

Technologies for the removal of dyes and pigments present in wastewater. A review

Leonardo Fabio Barrios-Ziolo ^a, Luisa Fernanda Gaviria-Restrepo ^b, Edison Alexander Agudelo ^c
& Santiago Alonso Cardona-Gallo ^d

^a Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia. lfbarriosz@unal.edu.co

^b Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia. lufgaviriare@unal.edu.co

^c Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia. eaagudelo@unal.edu.co

^d Dpto. de Geociencias y Medio Ambiente, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia. scardona@unal.edu.co

Received: April 2th, 2014. Received in revised form: October 28th, 2014. Accepted: March 23th, 2015.

Abstract

Dyes and pigments are beginning to do in the country considered as a series of compounds that can have toxicological characteristics beyond the aesthetic aspects in wastewater. This review attempted to cluster the most effective treatments for the removal, destruction and mineralization of dyes and pigments present in wastewater depend on the physicochemical properties of the constituent molecules. The kinetics of removal of BOD, COD, "real" colour and "apparent" in effluents, in addition to operating times were studied to determine the set of physical technologies, chemical, biological and combined major and influence nowadays. Among the most relevant treatment technologies highlights the adsorption and filtration, advanced oxidation technologies (photocatalysis, ozonation, fenton / UV, electrocoagulation, etc.) and sequential biological processes (type anaerobic - aerobic). The influence of variables such as the pH, the initial concentration of dye and solubility, among others, on the kinetics of removal of specific dyes are evident.

Keywords: Dyes, pigments, wastewater treatment technologies, removal of color and pigments.

Tecnologías para la remoción de colorantes y pigmentos presentes en aguas residuales. Una revisión

Resumen

Los colorantes y pigmentos están comenzando a ser considerados en el país como compuestos que pueden presentar características toxicológicas más allá de los aspectos estéticos en las aguas residuales. El estado del arte presenta los tratamientos más efectivos para la remoción, destrucción y mineralización de colorantes y pigmentos presentes en aguas residuales en función de las propiedades fisicoquímicas de las moléculas constituyentes. Las cinéticas de remoción de DBO₅, DQO, color "real" y "aparente" en los efluentes, además de los tiempos de operación, fueron estudiadas para determinar el conjunto de tecnologías físicas, químicas, biológicas y combinadas de mayor importancia e influencia en la actualidad. Entre las tecnologías de tratamiento más relevantes se destacan los procesos de adsorción y filtración, las tecnologías avanzadas de oxidación (fotocatálisis, ozonación, fenton/UV, electrocoagulación, etc) y los procesos biológicos secuenciales (del tipo anaerobio – aerobio). Se evidenció la influencia de variables como el pH, la concentración inicial del colorante y la solubilidad, entre otras, sobre las cinéticas de remoción de colorantes específicos.

Palabras clave: Colorantes, pigmentos, aguas residuales, tecnologías de tratamiento de aguas residuales, remoción de colorantes y pigmentos.

1. Introducción

El deterioro ambiental que cada día se agudiza como consecuencia del desarrollo de actividades humanas sin cuidado por el medio ambiente, pone cada vez retos más

importantes en áreas de la ciencia como la ingeniería ambiental. Uno de estos retos es la depuración de las aguas residuales. Entre la variedad de sustancias contaminantes descargadas, es posible relacionar desde metales pesados (mercurio, cadmio, cromo, arsénico, plomo, etc),

contaminantes emergentes (compuestos orgánicos persistentes, disruptores endocrinos, antibióticos, etc), hidrocarburos, materia orgánica, hasta compuestos que producen la coloración de los efluentes (colorantes y pigmentos) [1,2]. Estas últimas sustancias han llamado la atención tanto de las autoridades nacionales, Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (MADS) como de la autoridad ambiental a nivel local (Area Metropolitana del valle de Aburrá-Municipio de Medellín). Medellín es la segunda Ciudad en importancia en Colombia y la primera en materia de políticas públicas para el saneamiento ambiental, es por ello que los reiterados vertimientos de efluentes coloreados realizados por empresas al río Aburrá-Medellín, han generado preocupación no solo en las autoridades locales sino también en la comunidad en general, debido a que este tipo de eventos evidencian el alto grado de impactación que sufren diariamente los recursos naturales y muestran la despreocupación por parte de las empresas de tratar y cuidar que sus efluentes no afecten el medio ambiente natural.

De acuerdo a trabajos publicados por la Cámara de Comercio de Medellín para Antioquia [3] sobre los sectores productivos más importantes que tienen presencia en el Área Metropolitana, se pudo establecer que los sectores que más impacto pueden ofrecer sobre el río en términos de vertimientos coloreados, tanto por su cantidad como calidad son: el sector textil, de alimentos y bebidas, curtimbres, productos químicos, etc. De acuerdo con Doerner [4], los colorantes a diferencia de los pigmentos son solubles en un medio o solvente específico, esta definición implica que se designe como “colorante” o “pigmento” a una misma sustancia dependiendo del tipo de solvente en el cual se encuentre; por lo tanto es la solubilidad, una propiedad física importante en investigaciones relacionadas con colorantes y pigmentos cuyo conocimiento contribuye en el desarrollo de tecnologías más eficientes de tratamiento. Las sustancias que producen la coloración de las aguas residuales, pueden ser agrupadas en dos categorías: compuestos de origen sintético y compuestos naturales. Los colorantes sintéticos presentan propiedades únicas como su alta solidez en medio húmedo, generación de tonos brillantes en las superficies y su relativo bajo costo de producción, además de su buena solubilidad, resistencia a la luz solar, al contacto con el agua y al ataque de una variedad de compuestos químicos [5,6] por lo cual resultan atractivas para las industrias textiles, de cueros, imprenta y pinturas [6]. La literatura reporta en el caso de los colorantes sintéticos basados en bencidina (entre otros compuestos constituyentes de las aguas residuales coloreadas), algunas características tóxicas (mutagénicas y cancerígenas) relacionadas con humanos, asociadas en algunos casos a la generación de subproductos del metabolismo aeróbico y/o anaeróbico de una variedad de microorganismos [6,7]. Las bajas concentraciones de colorantes y pigmentos en el agua, disminuyen gradualmente la penetración de la luz con efectos significativos sobre la flora acuática, generando así una reducción de la actividad fotosintética y del oxígeno disuelto en el medio [8,9].

El grupo de colorantes sintéticos más utilizados en el mundo, el tipo azo ($-N=N-$, grupo funcional cromóforo) representa el 70% de los colorantes encontrados en las aguas residuales municipales [5]; la presencia de estas sustancias se

atribuye a la capacidad que posee el grupo $-N=N-$ de ser sustituido por una variedad de estructuras orgánicas e inorgánicas que le otorgan propiedades químicas específicas a cada molécula, por esta razón existen más de 3000 variedades de colorantes azo [5]. Los colorantes naturales (los cuales se extraen de fuentes primarias de la naturaleza) se presentan en menor proporción a los sintéticos. Generalmente son polímeros con una amplia variedad de grupos funcionales y estructuras químicas orgánicas complejas (como ciclos y grupos aromáticos) que pueden afectar también los ecosistemas acuáticos y la salud humana [10]. La clasificación de colorantes y pigmentos puede realizarse considerando las propiedades fisicoquímicas de los grupos funcionales constitutivos. Estas propiedades de acuerdo con muchos autores, son claves en la selección de una tecnología o grupo de tecnologías aplicables para la decoloración de aguas residuales contaminadas. Tomando como referencia el diccionario de química de la universidad de Oxford [11], es posible establecer diferencias entre los grupos de colorantes en función de la forma de aplicación del tinte o del soporte sobre el sustrato utilizado, de esta manera se presentan diferentes compuestos generadores de color como:

Ácidos: Cuyo cromóforo hace parte de un ión negativo, utilizados para teñir fibras proteicas (lana y seda) o poliamidas y fibras sintéticas. Aplicados en las industrias de alimentos, imprenta, cuero, madera y nylon. Solubles en agua.

Básicos: Los cuales poseen un cromóforo que forma parte de un ión positivo (generalmente una sal de amina o un grupo imino ionizado), utilizados para teñir fibras acrílicas, en la síntesis de nylon modificado, poliéster modificado y muchos medicamentos. Solubles en agua.

Dispersos: Tintes insolubles que se aplican formando una dispersión muy fina en el agua. Se usan para teñir acetato de celulosa y otras fibras sintéticas (poliéster y fibras de acrílico)

Directos: Presentan una gran afinidad por materiales de algodón, rayón y otras fibras de celulosa, generalmente son sales de ácidos sulfónicos. Solubles en agua.

Reactivos: Presentan grupos de compuestos capaces de reaccionar con el sustrato formando enlaces covalentes, usados para teñir fibras de celulosa y algodón, en general.

Baño: Sustancias insolubles usadas para teñir algodón. Suelen presentar grupos cetónicos ($C=O$). Este grupo de colorantes es oxidado por acción del aire y precipitado en forma de pigmento sobre las fibras; el índigo y la antraquinona son ejemplos de este grupo. Aplicaciones sobre algodón y fibras de celulosa

De acuerdo con las revisiones de Robinson [12] y Eren [13], entre los procesos de tratamiento más utilizados en la actualidad para la remoción de colorantes y pigmentos presentes en aguas residuales, se destacan los sistemas de oxidación y mineralización avanzada, pertenecientes a la categoría de procesos químicos, estos comprenden: la reacción de fenton (óptima para la decoloración de efluentes con presencia de colorantes y pigmentos), la ozonación (aplicada en estado gaseoso, la cual no incrementa el volumen de tratamiento) y la electrocoagulación, entre otras. Estas tecnologías producen en general, grandes volúmenes de lodos que podrían ser reducidos a partir de la implementación

de reactores fotocatalíticos y la tecnología de ultrasonido (efectiva en el rompimiento de estructuras moleculares cíclicas, entre otras). Otro grupo de tecnologías apropiadas para la remoción de color, en particular de pigmentos, corresponde a los procesos físicos para el tratamiento de efluentes coloreados, entre ellos, los sistemas de filtración y los procesos de adsorción mediante el uso de materiales como carbón activado, residuos agroindustriales (viruta, aserrín, bagazo de caña, cascarilla de arroz, entre otros); los cuales pueden ser selectivos y óptimos para un grupo particular de colorantes.

Los procesos biológicos aplicados en el tratamiento de colorantes y pigmentos se subdividen teniendo en cuenta el tipo de aceptor final de electrones, de esta manera se presentan procesos biológicos aerobios y anaerobios, cuyas desventajas se asocian a los grandes tiempos de operación requeridos para alcanzar tasas óptimas de remoción de color. A continuación, se presentan las investigaciones sobre la aplicación de tecnologías para la decoloración de efluentes contaminados con los diferentes tipos de colorantes y pigmentos. Como resultado del estudio de las variables de mayor contribución dentro de cada subgrupo de tecnologías de remoción, destrucción y mineralización, se presentarán los intervalos de operación de cada tratamiento, porcentajes de remoción del color “real” y/o “aparente”, evaluando los tiempos de operación y la disminución en la demanda química y biológica de oxígeno en el efluente. Se conocerán los factores físicos, químicos y biológicos que más influyen en los procesos de decoloración. Esta información es clave para la selección de la tecnología o grupos de tecnologías más eficientes para el tratamiento de colorantes y pigmentos, considerando la diversidad de sustancias generadoras de color en el mundo y en especial, de los compuestos utilizados a nivel local en los sectores productivos relacionados.

2. Colorantes y pigmentos: Tecnologías de remoción, destrucción y mineralización

Al analizar el comportamiento de las sustancias que producen la coloración de las aguas residuales, se pueden definir cuatro tipos de tecnologías para el tratamiento de los efluentes contaminados, las cuales se agrupan dentro de las categorías físicas, químicas, biológicas y combinadas.

2.1. Tratamientos físicos

Entre las principales tecnologías para el tratamiento físico de efluentes contaminados por la presencia de colorantes y pigmentos en el medio acuoso, se relacionan los procesos de adsorción, los sistemas de filtración y las resinas de intercambio iónico como las más importantes. Entre los materiales adsorbentes reportados en la literatura con mejores porcentajes de remoción de color, se encuentran desde residuos agroindustriales de bajo costo como palma de aceite, viruta, aserrín, bambú, algas, hojas de pino, tallos de canola y quitosano, entre otros, hasta minerales como lignito, magnetita, carbón activado, bentonita, etc. Producto de las interacciones electrostáticas entre los materiales adsorbentes y los compuestos que producen la coloración de las aguas

residuales, el proceso de adsorción es afectado por las condiciones del medio (pH y temperatura), las características moleculares de los colorantes (grupos funcionales constitutivos) y el tiempo de contacto, entre otras [14,15]. Estas interacciones electrostáticas pueden ser mejoradas mediante el pre-tratamiento de los materiales adsorbentes utilizando agentes químicos modificadores [16-18], los cuales actúan a nivel de superficie causando la protonación o desprotonación de las moléculas expuestas del material adsorbente.

Existe una influencia significativa del pH sobre las cinéticas de adsorción. Las condiciones ácidas en general, favorecen la remoción de grupos de colorantes ácidos, directos, reactivos y dispersos, mientras que los medios alcalinos, incrementan la remoción de colorantes básicos [15,17,19-22]. En el caso de los colorantes que en solución o en medio acuoso presentan valores de pH alcalinos, los procesos de adsorción más eficientes relacionan como adsorbente materiales de origen vegetal como viruta y hojas de pino, con porcentajes de remoción de color mayores al 90% y hasta el 98% respecto a otros materiales adsorbentes [17]. El carbón activado, puede llegar a remover por adsorción hasta el 96% del color generado por colorantes directos [16,20] y el 70% del color asociado al tipo reactivo y disperso [19,23] antes de la saturación del material adsorbente. Materiales como quitosano y fosfato de calcio, alcanzan porcentajes de remoción de colorantes reactivos del 90% [15,24], mientras que los polímeros ligados a magnetita y algunos residuos agroindustriales como los tallos de canola, presentan cinéticas de remoción significativas (>90%) sobre colorantes ácidos [21], [22].

2.2. Tratamientos químicos

En el grupo de procesos químicos implementados para el tratamiento de efluentes contaminados con sustancias colorantes, se presentan algunas técnicas de oxidación química como: los procesos de ozonación, fenton, ultrasonido, fotocátalisis (ultravioleta), oxidantes convencionales (peróxido de hidrogeno), procesos de coagulación / floculación y electrocoagulación, entre otras tecnologías. Entre este grupo de tecnologías, la fotocátalisis y el tratamiento fenton/UV, presentan porcentajes de remoción de color cercanos al 100%.

La remoción de colorantes utilizando sistemas de ozonación puede ser favorecida por las condiciones ácidas del medio y el uso de iones metálicos como hierro y manganeso, entre otras variables, no obstante, al igual que en los procesos de adsorción, existe una gran contribución de la naturaleza del colorante (ácido, básico, reactivo, etc) sobre el intervalo óptimo de operación de la tecnología. Utilizando un sistema de ozonación es posible alcanzar porcentajes de remoción entre el 98 y 100% para los diferentes tipos de colorantes, en periodos de tiempo inferiores a los 15 minutos, con concentraciones iniciales de colorantes entre 86 y 2000 mg/L [25-,27].

La reducción en los valores de demanda química de oxígeno (DQO) reportados para la ozonación, pueden variar en general, entre el 10 y el 48% [25,26] mientras que los

flujos óptimos de ozono se mantienen alrededor de los 15 litros/min o 360 mg O₃/h [26,27].

Otro tipo de tecnología utilizada para la remoción de color en aguas residuales, es la electrocoagulación. La tecnología utiliza valores de densidad de corriente entre 4.45 y 200 A/m² [28-34], alcanzando porcentajes de remoción de color y DQO superiores al 90 y 80%, respectivamente, en tiempos de operación inferiores a 120 minutos para los diferentes tipos de colorantes evaluados [29-31,35,36]. La cinética de remoción de color puede ser influenciada por el tipo de electrodo implementado, el cual puede ser de aluminio, hierro, grafito, acero, dióxido de titanio, plomo, platino; entre otros materiales [28,32-37]. La acción del tratamiento fenton/UV sobre los diferentes tipos de colorantes y pigmentos, mejora las cinéticas de remoción del carbono orgánico total (COT >70%) y de la demanda química de oxígeno, manteniendo los porcentajes de decoloración cercanos al 100%, en periodos de tiempo inferiores a los 20 minutos [38-42]. Las cinéticas son optimizadas al aumentar la concentración de peróxido de hidrógeno y de hierro (II)/(III). Los intervalos de tiempos requeridos para alcanzar los máximos de remoción varían dependiendo la relación entre la concentración inicial del colorante, concentración del ion Fe (II), la concentración de peróxido y el tiempo de irradiación. La concentración inicial de colorantes fue evaluada entre 40 y 500 mg/L [38-40,42]. Los procesos de coagulación – floculación utilizan diferentes especies químicas para remover el color y la carga contaminante presente en los efluentes. Entre los compuestos utilizados, la especie de aluminio Al13 presenta mayores cinéticas de remoción de color respecto a las sales comerciales de aluminio [43]. No obstante, agentes como el sulfato de aluminio y el cloruro férrico, pueden remover entre el 53 y 100% de color de una solución de colorante de 40 a 4000 mg/L, en periodos de operación inferiores a las 2 horas [37,44].

Los procesos fotocatalíticos análogos al proceso fenton/UV, utilizan como principal catalizador el dióxido de titanio (TiO₂). A partir de él es posible mineralizar el COT en un 60%, mientras se remueve el color entre 90 y 100%, para periodos inferiores a los 120 minutos [45]. La fotocatalisis con TiO₂ puede ser optimizada modificando este material con iones de plata (Ag⁺), entre otros. [10]

En el grupo de tecnologías más destacadas para el tratamiento químico de colorantes, el proceso fotocatalítico, alcanzó la máxima cinética de remoción de color (100%) junto con el tratamiento fenton/UV durante periodos de operación inferiores a los 90 y 20 minutos, respectivamente; obteniendo además porcentajes de remoción de COT y DQO entre el 80 y 100%. Entre los factores claves para potencializar los rendimientos de las reacciones fenton, las concentraciones de Fe (II) y peróxido de hidrogeno fueron importantes para obtener cinéticas de remoción de color significativas. Teniendo en cuenta la capacidad que tienen los procesos fenton para remover los grupos de colorantes previamente definidos, es posible considerarla entre las tecnologías adecuadas para el tratamiento de un amplio grupo de colorantes, en función no solo de la eficiencia de remoción de color, sino también de los valores de DQO y COT. Estas eficiencias pueden ser incrementadas por la generación

adicional de radicales hidroxilos resultantes del tratamiento con irradiación UV; dos fuentes potenciales de agentes oxidantes dentro de una misma tecnología, reducen el efecto de factores externos como la presencia de sales, el pH y la temperatura, entre otros.

Las tecnologías de tratamientos basadas en la electrocoagulación, fueron favorecidas por la aplicación de electrodos de óxido de titanio encontrándose porcentajes de remoción de color superiores al 90%. Las condiciones ácidas (bajos valores de pH) incrementaron los porcentajes de remoción con la ozonación.

2.3. *Tratamientos biológicos*

La actividad metabólica de los microorganismos puede ser optimizada con la adición de co-sustratos o fuentes de carbono y energía secundarias, las cuales pueden acelerar la asimilación del colorante (fuente de energía objetivo). Los procesos biológicos implementados, evalúan la influencia de factores como el modo de operación del reactor (batch, feedbatch o continuo), de variables como la temperatura del medio, el pH, la concentración inicial de colorante y la concentración de microorganismos, además de la presencia de oxígeno en el sistema. Los tratamientos biológicos permiten obtener porcentajes de remoción de color y COT significativos, sin embargo se realizan a bajas velocidades lo que incrementa sustancialmente los tiempos de tratamiento. En condiciones adecuadas, los organismos pueden reducir una diversidad de sustancias químicas recalcitrantes; La diversidad biológica hace posible encontrar enzimas y microorganismos especializados en la degradación de colorantes específicos.

Entre los procesos aplicados para el tratamiento biológico de efluentes con presencia de colorantes y pigmentos, los tratamientos anaerobios producen una remoción de color y DQO entre el 80 y 100% en periodos que oscilan entre los 2 y 58 días [46,47]. Los tratamientos aerobios de mayor importancia reportados en la literatura, tiene como base los sistemas de lodos activados y el uso de hongos como *Phanerochaete chrysosporium* y *Pleurotus sajorcaju*, entre otros [49-51] Bajo condiciones anaerobias es posible remover hasta el 95% de colorantes como el azul Índigo, durante 5 días de operación [41,46].

Los reactores de flujo ascendentes de película fija (anaerobios) acoplados por sistemas de reactores aeróbicos pueden alcanzar cinéticas de remoción de color y DQO, superiores al 98 y 95% respectivamente, durante 16 horas de operación [52]. La secuencia de tratamiento anaerobia – aerobia a partir de consorcios microbianos, presenta rendimientos en los valores de remoción de color, DQO y DBO sobre el 60, 80 y 90%, respectivamente, con la utilización de co-sustratos como almidón, glucosa y ácido acético y, en tiempos de residencia hidráulicos de 16 horas y 8 días [41,48].

Otros modelos de reactores ampliamente aplicados, son: los reactores tipo Wetland, los cuales pueden reducir un 70% del color de los efluentes, mientras se presentan porcentajes de remoción de DQO y COT superiores al 88% [53]; las algas *Nostoc linckii* y *Oscillatoria rubescens*, las cuales pueden

remover hasta en un 82% colorantes ácidos [54]; y algunos microorganismos aerobios del genero *Bacillus* y *Pseudomonas*, con eficiencias de remoción sobre el 90% [55]

Los sinergismos resultantes de las interacciones microbianas (tratamientos de colorantes con la aplicación consorcios), favorecen las cinéticas de degradación del color, respecto al uso de especies individuales [56]. Los organismos aislados de suelos contaminados con colorantes, pueden alcanzar cinéticas de remoción más altas de COT y color (superiores al 90%) dada su capacidad de adaptación. Los resultados permiten identificar una diversidad de especies de bacterias capaces de remover colorantes presentes en efluentes contaminados, dentro de los microorganismos estudiados el género *Bacillus* sp, presentó la máxima capacidad de remoción de colorantes (100%) en 14.5 horas de tratamiento, a diferencia de los tratamientos químicos, los procesos biológicos requieren tiempos de tratamiento prolongados para obtener rendimientos efectivos en la remoción de la DQO. La degradación de colorantes pueden ser incrementada con la adición de co-sustratos como la glucosa y ácido acético (entre otros). Entre las secuencias de tratamiento biológico, la combinación de etapas anaerobias – aerobias (en su orden) fueron importantes para lograr degradar colorantes recalcitrantes.

2.4. Tratamientos combinados

Producto de la combinación de tecnologías físicas, biológicas y químicas, se logran optimizar desde las cinéticas de remoción de color, DQO y COT, hasta los tiempos de operación y/o de residencia hidráulica de los efluentes. Los procesos combinados pueden reducir desde la generación de lodos [13], hasta favorecer el escalado de procesos a nivel industrial.

Entre las tecnologías combinadas, la secuencia ozonación – UV/H₂O₂ puede alcanzar porcentajes de remoción de color entre 80 y 100% en periodos de 5 y 15 minutos, reduciendo el COT entre el 75 y 80% de colorantes directos [57]. El método coagulación – adsorción, utilizando carbón activado y alumbre y, una concentración inicial de colorantes reactivos de 100 mg/L, logra remover cerca del 100% del color presente en el medio, aplicando dosis de coagulantes entre 250 y 350 mg/L [58]. La aplicación del sistema ozonación – ultrasonido, presenta porcentajes de remoción de color superiores al 98% en periodos inferiores a 1 minuto en el caso de algunos colorantes directos, tras la aplicación de un flujo de ozono cercano a 3.2 g/h y una intensidad de corriente alrededor de 176 W/L [59], [59]. Lo cual disminuye considerablemente el volumen de los lodos producidos. Entre otras tecnologías aplicadas, la combinación de la técnica de ultrasonido/peróxido de hidrógeno/grafito y ultrasonido/UV, producen reducciones del 90% en la coloración del efluente, durante periodos de 120 minutos, aplicando frecuencias de ultrasonido entre 20 y 817 kHz sobre concentraciones iniciales de colorantes de 300 mg/L [60]. El acoplamiento de procesos de coagulación seguidos por procesos biológicos en condiciones batch, puede alcanzar valores de remoción de color del 100% para concentraciones iniciales de colorantes en el orden de 600 mg/L y, con tiempos de residencia

hidráulica de 5 horas [44] La secuencia de oxidación química mediante ozono y la implementación de filtros biológicos aireados de flujo ascendente, puede alcanzar eficiencia de remoción de color y DQO, del 97 y 90% respectivamente [61].

Finalmente los procesos fenton –ultrasonido, en presencia de hierro cero valente, en general pueden remover en un 99% el color aparente del medio contaminado durante 10 minutos, tras la aplicación de densidades de corriente cercanas a 120 W/L y una concentración de hierro de 1 g/L [62].

La aplicación de tratamientos combinados disminuyó los tiempos promedios de remoción de color, DQO y de la operación en general, mientras se favoreció el incremento de la escala o de los volúmenes sobre los cuales se desarrollaron los protocolos (hasta 6 litros). La combinación de tratamientos biológicos y químicos (degradación biológica y oxidación con peróxido de hidrogeno) permitió obtener una eficiencia de remoción superior al 93%, mientras que los procesos iniciales de adsorción con carbón activado más coagulación y oxidación química, eliminaron en su totalidad el colorante en el medio. El estudio favorece como pretratamientos, los procesos de adsorción o de degradación biológica, seguidos por la oxidación química (O₃, H₂O₂, ultravioleta, fenton, etc), esto hace posible reducir además, la generación de lodos maximizados en tratamientos con coagulantes, la electrocoagulación o la actividad biológica individual.

La Tabla 1 muestra los rangos de variación de la eficiencia de remoción de color (para los grupos de tecnologías de tratamiento estudiadas) de acuerdo a la clasificación de colorantes y pigmentos presentada en el capítulo 1.

Tabla 1.
Eficiencias de remoción de color por grupos de colorantes.

Tipo de colorante	Tipo de tratamiento	Características generales % RC	Autores
Ácido	Biológico	80 - 100	[48], [63], [64]
Ácido	Físico	90 - 99	[18], [65], [66]
Ácido	Físico - Químico	95 - 100	[38], [67]
Ácido	Químico	100	[20], [68], [69]
Ácido	Químico - Biológico	90 - 100	[70], [71], [72]
Baño	Biológico	90 - 98	[73], [74], [46]
Baño	Físico	15 - 95	[75], [76], [77]
Baño	Químico	50 - 98	[32], [39], [78]
Básico	Físico	90 - 99	[79], [80], [81]
Básico	Físico - Biológico	99,2	[51]
Básico	Químico	80 -99,9	[29], [82], [83]
Directo	Biológico	80 - 98	[84], [85], [86]
Directo	Físico	25 - 95	[20], [16], [75]
Directo	Físico - Químico	90 - 100	[72], [57], [139]
Directo	Químico	90 - 100	[87], [45], [34]
Directo	Químico - Físico	99	[62]
Disperso	Físico	>99	[88]
Disperso	Físico - Biológico	78,9	[44]
Disperso	Físico - Químico	100	[89], [90]
Disperso	Químico	100	[148], [36], [25]
Reactivo	Biológico	65 - 92	[91], [92], [16]
Reactivo	Físico	90	[15]
Reactivo	Físico - Químico	99	[93]
Reactivo	Químico	90 - 99	[94], [95], [96]
Reactivo	Químico - Biológico	97	[97]

Fuente propia.

De acuerdo con Quintero [98] la elección de una tecnología específica para el tratamiento de colorantes, se realiza en función de la calidad del agua efluente, del uso final del recurso, de los costos, ventajas y desventajas de las tecnologías.

3. Conclusiones

Dentro los tratamientos físicos aplicados, las condiciones ácidas aumentaron la remoción de los colorantes tipo ácido, reactivo y disperso, en general. La adsorción de colorantes básicos estuvo influenciada por condiciones básicas del medio. Estos efectos se asocian a la protonación y desprotonación de grupos funcionales que incrementan o disminuyen las interacciones electrostáticas con el material adsorbente. Las técnicas de adsorción pueden adaptar diversos tipos de “residuos” agroindustriales, entre otros productos, alcanzando cinéticas de decoloración superiores al 99% reduciendo los costos de operación. En el grupo de tecnologías más destacadas para el tratamiento químico de colorantes, los procesos fotocatalíticos y fenton/UV, alcanzaron la máxima cinética de remoción de color (100%) en algunos casos en periodos de tiempo menores a 20 minutos, con remociones de COT y DQO de 80 y 100%, respectivamente. Entre los factores claves para potencializar los rendimientos de las reacciones fenton, las concentraciones de Fe (II) y peróxido de hidrogeno fueron importantes para obtener cinéticas de remoción de color significativas. Estas eficiencias pueden ser incrementadas por la generación adicional de radicales hidroxilos resultantes del tratamiento con irradiación UV. En los tratamientos biológicos los resultados permiten identificar una diversidad de especies de bacterias capaces de remover colorantes presentes en efluentes contaminados, dentro de los microorganismos estudiados el género *Bacillus* sp, presentó la máxima capacidad de remoción de colorantes (100%) en 14.5 horas de tratamiento, a diferencia de los tratamientos químicos, los procesos biológicos requieren tiempos de tratamiento prolongados para obtener rendimientos efectivos en la remoción de la DQO. La degradación de colorantes puede ser incrementada con la adición de co-sustratos como la glucosa y ácido acético (entre otros).

Entre las secuencias de tratamiento biológico, la combinación de etapas anaerobias – aerobias (en su orden) se convierte en una alternativa para la reducción de los tiempos de operación manteniendo el valor de remoción de color y DQO superior al 90%. La evidencia experimental determinó que las características insolubles de los colorantes dispersos y tipo baño, favorecen la acción de tratamientos asociados a tecnologías como la coagulación y electrocoagulación, a diferencia de colorantes solubles (ácidos y básicos). Las combinaciones de tecnologías a partir de ozono y ultrasonido, permitieron remover más del 98% del color directo presente en las muestras estudiadas, durante 1 minuto de operación. Estas tecnologías se convierten en un método eficaz para la degradación adicional de la DQO y COT, con la disminución del volumen de lodos generados, en tiempos mínimos de residencia hidráulica. Además de la combinación anterior, el tratamiento instantáneo fenton/ultrasonido, alcanzó la

remoción del 99% del color presente durante 10 minutos de operación. De acuerdo a los resultados presentados por los diferentes autores respecto al tratamiento de los diferentes tipos de colorantes y pigmentos existentes, se presentan como grupo de tecnologías más importantes y eficientes para la decoloración, destrucción y mineralización de sustancias generadoras de color en efluentes: los procesos de adsorción, la fotocatalisis, el tratamiento fenton/UV, el sistema ozono – ultrasonido y el tratamiento biológico anaerobio – aerobio. La potencialización y adaptación de secuencias de tratamiento de colorantes, aplicando algunas de las tecnologías presentadas anteriormente, puede convertirse en una alternativa eficiente para reducir el vertimiento de efluentes coloreados por parte de los sectores productivos del Valle de Aburrá – Medellín.

Agradecimientos

Los autores agradecemos a la Facultad de Minas de la Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín; al Laboratorio de Hidráulica y al Ingeniero Luis Fernando Ospina Herrera.

References

- [1] Eriksson, E., Christensen, N., Ejbye Schmidt, J. and Ledin, A., Potential priority pollutants in sewage sludge. *Desalination*, 226 (1–3), pp 371-388, 2008. DOI: 10.1016/j.desal.2007.03.019
- [2] Deblonde, T., Cossu-Leguille, C. and Hartemann, P., Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 214 (6), pp. 442-448, 2011. DOI: 10.1016/j.ijheh.2011.08.002
- [3] Cámara de Comercio de Medellín para Antioquia, Las 500 empresas más grandes de Antioquia, 2011. RAED. Revista Antioqueña de Economía y Desarrollo. Ed. 4. Oct 2012.
- [4] Doerner, M., Los materiales de pintura y su empleo en el arte, 6ta ed., Barcelona, Reverté S.A., Impreso, 425 P., 1998.
- [5] Saratale, R., Saratale, G., Chang, J. and Govindwar S., Bacterial decolorization and degradation of Azo dyes: A review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42 (1), pp 138-157, 2011. DOI: 10.1016/j.jtice.2010.06.006
- [6] Soon, A.N. and Hameed, B.H., Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. *Desalination*, 269 (1–3), pp 1-294, 2011. DOI: 10.1016/j.desal.2010.11.002
- [7] Eichlerová, I., Homolka, L. and Nerud, F., Decolorization of high concentrations of synthetic dyes by the white rot fungus *Bjerkandera adusta* strain CCBAS 232. *Dyes and Pigments*, 75 (1), pp 38-44, 2007. DOI: 10.1016/j.dyepig.2006.05.008
- [8] Hosseini K.E., Alavi MR and Hashemi SH., Evaluation of integrated anaerobic/aerobic fixed-bed sequencing batch biofilm reactor for decolorization and biodegradation of azo dye Acid Red 18: Comparison of using two types of packing media. *Bioresource Technology*, 127 (1), pp. 415-42, 2013. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.10.003
- [9] Pandey, A., Singh, P. and Iyengar L., Bacterial decolorization and degradation of Azo dyes. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 59 (2), pp 73-84, 2007. DOI: 10.1016/j.ibiod.2006.08.006
- [10] Han, F., Subba, V., Srinivasan, M., Rajarathnam, D. and Naidu, R., Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis A: General*, 359 (1–2), pp. 25-40, 2009. DOI: 10.1016/j.apcata.2009.02.043
- [11] Universidad de Oxford – Complutense., *Diccionario de Química*, 1er ed., Madrid, Complutense, 160 P., Impreso, 1999.

- [12] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. and Nigam, P., Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77 (3), pp. 247-255, 2001. DOI: 10.1016/S0960-8524(00)00080-8
- [13] Eren, Z., Ultrasound as a basic and auxiliary process for dye remediation: A review. *Journal of Environmental Management*, 104 (1), pp. 127-14, 2012. DOI: 10.1016/j.jenvman.2012.03.028
- [14] Cai, J., Cui, L., Wang, Y. and Liu, C., Effect of functional groups on sludge for biosorption of reactive dyes. *Journal of Environmental Sciences*, 21 (4), pp. 534-53, 2009. DOI: 10.1016/S1001-0742(08)62304-9
- [15] Momenzadeh, H., Tehrani-Bagha, A.R., Khosravi, A., Gharanjig, K. and Holmberg, K., Reactive dye removal from wastewater using a chitosan nanodispersion. *Desalination*, 271 (1-3), pp. 225-230, 2011. DOI: 10.1016/j.desal.2010.12.036
- [16] Wang, L. and Yan, G., Adsorptive removal of direct yellow 161 dye from aqueous solution using bamboo charcoals activated with different chemicals. *Desalination*, 274 (1-3), pp. 81-90, 2011. DOI: 10.1016/j.desal.2011.01.082
- [17] Janoš P., Coskun S., Pilařová V. and Rejnek J., Removal of basic (Methylene Blue) and acid (Egacid Orange) dyes from waters by sorption on chemically treated wood shavings. *Bioresource Technology*, 100 (3), pp. 1450-1453, 2009. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.06.069
- [18] Sun, X., Wang, S., Cheng, W., Fan, M., Tian, B., Gao, B. and Li, X., Enhancement of acidic dye biosorption capacity on poly(ethylenimine) grafted anaerobic granular sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 189 (1-2), pp. 27-33, 2011. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.01.028
- [19] Al-Degs, Y.S., El-Barghouthi, M.I., El-Sheikh, A.H. and Walker, G.M., Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments*, 77 (1), pp. 16-23, 2008. DOI: 10.1016/j.dyepig.2007.03.001
- [20] El-Ashtouky, S.Z., *Loofa egyptiaca* as a novel adsorbent for removal of direct blue dye from aqueous solution. *Journal of Environmental Management*, 90 (8), pp. 2755-2761, 2009. DOI: 10.1016/j.jenvman.2009.03.005
- [21] Luo, X., Zhan, Y., Huang, Y., Yang, L., Tu, X. and Luo, S., Removal of water-soluble acid dyes from water environment using a novel magnetic molecularly imprinted polymer. *Journal of Hazardous Materials*, 187 (1-3), pp. 274-282, 2011. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.01.009
- [22] Hamzeh, Y., Ashori, A., Azadeh, E. and Abdulkhani, A., Removal of Acid Orange 7 and Remazol Black 5 reactive dyes from aqueous solutions using a novel biosorbent. *Materials Science and Engineering: C*, 32 (6), pp. 1394-1400, 2012. DOI: 10.1016/j.msec.2012.04.015
- [23] Gerçel, Ö., Gerçel, H.F., Kopalal, A.S. and Ögütveren, Ü.B., Removal of disperse dye from aqueous solution by novel adsorbent prepared from biomass plant material. *Journal of Hazardous Materials*, 160 (2-3), pp. 668-674, 2008. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.03.039
- [24] El-Boujaady, H., El-Rhilassi, A., Bennani-Ziatni, M., El-Hamri, R., Taitai, A. and Lacout, J.L., Removal of a textile dye by adsorption on synthetic calcium phosphates. *Desalination*, 275 (1-3), pp. 10-16, 2011.
- [25] Arslan, I., Treatability of a simulated disperse dye-bath by ferrous iron coagulation, ozonation and ferrous iron-catalyzed ozonation. *Journal of Hazardous Materials*, 85 (3), pp. 229-24, 2001. DOI: 10.1016/S0304-3894(01)00232-1
- [26] Oguz, E., Keskinler, B. and Çelik, Z., Ozonation of aqueous Bomplex Red CR-L dye in a semi-batch reactor. *Dyes and Pigments*, 64 (2), pp. 101-108, 2005. DOI: 10.1016/j.dyepig.2004.04.009
- [27] Pachhade, K., Sandhya, S. and Swaminathan, K., Ozonation of reactive dye, Procion red MX-5B catalyzed by metal ions. *Journal of Hazardous Materials*, 167 (1-3), pp. 313-318, 2009. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.12.126
- [28] Kim, T., Park, C., Shin, E. and Kim, S., Decolorization of disperse and reactive dyes by continuous electrocoagulation process. *Desalination*, 150 (2), pp. 165-175, 2002. DOI: 10.1016/S0011-9164(02)00941-4
- [29] Daneshvar, N., Oladegaragoze, A. and Djafarzadeh, N., Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 129 (1-3), pp. 116-122, 2006. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.08.033
- [30] Kobya, M., Demirbas, E., Can, O.T. and Bayremoglu M., Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 132 (2-3), pp. 183-188, 2006. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.07.084
- [31] Merzouk, B., Gourich, B., Sekki, A., Madani, K., Vial, C. and Barkaoui, M., Studies on the decolorization of textile dye wastewater by continuous electrocoagulation process. *Chemical Engineering Journal*, 149 (1-3), pp. 207-214, 2009. DOI: 10.1016/j.cej.2008.10.018
- [32] Kariyajanavar, P., Narayana, J. and Arthoba, Y., Degradation of textile dye C.I. Vat Black 27 by electrochemical method by using carbon electrodes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, In Press, Corrected Proof, 2013.
- [33] Sengil, I.A., Ozacar, M., The decolorization of C.I. Reactive Black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2-3), pp. 1369-1376, 2009. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.04.100
- [34] Zodi, S., Merzouk, B., Potier, O., Lapique, F. and Leclerc, J., Direct red 81 dye removal by a continuous flow electrocoagulation / flotation reactor. *Separation and Purification Technology*, 108 (1), pp. 215-222, 2013. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.01.052
- [35] Arslan-Alaton, İ., Kabdaşlı, I., Vardar, B. and Tünay, O., Electrocoagulation of simulated reactive dyebath effluent with aluminum and stainless steel electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2-3), pp. 1586-1594, 2009. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.09.004
- [36] Paschoal, F.M.M., Anderson, M.A. and Zanoni, M.V.B., The photoelectrocatalytic oxidative treatment of textile wastewater containing disperse dyes. *Desalination*, 249 (3), pp. 1350-1355, 2009. DOI: 10.1016/j.desal.2009.06.024
- [37] Chafi, M., Gourich, B., Essadki, A.H., Vial, C. and Fabregat, A., Comparison of electrocoagulation using iron and aluminium electrodes with chemical coagulation for the removal of a highly soluble acid dye. *Desalination*, 281 (1), pp. 285-292, 2011. DOI: 10.1016/j.desal.2011.08.004
- [38] Chacón, J.M., Leal, M.T., Sánchez, M. and Bandala, E.R., Solar photocatalytic degradation of Azo-dyes by photo-Fenton process. *Dyes and Pigments*, 69 (3), pp. 144-150, 2006. DOI: 10.1016/j.dyepig.2005.01.020
- [39] Liu, R., Chiu, H., Shiau, C., Yeh, R. and Hung, Y., Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes and Pigments*, 73 (1), pp. 1-6, 2007. DOI: 10.1016/j.dyepig.2005.10.002
- [40] Tekbaş, M., Yatmaz, H.C. and Bektaş, N., Heterogeneous photo-Fenton oxidation of reactive Azo dye solutions using iron exchanged zeolite as a catalyst. *Microporous and Mesoporous Materials*, 115 (3), pp. 594-602, 2008. DOI: 10.1016/j.micromeso.2008.03.001
- [41] Ay, F., Catalkaya, E.C. and Kargı, F., A statistical experiment design approach for advanced oxidation of Direct Red Azo-dye by photo-Fenton treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 162 (1), pp. 230-236, 2009.
- [42] Orozco, S.L., Bandala, E.R., Arancibia-Bulnes, C.A., Serrano, B., Suárez-Parra, R. and Hernández-Pérez, I., Effect of iron salt on the color removal of water containing the Azo-dye reactive blue 69 using photo-assisted Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂ systems. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 198 (2-3), pp. 144-149, 2008. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2008.03.001
- [43] Shi, B., Li, G., Wang, D., Feng, C. and Tang, H., Removal of direct dyes by coagulation: The performance of preformed polymeric aluminum species. *Journal of Hazardous Materials*, 143 (1-2), pp. 567-574, 2007. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.09.076
- [44] El-Gohary, F. and Tawfik, A., Decolorization and COD reduction of disperse and reactive dyes wastewater using chemical-coagulation

- followed by sequential batch reactor (SBR) process. *Desalination*, 249 (3), pp. 1159-1164, 2009. DOI: 10.1016/j.desal.2009.05.010
- [45] Sohrabi M.R. and Ghavami, M., Photocatalytic degradation of Direct Red 23 dye using UV/TiO₂: Effect of operational parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 153 (3), pp. 1235-1239, 2011. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.09.114
- [46] Manu, B., Chaudhari, S., Decolorization of indigo and azo dyes in semicontinuous reactors with long hydraulic retention time. *Process Biochemistry*, 38 (8), pp. 1213-1221, 2003. DOI: 10.1016/S0032-9592(02)00291-1
- [47] Méndez, D., Omil, F. and Lema, J.M., Anaerobic treatment of Azo dye Acid Orange 7 under batch conditions. *Enzyme and Microbial Technology*, 36 (2-3), pp. 264-272, 2005. DOI: 10.1016/j.enzmictec.2004.08.039
- [48] Wang, X., Cheng, X. and Sun, D., Interaction in anaerobic biodecolorization of mixed azo dyes of Acid Red 1 and Reactive Black 5 under batch and continuous conditions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 379 (1-3), pp. 127-135, 2011. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2010.11.065
- [49] Chagas, E.P. and Durrant, L.R., Decolorization of Azo dyes by *Phanerochaete chrysosporium* and *Pleurotus sajorcaju* Enzyme and Microbial Technology, 29 (8-9), pp. 473-477, 2001. DOI: 10.1016/S0141-0229(01)00405-7
- [50] Chu, H.C. and Chen, K.M., Reuse of activated sludge biomass: I. Removal of basic dyes from wastewater by biomass. *Process Biochemistry*, 37 (6), pp. 595-600, 2002. DOI: 10.1016/S0032-9592(01)00234-5
- [51] Ghoreishi, S.M. and Haghghi, R., Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent. *Chemical Engineering Journal*, 95 (1-3), pp. 163-169, 2003. DOI: 10.1016/S1385-8947(03)00100-1
- [52] Khehra, M., Saini, H., Sharma, D. and Chadha, B., Biodegradation of Azo dye C.I. Acid Red 88 by an anoxic-aerobic sequential bioreactor. *Dyes and Pigments*, 70 (1), pp. 1-7, 2006. DOI: 10.1016/j.dyepig.2004.12.021
- [53] Ojstršek, A., Fakin, D. and Vrhovšek, D., Residual dyebath purification using a system of constructed wetland. *Dyes and Pigments*, 74 (3), pp. 503-507, 2007. DOI: 10.1016/j.dyepig.2006.10.007
- [54] El-Sheekh, M.M., Gharieb, M.M. and Abou-El-Souod, G.W., Biodegradation of dyes by some green algae and cyanobacteria. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63 (6), pp. 699-704, 2009.
- [55] Dave, S. and Dave, R., Isolation and characterization of *Bacillus thuringiensis* for Acid red 119 dye decolourisation. *Bioresource Technology*, 100 (1), pp. 249-253, 2009. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.05.019
- [56] Lade, H., Waghmode, T., Kadam, A. and Govindwar, S., Enhanced biodegradation and detoxification of disperse Azo dye Rubine GFL and textile industry effluent by defined fungal-bacterial consortium. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 72 (1), pp. 94-107, 2012. DOI: 10.1016/j.ibiod.2012.06.001
- [57] Shu, H., Degradation of dyehouse effluent containing C.I. Direct Blue 199 by processes of ozonation, UV/H₂O₂ and in sequence of ozonation with UV/H₂O₂. *Journal of Hazardous Materials*, 133 (1-3), pp. 92-98, 2006. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.09.056
- [58] Lee, J., Choi, S., Thiruvenkatachari, R., Shim, W. and Moon, H., Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. *Dyes and Pigments*, 69 (3), pp. 196-203, 2006. DOI: 10.1016/j.dyepig.2005.03.008
- [59] Song, S., Ying, H., He, Z. and Chen, J., Mechanism of decolorization and degradation of CI Direct Red 23 by ozonation combined with sonolysis. *Chemosphere*, 66 (9), pp. 1782-1788, 2007. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.07.090
- [60] Fan, Li., Zhou, Y., Yang, W., Chen, G. and Yang, F., Electrochemical degradation of aqueous solution of Amaranth azo dye on ACF under potentiostatic model Original. *Dyes and Pigments*, 76 (2), pp. 440-446, 2008. DOI: 10.1016/j.dyepig.2006.09.013
- [61] Lu, X., Yang, B., Chen, J. and Sun, R., Treatment of wastewater containing Azo dye reactive brilliant red X-3B using sequential ozonation and up flow biological aerated filter process. *Journal of Hazardous Materials*, 161 (1), pp. 241-245, 2009. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.03.077
- [62] Weng, C.H., Lin, Y.T., Chang, C.K., Liu, N., Decolourization of direct blue 15 by Fenton/ultrasonic process using a zero-valent iron aggregate catalyst. *Ultrasonic Sonochemistry*, 20 (3), pp. 970-977, 2013. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2012.09.014
- [63] Buitron, G., Quezada, M., and Moreno, G., Aerobic degradation of the Azo dye acid red 151 in a sequencing batch biofilter. *Bioresource Technology*, 92 (2), pp. 143-149, 2004. DOI: 10.1016/j.biortech.2003.09.001
- [64] Mohan, S.V., Rao, N.C. and Sarma, N.C., Simulated acid azo dye (Acid black 210) wastewater treatment by periodic discontinuous batch mode operation under anoxic-aerobic-anoxic microenvironment conditions. *Ecological Engineering*, 31(4), pp. 242-250, 2007. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2007.07.003
- [65] Kousha, M., Daneshvara, E., Sohrabi, M., Jokarb, M. and Bhatnagar, A., Adsorption of acid orange II dye by raw and chemically modified brown macroalga *Stoechospermum marginatum*. *Chemical Engineering Journal*, 192 (1), pp. 67-76, 2012. DOI: 10.1016/j.cej.2012.03.057
- [66] Greluk, M. and Hubicki, Z., Efficient removal of Acid Orange 7 die from water using the strongly basic anion exchange resin Amberlite IRA-958 Desalination, 278 (1-3), pp. 219-226, 2011.
- [67] Monteagudo, J.M., Duran, A. and Lopez, A.C., Homogeneous ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange II aqueous solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 83 (1-2), pp. 46-55, 2008. DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.02.002
- [68] Chakraborty, D. and Gupta S.S., Photo-catalytic decolourisation of toxic dye with N-doped Titania: A case study with Acid Blue 25. *Journal of Environmental Sciences*, 25 (5), pp. 1034-1043, 2013. DOI: 10.1016/S1001-0742(12)60108-9
- [69] Lackey, L.W., Mines, R. and McCreanor, P., Ozonation of acid yellow 17 dye in a semi-batch bubble column. *Journal of Hazardous Materials*, 138 (2), pp. 357-362, 2006. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.05.116
- [70] Vajnhandl, S. and Le-Marechal, A.M., Case study of the sonochemical decolouration of textile azo dye Reactive Black 5. *Journal of Hazardous Materials*, 141 (1), pp. 329-335, 2007. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.07.005
- [71] Zhao, H.Z. and Sun, Y., Xu, L.N. and Ni, J., Removal of Acid Orange 7 in simulated wastewater using a three-dimensional electrode reactor: Removal mechanisms and dye degradation pathway. *Chemosphere*, 78 (1), pp. 46-51, 2010. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.10.034
- [72] Arslan-Alaton, I., Gursoy, B.H. and Schmidt J.E., Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. *Dyes and Pigments*, 78 (2), pp. 117-130, 2008. DOI: 10.1016/j.dyepig.2007.11.001
- [73] Radha, K.V., Regupathi, I., Arunagiri, A. and Murugesan, T., Decolorization studies of synthetic dyes using *Phanerochaete chrysosporium* and their kinetics. *Process Biochemistry*, 40 (10), pp. 3337-3345, 2005. DOI: 10.1016/j.procbio.2005.03.033
- [74] Senthilkumar, S., Perumalsamy and H. Prabhu, J. Decolourization potential of white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* on synthetic dye bath effluent containing Amido black 10B. *Journal of Saudi Chemical Society*, 18 (6), pp. 845-853, 2014. DOI: 10.1016/J.JSCS.2011.10.010
- [75] Mishra, A. and Bajpai, M., The flocculation performance of Tamarind mucilage in relation to removal of vat and direct dyes. *Bioresource Technology*, 97 (8), May 2006, pp. 1055-1059, 2006.
- [76] Smelcerovic, M., Dordevic, D., Novakovic, M. and Mizdrakovic, M., Decolorization of a textile vat dye by adsorption on waste ash. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 75 (6), pp. 855 - 872, 2010. DOI: 10.2298/JSC090724057S
- [77] Goksen, C., Yetis, U. and Yilmaz, L., Membrane based strategies for the pre-treatment of acid dye bath wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*, 135 (1-3), pp. 423-430, 2006.
- [78] Schrank, S.G., Santos, J.N.R. dos, Souza, D.S. and Souza, E.E.S., Decolourisation effects of Vat Green 01 textile dye and textile wastewater using H₂O₂/UV process. *Journal of Photochemistry and*

- Photobiology A: Chemistry, 186 (2–3), pp. 125-129, 2007. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2006.08.001
- [79] Fernandez, M.E., Nunell, G.V., Bonelli, P.R. and Cukierman, A.L., Effectiveness of Cupressus sempervirens cones as biosorbent for the removal of basic dyes from aqueous solutions in batch and dynamic modes. *Bioresource Technology*, 101 (24), pp. 9500-9507, 2010. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.07.102
- [80] Djilali, Y., Elandaloussi, E.H., Aziz, A. and Ménorval, L.C., Alkaline treatment of timber sawdust: A straightforward route toward effective low-cost adsorbent for the enhanced removal of basic dyes from aqueous solutions. *Journal of Saudi Chemical Society*, [on line], pp. 2010-216, 2012. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1319610312001676> DOI:10.1016/J.JSCS.2012.10.013
- [81] Kiakhani, S., Arami, M. and Gharanjig, K., Preparation of chitosan-ethyl acrylate as a biopolymer adsorbent for basic dyes removal from colored solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1 (3), pp. 406-415, 2013. DOI: 10.1016/j.jece.2013.06.001
- [82] Awad, H.S. and Galwa, N.A., Electrochemical degradation of Acid Blue and Basic Brown dyes on Pb/PbO₂ electrode in the presence of different conductive electrolyte and effect of various operating factors. *Chemosphere*, 61 (9), pp. 1327-1335, 2005. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.03.054
- [83] Ghaly, M.Y., Farah, J.Y. and Fathy, A.M., Enhancement of decolorization rate and COD removal from dyes containing wastewater by the addition of hydrogen peroxide under solar photocatalytic oxidation. *Desalination*, 217 (1–3), pp. 74-84, 2007. DOI: 10.1016/j.desal.2007.01.013
- [84] Abd El-Rahim, W.M., El-Arady, O.A.M. and Mohammad, F.H.A. The effect of pH on bioremediation potential for the removal of direct violet textile dye by *Aspergillus Niger*. *Desalination*, 249 (3), pp. 1206-1211, 2009. DOI: 10.1016/j.desal.2009.06.037
- [85] Asgher, M., Batool, S., Bhatti, H.N., Noreen, R., Rahman, S.U. and Javaid Asad, M., Laccase mediated decolorization of vat dyes by *Coriolus versicolor* IBL-04. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 62 (4), pp. 465-470, 2008. DOI: 10.1016/j.ibiod.2008.05.003
- [86] Sirianuntapiboon, S. and Srisornsak, P., Removal of disperse dyes from textile wastewater using bio-sludge. *Bioresource Technology*, 98 (5), pp. 1057-1066, 2007. DOI: 10.1016/j.biortech.2006.04.026
- [87] Ertugay N., Removal of COD and color from Direct Blue 71 Azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study. *Arabian Journal of Chemistry*, In Press, Corrected Proof, 2013.
- [88] Hasnain, Isa, M., Siew-Lang, L., Asaari, F.A.H., Aziz, H.A., Azam-Ramli, N. and Dhas, J.P.A., Low cost removal of disperse dyes from aqueous solution using palm ash. *Dyes and Pigments*, 74 (2), pp. 446-453, 2007. DOI: 10.1016/j.dyepig.2006.02.025
- [89] Oslugi, M.E., Rajeshwar, K., Ferraz, E.R.A., de Oliveira, D.P., Araújo, A.R. and Zanoni, M.V.B., Comparison of oxidation efficiency of disperse dyes by chemical and photoelectrocatalytic chlorination and removal of mutagenic activity. *Electrochimica Acta*, 54 (7), pp. 2086-2093, 2009. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.07.015
- [90] Salazar, R., Garcia-Segura, S., Ureta-Zañartu, M.S., Brillas, E., Degradation of disperse azo dyes from waters by solar photoelectro-Fenton. *Electrochimica Acta*, 56 (18), pp. 6371-6379, 2011. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.05.021
- [91] Saba, B., Khalid, A., Nazir, A., Kanwal, H. and Mahmood, T., Reactive black-5 Azo dye treatment in suspended and attach growth sequencing batch bioreactor using different co-substrates. *International Biodeterioration & Biodegradation*, In Press, Corrected Proof, 2013.
- [92] Libra J.A., Borchet, M., Vigelahn L. and Tormenta, T., Two stage biological treatment of a diAzo reactive textile dye and the fate of the dye metabolites. *Chemosphere*, 56 (2), pp. 167-180, 2004. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.02.012
- [93] Kim, T., Park, C., Yang, J. and Kim, S., Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 112 (1–2), pp. 95-103, 2004. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2004.04.008
- [94] Katsumata, H., Koike, S., Kaneco S., Suzuki, T. and Ohta, K., Degradation of Reactive Yellow 86 with photo-Fenton process driven by solar light. *Journal of Environmental Sciences*, 22 (9), pp. 1455-1461, 2010. DOI: 10.1016/S1001-0742(09)60275-8
- [95] Huang, Y., Tsai, S., Huang, Y. and Chen, C., Degradation of commercial Azo dye reactive Black B in photo/ferrioxalate system. *Journal of Hazardous Materials*, 140 (1–2), pp. 382-388, 2007.
- [96] Sengil, I.A. and Ozacar, M., The decolorization of C.I. Reactive Black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2–3), pp. 1369-1376, 2009. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.04.100
- [97] Lu, X., Yang, B., Chen, J. and Sun, R. Treatment of wastewater containing Azo dye reactive brilliant red X-3B using sequential ozonation and up flow biological aerated filter process. *Journal of Hazardous Materials*, 161 (1), pp. 241-245. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.03.077
- [98] Quintero, L. and Cardona, S., Technologies for the decolorization of dyes: indigo and indigo carmine, *DYNA*, 77 (162), pp. 371-386, 2010.

L.F. Barrios-Ziolo, received the BSc. Eng in Biological Engineering in 2014, and actually he is studying the MSc degree in Resources hydraulics. From 2013 he worked in process and treatment wastewater and hazard currently, He is currently a young researcher.

L.F. Gaviria-Restrepo, received the BSc. Eng in Biological Engineering in 2012, and actually he is studying the MSc degree environment and develop in the Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín. She is currently a young researcher.

E.A. Agudelo, received the BSc. Eng in chemical Engineering in 1998, the MSc degree environment and develop in Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín. in 2010, and actually he is studying the PhD degree in Resources Hydraulics. Since 1998 to 2007, he worked for differents companies of chemical process and treatment wastewater and hazard currently, he is a parcial Professor in the Corporacion Universitaria La Sallista, Medellín, Colombia. His research interests include: wastewater treatments, hazards waste, design of process.

S.A. Cardona-Gallo, received the BSc. Eng. in Sanitary Engineering in 1997, the MSc. degree Enviromental Engineering in National Autonomous University of Mexico in 2000, the PhD., the degree Enviromental Engineering in National Autonomous University of Mexico in 2004, the Post. PhD., the degree Enviromental Engineering in Rice University in 2012. He is currently a Professor in the Departamento de Geociencias y Medio Ambiente, Facultad de Minss, Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín, Colombia, since 2005. His research interests are water quality, soil quality, remediation, bioremediation, hazardous waste and design of process.