fuertes. Los colorantes reactivos, se denominan así porque los grupos que están unidos a los cromóforos principalmente de familias azo, antraquinona y ftalocianina que permiten que se formen enlaces covalentes con fibras celulósicas y proteicas de manera directa. Su nombre está relacionado con la presencia de una función química reactiva, que garantiza la formación de su fuerte enlace covalente con las fibras. Son más solubles en agua y en el teñido de algodón, así como posiblemente en el de lana y poliamidas (Bergamini et al., 2009; Christie, 2007; Lim et al., 2010).

En los últimos años la opción predeterminada de uso de colorantes son los colorantes reactivos, por su óptima solidez a los tratamientos húmedos, así como su buen rango y brillo de tonos. Los colorantes varían en reactividad y sustentividad, lo que los hace menos adecuados para aplicaciones como aplicación continua, mezclas con poliéster entre otras. Algunos son metálicos, la mayoría de veces tienen cobre. Para su aplicación es requerido un electrolito, a menudo en cantidades lo suficientemente grandes como para ser considerado un contaminante y un buen candidato para el reciclaje. Un aspecto positivo en esta clase de tinte es la separación distintiva al final del proceso entre tinte fijo y tinte no fijado. Su tasa de fijación es menor debido a que es propenso a reaccionar con el agua en el lugar del hidroxilo en la celulosa de la fibra de algodón. La tasa de fijación de los tintes reactivos en la fibra puede variar de 50 a 70% esto contrasta con otras clases de tinte que tienen tasas de fijación del 80% como promedio (Christie, 2007).

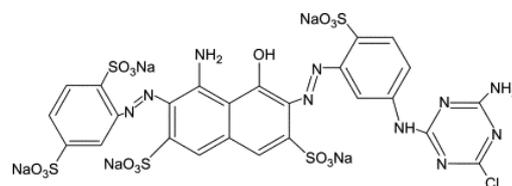


Figura 8 Estructura química de Tinte Reactivo (Reactive black 39), recuperado de: (Teli, 2015)

2.4.1.2 Colorantes Insolubles en Agua

Colorantes de Tina

Los colorantes de tina, se denominan así por el método histórico de aplicación, en cubas grandes que permitieron que la forma coloreada insoluble del colorante se redujera a una forma soluble no coloreada, estos ofrecen mejores niveles de solidez en celulosa. Su fabricación tiende a ser contaminante, por lo que su uso plantea algunas cuestiones ambientales a escala global. El agente reductor más utilizado es el ditionito de sodio, o hidrosulfito, que es una carga ambiental. Los agentes oxidantes para llevar el tinte a su forma oxidada fina pueden ser reemplazados por exposición al aire. Además, son conocidos por su buena resistencia a los agentes de degradación (lavado y rayos solares) y su afinidad por ciertas fibras como el algodón, lino, lana, rayón, y otras fibras celulósicas como el índigo para teñir jeans (Cooper & Society of Dyers and Colourists., 1995; Yang & Haryslak, 1997).

Los tintes de tina, son insolubles en agua cuando se fijan en las fibras, pero se vuelven solubles y directos por la reducción en medio muy alcalino (en tina) en derivados leuco solubles en agua. Luego se vuelven a solubilizar por oxidación en el aire o con la ayuda de un agente oxidante y, por otro lado, se generan dentro de la fibra (Arun Prasad et al., 2013; Hassaan et al., 2017).

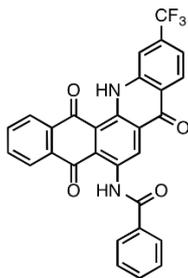


Figura 9 Estructura química de Tinte de Tina, recuperado de: (PNG Barn, 2019)

Colorantes Dispersos

Colorantes también llamados plastosolubles, son muy insolubles en agua y se aplican como polvo fino disperso en el baño de tinte, son estables durante el teñido a alta temperatura, se difunden en las fibras sintéticas y luego se fijan. Los tintes dispersos, son originalmente para fibras de acetato, la mayor parte de su uso en el teñido de fibras de poliéster y poliamida, en presencia de un agente dispersante. Se caracterizan por su baja solubilidad en agua, lo que conduce a su capacidad de colorear fibras que tienen una hidrofobicidad muy alta. Se aplican en una dispersión acuosa donde hay un equilibrio el tinte en dispersión (Christie, 2007; Khatri et al., 2017; Lim et al., 2010).

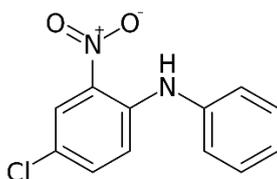


Figura 10 Estructura química de Tinte Disperso (Disperse yellow 26), recuperado de: (PNG Barn, 2019)

Colorantes Directos

Los tintes directos o substantivos, son moléculas capaces de formar cargas positivas o negativas atraídas electrostáticamente por cargas de fibra. Se distinguen por su afinidad por las fibras celulósicas sin aplicación de mordiente, relacionada con la estructura plana de su molécula. Se usan para teñir fibras celulósicas. Estos colorantes se aplican directamente al baño que contiene la sal (cloruro de sodio o sulfato de sodio) y productos auxiliares que facilitan la humectabilidad de la fibra y el efecto de la dispersión. Las mezclas de tensoactivos no iónicos y aniónicos se utilizan para este propósito. Las principales ventajas de estos tintes son la gran variedad de colores, facilidad de aplicación y su bajo precio. Por otro lado, su principal desventaja es su baja resistencia a la humedad (Lim et al., 2010).

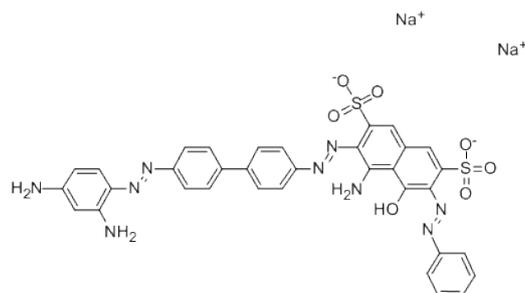


Figura 11 Estructura química de Tinte Directo, recuperado de: (Chemical Book, 2020)

Colorantes de Azufre

Los tintes de azufre, son similares a los tintes de tina por su método de uso, están representados por moléculas que contienen azufre y tienen distintas estructuras de alto peso molecular, se han usado durante mucho tiempo para tonos oscuros económicos de buena solidez. Los sulfuros, el agente reductor utilizado en su producción (y, por lo tanto, presentes en el tinte) son contaminantes. Además, son insolubles en agua, sin embargo, se aplican como derivado soluble después de la reducción en un medio alcalino por sulfuro de sodio. Luego de esto, se re oxidan a su estado insoluble en la fibra. Los tintes de azufre se aplican al algodón para productos oscuros rentables. Y como los tintes han minimizado el sulfuro libre presente en el tinte, las industrias textiles han buscado agentes reductores sin sulfuro con que aplicarlos (Chaari et al., 2009; Lim et al., 2010).

Los materiales en base de glucosa, aparentemente son satisfactorios y han sido ampliamente adaptados. El tono y la solidez del tinte resultante dependen notablemente del agente oxidante utilizado. Los cromatos fueron ideales, pero son ambientalmente inaceptables (Lewis & Rippon, 2013).

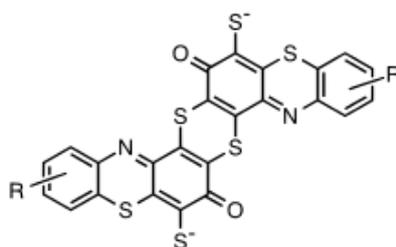


Figura 12 Estructura química de Tinte de Azufre, recuperado de: (PNG Barn, 2019)

2.4.1.3 Colorantes In Situ

Colorantes Azoicos

Los colorantes azoicos tienen una o más unidades de nitrógeno de doble enlace que se unen con unidades aromáticas (R-N=N-R), que permite que la luz visible sea absorbida por los tintes como un cromóforo de la luz visible. Se obtienen por diazotación de aminas aromáticas y acoplado las sales de diazonio a componentes orgánicos de acoplamiento. La adición de grupos de ácido sulfónico se incorporan en cualquiera de los componentes para dar solubilidad en agua; cuanto más grande es la molécula, más grupos son necesarios para lograr la solubilidad deseada. La selección de los componentes de

Johanna Patricia Orellana
Iñiguez

diazonio y el acoplamiento de sus componentes y sustituyentes también influye en el tamaño y forma de la molécula y, por lo tanto, en las fuerzas de atracción entre el tinte y la fibra (Ahlström et al., 2005; Saleh & Nguyen, 2016). Las moléculas que contienen grupos hidroxilo, en el enlace azo, pueden formar complejos con cobre o cromo para dar tonos que tienen a resistir la decoloración en la exposición a la luz de mejor manera que los equivalentes no metalizados obteniendo tonos más opacos. Las longitudes de onda más larga de máxima absorción, requieren una molécula de colorante más grande y más compleja, y quizás más grupos de ácido sulfónico para dar la solubilidad requerida. Esto a su vez cambia la interacción con la fibra. Una desventaja de los colorantes azoicos es que, como la longitud de onda máxima de la absorción aumenta, el perfil de absorción se amplía y los tonos se vuelven más opacos. Por lo tanto, es un desafío producir colorantes, considerando que, para extender el rango de sombra, se pueden usar compuestos heterocíclicos de diazonio que contienen nitrógeno y azufre.

Los colorantes azoicos representan del 65-75% de tintes usados en la industria y se utilizan aproximadamente 3000 de este tipo, tienen coeficientes de extinción relativamente altos (medida de eficiencia en la absorción de luz); un alto coeficiente de extinción significa una alta resistencia tintórea, debido a que en la aplicación textil presenta una solidez superior en la fibra aplicada en comparación a otros tintes. Estos colorantes, además ofrecen un amplio espectro de colores, por ello es posible su aplicación en cuero, prendas, juguetes, alimentos, dispositivos médicos, plásticos y cosméticos (Patil et al., 2010; Saleh & Nguyen, 2016).

Estos colorantes están ligados a problemas medioambientales y relacionados con la salud, este problema se relaciona con la posibilidad de formación de ciertas aminas aromáticas (especialmente bencidina y 2-naftilamina), por su descomposición en el medio ambiente, por ello ciertos colorantes a base de bencidina han sido prohibidos en Alemania y otros países europeos así también como la controversia generada en función de estos colorantes al considerarse carcinogénicos y mutagénicos al ser humano (ETAD, 2002).

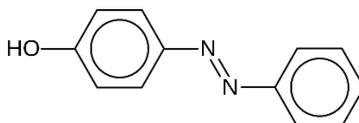


Figura 13 Estructura química de Colorante Azoico, recuperado de: (PNG Barn, 2019)

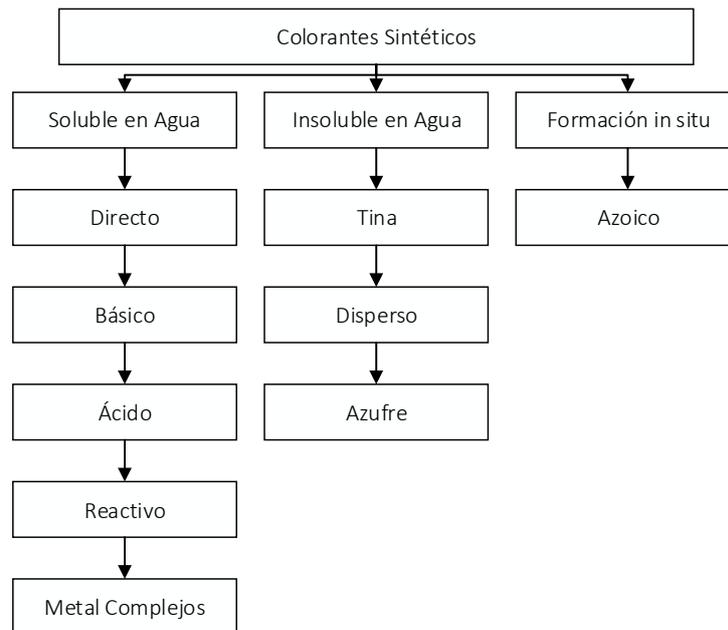


Ilustración 9 Clasificación de Tintes en la Industria Textil

2.4.2 Pigmentos Textiles

Los pigmentos son compuestos coloreados insolubles en agua, no contienen ningún grupo que pueda reaccionar con la fibra textil. Se usan comúnmente en procesos de impresión, los pigmentos orgánicos son en gran medida derivados benzoicos y los pigmentos inorgánicos (minerales) son derivados de metales como: titanio, zinc, bario, plomo, hierro, molibdeno, antimonio, circonio, calcio, aluminio, magnesio, cadmio y cromo. Deben estar muy finamente divididos, para que puedan mantenerse en suspensión por acción de dispersantes (Khatri et al., 2017).

Su principal aplicación es orientada a la impresión textil ya que su uso representa el porcentaje más alto de todos los textiles impresos, por resultado de un proceso sencillo y de bajo costo al impartir patrones de color a los textiles con pigmentos, así como su aplicabilidad a todas las fibras (Khattab et al., 2018).

Los pigmentos al no tener afinidad por las fibras, el proceso de coloración es logrado por medio de la unión del pigmento a la superficie de la fibra con materiales aglutinantes, estos materiales son en su mayoría polímeros de emulsión acrílicos cuyo contenido de monómero se puede cambiar para el control en la impresión final. Los sistemas de impresión de pigmentos tienen una serie de limitaciones asociadas a su insolubilidad, si bien es cierto que la solidez a la luz de los pigmentos es mejor que la de los tintes, estos pueden tener una solidez menor en tonos oscuros y grandes coberturas, además, la abrasión del textil puede dejar una apariencia de superficie objetable. Por otra parte, frente a las limitaciones están la viabilidad y consideración del valor económico, pues estas se relacionan a la aplicación simple de procesos y pocos cambios en su formulación,



imposibilitando una vía de mejora tanto a nivel proceso como a nivel tecnología (Bide, 2016).

2.4.3 Auxiliares Textiles

Los tensoactivos se utilizan en la preparación de telas antes del tenido. Dependiendo del sistema tinte-fibra, puede existir una amplia gama de auxiliares químicos en el baño de tinte. Estos se dividen en varias categorías: electrolitos, pH, oxidantes/reductores y tensoactivos (Kant, 2012).

Algunos se consumen químicamente en el proceso, pero la mayoría sobrevive sin cambios y están presentes en el baño final. Los materiales inorgánicos generalmente se compran y se usan como productos genéricos, pero los auxiliares orgánicos de tipo tensoactivo, se suministran como materiales patentados. Estos pueden ser detergentes, promover la nivelación, permitir el uso de un pH específico, mejorar la lubricación de la fibra y reducir marcas de grietas, así como mejorar su penetración entre otros. Su uso está establecido, pero muchos se basan en alquilfenol, el cual se sospecha que sea un disruptor endócrino. (Christie, 2007; Naylor, 2001; Scott, 1998).

Básicamente, en términos más generales, un aditivo de baño de tinte es normalmente, la primera respuesta para resolver un problema, no obstante, cuanto más se agrega, más complejo se vuelve el sistema, aumentan las interacciones y pueden surgir nuevos problemas. Más simple es mejor, y dentro de la responsabilidad ambiental, menos, es más, por ello es importante que las fábricas tintoreras minimicen el uso de auxiliares ya que reduce el costo y la carga ambiental (Christie, 2007).

2.4.4 Aplicación de Colorantes en la Industria Textil

Dentro de la industria textil, existen seis procesos (Maldonado & Molina, 2011):

- Producción de Fibras
 - Hilandería
 - Tejeduría
- Tintorería y acabados
 - Confección
 - No tejidos

El teñido, es la aplicación de color a los sustratos textiles, mediante el uso de tintes, a temperaturas y presiones elevadas. No existe un tinte que tiña todas las fibras existentes, ni ninguna fibra que pueda teñirse con todos los tintes conocidos. Por ello, se procede a los auxiliares químicos que se aplican al material textil, para poder obtener profundidad y uniformidad de color, así como características como solidez de color para el uso final del textil. Este proceso contempla la difusión del colorante en la fase líquida, así como la adsorción en las superficies tanto externa como interna en sus fibras (Drumond Chequer et al., 2013).

Para el teñido se necesita una preparación previa, para la eliminación de impurezas, este proceso puede realizarse por medio de limpieza con sustancias alcalinas acuosas y



detergentes o mediante la aplicación de enzimas. El blanqueamiento de las telas se produce con peróxido de hidrógeno o compuestos clorados para suprimir su color natural (Drumond Chequer et al., 2013; Moore & Ausley, 2004).

El proceso de teñido, puede realizarse en procesos continuos o discontinuos, el proceso adecuado para usar depende de varios factores, como tipo de material, tipo de fibra, tamaño del lote, requisitos de calidad para la tela, sin embargo, los procesos comunes son los procesos por lotes (Drumond Chequer et al., 2013).

En los procesos continuos, el calor y el vapor, son aplicados a largos rollos de tela de modo que pasan por medio de soluciones químicas de alta concentración. El tejido retiene la mayor parte de los químicos mientras que el enjuague elimina la mayoría de las sustancias de preparación. Cada vez que pasa un tejido a través de una solución, se debe utilizar una cantidad de agua equivalente al peso del tejido (Drumond Chequer et al., 2013; Moore & Ausley, 2004).

En el procesamiento por lotes, a veces llamado tintura por agotamiento, debido a que el tinte se transfiere gradualmente desde el baño de tinte al material que está siendo teñido durante un período de tiempo relativamente largo, la tintura se produce en presencia de productos químicos diluidos en un equipo cerrado. En comparación del proceso continuo, en lugar de pasar a través de varios baños en una serie de secciones de equipos, en el procesamiento por lotes, la tela permanece en una sola pieza de equipo, que se lleva de forma alternativa de agua y luego se elimina por medio de drenaje, en cada parte del proceso, cada vez que la tela se expone a un baño separado, usa de cinco a diez veces su propio peso en agua (Moore & Ausley, 2004).

Ciertas máquinas de tintura por lote funcionan con temperaturas de hasta 100 grados Celsius, por otro lado, el sistema se puede presurizar, lo que permite el uso de temperaturas superiores a 100 grados Celsius. Algunas fibras como, algodón, rayón, lana, nylon, se tiñen bien a temperaturas de 100 grados Celsius o inferiores. El poliéster y algunas otras fibras sintéticas se tiñen fácilmente a temperaturas superiores a este valor (Drumond Chequer et al., 2013).

En el terminado o acabado, se trabaja con tratamientos destinados a mejorar la calidad del tejido, los tratamientos de prensado, impermeabilización, protección antiestática, resistencia al suelo, protección microbiana, entre otras, son ejemplos de tratamientos de tela aplicados en el proceso de acabado.

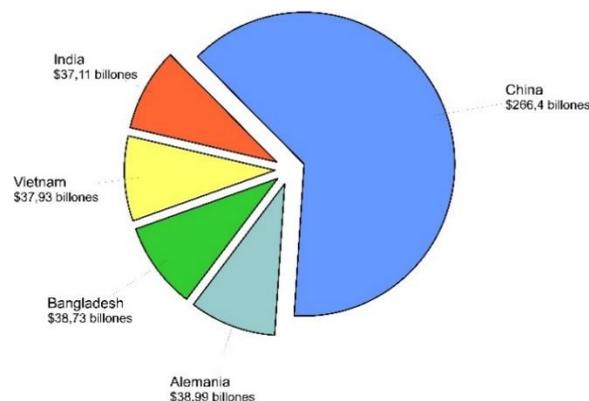
2.5 La Industria Textil

2.5.1 La Industria Textil a Nivel Mundial

La industria textil es un mercado en constante crecimiento, una dura competencia entre competidores clave como China, Unión Europea, Estados Unidos, India entre otros. Actualmente, el mercado mundial textil se estimó alrededor de 920 billones en 2018 y se proyecta con un crecimiento considerable en los años posteriores, alrededor del 2 a 3%.

Se estima que, en el año 2024, se llegue a un valor de 1230 billones de dólares (Intelligence Mordor, 2016).

Los tintes se utilizan principalmente en la industria textil, además de considerar que los usados en la actualidad, son en su mayoría sintéticos. En los últimos años, la producción de tintes en Estados Unidos, Europa Occidental y Japón ha disminuido de manera significativa, por otra parte, su producción en países asiáticos ha aumentado, en especial China, Corea del Sur e India. La atroz competencia de precios y el gran comercio mundial, especialmente la globalización de industria textil, han conducido a múltiples cambios en la industria del tinte a partir de 1990. En los últimos años, la producción de tintes se ha acercado al punto de consumo. Y dentro de los líderes a nivel mundial se encuentra China como el número uno, al ser el mayor fabricante y exportador del mundo, representando casi el 55% del consumo mundial de fibra y el 45% de consumo mundial de textiles con una facturación de \$266.41 billones de dólares (Fibre2Fashion, 2019; IHS Markit, 2018).



Gráfica 1 Representación Económica de los Principales Líderes de Producción de Tintes.

Fuente: Elaboración Propia.

China en el año 2016, fue el principal exportador mundial de textiles, seguido por la Unión Europea (28 países), India, Estados Unidos y Turquía. En China, existen seis subsectores de la industria textil entre los que destacan, algodón, fibra química, industria de lana, acabado de teñido, acabado de impresión e industria de lino, seda y acabado. El volumen de producción textil de China representa más de la mitad del mercado mundial. Como segundo lugar hasta el año 2019, la industria textil y de confección alemana, exportó alrededor de \$38.99 billones de dólares, Alemania es el segundo mayor exportador textil del mundo y es conocido por sus productos y accesorios de alta calidad, que hasta el momento están seguidos de una alta producción a bajo costo (Fibre2Fashion, 2019; Rovira & Domingo, 2019; Statista, 2016).

En las últimas décadas, Bangladesh se ha convertido en una potencia para la fabricación de prendas de vestir. Las fortalezas del país son el bajo costo y la gran fuerza laboral, el desarrollo tecnológico y la alta calidad de sus productos han atraído a muchas marcas minoristas a Bangladesh. El país es el tercer exportador textil a nivel mundial con \$38.73



billones de dólares, además como característica de su producción, destaca su cadena de suministro (Fibre2Fashion, 2019).

La industria vietnamita ha beneficiado a los productores en la diversificación de sus cadenas de suministro, estas son soportadas por sus bajos costos laborales y su enfoque en la especialización modernización y aumento de valor agregado en la industria textil. Vietnam tiene una facturación de exportación de \$37.93 billones de dólares al ser el cuarto mayor exportador textil y de confección (Fibre2Fashion, 2019).

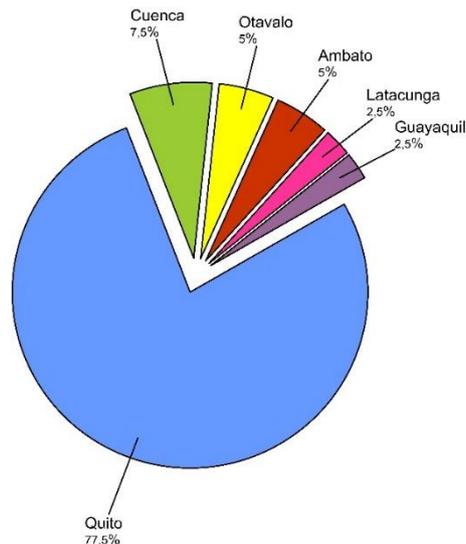
Por último, la industria textil en India, se encuentra entre los mayores productores del mundo, esta industria se ha diversificado en dos áreas. En primer lugar, el sector no organizado, el cual contempla telares manuales, artesanías y sericicultura, las cuales operan a pequeña escala con métodos tradicionales y, en segundo lugar, el sector organizado, que aplica maquinaria y técnicas modernas como economías de escala. Los productos de alto costo agregan presión a los costos en la cadena de valor, haciendo que las exportaciones de hilados, telas y prendas sean menos competitivas. India se posiciona como el quinto país más grande con una facturación de \$37.11 billones de dólares. Cabe indicar, que India está utilizando tecnología intensiva para la producción en masa de productos textiles, maximizando la producción a corto plazo y diversificando su producción (Fibre2Fashion, 2019).

Como factores considerables para el impulso de la industria son; la producción a bajo costo, la calidad de la materia prima, su estructura industrial y maquinaria de alta tecnología (Fibre2Fashion, 2019).

El consumo de textiles depende directamente del crecimiento de la población y de los niveles de gasto del consumidor, el crecimiento de la población mundial ha disminuido en las últimas décadas, por ello el gasto per cápita ha aumentado a medida que los niveles de vida incrementan, en el mundo desarrollado. Otro factor importante es el consumo a corto plazo, debido a cambios en la moda, que determinan los tipos de colores utilizados.

2.5.2 La Industria Textil a Nivel Nacional

En el Ecuador, hasta el año 2020, según la Asociación de Industriales Textiles de Ecuador conocida como AITE existen cuarenta socios a nivel nacional agrupados en cinco áreas principales como son: hilados, tejidos, prendas de vestir, lencería de hogar y productos especiales. En cada una se encuentran industrias de gran renombre a nivel nacional divididas en seis ciudades, las cuales corresponden 31 industrias en la ciudad de Quito, Cuenca 3, Otavalo 2, Ambato 2, Latacunga 1 y Guayaquil 1 respectivamente (Asociación de Industriales Textiles del Ecuador, 2020).



Gráfica 2 Distribución de Industrias Textiles Ecuatorianas según la AITE.

Fuente: Elaboración Propia.

Es importante destacar que esta industria, hasta el año 2017 representó el 21% de empleos en el sector manufacturero del Ecuador. Sus ventas se encontraron alrededor de 1.313 millones en 2016, considerándose como un área primordial en la economía del país, pues corresponde al 8% del producto interno bruto entre el período de 2007 a 2015 (Agencia EFE, 2017).

Las pequeñas y medianas industrias representan el 85% de la industria textil, y su localización según su índice de producción es mayoritariamente en Pichincha, Guayas, Azuay, Tungurahua e Imbabura, consecutivamente de Chimborazo, Cotopaxi, El Oro y Manabí, cabe indicar que gran cantidad de ellas no son asociadas (Revista Líderes, 2016).

Considerando solamente dos empresas exclusivas de comercio de colorantes textiles en el país. Estas ofrecen alrededor de 139 colores en variedades de color y tipos de colorantes como son: colorantes dispersos, reactivos, directos y básicos. La ubicación de estas empresas es en Quito (Industria Textil Latinoamericana, 2020; Westfalen Representaciones, 2020).

En la ciudad de Cuenca, están dispuestas aproximadamente cuarenta y cuatro industrias textiles, las cuales son destinadas a distintos procesos textiles, ocho industrias de estas, se consideran como tintorerías, en las cuales usan diversos colorantes para el teñido de la materia prima, descargando aguas residuales a fuentes naturales con ausencia de tratamientos previos. La ubicación de estas industrias no es específicamente en el sector industrial, están distribuidas en diversos puntos de la ciudad, principalmente en el suroeste de la misma.

Es fundamental, el conocimiento sobre cuantas industrias están dispuestas a nivel nacional, ya que eso daría una mejor visión general del estado del proceso textil en la región, por otra parte, existe una considerable cantidad de tipos de tintes textiles



utilizados en todos los procesos textiles, y el saber que el teñido es una de las actividades primarias en la historia, brinda la idea general de que la industria textil ha avanzado a pasos agigantados con respecto al desarrollo de nuevos colorantes, por otro lado se evidencia que los procesos se han tecnificado de una manera ralentizada, pues se puede notar que se han mejorado los tiempos de teñido, sin embargo existe una alta cantidad de contaminación en sus aguas residuales como se revisará en los siguientes capítulos.

Sección 3. Toxicidad y Riesgos

La contaminación de aguas naturales se ha transformado en uno de los inconvenientes más graves dentro de la actualidad, así como el uso económico de este recurso, dentro de procesos ha generado gran atención, debido a que las predicciones para los próximos años, la cantidad de agua requerida per cápita es un factor preocupante. Este problema ambiental no solo con sus desechos sino por la eliminación de efluentes industriales y domésticos. Estas mezclas complejas de contaminantes, desde colores originales perdidos en procesos de tintura hasta pesticidas y metales pesados asociados a procesos auxiliares, pueden causar una contaminación grave a fuentes de agua, teniendo efluentes con características químicas como alta carga orgánica y DBO, baja concentración de oxígeno disuelto, colores fuertes y baja biodegradabilidad entre otros. Provocando cambios en los ciclos biológicos de la biota acuática afectando la fotosíntesis y oxigenación del cuerpo de agua, así como problemas al ser humano por ingesta de aguas contaminadas y por exposición a la misma (Brown & Anliker, 1988; Mishra & Tripathy, 1993; Slokar & Majcen Le Marechal, 1998). A pesar de que los colorantes constituyen solo una pequeña parte del volumen total de aguas descargadas en el procesamiento textil, la remoción de color del efluente es un problema mayor por varias razones (Joshi et al., 2004)

1. La presencia de una pequeña fracción de colorante en el agua es altamente visible debido al alto valor tintorial de los tintes y afecta a arroyos y fuentes de agua.



2. La mayoría de tintes tienen estructuras aromáticas complejas resistentes a la luz, actividad biológica, ozono y otros ambientes degradantes y por ello, no se remueven con facilidad mediante procesos convencionales de tratamiento de desechos.
3. Los colorantes pueden significar afectaciones a la actividad fotosintética de la vida acuática por reducción de penetración de la luz, existe evidencia de colorantes encontrados en cauces de agua que pueden afectar a la vida por las concentraciones presentes.
4. Los colorantes pueden interferir con ciertas aguas residuales municipales en algunas operaciones de tratamiento.

3.1 Toxicidad y Carcinogenicidad

Existen múltiples actividades involucradas en la industria textil, que inician desde el tratamiento primario de materias primas hasta actividades propias como blanqueo, impresión, tinción, recubrimiento entre otras. Como producto de estas actividades, los contaminantes químicos más importantes son los tintes, ya que en su estructura contienen aminas cancerígenas, metales, pentaclorofenol, blanqueador de cloro, portadores de halógeno, formaldehído libre, biocidas, retardantes de fuego y suavizantes. Muchos de estos contaminantes terminan en el agua. En el mejor caso esta agua es tratada y liberada al ambiente cumpliendo normas ambientales, sin embargo, esto puede no ser suficiente para evitar riesgos pues las especies en el extremo superior de la red alimentaria, incluidos los humanos, son expuestos a concentraciones tóxicas hasta mil veces más altas que las concentraciones iniciales en el agua (Lim et al., 2010; Liu et al., 2011).

A pesar de que la mayor parte de productos químicos en los procesos de conversión textil se aclaran, los niveles pueden permanecer en productos terminados y liberados de manera paulatina durante su uso por los consumidores, además de su manipulación en el proceso conduce a posibles efectos sobre la salud (Brigden et al., 2013; Fransson & Molander, 2013). En otras palabras, la exposición dérmica para ciertos productos químicos no debe minimizarse, los textiles, al estar presentes en casi todos los sitios, así como la ropa, tienen contacto directo con la piel, y este al ser el órgano más grande del cuerpo, representa alrededor del 12-15% del peso corporal, supone una ruta potencial para la exposición humana a sustancias químicas (Luongo et al., 2014).

Además de lo anterior debemos considerar que los tintes sintéticos presentan varios efectos adversos en la salud de las personas que trabajan directamente en la industria. La exposición prolongada a estas sustancias causa problemas de salud en los humanos, incluidos los efectos cancerígenos (vejiga, colon, colorrectal, entre otros), además de daños al sistema inmune y reproductivo (Hossain et al., 2018; Prasad et al., 2013; Srivastava et al., 2004). Los problemas de salud relacionadas a estos tintes se dividen en dos categorías: toxicidad aguda y genotoxicidad. 1) La toxicidad aguda causada por los



colorantes reactivos, implica la ingestión e inhalación oral, dentro de las principales respuestas negativas son sensibilización e irritación de la piel, manifestándose como dermatitis de contacto, conjuntivitis alérgica, rinitis, asma u otras infecciones de carácter alérgico (Yusuf, 2019). Los síntomas de alergia inmediata a los productos textiles incluyen enrojecimiento, erupción cutánea, ronchas, problemas respiratorios y circulatorios e incluso shock anafiláctico (Van der Putte et al., 2013). 2) La genotoxicidad se define en genética como un efecto destructivo sobre el material genético de la célula, es decir (ADN, ARN) que afecta su integridad, ya sea total o parcialmente. Las genotoxinas son mutágenos que pueden causar mutaciones, las cuales incluyen radiación y agentes químicos. Se ha comprobado que ciertos colorantes son genotóxicos (Van der Putte et al., 2013; Yusuf et al., 2017).

3.1.1 Clasificación de Compuestos Cancerígenos y Mutagénicos

Dentro de las diversas normas que los países proponen para una estandarización de las sustancias, se encuentran las clasificaciones de carcinogenicidad y mutagenicidad muy relacionadas a los colorantes y diversas sustancias aplicadas en la industria textil. Existen varias entidades que han considerado como motivo de preocupación, la exposición a sustancias que podrían traer consecuencias a la salud. Una de las entidades más importantes a nivel mundial es de la Organización Mundial de la Salud (OMS) o (WHO) World Health Organization la misma que con su división International Agency for Research on Cancer (IARC), han clasificado a estas sustancias contabilizando alrededor de 1020 sustancias que forman parte de esta categorización.

Tabla 3 Clasificación de Compuestos Cancerígenos y Mutagénicos según la IARC-WHO/OMS

Clasificación de Compuestos Cancerígenos y Mutagénicos según la IARC-WHO/OMS

| Grupo | Tipo de Agente | Características |
|-----------------|--|---|
| Grupo 1 | Agente cancerígeno para humanos | Existe suficiente evidencia de carcinogenicidad así como ensayos en animales y evidencia sólida |
| Grupo 2A | Agente probablemente cancerígeno en humanos | El grado de evidencia de carcinogenicidad es casi suficiente, así como en aquellos en que no hay datos en humanos, pero sí en animales. |
| Grupo 2B | Agente posiblemente cancerígeno en humanos | No describen en función a la importancia cuantitativa, sino que describen carcinogenicidad en niveles mayor de evidencia. |
| Grupo 3 | Agente no es clasificable en cuanto a su carcinogenicidad para humanos | Agentes en los que la evidencia es inadecuada en humanas o limitada en animales de experimentación. |

Nota. Elaboración propia. Adaptada de (World Health Organization (WHO), 2020).

Por otro lado, el comité alemán para la determinación de límites de exposición ocupacional considera en seis categorías de clasificación para dichos compuestos, las



siglas MAK vienen del alemán (Maximale Arbeitsplatz Konzentration) que se relaciona a la concentración máxima en el lugar de trabajo. Teniendo en consideración máxima de una sustancia química ya sea gas, vapor o partícula. Ya que se desconocen ciertos efectos en el hombre de muchas sustancias, ciertos valores MAK, así como IARC y de la Unión Europea son resultados obtenidos de experimentación con animales. Esto se procede por la extrapolación entre especies y estudios epidemiológicos en áreas de estudio como por vía oral o cutánea.

Tabla 4 Clasificación de Compuestos Cancerígenos y Mutagénicos según la MAK

Clasificación de Compuestos Cancerígenos y Mutagénicos según la MAK

| Grupo | Tipo de Agente | Característica |
|---------------------|---|--|
| Categoría 1 | Sustancias causantes de cáncer y que pueden suponer un riesgo a cáncer. | Existe evidencia adecuada y una correlación positiva entre la exposición y la aparición de cáncer. |
| Categoría 2 | Sustancias consideradas cancerígenas para el hombre. | Existe evidencia suficiente de estudios en animales a largo plazo o evidencia limitada de estudios en animales respaldada por evidencia de estudios epidemiológicos. |
| Categoría 3A | Sustancias que causan cáncer en humanos o animales, que se consideran carcinógenos. | Sustancias que causan preocupación de que podrían ser cancerígenas para el hombre, pero no son evaluadas de manera concluyente por ausencia de datos. |
| Categoría 3B | Sustancias para las cuales estudios in vitro o en animales han arrojado evidencia de efectos cancerígenos. Se requieren más estudios antes de tomar una decisión final. | |
| Categoría 4 | Sustancias que podrían causar cáncer en humanos o animales, que se consideran carcinógenos de valor no genotóxico. | No se espera contribución al riesgo de cáncer en humanos. |
| Categoría 5 | Sustancias que podrían contribuir ligeramente al riesgo de cáncer humano. | Podría considerarse si excede la dosis máxima, por tiempo prolongado. |

Nota. En la clasificación 4 y 5, la comisión, ha considerado sustancias que pueden causar cáncer, sin embargo, se puede establecer un límite de seguridad. Elaboración propia. Adaptada de (Deutsche & Forschungsgemeinschaft, 2018)

Para la Unión Europea, el Parlamento Europeo y el Consejo consideran el reglamento sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas primordial, basándose en la Regulación 1272/2008 (CLP). En la cual la clasificación se distribuye en cuatro partes:

Tabla 5 Clasificación de Compuestos Cancerígenos y Mutagénicos según la Unión Europea UE

| Clasificación de Compuestos Cancerígenos y Mutagénicos según la Unión Europea UE | | | |
|--|----------------|---|--|
| Grupo | Tipo de Agente | Característica | |
| Presuntos Cancerígenos | Categoría 1 | Carcinógenos humanos conocidos o presuntos | Se clasifica por su carcinogenicidad sobre datos epidemiológicos y/o animales. |
| | Categoría 2 | Se sospecha que son carcinógenos humanos. | La evidencia es limitada de carcinogenicidad en estudios en humanos o evidencia limitada de carcinogenicidad con estudios en animales. |
| Presuntos Mutágenos | Categoría 1A | Sustancias que se sabe que inducen mutaciones hereditarias en células germinales de seres humanos. | Sustancias que inducen mutaciones hereditarias. La evidencia de 1A, se basa en evidencia positiva de estudios epidemiológicos en humanos. La 1B, en resultados positivos de ensayos in vivo de mutagenicidad en células germinales, células somáticas en mamíferos y positivo en efectos mutagénicos en células germinales de humanos, sin demostración a la descendencia. |
| | Categoría 1B | Sustancias que deben considerarse como si inducen mutaciones hereditarias en células germinales de los seres humanos. | |
| | Categoría 2 | Sustancias que posiblemente podrían inducir mutaciones hereditarias en los seres humanos. | Evidencia positiva de experimentos y/o experimentos in vitro de ensayos de mutagenicidad o genotoxicidad. |



| | | | |
|---------------------|-------------|---|---|
| Cancerígenos | Categoría 1 | Sustancias Cancerígenas para el hombre | Existe suficiente evidencia para asociar la exposición humana a una sustancia y se produzca cáncer. |
| | Categoría 2 | Sustancias que deberían ser consideradas cancerígenas para el hombre | Existe suficiente evidencia para proporcionar una presunción de que la exposición puede resultar en desarrollo de cáncer. |
| | Categoría 3 | Sustancias de preocupación por sus posibles efectos cancerígenos pero no hay información adecuada para dar una respuesta satisfactoria. | Existe evidencia de estudios en animales apropiados pero insuficientes. |
| Mutágenos | Categoría 1 | Sustancias mutagénicas para el hombre | Existe evidencia suficiente para establecer una asociación entre la exposición humana y el daño genético hereditario. |
| | Categoría 2 | Sustancias que deberían ser consideradas mutagénicas para el hombre | Existe evidencia suficiente para proporcionar una fuerte presunción de la exposición humana y el desarrollo de daño genético hereditario. |
| | Categoría 3 | Sustancias de preocupación por sus posibles efectos mutágenos. | Existe evidencia de estudios de mutagenicidad apropiados pero insuficientes. |

Nota. Elaboración Propia. Adaptado de (European Environmental Bureau, 2010).

Por otra parte, existe una sub clasificación dentro del marco de la Unión Europea refiriéndose a la antigua Directiva de Sustancias peligrosas, llamada DSD que en el Reglamento 1272/2008 determina la identificación de sustancias cancerígenas y mutagénicas con las letras R y H significando Riesgo (Risk) y Peligro (Hazard) respectivamente.

Tabla 6 Clasificación de Sustancias según la DSD (Dangerous Substances Directive-EU)

| Clasificación de Sustancias según la DSD (Dangerous Substances Directive-EU) | |
|--|--|
| Número | Descripción |
| R45 o H350 | Puede causar cáncer |
| R46 o H340 | Puede causar daño genético hereditario |
| R49 o H350i | Puede causar cáncer por inhalación |
| R40 o H351 | Limitada evidencia de efectos carcinogénicos |
| R68 o H341 | Posible riesgo de efectos irreversibles |

Nota. Elaboración Propia. Recuperado de (European Environmental Bureau, 2010).

3.2 Colorantes como Fuentes de Toxicidad en Seres Humanos

3.2.1 Colorantes Azoicos: Aminas Aromáticas

Los colorantes azoicos representan entre el 60-70% de todos los colorantes utilizados (Brüschweiler et al., 2014; Freeman, 2013; Thomas Platzek, 2010; Yusuf, 2019). Se conoce que dentro de los 896 tintes azoicos existentes en la base de datos de Friedlipartner, 496 de estos pueden liberar una o más aminas aromáticas reguladas mientras que la diferencia, es decir 470 tintes pueden descomponerse en aminas aromáticas no reguladas, estos pueden generar alrededor de 1102 productos de separación. Cabe indicar que existe una laguna significativa de información en cuanto a los datos de toxicidad para muchos compuestos, ya que existen elementos que no son identificados y son utilizados en procesos, no solamente textiles, sino de alimentos, cosméticos entre otros (Brüschweiler et al., 2014; Friedlipartner AG, 2009).

Se conoce que los colorantes azoicos forman parte de los tintes sintéticos usados en la industria textil que causan mayor preocupación debido a su toxicidad. A mediados del siglo XX, se observó alta incidencia de cáncer de vejiga en trabajadores de plantas involucrados en la fabricación de tintes particulares. Esto debido a la exposición a colorantes azoicos en base de bencidina el mismo que incrementa la incidencia de carcinoma de vejiga provocado por la ruptura del enlace azo y posterior liberación de aminas aromáticas específicas (Deutsche & Forschungsgemeinschaft, 2018; Fazal et al., 2018; Rahman et al., 2016; Yusuf et al., 2015). En el ser humano, el proceso de exposición frente a un colorante azoico inicia por fisión reductora del grupo azo, por medio reacciones catalizadas por la microflora intestinal/ bacterias intestinales o por azo reductasas del hígado y tejidos hepáticos, esto puede provocar la liberación de dichas sustancias por posterior activación metabólica. Prueba de lo mencionado es que se han detectado estos productos de degradación en la orina, tanto en animales como en el hombre (Deutsche & Forschungsgemeinschaft, 2018).



Muchas aminas aromáticas, son utilizadas como intermedios en los procesos sintéticos de colorantes azoicos, las aminas aromáticas pueden tener propiedades cancerígenas y genotóxicas además de otros efectos biológicos como potencial alergénico después de su proceso de degradación. De hecho, muchos compuestos nitro y amino aromáticos son productores de metahemoglobina la cual, es causante de hemosiderosis, esto indica que las hidroxilaminas formadas son responsables de problemas de toxicidad en animales y el hombre. Las diferencias entre especies y órganos diana pueden tener relación a la biodisponibilidad de los metabolitos (Deutsche & Forschungsgemeinschaft, 2018). Estos químicos residuales que se encuentran en los textiles de la ropa entran en contacto directo con nuestra piel, por ello los tejidos epiteliales a menudo absorben algunos químicos sensibles y tóxicos (Avagyan et al., 2015).

La exposición más directa de los tintes azoicos con el ser humano es a través de la ropa. Cuando el tinte azoico usado para teñir la ropa entra en contacto directo con la piel humana durante varias horas a diario, provocan una posible absorción dérmica a través del sudor, bajo ciertas condiciones, cuando el cuerpo está a elevada temperatura y los poros de la piel están abiertos para permitir la transpiración. La biotransformación dérmica, sistémica y bacteriana de los colorantes azoicos puede liberar aminas aromáticas; mediante división reductiva de uno o más grupos azo se pueden liberar de una o más de las 22 aminas aromáticas en concentraciones detectables (por encima de los 30 ppm) (Brüschweiler et al., 2014; Chavan, 2011). Las aminas aromáticas pueden ser movilizadas por el agua o los poros de sudor de la piel, siendo absorbidas por estos, la absorción por ingestión también es más rápida e incluso potencialmente peligrosa, ya que se puede absorber más tinte en un periodo de tiempo menor (Puvanewari et al., 2006). Una vía metabólica predominante para colorantes azo solubles en agua, es por la separación/reducción de compuestos del enlace azo, por azorreductasa del hígado y tejido extra hepático o por microflora intestinal del cuerpo (Chung, 2016)

Los síntomas de sensibilidad y toxicidad de los tintes, así como otros productos químicos por su uso pueden variar desde erupciones cutáneas, mareos, dificultad para respirar, latidos cardíacos irregulares, convulsiones, entre otros. Además, varios estudios epidemiológicos han demostrado que la exposición a colorantes azoicos ha causado cáncer en humanos (Hao et al., 2018; Platzek et al., 1999; Van der Putte et al., 2013; Yusuf et al., 2015)

Por lo antes mencionado, la Unión Europea (UE) en 2002 fijó restricciones con respecto a la comercialización y el uso de colorantes azoicos y estableció un límite de menos de 30 mg/g, por otro lado, la 2, 4 y 2, 6- xilidina fueron prohibidas por la República Popular de China en el año 2006 (European Commission, 2002; General Administration of Quality Supervision & China, 2006). Para la MAK, estos compuestos son de interés especial, pues ciertas aminas en presencia de agentes nitrosantes, pueden transformarse en compuestos nitrosos, los cuales son potencialmente cancerígenos. Estas usualmente ocurren con aminas secundarias, sin embargo, las aminas primarias y terciarias pueden sufrir reacciones de nitrosación. Por el hecho de la existencia amplia de tintes, y en ciertos casos la ausencia de investigación se recomienda tratar a las sustancias como si



estuvieran clasificados en categorías de carcinógenos, las siguientes tablas, indican los compuestos de separación posterior al teñido de prendas.

Tabla 7 Amina Aromáticas Potencialmente Cancerígenas y Genotóxicas de Alta Prioridad

Aminas Aromáticas Potencialmente Cancerígenas y Genotóxicas de Alta Prioridad

| Producto de Separación | Registro CAS | Eje de Enfoque | Tinte Principal |
|--|--------------|---|--|
| 2, 6-Xilidina/2,6-dimetilanilina | 87-62-7 | IARC Categoría 2B (posible cancerígeno para humanos); EU Categoría 3 R40; MAK Categoría 2. | C.I Acid Orange 134 |
| 2, 4-Xilidina/2,4-dimetilanilina | 95-68-1 | MAK Categoría 2. | C.I Acid Red 8; Acid Red 26, Acid Red 40, Acid Red 135, Acid Red 170, Acid Orange 17, Direct Red 126, Direct Red 168, Solvent Orange 7, Solvent Yellow 18. |
| 3, 4-Dicloroanilina | 95-76-1 | Las pruebas de genotoxicidad limitada, generaron resultados equivocados. | C.I Disperse Yellow 241 |
| 2-Metoxi-4-nitroanilina; 4-nitro-orto-anisidina. | 97-52-9 | R40 (evidencia limitada de efecto cancerígeno); Pruebas de genotoxicidad in vitro positivas. | C.I. Disperse Red 41 |
| 2-Amino-4-nitrofenol | 99-57-0 | TD50=839mg/kg evidencia inadecuada en humanos para la carcinogenicidad. Evidencia limitada de carcinogenicidad en animales de experimentación | C.I Acid Brown 349; C.I Acid Yellow 119; C.I Mordant Brown 33 |
| 2-Amino-4-anisol; 5-nitro-orto-anisidina | 99-59-2 | TD50=53.9mg/kg. Positivo en pruebas de genotoxicidad. Incremento de incidencia de tumores en ratas y ratones. | C.I Pigment Red 23 |
| 4-Nitroanilina | 100-01-6 | Incremento significativo en tumor maligno hepático en ratón macho, clasificado como presunto cancerígeno humano. | C.I Acid Black 1, Acid Black 210, Acid Brown 75, Acid Brown 106, Acid Brown 123, Acid Brown 349, Disperse Orange 1, Disperse Orange 3, Disperse Orange 25, Disperse Orange 29, |



| | | | |
|-------------------------------------|------------|--|---|
| | | | Disperse Orange 80, Disperse Red 17, Disperse Red 74, Disperse Red 278. |
| 2-Amino-5-nitrotiazol | 121-66-4 | TD50=44.6mg/kg. Limitada evidencia de carcinogenicidad en experimentos en animales. | C.I Disperse Blue 102, Disperse Blue 106, Disperse Blue 124. |
| 2-Amino-5-nitrofenol | 121-88-0 | TD50=111mg/kg. (rata) Inadecuada evidencia de carcinogenicidad en humanos. Limitada evidencia de carcinogenicidad en experimentos en animales. | C.I Disperse Red 16 |
| 4-Aminofenol | 123-30-8 | No clasificable en cuanto a su carcinogenicidad para seres humanos. IARC Categoría 3; EU Categoría 3 R68 (Posible riesgo de efectos irreversibles) | C.I Acid Orange 33, Disperse Orange 13, Disperse Orange 29. |
| 2-Amino-6-metoxibenzotiazol | 1747-60-0 | Alguna evidencia de genotoxicidad. | C.I Disperse Red 379 |
| 4-Nitro-1,3-fenilendiamina | 5131-58-8 | Evidencia para genotoxicidad (varios test positivos) | C.I Acid Brown 83 |
| 2-Amino-6-nitrobenzotiazol | 6285-57-0 | Positivo test genotoxicidad | C.I Disperse Red 177, Disperse Red 179 |
| 3-Amino-5-nitro-2,1-bencisotiazol | 14346-19-1 | Positivo test genotoxicidad | C.I Disperse Blue 148 |
| 2,5-Diaminotolueno; p-toluendiamina | 25376-45-8 | Incremento significativo de tumores en el hígado, glandula mamaria y pulmón en ratas. EU Categoría 2 R45 (puede causar cáncer); EU Categoría 3 R68 (posible riesgo de efectos irreversible) EU Toxicidad Reproductiva Categoría 3 R62 (riesgo posible de fertilidad deteriorada) | C.I Solvent Red 25 |

Nota. Adaptado de (Brüschweiler et al., 2014)

**Tabla 8 Aminas Aromáticas Potencialmente Cancerígenas y Genotóxicas de Media Prioridad**

| Aminas Aromáticas Potencialmente Cancerígenas y Genotóxicas de Media Prioridad | | | |
|--|-----------------------|--|---|
| Producto de Separación | Registro CAS | Eje de Enfoque | Tinte Principal |
| 1,3-Fenilendiamina-4-ácido sulfónico | 88-63-1 | Puede causar sensibilización por contacto con la piel. | C.I Acid Brown 123 |
| 3,4-Dicloroanilina | 95-76-1 | Puede causar sensibilización por contacto con la piel. | C.I Disperse Yellow 241 |
| N,N-Dimetil-1,4-fenilendiamina; N,N-Dimetil-p-bencenodimina | 99-98-9 | Dermatitis de contacto, Hazardous Substances Data Bank. | C.I Basic Blue 54, Disperse Red 41, Solvent Yellow 2, Janus Green B. |
| 4-Aminodifenilamina | 101-54-2 | Puede causar sensibilización por contacto con la piel. Dermatitis de contacto, Hazardous Substances Data Bank. | C.I Acid Yellow 36, Disperse Orange 1 |
| p-fenilendiamina | 106-50-3 | Puede causar sensibilización por contacto con la piel. | C.I Acid Brown 4, Acid Brown 237, Acid Green 111, Acid Red 151, Acid Yellow 159, Direct Black 8, Direct Black 19, Direct Red 81, Direct Red 253, Disperse Black 1, Disperse Orange 3, Disperse Black 2. |
| Acido sulfanílico; Acido 4-aminobencensulfónico | 121-57-3 | Puede causar sensibilización por contacto con la piel. | C.I Acid Black 210, Acid Brown 106, Acid Orange 7, Acid Orange 156, Acid Red 151, Direct Brown 44, Direct Red 80, Direct Red 81, Direct Red 253. |
| 4-Aminofenol | 123-30-8 | Alérgeno conocido, Hazardous Substances Data Bank. | C.I Acid Orange 33, Disperse Orange 13, Disperse Orange 29. |
| 4-Etoxianilina;p-fenetidina; p-Aminofenetol | 156-43-4 | Puede causar sensibilización por contacto con la piel. | C.I Acid Yellow 38, Acid Yellow 159, Direct Yellow 12. |
| 4-(N,N-Dietil)-2-Metil-p-fenilendiamina monohidrocloreuro | 2051-79-8 5307-2-8 | Puede causar sensibilización por contacto con la piel. | C.I Acid Red 397, Disperse Red Dye. |



| | | | |
|------------------------------------|------------|---|--|
| 1,4-Diamino-2-metoxibenceno | | Dermatitis de contacto, es común. Hazardous Substances Data Bank. | C.I Acid Yellow 219, C.I Disperse Orange 29. |
| 2,5-Diamintolueno; p-toluendiamina | 25376-45-8 | Puede causar sensibilización por contacto con la piel, potente sensibilizador de la piel. Hazardous Substances Data Bank. | C.I Solvent Red 25 |

Nota. Adaptado de (Brüschweiler et al., 2014)

3.2.2 Quinolina y derivados, Bisfenoles (BPA), Benzotiazoles (BTH) y Benzotriazoles (BTRs)

Quinolina, bisfenoles, benzotiazoles y benzotriazoles son productos utilizados en muchas áreas textiles, en prendas de vestir. Algunos son irritantes de superficies cutáneas y probables carcinógenos en humanos. Se ha descubierto la presencia de estas sustancias en materiales textiles, así como en lodos y aguas residuales (Luongo et al., 2014; Yang et al., 2013). Además, estas sustancias son consideradas genotóxicas, actuando como disruptores endócrinos y siendo sensibilizadores dérmicos, mostrando así propiedades alergénicas y/o irritantes (Ginsberg et al., 2011).

Quinolina

La quinolina es un compuesto de carácter orgánico, aromático heterocíclico y sus derivados se usan en gran cantidad en la industria textil para la fabricación de tintes, así como los tintes dispersos y de tina. Estudios como los bioensayos, han proporcionado evidencia de que la quinolina y algunos de sus derivados isómeros metilados, inducen hepatocelulares carcinosarcoma en ratones y ratas, cuando son administrado por vía oral. Cuando se administra tópicamente, quinolina, 4-metilquinolina y 8-metilquinolina se ha exhibido actividad iniciadora de tumores en la piel del ratón. Al igual que con derivados de monometilo, la quinolina ha demostrado ser mutagénica hacia *Salmonella typhimurium*, después de la activación metabólica (La Voie et al., 1988; Luongo et al., 2014).

La quinolina puede absorberse por medio cutáneo, causar irritación de la piel y ojos, tiene efectos sobre el hígado y la retina, causan letargo y depresión respiratoria está clasificada por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA US) como un compuesto del grupo 2B, probable carcinógeno humano, según la Agencia Sueca de Productos Químicos, han existido pocos estudios relacionados a productos químicos en la ropa, y estos se han centrado en un par de sustancias químicas reguladas (Environmental Protection Agency EPA, 2001; Swedish Chemicals Agency, 2013).

Estos estudios sugieren que los textiles de vestir, son una posible vía de exposición humana a las quinolinas, así como la liberación de estos compuestos al ambiente, claramente si una persona usa prendas que contienen quinolina y sus derivados, su piel estaría expuesta a una gran superficie de ropa con el compuesto, el cual podría ser absorbido por la piel (Luongo et al., 2016).



Benzotiazoles y Benzotriazoles

Los compuestos 1,2,3-benzotriazoles o conocidos como BTR, y 1,3-benzotiazol (BTH) son compuestos químicos de alta producción y son considerados como contaminantes ambientales emergentes. Los compuestos más conocidos de la familia de benzotriazoles son 1H-benzotriazol, 1-hidroxi-benzotriazol, toliltriazol (mezcla de isómeros 4-metil-1H-benzotriazol), xililtriazol, además el uso de BTR es muy común en la industria textil en su uso en pigmentos. Por otra parte, con respecto a los benzotiazoles los compuestos más utilizados son benzotiazol, 2-hidroxi-benzotiazol, 2-metiltio-benzotiazol y 2-amino-benzotiazol; su uso en la industria textil y de colorantes está relacionada al ser constituyentes de los colorantes azoicos por su poder fotosensibilizador (Asimakopoulos et al., 2013; Richardson, 2012). El uso generalizado de benzotriazoles y benzotiazoles en varios medios ambientales sugieren la potencial exposición humana a estos químicos, así como su ocurrencia en el aire, agua potable, piscinas, textiles y prendas de vestir, la toxicidad de estos compuestos se ha determinado por medio de estudios in vitro e in vivo (Asimakopoulos et al., 2013; Jiufeng Li et al., 2017).

En el caso del 1-hidroxi-benzotriazol, el Comité Holandés de Expertos en Normas Ocupacionales clasificó a este compuesto como presunto carcinógeno humano. En el caso del benzotiazol este se descubrió en aortas ateroscleróticas humanas en concentraciones de 10 ng/g en el año 1985. De hecho, se ha detectado benzotiazoles y benzotriazoles en orina de poblaciones como Estados Unidos, Grecia, Vietnam, Korea, Japón, China e India. Además, se ha demostrado que muchos benzotiazoles son tóxicos agudos y tienen propiedades alergénicas irritantes, así como su capacidad de ser sensibilizadores dérmicos e irritantes del tracto respiratorio. Se ha asociado también a los benzotiazoles con la mutagenicidad en microorganismos y carcinogenicidad en humanos, de hecho, se ha demostrado que los benzotiazoles por su estructura similar a la purina, son cancerígenos en humanos (Asimakopoulos et al., 2013; Ginsberg et al., 2011; Health Council of The Netherlands: Dutch Expert Committee on Occupational Standards (DECOS), 2000; Yang et al., 2013).

Por ello, cualquier compuesto en el cual se elimine una arilamina cancerígena es sospechoso de tener alto potencial carcinogénico, así por ejemplo, el 2-hidroxifenil derivado de benzotriazol que es muy usado como estabilizante de UV (BUVs) tiene alta actividad del ligando receptor de aril hidrocarburo humano (AhR), que afecta a la respuesta inmune, similar a las dioxinas, siendo análogo a los colorantes azoicos (Nagayoshi et al., 2015).

Bisfenoles

Los bisfenoles son compuestos químicos que comparten la estructura básica de dos grupos fenólicos con moléculas hidroxilo en posiciones para, unidos por un puente de carbono o azufre, el principal compuesto de esta familia es el bisfenol A, 2,2-bis(4-hidroxifenil) propano. Dentro de los bisfenoles ampliamente utilizado están bisfenol F (BPF), bisfenol S (BPS) entre otros. Se ha detectado que los bisfenoles son tóxicos en estudios con animales de laboratorio y ensayos in vitro, así como también se ha



demostrado que los bisfenoles son alteradores endócrinos ya que tienen la capacidad de unirse al receptor nuclear de estrógeno para modificar el gen bajo el control de estrógenos así induce actividad antiandrogénica in vitro. El bisfenol A particularmente ha sido asociado a múltiples consecuencias en la salud, como obesidad, diabetes, asma, problemas de conducta, alteraciones en la pubertad, presión arterial, cáncer de mama, próstata, así como daños neurológicos y reproductivos tanto en niños como adultos, así varios estudios han encontrado que los niveles de BPA en orina prenatal e infantil son asociados a problemas adversos de salud (Gascon et al., 2015; Valvi et al., 2013; Xue et al., 2017). Los bisfenoles, forman parte de la categoría HPV (High Production Volume Chemicals) es decir, compuestos de alto volumen de producción, para la EPA o OECD (Organización para la Cooperación y Desarrollo Económicos), esto significa que son compuestos producidos en volúmenes mayores a 1000 toneladas métricas por importador/por año por país (Organisation for Economic Co-Operation and Development, 2004; US EPA, United States Environmental Protection Agency, 2004).

El BPA se utiliza como sustancia intermedia en la fabricación de antioxidantes y colorantes textiles. Los derivados del BPA también se emplean en el procesamiento textil, por ejemplo, la benzofenona se utiliza en textiles para prevenir el daño oxidativo de la luz solar (Anne & Anne, 2011). Por ello debido a su alto nivel de uso, tanto de manera diaria como en las prendas de vestir, implica una fuente potencial de exposición dérmica humana a sustancias tóxicas (Xue et al., 2017).

Muchas de las investigaciones sobre los efectos de los colorantes en la salud hacen referencia a las reacciones alérgicas, por ejemplo, los tintes dispersos, utilizados para teñir fibras sintéticas, ya que son la causa más común de alergia textil, siendo la alergia de contacto a los tintes dispersos, un inconveniente clínicamente relevante (Coman et al., 2014; Malinauskiene et al., 2013).

3.3 Colorantes como Fuentes de Toxicidad en el Medio Ambiente

En términos de toxicidad, los colorantes orgánicos sintéticos más tóxicos son los colorantes azoicos, especialmente los tintes diazo y catiónicos. Como se mencionó antes, estos tipos de colorantes tienen efectos cancerígenos en humanos y animales. Afectan principalmente a animales ya que el carácter de la extracción de electrones de los grupos azo genera deficiencias electrónicas. Esto hace que los compuestos azo se sientan incómodos con el catabolismo oxidativo en condiciones ambientales aeróbicas (Hsissou, About, et al., 2019; Hsissou, Dagdag, et al., 2019). De hecho, entre el 60-70% de los colorantes azoicos son tóxicos, cancerígenos y refractarios a los procesos de tratamiento convencionales debido a su resistencia a la destrucción fisicoquímica convencional y a la ausencia de biodegradabilidad, así como también a su alta estabilidad; Esto causa la interrupción del fenómeno de la fotosíntesis en plantas marinas al desencadenar el fenómeno de eutrofización. Además, bajo el efecto de liberación de elementos minerales en forma de nitratos, nitritos y fosfatos, de manera descontrolada, se generan peligros a largo plazo debido a la persistencia, la bioacumulación, por productos de cloración, mutagenicidad y carcinogénesis (Alves de Lima et al., 2007; Carneiro et al., 2010; Rawat et al., 2018).



El aumento descontrolado de la contaminación puede causar un desequilibrio en las plantas de tratamiento biológico debido a la alta toxicidad de elementos metálicos contenidos en estos colorantes (metalíferos y pigmentos). Además, la presencia de elementos minerales con niveles muy altos en el agua y la falta de su consumo por parte de las plantas acuáticas (algas, briofitas, pteridofitas, espermatofitos y plantas vasculares) acelera su proliferación incontrolada y, en consecuencia, conduce al agotamiento del oxígeno por inhibición de la fotosíntesis en los estratos, cuerpos de agua profundos y aguas estancadas. Esto puede afectar la vida de la flora y fauna acuáticas y modificar la calidad de la producción de agua potable (Danish et al., 2015; Lim et al., 2010; Zaroual et al., 2006). La aglomeración de materia orgánica (colorantes, pigmentos) en agua, induce la aparición de olores pestilentes, proliferación bacteriana, y, coloraciones anormales. De tal forma que la coloración podría percibirse a simple vista a partir de una concentración de colorantes en masa igual a 5 microgramos/litro. Además del aspecto antiestético, los agentes colorantes tienen la capacidad de interferir con la transmisión de la luz en el agua, impidiendo la fotosíntesis de las plantas acuáticas (Alves de Lima et al., 2007; Carneiro et al., 2010; Khattab et al., 2018; Zhang et al., 2012). Otros productos nocivos presentes en el agua son también agentes fijadores de colorantes a base de formaldehído, hidrocarburos suavizantes y productos químicos de teñido no biodegradables (Kant, 2012).

3.4 Legislación sobre Colorantes Textiles a Nivel Ambiental

El creciente enfoque en la calidad y rendimiento junto con estrictas regulaciones ambientales de los gobiernos con respecto a la contaminación promueve el uso de tecnologías limpias, así como los incentivos al uso de compuestos naturales en el mercado global. La creciente conciencia sobre el agotamiento de los recursos naturales, la distorsión del desequilibrio a nivel ambiental, causado por el uso excesivo de productos químicos en especial de colorantes sintéticos ha motivado a tener cierta rigidez en las legislaciones de muchos países potencias textiles, en esta área para poder tener una alternativa más sostenible y dar seguridad en el mercado (Christie, 2007).

La política medioambiental es uno de los mayores retos sociales a lo que se enfrentan las autoridades públicas y todos los sectores de la economía en la actualidad.

3.4.1 Legislación Ambiental en Europa

La legislación medioambiental de la Unión Europea (UE), ha desarrollado durante los últimos 30 años alrededor de 300 actos jurídicos y una gran cantidad de documentos de relevancia política medioambiental dentro de la UE. La legislación medioambiental incluye directivas, reglamentos y decisiones. La mayoría de las leyes medioambientales de la UE son directivas, esta se considera una forma de derecho peculiar ya que usualmente se diseñan estas leyes para imponer obligaciones a los estados miembros y ser lo suficientemente flexibles para tener en consideración las distintas normativas legales y administrativas de cada país de la UE. La UE introdujo en el año 1996 un enfoque



integrado sobre el desempeño ambiental de las grandes instalaciones textiles. El agua es una de las áreas más reguladas de la legislación medio ambiental de la UE (Christie, 2007).

De ello, existen varias leyes en Europa con relación al área textil y de la confección, orientadas a emisiones industriales y gestión de residuos. Muchos problemas en el medio ambiente se enfocan en sustancias químicas y nocivas específicas que se utilizan en la fabricación de productos textiles. Considerando la industria textil existen cuatro normativas importantes relacionadas a esta área.

1. Prevención y control integrado de la contaminación (IPCC).
2. Sistema de comercio de derechos de emisión (ETS).
3. Reglamento sobre registro, evaluación, autorización y restricción de sustancias químicas (REACH).
4. Otras directivas de importancia en el sector textil.

Prevención y control integrado de la contaminación (IPCC)

Tiene como objetivo principal, prevenir, minimizar y eliminar la contaminación, esto resulta de la reducción de emisiones tanto industriales como agrícolas en la Unión Europea. La directiva original del IPCC se instauró como Directiva 96/61 CE, esta exige la integración de permisos de operación de los estados de la UE, para el control y seguimiento de ciertas actividades industriales considerando: Eficiencia energética y recursos, uso de materias primas y energía, métodos de operación del sitio y tipo de tecnología utilizada, emisiones al agua, aire y suelo, así como gestión de la producción de residuos.

Según la IPCC, si la capacidad de la planta supera las diez toneladas diarias con respecto a operaciones de pretratamiento sobre proceso húmedo, como blanqueo, mercerización y teñido de textiles se somete de manera obligatoria a la norma de la directiva IPCC, para poder operar, según las técnicas BAT (Best Available Techniques) y sus documentos de referencia (BREF), las mismas que fueron definidas en las leyes de la Agencia de Protección Ambiental (EPA), en 1992 y 2003, así también en las leyes de Gestión de Residuos de 1996 a 2005. Considerada una etapa eficaz y avanzada en el desarrollo de una actividad y sus métodos de funcionamiento para reducir una emisión y su impacto en el medio ambiente. El enfoque de esta norma se orienta a operaciones textiles como: Proceso de preparación de fibras, operaciones de pretratamiento, teñido, impresión y terminado (European Commission, 2003).

Por otro lado, el documento BREF, consiste en una descripción detallada de procesos y técnicas aplicadas dentro de la industria textil para todos sus procesos. Así como también la descripción de enfoques ambientales de los procesos dentro del ámbito producción textil. Este documento, hace hincapié en las actividades que puedan tener una significancia para el ambiente. Estos presentan ciertas consideraciones para el consumo de energía, agua y ciertos productos químicos. El eje central del documento es la descripción a detalle de las distintas técnicas en la determinación de la mejor técnica disponible o llamado BAT para el procesamiento textil. Este documento no presenta



valores límites de emisión y hace sugerencias de posibles sustitutos de sustancias problemáticas (Christie, 2007; European Commission, 2003).

Con relación a estas sustancias la UE, ha establecido normas comunes para garantizar la evaluación sistemática y una mejor gestión de los riesgos vinculados a sustancias existentes, cabe indicar que existen ciertos productos químicos que pueden usarse en procesos textiles y por sus posibles efectos negativos sobre el medio ambiente y la salud humana están regulados. Para la identificación de estos se desarrollan métodos de etiquetado. Considerando que la industria textil utiliza agua como medio principal para la eliminación de objetos indeseables, aplicación de colorantes y agentes para el terminado, la preocupación son los efluentes industriales y la carga química que poseen. Más del 90% de químicos orgánicos y auxiliares en las operaciones de pretratamiento y teñido no permanecen en la fibra, con el objetivo de proteger a las personas y el medio ambiente frente a sustancias peligrosas la UE, ha elaborado una lista de sustancias a los que se aplican restricciones de comercialización y uso. Por ello, en el reglamento 793/93/CEE relacionado a la evaluación y control de riesgos de sustancias existentes. Se orienta a la protección de efectos nocivos a seres vivos (Christie, 2007; The Council of the European Communities, 1976).

Hasta el momento se han adoptado cuatro listas prioritarias en las cuales se han enlistado 141 sustancias, ciertas sustancias incluidas son las que requieren atención primordial por sus efectos tanto para el ser humano y el medio ambiente, se enfoca a las sustancias con efectos potencialmente crónicos como cancerígenos. Para la clasificación de una sustancia se consideran varios parámetros, la ausencia de datos sobre los efectos de las sustancias y el trabajo realizado en foros de carácter internacional (Christie, 2007).

Para indicar el peligro potencial de una sustancia y su información relativa a la protección de la salud y el medio ambiente, la Directiva 91/155 define las disposiciones para los sistemas de información para mezclas peligrosas, dicho sistema dispone de fichas de datos de seguridad destinados a usuarios industriales y profesionales para una toma de decisiones que garantice la protección de la salud y seguridad en el lugar de trabajo y el medio ambiente (European Commission, 2002).

La política relativa a sustancias peligrosas en aguas europeas se introdujo hace más de dos décadas mediante la Directiva del Consejo sobre la contaminación por descarga de sustancias peligrosas (76/464/CEE), Muchas sustancias se han regulado en directivas específicas llamadas derivadas en 1980 por medio de la definición de valores límite de emisión y objetivos de calidad en aguas superficiales y costeras, otros ejemplos son las directivas de tratamientos de aguas residuales urbanas, y directivas sobre nitratos (91/676/CE) orientada a la eutrofización (The Council of the European Communities, 2000).

En la historia, ha existido una dicotomía en el enfoque del control de la contaminación, con ciertos controles desde la fuente, por aplicación tecnológica y otros del entorno receptor como objetivo de calidad. Los controles de fuente sin tecnología pueden permitir una carga de contaminación acumulativa, perjudicial para el medio ambiente,



debido a las fuentes de contaminación. Además, los estándares de calidad pueden subestimar el efecto de una sustancia en particular dentro del ecosistema, debido a las limitaciones en el conocimiento científico sobre las relaciones dosis-respuesta y la mecánica del transporte en el medio ambiente (Christie, 2007).

Por ello, han aunado esfuerzos para poder tener un enfoque combinado con respecto a la legislación sobre valores límite de emisión, así como la legislación sobre normas de calidad del agua necesarias. Este enfoque se inclina a los daños ambientales como prioridad orientándose a las condiciones ambientales de las diversas regiones.

La directiva 91/271/CEE referente al tratamiento de aguas residuales tiene como objetivos principales proteger a las aguas superficiales y costeras regulando el tratamiento de aguas residuales y la descarga de determinadas aguas residuales industriales biodegradables, además las aguas residuales industriales que ingresan a los sistemas de recolección deben estar sujetas a regulaciones generales. Las aguas residuales industriales que ingresen en sistemas colectores de plantas de tratamiento de aguas residuales se someterán a tratamiento previo para:

1. Proteger la salud del personal que trabaja en los sistemas colectores y plantas de tratamiento.
2. Asegurar que los sistemas de recolección, las plantas de tratamiento de aguas residuales y los equipos asociados no sufran desperfectos.
3. Garantizar que no se obstaculice el sistema de funcionamiento de la planta de tratamiento de aguas residuales y tratamiento de lodos.
4. Garantizar que los vertidos de las plantas de tratamiento no afecten negativamente al medio ambiente o, impidan que el agua de recepción cumpla con otras normas.
5. Garantizar que los lodos se eliminen de manera segura y de una manera ambientalmente aceptable (Christie, 2007).

3.4.2 Legislación Ambiental en Estados Unidos

En Estados Unidos existen dos perspectivas con respecto a la legislación, ante la existencia de una legislación ambiental general y la baja legislación con respecto a sustancias específicas, sin embargo, esta tendencia está modificándose, las leyes relacionadas a procesos textiles ya existían, sin embargo, en el año 1986 con la actuación de la USEPA, incrementó el número y rigor de las regulaciones que se aplican al área textil (US EPA, United States Environmental Protection Agency, 2004).

El punto de vista federal y estatal ha sido crear una legislación enfocada al flujo de materiales en la fabricación y no por procesos específicos de la industria textil. Esto ha llevado a regulaciones sobre el aire, el agua y las aguas residuales, desecho sólidos y exposición a los consumidores. Las industrias se examinan dentro de estas regulaciones y, si es necesario ciertas sustancias se ven limitadas o prohibidas.

Los desechos de las operaciones de teñido de textiles pueden ser de dos tipos considerando el punto de vista de la USEPA, peligrosos y no peligrosos. El programa federal que regula los desechos peligrosos es la Ley de Recursos, Conservación y



Recuperación (RCRA). Estas regulaciones establecen un sistema conocido como 'De la cuna a la tumba', que rige todos los desechos peligrosos desde el punto de la generación hasta la eliminación. Los desechos peligrosos de la RCRA disponen su propia nomenclatura como: P, productos químicos extremadamente tóxicos, U productos químicos varios, K, desechos industriales específicos o F, desechos de procesos industriales específicos y D, materiales que indiquen una característica de residuo peligroso como inflamabilidad, corrosividad, toxicidad (Christie, 2007).

La descarga de aguas residuales se rige por la Ley Federal del Agua Limpia, (CWA, Federal Clean Water Act). La CWA regula tanto descargas directas, es decir, de fuente puntual (in situ) así como las indirectas (obras públicas). Además, regula aguas pluviales de sitios que pueden haber sido contaminados debido a la actividad industrial.

Normalmente, para las operaciones textiles, los parámetros cubiertos incluyen DBO (Demanda Bioquímica de Oxígeno), DQO (Demanda Química de Oxígeno), TSS (Sólidos Suspendidos Totales), Sulfuro, Cromo Total, pH y fenoles, orientados a cumplir los mejores niveles de tecnología (BAT) (Christie, 2007).

La Ley de Control de Sustancias Tóxicas (TSCA) dio autoridad a la USEPA para crear un marco de regulación para recoger datos sobre sustancias químicas con el objetivo de evaluar, mitigar y controlar los riesgos que pueden plantear su fabricación, procesamiento y uso. Este marco, brinda métodos para prevenir el riesgo por exposición a químicos en Estados Unidos. En base a esto, la USEPA estableció un inventario de sustancias químicas, si un químico no está inventariado o registrado debe ser avisado antes de su fabricación o importación, primero debe ser evaluado y dispuesto de toda la información necesaria para su comercialización y uso.

Para las operaciones de teñido de textiles, el mayor impacto de TSCA es la notificación a USEPA de productos químicos que se importan a Estados Unidos, ya que una operación de teñido no puede asumir que los productos importados han cumplidos con todos los requisitos, sin importar cuantas pruebas se hayan completado o cuando tiempo se haya usado el químico en otros países. Es responsabilidad de la empresa importadora asegurarse que sus productos químicos cumplan con todos los requisitos de TSCA (Christie, 2007; U.S. Environmental Protection Agency, 2016).

3.4.3 Legislación Ambiental en Ecuador

Según la constitución de la República del Ecuador en su Título VII, capítulo segundo, secciones sexta y séptima al cual corresponden apartado Agua y Biosfera, ecología urbana y energías alternativas respectivamente, en coincidencia a los artículos 411, 413 y 414 hacen mención a la conservación y manejo correspondiente de los recursos hídricos y regulación de factores que puedan perjudicar a este recurso natural, en adición, el Artículo 415, hace referencia a la actuación del Estado como tal, y de los gobiernos autónomos descentralizados en lo que respecta a tratamiento de recursos naturales que formen parte de su competencia geográfica (Constitución de la República del Ecuador, 2008)



Por ello es importante atendiendo los artículos de la constitución de la República del Ecuador, aportar y velar por los derechos, a nivel personal, es decir en lo que confiere la salud de las personas con respecto a la contaminación de recursos los cuales son las consecuencias de un manejo inadecuado de los mismos, y a nivel ambiental, pues el agua al ser un recurso no renovable debe ser precautelado con toda la responsabilidad del caso.

Dentro de la legislación ecuatoriana, es importante considerar la norma relacionada al agua aplicada en el país, teniendo como referencia el Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria de Medio Ambiente Libro VI, Anexo 1, el cual establece:

- a. Límites permisibles, disposiciones y prohibiciones para las descargas en cuerpos de aguas o sistemas de alcantarillado;
- b. Los criterios de calidad de las aguas para sus distintos usos.
- c. Métodos y procedimientos para determinar la presencia de contaminantes en el agua.

Dentro del Libro VI del TULSMA, se consideran como parámetro fundamental el 4.2 Criterios generales para la descarga de efluentes y las tablas 11, y 12 del mismo apartado las cuales corresponde a Límites de descarga al sistema de alcantarillado público y Límites de descarga a un cuerpo de agua dulce, respectivamente (Ministerio del Ambiente Ecuador, 2011).

Como aspectos importantes del apartado sobre criterios generales para la descarga de efluentes es necesario tener en cuenta que cada tintorera o empresa debe mantener un registro de los efluentes que genera, así como su caudal correspondiente, frecuencias de descarga, análisis de laboratorio entre otros. Está prohibido utilizar agua adicional para diluir los componentes líquidos, de igual manera la prohibición de descarga de residuos líquidos a las vías públicas, drenajes o sistemas de recolección de aguas lluvias o subterráneas. En el caso de que el agua residual no cumpla con los parámetros establecidos deben ser tratados por medio de tratamientos convencionales, y si estos persisten en su contaminación deben ser aplicados con tratamientos avanzados. Para la descarga de efluentes al sistema de alcantarillado público, se prohíbe desechar sustancias tóxicas o explosivas, en estas categorías están incluidas fragmentos de piedras, cenizas, arenas, cueros, ningún sólido que no haya sido triturado. Tampoco resinas de ninguna índole, residuos de compuestos que posean tendencia al endurecimiento, gasolina, petróleos, aceites, hidrocarburos clorados, álcalis y ácidos, fosgeno, carburos que formen acetileno y sustancias comprobadas como tóxicas. Teniendo en consideración el alto uso de agua y otros recursos, es importante el conocimiento de métodos novedosos para obtener la eliminación de contaminantes para poder llegar a una opción de incorporación del efluente en los procesos productivos.

3.4.4 Comparación entre Legislaciones



Tabla 9 Comparación de Parámetros en las Distintas Legislaciones a Nivel Global

| | Demanda Bioquímica de Oxígeno DBO5 | | Demanda Química de Oxígeno DQO | | Sólidos Disueltos SS | | Detergentes | | Fuente |
|-----------|------------------------------------|--------|--------------------------------|--------|----------------------|--------|-------------|-----|--|
| | mg.L-1 | mg.L-1 | mg.L-1 | mg.L-1 | mg.L-1 | mg.L-1 | mg.L-1 | | |
| Argentina | 200 | 50 | N/A | N/A | 5 | 5 | 5 | 5 | (Bormioli et al., 2018) |
| Bélgica | 500 | 70 | 500 | 350 | N/A | 100 | N/A | N/A | (Gouvernement de Belgique, 2004) |
| China | 300 | 30 | 500 | 100 | 400 | 30 | 20 | 10 | (Environmental Protection Administration, n.d.) |
| Ecuador | 250 | 100 | 500 | 250 | 220 | 100 | N/A | N/A | (Ministerio del Ambiente Ecuador, 2011) |
| Francia | 800 | 30 | 2000 | 125 | 600 | 30 | N/A | N/A | (République Française, 1998) |
| Hong Kong | 800 | N/A | 2000 | N/A | 800 | N/A | 25 | N/A | (The Government of the Hong Kong, 2018) |
| Hungría | N/A | 50 | 1200 | 50 | 150 | 100 | 50 | 10 | (Ministry of Environment and Water, Hungary, 2018) |
| India | 350 | 50 | N/A | 250 | 600 | 100 | N/A | N/A | (Ministry of Environment, Forest and Climate Change Government of India, 1986) |
| Italia | 250 | 40 | 500 | 160 | 200 | 80 | 4 | 2 | (Min. Ambiente Italia, 2006) |
| Malasia | 50 | N/A | 200 | N/A | 100 | N/A | 10 | N/A | (Ministry of Environment and Water of Malaysia, 2018) |
| Pakistán | 80 | N/A | 150 | N/A | 150 | N/A | 20 | N/A | (National Environmental Quality) |

| | | | | | | | | | <i>Standards Annex II, 2011)</i> |
|-------------|-----|-----|------|-----|------|-----|-----|-----|---|
| Singapur | 400 | 20 | 600 | 60 | 400 | 30 | 30 | 5 | (Singapore Government Agency Website, n.d.) |
| España | 500 | N/A | 1500 | N/A | 500 | N/A | 6 | N/A | (Generalitat de Catalunya, 1999) |
| Tailandia | 500 | 60 | 750 | 400 | 3000 | 30 | N/A | N/A | (Department of Health, 1999) |
| Reino Unido | N/A | 20 | 1500 | N/A | N/A | 30 | N/A | N/A | (Ofwat England, 1991) |

Nota: Adaptado de (Hessel et al., 2007)



Parámetros para descarga en la Naturaleza



Parámetros para descarga en Planta de Aguas Residuales

Analizando los parámetros de 15 países con respecto a características importantes en la industria textil relacionadas a descarga de agua residual en plantas de tratamiento son DBO, DQO, Sólidos Disueltos, y Detergentes, se puede expresar que la concentración más baja con respecto a la Demanda Bioquímica de Oxígeno son Malasia y Pakistán con 50 y 80 mg. L⁻¹ respectivamente. Con lo que respecta a Demanda Química de Oxígeno el valor más bajo dentro de su regulación es Pakistán con 150 mg. L⁻¹. En Sólidos Disueltos es Argentina con 5mg. L⁻¹ y en Detergentes se encuentran con 4 y 6 mg. L⁻¹ Italia y España respectivamente.

Teniendo en cuenta los mismos parámetros para descarga de efluentes a la naturaleza, los valores más interesantes son Singapur y el Reino Unido con 20 mg. L⁻¹ para ambos países, relacionado a DBO, se encuentra un valor de 60 mg. L⁻¹ para Singapur nuevamente con referencia a DQO. En el caso de SS se encuentra a Argentina con 5 mg. L⁻¹ y en Detergentes a Italia con 2 mg. L⁻¹.

Evaluando a la norma ecuatoriana, se puede considerar relativamente aceptable con respecto a parámetros internacionales ya que se encuentra en un término intermedio con ciertos datos como por ejemplo al contrastar la Demanda Química de Oxígeno, Ecuador se encuentra con un límite de 500 mg. L⁻¹ y Francia se encuentra con el valor más alto de la categoría con 2000 mg. L⁻¹. Sin embargo, es importante considerar que ciertos países como China y Bélgica contemplan el mismo valor que el Ecuador dispone en ese parámetro. En contraste, la norma argentina, analizando los países de Latinoamérica es el país que tiene la regulación más baja de la región como se evidencia en la tabla. Por otra parte, contemplando a los países del continente asiático, Malasia y Pakistán tienen un límite permisible muy bajo, lo que puede concatenar a una



disminución de control y rigidez en las normas. Como se observará en la ocurrencia de colorantes en distintos lugares del mundo, en el capítulo siguiente.

Los colorantes textiles, por su composición química podrían indicar alta toxicidad y llevar consigo ciertos problemas de salud descritos en este capítulo, desde patologías menores como dermatitis, migraña entre otros, hasta problemas de hígado, retina etc. Es importante que los países adopten legislaciones o sugerencias de normas relacionadas a compuestos carcinogénicos o mutagénicos de países con mayor amplitud de investigación a la suya. Por otra parte, los colorantes azoicos, benzotiazoles, y quinolinas, son los compuestos de mayor investigación por su alta persistencia, no solo en aguas residuales sino también en prendas de vestir. Lo que genera una interrogante relacionada a qué tan flexible es la legislación de un país, a pesar de tener bases científicas sólidas que no apoyan al uso de estos compuestos.

Sección 4. Ocurrencia de los Colorantes

4.1 Colorantes en el Agua

4.1.1 Colorantes en el Agua Industrial

La industria de teñido y acabado textil ha creado un gran problema de contaminación siendo de las industrias más fuertes y contaminantes a nivel mundial. De hecho, se considera como la industria contaminante número uno, después de la industria agrícola (Kant, 2012). Al año, la industria textil descarga un millón de volúmenes de efluentes que contienen colorantes, metales pesados, ácidos, bases y otros químicos inorgánicos y orgánicos (Yusuf, 2019). Se estima que anualmente se descargan entre 200.000-250.000 toneladas de sales; 100.000 toneladas de fibras (incluidas biocidas), 80.000-100.000 toneladas de materiales cegadores como almidón poli acrilatos, 25000-30000 toneladas de agentes de preparación y 280.000 toneladas de colorantes y pigmentos, así como productos químicos y auxiliares como fosfatos y nitratos, que traen efectos directos considerables en la fauna acuática, la flora y la salud humana (Kestioğlu et al., 2005; Yusuf et al., 2012). En la siguiente tabla 10 se presentan los procesos de fabricación textil con los químicos utilizados en cada uno de los procesos.

Tabla 10 Principales Procesos de la Industria Textil, Productos y sus Contaminantes Localizados



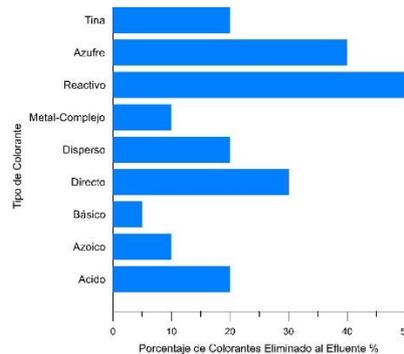
| Procesos Principales | Producto Químico Principal | Contaminantes |
|---|--|--------------------------------------|
| Dimensionamiento | Almidón, ceras, carbometil celulosa. | Altos en DQO y DBO |
| Diseño | Almidón, celulosa, grasas, ceras y pectinas. | Hidróxido de sodio y cera de algodón |
| Diseño, fregado, lavado y tinturado. | Almidones, enzimas, grasas, ceras, surfactantes, ácido acético. | Carga orgánica |
| Tinturado y fregado. | Tintes, impurezas de lana fregada. | Color |
| Tinturado y fregado. | Sales de amonio, urea, fosfatos. | Nutrientes (N, P) |
| Fregado, diseño, blanqueado, mercerizado, tinturado y neutralizado. | Hidróxido de Sodio, Ácidos orgánicos minerales, cloruro de sodio, silicato, sulfato y carbonato. | Ácidos, álcalis y sales. |
| Tinturado | Sulfato, sulfito e sales de hidrosulfito, ácido sulfúrico. | Azufre |
| Diseño, blanqueado, tinturado y acabado. | Metales pesados, agentes reductores, agentes oxidantes, biocidas, sales de amonio cuaternario. | Compuestos Tóxicos. |

Como se mencionó antes, los efluentes que se descargan de la industria textil son una combinación variable de contaminantes provenientes de todas las operaciones del proceso. Por ejemplo, en la masiva descarga de efluentes están presentes residuos tóxicos peligrosos, como tintes, sales de acabado, azufre, naftol, nitratos, ácido acético, jabones, compuestos de cromo y metales pesados como cobre, arsénico, plomo, cadmio, mercurio, níquel, y ciertos auxiliares, productos que aportan a la alta toxicidad del agua al cuales son desechados. Éstos efluentes que transportan a los colorantes y otros aditivos en grandes cantidades, fácilmente terminan en las alcantarillas y ríos, además, por su alta solubilidad en agua son difíciles de remover del medio ambiente y causar daños ambientales (Yaseen & Scholz). De hecho, los materiales que se vierten en los ecosistemas acuáticos, son efluentes que contienen altos niveles de contaminantes orgánicos que se caracterizan por presentar un color fuerte, oscuro, que produce baja visibilidad, tienen alta demanda bioquímica de oxígeno, bajas concentraciones de oxígeno disuelto y baja biodegradabilidad (Joshi et al., 2004; Seesuriyachan et al., 2007).

Tabla 11 Porcentaje de Pérdida al Efluente por Colorante

| Colorante | Porcentaje de Descarga |
|----------------|------------------------|
| Acido | 5-20% |
| Azoico | 5-10% |
| Básico | 0-5% |
| Directo | 5-30% |
| Disperso | 2-20% |
| Metal-Complejo | 2-10% |
| Reactivo | 10-50% |
| Azufre | 30-40% |
| Tina | 5-20% |

Nota. El porcentaje de pérdida está relacionada al porcentaje máximo de colorante perdido. Adaptada de: (Joshi et al., 2004)



Gráfica 3 Porcentaje de Colorantes Eliminados al Efluentes. Elaboración Propia.

Entre los diferentes contaminantes que descarga en sus aguas residuales destacamos a los colorantes debido a que se presentan con mayor frecuencia y en mayor concentración. Como se observa en la tabla 11, entre el 5-50% de los colorantes sintéticos se eliminan a las aguas residuales producto de los distintos procesos de la industria textil, como se evidencia, muchos colorantes que aportan en la coloración de las fibras no se aprovechan por completo y terminan en esta ruta. La mayor cantidad de color en el agua se observa en el tinturado de fibras, y subsecuente en la limpieza de fibras. De hecho, la mayor contribución de color en las aguas residuales, alrededor del 50%, se da en el teñido y en el lavado posterior a la tinción (Yaseen & Scholz, 2019); encontrándose el nivel de color entre el 1450 y el 4750 ADMI (American Dye Manufacturers Institute) (Suwanboriboon et al., 2018; Zaharia & Suteu, 2010), ver tabla 4. Los efluentes producidos por tintes son altos en: color, pH, sólidos en suspensión, demanda química de oxígeno (DQO), demanda biológica de oxígeno (DBO) y metales (Yaseen & Scholz, 2019). Además, los efluentes del proceso de tintura de fibras textiles y tejidos en general, puede modificar el ecosistema, reduciendo la transparencia del agua y la penetración de la luz solar, alterando de esa manera la actividad fotosintética y la solubilidad de los gases (Koyuncu, 2003).

Tabla 12 Características de Color de Distintos Procesos Textiles

| Proceso | Color (ADMI) | Referencia |
|------------------|--------------|-------------------------|
| Limpieza/Fregado | 694 | (Zaharia & Suteu, 2010) |
| Blanqueamiento | 153 | |
| Tinturado | 1450-4750 | |

Los porcentajes señalados son preocupantes si analizamos los consumos de fábricas textiles de diferentes escalas. Por ejemplo, usa fábrica que produce 15 toneladas de tela terminada por día, utiliza alrededor de 3840 metros cúbicos de agua por día, incluidos 1690 metros cúbicos para el acabado y procesamiento; y 960 metros cúbicos para la



generación de vapor de proceso; como resultado se obtiene un efluente contaminado de alrededor de 1500 metros cúbicos diarios. Si consideramos una fábrica de mayor escala el problema se agrava, por ejemplo, el consumo promedio diario de agua de una fábrica textil que tiene una producción de 8000 kilogramos de tela por día es de aproximadamente 1,6 millones de litros. Dónde, 16% de agua es utilizada en tintura y el 8% en impresión. Básicamente, el consumo de tintura va de alrededor de 30 a 50 litros por kilogramo de tela, dependiendo del tinte utilizado. Esto contribuye cerca del 15-20% del flujo total de aguas residuales, por esta razón, en los procesos en los que más interviene el uso de agua es en el procesamiento húmedo de textiles, corte, blanqueo, mercerizado y teñido son las principales actividades de consumo (Drumond Chequer et al., 2013; Kant, 2012).

En la tabla 13, se presenta la cantidad aproximada de tinte usado por cada proceso asociado a la fibra. La concentración de los colorantes se expresa en ADMI de la American Dye Manufacturers Institute, basada en un método espectrofotométrico estándar y sirve para determinar la contaminación de tintes y pigmentos en el agua de manera independiente al tono; la escala adopta estándares de color como Platino-Cobalto o Pt-Co y Hazen como referencia. Por ejemplo, el tinturado presenta como valor más bajo 1450 ADMI y 4750 ADMI como máximo, en la limpieza y fregado se tiene un color de 694 ADMI, y en el blanqueamiento 153 ADMI. Muchas normativas se basan en esta escala; por ejemplo en Tailandia se considera un valor límite en aguas residuales un ADMI de 300 (Suwanboriboon et al., 2018; Zaharia & Suteu, 2010).

Tabla 13 Cantidad de Tinte Aproximado usado por Tinte Textil

| Tipo de Producto Textil Terminado | Tintes g/kg |
|--|-------------|
| Fibras de Poliéster | 18 |
| Fábricas de Fibras Sintéticas | 52 |
| Fábricas de Algodón | 18 |
| Tejidos Teñidos de Fibras de Celulosa | 11 |
| Tejidos Estampados de Fibras de Celulosa | 88 |

La cantidad de color en el efluente dependerá no sólo del tamaño de la producción sino además del tipo de fibra a teñir y el colorante usado. Por ejemplo, la mayor cantidad de tintes son usados en tejidos estampados (88 g de tinte/Kg), seguido de las fibras sintéticas (52 g de tinte/Kg), ver tabla 5. Sobre el segundo aspecto, una sola operación de teñido puede utilizar varios tintes de distintas clases químicas, lo que resulta aguas residuales complejas. En estudios realizados se ha encontrado que el colorante reactivo es el que más se pierde en efluentes industriales con el 50%, seguido del colorante de azufre el cual tiene un porcentaje de 40% (Mattioli et al., 2005), ver gráfica 3 .

En general, los tintes textiles tienen estructuras complejas, en su mayoría son de origen sintético y son recalcitrantes (Anjaneyulu et al., 2005; Zaharia & Suteu, 2010). Por ejemplo, los tintes orgánicos sintéticos son compuestos persistentes en los procesos de degradación biológica natural; esta persistencia está estrechamente relacionada con su reactividad química, de modo que los compuestos insaturados son menos persistentes

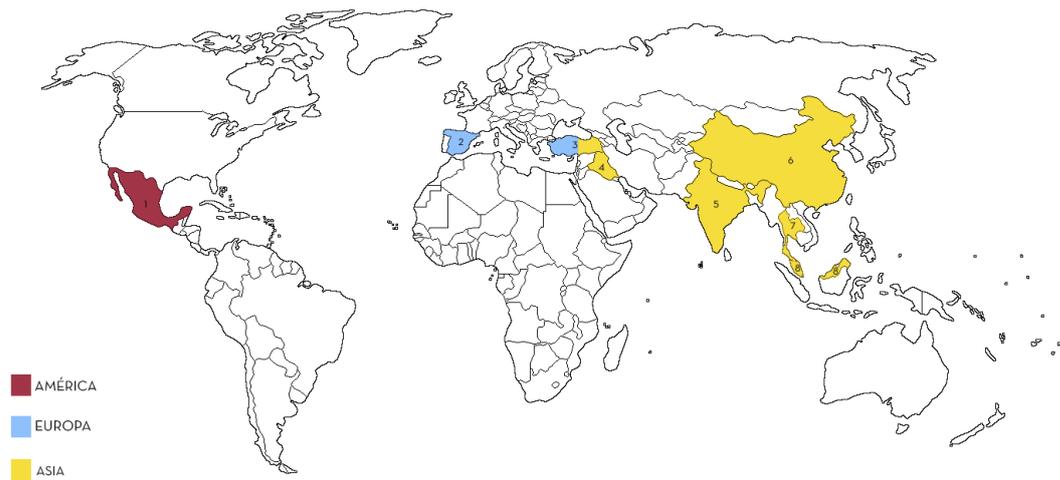


que los compuestos saturados. La persistencia de los compuestos aromáticos aumenta con el número de sustituyentes y los sustituyentes halógenos aumentan la persistencia de los colorantes que tienen grupos alquil (Lim et al., 2010). Tratar estas aguas no siempre representa una mejora, pues un peligro que existe con ciertos tratamientos es que después del proceso de degradación, los colorantes forman productos desagradables y no deseados, los mismos que son altamente tóxicos, peligrosos e incluso cancerígenos, asociados con peligros potenciales para los organismos vivos (Kaushik & Malik, 2009). Por ello es de interés la investigación para determinar la ocurrencia de contaminantes en aguas residuales y en matrices ambientales.

4.2 Ocurrencia de los colorantes en el Agua

La industria textil es una de las mayores consumidoras de agua y genera cantidades considerables de aguas residuales, las mismas que no están sujetas a un valor estándar, pues cambia de industria a industria. La composición de aguas residuales de las fábricas textiles varía considerablemente ya sea por la industria, país, proceso, equipo utilizado, tipo de tejido, tintes aplicados, temporada de producción y la tendencia actual en el momento de la fabricación (Chavan, 2011). Muchos de los efluentes no están en rangos aceptables de coloración por su intensidad a simple vista y esto genera un desequilibrio a nivel ambiental (Kant, 2012).

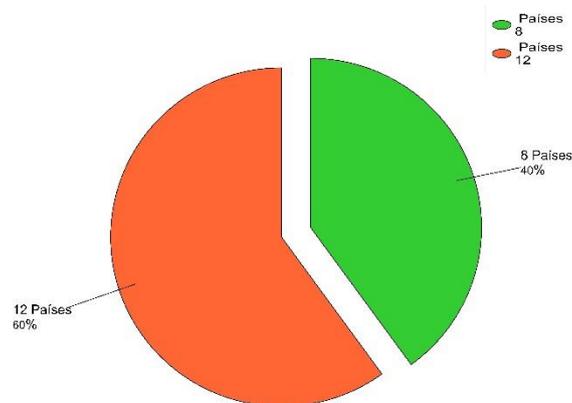
Los estudios realizados sobre la presencia de colorantes en aguas residuales y en matrices ambientales son escasos, del 2010 al 2020 se encontraron 20 estudios. Como se ve en la gráfica 5, Asia es el continente donde más se ha estudiado este tema con 12 estudios distribuidos en India (6), Malasia (4), Irak (3), Turquía (2), China (1), Tailandia (1), por otra parte, en América, México, se encontró un estudio, en Europa, España e Italia con un estudio respectivamente. Un aspecto importante en la demarcación de estos estudios es que se asocian a la producción de colorantes ya que la mayor producción de colorantes se da en el continente asiático, por otra parte, también se puede relacionar el aspecto socio económico ya que en este continente se percibe un bajo salario, produciendo un establecimiento de una brecha de carácter laboral y social (Höfler, 2018).



Gráfica 4 Distribución de Estudios sobre Ocurrencia de Colorantes en Aguas Residuales en el Mundo. Elaboración Propia.

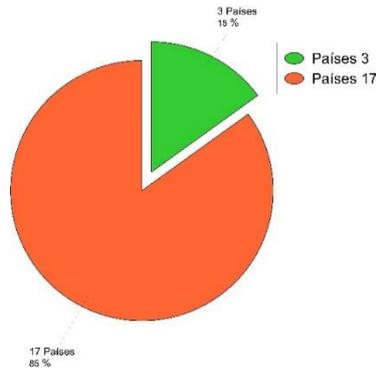
En estas investigaciones, todas las aguas estudiadas fueron residuales. En las investigaciones revisadas hallamos que el país donde se encontró la más baja concentración fue Irak al encontrar como mínimo 50 mg Pt-Co/L, mientras que la máxima concentración, 2200 mg Pt-Co/L, fue encontrada en Turquía, seguido de este, el valor subsecuente con respecto a niveles máximos fue encontrado en 2105 mg Pt-Co/L en Tailandia, estos países, pertenecientes al continente asiático poseen los valores más altos con respecto a coloración del agua residual ya que sobre pasaron los 1000 mg Pt-Co/L. Dentro de las normas de color en la legislación, no existe valor estándar para aguas de descarga, sin embargo al contrastar con posibles efectos en seres humanos, la legislación ecuatoriana con respecto a criterios de calidad para su consumo considera un valor máximo de 75 mg Pt-Co/L, es decir que solamente uno de los 20 estudios se podría considerar aceptable con respecto a ese parámetro (*Ministerio del Ambiente Ecuador, 2015*).

Con respecto a la Demanda Química de Oxígeno DQO de aguas residuales el valor más alto estuvo en la Malasia al bordear un valor de 5000 mg.L-1 seguido de India con un valor de 3050 mg.L-1, los valores mínimos se encontraron en China con 67 mg.L-1 e Irak con 80 mg.L-1 estos valores se pueden contrastar con la Norma de Calidad Ambiental de Descarga de Efluentes: Recurso Agua Libro VI Anexo I de nuestro país, el que con respecto a los límites de descarga al sistema de alcantarillado público producto de aguas industriales tiene como límite máximo permisible 500 mg.L-1, es decir que de todos los estudios, evaluando la Demanda Química de Oxígeno, el 60% de los estudios, es decir 12 estudios, incumplirían la norma ecuatoriana.



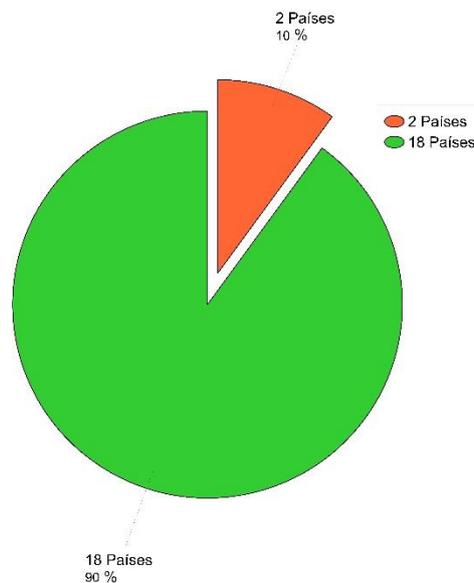
Gráfica 5 Porcentaje de Cumplimiento e Incumplimiento de DQO con respecto a la Legislación Ecuatoriana. Elaboración Propia.

Con respecto a la norma pakistaní, National Environmental Quality Standards NEQS para efluentes industriales tiene como límite 150mg.L-1 evaluando los estudios se puede concluir que el 85% incumplirían la norma es decir en 17 estudios.



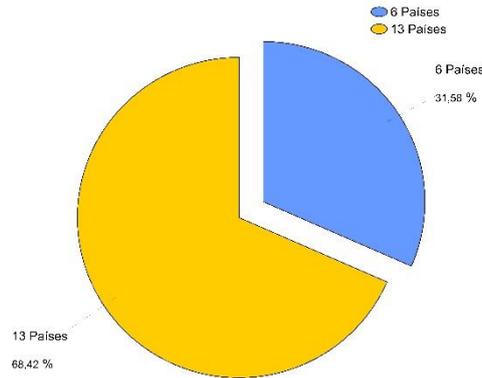
Gráfica 6 Porcentaje de Cumplimiento e Incumplimiento de DQO con respecto a la Legislación Pakistání NEQS. Elaboración Propia.

Evaluando la norma francesa, esta considera un valor de DQO permitido hasta 2000 mg. L-1 teniendo como resultado un 10% de estudios, que corresponde a dos con respecto al incumplimiento de parámetros, y por último comprándolas con la norma española la misma que tiene como límite 1500mg.L-1, seis estudios no cumplirían la norma es decir el 30% (Ilyas et al., 2019; Ministerio del Ambiente Ecuador, 2011).



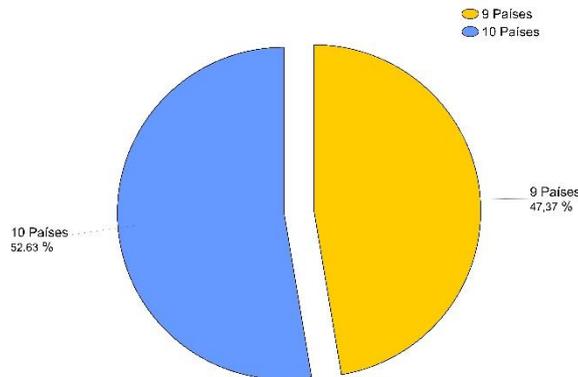
Gráfica 7 Porcentaje de Cumplimiento e Incumplimiento de DQO con respecto a la Legislación Francesa. Elaboración Propia

Evaluando el pH de las aguas residuales se evidencia que el 79% de estudios tienen como característica principal del agua el carácter alcalino. Teniendo como valor máximo 12.90 en Irak, seguido de Malasia con 12.22 y 11.9 respectivamente. Como valores más bajos se encuentran 6.84 en México y 6.9 España, considerándolos valores relativamente cercanos a la neutralidad evaluando estos valores con la norma pakistání NEQS y la norma española, en el cual tienen como valores aceptados un pH entre 6-10, esto indicando que seis estudios no cumplen la norma es decir un porcentaje de 31.58%.



Gráfica 8 Porcentaje de Cumplimiento e Incumplimiento de DQO con respecto a la Legislación Española y Pakistání. Elaboración Propia

Al analizar el Acuerdo Ministerial 028 de la República del Ecuador en el cual con respecto a aguas de descarga se tiene como límite máximo permisible un valor de 6-9, contrastando con los estudios presentados el 58% de estos no cumplirían con la norma ecuatoriana, además se puede visibilizar de que la regulación de cada país al ser distinta puede generar mayor permisividad con respecto a la descarga de efluentes y sus parámetros generales, lo que generaría una brecha de control tanto del ente gubernamental como de la empresa como tal (Hessel et al., 2007; Ilyas et al., 2019; Ministerio del Ambiente Ecuador, 2015).



Gráfica 9 Porcentaje de Cumplimiento e Incumplimiento de DQO con respecto a la Legislación Ecuatoriana. Elaboración Propia

Tabla 14 Ocurrencia de los Colorantes en Aguas Residuales de Fábricas Textiles a Nivel Mundial

| Colorante | País | pH | Demanda Química de Oxígeno DQO/(COD) mg.L-1 | Concentración ADMI (mg Pt-Co/L) | Referencias |
|-----------|------|----|---|---------------------------------|-------------|
| | | | | | |



| | | | | | |
|---|-----------|-------------|----------|---------|---------------------------------------|
| Reactivo: Remazol Red | India | 10 | 1714 | N.d | (Punzi et al., 2015) |
| <hr/> | | | | | |
| Disperso: Blue RD-S; Brilliant Red; Yellow RD-E; Marine Blue S-2GRL; Rubine RD-GFL; Scarlet RD-S; Black BLN; Yellow-Brown- S2RFL; Blue E- BL. | España | 6.9 | 806 | 300 | (Buscio et al., 2015) |
| Mezcla de Reactivos y Azoicos | Turquía | 8.22 | 300 | 2200 | (Uysal et al., 2014) |
| Acid Blue; Basic Blue, Basic Red, Reactive Black | Irak | 7-9 | 120-140 | 50-65 | (Al-Shuwaiki et al., 2013) |
| Acid Blue; Basic Blue, Basic Red, Reactive Black | Irak | 7.9- 8.5 | 80-90 | 85 | (Al-Shuwaiki et al., 2013) |
| Mezcla de Colorantes | India | 7.8-9 | 752-1120 | 240-290 | (Manekar et al., 2014) |
| Azul de Metileno | México | 6.84 | 344 | 330 | (Almazán- Sánchez et al., 2016) |
| Mezcla de Colorantes | China | 8.2 | 67 | 310-325 | (Qian et al., 2013) |
| Reactivos: Remazol Deep Red RGB; Remazol Brilliant Blue; Remazol Yellow 3RS | Tailandia | - | 260 | 2105 | (Nopkhuntod et al., 2012) |



| | | | | | |
|--|---------|------------|------------|-------------|---------------------------|
| Mezcla de Colorantes | Malasia | 9-10.18 | 298-360 | 680-750 | (Syafalni et al., 2012) |
| Supranol Red BW; Lanaset Red 2GA; Levafix Navy Blue EBNA | Malasia | 3.85-11.40 | 231.67-990 | 76- 1777.33 | (Lim et al., 2010) |
| Reactive Black; Reactive Blue; Vat Yellow. | Irak | 12.90 | 225.08 | N.d | (Hussein, 2013) |
| Mezcla de Colorantes Azoicos | Malasia | 9.1-9.5 | 200-5000 | 180-230 | (Idris et al., 2007) |
| Remazol Black 5, Remazol Yellow RR; Remazol Brilliant Red 21 | Italia | 9 | 1017 | N.d | (Tomei et al., 2016) |
| Mezcla de Colorantes | India | 11.9 | 3050 | N.d | (D. Singh & Singh, 2013) |
| Mezcla de Colorantes | India | 9.8 | 970 | N.d | (D. Singh & Singh, 2013) |
| Imperon Violet KB | Turquía | 9.01 | 1953 | N.d | (Tezcan Un & Aytac, 2013) |



| | | | | | |
|------------------------------|---------|-------|---------|-----|---------------------------|
| Mezcla de Colorantes | India | 12.22 | 1726.52 | N.d | (Joshi & Santani, 2012) |
| Mezcla de Colorantes | India | 7.54 | 1548 | N.d | (Paul et al., 2012) |
| Mezcla de Colorantes de Tina | Malasia | 11.6 | 675 | 735 | (Ramasamyaa et al., 2001) |

Evaluando todos estos aspectos se puede inferir que la cantidad de estudios relacionados a ocurrencia de contaminantes en aguas residuales está ligado a la contaminación del agua considerando que Asia es el continente de más ocurrencia y de altos niveles de contaminación teniendo en consideración parámetros como color de agua, pH y Demanda Química de Oxígeno, seguido de Europa y el América del Norte, por otra parte también es un punto destacable el hecho de que ciertos países varían ampliamente en sus límites aceptables por ejemplo al contrastar Francia con un límite de 2000mg.L^{-1} de DQO y Pakistán el cual tiene un límite de 150mg.L^{-1} . Esto da una perspectiva de las regulaciones como tal, y como se procede en su cumplimiento, ya que muchas veces las normas no son respetadas a cabalidad y tampoco reestructuradas a condiciones reales de operación.

En muchos países como India, Pakistán y Malasia recomiendan límites permisibles, sin embargo, estos no son obligatorios. Con respecto al color, en países como Francia, Austria e Italia existen límites para el color para agua, sin embargo, el uso de distintas unidades hace compleja la comparación. Los valores de coloración se establecen de acuerdo a un análisis comparativo con soluciones modelo preparadas acorde con procedimientos definidos (Hessel et al., 2007).

El uso de colorantes en la industria textil, contribuye a la utilización del recurso vital más importante que tenemos disponible, el agua. Uno de los factores de impacto relacionados al crecimiento del sector textil es el consumismo, lo que acarrea cambios de tendencias de moda y el incremento de ventas, por ende, de fabricación. La legislación de muchos países se consideraría responsable desde el punto de vista del control de parámetros químicos influyentes en aguas residuales, sin embargo, existen otros países en las que no disponen de legislaciones actualizadas o parámetros importantes no son considerados y



eso genera desequilibrio no solo en lo legal sino en lo ambiental. Al no tener un control específico de lo que ocurre en la descarga de efluentes, además de que todos los procesos involucrados en el área textil, generan un foco de contaminación mayor o menor dependiendo del proceso de forma individual y en gran magnitud colectiva.

Sección 5. Fotocatálisis para la Eliminación de Contaminantes Textiles

Todos los procesos de carácter industrial, se caracterizan por el uso de materias primas, las cuales son sometidas a múltiples transformaciones hasta obtener un producto esperado; acompañado a esto, se encuentran subproductos y desechos. Estos últimos son un foco de preocupación pues es necesario conocer el cómo manejarlos de manera correcta y evitar que se transformen en una amenaza para el medio ambiente. En la mayoría de procesos de carácter industrial, el agua es utilizado como solvente o medio de transporte; además, se utilizan una gran cantidad de compuestos de carácter orgánico, muchos de estos son potentes contaminantes cuando son desechados en ecosistemas de agua dulce; por ello, la eliminación de materia orgánica del efluente es un reto a enfrentar. Una de las industrias que causan más preocupación debido al peligro de sus desechos es la industria textil.



Los tratamientos relacionados a los efluentes de la industria textil están aumentando, ya que estos son efluentes altamente complejos de remediar debido a su crecimiento acelerado y contenido de diferentes compuestos químicos donde destacamos a los colorantes sintéticos. Los tintes orgánicos son uno de los grupos más grandes de contaminantes que son liberados de aguas residuales industriales a nivel textil. Uno de los efectos de las aguas residuales contaminadas con tintes de industrias textiles es la carcinogenicidad debido a sus productos de degradación. De hecho, muchos tintes sintéticos tienen a persistir en el medio ambiente debido a la inestabilidad inherente de su estructura molecular. Los colorantes son de difícil remoción y alta capacidad de contaminación. Por ello, es recomendable desarrollar estrategias de producción más limpia, tanto para producir productos textiles de valor agregado rentables, así como proponer tecnologías de remoción de contaminantes de esta industria (Mojsov et al., 2016). Existen varias técnicas para el tratamiento de efluentes que van desde la incineración, pasando por tratamientos biológicos, entre otros. Sin embargo, estas técnicas poseen algunas desventajas como son la formación de subproductos indeseados, períodos de eliminación largos etc. Estos inconvenientes se tornan un desafío en efluentes de carácter textil, por su compleja composición. Por lo tanto, se evalúan ciertas técnicas de eliminación de contaminantes como los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs), una alternativa viable para la remoción de estos contaminantes (Da Fonseca Araujo et al., 2006).

5.1 Técnicas convencionales de Eliminación de Colorantes

Se ha experimentado con diversas técnicas para eliminar los tintes del agua residual como la coagulación, la osmosis inversa, la nano filtración entre otras (Hassler, 1963). Además, otras como los procesos de oxidación avanzada.

Los métodos convencionales utilizados en la industria textil para la eliminación del color de los efluentes, incluyen métodos fisicoquímicos como la coagulación/floculación, usados ampliamente, y, adsorción de carbón activado. Tanto la floculación como la adsorción generan grandes cantidades de lodo tóxico y residuos, que requieren un tratamiento por separado antes de su eliminación. En la coagulación, requieren grandes cantidades de coagulantes orgánicos, como sales de hierro y aluminio para obtener una buena remoción, lo que provoca la formación de grandes cantidades de lodos tóxicos. Además, estos onerosos métodos, de una u otra forma se vuelven inaccesibles por los costos de los reactivos; de igual manera, la ultrafiltración y la micro filtración son útiles para la separación de los tintes de las moléculas más grandes presentes en los efluentes, ya que las membranas disponen de poros grandes; en estos métodos hay que considerar los costos de instalación, mantenimiento y el reemplazo de membranas. Volviendo a cada método poco atractivo, debido a sus limitaciones y altos costos (Choy et al., 1999; Da Silva et al., 2010; Vandevivere et al., 1998; Zouboulis et al., 2004). Los métodos convencionales de tratamiento tienen la mayor desventaja de ser métodos de transferencia de fase, por lo que requieren de tratamientos adicionales o una eliminación



posterior de los residuos. En los tratamientos biológicos (destructivos), el efluente tarda mucho en alcanzar los estándares requeridos y producen altas cantidades de lodo, que normalmente no se puede reutilizar (Bergamini et al., 2009). Por otra parte pueden generar compuestos más tóxicos que los contaminantes de entrada, por ejemplo, la reducción de los colorantes azoicos por hidrosulfito de sodio y las etapas sucesivas de coloración pueden formar derivados indeseables y aminas aromáticas, las cuales son más peligrosas que el colorante original (Arlt et al., 2002; De Aragão Umbuzeiro et al., 2005).

Entre las técnicas emergentes más ampliamente utilizadas se incluyen las reacciones de oxidación, oxidaciones fotoquímicas y el tratamiento electroquímico, de los cuales los procesos de oxidación son los más estudiados; esto se debe a la simplicidad de su aplicación, siendo el peróxido de hidrógeno el principal agente oxidante. En la oxidación química, se elimina el tinte del efluente que contiene colorante por oxidación resultando una ruptura aromática en las moléculas. Entre los procesos de oxidación avanzada tenemos al Fenton, ozonización, oxidación fotoquímica, oxidación electroquímica, fotólisis, radiólisis, entre otros, estos se basan en la generación de especies altamente reactivas como radicales hidroxilos que tienen un fuerte potencial oxidativo (Abo-Farha, 2010). Este tipo de métodos pueden no resultar eficaces para la eliminación de los colorantes azoicos, que son recalcitrantes caracterizándose por tener un enlace azo. La presencia de este enlace disminuye la susceptibilidad de los colorantes azoicos a las reacciones oxidativas haciéndolos resistentes a éstos métodos de degradación (Maddhinni et al., 2006).

5.1.1 Mecanismo de Eliminación de Color

La eliminación del color de efluente textil, es simplemente la desaparición del color. Esto puede ser evaluado de manera visual o monitorearse mediante espectrofotometría visible, utilizando la longitud de onda dominante si está involucrado un solo tinte, o midiendo el área total bajo la curva de absorción visible para un solo tinte o una mezcla. En éste último caso, la disminución en el área bajo la curva entre 400 y 700 nm será la prueba de la decoloración del tinte (Hao et al., 2018).

La desaparición del color puede ocurrir si la molécula coloreada precipita y se desprende de la solución (coagulación); es decir, el color en el efluente desaparece, si la molécula se separa, de forma que esta molécula que absorbe las longitudes de onda visibles, se rompe. También puede lograrse la disminución del color por oxidación o reducción del enlace azo; una vez decolorada, las degradaciones adicionales de la molécula de colorante no son visibles, pudiendo ser transformada en dióxido de carbono, agua y amoníaco, es decir a través de la oxidación podemos llegar a la mineralización (Abo-Farha, 2010; Ajmal et al., 2014).

Además de la decoloración podemos medir la descomposición de moléculas coloreadas o ya sin color, determinando el carbono orgánico total (TOC), la demanda química de oxígeno (DQO) y la demanda biológica de oxígeno (DBO). El carbono orgánico total, en



una muestra se mide por la cantidad de CO_2 formado cuando el carbono orgánico se oxida a través de la combustión realizada por platino o un reactor UV, y cuando el carbono inorgánico se acidifica. La medición de la demanda química de oxígeno utiliza el dicromato de potasio para oxidar el carbono orgánico en la muestra. En el proceso, el dicromato se reduce a Cr^{+3} , que es una medida indirecta del contenido orgánico. La demanda biológica de oxígeno mide la concentración de materia orgánica biodegradable, supervisa la tasa de absorción de oxígeno por parte de los microorganismos a una temperatura fija durante un período de tiempo determinado. La proporción de DBO/DQO es un indicador de la probabilidad de que el tratamiento biológico de desechos solo descomponga las moléculas orgánicas en la corriente de desechos (Christie, 2007; Ito et al., 2016; Yaseen & Scholz, 2019).

5.2 Procesos de Oxidación Avanzada

El crecimiento poblacional y la industrialización orientada a la mejora continua ha hecho que el enfoque del manejo de aguas residuales sea considerado una prioridad en los últimos años, en consecuencia, ha llevado al desarrollo de nuevas técnicas en búsqueda de soluciones, estudiando así los Procesos de Oxidación Avanzada (POA ó AOP). Los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) son una familia de tecnologías que utiliza la capacidad oxidante del radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) para la degradación de los compuestos orgánicos debido a su alto potencial de oxidación; los diferentes POA se diferencian entre sí por la forma en que se generan estos radicales (Papamija, 2010). Este radical puede ser producido por medios fotoquímicos, como la luz solar y otros mecanismos energéticos, teniendo alta efectividad de oxidación de materia orgánica (Herrmann, 1999).

En otras palabras, durante un proceso de oxidación avanzada para el tratamiento de aguas residuales, se generan radicales hidroxilos que eliminan materia orgánica refractaria, contaminantes orgánicos o ciertos contaminantes inorgánicos; pueden ser usados como tratamiento final, así como un pretratamiento para incrementar la biodegradabilidad de aguas residuales antes de un tratamiento biológico. Por esto, los procesos de oxidación avanzada son aplicados principalmente para contaminantes orgánicos e inorgánicos en agua y aguas residuales (Deng & Zhao, 2015).

Radicales Hidroxilo en Procesos de Oxidación Avanzada

El radical hidroxilo OH^\bullet es un poderoso oxidante químico no selectivo, el cual actúa rápidamente con la mayoría de compuestos orgánicos. Es un radical libre que no debe ser confundido con la especie iónica (OH^-), está formado a partir de divisiones iguales de dos enlaces de electrones, la principal fuente de radicales hidroxilos son peróxido de hidrogeno, el oxígeno y el aire. Su potencial de oxidación está entre 2.8V (pH 0) y 1.95 V (pH 14) vs. SCE (Saturated Calomel Electrode).

Estos radicales pueden mineralizar sustancias orgánicas refractarias que están presentes en efluentes industriales (Herrmann, 1999). Los radicales hidroxilos, atacan a los contaminantes orgánicos a través de cuatro vías básicas: Adición de radicales, absorción de hidrógeno, transferencia de electrones y combinación de radicales. Debido a que los radicales hidroxilos tienen una vida muy corta, solo se producen in situ durante la



aplicación a diferentes métodos, incluida una combinación de agentes oxidantes como son peróxido de hidrogeno y ozono, irradiación con luz ultra violeta o ultrasonido y catalizadores como el hierro (Huang et al., 1993). Los radicales reaccionan acompañados de la formación de especies más reactivas como el peróxido de hidrogeno y el súper oxido, llevando a la degradación química e incluso a la mineralización de estos compuestos orgánicos.

5.2.1 Procesos de Oxidación Avanzada tipo Fenton

En 1934, Haber y Weiss propusieron que las especies de oxígeno activo generarían por la reacción Fenton radicales hidroxilo. Años después, Barb y col. Estudiaron de manera más profunda el mecanismo original propuesto por Haber y Weiss, el mismo que ahora se conoce como radical clásico o radical libre, ya que encontraron que las reacciones en cadena en el Fenton implican la producción de radicales hidroxilo como paso clave (Barb et al., 1951) . Los procesos Fenton y las reacciones relacionadas implican reacciones con peróxidos, generalmente, peróxido de hidrogeno e iones hierro para formar especies de oxígeno activo como el radical oxidrilo, las mismas que tienen la capacidad de oxidar compuestos orgánicos e inorgánicos. El peróxido de hidrogeno posee ventajas en comparación con otros oxidantes, pues es relativamente seguro y no representa una amenaza ambiental. De igual manera el hierro es relativamente barato, seguro y respetuoso con el medio ambiente, además de ser abundante.

En algunos casos, los procesos Fenton pueden llegar a la mineralización completa de los compuestos orgánicos, es decir, convertirlos en dióxido de hidrogeno, agua e iones inorgánicos. Sin embargo, para hacerlo, se requieren grandes cantidades de químicos, evitando la rentabilidad del proceso. Generalmente, se obtiene una degradación parcial, que puede ser útil para lograr una reducción de la toxicidad de los contaminantes y con ello aumentando la biodegradabilidad del residuo. Sin embargo, a veces es posible que se generen productos de igual o mayor toxicidad que el compuesto original (Malato et al., 2002).

Algunas variantes al proceso Fenton original son el Foto Fenton y el Electro Fenton. En la reacción Foto Fenton, la radiación UV se aplica con el sistema Fenton tradicional, con el objetivo principal de mejorar la reducción inducida por los rayos UV de Fe^{3+} a Fe^{2+} disuelto. En la reacción Electro-Fenton, uno o ambos reactivos de Fenton pueden generarse a través de métodos electroquímicos (Deng & Zhao, 2015).

5.2.2 Procesos de Oxidación Avanzada basados en radiación UV

Los radicales hidroxilos pueden ser iniciados por fotones en presencia de catalizadores u oxidantes. El catalizador más común es el dióxido de titanio. Los parámetros a considerar en este proceso catalítico son: masa de catalizador, velocidad de agitación y de reacción, así como la fuente de luz usada para estimular partículas. El mecanismo para que se dé una reacción fotocatalítica empieza cuando las partículas de TiO_2 son excitadas con energía suficiente para que sean foto generados *holes* positivos (h^+) en la banda de



valencia, con capacidad oxidante, y electrones negativos en la banda de conducción con una capacidad de reducción (Zhang & Nosaka, 2014).

Para mejorar el performance de la reacción se puede adicionar oxidantes como peróxido de hidrogeno u ozono, para producir OH^\bullet adicionales bajo la radiación UV; por ejemplo, una molécula de H_2O_2 se divide por radiación UV, generando dos radicales OH^\bullet . Además, se puede producir OH^\bullet adicionales por fotólisis del agua (Deng & Zhao, 2015).

5.3 Fotocatálisis para la Eliminación de Colorantes

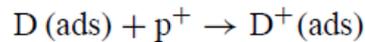
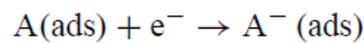
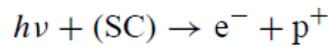
En 1972, Fujishima y Honda, consideraron la posibilidad de utilizar dióxido de titanio para dividir el agua en hidrógeno y oxígeno en una célula solar fotoquímica, y su trabajo condujo al desarrollo de la fotocatalisis heterogénea. La cual es uno de los procesos de oxidación avanzada más viables para el tratamiento de aguas residuales (Fujishima & Honda, 1972).

La fotocatalisis es una de las de las nuevas tecnologías dentro de los procesos de oxidación avanzada (AOT/POA) más respetuosos con el medio ambiente y tecnológicamente viables para la purificación de aire y agua. Esta, se ha convertido en una técnica prometedora que tiene el potencial para la mineralización total de los contaminantes orgánicos e iones metálicos tóxicos. En comparación con tratamientos, térmico, biológicos y fisicoquímicos convencionales, los procesos fotocatalíticos tienen condiciones de reacción más moderadas y de mayor eficiencia. La fotocatalisis heterogénea es un área que incluye una gran variedad de reacciones: oxidaciones leves o totales, deshidrogenación, transferencia de hidrógeno, transferencia de oxígeno e intercambio isotópico deuterio-alcano, deposición de metales, desintoxicación del agua, eliminación de contaminantes gaseosos (Herrmann, 1999).

En general, dos o más fases están involucradas en una reacción fotocatalítica, una fuente de luz y un material semiconductor. Estos se utilizan para iniciar la fotorreacción, mientras que el sistema catalítico puede llevar a cabo simultáneamente reacciones de oxidación y reducción utilizando ondas de luz de larga longitud, luz UV y luz solar. El mecanismo de fotocatalisis heterogénea tiene lugar debido a la capacidad de los semiconductores para generar portadores de carga bajo irradiación de luz, seguida de la generación de radicales libres como el OH^\bullet que conduce a mayores reacciones, eventualmente formando CO_2 y H_2O (Fujishima & Honda, 1972). La fotocatalisis heterogénea se puede realizar en varios medios: fase gaseosa, fase líquida, orgánicas, puras o soluciones acuosas. En cuanto a la catálisis heterogénea, el proceso global se puede descomponer en cinco pasos independientes:

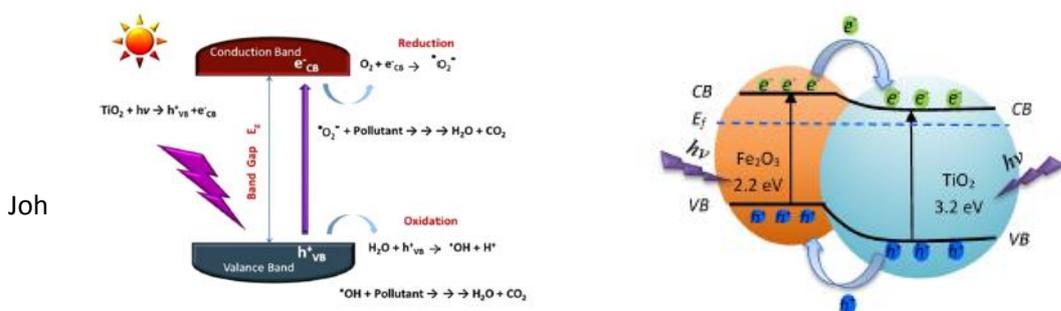
1. Transferencia de masa de los contaminantes orgánicos en la fase fluida/líquida a la superficie del fotocatalizador.
2. Adsorción del contaminante en la superficie del fotocatalizador activado por fotones.

3. Reacción en la fase adsorbida por la generación de radicales hidroxilos, seguido de la degradación química de los contaminantes.
4. Desorción del producto(s) intermedios o finales de la superficie del fotocatalizador.
5. Transferencia de masa del producto intermedio o final a la fase líquida, eliminación de los productos de la región de interfaz.



El modo de activación no está relacionado con los Pasos 1, 2, 4 y 5, aunque sí existen la absorción y la desorción de reactivos, principalmente oxígeno. La reacción fotocatalítica se produce en la fase adsorbida (fase 3). Como consecuencia de las reacciones (1-3). La excitación fotónica del catalizador aparece como el paso inicial de la activación del conjunto sistema catalítico, por lo tanto, el fotón eficiente tiene que ser considerado como un reactivo y el flujo de fotones como fase fluida especial, la 'fase electromagnética'. La energía del fotón se adapta a la absorción del catalizador, no a la de los reactivos. La activación del proceso se somete a excitación que pasa por el sólido, pero no por los reactivos: no hay un proceso fotoquímico en la fase adsorbida, sino un verdadero régimen fotocatalítico heterogéneo. En presencia de una fase fluida (gas o líquido), se produce una adsorción espontánea y de acuerdo con el potencial redox (o nivel de energía) de cada adsorbato, también se produce una transferencia de electrones hacia las moléculasceptoras, mientras que los *fotoholes* positivos son transferidas a las moléculas donantes (en realidad, la transferencia de agujeros corresponde a la cesión de un electrón por parte del donante al sólido). Cada ion formado, posteriormente, reacciona para formar los intermedios y productos finales. (Herrmann, 1999).

En otras palabras, el proceso inicia con la absorción de un fotón por medio de un semiconductor como el óxido de titanio, igual o más amplia *band gap*. Un electrón puede ser promovido de banda de valencia (VB) a la banda de conducción (CB), después de la transición electrónica. La banda de valencia se queda con una deficiencia de electrones (VB+) y la banda de conducción tiene un exceso electrones (CB-). Este proceso produce una reacción oxido-reducción de las especies adsorbidas en el semiconductor con la formación de productos oxidados. Se ha propuesto que las moléculas de agua adsorbidas reaccionen con (VB+) para formar radicales hidroxilos (OH-) para comenzar la fotodegradación de contaminantes, las especies formadas logran modificar químicamente a la sustancia contaminante y la convierten en sustancias intermedias inofensivas y biodegradables para el medio ambiente (Faisal et al., 2007; Papamija, 2010; Saquib et al., 2008; H. K. Singh et al., 2008).



Gráfica 10 Esquema del Proceso fotocatalítico



Gráfica 11 Esquema de la transferencia de carga en la matriz fotoexcitada del fotocatalizador TiO₂/Fe₂O₃

Fuente : (Abdel-Wahab et al., 2017; Etacheri et al., 2015)

5.3.1 Características de la Fotocatálisis

La única diferencia con la catálisis convencional es el modo de activación del catalizador en el que la activación térmica se reemplaza por una activación fotónica.

Por lo tanto, las características más atractivas de la fotocatálisis heterogénea son:

- Estabilidad química de la titanía en medio acuoso y en el rango de pH de 0-14.
- Los contaminantes se degradan en CO₂ y otros inorgánicos de manera completa.
- El proceso tiene lugar en condiciones ambientales.
- El único requisito para que la reacción inicie es la presencia de oxígeno y energía ultra-bandgap, (brecha de banda) la misma que se puede obtener directamente del aire y del sol.
- Es posible soportar el catalizador en varios tipos de matrices inertes que incluyen vidrios, polímeros, carbono, nanotubos y óxidos de grafeno.
- El catalizador es barato, no tóxico y reutilizable.
- Ausencia de inhibición o baja inhibición por iones presentes en el agua.
- Mineralización total lograda para muchos contaminantes orgánicos.
- Eficiencia de la fotocatálisis con compuestos halogenados, muy tóxicos para las bacterias en el tratamiento biológico del agua.
- Posible combinación con otros métodos de descontaminación de agua (especialmente biológicos).

Generalmente, cualquiera que sea la aplicación particular, la eficiencia de degradación o adsorción alcanzada depende en gran medida del origen, las características del catalizador, también como en las condiciones operativas empleadas. Como resultado, se considera necesario evaluar la influencia de estos parámetros sobre la eficiencia de cada catalizador particular, para determinar la viabilidad de su aplicación (Garrido-Ramírez et al., 2010).

5.3.2 Ventajas de la Fotocatálisis Heterogénea

La fotocatálisis es efectiva como método para el control de contaminantes en el agua y aire, la fotocatálisis heterogénea utilizando semiconductores, es más eficiente que los métodos convencionales. Esto se debe a que, a medida que el proceso fotocatalítico descompone gradualmente las moléculas contaminantes, no quedan residuos del material original, y, por lo tanto, no produce lodos que requieran eliminaciones al vertedero, así como un posterior tratamiento.



El catalizador en sí, no cambia durante el proceso y no se requieren productos químicos consumibles. Esto da como resultado, un ahorro considerable y a nivel operacional, una operación más simple. Ya que debido a que el contaminante es fuertemente atraído a la superficie del catalizador, el proceso continuará funcionando a concentraciones muy bajas. En conjunto, estas ventajas se traducen en ahorro considerable, como en el costo de producción de agua, así como mantener el medio ambiente limpio (Ibhadon & Fitzpatrick, 2013).

A diferencia de procesos como osmosis inversa, nano y ultra filtración la fotocatalisis es una tecnología económica y de potencial independiente, para el tratamiento de agua. Ya que como la fotocatalisis utiliza la luz solar o la luz UV, la convierte en económica y ecológica debido a su aplicación. Esta requiere un equipo mínimo, es altamente desplegable y apropiado para países en desarrollo y sitios remotos sin electricidad (Ibhadon & Fitzpatrick, 2013).

5.4 Factores que influyen en la Fotocatálisis

5.4.1 Fuentes de radiación UV

Aunque las suspensiones TiO_2 de absorben fotones solares con menos de 390-400 nm de longitud de onda, también hay un fuerte efecto de dispersión de luz debido a las partículas. Estos efectos deben tenerse en cuenta al determinar la carga del catalizador óptima en función de la longitud del camino óptimo en el fotorreactor (Malato et al., 2009a). Las variaciones de la velocidad de reacción son una función de la longitud de onda que sigue el espectro de absorción del catalizador, con un umbral correspondiente a la energía de su *bandgap*. Para TiO_2 tiene una $E_G=3.02\text{eV}$, requiere una longitud de onda de 400 nm. Además, debe verificarse que los reactivos no absorben la luz para conservar la fotoactivación exclusiva del catalizador para un verdadero régimen catalítico heterogéneo.

5.4.1.1 Lámparas para Fotocatálisis UV

El tipo de lámpara UV que debe considerarse para el desarrollo de un reactor de oxidación debe tener un espectro de emisión de longitud de onda inferior a 260 nm. Esta limitación restringe el uso de lámparas UV de presión media, que tienen la emisión de longitud de onda, a un espectro que abarca de 200 a 700 nm. Otro factor relacionado con las lámparas UV son su mayor potencia. El diseño del sistema debe contrarrestar el potencial de la lámpara UV para la producción de radicales OH^\bullet , con la salida efectiva de la radiación UV, el uso de energía eléctrica, tiempo de vida útil de la lámpara y su costo. Los accesorios para el funcionamiento óptimo de una lámpara para el proceso de oxidación incluyen componentes eléctricos, como el lastre y funda de cuarzo este último un componente



fundamental en cualquier reactor de oxidación con luz UV, ya que se usa para aislar los componentes eléctricos del agua o aguas residuales siendo irradiado. Teniendo en cuenta esto, la transmitancia de la manga de cuarzo para la longitud de onda de radiación UV específica es de gran importancia ya que al final la producción de radicales OH^\bullet depende de la cantidad de radiación UV transmitida a través de la pared del mango de cuarzo que depende de la pureza del cristal, las superficies de la manga de acabado y espesor de la pared. A veces hay diferencia, por ejemplo, la longitud de onda de luz UV más usada es de 254 nm, mientras que las mangas de cuarzo con mayor transmitancia de radiación UV están limitadas a 172nm.

Otro parámetro importante para el proceso de oxidación es la ruta óptica en el reactor UV, que es la distancia que necesita la radiación UV para penetrar el efluente para reaccionar efectivamente y poder producir radicales OH^\bullet . La ley de Beer-Lambert, establece que la ruta óptica es la mayor atenuación de la radiación UV. Por otro lado, esta atenuación dependerá de las características del efluente a tratar, Rosenfeldt y col. (2006), señalaron que la eficiencia de cualquier oxidación basada en luz UV, depende de la geometría del reactor y de las características del efluente a tratar, en cualquier caso, no se recomienda una trayectoria óptica mayor a 1 cm. Ya que, sobre este valor, la intensidad de la luz disminuirá exponencialmente, esta atenuación puede incrementarse significativamente dependiendo las características del efluente (Rosenfeldt et al., 2006). Dentro de la efectividad del proceso de oxidación con respecto al efluente óptico, hace referencia a la producción de radicales OH^\bullet , o la presencia de cualquier químico que pueda eliminar radicales OH^\bullet . Algunos productos químicos disueltos pueden afectar significativamente la transmitancia del efluente; reduciendo la producción de radicales OH^\bullet , mientras que ciertos compuestos como la materia orgánica natural, ácidos orgánicos y algunos iones inorgánicos pueden reducir la eficiencia en la eliminación de contaminantes específicos (Gogate & Pandit, 2004).

5.4.1.2 Luz Solar

Los rayos UV de la luz solar natural, representan solo del 5% al 8% del espectro solar a nivel del mar y esto ocasiona una limitación, considerando el requisito de iluminación artificial de los catalizadores para lograr la degradación de material orgánico en tiempos que son prácticos para el proceso de tratamiento de agua. Esto restringe en gran medida, la aplicación de la tecnología en áreas donde existen suministros de electricidad disponibles. Cabe indicar que la intensidad del espectro solar depende de la longitud de onda, sin embargo, para caracterizar la irradiación solar o la potencia de entrada a un colector solar se emplean cifras que describen la potencia de irradiación dentro de un rango espectral definido, estas cifras se obtienen comúnmente de mediciones de banda ancha, a comparación de las mediciones de intensidad espectral. El primer tipo de medición se realiza con radiómetros de banda ancha y el segundo con espectrorradiómetros. La forma más apropiada para describir la entrada de energía solar al colector considera a la medición de irradiancia UV global en la misma orientación que los reactores fotocatalíticos solares (Satuf et al., 2007). Además, se ha estudiado, que el



inicio de la reacción fotocatalítica, no depende en gran medida de la intensidad de la luz, ya que unos pocos fotones son los adecuados para inducir una reacción superficial, sin embargo, para lograr una velocidad de reacción alta, se requiere una intensidad de luz comparativamente más alta para asegurar que el suministro de intensidad del fotón de luz, tenga un efecto significativo en la velocidad de reacción fotocatalítica y sea afectado por el tipo de fotocatalizadores usados (Chong et al., 2010).

Actualmente, la necesidad de catalizadores más estables y eficientes que puedan ser activados por la luz solar natural, es un desafío para la investigación. Para contribuir con mejoras significativas en la actividad catalítica usando luz visible, el control preciso de la estequiometría de los óxidos metálicos catalíticos y óxidos metálicos mixtos, la forma de las partículas y topología de los poros son factores críticos para el desarrollo de catalizadores.

5.4.2 El catalizador

5.4.2.1 Catalizadores, Calcogenuros

En los últimos años, el interés en la fotocatalisis, se ha centrado en el uso de materiales semiconductores, como fotocatalizadores para la eliminación de concentraciones ambientales de especies orgánicas e inorgánicas de sistemas de fase acuosa y gaseosa en tratamiento de agua, potable, industrial y de salud (Ibhadon & Fitzpatrick, 2013). Existen muchos materiales de soporte de semiconductores, que han sido investigados, ya que se llevan estudios con el fin de desarrollar nuevos materiales que se puedan utilizar también contemplando luz solar y acortando el tiempo de degradación. Generalmente, los soportes semiconductores se clasifican por su naturaleza química y pueden ser soportes orgánicos o inorgánicos. Desempeñan un papel importante en la movilización del catalizador activo, aumentan la superficie del material catalítico, disminuyen la sinterización y mejoran la hidrofobicidad, estabilidad química, hidrolítica y química del material catalítico.

Varios calcogenuros (óxidos y sulfuros) se encuentran dentro de los catalizadores más utilizados, tales como: TiO_2 , ZnO , CeO_2 , CdS , ZnS , etc. Como se observa en general, los mejores rendimientos fotocatalíticos con rendimientos cuánticos máximos son siempre obtenidos con titania. Además, la anatasa es la más forma alotrópica activa entre las varias disponibles, ya sea natural (rutilo y brookita) o artificial ($\text{TiO}_2 - \text{B}$, $\text{TiO}_2 - \text{H}$). La anatasa es termodinámicamente menos estable que el rutilo, pero su formación es cinéticamente mejor a menor temperatura ($<600^\circ \text{C}$). Esta temperatura podría explicar un área de superficie más alta, y una mayor densidad superficial de sitios activos para adsorción para la catálisis. Cuando un catalizador semiconductor (SC) del tipo calcogenuro (óxidos (TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2), o sulfuros (CdS , ZnS) se ilumina con fotones cuya energía es igual o mayor que su energía de brecha de banda EG ($h\nu \geq EG$), hay absorción de estos fotones y la creación en el grueso de pares de orificios de electrones, que se disocian en fotoelectrones libres en la banda de conducción y en la banda de valencia. Un fotocatalizador aprovecha la radiación UV de la luz solar o la luz artificial y utiliza la energía para romper diferentes sustancias incluyendo materiales orgánicos, ácidos orgánicos, estrógenos, pesticidas, tintes, petróleo crudo, microbios (incluidos los virus) y



organismos resistentes al cloro, moléculas inorgánicas tales como óxidos nitrosos (NO_x) y, en combinación con precipitación o filtración, también pueden eliminar metales como el mercurio (Blake, 1999; Paleologou et al., 2007).

Desde el descubrimiento de las partículas semiconductoras coloidales en la década de 1980, la creación de nanopartículas multicapa se ha convertido en un área de investigación significativa en química de materiales avanzados actualmente. En la década de 1990, los investigadores desarrollaron nanopartículas multicapa semiconductoras concéntricas con el término "núcleo-cáscara". Las partículas núcleo-cáscara, como el nombre implica consisten en un material interno (núcleo) y un material exterior (cáscara) (Ghosh & Paria, 2012). Algunos de los nanomateriales fotocatalíticos más utilizados incluyen Fe₃O₄, TiO₂, ZnO y nitruro de carbono gráfico (g-C₃N₄). Las características y propiedades de estos nanomateriales especialmente las nanopartículas de magnetita (Fe₃O₄) pueden ser más utilizadas para fotorreactores de tipo slurry, sin embargo, el óxido de zinc, también se considera en esta categoría como candidatos prometedoros como material de relleno en los reactores de membrana fotocatalítica (PMR) (Ghosh & Paria, 2012; Korina et al., 2018; Mohamed et al., 2017).

Dióxido de titanio

El dióxido de titanio (TiO₂) es el fotocatalizador más común e investigado para la degradación de contaminantes orgánicos de aguas residuales, es un candidato potencial para este tratamiento, debido a su alta foto estabilidad, baja toxicidad y bajo costo, combinado con su efecto biológico, inercia química, y resistencia a la corrosión química. Poco se ha ahondado con respecto a una investigación sobre el óxido de zinc, ZnO, que podría ser una alternativa viable para algunas aplicaciones, debido a sus características físico químicas y alta actividad fotocatalítica. Las características de interés de la titania, son tamaño de cristal, superficie específica, estructura de poros y alta capacidad de adsorción (Papamija, 2010; Yu et al., 2003).

Con respecto a los óxidos semiconductores como el TiO₂, las reacciones fotocatalíticas se inician mediante la absorción de la iluminación con energía igual o mayor que el intervalo de banda del semiconductor. Esto produce pares de electrones (e⁻/h⁺).



Donde cb, es la banda de conducción y vb es la banda de valencia. Por lo tanto, como resultado de la irradiación, la partícula de TiO₂ puede comportarse como donante de electrones o aceptor de moléculas en el contacto con el semiconductor (Ibhadon & Fitzpatrick, 2013). La eficiencia de la fotocatalisis se puede reducir por la recombinación de agujero de electrones, lo que corresponde a la degradación de la energía fotoeléctrica en calor.

El dióxido de titanio, tiene una alta capacidad para oxidar sustratos orgánicos e inorgánicos en el aire y agua por medio de procesos de óxido reducción, en este contexto no solo ha surgido como uno de los materiales más interesantes, tanto en catálisis



homogénea, como heterogénea, sino también ha tenido éxito en procesos químicos, físicos a nivel científico en la exploración de propiedades semiconductoras y catalíticas distintivas (Ibhadon & Fitzpatrick, 2013). La eficiencia del dióxido de titanio está influenciada por su estructura cristalina, tamaño de partícula, superficie específica y porosidad. Los polvos ultrafinos del dióxido de titanio, muestran una buena actividad catalítica. Sin embargo, la aglomeración puede dar lugar a la producción de partículas más grandes y resultando en reducción o pérdida completa de la eficiencia catalítica (Valverde et al., 2003).

Anatasa TiO_2 , la forma más estable de TiO_2 , al convertirse en rutilo calentando a temperaturas superiores a los $700^\circ C$. En aplicaciones fotocatalíticas, la investigación ha demostrado que la anatasa es más eficiente que el rutilo debido a su estructura más abierta en comparación con este. Degussa P-25 es la forma disponible comercialmente de TiO_2 y consiste en dos formas de aproximadamente 25% de rutilo y 75% anatasa, y se ha utilizado en muchos estudios de degradación fotocatalítica debido a su efecto químico, estabilidad, disponibilidad inmediata, reproducibilidad y actividad como catalizador para los procesos de oxidación. La forma anatasa de TiO_2 requiere fotones que tengan energías superiores a $3,2 eV$ ($\lambda = 380 nm$) para excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Por lo tanto, una anatasa con una brecha de banda de $3.2 eV$ es un ideal fotocatalizador para uso en soluciones acuosas, es decir longitudes de onda menores a $387 nm$ (Ibhadon & Fitzpatrick, 2013).

Dentro de las ventajas del uso de titania, se consideran:

- Estabilidad química del TiO_2 en medio acuoso y en amplio rango de pH ($0 \leq pH \leq 14$)
- Bajo costo de la titania.
- Productos químicos económicos en su uso.
- No se requieren aditivos, solo el aire.
- Gran capacidad de deposición para la recuperación de metales nobles.
- Ausencia de inhibición o baja inhibición por los iones presentes en el agua.
- Mineralización total lograda por muchos contaminantes orgánicos.
- Eficiencia de foto catálisis con compuestos halogenados a veces tóxicos para las bacterias en tratamientos biológicos de agua.
- Posible combinación con otros métodos de descontaminación, considerando métodos biológicos.
- No es tóxico.
- Disponibilidad comercial.

El TiO_2 para POA presenta principalmente tres desventajas:

- 1) Debido a su pequeño tamaño de partícula puede ser problemático en aplicaciones industriales, ya que es difícil recuperar el fotocatalizador después del tratamiento (Chen et al., 2017).
- 2) El tratamiento se vuelve costoso debido a que se necesita radiación UV
- 3) La producción de recombinación.



Debido a esto los estudios se enfocan estas cuestiones:

- a) La recuperación del catalizador
- b) La actividad en radiación en el espectro visible
- c) Evitar la recombinación.

Para evitar el primer problema y que las nanopartículas libres en el agua, las nanopartículas de TiO_2 generalmente se inmovilizan en un sustrato o integrado en películas delgadas y otros materiales. Para la activación de TiO_2 , UV (Sunada et al., 2003). Con el inconveniente que pierden área superficial. Mientras que para aprovechar mejor la radiación UV para la activación de TiO_2 , puede incluirse un segundo semiconductor, ya sea colorante, nitrógeno o azufre. Por ejemplo; el TiO_2 con nitrógeno, ha demostrado actividades fotocatalíticas superiores en comparación con las nanopartículas de TiO_2 no modificadas, comúnmente utilizadas tanto en la degradación de compuestos químicos como en las reacciones bactericidas (Daneshvar et al., 2007).

Para subsanar los tres problemas se han tratado a la vez se ha estudiado la incorporación de otra fase catalítica siendo la más estudiada el hierro.

Dióxido de Titanio y Hierro

El uso frecuente de Fe^{3+} como dopante resulta de la aparición de un nuevo nivel de energía $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ localizado debajo de la banda de conducción de TiO_2 y el nivel de energía $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{4+}$ situado por encima de la banda de valencia de TiO_2 ; ver figura 10(b). La aparición de estos nuevos niveles de energía reduce la brecha de banda de energía del TiO_2 al desplazar su banda de absorción hacia la luz visible. Además, el dopante Fe^{3+} se puede considerar como una trampa para electrones y huecos fotoinducidos, lo que lleva a la prolongación de su vida útil y, como consecuencia, a un aumento del rendimiento fotocatalítico. Sin embargo, el contenido de Fe en TiO_2 debe seleccionarse cuidadosamente ya que su cantidad puede influir fuertemente en el desplazamiento del borde de absorción de TiO_2 y la tasa de recombinación de electrones. Una cantidad demasiado baja de Fe puede tener un efecto insignificante, mientras que una cantidad demasiado alta de Fe puede disminuir la actividad fotocatalítica. En el primer paso, se observa una excitación de TiO_2 por la luz, que conduce a la generación de electrones (e^-) y agujeros (h^+). Si la cantidad de iones Fe^{3+} presentes en TiO_2 es baja, pueden desempeñar el papel de trampas de electrones y agujeros, lo que da como resultado la formación de iones Fe^{2+} y Fe^{4+} . Sin embargo, estos estados de oxidación muestran una menor estabilidad en comparación con Fe^{3+} debido a la configuración 5d estable a medio llenar. Por lo tanto, las cargas atrapadas (e^-) y (h^+) pueden liberarse fácilmente, lo que provoca la aparición de iones Fe^{3+} más estables. Esto puede ocurrir ya sea por la reacción de Fe^{2+} con oxígeno, que conduce a Fe^{3+} y O_2 , o por la reacción de Fe^{4+} con iones OH, lo que conduce nuevamente a la formación de Fe^{3+} y $\bullet\text{OH}$. Sin embargo, para una gran cantidad de hierro, los iones Fe^{3+} reaccionarán con los electrones (e^-) dando Fe^{2+} , mientras que los iones Fe^{2+} con orificios (h^+) llevarán a la formación de iones Fe^{3+} . En el



último caso, Fe actúa como centros de recombinación para los portadores de carga y reduce la actividad fotocatalítica de TiO_2 (Busiakiewicz et al., 2017).

Las investigaciones han comprobado que la incorporación de hierro cambia el desempeño del catalizador de titania; por ejemplo, un estudio encontró que una combinación de anatasa con 28.76% en peso de fase de rutilo calcinado a $550\text{ }^\circ\text{C}$ tuvo la mayor eficiencia en la degradación del colorante naranja de metilo en comparación con el catalizador preparado con hierro (Wang et al., 2012). Sin embargo, otras investigaciones han demostrado que se incorpora poca cantidad de hierro se puede evitar este inconveniente. Por ejemplo, en otra investigación se mejoró la degradación fotocatalítica del ácido maléico usando TiO_2 P25 de Degussa con las concentraciones óptimas de Fe como dopante en el rango entre 0,15 y 0,5% p/p (Araña et al., 2002). En otro estudio con un catalizador de TiO_2 (Degussa P25) previamente modificado por adsorción de Fe (III), se encontró mejores rendimientos de mineralización de ácido maléico en comparación al uso del catalizador original. Otro estudio demostró que el catalizador Fe- TiO_2 resultante es solo más activo que el TiO_2 en polvo al degradar fenol bajo UV cuando los cluster son de tamaño pequeño (similar a Fe^{3+}) y de concentración muy baja de Fe (menos de 0,3 a 1 %). El catalizador de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ fue probado para eliminar rodamina B bajo irradiación con luz visible; los híbridos $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mostraron un rendimiento fotocatalítico superior a las nanopartículas de TiO_2 y Fe_2O_3 puro. Sin embargo, siguen presentando el inconveniente de su dificultad de recuperación. Al respecto se han propuesto algunos catalizadores soportados para mejorar la recuperación (Cheng et al., 2017). Por ejemplo, una investigación demostró que en comparación con los MOF individuales y N- TiO_2 nanodimensionado, el material NT / MIL-100 (Fe) exhibió las ventajas de la degradación profunda de colorantes y fácil separación del catalizador (Huang et al., 2017). Otro estudio encontró que la actividad fotocatalítica para degradar azul de metileno, bajo iluminación con luz visible, fue más efectiva con el catalizador de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en vidrio en comparación de los catalizadores de TiO_2 y Fe_2O_3 individualmente (Nasirian et al., 2017). En otro estudio, se preparó películas de $\text{FeOx-TiO}_2\text{-PE}$ para ser probadas en la degradación de Indol bajo radiación solar exitosamente (Rtimi et al., 2016). En otro estudio, se preparó una capa mesoporosa anatasa TiO_2 dopada con Fe depositada sobre las micropérlas de vidrio huecas y se la testó en la región visible, para eliminar naranja de metilo con resultados positivos (Cui et al., 2009). En otro estudio, se obtuvieron películas delgadas de titania dopada con Fe depositadas sobre sustratos de acero inoxidable mediante un método LPD. La actividad fotocatalítica fue testeada con UV para la degradación dimethyl phthalate (Bao-Ling et al., 2008). En otro estudio, fotocatalizadores de película de poliimida con patrón de TiO_2 activadas hitocatalíticamente se fabricaron usando patrón de transferencia térmica; estas se usaron con éxito para degradar amoxicilina, atrazina y 4-clorofenol (Ramasundaram et al., 2017). En otro estudio, nanocompuestos $\text{TiO}_2\text{NS @ MIL-100 (Fe)}$ tipo sándwich jerárquico se prepararon con éxito para la fotodegradación de azul de metileno bajo luz visible (Liu et al., 2017). Una propuesta novedosa y económica encontrada en la literatura fue la de obtención de pérlas de arcilla de fácil disponibilidad y de bajo precio para obtener TiO_2 y Fe. La arena de fundición residual y la ceniza se utilizaron como fuente



alternativa de hierro junto con TiO_2 ya sea en forma suspendida o soportada; con estos catalizadores se produjo efectivamente la mineralización de *pentoxifylline* (Bansal & Verma, 2017).

5.4.2.2 Arcilla como soporte en Procesos de Oxidación Avanzada

Los minerales arcillosos son bien conocidos y familiares para la humanidad. Desde los días de la civilización ya que eran la materia prima de materiales utilizados para hacer porcelana. Por ello ha ganado un renovado interés por parte de la ciencia y la academia, así como a la industria por sus propiedades, especialmente por su capacidad de adsorber no solo productos inorgánicos sino también orgánicos, que proporcionan nuevos materiales híbridos de carácter orgánico funcional. Por lo tanto, las investigaciones sobre su estructura fundamental y a nivel molecular, así como sus distintas propiedades pueden revelar su gran potencial en el desarrollo de nuevos dispositivos y sistemas compuestos orgánicos e inorgánicos funcionalizados (Shichi & Takagi, 2000).

Los minerales arcillosos poseen una estructura en capas y se encuentran generalmente suspendidos en soluciones acuosas como partículas finas que tienen un diámetro medio de $2\mu\text{m}$. En general, disponen de potencial para intercambio iónico, pudiendo de esta manera acomodar moléculas orgánicas extrañas ya sean iónicas y no iónicas. Por ejemplo, la montmorillonita, es un mineral de arcilla representativo, está compuesto de unidades formadas por dos láminas tetraédricas de sílice y una alúmina octaédrica (Theng, 1974).

Los minerales arcillosos se clasifican no solo por sus diferencias en sus estructuras sino por los tipos de minerales sustituidos, cantidades y tipos de iones intercambiables dentro de las capas intermedias y las impurezas presentes. Las propiedades de intercalación de minerales arcillosos como materiales huéspedes pueden, construir superficies de capa de minerales arcillosos orgánicamente modificados. Con respecto a la capacidad de intercambio iónico, las arcillas como la esméctica y la vermiculita que tienen pequeñas cantidades de cargas de aniones en sus capas, actúan como buenos receptores y tienen un buen mecanismo ya que se producen hinchamiento. Por otra parte, la mica y el caolín, con sus grandes cargas iónicas, no se hinchan por ello son incapaces de cambiar iones (Shichi & Takagi, 2000).

El número de iones intercambiables dentro de los minerales arcillosos, determina la cantidad de iones orgánicos invitados que pueden ser intercalados entre las capas de arcilla. Por ejemplo, la montmorillonita es capaz de adsorber cationes invitados de acuerdo con la magnitud de capacidad de intercambio catiónico (CEC), que se expresa como miliequivalentes de los sitios aniónicos por unidad de gramo de arcilla. Las eficiencias de las intercalaciones dependen del tipo de arcilla y de las moléculas huésped.

La adsorción en arcillas se logra mediante la adición de sustratos iónicos equimolares en soluciones acuosas de arcilla coloidal, aplicando sonicación con un mezclador ultra sonido, el mismo que a veces puede dar lugar a precipitaciones. En la mayoría de los casos la arcilla intercalada en coloides se puede dispersar homogéneamente en hidrófobos solventes como benceno, cloroformo y diclorometano.



Las arcillas poseen ciertas propiedades que las convierten en la mejor opción como adsorbentes o catalizadores, dentro de estas se encuentran: bajo costo, estabilidad mecánica y química, disponibilidad, asequibilidad, capacidad de intercambio iónico, así como al ser un material ambientalmente amigable.

Las arcillas se han utilizado como adsorbentes y soportes naturales rentables. Para catálisis en el tratamiento de aguas residuales (Jing et al., 2017).

En general, las moléculas orgánicas interactúan con las superficies de arcilla a través de:

1. Interacción electrostática de especies orgánicas iónicas con superficies arcillosas cargadas.
2. Complejación de especies orgánicas con superficies arcillosas.
3. Coordinación de especies no iónicas como alcoholes, cetonas, piridinas con iones metálicos intercambiables en superficies arcillosas

Las arcillas pila, representan una clase de sólidos microporosos, los cuales han encontrado una amplia gama de aplicaciones potenciales en procesos catalíticos de adsorción y separación (Figueras, 1988).

Las arcillas pila, son catalizadores sólidos de bajo costo con propiedades y estructuras particulares. Formadas por intercalación de policationes metálicos en minerales de arcilla hinchables. En calentamiento a altas temperaturas, los policationes intercalados se convierten en grupos de óxidos metálicos correspondientes a través de deshidratación y deshidroxilación. Estos óxidos actúan como pilares, creando capas intermedias de meso y microporos (Mishra & Parida, 1997).

La preparación de arcillas pila, implica la introducción de clusters voluminosos, ya sean estos orgánicos o inorgánicos, agrupados en la región de capas intermedias de las arcillas. Posterior al calentamiento, las especies intercaladas se convierten a una temperatura elevada en clúster de óxido metálico, los cuales son lo suficientemente rígido, no solo para evitar el colapso de los espacios entre capas, sino también para generar microporos más grandes que los de las zeolitas convencionales (Valverde et al., 2003).

5.4.2.3 Cantidad de Catalizador

Como se ha mencionado anteriormente, el TiO_2 se utiliza frecuentemente en suspensión, en la mayoría de estudios, se ha determinado que la velocidad de reacción y la eficiencia de la eliminación llevan una dependencia lineal, al estar ligadas de manera proporcional a la cantidad de catalizador usado, es decir al incremento asociado a la concentración del catalizador hacia un valor límite, donde la velocidad se vuelve independiente de la concentración de TiO_2 . Este límite depende de la geometría y de las condiciones de trabajo del fotorreactor, esta dependencia continúa hasta un valor límite a una concentración elevada de TiO_2 y es para una cantidad definida de TiO_2 en la que todas las partículas, es decir toda la superficie expuesta está totalmente iluminada, Cuando la concentración de catalizador es muy alta, después de desplazarse una cierta distancia en un camino óptimo, la turbidez impide una mayor penetración de luz en el reactor. En cualquier aplicación, se debe encontrar esta masa de catalizador óptimo para evitar el



exceso de catalizador y asegurar la absorción total de fotones eficientes iluminada (Malato et al., 2009a, 2016). Grandes cantidades de catalizador son contraproducentes, pues se genera un efecto de detección de partículas en exceso, que enmascara una parte de la superficie fotosensible. Para aplicaciones, esta masa óptima de catalizador debe elegirse para evitar excesos de catalizador y asegurar una absorción total de fotones eficientes.

Existen varios estudios sobre la influencia de la concentración del catalizador en la eficiencia del proceso. En el caso de los fotorreactores solares donde la longitud de alcance de la luz es de varios centímetros, la concentración apropiada de catalizador es de varios cientos de miligramos por litro. Si la reacción se produce en fotorreactores estáticos, en suspensión o en flujo dinámico, las velocidades iniciales de la reacción están relacionadas de manera proporcional con la masa del catalizador (m). Esto indica que un verdadero régimen de catálisis heterogénea (Malato et al., 2009a).

5.4.2.4 Morfología del Catalizador

La actividad fotocatalítica depende en gran medida, de la forma y el tamaño del fotocatalizador. Ya que la forma afecta el área superficial, así como la relación de área superficial a la relación de volumen, esto afecta la velocidad de reacción al minimizar o maximizar el área de contacto entre los reactantes y el fotocatalizador. En general, a menor tamaño de partícula, mayor es el área superficial, y, por lo tanto mayor concentración de sitios activos por metro cuadrado (Ibhadon & Fitzpatrick, 2013). Los fotocatalizadores, con diferentes morfologías generalmente no muestran el mismo comportamiento fotocatalítico, debido a la cantidad de sitios activos distintos y, a la capacidad de adsorción-desorción asociada al reactivo (Kou et al., 2017). También se debe considerar, que la dimensionalidad de los nanomateriales, desempeña un papel importante en la velocidad de reacción general (Ahmed & Haider, 2018).

5.4.3 Temperatura

Se ha encontrado que la velocidad de la reacción fotocatalítica depende en gran medida de la temperatura (Ahmed & Haider, 2018). Debido a la activación fotónica, los sistemas fotocatalíticos no requieren calentamiento y funcionan a temperatura ambiente. La verdadera energía de activación (E_t), es nula. Mientras que la energía de activación aparente (E_a) es a menudo muy pequeña. En el rango de temperatura media entre 20 y 80 grados Celsius. A muy bajas temperaturas ($-40^{\circ}\text{C} \leq \theta^{\circ}\text{C} \leq 0^{\circ}\text{C}$), la actividad disminuye y la energía de activación aparente aumenta (Herrmann, 1999; Malato et al., 2009b). Es decir, a temperaturas bajas -40 grados Celsius a 0 grados Celsius. La actividad disminuye y la energía de activación aparente, aumenta. El paso de limitación de velocidad se convierte en desorción del producto final y E_a tiende al calor de adsorción del producto. Por otra parte, cuando la temperatura aumenta sobre 80 grados Celsius y tiende al punto de ebullición del agua, la adsorción exotérmica del reactivo se desfavorece y tiende a convertirse en un paso limitante de la velocidad. Como resultado de esto la actividad

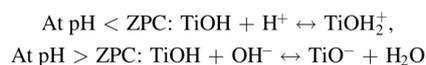


disminuye y se favorece la recombinación de los portadores de carga, es decir la energía de activación aparente se vuelve negativa (Malato et al., 2016). Como consecuencia, la temperatura óptima está comprendida entre 20 y 80 grados Celsius esto explica el por qué los dispositivos solares que usan concentradores de luz requieren enfriadores. Esta ausencia de calentamiento es atractiva para las reacciones fotocatalíticas realizadas en solución acuosa. No existe necesidad de desperdiciar energía en procesos de calentamiento, considerando que el agua tiene alta capacidad calorífica. Esta es una razón del porqué la fotocatalisis es más económica que la incineración (Chong et al., 2010; Malato et al., 2009a, 2016). Es importante considerar que la solubilidad del oxígeno disminuye con el aumento de temperatura, afectando a la cinética.

5.4.4 pH y Zero Point Charge

A menudo, el pH de las aguas residuales puede ser muy ácido o básico. En este caso, se debe tener en cuenta el efecto del pH sobre la eficiencia fotocatalítica ya que el proceso podría mejorarse variando el pH mediante métodos simples/económicos como por ejemplo el mezclar diferentes corrientes (Malato et al., 2009a, p. 22). El pH es uno de los parámetros operativos más importantes que afecta el tamaño de los agregados del catalizador, la carga de las partículas del catalizador y la posición de las bandas de conducción y valencia. El pH de la solución acuosa afecta significativamente al TiO_2 , incluyendo la carga de las partículas, el tamaño de los agregados que forma y las posiciones de las bandas de conductancia, así como de valencia, Por lo tanto, es llamativo el hecho de que la tasa de mineralización fotocatalítica no. En experimentaciones con soluciones sintéticas como p-toluideno, anilina y 2, 4-xileno, se encontró que el dióxido de titanio es más efectivo en medio ácido y ligeramente alcalino. No obstante, en el caso de la purificación de aguas subterráneas a un pH de 3.5 ha sido sugerido como óptimo para la degradación de fenol (Kabra et al., 2004).

El Zero Point Charge, ZPC o valor de carga cero, es el valor en que la superficie del catalizador, dióxido de titanio, no tiene carga y, por lo tanto, la atracción electrostática entre las partículas del fotocatalizador y los contaminantes del agua es mínima. Si el pH de la solución está por debajo del valor de ZPC, la superficie del catalizador, titania, se carga positivamente y ejerce una fuerza electrostática hacia los compuestos cargados negativamente. Por otro lado, si el pH está sobre el valor de ZPC, la superficie de catalizador se carga negativamente y repele los compuestos aniónicos en el agua (Chong et al., 2010; Gad-Allah et al., 2009; Malato et al., 2016).



El pH también afecta el tamaño medio de partícula de catalizador, titania, agregados. Se ha observado que a un valor de pH cercano al valor de ZPC, las partículas crecen, debido a la carga superficial cero, la cual, inhibe el rechazo interactivo necesario para separar las partículas (Malato et al., 2009a). Este efecto es relacionado con la capacidad de la suspensión para transmitir o absorber luz. Además, los clusters más grandes sedimentan más rápidamente que las partículas pequeñas por lo que la agitación necesaria para mantener una buena uniformidad del catalizador debe ser más vigorosa. Por lo tanto, se



debe evitar un pH cercano a ZPC para no promover la agregación de partículas de TiO_2 , es necesario señalar que el pH puede descender debido a ácidos carboxílicos (productos de degradación de moléculas más grandes antes de la mineralización) y la liberación de ácidos inorgánicos (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , etc) que se producen a partir de contaminantes que contienen cloro, azufre, etc. (Malato et al., 2009a).

En muchos casos, una característica importante de la fotocatalisis es que no se considera cuando se va a utilizar para la remoción de contaminantes del agua, es decir que durante la reacción se producen gran cantidad de productos intermedios, que podrían comportarse de manera diferente dependiendo del pH de la solución. Por ejemplo, el usar exclusivamente la velocidad de descomposición del sustrato original podría producir un pH erróneo como el mejor para la degradación.

5.4.5. Concentración de Contaminantes

Se ha observado que, el cambio en la concentración de contaminantes da como resultado diferentes tipos de irradiación necesarios para completar la desinfección o la mineralización. La presencia de una cantidad excesiva de contaminantes reduce la eficiencia general del proceso ya que este podría saturar la superficie de catalizador (Chong et al., 2010). En otras palabras, los sustratos orgánicos son absorbidos en la superficie del fotocatalizador, dejando un número de sitios activos en la superficie del catalizador disponibles para que los fotones sean adsorbidos; si la cantidad de materia orgánica es excesiva, una cantidad significativa es absorbida por los contaminantes orgánicos dejando poco lugar para el fotocatalizador; entonces, la formación de radicales hidroxilos, se ve obstaculizada dando como resultado, menos porcentaje de degradación.

Algunos sustratos orgánicos como el ácido oxálico, se transforman directamente en dióxido de carbono y agua sin la formación de compuestos intermedios, debe considerarse que el aumento en la concentración de contaminantes, puede actuar como una superficie de bloqueo entre los fotones incidentes y el catalizador. Por lo tanto, la dependencia de la velocidad de reacción de la concentración de contaminantes depende fuertemente del tipo de contaminantes orgánicos (Shaban et al., 2018).

5.4.6. Tiempo de Reacción

Es de primordial cuidado en el diseño de un reactor fotocatalítico, el tiempo de reacción, pues este debe controlarse para evitar el costo excesivo asociado con ciclos de reacción prolongados. La eficiencia de remoción se ve fuertemente afectada por el tiempo de contacto de los reactivos así como el tiempo de irradiación del semiconductor, por ello se determinó que la tasa de adsorción es directamente proporcional al tiempo de contacto (Jie Li et al., 2012; Shen et al., 2009).

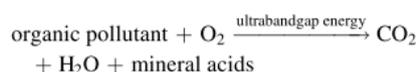
5.4.7 Oxígeno Disuelto

El oxígeno disuelto, es uno de los parámetros clave en la fotocatalisis, ya que contribuye a la estabilización de los radicales intermedios, las reacciones fotocatalíticas directas y la



mineralización. También asegura la presencia de suficientes captadores de electrones para la prevención de la recombinación de portadores de carga, al atrapar los electrones fotogenerados. Además, el oxígeno disuelto proporciona una fuerza de flotación adecuada en los reactores fotocatalíticos para la suspensión completa de partículas de catalizador (Chong et al., 2010).

La reacción general que implica fotomineralización de contaminantes orgánicos puede resumirse mediante la siguiente ecuación:



Por lo tanto, no habrá fotomineralización a menos que exista oxígeno presente (Malato et al., 2016).

5.4.7 Oxidantes Químicos

El suministro de oxígeno para la reacción puede muchas veces no ser adecuado, debido al consumo de oxígeno o a la lenta transferencia de masa del mismo, tales problemas causados por la falta de oxígeno pueden prevenirse mediante la adición de oxidantes como el peróxido de hidrógeno. En contraste, el oxidante debería disociarse eventualmente en compuestos inofensivos (Malato et al., 2009b; Reza et al., 2017).

Las oxidaciones en la fase gas o la fase orgánica líquida pura utilizan oxígeno del aire como agente oxidante se refieren principalmente a la oxidación suave de alcanos, alquenos, alcoholes y compuestos aromáticos en moléculas que contienen carbonilo. Los oxidantes químicos, como el peróxido de hidrógeno, peroxodisulfato, el clorato y el bromato pueden prevenir la recombinación de *holes* de electrones, agregando aceptores de electrones a la reacción. Esto se debe a que la adición de oxidantes aumenta el número de electrones atrapados. Por otro lado, los oxidantes generan más radicales OH• y otras especies oxidantes. Además, la velocidad de oxidación de los compuestos intermedios, también se incrementa mediante la adición de estos compuestos.

5.4.8 Fotosensibilizadores

Esto es importante considerando las aguas residuales industriales de carácter textil, pues contienen una gran cantidad de tintes. Además, existen estudios, en los que se destaca que los nanotubos de grafeno y carbono, se comportan como fotosensibilizadores bajo la luz visible (Trapalis et al., 2016). Los tintes con capacidad REDOX y sensibilidad a la luz visible se pueden usar con dióxido de titanio para la conversión de energía de la luz visible, estos colorantes, al excitarse, pueden inyectar electrones a la banda de conducción de los semiconductores para iniciar las reacciones catalíticas bajo iluminación de luz visible. En estos sistemas, el tinte, en lugar del fotocatalizador, absorbe la luz y se excita (Dong et al., 2015; Malato et al., 2009b). La fotocatalisis sensibilizada, causa la rápida destrucción de la estructura del cromóforo en especies orgánicas más pequeñas, lo que lleva a la mineralización final del colorante (Malato et al., 2009b).



5.5. Eficiencia del Tratamiento

La eficiencia del tratamiento, se calcula en porcentaje de eficiencia de eliminación, considerando el % de eficiencia y el valor de q , que corresponde a la concentración de equilibrio adsorbido ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) el cual es calculado en la siguiente ecuación, donde; C_o y C_t son las concentraciones iniciales y finales (concentración residual) en solución acuosa. V es el volumen de solución en litros y M es la masa adsorbente en gramos (S. Singh et al., 2013).

$$\text{Eficiencia de Remoción (\%)} = \frac{(C_o - C_t)}{C_o} * 100$$

$$q = (C_o - C_t) * \frac{V}{m}$$

5.6 Reactor Fotocatalítico

Un reactor fotocatalítico para el tratamiento de agua o aguas residuales puede ser de simple diseño, a nivel general, consiste de perlas de vidrio recubiertas con titania, una lámpara UV en el centro, sin embargo, para aumentar el área superficial de la superficie irradiada y mejorar la eficiencia, los reactores se han modificado de muchas formas en los últimos años (Bansal & Verma, 2017; Gong et al., 2015).

Dentro de los parámetros de diseño del reactor convencional, el desafío principal en el diseño de un reactor fotocatalítico es, la iluminación eficiente del catalizador, para una alta actividad del reactor, se debe iluminar un área extensa, teniendo en cuenta que en sistemas de lecho fijo, un factor importante es el grosor de la capa de catalizador, el mismo que debe ser lo suficientemente pequeño para permitir que la luz alcance todo el catalizador, es decir que el área irradiada total del semiconductor juega un papel crucial en la eficiencia del reactor fotocatalítico (Ibhadon & Fitzpatrick, 2013).

Con respecto a las configuraciones de diseño de los reactores fotocatalíticos se pueden considerar (Chong et al., 2010):

1. Reactores fotocatalíticos tipo slurry (ver ilustración 10)
2. Reactores de lecho fijo (ver ilustración 11)

Los reactores fotocatalítico tipo slurry, utilizan partículas en suspensión del fotocatalizador, el cual proporciona un área de contacto más alta, entre el fotocatalizador y la solución contaminada (Abramović et al., 2013).

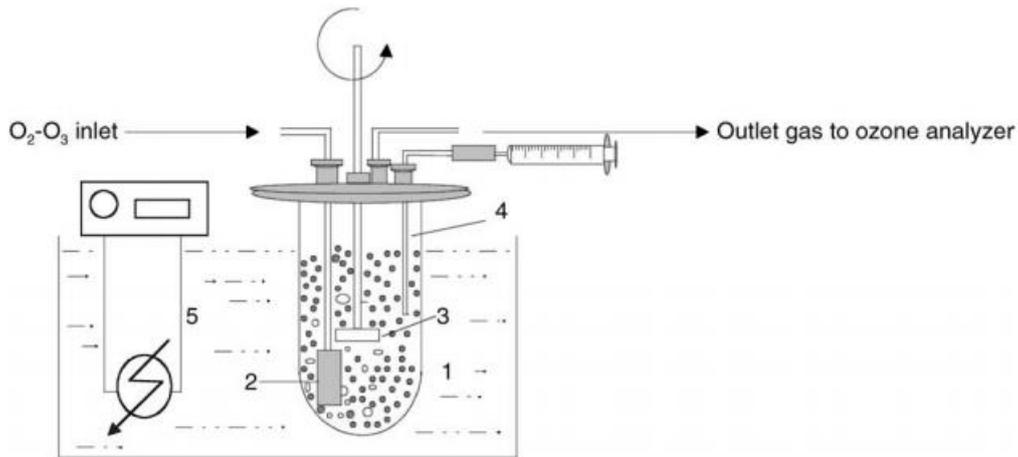


Ilustración 10 Esquema general de un reactor slurry

Fuente: (Beltrán et al., 2002)

Los Photocatalytic Membrane Reactors (PMR), son reactores híbridos de lecho fijo que combinan la separación de membranas a través de la fotocatalisis heterogénea y tienen un gran potencial para el tratamiento sostenible de aguas y aguas residuales (Raffaele Molinari et al., 2017).

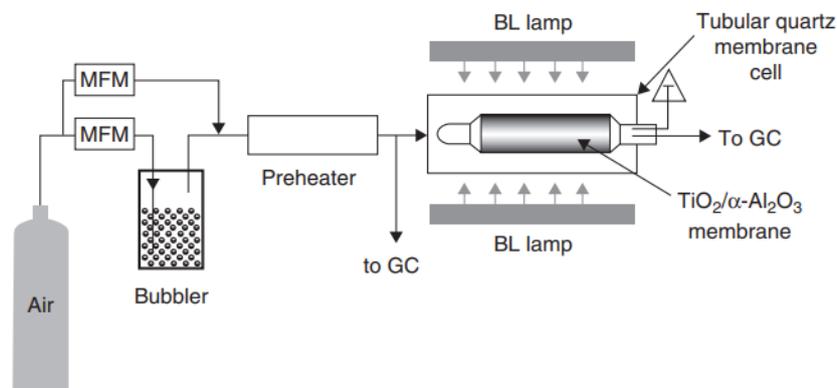


Ilustración 11 Esquema General de un Reactor PMR

Fuente: (R. Molinari et al., 2013)

La principal diferencia de las configuraciones de los reactores tipo slurry y lecho fijo es que la primera requiere una unidad adicional de separación y lavado para la recuperación del fotocatalizador, mientras que la segunda permite una operación continua. Además, los reactores de lecho fijo suelen ser de tipo continuo y el tipo slurry es de tipo batch, es decir discontinuo en la mayoría de configuraciones (Rezaei et al., 2014).

Otro desafío en el diseño de un reactor fotocatalítico eficiente es la elección del material fotocatalítico, ya que esto depende principalmente de la configuración del reactor fotocatalítico y de su material de construcción (Ahmed & Haider, 2018).



5.7 Aspectos Energéticos de la Actividad Catalítica

Si una molécula va a entrar en un estado reactivo, debe experimentar una adsorción activada en la superficie del catalizador. Por lo tanto, el catalizador debe quimisorber al menos uno de los elementos de la reacción, la fuerza de adsorción de las moléculas es decisiva para una catálisis efectiva: ni la unión demasiado fuerte, ni demasiado débil de los reactivos puede inducir la reactividad requerida, cierta resistencia de unión media es óptima. Por ello, la quimisorción y los aspectos energéticos asociados juegan un papel importante, en la comprensión de la catálisis heterogénea, los centros activos en la superficie del catalizador son probablemente el resultado de valencias libres o defectos de electrones, que debilitan los enlaces en las moléculas adsorbidas hasta tal punto que puede producirse fácilmente una reacción.

Algunas veces el producto o estado de transición que se está formando puede estar tan fuertemente vinculado en la superficie que dificulta su desorción, en este caso el catalizador es envenenado por el producto y se vuelve inactivo.

Modelado Cinético y Tasas de Decoloración

Considerando el proceso de fotocatalisis heterogénea para la eliminación de color del baño de tinte, se investigó la cinética de decoloración y sus tasas respectivas, otros trabajos indican que la degradación del tinte fotocatalítico en sistemas líquidos puede describirse por una cinética de primer orden, sin embargo, un modelo simple de primer orden no es adecuado para todo tipo de irradiación. Lo que sugeriría un modelo de dos reacciones en serie de primer orden (Lachheb et al., 2002; Vinodgopal et al., 1996).



5.8 Reciclabilidad

Para implementar la fotocatalisis heterogénea en aplicaciones prácticas de tratamiento de agua potable y aguas residuales, el costo total del proceso debe ser minimizado. Una de las formas de disminuir el costo, es mejorar la reciclabilidad del catalizador.

Teniendo en cuenta, que las corrientes de agua pierden parte del fotocatalizador después de cada ciclo, como resultado se han hecho esfuerzos para mejorar la reciclabilidad, enfocándose en lo siguiente:

- Inmovilización del fotocatalizador.
- Hacer PMR más eficientes.
- Uso de fotocatalizadores magnéticos (Zhao et al., 2017).



5.9 Análisis del Ciclo de Vida (LCA)

Para implementar procesos fotocatalíticos a gran escala, es necesaria un análisis del ciclo de vida (LCA), Esta es una de las herramientas más útiles para la evaluación de impactos ambientales de un proceso, así como su factibilidad y los costos involucrados (Chong et al., 2010; Gad-Allah et al., 2009). Matthews, estudió la reciclabilidad del dióxido de titanio utilizando el fotocatalizador varias veces, y encontró casi la misma eficiencia de eliminación después de 20 veces, en contraste, la eficiencia del proceso catalítico depende significativamente de la calidad de agua de alimentación y también de los tratamientos de limpieza preliminares (Matthews, 1987). En otro estudio se realizó un LCA para varios POA, incluida la fotocatálisis heterogénea para el tratamiento de aguas residuales de blanqueo, en este se informó que el impacto ambiental es causado principalmente por la cantidad de electricidad consumida, ya que apenas se ve afectada por la producción de fotocatalizadores. Esta es una de las razones por las que se ha dedicado tanta investigación a la fotocatálisis solar en la última década (Muñoz et al., 2006).

5.10 Remoción de colorantes a través de fotocatálisis

En la tabla 15 se presenta la revisión documental de múltiples investigaciones relacionadas a la eliminación de colorantes textiles encontrándose que en todas las experimentaciones se dio el uso de reactores batch, de características muy similares, contemplando el material principal el vidrio (Pyrex), de igual forma todos incorporaron agitadores magnéticos para facilitar el proceso de catálisis. En todos los experimentos se utilizó dióxido de titanio como catalizador, en el 52.17% de los estudios se utilizaron mezclas de dióxido de titanio, es decir composites de TiO_2 con distintos compuestos como grafeno, oro, óxido de zinc, en forma de nanotubos de TiO_2 entre otros. La mayor eficiencia de remoción fue de un estudio referido al contaminante fue del Azul de Metileno, al eliminarse el 99.6% de este utilizando un catalizador mixto de óxido de grafeno, óxido de zinc y dióxido de titanio, en un tiempo de 120 minutos utilizando luz UV artificial y luz solar simulada de 254nm y 6.5 mW/cm^2 (Nguyen et al., 2020). Un dato importante de esta experimentación fue la reutilización del catalizador para la degradación del tinte bajo irradiación UV, ya que a partir de cinco ciclos consecutivos la degradación se mantuvo por 92%, por cada ciclo se lavó con agua y etanol, seguido de un secado a los 70 grados Celsius, en un horno de vacío. Las eficiencias de degradación siguieron como segundo, tercero, cuarto y quinto ciclo de la manera siguiente: 97.2, 96.1, 94.3 y 92.7% respectivamente, luego de 180 minutos. Probablemente la caída de eficiencia de degradación pudo ser por la adsorción de subproductos de la superficie, sin embargo, mostraron alta estabilidad química y operativa. En otro estudio, dónde se lograron los menores tiempos, se empleó como único catalizador el dióxido de titanio, el menor tiempo de remoción se consiguió para eliminar el Reactive Black 5, 10 minutos, alcanzando una remoción del 80%; seguido de un tiempo de 15 minutos y una remoción del 70% para el colorante Reactive Orange 4 (Kansal et al., 2009). Estos procesos



generalmente se mantuvieron a temperatura constante y bajo agitación, con un pH entre 6-7, utilizando luz UV artificial de 20 W de longitud de onda 365, y un reactor batch. Estos procedimientos estuvieron apoyados en distintas condiciones experimentales como luz UV sola (sin catalizador), luz UV más catalizador, y en oscuridad, un dato interesante fue el que utilizando solo luz UV, se consiguió una decoloración del 17%. El tiempo de remoción máximo de todos los estudios revisados fue de 180 minutos para los colorantes Rhodamine B, Naranja de Metilo, Basic Yellow 28 y Basic Blue 41, con eficiencias de degradación de 99.2%, 91% para Rhodamine B, y de 87%, 91.32 y 100% para el resto de los colorantes (Ali et al., 2018; Boumaza et al., 2015).

Los mejores resultados en soluciones se han tornado en un pH cercano a 6.5. Tal es el caso en la influencia del pH en la decoloración de tintes como Rhodamine B, que tuvo un porcentaje de remoción de 99.2% tras 2 horas de proceso con un pH de 6.9, en el caso Reactive Red 120, se consideró una eficiencia de 98%, con un pH de 7. Cabe considerar que las aguas residuales que contienen colorantes, generalmente se descargan a pH distintos, por ello es importante estudiar el papel del pH en la decoloración del tinte. Para ello, como caso aislado (Kansal et al., 2009), realizó el estudio de variación de pH de 3-11, para concentraciones constantes de contaminante, $25\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, y carga de catalizador 1.25 y 1 g/L así se demostró que la eficiencia de decoloración aumenta con el aumento de pH teniendo una tasa máxima de degradación a pH 11.

Con respecto a la temperatura de reacción, esta debe mantenerse de una forma adecuada para mejorar la actividad fotocatalítica. Aproximadamente el 90% de los estudios trabajaron a temperaturas referidas entre 20 a 30 grados Celsius, en otras las temperaturas no fueron especificadas y por otro lado otros consideraron el ensayo a temperaturas de 30-50 grados Celsius. Las burbujas producidas en la solución, son indicadores de formación de radicales libres, a pesar de esto en la recombinación en el fotocatalizador puede anularse con el aumento de temperatura de reacción. El aumento de temperatura puede acelerar la tasa de oxidación de moléculas.

Un aspecto innovador es el uso del catalizador, desde el punto de vista que en ciertos estudios fue utilizado como polvo de dióxido de titanio y en otros fue tratado químicamente y aliado a compuestos como polianilina, óxido de grafeno, entre otros, también el uso de la ciencia de los materiales al poder generar nanotubos para poder mejorar la eficiencia de degradación tuvo una acogida importante ya que la aplicación de varias tecnologías pueden llevar a tener mejores materiales y de óptimas condiciones operativas.

Tabla 15 Revisión documental de remoción de contaminantes por fotocatalisis heterogénea.

| Contaminante y Efluente | λ_{max} | Carga Inicial | Condiciones de Reacción | Tiempo de Remoción | Eficiencia, Degradación | Referencia |
|-------------------------|-----------------|-----------------------|--|--------------------|-------------------------|----------------------------------|
| Acid Yellow 17 | 418nm | 10mg.L ⁻¹ | Se realizó en un reactor batch con agitación a una temperatura de 28 grados Celsius. Con luz UV artificial. Catalizador polianilina-TiO ₂ . Se realizó en oscuridad y luz. | 120 minutos | 89% | (Nair & Shetty Kodialbail, 2020) |
| Reactive Black 5 | 598nm | 70 mg.L ⁻¹ | Se realizó en un reactor de Pyrex cilíndrico. Se mantuvo al proceso con agitación y fue irradiado por luz UV artificial, a temperatura de 25 grados Celsius. Catalizador TiO ₂ . | >30 minutos | 82% | (Bergamini et al., 2009) |
| Reactive Red 239 | 541nm | 70 mg.L ⁻¹ | Se realizó en un reactor de Pyrex cilíndrico. Se mantuvo al proceso con agitación y fue irradiado por luz UV artificial, a temperatura de 25 grados Celsius. Catalizador TiO ₂ . | >30 minutos | 97% | (Bergamini et al., 2009) |
| Reactive Yellow 17 | 429nm | 70 mg.L ⁻¹ | Se realizó en un reactor de Pyrex cilíndrico. Se mantuvo al proceso con agitación y fue irradiado por luz UV artificial, a temperatura de 25 grados Celsius. Catalizador TiO ₂ . | >30 minutos | 89% | (Bergamini et al., 2009) |
| Rhodamine B | 554nm | 20mg.L ⁻¹ | Se realizó con un reactor cilíndrico de Pyrex de volumen 1L, con un pH de 6.9. Con agitación en oscuridad por 1h. Irradiado con luz UV solar por 3h. Analizado con espectrofotómetro UV-Vis. | 180minutos | 99.2% | (Nguyen et al., 2020) |



| | | | | | | |
|----------------|-------|----------------------|---|-------------|--------|------------------------|
| | | | Catalizador TiO ₂ , ZnO y óxido de grafeno (compósito). Temperatura 25 grados Celsius. | | | |
| Rhodamine B | 554nm | 10mg.L ⁻¹ | Los experimentos se realizaron en un reactor de construcción propia, equipado con luz UV artificial. Catalizador nanotubos de TiO ₂ . Se agregó polvo de TiO ₂ 100mg. Se consideró el tratamiento por 3h en la oscuridad. | 180 minutos | 91% | (Ali et al., 2018) |
| Methyl Orange | 465nm | 10mg.L ⁻¹ | Los experimentos se realizaron en un reactor de construcción propia, equipado con luz UV artificial. Catalizador nanotubos de TiO ₂ . Se agregó polvo de TiO ₂ 100mg. Se consideró el tratamiento por 3h en la oscuridad. | 180 minutos | 87% | (Ali et al., 2018) |
| Methylene Blue | 664nm | 20 μM | Se realizó en un reactor fotocatalítico, en la oscuridad con luz UV artificial y luz solar, con catalizador Grafeno-TiO ₂ , con reutilización de catalizador. Se controló con espectrometría UV-vis. pH 7.2 | 60 minutos | 93-98% | (Alamelu et al., 2018) |
| Congo Red | 541nm | 50 μM | Se realizó en un reactor fotocatalítico, en la oscuridad con luz UV artificial y luz solar, con catalizador Grafeno-TiO ₂ , con reutilización de catalizador. Se controló con espectrometría UV-vis. pH 7.2 | 60 minutos | 93-98% | (Alamelu et al., 2018) |
| Methylene Blue | 665nm | 20mg.L ⁻¹ | Se realizó con un reactor cilíndrico de Pyrex de volumen 1L, con un pH de 6.9. | 120 minutos | 99.6% | (Nguyen et al., 2020) |



| | | | | | | |
|------------------|-------|---------------------------|--|------------|-----|-------------------------|
| | | | Con agitación en oscuridad por 1h. Irradiado con luz UV solar pH 3h. Analizado con espectrofotómetro UV-Vis. Catalizador TiO ₂ , ZnO y óxido de grafeno (compósito). | | | |
| Basic Red 2 | 530nm | 5M | Se realizó en un fotoreactor con radiación UV artificial y solar. Se controló con un espectrofotómetro UV-vis. Catalizador TiO ₂ y TiO ₂ /Au. | 50 minutos | 97% | (Bumajdad et al., 2014) |
| Reactive Red 120 | 536nm | 140, 185, 270, 550 mg.L-1 | Se realizó en un reactor fotocatalítico batch, de 500ml cilíndrico. Con luz UV artificial, con agitación, analizada en un espectrofotómetro UV-vis. Catalizador TiO ₂ . pH 7, temperatura 30 grados Celsius. | 75 minutos | 98% | (Das & Basu, 2015) |
| Rhodamine B | 554nm | 5mg.L-1 | Se realizó en un reactor, dotado con luz UV y catalizador TiO ₂ (120mg). Controlado con un espectrofotómetro UV-vis, pH 4.5. | 60 minutos | 96% | (De Lima et al., 2017) |
| Remazol Black | 596nm | 40mg.L-1 | Se realizó en un foto reactor de 200ml de volumen a 25 grados Celsius, utilizando TiO ₂ (240mg) y luz UV, se utilizó en la evaluación de la decoloración UV-vis espectrofotómetro a una longitud de onda de 598 nm, los catalizadores estuvieron en contacto a oscuras con RB colorante por una hora. | 80 minutos | 99% | (Pereira et al., 2019) |



| | | | | | | |
|-------------------|-------|-------------|--|-------------|--------|-------------------------|
| Basic Yellow 28 | 438nm | 50-200 mg.L | Se realizó en un reactor batch con previa adsorción combinada con carbón activado con un proceso de fotocatalisis, con luz UV artificial y catalizador ZnO a 20 grados Celsius. | 180 minutos | 91.32% | (Boumaza et al., 2015) |
| Basic Blue 41 | 610nm | 50-200 mg.L | Se realizó en un reactor batch con previa adsorción combinada con carbón activado con un proceso de fotocatalisis, con luz UV artificial y catalizador ZnO a 20 grados Celsius. | 180 minutos | 100% | (Boumaza et al., 2015) |
| Methyl Red Dye | 518nm | 10mg.L-1 | Se realizó el proceso de fotocatalisis con irradiación de luz UV artificial, con agitación por 30 minutos, en vasos de precipitación simulando un reactor. Catalizador TiO2 en forma de nanocomposito con N,F-TiO2/SiO2/rGO. | 60 minutos | 95% | (Samadi et al., 2019) |
| Reactive Black 5 | 597nm | 25mg.L-1 | Se realizó en un reactor batch con luz UV artificial, se trabajó a temperatura constante y con catalizador TiO2. pH 6.67. | 10 minutos | 80% | (Kansal et al., 2009) |
| Reactive Orange 4 | 490nm | 25mg.L-1 | Se realizó en un reactor batch con luz UV artificial, se trabajó a temperatura constante y con catalizador TiO2. pH 6.63. | 15 minutos | 70% | (Kansal et al., 2009) |
| Reactive Blue 19 | 592nm | 50mg.L-1 | Se realizó en vasos de boro silicato dentro de una cámara de aluminio. Se utiliza luz UV artificial, es agitado magnéticamente. Utiliza catalizador nanocomposito de TiO2/PANI (polianilina). pH 7. | 120 minutos | 98% | (Kalikeri et al., 2018) |



| | | | | | | |
|-------------------|-------|-----------|---|-------------|-------|---------------------------|
| Remazol Red 133 | 518nm | 100mg.L-1 | Se realizó en un reactor de vidrio con agitación, posterior irradiación con luz UV artificial, en todo el experimento se agitó magnéticamente. El pH de la solución se manejó de 3.0 a 9-5. Y la carga del catalizador de 0,5 -3g. L-1. Se controló el proceso con un espectrofotómetro UV vis. | 120 minutos | 97.9% | (Gümüş & Akbal, 2011) |
| Rhodamine B | 554nm | 20mg.L-1 | La experimentación se llevó a cabo en la oscuridad, luz visible y luz ultravioleta artificial con lámpara de xenón, catalizador nanovarillas de TiO2 acopladas con N-Fe de catalizador. Cantidad de catalizador fue 100mg por 200ml de solución. Se agitó magnéticamente por 90 min. Se mantuvo constante la temperatura y la distancia entre la lámpara y la parte superior de la solución 20cm. | 120 minutos | 94.8% | (Sadeghzadeh-Attar, 2020) |
| Reactive Violet 5 | 550nm | 10mg.L-1 | La experimentación se llevó a cabo con catalizador TiO2 de pureza 99.99% fue agitada por 60 minutos en oscuridad. En un reactor de vidrio Pyrex a temperatura 25 grados Celsius y pH 4.0 la agitación fue magnética con luz UV artificial. | 20 minutos | 90% | (Chung & Chen, 2009) |



| | | | | | | |
|--------------------|-------|--------------|--|------------|--------|---------------------------|
| Basic Yellow 28 | 438nm | 30mg.L- 1 | Se realizó en una cámara de vidrio (reactor batch) con luz UV artificial blue-black. Con agitador magnético a la par con luz solar. Catalizador fue TiO ₂ de 99.2% de pureza. Con un pH de 6.3. Temperatura 30 grados Celsius. | 60 minutos | %90.66 | (Chawla et al., 2020) |
| Acid Yellow 17 | 418nm | 10mg.L- 1 | Se realizó en un reactor fotocatalítico batch de 250ml de capacidad, de borosilicato equipado con un agitador magnético. Con catalizador Ag-TiO ₂ . Se utilizó luz UV artificial y solar a una temperatura de 33 grados Celsius. Se controló con un espectrofotómetro UV-vis. | 60 minutos | 95% | (Khanna & Shetty K, 2013) |

Nota: elaboración propia.

Queda evidenciado que factores como la intensidad, así como el tiempo de irradiación afectan la degradación de los contaminantes orgánicos. Generalmente, la degradación aumenta al aumentar la radiación, así como su tiempo de irradiación, sin embargo, el efecto del tiempo de irradiación en la degradación depende de la intensidad de la luz. De igual forma otro parámetro que incide en la eficiencia de los tratamientos es la dosis de catalizador ya que esta puede jugar de manera positiva o negativa en la tasa de fotodescomposición. Generalmente, aumenta la fotodegradación de contaminantes orgánicos al aumentar la dosis de fotocatalizador. Al aumentar la concentración de catalizador el número de sitios activos aumenta en la superficie del fotocatalizador, lo que genera una mejora en la generación de número de radicales hidroxilos. Sin embargo, no siempre el incremento de una alta cantidad de fotocatalizador es positiva pues si la cantidad es excesiva, este actúa de manera negativa en la irradiación UV incidente, produciendo aglomeración del catalizador. Además, el área del catalizador disminuye, lo que puede conducir a la reducción de la eficiencia de la degradación. Por ello, es necesario mantener la concentración óptima del catalizador para un mejor rendimiento fotocatalítico. La concentración de la materia orgánica influye negativamente en la remoción pues como se ha comentado anteriormente si bien es necesario para que se realice la oxidación, en exceso obstaculiza los sitios activos para el fotocatalizador. El pH de la solución es importante en la fotodegradación, ya que la variación del pH de la solución cambia la carga superficial del fotocatalizador. La superficie del fotocatalizador se carga de forma predominante con carga negativa cuando el pH de la solución aumenta. La mayor adsorción de moléculas catiónicas tiene lugar a mayor valor de pH. El pH óptimo de la solución debe fijarse para las diferentes moléculas orgánicas por ejemplo en estudios asociados al azul de metileno, se mostró que la tasa de degradación de este colorante, aumentan con el aumento de pH. Finalmente, la temperatura favorece a las reacciones ya que usualmente la tasa de degradación fotocatalítica de moléculas orgánicas aumenta gradualmente a medida que se eleva la temperatura.

Los procesos para la remediación de efluentes son múltiples, desde tratamientos convencionales, los cuales por su fácil aplicación son estándar en múltiples procesos de tratamiento de aguas industriales hasta los POAs, que muestran alta efectividad de remoción de contaminantes emergentes como es el caso de la fotocatálisis heterogénea que presenta grandes ventajas no solo a nivel de eliminación sino es adaptable en condiciones ambientales, por otra parte este proceso depende de varios parámetros para conseguir la mejor eficiencia, como pH, catalizador y su cantidad, temperatura de proceso, tipo de luz utilizada entre otros. Este proceso ha demostrado tener eficiencias de más del 90% de remoción de contaminantes entre sus resultados utilizando como catalizador dióxido de titanio, por otra parte, este en ciertos ensayos tuvo la capacidad de reutilizarse manteniendo alta eficiencia, lo que indica que es técnicamente viable en su aplicación y desarrollo.



Sección 6. Conclusiones

Los colorantes han posibilitado el desarrollo del arte y de la industria desde el inicio de la humanidad. El desarrollo de colorantes artificiales ha sido fruto del avance de tecnológico y ha posibilitado que el color se incorpore en la mayoría de productos de consumo. La aplicación de tintes en la mayoría de objetos de toda índole es innegable. Por esto, es un desafío para la industria el seleccionar adecuadamente los colorantes a utilizar; pues no sólo se deberá contemplar las características relacionadas a la estética, costo y calidad sino además deberán considerar los aspectos ambientales pues un equilibrio en estos ámbitos es fundamental para tener sustentabilidad en los procesos de carácter industrial.

Es importante destacar que la industria ecuatoriana, tiene una asociación relacionada al área textil, en la que destacan como afiliados las grandes industrias textiles del país, y dónde la afiliación de las pymes es escasa. Este hecho es importante a destacar pues al manejarse solas no se dispone de información acerca de ellas y por tanto no se conoce si están cumpliendo las regulaciones, esto es un hecho que dificulta la comunicación a nivel general, generando una ausencia de información que sirva para contrastar la realidad actual de la industria ecuatoriana.

Con respecto a la legislación, no existe un consenso entre los diferentes países sobre la descarga de efluentes, de hecho, la ausencia de un documento oficial es un problema a nivel global, ya que no existe un apartado que enumere los diferentes valores de efluentes aplicados en distintos países. Es destacable el hecho de que todos los países al tener sus propias regulaciones, son responsables individualmente de su nación, tal es el caso de la UE, que tiene su regulación general, sin embargo no es un requisito obligatorio su ejecución, sino es considerada una recomendación para los países miembros, por otro lado, esta responsabilidad es conjunta no solo de la industria textil, sino a nivel gubernamental, pues si no se da cumplimiento a las normas, los países están propensos a sufrir desastres ambientales, o que se manejen los procesos como el tipo textil, sin ninguna autonomía ni gobernanza responsable. Muchos países federales, como Estados Unidos, Canadá y Australia, tienen una legislación ambiental que, como en Europa, establece límites que deben cumplir muchos países, como Tailandia, han adaptado el sistema estadounidense, y otros como Turquía y Marruecos, han considerado el modelo de Europa. En el Ecuador, nuestro país tiene una norma robusta con respecto a límites permisibles y límites de descarga, sin embargo, la rigidez de la legislación, así como el cumplimiento de estos parámetros dificulta los procesos y los torna en problemas no solo ambientales sino también de salud pública además los organismos que clasifican a los compuestos mutagénicos y cancerígenos se encuentran las de la Organización Mundial de la Salud (OMS)/(WHO), la división internacional de estudios sobre el cáncer International Agency for Research on Cancer IARC también la Maximale Arbeitsplatz Konzentration MAK de Alemania y la Unión Europea UE. Comparando las legislaciones internacionales, el parámetro más bajo en el control de descargas en aguas residuales es Malasia con 50 mg. L^{-1} así referido a la Demanda Bioquímica de Oxígeno, con referencia



a la Demanda Química de Oxígeno está Pakistán con 150 mg. L^{-1} y Argentina con el parámetro más bajo para sólidos disueltos, de manera interesante Malasia y Pakistán son países en donde existe una gran influencia de industrias textiles y donde se da una gran contaminación de aguas.

La persistencia de colorantes en aguas residuales y cuerpos de agua es alta, así como su utilización por kilogramo de tela tinturado, dentro de los compuestos surge la preocupación adicional de la cantidad de agua utilizada por tratamiento, así también el uso de colorantes los cuales traen consigo múltiples procesos industriales, los mismos que involucran el uso de grandes cantidades de compuestos químicos para poder obtener una prenda teñida, es inevitable el uso, el desarrollo y la tecnificación de estos procesos ya que se encuentran ligados fuertemente a tendencias de consumo y un incremento de la demanda anual, sin embargo al paso de la tecnología también existen técnicas adecuadas y aplicables para el tratamiento posterior de efluentes provenientes de fábricas textiles con respecto a la ocurrencia de colorantes en aguas residuales de fábricas textiles se encontró que el continente asiático es el continente con mayor cantidad de estudios relacionados sobre la ocurrencia de colorantes así como el país en donde se evidenció la más baja concentración fue Irak con un mínimo de 50 mg Pt-Co/L , el país con la máxima concentración fue Turquía con 2200 mg Pt-Co/L , los valores más altos fueron determinados en Tailandia, y así se puede concatenar la baja restricción de control con la alta ocurrencia de colorantes en aguas.

Uno de los objetivos deseables de los POAs es lograr la degradación y mineralización de contaminantes orgánicos peligrosos presentes en aguas residuales, no solamente en escala laboratorio sino su expansión a escala industrial. La fotocatalisis heterogénea es un método muy interesante y de alta aplicabilidad por el punto de vista operativo y económico. Por ello, es importante su adaptación y ampliación a la industria. Existen ciertos parámetros operativos importantes de controlar en el proceso de fotocatalisis heterogénea sin embargo el rendimiento mostrado en las propuestas catalíticas es alentador. Se halló en el 76% de los estudios revisados, eficiencias de degradación superiores al 90%, en los estudios restantes, se encontraron eficiencia sobre el 80% de remoción. Esta alta eficiencia se obtuvo en poco tiempo, de hecho, muchos estudios lograron las mencionadas eficiencias a partir de los 30 minutos de proceso fotocatalítico. La mayoría de los métodos propuestos se apoyan en el uso de catalizadores como el dióxido de titanio que tiene altas ventajas, que van desde su costo y adquisición hasta la capacidad de reutilización; siendo esto un aliciente para su puesta en marcha no solo a escala laboratorio sino a nivel industrial. Además, es un proceso viable desde el punto de vista ambiental para contribuir en la eficaz remoción de colorantes, al ser posible la reutilización del catalizador y al no generar repercusiones por su uso.



Sección 7. Recomendaciones e Investigaciones Futuras

La existencia de barreras técnicas y comerciales relacionadas al proceso operativo de fotocátalisis se pueden reducir al implementar nanomateriales para fotocatalizadores deseables, modificando el catalizador de dióxido de titanio para obtener una utilización de luz visible, óptimo diseño y desarrollo de una nueva generación de catalizadores, orientados a su recuperación y regeneración y la propuesta de catalizadores no tóxicos y fácilmente sintetizables, tamaños de partículas pequeños y afinidad por varios contaminantes orgánicos.

El apoyo a la investigación con respecto al recurso agua, es fundamental para el desarrollo de las tecnologías de oxidación avanzada para la eliminación de contaminantes, desde el punto de vista de la investigación inicial de las empresas que operan en la ciudad de Cuenca, familiarización de procesos adecuados con respecto a la descarga de efluentes industriales así como el apoyo gubernamental para complementar la base de datos de industrias dedicadas a esta labor, en conjunto con asociaciones a nivel nacional.



Referencias bibliográficas

- Abdel-Wahab, A. M., Al-Shirbini, A. S., Mohamed, O., & Nasr, O. (2017). Photocatalytic degradation of paracetamol over magnetic flower-like TiO₂/Fe₂O₃ core-shell nanostructures. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 347, 186–198. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.07.030>
- Abo-Farha, S. (2010). Comparative Study of Oxidation of Some Azo Dyes by Different Advanced Oxidation Processes: Fenton , Fenton-Like , Photo-Fenton and Photo-Fenton-Like. *Journal of American Science*, 6(10), 128–142.
- Abramović, B. F., Banić, N. D., & Krstić, J. B. (2013). Degradation of Thioclopid by ZnO in a Laminar Falling Film Slurry Photocatalytic Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(14), 5040–5047. <https://doi.org/10.1021/ie400194m>
- Agencia EFE. (2017). *Sector textil es el segundo de Ecuador que genera más empleo | Revista Líderes*. <https://www.revistalideres.ec/lideres/sector-textil-ecuador-genera.html>
- Ahlström, L.-H., Sparr Eskilsson, C., & Björklund, E. (2005). Determination of banned azo dyes in consumer goods. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 24(1), 49–56. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2004.09.004>
- Ahmed, S. N., & Haider, W. (2018). Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: A review. *Nanotechnology*, 29(34), 342001. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aac6ea>
- Ajmal, A., Majeed, I., Malik, R. N., Idriss, H., & Nadeem, M. A. (2014). Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: A comparative overview. *RSC Adv.*, 4(70), 37003–37026. <https://doi.org/10.1039/C4RA06658H>
- Alamelu, K., Raja, V., Shiamala, L., & Jaffar Ali, B. M. (2018). Biphasic TiO₂ nanoparticles decorated graphene nanosheets for visible light driven photocatalytic degradation of



organic dyes. *Applied Surface Science*, 430, 145–154.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.054>

Ali, S., Granbohm, H., Lahtinen, J., & Hannula, S. P. (2018). Titania nanotubes prepared by rapid breakdown anodization for photocatalytic decolorization of organic dyes under UV and natural solar light. *Nanoscale Research Letters*, 13. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2591-5>

Almazán-Sánchez, P. T., Linares-Hernández, I., Solache-Ríos, M. J., & Martínez-Miranda, V. (2016). Textile Wastewater Treatment Using Iron-Modified Clay and Copper-Modified Carbon in Batch and Column Systems. *Water, Air, & Soil Pollution*, 227(4), 100. <https://doi.org/10.1007/s11270-016-2801-7>

Al-Shuwaiki, N. M., Abid, B. A., & Brbooti, M. M. (2013). Color Removal from Industrial Textile Wastewater Using Chemical Adsorption. *Engineering & Technology Journal*, 31(4), 471–489.

Alves de Lima, R. O., Bazo, A. P., Salvadori, D. M. F., Rech, C. M., de Palma Oliveira, D., & de Aragão Umbuzeiro, G. (2007). Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 626(1–2), 53–60. <https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2006.08.002>

Anjaneyulu, Y., Sreedhara, N., & Suman Raj, D. (2005). *Decolourization of Industrial Effluents – Available Methods and Emerging Technologies – A Review* | SpringerLink. [10.1007/s11157-005-1246-z](https://doi.org/10.1007/s11157-005-1246-z)

Anne, P., & Anne, L. (2011). *Bisphenol A in textile processing?* | *OEcotextiles*. <https://oecotextiles.wordpress.com/2011/12/16/bisphenol-a-in-textile-processing/>

Araña, J., Diaz, O. G., Saracho, M. M., Rodriguez, J. M. D., Melián, J. A. H., & Peña, J. P. (2002). *Maleic acid photocatalytic degradation using Fe-TiO₂ catalysts Dependence of the degradation mechanism on the Fe catalysts content*. 12.



- Arlt, V. M., Glatt, H., Muckel, E., Pabel, U., Sorg, B. L., Schmeiser, H. H., & Phillips, D. H. (2002). Metabolic activation of the environmental contaminant 3-nitrobenzanthrone by human acetyltransferases and sulfotransferase. *Carcinogenesis*, *23*(11), 1937–1945. <https://doi.org/10.1093/carcin/23.11.1937>
- Arun Prasad, A. S., Satyanarayana, V. S. V., & Bhaskara Rao, K. V. (2013). Biotransformation of Direct Blue 1 by a moderately halophilic bacterium *Marinobacter* sp. Strain HBRA and toxicity assessment of degraded metabolites. *Journal of Hazardous Materials*, *262*, 674–684. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.09.011>
- Asimakopoulos, A. G., Ajibola, A., Kannan, K., & Thomaidis, N. S. (2013). Occurrence and removal efficiencies of benzotriazoles and benzothiazoles in a wastewater treatment plant in Greece. *Science of The Total Environment*, *452–453*, 163–171. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.02.041>
- Asociación de Industriales Textiles del Ecuador. (2020). *Socios de AITE Ecuador 2020*. <http://aite.com.ec/socios.html>
- Avagyan, R., Luongo, G., Thorsén, G., & Östman, C. (2015). Benzothiazole, benzotriazole, and their derivatives in clothing textiles—A potential source of environmental pollutants and human exposure. *Environmental Science and Pollution Research*, *22*(8), 5842–5849. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3691-0>
- Bafana, A., Devi, S. S., & Chakrabarti, T. (2011). Azo dyes: Past, present and the future. *Environmental Reviews*, *19*(NA), 350–371. <https://doi.org/10.1139/a11-018>
- Bansal, P., & Verma, A. (2017). Synergistic effect of dual process (photocatalysis and photo-Fenton) for the degradation of Cephalexin using TiO₂ immobilized novel clay beads with waste fly ash/foundry sand. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *342*, 131–142. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.04.010>



- Bao-Ling, Y., Xiang-zhong, L., & Graham, N. (2008). Reaction pathways of dimethyl phthalate degradation in TiO₂-UV-O₂ and TiO₂-UV-Fe(VI) systems. *Chemosphere*, 72(2), 197–204. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.01.055>
- Barb, W. G., Baxendale, J. H., George, P., & Hargrave, K. R. (1951). Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part II. - The ferric ion reaction. *Transactions of the Faraday Society*, 47, 591–616. <https://doi.org/10.1039/TF9514700591>
- Bello, M. (2017). Efficiency of Boolean Search strings for Information Retrieval. *American Journal of Engineering Research (AJER)*, 6, 216–222.
- Beltrán, F. J., Rivas, F. J., & Montero-de-Espinosa, R. (2002). Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO₂ slurry reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 39(3), 221–231. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00102-9](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00102-9)
- Bergamini, R. B. M., Azevedo, E. B., & Araújo, L. R. R. de. (2009). Heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous TiO₂ suspensions: Decolorization kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 149(1–3), 215–220. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.10.019>
- Berradi, M., Essamri, A., & Harfi, A. E. (2016). *Discoloration of water loaded with vat dyes by the membrane process of ultrafiltration*. 10.
- Bide, M. (2016). Dyeing. In John Wiley & Sons Inc (Ed.), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (pp. 1–115). John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/0471238961.0425051919130920.a01.pub3>
- Bilal, M., Rasheed, T., Iqbal, H. M. N., Li, C., Wang, H., Hu, H., Wang, W., & Zhang, X. (2018). Photocatalytic degradation, toxicological assessment and degradation pathway of C.I. Reactive Blue 19 dye. *Chemical Engineering Research and Design*, 129, 384–390. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.11.040>
- Blake, D. M. (1999). Bibliography of Work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air Update Number 3 to January 1999



- Bibliography of Work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air Update Nu. Nrel/Tp-510-31319, November.
- Bojo, C. (2017). La red SciELO (Scientific Electronic Library Online): Perspectiva tras 20 años de funcionamiento. *Hospital a Domicilio*, 1(4), 211.
<https://doi.org/10.22585/hospdomic.v1i4.31>
- Bormioli, N. R., Reale, M., Hanela, S., Kassisse, E., Tagliavini, D., Duek, A., Comellas, E. A., & Gómez, C. E. (2018). *Estudio comparativo de límites de vertido para efluentes industriales en cinco regiones de la República Argentina*. 20.
- Boumaza, S., Kaouah, F., Omeiri, S., Trari, M., & Bendjama, Z. (2015). Removal of dyes by an integrated process coupling adsorption and photocatalysis in batch mode. *Research on Chemical Intermediates*, 41(4), 2353–2375. <https://doi.org/10.1007/s11164-013-1351-5>
- Brigden, K., Hetherington, S., Wang, M., Santillo, D., & Johnston, P. (2013). Hazardous chemicals in branded textile products on sale in 25 countries / regions during 2013. *Greenpeace Research Laboratories Technical Report 06/2013, December*, 47.
- Brown, D., & Anliker, R. (1988). *Dyestuffs and the environment-A risk assessment*. *Risk Assessment of Chemicals in the Environment*, editor Richardson M. The Royal Society of Chemistry.
- Brüschweiler, B. J., Küng, S., Bürgi, D., Mural, L., & Nyfeler, E. (2014). Identification of non-regulated aromatic amines of toxicological concern which can be cleaved from azo dyes used in clothing textiles. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 69(2), 263–272.
<https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2014.04.011>
- Bumajdad, A., Madkour, M., Abdel-Moneam, Y., & El-Kemary, M. (2014). Nanostructured mesoporous Au/TiO₂ for photocatalytic degradation of a textile dye: The effect of size similarity of the deposited Au with that of TiO₂ pores. *Journal of Materials Science*, 49(4), 1743–1754. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7861-0>
- Burnham, A. (2012). Research Data—Definitions. *University of Leicester*, 1–5.



- Buscio, V., Marín, M. J., Crespi, M., & Gutiérrez-Bouzán, C. (2015). Reuse of textile wastewater after homogenization-decantation treatment coupled to PVDF ultrafiltration membranes. *Chemical Engineering Journal*, 265(1), 122–128.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.057>
- Busiakiewicz, A., Kisieleska, A., Piwoński, I., & Batory, D. (2017). The effect of Fe segregation on the photocatalytic growth of Ag nanoparticles on rutile TiO₂(001). *Applied Surface Science*, 401, 378–384. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.008>
- Carneiro, P. A., Umbuzeiro, G. A., Oliveira, D. P., & Zanoni, M. V. B. (2010). Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1–3), 694–699.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.106>
- Chaari, I., Feki, M., Medhioub, M., bouzid, J., Fakhfakh, E., & Jamoussi, F. (2009). Adsorption of a textile dye “Indanthrene Blue RS (C.I. Vat Blue 4)” from aqueous solutions onto smectite-rich clayey rock. *Journal of Hazardous Materials*, 172(2–3), 1623–1628.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.035>
- Chavan, R. B. (2011). Environmentally friendly dyes. In *Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Principles, Processes and Types of Dyes* (Vol. 1). Woodhead Publishing Limited.
<https://doi.org/10.1533/9780857093974.2.515>
- Chawla, P., Sharma, S. K., & Toor, A. P. (2020). Techno-economic evaluation of anatase and p25 TiO₂ for treatment basic yellow 28 dye solution through heterogeneous photocatalysis. *Environment, Development and Sustainability*, 22(1), 231–249.
<https://doi.org/10.1007/s10668-018-0194-z>
- Chemical Book. (2020). *Direct Dyes*.
https://m.chemicalbook.com/ProductCatalog_EN/161121.htm
- Chen, Z., Ma, Y., Geng, B., Wang, M., & Sun, X. (2017). Photocatalytic performance and magnetic separation of TiO₂-functionalized γ -Fe₂O₃, Fe, and Fe/Fe₂O₃ magnetic



- particles. *Journal of Alloys and Compounds*, 700, 113–121.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.045>
- Cheng, G., Xu, F., Xiong, J., Wei, Y., Stadler, F. J., & Chen, R. (2017). A novel protocol to design TiO₂-Fe₂O₃ hybrids with effective charge separation efficiency for improved photocatalysis. *Advanced Powder Technology*, 28(2), 665–670.
<https://doi.org/10.1016/j.appt.2016.12.004>
- Chiva, S., Berlanga, J., Martínez, R., & Climent, J. (2017). *Procesos de oxidación avanzada en el ciclo integral del agua* (1st ed.). Universitat Jaume I.
<https://doi.org/10.6035/UJI.FACSA.2017.1>
- Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., & Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, 44(10), 2997–3027.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>
- Choy, K. K. H., McKay, G., & Porter, J. F. (1999). Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. *Resources, Conservation and Recycling*, 27(1–2), 57–71.
[https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(98\)00085-8](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(98)00085-8)
- Christie, R. (2007). *Environmental aspects of textile dyeing*. CRC Press [u.a.].
- Chung. (2016). Azo Dyes and Human Health: A Review. *Environ. Sci. Health Care*, 34(4), 1–60.
<https://doi.org/doi.org/10.1080/10590501.2016.1236602>
- Chung, Y. C., & Chen, C. Y. (2009). Degradation of azo dye reactive violet 5 by TiO₂ photocatalysis. *Environmental Chemistry Letters*, 7(4), 347–352.
<https://doi.org/10.1007/s10311-008-0178-6>
- Coman, G., Blattner, C. M., Blickenstaff, N. R., Andersen, R., & Maibach, H. I. (2014). Textile allergic contact dermatitis: Current status. *Reviews on Environmental Health*, 29(3).
<https://doi.org/10.1515/reveh-2014-0061>
- Constitución de la Republica del Ecuador. (2008). Constitución de la República del Ecuador 2008. *Incluye Reformas*, 1–136.



- Cooper, P., & Society of Dyers and Colourists. (1995). *Colour in dyehouse effluent*. Society of Dyers and Colourists. <https://catalog.hathitrust.org/Record/009180164>
- Cui, L., Wang, Y., Niu, M., Chen, G., & Cheng, Y. (2009). Synthesis and visible light photocatalysis of Fe-doped TiO₂ mesoporous layers deposited on hollow glass microbeads. *Journal of Solid State Chemistry*, 182(10), 2785–2790. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.07.045>
- Da Fonseca Araujo, F. V., Yokoyama, L., & Teixeira, L. A. C. (2006). Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂ UV. *Química Nova*, 29(1), 11–14. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422006000100003>
- Da Silva, M. R., De Sá, L. R. V., Russo, C., Scio, E., & Ferreira-Leitão, V. S. (2010). The use of HRP in decolorization of reactive dyes and toxicological evaluation of their products. *Enzyme Research*, 2010(January). <https://doi.org/10.4061/2010/703824>
- Daneshvar, N., Niaei, A., Akvari, S., Aber, S., & Kazemian, N. (2007). Photocatalytic disinfection of water. *Global NEST Journal*, 9(2), 132–136.
- Danish, M., Abdulateif, H., Ismail, I. M., Sabir, S., & Zain Khan, M. (2015). Bioelectricity generation and bioremediation of an azo-dye in a microbial fuel cell coupled activated sludge process. *PLoS ONE*, 10(10). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0138448>
- Das, L., & Basu, J. K. (2015). Photocatalytic treatment of textile effluent using titania-zirconia nano composite catalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 24, 245–250. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.037>
- De Aragão Umbuzeiro, G., Freeman, H. S., Warren, S. H., De Oliveira, D. P., Terao, Y., Watanabe, T., & Claxton, L. D. (2005). The contribution of azo dyes to the mutagenic activity of the Cristais River. *Chemosphere*, 60(1), 55–64. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.11.100>
- De Lima, L. B., Pereira, L. O., de Moura, S. G., & Magalhães, F. (2017). Degradation of organic contaminants in effluents—Synthetic and from the textile industry—By Fenton,



- photocatalysis, and H₂O₂ photolysis. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(7), 6299–6306. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6973-x>
- Deng, Y., & Zhao, R. (2015). Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Current Pollution Reports*, 1(3), 167–176. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>
- Deodurg, P. M., Rana, S., & Brahma, B. (2013). Overview of Journal Bibliographic Databases. *Research Journal of Recent Sciences*, 2(12), 92–97.
- Department of Health. (1999). *Laws and Regulations Regarding Water and Sanitation In Thailand*. http://laws.anamai.moph.go.th/ewt_news.php?nid=516&filename=c_2
- Deutsche, & Forschungsgemeinschaft. (2018). *List of MAK and BAT Values 2018*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. <https://doi.org/10.16309/j.cnki.issn.1007-1776.2003.03.004>
- Division, A., & Consortium. (1997). Taylor & Francis. *Ugc-Infonet Digital Library*, 159–163.
- Dong, S., Feng, J., Fan, M., Pi, Y., Hu, L., Han, X., Liu, M., Sun, J., & Sun, J. (2015). Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: A review. *RSC Advances*, 5(19), 14610–14630. <https://doi.org/10.1039/C4RA13734E>
- Dos Santos, A. B., Cervantes, F. J., Yaya-Beas, R. E., & van Lier, J. B. (2003). Effect of redox mediator, AQDS, on the decolourisation of a reactive azo dye containing triazine group in a thermophilic anaerobic EGSB reactor. *Enzyme and Microbial Technology*, 33(7), 942–951. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2003.07.007>
- Drumond Chequer, F. M., de Oliveira, G. A. R., Anastacio Ferraz, E. R., Carvalho, J., Boldrin Zanoni, M. V., & de Oliveir, D. P. (2013). Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact. In M. Gunay (Ed.), *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*. InTech. <https://doi.org/10.5772/53659>
- Environmental Protection Administration. (n.d.). 行政院環境保護署. Retrieved October 15, 2020, from <https://www.epa.gov.tw/english/LAWS/Effluent.htm>



- Environmental Protection Agency EPA, U. (2001). *Quinoline* ; CASRN 91-22-5. 1–23.
- Etacheri, V., Di Valentin, C., Schneider, J., Bahnemann, D., & Pillai, S. C. (2015). Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 25, 1–29.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003>
- ETAD. (2002). ETAD Information on the 19th Amendment of the Restrictions on the Marketing and Use of Certain Azocolourants. 2002, 5.
- European Commission. (2003). *Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques for the Textiles Industry*. 626.
- European Commission, Off. J. Eur. Commun. (2002). *Amending for the nineteenth time Council Directive 76/769/EEC relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (azocolourants)*. 1999–2001.
- European Environmental Bureau. (2010). *ISTAS: Carcinogens and mutagens*.
<https://risctox.istas.net/en/index.asp?idpagina=607>
- Faisal, M., Abu Tariq, M., & Muneer, M. (2007). Photocatalysed degradation of two selected dyes in UV-irradiated aqueous suspensions of titania. *Dyes and Pigments*, 72(2), 233–239. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.08.020>
- Fazal, T., Mushtaq, A., Rehman, F., Ullah Khan, A., Rashid, N., Farooq, W., Rehman, M. S. U., & Xu, J. (2018). Bioremediation of textile wastewater and successive biodiesel production using microalgae. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 3107–3126.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.029>
- Fibre2Fashion. (2019). *Top 10 Exporting Countries of Textile and Apparel Industry—Fibre2Fashion*. <https://www.fibre2fashion.com/industry-article/8471/top-10-exporting-countries-of-textile-and-apparel-industry>
- Figueras, F. (1988). Pillared Clays as Catalysts. *Catalysis Reviews*, 30(3), 457–499.
<https://doi.org/10.1080/01614948808080811>



- Franciscon, E., Zille, A., Fantinatti-Garbozzini, F., Silva, I. S., Cavaco-Paulo, A., & Durrant, L. R. (2009). Microaerophilic–aerobic sequential decolourization/biodegradation of textile azo dyes by a facultative *Klebsiella* sp. Strain VN-31. *Process Biochemistry*, 44(4), 446–452. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2008.12.009>
- Fransson, K., & Molander, S. (2013). Handling chemical risk information in international textile supply chains. *Journal of Environmental Planning and Management*, 56(3), 345–361. <https://doi.org/10.1080/09640568.2012.681032>
- Freeman, H. (2013). Aromatic amines: Use in azo dye chemistry. *Frontiers in Bioscience*, 18(1), 145. <https://doi.org/10.2741/4093>
- Friedlipartner AG. (2009). *Textilfarbstoffe: Inventar, Stoffdaten und Priorisierung verwendeter Substanzen—Google Books*. https://books.google.ch/books/about/Textilfarbstoffe.html?id=hNKygAACAAJ&redir_esc=y
- Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238(5358), 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- Gad-Allah, T. A., Kato, S., Satokawa, S., & Kojima, T. (2009). Treatment of synthetic dyes wastewater utilizing a magnetically separable photocatalyst (TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄): Parametric and kinetic studies. *Desalination*, 244(1–3), 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.04.031>
- Garrido-Ramírez, E. G., Theng, B. K. G., & Mora, M. L. (2010). Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions—A review. *Applied Clay Science*, 47(3–4), 182–192. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.044>
- Gascon, M., Casas, M., Morales, E., Valvi, D., Ballesteros-Gómez, A., Luque, N., Rubio, S., Monfort, N., Ventura, R., Martínez, D., Sunyer, J., & Vrijheid, M. (2015). Prenatal exposure to bisphenol A and phthalates and childhood respiratory tract infections and



allergy. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 135(2), 370-378.e7.

<https://doi.org/10.1016/j.jaci.2014.09.030>

General Administration of Quality Supervision, I., & China, Q. of the P. of. (2006).

Standardization Administration of the People's Republic of China, GB/T17592–2006.

<https://www.chinesestandard.net/PDF.aspx/GBT17592-2011>

Generalitat de Catalunya. (1999). *Parametres d'abocament fixats al Reglament Guia de l'U` s i els Abocaments d'Aigu` es Residuals al Clavegueram.*

<https://www.aiguesdebarcelona.cat/documents/20126/0/Reglament+metropolit%C3%A0+d%E2%80%99abocament+d%E2%80%99aig%C3%BCes+residuals.pdf/49390971-b7ce-5804-e4df-75e0bd09c4e2?t=1565772365533>

Ghosh, R., & Paria, S. (2012). Core/shell nanoparticles: Classes, properties, synthesis

mechanisms, characterization, and applications. *Chemical Reviews*, 112(4), 2373–2433.

<https://doi.org/10.1021/cr100449n>

Gil, M., Soto, A., Usma, J., & Gutiérrez, O. (2012). *Emerging contaminants in waters: Effects and possible treatments Contaminantes emergentes em águas, efeitos e possíveis tratamentos.* 7(2), 52–73.

Ginsberg, G., Toal, B., & Kurland, T. (2011). Benzothiazole Toxicity Assessment in Support of Synthetic Turf Field Human Health Risk Assessment. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 74(17), 1175–1183.

<https://doi.org/10.1080/15287394.2011.586943>

Gogate, P. R., & Pandit, A. B. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment II: Hybrid methods. *Advances in Environmental Research*, 8(3–4), 553–597.

[https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(03\)00031-5](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(03)00031-5)

Golka, K., Kopps, S., & Myslak, Z. (2004). Carcinogenicity of azo colorants: Influence of solubility and bioavailability. *Toxicology Letters*, 151(1), 203–210.

<https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2003.11.016>



- Gong, X., Wang, H., Yang, C., Li, Q., Chen, X., & Hu, J. (2015). Photocatalytic degradation of high ammonia concentration wastewater by TiO_2 . *Future Cities and Environment*, 1(0), 12. <https://doi.org/10.1186/s40984-015-0012-9>
- Gouvernement de Belgique. (2004). *Législation/Code de l'eau*.
<http://environnement.wallonie.be/LEGIS/Codeenvironnement/codeeaudecret.htm>
- Gümüş, D., & Akbal, F. (2011). Photocatalytic degradation of textile dye and wastewater. *Water, Air, and Soil Pollution*, 216(1–4), 117–124. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0520-z>
- Hao, O. J., Kim, H., Chiang, P. C., Shaban, M., Ashraf, A. M., & Abukhadra, M. R. (2018). Decolorization of wastewater. *Scientific Reports*, 30(1), 449–505.
<https://doi.org/10.1080/10643380091184237>
- Hassaan, M. A., El Nemr, A., & Madkour, F. F. (2017). Testing the advanced oxidation processes on the degradation of Direct Blue 86 dye in wastewater. *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, 43(1), 11–19. <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2016.09.006>
- Health Council of The Netherlands: Dutch Expert Committee on Occupational Standards (DECOS). (2000). 1,2,3-Benzotriazole. In *Health Council of The Netherlands*.
<https://doi.org/10.1002/0471264180.os020.05>
- Herrmann, J.-M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53(1), 115–129.
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8)
- Hessel, C., Allegre, C., Maisseu, M., Charbit, F., & Moulin, P. (2007). Guidelines and legislation for dye house effluents. *Journal of Environmental Management*, 83(2), 171–180.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2006.02.012>
- Höfler, N. (2018, November 27). Explotación laboral en la industria textil, ¿qué va a pasar? *XL Semanal*. <https://www.xlsemanal.com/conocer/sociedad/20181127/industria-textil-trabajadores-explotacion-laboral-condiciones-mujeres-asia.html>



- Hossain, L., Sarker, S. K., & Khan, M. S. (2018). Evaluation of present and future wastewater impacts of textile dyeing industries in Bangladesh. *Environmental Development*, 26, 23–33. <https://doi.org/10.1016/j.envdev.2018.03.005>
- Hsissou, R., About, S., Berisha, A., Berradi, M., Assouag, M., Hajjaji, N., & Elharfi, A. (2019). Experimental, DFT and molecular dynamics simulation on the inhibition performance of the DGDCBA epoxy polymer against the corrosion of the E24 carbon steel in 1.0 M HCl solution. *Journal of Molecular Structure*, 1182, 340–351. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.12.030>
- Hsissou, R., Dagdag, O., About, S., Benhiba, F., Berradi, M., El Bouchti, M., Berisha, A., Hajjaji, N., & Elharfi, A. (2019). Novel derivative epoxy resin TGETET as a corrosion inhibition of E24 carbon steel in 1.0 M HCl solution. Experimental and computational (DFT and MD simulations) methods. *Journal of Molecular Liquids*, 284, 182–192. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.180>
- Huang, C. P., Dong, C., & Tang, Z. (1993). Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, 13(5–7), 361–377. [https://doi.org/10.1016/0956-053X\(93\)90070-D](https://doi.org/10.1016/0956-053X(93)90070-D)
- Huang, Song, H., Chen, C., Yang, Y., Xu, N., Ji, X., Li, C., & You, J. A. (2017). Facile synthesis of N-doped TiO₂ nanoparticles caged in MIL-100(Fe) for photocatalytic degradation of organic dyes under visible light irradiation. In *Journal of Environmental Chemical Engineering* (Vol. 5). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.012>
- Hussein, F. H. (2013). Chemical properties of treated textile dyeing wastewater. *Asian Journal of Chemistry*, 25(16), 9393–9400. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.15909A>
- Ibhadon, A., & Fitzpatrick, P. (2013). Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts*, 3(1), 189–218. <https://doi.org/10.3390/catal3010189>
- Idris, A., Hashim, R., Rahman, R. A., Ahmad, W. A., Ibrahim, Z., Razak, P. R. A., Zin, H. M., & Bakar, I. (2007). Application of Bioremediation Process for Textile Wastewater



- Treatment Using Pilot Plant. *International Journal of Engineering and Technology*, 4(2), 8.
- IHS Markit. (2018). *Chemical Economics Handbook*. <https://ihsmarkit.com/products/dyes-chemical-economics-handbook.html>
- Ilyas, M., Ahmad, W., Khan, H., Yousaf, S., Yasir, M., & Khan, A. (2019). Environmental and health impacts of industrial wastewater effluents in Pakistan: A review. *Reviews on Environmental Health*, 34(2), 171–186. <https://doi.org/10.1515/reveh-2018-0078>
- Industria Textil Latinoamericana. (2020). *Intela*. <https://www.intela.com.ec/>
- Intelligence Mordor. (2016). *Global Textile Industry | Growth, Trends, and Forecast (2019—2024)*. <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/global-textile-industry-growth-trends-and-forecast-2019-2024>
- Ito, T., Adachi, Y., Yamanashi, Y., & Shimada, Y. (2016). Long-term natural remediation process in textile dye-polluted river sediment driven by bacterial community changes. *Water Research*, 100, 458–465. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.05.050>
- Iyim, T. B., & Güçlü, G. (2009). Removal of basic dyes from aqueous solutions using natural clay. *Desalination*, 249(3), 1377–1379. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.06.020>
- Jing, G., Sun, Z., Ye, P., Wei, S., & Liang, Y. (2017). Clays for heterogeneous photocatalytic decolorization of wastewaters contaminated with synthetic dyes: A review. *Water Practice and Technology*, 12(2), 432–443. <https://doi.org/10.2166/wpt.2017.046>
- Joshi, Bansal, R., & Purwar, R. (2004). Colour removal from textile effluents. *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, 29(2), 239–259.
- Joshi, V. J., & Santani, D. D. (2012). Physicochemical Characterization and Heavy Metal Concentration in Effluent of Textile Industry. *Univer. J. Environ. Res. and Technol.*, 2(2), 93–96.
- Kabra, K., Chaudhary, R., & Sawhney, R. L. (2004). Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds through Aqueous-Phase Photocatalysis: A Review. *Industrial &*



Engineering Chemistry Research, 43(24), 7683–7696.

<https://doi.org/10.1021/ie0498551>

Kalikeri, S., Kamath, N., Gadgil, D. J., & Shetty Kodialbail, V. (2018). Visible light-induced photocatalytic degradation of Reactive Blue-19 over highly efficient polyaniline-TiO₂ nanocomposite: A comparative study with solar and UV photocatalysis. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(4), 3731–3744. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0663-1>

Kansal, S. K., Kaur, N., & Singh, S. (2009). Photocatalytic degradation of two commercial reactive dyes in aqueous phase using nanophotocatalysts. *Nanoscale Research Letters*, 4(7), 709–716. <https://doi.org/10.1007/s11671-009-9300-3>

Kant, R. (2012). Textile dyeing industry an environmental hazard. *Natural Science*, 04(01), 22–26. <https://doi.org/10.4236/ns.2012.41004>

Kaushik, P., & Malik, A. (2009). Fungal dye decolourization: Recent advances and future potential. *Environment International*, 35(1), 127–141. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.05.010>

Kestioglu, K., Yonar, T., & Azbar, N. (2005). Feasibility of physico-chemical treatment and Advanced Oxidation Processes (AOPs) as a means of pretreatment of olive mill effluent (OME). *Process Biochemistry*, 40(7), 2409–2416. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.09.015>

Khanna, A., & Shetty K, V. (2013). Solar photocatalysis for treatment of Acid Yellow-17 (AY-17) dye contaminated water using Ag@TiO₂ core-shell structured nanoparticles. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(8), 5692–5707. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1582-4>

Khatri, M., Ahmed, F., Shaikh, I., Phan, D.-N., Khan, Q., Khatri, Z., Lee, H., & Kim, I. S. (2017). Dyeing and characterization of regenerated cellulose nanofibers with vat dyes. *Carbohydrate Polymers*, 174, 443–449. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.06.125>



- Khattab, T. A., Rehan, M., & Hamouda, T. (2018). Smart textile framework: Photochromic and fluorescent cellulosic fabric printed by strontium aluminate pigment. *Carbohydrate Polymers*, 195(November 2017), 143–152.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.04.084>
- Korina, E., Stoilova, O., Manolova, N., & Rashkov, I. (2018). Polymer fibers with magnetic core decorated with titanium dioxide prospective for photocatalytic water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 2075–2084.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.03.016>
- Kou, J., Lu, C., Wang, J., Chen, Y., Xu, Z., & Varma, R. S. (2017). Selectivity Enhancement in Heterogeneous Photocatalytic Transformations. *Chemical Reviews*, 117(3), 1445–1514.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00396>
- Koyuncu, I. (2003). Influence of dyes, salts and auxiliary chemicals on the nanofiltration of reactive dye baths: Experimental observations and model verification. *Desalination*, 154(1), 79–88. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(03\)00209-1](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(03)00209-1)
- La Voie, E. J., Dolan, S., Little, P., Wang, C.-X., Sugie, S., & Rivenson, A. (1988). Carcinogenicity of quinoline, 4- and 8-methylquinoline and benzoquinolines in newborn mice and rats. *Food and Chemical Toxicology*, 26(7), 625–629. [https://doi.org/10.1016/0278-6915\(88\)90233-5](https://doi.org/10.1016/0278-6915(88)90233-5)
- Lachheb, H., Puzenat, E., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., & Herrmann, J.-M. (2002). Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. *Applied Catalysis B: Environmental*, 39(1), 75–90. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00078-4](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00078-4)
- Ladisch, M. R. (2005). Bioprocess Engineering (Biotechnology). In G. D. Considine (Ed.), *Van Nostrand's Scientific Encyclopedia* (p. vse1089). John Wiley & Sons, Inc.
<https://doi.org/10.1002/0471743984.vse1089>



- Lewis, D. M., & Rippon, J. A. (2013). The Coloration of Wool and other Keratin Fibres. In *The Coloration of Wool and other Keratin Fibres*. <https://doi.org/10.1002/9781118625118>
- Li, Jie, Zhang, S., Chen, C., Zhao, G., Yang, X., Li, J., & Wang, X. (2012). Removal of Cu(II) and Fulvic Acid by Graphene Oxide Nanosheets Decorated with Fe₃O₄ Nanoparticles. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(9), 4991–5000. <https://doi.org/10.1021/am301358b>
- Li, Jiufeng, Zhao, H., Zhou, Y., Xu, S., & Cai, Z. (2017). Determination of benzotriazoles and benzothiazoles in human urine by UHPLC-TQMS. *Journal of Chromatography B*, 1070, 70–75. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2017.10.045>
- Lim, S.-L., Chu, W.-L., & Phang, S.-M. (2010). Use of *Chlorella vulgaris* for bioremediation of textile wastewater. *Bioresource Technology*, 101(19), 7314–7322. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.092>
- Liu, Dang, R., Dong, W., Huang, X., Tang, J., Gao, H., & Wang, G. (2017). A sandwich-like heterostructure of TiO₂nanosheets with MIL-100(Fe): A platform for efficient visible-light-driven photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 209, 506–513. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.073>
- Liu, G., Zhou, J., Wang, J., Wang, X., Jin, R., & Lv, H. (2011). Decolorization of azo dyes by *Shewanella oneidensis* MR-1 in the presence of humic acids. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 91(2), 417–424. <https://doi.org/10.1007/s00253-011-3273-8>
- Luongo, G., Avagyan, R., Hongyu, R., & Östman, C. (2016). The washout effect during laundry on benzothiazole, benzotriazole, quinoline, and their derivatives in clothing textiles. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(3), 2537–2548. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5405-7>
- Luongo, G., Thorsén, G., & Östman, C. (2014). Quinolines in clothing textiles—A source of human exposure and wastewater pollution? *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 406(12), 2747–2756. <https://doi.org/10.1007/s00216-014-7688-9>



- Maddhinni, V. L., Vurimindi, H. B., & Yerramilli, A. (2006). Degradation of azo dye with horse radish peroxidase (HRP). *Journal of the Indian Institute of Science*, 86(5), 507–514.
- Malato, Blanco, J., Cáceres, J., Fernández-Alba, A. R., Agüera, A., & Rodríguez, A. (2002). Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO₂ using solar energy. *Catalysis Today*, 76(2–4), 209–220. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00220-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00220-1)
- Malato, Fernández-Ibáñez, Maldonado, Blanco, & Gernjak. (2009a). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147(1), 1–59. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018>
- Malato, Maldonado, M. I., Fernández-Ibáñez, P., Oller, I., Polo, I., & Sánchez-Moreno, R. (2016). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma Solar de Almería. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 42, 15–23. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.07.017>
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., & Gernjak, W. (2009b). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147(1), 1–59. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018>
- Maldonado, A., & Molina, R. (2011). Estudio Para La Reducción De Colorantes De Aguas Residuales De La Industria Textil a Través De Procesos Electroquímicos. *Carrera de Ingeniería Ambiental*, 129.
- Malinauskiene, L., Bruze, M., Ryberg, K., Zimerson, E., & Isaksson, M. (2013). Contact allergy from disperse dyes in textiles—a review. *Contact Dermatitis*, 68(2), 65–75. <https://doi.org/10.1111/cod.12001>
- Manekar, P., Patkar, G., Aswale, P., Mahure, M., & Nandy, T. (2014). Detoxifying of high strength textile effluent through chemical and bio-oxidation processes. *Bioresource Technology*, 157, 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.046>



- Mateusz, I. (2015). *Studies of nonlinear absorption of eosins using two photon induced fluorescence*. ResearchGate. 10.13140/RG.2.1.2907.8245
- Matthews, R. W. (1987). Solar-electric water purification using photocatalytic oxidation with TiO₂ as a stationary phase. *Solar Energy*, 38(6), 405–413. [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(87\)90021-1](https://doi.org/10.1016/0038-092X(87)90021-1)
- Mattioli, D., Florio, L. D., Giordano, A., Tarantini, M., Aguado, M., Bianchi, R., Depur, L., Mornasco, F., Witters, H., Genné, I., Spanjers, H., Bisschops, I., Associates, L., Hanke, G., Loos, R., Ligthart, J., Osset, P., Vayn, C., & Vreese, I. D. (2005). *Efficient use of water in the textile finishing industry*. 18.
- Min. Ambiente Italia. (2006). *Valori Limite di Emissione in Acque Superficiali e in Fognatura (Allegato 5- Tabella 3)*.
http://bresciacaffaro.it/images/documenti_da_scaricare/inquinamento/VALORI-LIMITI-DI-EMISSIONE-IN-ACQUE-SUPERFICIALI-E-IN-FOGNATURA.PDF
- Ministerio del Ambiente Ecuador. (2011). Norma de Calidad Ambiental y de descarga de efluentes: Recurso Agua. *TULAS Texto Unificado de Legislación Secundaria Del Ministerio Del Ambiente*, 8–9.
- Ministerio del Ambiente Ecuador. (2015). *Acuerdo Ministerial 028. Registro oficial de la Administración. Edición Especial N° 270*. 220.
- Ministry of Environment and Water, Hungary. (2018). *The National Institute for Environment, Hungary*. <http://www.see-river.net/neki.html>
- Ministry of Environment and Water of Malaysia. (2018). *Department of Irrigation and Drainage*.
<https://www.water.gov.my/index.php/pages/view/779?mid=284>
- Ministry of Environment, Forest and Climate Change Government of India. (1986). *The Environment (Protection) Rules*.
<https://parivesh.nic.in/writereaddata/ENV/THE%20ENVIRONMENT.pdf>



- Mishra, T., & Parida, K. M. (1997). Transition metal pillared clay: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 121(1), 91–96. [https://doi.org/10.1016/s1381-1169\(96\)00444-x](https://doi.org/10.1016/s1381-1169(96)00444-x)
- Mishra, & Tripathy. (1993). A critical review of the treatments for decolourization of textile effluent. *Colourage*, 40, 35–35.
- Mohamed, A., Yousef, S., Ali Abdelnaby, M., Osman, T. A., Hamawandi, B., Toprak, M. S., Muhammed, M., & Uheida, A. (2017). Photocatalytic degradation of organic dyes and enhanced mechanical properties of PAN/CNTs composite nanofibers. *Separation and Purification Technology*, 182, 219–223. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.03.051>
- Mojsov, K., Andronikov, D., Janevski, A., Kuzelov, A., & Gaber, S. (2016). The application of enzymes for the removal of dyes from textile effluents. *Advanced Technologies*, 5(1), 81–86. <https://doi.org/10.5937/savteh1601081M>
- Molinari, R., Palmisano, L., Loddo, V., Mozia, S., & Morawski, A. W. (2013). Photocatalytic membrane reactors: Configurations, performance and applications in water treatment and chemical production. In *Handbook of Membrane Reactors* (Vol. 2). Woodhead Publishing Limited. <https://doi.org/10.1533/9780857097347.4.808>
- Molinari, Raffaele, Lavorato, C., & Argurio, P. (2017). Recent progress of photocatalytic membrane reactors in water treatment and in synthesis of organic compounds. A review. *Catalysis Today*, 281, 144–164. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.06.047>
- Moore, S. B., & Ausley, L. W. (2004). Systems thinking and green chemistry in the textile industry: Concepts, technologies and benefits. *Journal of Cleaner Production*, 12(6), 585–601. [https://doi.org/10.1016/S0959-6526\(03\)00058-1](https://doi.org/10.1016/S0959-6526(03)00058-1)
- Morris, P., & Travis, A. (1992). A history of the international dyestuff industry. *American Dyestuff Reporter*, 81(11).
- Muñoz, I., Rieradevall, J., Torrades, F., Peral, J., & Domènech, X. (2006). Environmental assessment of different advanced oxidation processes applied to a bleaching Kraft mill



effluent. *Chemosphere*, 62(1), 9–16.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.04.044>

Nagayoshi, H., Kakimoto, K., Takagi, S., Konishi, Y., Kajimura, K., & Matsuda, T. (2015).

Benzotriazole Ultraviolet Stabilizers Show Potent Activities as Human Aryl Hydrocarbon Receptor Ligands. *Environmental Science & Technology*, 49(1), 578–587.

<https://doi.org/10.1021/es503926w>

Nair, V. R., & Shetty Kodialbail, V. (2020). Floating bed reactor for visible light induced

photocatalytic degradation of Acid Yellow 17 using polyaniline-TiO₂ nanocomposites immobilized on polystyrene cubes. *Environmental Science and Pollution Research*,

27(13), 14441–14453. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-07959-2>

Nasirian, M., Bustillo-Lecompte, C. F., & Mehrvar, M. (2017). Photocatalytic efficiency of Fe₂O₃/TiO₂ for the degradation of typical dyes in textile industries: Effects of calcination

temperature and UV-assisted thermal synthesis. *Journal of Environmental Management*, 196, 487–498. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.030>

National Environmental Quality Standards Annex II. (2011).

Naylor, C. G. (2001). Applied technology-Alkylphenol ethoxylates: Science, regulatory status,

and future outlook. *AATCC Review-American Association of Textile Chemists and Colorists*, 1(3), 34–38.

Nguyen, C. H., Tran, M. L., Tran, T. T. V., & Juang, R. S. (2020). Enhanced removal of various dyes

from aqueous solutions by UV and simulated solar photocatalysis over TiO₂/ZnO/rGO

composites. *Separation and Purification Technology*, 232(August 2019).

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115962>

Nopkhuntod, S., Dararat, S., & Yimrattanabovorn, J. (2012). *Removal of reactive dyes from*

wastewater by shale. 7.

Ofwat England. (1991). *Water Industry Act 1991* [Text]. Statute Law Database.

<https://www.legislation.gov.uk/ukpga/1991/56/contents>



- Organisation for Economic Co-Operation and Development, O. (2004). *The 2004 OECD List of High Production Volume Chemicals*. C, 66.
- Paleologou, A., Marakas, H., Xekoukoulotakis, N. P., Moya, A., Vergara, Y., Kalogerakis, N., Gikas, P., & Mantzavinos, D. (2007). Disinfection of water and wastewater by TiO₂ photocatalysis, sonolysis and UV-C irradiation. *Catalysis Today*, 129(1–2), 136–142.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.06.059>
- Papamija, M. (2010). Degradación fotocatalítica del ibuprofeno empleando dióxido de titanio. *Revista de Ingeniería, unknown*(31), 47–53. <https://doi.org/10.16924/riua.v0i31.211>
- Patil, P. S., Phugare, S. S., Jadhav, S. B., & Jadhav, J. P. (2010). Communal action of microbial cultures for Red HE3B degradation. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1–3), 263–270.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.006>
- Paul, S. A., Chavan, S. K., & Khambe, S. D. (2012). Studies on characterization of textile industrial waste water in Solapur city. *International Journal of Chemical Sciences*, 10(2), 635–642.
- Pereira, L. de O., Lelo, R. V., Coelho, G. C. M., & Magalhães, F. (2019). Degradation of textile dyes from synthetic and wastewater samples using TiO₂/C/Fe magnetic photocatalyst and TiO₂. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 16(10), 2281–2289.
<https://doi.org/10.1007/s13738-019-01694-3>
- Pinos-Vélez, V., Esquivel-Hernandez, G., Cipriani-Avila, I., Mora-Abril, E., Cisneros, J. F., Alvarado, A., & Abril-Ulloa, V. (2019). Emerging Contaminants in Trans-American Waters. *Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, 14(6).
<https://doi.org/doi:10.4136/ambi-agua.2436>
- Pisoni, D. dos S., de Abreu, M. P., Petzhold, C. L., Rodembusch, F. S., & Campo, L. F. (2013). Synthesis, photophysical study and BSA association of water-insoluble squaraine dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 252, 77–83.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.11.013>



- Platzek, T, Lang, C., Grohmann, G., Gi, U.-S., & Baltes, W. (1999). Formation of a carcinogenic aromatic amine from an azo dye by human skin bacteria in vitro. *Human & Experimental Toxicology*, 18(9), 552–559. <https://doi.org/10.1191/096032799678845061>
- Platzek, Thomas. (2010). Risk from exposure to arylamines from consumer products and hair dyes. *Frontiers in Bioscience*, E2(3), 1169–1183. <https://doi.org/10.2741/e177>
- PNG Barn. (2019). *Chemical Dyes Structures* | PNGBarn. <https://www.pngbarn.com/png-image-xbevr>
- Prasad, M. P., Bhakat, P., & Chatterjee, S. (2013). Optimization of Textile Dye Degradation By Bacterial Species Isolated From Natural Sources. *Journal of Ecology and Environmental Sciences*, 4(1), 4–6.
- Punzi, M., Nilsson, F., Anbalagan, A., Svensson, B. M., Jönsson, K., Mattiasson, B., & Jonstrup, M. (2015). Combined anaerobic-ozonation process for treatment of textile wastewater: Removal of acute toxicity and mutagenicity. *Journal of Hazardous Materials*, 292, 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.03.018>
- Puvaneswari, N., Muthukrishnan, J., & Gunasekaran, P. (2006). Toxicity assessment and microbial degradation of azo dyes. *INDIAN J EXP BIOL*, 9.
- Qian, F., Sun, X., & Liu, Y. (2013). Removal characteristics of organics in bio-treated textile wastewater reclamation by a stepwise coagulation and intermediate GAC/O₃ oxidation process. *Chemical Engineering Journal*, 214, 112–118. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.130>
- Rahman, M., Mizanur, M., Shaid, A., Bashar, M., & Khan, Mu. (2016). Scope of reusing and recycling the textile wastewater after treatment with gamma radiation. *Journal of Cleaner Production*, 112, 3063–3071. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.10.029>
- Ramasamyaa, R. K., Rahmana, N. A., & San, W. C. (2001). Effect of temperature on the ozonation of textile waste effluent. *Coloration Technology*, 117(2), 95–97. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2001.tb00341.x>



- Ramasundaram, S., Seid, M. G., Lee, W., Kim, C. U., Kim, E.-J., Hong, S. W., & Choi, K. J. (2017). Preparation, characterization, and application of TiO₂-patterned polyimide film as a photocatalyst for oxidation of organic contaminants. *Journal of Hazardous Materials*, *340*, 300–308. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.06.069>
- Rawat, D., Sharma, R. S., Karmakar, S., Arora, L. S., & Mishra, V. (2018). Ecotoxic potential of a presumably non-toxic azo dye. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *148*, 528–537. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.10.049>
- République Française. (1998). *Arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation—Légifrance*. <https://www.legifrance.gouv.fr/jorf/id/JORFTEXT000000204891/>
- Revista Líderes. (2016). *En el sector textil, el 85% de los actores son pymes | Revista Líderes*. <https://www.revistalideres.ec/lideres/sector-textil-pymes-empresas-actores.html>
- Reza, K. M., Kurny, A., & Gulshan, F. (2017). Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: A review. *Applied Water Science*, *7*(4), 1569–1578. <https://doi.org/10.1007/s13201-015-0367-y>
- Rezaei, M., rashidi, F., Royaei, S. J., & Jafarikoju, M. (2014). Performance evaluation of a continuous flow photocatalytic reactor for wastewater treatment. *Environmental Science and Pollution Research*, *21*(21), 12505–12517. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3166-3>
- Richardson, & Bowron, J. (1985). The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, *37*(1), 1–12. <https://doi.org/10.1111/j.2042-7158.1985.tb04922.x>
- Richardson, S. D. (2012). Environmental Mass Spectrometry: Emerging Contaminants and Current Issues. *Analytical Chemistry*, *84*(2), 747–778. <https://doi.org/10.1021/ac202903d>



- Rosenfeldt, E. J., Linden, K. G., Canonica, S., & von Gunten, U. (2006). Comparison of the efficiency of OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂. *Water Research*, 40(20), 3695–3704.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.09.008>
- Rovira, J., & Domingo, J. L. (2019). Human health risks due to exposure to inorganic and organic chemicals from textiles: A review. *Environmental Research*, 168, 62–69.
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.09.027>
- Rtimi, S., Robyr, M., Pulgarin, C., Lavanchy, J. C., & Kiwi, J. (2016). A New Perspective in the Use of FeOx-TiO₂ Photocatalytic Films: Indole Degradation in the Absence of Fe-Leaching. *Journal of Catalysis*, 342, 184–192. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.07.012>
- Sadeghzadeh-Attar, A. (2020). Photocatalytic degradation evaluation of N-Fe codoped aligned TiO₂ nanorods based on the effect of annealing temperature. *Journal of Advanced Ceramics*, 9(1), 107–122. <https://doi.org/10.1007/s40145-019-0353-1>
- Saha, S. K., Hens, A., Roychowdhury, A., & Lohar, A. K. (2014). Molecular Dynamics and Density Functional Theory Study on Corrosion Inhibitory Action of Three Substituted Pyrazine Derivatives on Steel Surface. *Canadian Chemical Transactions*, 2(4), 489–503.
<https://doi.org/10.13179/canchemtrans.2014.02.04.0137>
- Saleh, M., & Nguyen, T. (2016). Detection of azo dyes and aromatic amines in women undergarment. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 51(9), 744–753.
<https://doi.org/10.1080/10934529.2016.1170446>
- Samadi, S., Khalili, E., & Allahgholi Ghasri, M. R. (2019). Degradation of Methyl Red under Visible Light Using N,F-TiO₂/SiO₂/rGO Nanocomposite. *Journal of Electronic Materials*, 48(12), 7836–7845. <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07585-w>



- Santhi, T., Manonmani, S., & Smitha, T. (2010). Kinetics And Isotherm Studies On Cationic Dyes Adsorption Onto Annona Squamosa Seed Activated Carbon. *International Journal of Engineering Science and Technology*, 2(3), 287–295.
- Saquib, M., Abu Tariq, M., Haque, M. M., & Muneer, M. (2008). Photocatalytic degradation of disperse blue 1 using UV/TiO₂/H₂O₂ process. *Journal of Environmental Management*, 88(2), 300–306. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.03.012>
- Satuf, M. L., Brandi, R. J., Cassano, A. E., & Alfano, O. M. (2007). Scaling-up of slurry reactors for the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. *Catalysis Today*, 129(1–2), 110–117. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.06.056>
- Scott, A. (1998). ICI develops endocrine disruption-safe surfactant. *Chemical Week*, 160(6), 18–18.
- Seesuriyachan, P., Takenaka, S., Kuntiya, A., Klayraung, S., Murakami, S., & Aoki, K. (2007). Metabolism of azo dyes by *Lactobacillus casei* TISTR 1500 and effects of various factors on decolorization. *Water Research*, 41(5), 985–992. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.12.001>
- Sewekow, U. (1988). *Natural dyes: An alternative to synthetic dyes?* -. https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=Natural%20dyes%E2%80%94an%20alternative%20to%20synthetic%20dyes&journal=Melliand%20Textilber.&volume=69&pages=271-276&publication_year=1988&author=Sewekow%20CU
- Shaban, M., Ashraf, A. M., & Abukhadra, M. R. (2018). TiO₂ Nanoribbons/Carbon Nanotubes Composite with Enhanced Photocatalytic Activity; Fabrication, Characterization, and Application. *Scientific Reports*, 8(1), 781. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-19172-w>
- Shen, Y. F., Tang, J., Nie, Z. H., Wang, Y. D., Ren, Y., & Zuo, L. (2009). Preparation and application of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles for wastewater purification. *Separation and Purification Technology*, 68(3), 312–319. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.05.020>



- Shichi, T., & Takagi, K. (2000). Clay minerals as photochemical reaction fields. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1(2), 113–130.
[https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00008-3](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00008-3)
- Singapore Government Agency Website. (n.d.). *Public Utilities (Water Supply) Regulations—Singapore Statutes Online*. Retrieved October 15, 2020, from
<https://sso.agc.gov.sg/SL/PUA2001-RG5?DocDate=20040930>
- Singh, D., & Singh, V. (2013). *Study of textile effluent in and around Ludhiana district in Punjab, India*. 3, 8.
- Singh, H. K., Saquib, M., Haque, M. M., & Muneer, M. (2008). Heterogeneous photocatalysed decolorization of two selected dye derivatives neutral red and toluidine blue in aqueous suspensions. *Chemical Engineering Journal*, 136(2–3), 77–81.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.05.009>
- Singh, S., Barick, K. C., & Bahadur, D. (2013). Fe₃O₄ embedded ZnO nanocomposites for the removal of toxic metal ions, organic dyes and bacterial pathogens. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(10), 3325. <https://doi.org/10.1039/c2ta01045c>
- Slokar, Y. M., & Majcen Le Marechal, A. (1998). Methods of decoloration of textile wastewaters. *Dyes and Pigments*, 37(4), 335–356. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(97\)00075-2](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(97)00075-2)
- Smith, R., & Wagner, S. (1991). Dyes and the environment. Is natural better? *American Dyestuff Reporter*, 80(9), 32–34.
- Srivastava, S., Sinha, R., & Roy, D. (2004). Toxicological effects of malachite green. *Aquatic Toxicology*, 66(3), 319–329. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2003.09.008>
- Statista. (2016). *Value of the leading 10 textile exporters worldwide in 2016, by country (in billion U.S. dollars)*. <https://www.statista.com/statistics/236397/value-of-the-leading-global-textile-exporters-by-country/>



- Sunada, K., Watanabe, T., & Hashimoto, K. (2003). Studies on photokilling of bacteria on TiO₂ thin film. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 156(1–3), 227–233.
[https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00434-3](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00434-3)
- Suwanboriboon, J., Meesiri, W., & Wongkokua, W. (2018). An application of spectrophotometer for ADMI color measurement. *Journal of Physics: Conference Series*, 1144(1).
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1144/1/012064>
- Swedish Chemicals Agency. (2013). *Hazardous chemicals in textiles – report of a government assignment*. 3, 114.
- Syafalni, S., Abustan, I., Dahlan, I., Wah, C. K., & Umar, G. (2012). Treatment of dye wastewater using granular activated carbon and zeolite filter. *Modern Applied Science*, 6(2), 37–51.
<https://doi.org/10.5539/mas.v6n2p37>
- Teli, M. (2015). *Advances in Silk Science and Technology*. Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/C2014-0-02586-5>
- Tezcan Un, U., & Aytac, E. (2013). Electrocoagulation in a packed bed reactor-complete treatment of color and cod from real textile wastewater. *Journal of Environmental Management*, 123, 113–119. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.03.016>
- The Council of the European Communities. (1976). Council Directive: On pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the Community. *Official Journal of the European Community*, L, 23–29.
- The Council of the European Communities. (2000). *Directiva 76/769/CEE UE*. 1999–2001.
- The Government of the Hong Kong. (2018). *Water Ordinance | Environmental Protection Department*.
<https://www.epd.gov.hk/epd/english/environmentinhk/water/hkwqrc/overview/index.html>
- Theng, B. K. G. (1974). Book review. *The Chemistry of Clay-Organic Reactions*.
<https://doi.org/10.1007/bf01255651>



- Tomei, M. C., Soria Pascual, J., & Mosca Angelucci, D. (2016). Analysing performance of real textile wastewater bio-decolourization under different reaction environments. *Journal of Cleaner Production*, 129, 468–477. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.028>
- Trade India. (2020). *Diphenylmethane (CAS No 101-81-5) Manufacturers, Suppliers and Exporters*. <https://www.tradeindia.com/manufacturers/diphenylmethane.html>
- Trapalis, A., Todorova, N., Giannakopoulou, T., Boukos, N., Speliotis, T., Dimotikali, D., & Yu, J. (2016). TiO₂/graphene composite photocatalysts for NO_x removal: A comparison of surfactant-stabilized graphene and reduced graphene oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 180, 637–647. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.009>
- Umukoro, E. H., Peleyeju, M. G., Ngila, J. C., & Arotiba, O. A. (2016). Photocatalytic degradation of acid blue 74 in water using Ag–Ag₂O–ZnO nanostructures anchored on graphene oxide. *Solid State Sciences*, 51, 66–73. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2015.11.015>
- U.S. Environmental Protection Agency. (2016). *Compliance Monitoring Strategy for the Toxic Substances Control Act (TSCA)*. 119.
- US EPA, United States Environmental Protection Agency. (2004). *List Information | High Production Volume HPV | US EPA*. https://iaspub.epa.gov/sor_internet/registry/substreg/list/details.do?listId=74
- Uysal, Y., Aktas, D., & Caglar, Y. (2014). Determination of colour removal efficiency of Lemna minor L. from industrial effluents. *J Environm Protect Ecol*, 15, 1718–1726.
- Valverde, J. L., de Lucas, A., Sánchez, P., Dorado, F., & Romero, A. (2003). Cation exchanged and impregnated Ti-pillared clays for selective catalytic reduction of NO_x by propylene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 43(1), 43–56. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00274-6](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00274-6)
- Valvi, D., Casas, M., Mendez, M. A., Ballesteros-Gómez, A., Luque, N., Rubio, S., Sunyer, J., & Vrijheid, M. (2013). Prenatal Bisphenol A Urine Concentrations and Early Rapid Growth



and Overweight Risk in the Offspring: *Epidemiology*, 24(6), 791–799.

<https://doi.org/10.1097/EDE.0b013e3182a67822>

Van der Putte, I., Qi, S., Affourtit, F., De Wolf, K., Devaere, S., & Albrech, E. (2013). Study on the Link Between Allergic Reactions and Chemicals in Textile Products. *VRM11.8088-Final Report, January*, 99.

Vandevivere, P. C., Bianchi, R., & Verstraete, W. (1998). Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 72(4), 289–302.

[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199808\)72:4<289::AID-JCTB905>3.0.CO;2-#](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199808)72:4<289::AID-JCTB905>3.0.CO;2-#)

Vinodgopal, K., Wynkoop, D. E., & Kamat, P. V. (1996). Environmental Photochemistry on Semiconductor Surfaces: Photosensitized Degradation of a Textile Azo Dye, Acid Orange 7, on TiO₂ Particles Using Visible Light. *Environmental Science & Technology*, 30(5), 1660–1666. <https://doi.org/10.1021/es950655d>

Wang, Lian, J. S., Zheng, W. T., & Jiang, Q. (2012). Photocatalytic property of Fe doped anatase and rutile TiO₂ nanocrystal particles prepared by sol-gel technique. *Applied Surface Science*, 263, 260–265. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.040>

Wang, X., Mao, H., Huang, W., Guan, W., Zou, X., Pan, J., & Yan, Y. (2011). Preparation of magnetic imprinted polymer particles via microwave heating initiated polymerization for selective enrichment of 2-amino-4-nitrophenol from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 178, 85–92. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.015>

Westfalen Representaciones. (2020). *Westfalen Representaciones—Colorantes y Auxiliares Textiles*. <http://westfalen-representaciones.com/#productos>

World Health Organization (WHO). (2020). *Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1–127 – IARC Monographs on the Identification of Carcinogenic Hazards to Humans*. <https://monographs.iarc.fr/agents-classified-by-the-iarc/>



- Xue, J., Liu, W., & Kannan, K. (2017). Bisphenols, Benzophenones, and Bisphenol A Diglycidyl Ethers in Textiles and Infant Clothing. *Environmental Science & Technology*, 51(9), 5279–5286. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00701>
- Yamagami, A., Kawano, K., Futaki, S., Kuramochi, K., & Tsubaki, K. (2017). Syntheses and properties of second-generation V-shaped xanthene dyes with piperidino groups. *Tetrahedron*, 73(50), 7061–7066. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2017.10.064>
- Yang, & Haryslak. (1997). *Reuse of Reactive Dyebaths—Dyeing Nylon 6,6, Nylon 6, and Wool with Hydrolyzed Reactive Dyes*. https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=&journal=Text.%20Chem.%20Color.&volume=29&publication_year=1997&author=Yang%2CY.&author=Haryslak%2CA.
- Yang, L., Yiwei, W., Caiying, L., & Yan, Z. (2013). Determination of aromatic amines from textiles using dispersive liquid-liquid microextraction: Sample Preparation. *Journal of Separation Science*, 36(5), 947–952. <https://doi.org/10.1002/jssc.201200645>
- Yaseen, D. A., & Scholz, M. (2019). Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: A critical review. In *International Journal of Environmental Science and Technology* (Vol. 16). Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-2130-z>
- Yu, J., Yu, J. C., Leung, M. K. P., Ho, W., Cheng, B., Zhao, X., & Zhao, J. (2003). Effects of acidic and basic hydrolysis catalysts on the photocatalytic activity and microstructures of bimodal mesoporous titania. *Journal of Catalysis*, 217(1), 69–78. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00034-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00034-4)
- Yusuf, M. (2019). Synthetic Dyes: A Threat to the Environment and Water Ecosystem. In M. Shabbir (Ed.), *Textiles and Clothing* (1st ed., pp. 11–26). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781119526599.ch2>
- Yusuf, M., Ahmad, A., Shahid, M., Khan, M. I., Khan, S. A., Manzoor, N., & Mohammad, F. (2012). Assessment of colorimetric, antibacterial and antifungal properties of woollen yarn



- dyed with the extract of the leaves of henna (*Lawsonia inermis*). *Journal of Cleaner Production*, 27, 42–50. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.01.005>
- Yusuf, M., Shabbir, M., & Mohammad, F. (2017). Natural Colorants: Historical, Processing and Sustainable Prospects. *Natural Products and Bioprospecting*, 7(1), 123–145. <https://doi.org/10.1007/s13659-017-0119-9>
- Yusuf, M., Shahid, M., Khan, M. I., Khan, S. A., Khan, M. A., & Mohammad, F. (2015). Dyeing studies with henna and madder: A research on effect of tin (II) chloride mordant. *Journal of Saudi Chemical Society*, 19(1), 64–72. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.12.020>
- Zaharia, C., & Suteu, D. (2010). Characteristics , Polluting Effects and Separation / Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview. *Textile Organic Dye*, 55–86.
- Zaroual, Z., Azzi, M., Saib, N., & Chainet, E. (2006). Contribution to the study of electrocoagulation mechanism in basic textile effluent. *Journal of Hazardous Materials*, 131(1–3), 73–78. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.09.021>
- Zhang, B., Dong, X., Yu, D., & He, J. (2012). Stabilization mechanisms of C.I. Disperse Red 60 dispersions in the presence of its dye–polyether derivatives. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 405, 65–72. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.04.038>
- Zhang, & Nosaka, Y. (2014). Mechanism of the OH radical generation in photocatalysis with TiO₂ of different crystalline types. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(20), 10824–10832. <https://doi.org/10.1021/jp501214m>
- Zhao, J., Wang, J., Fan, L., Pakdel, E., Huang, S., & Wang, X. (2017). Immobilization of titanium dioxide on PAN fiber as a recyclable photocatalyst via co-dispersion solvent dip coating. *Textile Research Journal*, 87(5), 570–581. <https://doi.org/10.1177/0040517516632479>
- Zollinger, H. (2003). *Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments*. John Wiley & Sons.



Zouboulis, A. I., Xiao-Li Chai, & Katsoyiannis, I. A. (2004). The application of bioflocculant for the removal of humic acids from stabilized landfill leachates. *Journal of Environmental Management*, 70(1), 35–41. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2003.10.003>



Anexo A. Proceso de Revisión Documental y Búsqueda de Información



Find articles with these terms
ND occurency AND EFFLUENTS textile dye AND LEGISLATION

Advanced search

786 results

Download selected articles Export sorted by *relevance* | [date](#)

Research article • Full text access
 Toxicity evaluation of **textile dyeing effluent** and its possible relationship with chemical oxygen demand
 Ecotoxicology and Environmental Safety, 30 December 2018, ...
 First available on 21 September 2018
 Jieying Liang, Xun-an Ning, Jian Sun, ... Yanxiang Hong
 Download PDF Abstract Export

Research article • Full text access
 Assessing the performances of an aerobic membrane bioreactor for **textile** wastewater treatment: Influence of **dye** mass loading rate and biomass **concentration**
 Process Safety and Environmental Protection, March 2020, ...
 First available on 11 January 2020
 Imen Khouni, Ghofrane Louhichi, Ahmed Ghrabi
 Download PDF Abstract Export

Refine by:

Subscribed journals

Years

2021 (10)

2020 (78)

2019 (60)

2018 (48)

2017 (53)

2016 (41)

Home Search

Your search for **[All: textile] AND [All: dyes] AND [All: occurrenc*] AND [All: concentration] AND [All: effluents] AND [All: legislation] AND [Publication Date: (01/01/2010 TO 12/31/2020)]**

Filters

Access Type

Only show content I have full access to

Only show Open Access

Selected filters

01/01/2010 - 12/31/2020

1-10 of 40 results

Articles (40)

Save this search Export search results

Download citations Download PDFs

Order by Relevance 10 per page

Article

Removal of coloured compounds from **textile** industry **effluents** by UV/H₂O₂ advanced oxidation and toxicity evaluation >

Maria Eliza Nagel-Hassemer , Catia Regina S. Carvalho-Pinto , William Gerson Matias & Flávio Rubens

Google Académico

textile dyes AND occurrence* AND concentration AND effluents AND legislati

Artículos

Aproximadamente 8.450 resultados (0,11 s)

Mi perfil Mi biblioteca

Cualquier momento

Desde 2020

Desde 2019

Desde 2016

Intervalo específico...

2010 — 2020

Buscar

Ordenar por relevancia

Ordenar por fecha

Cualquier idioma

Buscar sólo páginas en español

Quizás quisiste decir: **textile dyes AND occurrence*** AND concentration AND effluents AND legislation

A method for **dye** extraction using an aqueous two-phase system: Effect of **co-occurrence** of contaminants in **textile** industry **wastewater** [PDF] ufop.br

GA Borges, LP Silva, JA Penido, LR de Lemos... - Journal of environmental ... 2016 - Elsevier
 ... Quantitative removal for all **textiles dyes** was obtained ... their subsequent loss during the removal of excess **dye** in the final washing steps and finishing of the **fabric** (Hessel et ... However, in order to simulate a real situation, the **textile effluent** was used as the bottom phase solvent ...
 ☆ Citado por 33 Artículos relacionados Las 8 versiones

Phytoremediation of **textile dyes** and **effluents**: Current scenario and future prospects

RV Khandare, SP Govindwar - Biotechnology Advances, 2015 - Elsevier
 ... Download PDFDownload, Share, Export, Advanced, Elsevier, Biotechnology Advances, Volume 33, Issue 8, December 2015, Pages 1697-1714, Biotechnology Advances, Research review paper, Phytoremediation of **textile dyes** and **effluents**: Current scenario and future prospects ...
 ☆ Citado por 151 Artículos relacionados Las 9 versiones



Resultados: 22

Ordenar por: Publicación - Más nuevos primero

Página 1 de 2

0 Items seleccionados

Seleccionar esta página | Imprimir | Enviar por correo-e | Exportar | Compartir

1. **NATURAL COLORANTS FROM ZONGO VALLEY (BOLIVIA) AND THEIR TEXTILE APPLICATIONS**
Ibáñez-Calero, Sandra L.; Loayza Afonso, Kelly E.
Investigación & Desarrollo 2020, Volumen 20, Nº 1, Páginas 5 - 22
Resumen: > ES > EN | Texto: ES EN | PDF: EN

2. **Evaluating the scale-up of a reactor for the treatment of textile effluents using Bjerkandera sp**
Gaviria-Arroyave, María Isabel; Osorio-Echavarría, Juliana; Gómez-Vanegas, Natalia Andrea.
Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia Sep 2018, Nº 88, Páginas 80 - 90
Resumen: > ES > EN | Texto: ES EN | PDF: EN
<https://doi.org/10.17533/udea.redin.n88a09>

3. **Sugarcane bagasse and its potential use for the textile effluent treatment**

SpringerLink

Sign up / Log in English Academic edition

textiles dyes and toxicity and risk and carcinogenicity

Home • Books A - Z • Journals A - Z • Videos • Librarians

366 Result(s) for 'textiles dyes and toxicity and risk and carcinogenicity'

Sort By: Relevance Newest First Oldest First Date Published Page 1 of 19

Include Preview-Only content

Refine Your Search

| Content Type | Count |
|----------------------|-------|
| Chapter | 211 |
| Article | 131 |
| Reference Work Entry | 22 |
| Conference Paper | 7 |
| Protocol | 2 |

| Discipline | Count |
|--------------------------|-------|
| Environment | 120 |
| Chemistry | 60 |
| Medicine & Public Health | 57 |
| Biomedicine | 37 |
| Life Sciences | 29 |

Chapter

Environmental considerations for textile processes and chemicals

The biggest environmental issue relevant to the textile industry is the amount of water discharged and the chemical load it carries. Other important issues include energy consumption, air emissions, solid waste...
Dr. Katia Lacasse, Dr.-Ing. Werner Baumann in *Textile Chemicals (2004)*

Protocol

QSAR Modeling of Dye Ecotoxicity

Dyes have a long history, beginning in ancient times, when natural plant and insect sources were used to create them. Although they are important components in our daily lives, various synthetic dyes have been...
Simona Funari-Timofei, Gheorghe Ilia in *Ecotoxicological QSARs (2020)*

Activate W Go to Settings