



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

DISEÑO Y EVALUACIÓN DE UN SISTEMA DE TRATAMIENTO SECUENCIAL A ESCALA PILOTO PARA LA REMOCIÓN DEL COLORANTE ROJO N°40 PRESENTE EN AGUAS RESIDUALES

Leonardo Fabio Barrios Ziolo, I.B

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Escuela de Geociencias y Medio Ambiente

Medellín, Colombia

2016

DISEÑO Y EVALUACIÓN DE UN SISTEMA DE TRATAMIENTO SECUENCIAL A ESCALA PILOTO PARA LA REMOCIÓN DEL COLORANTE ROJO N°40 PRESENTE EN AGUAS RESIDUALES

Leonardo Fabio Barrios Ziolo, I.B

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magíster en Ingeniería - Recursos Hidráulicos

Director:

Santiago Cardona Gallo, Ph D.

Grupo de Investigación:

Posgrado en Aprovechamiento de Recursos Hidráulicos

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Escuela de Geociencias y Medio Ambiente

Medellín, Colombia

2016

Agradecimientos

En esta ocasión especial quiero agradecer a todos aquellos familiares y amigos cuya motivación nunca me dejó desfallecer, a aquellos que a pesar de las dificultades siempre mantuvieron la confianza y la ilusión por verme crecer y llevar a cabo una de mis principales metas... Dejaré esta huella y, al pasar al tiempo volveré a visualizarla para retornar el camino cuando sea necesario. Siendo esto una constancia de ello, agradezco a:

Cata, Alexis, Mau, Javi, Yeison, David, a mi mamá, a mis hermanas Leidy y Lore y a Servicios Ambientales y Geográficos S.A... entre todos ellos, mi gran amigo y tutor, Santiago Cardona Gallo.

Destaco adicionalmente, el apoyo trascendental y compromiso de Brigith Ximena Arias, Bienestar Universitario especialmente el programa de Residencias Estudiantiles, a la Gloriosa Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, a la Facultad de Minas y su programa de Becas de Posgrado, a Colciencias y su programa de Becas de Jóvenes Investigadores y a mis compañeros del Grupo de Investigación de Biorremediación y Desarrollo de Tecnologías (Luisa, Julián y Alex).

Resumen

En el presente estudio se evaluó la eficiencia de remoción del colorante Rojo N°40 a partir de un tratamiento secuencial que incorporó un proceso de adsorción y de tratamiento biológico estimulado. Se determinó la composición óptima de un material adsorbente, constituido por carbón activado granular, tierra de capote y tierra Fuller, con un porcentaje del 50, 40 y 10% en la mezcla final, respectivamente, utilizando un diseño experimental. Se analizaron las cinéticas de adsorción de Langmuir y Freundlich a escala de laboratorio, además de las cinéticas de crecimiento celular y consumo de sustrato en el sistema de tratamiento anaerobio con y sin el uso de un material de soporte. A partir de una prueba respirométrica se evaluó la capacidad de autodepuración del material adsorbente saturado.

En términos generales, el acoplamiento de las tecnologías permitió reducir una concentración de colorante de 5000 a 23 mg/L con la adición de nutrientes al medio utilizando una relación en masa de Carbono/Nitrógeno/Fósforo de 100/32/25.

Palabras clave: Tecnologías de tratamiento de colorantes, Rojo Allura, cinéticas de adsorción, cinéticas de crecimiento celular y consumo de sustrato

Abstract

In the present study the removal efficiency of dye Red No. 40 from sequential treatment incorporating an adsorption process and stimulated biological treatment was evaluated. The optimal composition of an adsorbent material consisting of granular activated carbon, binder and earth ground Fuller, with a percentage of 50, 40 and 10% in the final mixture, respectively, using an experimental design was determined. The Langmuir adsorption kinetics and Freundlich laboratory scale were analyzed, in addition to the kinetics of cell growth and substrate consumption in the anaerobic treatment system without the use of a support material.

From a spirometry test the ability of self-purification of saturated adsorbent material is evaluated.

In general terms, the coupling of technologies to reduce a dye concentration of 5000 to 23 mg / L with the addition of nutrients to the medium using a mass ratio of carbon / nitrogen / phosphorus of 100/32/25.

Keywords: Treatment technologies dyes, Allura Red, adsorption kinetics, kinetics of cell growth and substrate consumption

CONTENIDO

CAPÍTULO I	1
1. INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO II	2
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	2
CAPÍTULO III	4
3. JUSTIFICACIÓN.....	4
CAPÍTULO IV.....	5
4. OBJETIVOS.....	5
4.1 OBJETIVO GENERAL	5
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	5
4.3 HIPÓTESIS.....	5
CAPÍTULO V.....	6
5. ANTECEDENTES.....	6
5.1 TECNOLOGÍAS DE REMOCIÓN, DESTRUCCIÓN Y MINERALIZACIÓN DE COLORANTES Y PIGMENTOS8	
5.1.1 Tratamientos físicos.....	8
5.1.2 Tratamientos químicos.....	9
5.1.3 Tratamientos biológicos	10
5.1.4 Tratamientos combinados.....	11
CAPÍTULO VI.....	13
6. MARCO TEÓRICO	13
6.1 CARACTERÍSTICAS DE LOS VERTIMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES CONTAMINADAS CON COLORANTES Y PIGMENTOS	13
6.1.1 Fabricación de productos textiles.....	13
6.1.2 Curtido de cuero	14
6.1.3 Fabricación de sustancias y productos químicos.....	14
6.1.4 Actividades de impresión y de producción de copias a partir de grabaciones originales.....	15
6.1.5 Fabricación de productos metalúrgicos básicos	15
6.1.6 Alimentos y bebidas	16
6.1.7 Fabricación de papel y cartón.....	16
6.2 NORMATIVIDAD VIGENTE EN COLOMBIA EN MATERIA DE VERTIMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES 17	

6.3	SELECCIÓN DE COLORANTES	18
6.4	SISTEMAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES CONTAMINADAS CON COLORANTES Y PIGMENTOS	19
6.4.1	Procesos de adsorción	20
6.4.1.1	Cinéticas de adsorción	20
6.4.1.2	Capacidad de autodepuración del material adsorbente saturado	23
6.4.2	Biodegradación de colorantes.....	23
6.4.2.1	Parámetros que influyen en el proceso de biodegradación.....	24
6.4.3	Bioestimulación basada en el método de McCarthy.....	25
6.4.3.1	Semi-reacción del donante.....	25
6.4.3.2	Semi-reacción del aceptor	25
6.4.3.3	Semirreacción de la fuente de nitrógeno	25
6.4.4	Cinéticas de crecimiento celular y de consumo de sustrato	26
CAPÍTULO VII.....		27
7.	METODOLOGÍA.....	27
7.1	CURVA DE CALIBRACIÓN	27
7.2	TRATAMIENTO FÍSICO: ADSORCIÓN	27
7.2.1	Selección de material adsorbente.....	27
7.2.2	Diseño de experimentos: proceso de adsorción a escala de laboratorio.....	28
7.2.2.1	Variables principales (X)	30
7.2.2.2	Variable de respuesta (Y)	30
7.2.2.3	Número de experimentos.....	30
7.2.3	Cinéticas de adsorción del colorante	31
7.2.4	Efecto del pH y de la concentración inicial del colorante	32
7.2.4.1	Variación de pH.....	32
7.2.4.2	Variación de la concentración inicial del colorante	32
7.2.5	Diseño de experimentos: proceso de adsorción a escala piloto	32
7.3	TRATAMIENTO BIOLÓGICO: REACTOR ANAEROBIO	34
7.3.1	Reactor anaerobio	34
7.3.2	Diseño de experimentos: reactor anaerobio	34
7.3.2.1	Variables principales (X)	34
7.3.2.2	Variable de respuesta (Y)	35
7.3.2.3	Número de experimentos.....	35
7.3.3	Inóculo	36

7.3.4	Cinética de crecimiento celular y consumo de sustrato con y sin material de soporte	37
CAPÍTULO VIII.....		39
8.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	39
8.1	CURVA DE CALIBRACIÓN	39
8.2	TRATAMIENTO FÍSICO: ADSORCIÓN	40
8.2.1	Diseño de experimentos: proceso de adsorción a escala de laboratorio.....	40
8.2.2	Modelo de regresión y superficie de respuesta para el proceso de adsorción a escala de laboratorio 40	
8.2.3	Cinéticas de adsorción del colorante	42
8.2.3.1	Efectos del pH inicial sobre la adsorción del Colorante Rojo N°40	44
8.2.3.2	Efectos de la concentración inicial sobre la adsorción del Colorante Rojo N°40	46
8.2.4	Diseño de experimentos: proceso de adsorción a escala piloto	48
8.3	TRATAMIENTO BIOLÓGICO: REACTOR ANAEROBIO	50
8.3.1	Diseño de experimentos: reactor anaerobio	50
8.3.2	Modelo de regresión y superficie de respuesta para el tratamiento biológico a escala piloto..	50
8.3.3	Caracterización del Inóculo.....	52
8.3.4	Cinética de crecimiento celular y consumo de sustrato sin material de soporte	52
8.3.5	Comparación cinética de crecimiento celular y consumo de sustrato con y sin material de soporte	57
CAPÍTULO IX.....		64
9.	CONCLUSIONES	64
CAPÍTULO X.....		66
10.	REFERENCIAS	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 6-1. Estimación de la respiración de muestras en jarras cerradas; (A) muestra de material adsorbente; (B) Solución de NaOH	23
Figura 7-1. Montaje del proceso de adsorción a escala de laboratorio (a)	28
Figura 7-2. Montaje del proceso de adsorción a escala de piloto	33
Figura 7-3. Dimensiones del sistema	34
Figura 7-4. Ubicación de válvulas	34
Figura 7-5. Llenado del material de soporte (a)	35
Figura 7-6. Llenado del material de soporte (b)	35
Figura 8-1. Barrido en el espectro de 400 a 700 nm.....	39
Figura 8-2. Curva de calibración del Rojo N°40 (R40) a 505 nm.....	39
Figura 8-3. Superficie de respuesta: proceso de adsorción a escala de laboratorio.....	41
Figura 8-4. Contorno de respuesta: proceso de adsorción a escala de laboratorio.....	42
Figura 8-5. Ajuste modelo cinético de Langmuir.....	43
Figura 8-6. Ajuste modelo cinético de Freundlich	44
Figura 8-7. Comportamiento del pH Final en el equilibrio.....	45
Figura 8-8. Comportamiento del porcentaje de remoción de color (RC) en el equilibrio.....	46
Figura 8-9. Comportamiento de la concentración de Rojo N°40 en el equilibrio	46
Figura 8-10. Comportamiento de la concentración de Rojo N°40 (20 y 40 mg/L) en función del tiempo.....	47
Figura 8-11. Comportamiento de la concentración de Rojo N°40 (60 y 80mg/L) en función del tiempo.....	47
Figura 8-12. Comportamiento de la remoción de color (20 y 40 mg/L) en función del tiempo.....	47
Figura 8-13. Comportamiento de la remoción de color (60 y 80 mg/L) en función del tiempo.....	48
Figura 8-14. Efecto de la concentración inicial de Rojo N°40 sobre la eficiencia de remoción.....	48
Figura 8-15. Evolución del CO ₂ acumulado	49
Figura 8-16. Superficie de respuesta: tratamiento biológico escala piloto	52
Figura 8-17. Contorno de respuesta: tratamiento biológico a escala piloto	52
Figura 8-18. Eficiencia de remoción del colorantes Rojo N° 40 en el tratamiento biológico sin material de soporte.....	54
Figura 8-19. Comportamiento del pH en el tratamiento biológico sin material de soporte.....	54
Figura 8-20. Comportamiento del oxígeno disuelto en el tratamiento biológico sin material de soporte.....	55
Figura 8-21. Comportamiento del potencial redox en el tratamiento biológico sin material de soporte	55

Figura 8-22. Comportamiento de la conductividad eléctrica en el tratamiento biológico sin material de soporte	55
Figura 8-23. Ajuste de la cinética de crecimiento celular en el reactor a escala piloto (sin material de soporte)	56
Figura 8-24. Ajuste de la cinética de consumo de sustrato en el reactor a escala piloto (sin material de soporte).....	57
Figura 8-25. Eficiencia de remoción del colorantes Rojo N° 40 en el tratamiento biológico con material de soporte	59
Figura 8-26. Comportamiento del pH en el tratamiento biológico con material de soporte.....	59
Figura 8-27. Comportamiento del oxígeno disuelto en el tratamiento biológico con material de soporte	60
Figura 8-28. Comportamiento del potencial redox en el tratamiento biológico con material de soporte	60
Figura 8-29. Comportamiento del nitrato en el tratamiento biológico con material de soporte	61
Figura 8-30. Comportamiento del amonio en el tratamiento biológico con material de soporte	61
Figura 8-31. Comportamiento de la conductividad eléctrica en el tratamiento biológico con material de soporte	61
Figura 8-32. Ajuste de la cinética de crecimiento celular en el reactor a escala piloto (con material de soporte)	62
Figura 8-33. Ajuste de la cinética de consumo de sustrato en el reactor a escala piloto (con material de soporte).....	62

LISTA DE TABLAS

Tabla 5-1. Eficiencias de remoción de color por grupos de colorantes.....	12
Tabla 6-1. Vertimientos de aguas residuales asociada a la fabricación de productos textiles [104].....	13
Tabla 6-2. Vertimientos de aguas residuales asociada al curtido de cueros [104].	14
Tabla 6-3. Vertimientos de aguas residuales asociada a la fabricación de sustancias y productos químicos [104].....	14
Tabla 6-4. Vertimientos de aguas residuales asociada a las actividades de impresión y de producción de copias [104].....	15
Tabla 6-5. Vertimientos de aguas residuales asociada a la fabricación de productos metalúrgicos básicos [104].....	16
Tabla 6-6. Vertimientos de aguas residuales asociada a la elaboración de alimentos y bebidas [104].	16
Tabla 6-7. Vertimientos de aguas residuales asociada a la fabricación de papel y cartón [104].	17
Tabla 6-8. Límites máximos permisibles para los vertimientos de aguas residuales de los sectores de interés (Artículo 12 y 13 de la Resolución 0631 de 2015).....	17
Tabla 6-9. Cumplimiento de los límites máximos permisibles [104].....	18
Tabla 6-10. Características del Rojo Allura AC – CAS 25956-17-6	18
Tabla 7-1. Características del carbón activado granular.....	29
Tabla 7-2. Características de la tierra de capote	29
Tabla 7-3. Matriz de experimentos asociados al proceso de adsorción a escala de laboratorio	31
Tabla 7-4. Matriz de experimentos asociados al tratamiento biológico de laboratorio	36
Tabla 8-1. Experimentos asociados al proceso de adsorción a escala de laboratorio.....	40
Tabla 8-2. Resumen ANOVA para el diseño experimental del proceso de adsorción a escala de laboratorio	40
Tabla 8-3. Parámetros cinéticos asociados al modelo de Langmuir y Freundlich	44
Tabla 8-4. Análisis de varianza (Respirometría)	49
Tabla 8-5. Experimentos asociados al tratamiento biológico a escala de laboratorio	50
Tabla 8-6. Resumen ANOVA para el diseño experimental del tratamiento biológico escala de piloto ..	50
Tabla 8-7. Resultados de la simulación del crecimiento celular y del crecimiento de sustrato (sin material de soporte).....	57
Tabla 8-8. Resultados de la simulación del crecimiento celular y del crecimiento de sustrato (con material de soporte).....	62

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad el vertimiento de colorantes y pigmentos sobre cuerpos de agua superficial ha llamado la atención de diferentes entidades de control y del público en general, debido no solo a los cambios de las propiedades físicas y químicas de la fuentes receptoras, sino también como consecuencia de la toxicidad asociada a dichos vertimientos. Para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con colorantes se han dispuesto diferentes tecnologías, entre ellas algunos procesos físicos, químicos y biológicos, sin embargo es necesario enfatizar en la incorporación de tecnologías idóneas de bajo costo que puedan garantizar el cumplimiento de los límites máximos permisibles en los vertimientos además de reducir el color aparente del agua.

En esta investigación se presentan los resultados de la evaluación de un sistema de tratamiento secuencial que incorpora un proceso de adsorción y de tratamiento biológico estimulado, relacionando las eficiencias de remoción de color obtenidas en cada una de las etapas. Se hace un análisis de la capacidad de adsorción y afinidad entre la superficie expuesta del material adsorbente utilizado (mezcla de carbón activado granular, tierra de capote y tierra Fuller) y el colorante Rojo N°40, descrita a partir de un estudio de las cinéticas de adsorción de Langmuir y Freundlich, incluyendo la influencia del pH y concentración inicial de la solución del colorante; adicionalmente, a partir de un diseño estadístico de experimentos se evaluó la capacidad de recuperación del material adsorbente saturado como consecuencia de la degradación biológica del colorante presente. De esta manera se encontró la composición óptima del material adsorbente propuesto como una combinación de carbón, activado granular, tierra de capote (sustrato orgánico) y Tierra Fuller. Mediante técnicas respirométricas se analizó la capacidad de autodepuración del material adsorbente saturado.

Se evaluó la influencia de un material de soporte en el sistema de tratamiento biológico, constituido por un proceso anaerobio operado por lotes. De esta manera el Capítulo N°2 presenta el planteamiento del problema, se desarrolla la justificación de la investigación en el Capítulo N°3, el Capítulo N°4 define los objetivos de la investigación, en el Capítulo N°5 se describen antecedentes más significativas en materia de tecnologías de tratamiento de colorantes, en el Capítulo N°6 se relaciona el marco teórico, en el Capítulo N°7 se presenta la metodología para la evaluación del proceso de adsorción y de tratamiento biológico, en el Capítulo N°8 se relacionan y analizan los resultados obtenidos y, finalmente en el Capítulo N°9 se desarrollan las conclusiones de la investigación.

En términos generales, el acoplamiento de las tecnologías permitió reducir una concentración de colorante de 5000 a 23 mg/L con la adición de nutrientes al medio

CAPÍTULO II

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La gestión ambiental del recurso hídrico, es un tema que ha tomado fuerza entre autoridades ambientales y académicos de los países en desarrollo, debido a que cada día este recurso se hace más escaso y de difícil acceso. Actualmente 884 millones de personas carecen de fuentes de abastecimiento de agua potable en el mundo (aproximadamente una de cada ocho), donde 3,6 millones mueren al año por enfermedades relacionadas con la ingestión de aguas contaminadas; el 98% de estas muertes suceden en los países en desarrollo, de las cuales el 84% corresponde a niños entre 0 - 14 años [1]; este panorama muestra una realidad que incentiva a fomentar políticas públicas para contener, mitigar y controlar la contaminación de las fuentes hídricas.

La actividad industrial llevada a cabo sin controles ambientales, es la gran responsable del deterioro del medio ambiente. El sector de elaboración de alimentos y bebidas además del sector textil, entre otros, se desarrolla como unas de las industrias más grandes a nivel mundial, la cual abarca pequeñas y grandes operaciones en todos los países, en Colombia se ha convertido en uno de los sectores más grandes impulsores de la economía, que debido a la necesidad de satisfacer los gustos de los consumidores, ha tenido que innovar y desarrollar diferentes tendencias contribuyendo con el uso y la generación de nuevos colorantes y pigmentos.

Las industrias textiles consumen grandes volúmenes de agua y de productos químicos para el procesamiento húmedo de telas, liberando al medio acuático entre el 10 -15% de los colorantes implementados durante el proceso de tintura [2], [3]. Estos vertimientos coloreados ponen en evidencia los impactos a los que son sometidos diariamente los recursos naturales, y muestran la despreocupación por parte de algunas empresas de tratar y evitar que sus efluentes no afecten el medio ambiente. La presencia de muy bajas concentraciones de colorantes en el efluente es muy visible y no deseable [3]. A parte del color, existe en los efluentes de la industrias grandes concentraciones de compuestos orgánicos de pH alto, demanda química de oxígeno (DQO) y de metales, etc. [4], [5]; Los colorantes y pigmentos presentes en los cuerpos de agua puede reducir la capacidad de penetración de la luz en el medio alterando los procesos fotosintéticos a diferentes profundidades [6] lo que tiene afectaciones sobre los diferentes niveles tróficos existentes en el ecosistema acuático.

Los sistemas de tratamiento del color asociado a colorantes y pigmentos presentes en aguas residuales, son considerados una alternativa para remover diferentes grupos de sustancias que además del color, generan toxicidad, o cambios en las propiedades físicas, químicas y biológicas de las corrientes de agua superficial. La selección de una tecnología dependen de la naturaleza de los compuestos químicos constitutivos que a su vez, de acuerdo con Doerner [7] está influenciado por la solubilidad de la sustancia en el agua, la cual puede definirlos como colorante o pigmento; como será demostrado más adelante en el estado del arte de tecnologías de tratamiento, es la solubilidad un factor importante en la predicción del comportamiento y destino de los compuestos en el ambiente, permitiendo el desarrollo de tecnologías más efectivas para la remoción del parámetro color en aguas.

El análisis bibliográfico permitió agrupar los colorantes y pigmentos de sectores como elaboración textil, en dos grandes categorías, compuestos sintéticos y orgánicos. En el grupo de colorantes sintéticos más utilizado en el mundo, el tipo Azo ($--N==N--$, grupo funcional cromóforo) representa el 70% de los colorantes encontrados en las aguas residuales municipales [9]; 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 [8] Los colorantes naturales, 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) las cuales pueden afectar, por ejemplo, en el caso de radicales derivados de fenoles, los ecosistemas acuáticos y la salud humana [9]. Esta gran diversidad de estructura químicas tiene implicaciones importantes en la elección de tecnologías de tratamiento a utilizar, las cuales puede ser de acuerdo al estado del arte de tipo físico, químico, biológico y combinado. 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 pone en evidencia que no existe una única tecnología para el tratamiento de los efluentes contaminados con colorantes y pigmentos y, que la elección de una de ellas, debe realizarse en función no solo de los costos operativos sino también de las propiedades físicas y químicas, además de la solubilidad.

En síntesis, como consecuencia de la variedad de sustancia que pueden ser encontradas en los efluentes de industrias pertenecientes a sectores como la elaboración de alimentos y bebidas además del sector textil, y teniendo en cuenta los grandes volúmenes de aguas que vierten estas industrias, es necesario en el país se estudien e implementen sistemas de tratamiento combinados para remover colorantes y pigmentos, que sean de bajo costo como los procesos de adsorción y los procesos biológicos estimulados, que puedan ser incorporados fácilmente a los procesos productivos y que garanticen el cumplimiento de los objetivos de calidad y de toxicidad propuestos por la normatividad vigente referida a la Resolución 0631 de 2015 y el Decreto 3930 de 2010. En el caso del proceso físico de adsorción, es necesario desarrollar un sistema con la capacidad de autodepurarse, eficiente en la remoción de diferentes tamaños de partícula, lo cual incrementa sustancialmente la durabilidad del medio adsorbente y del sistema. De manera análoga, la bioestimulación de los procesos biológicos, es una propuesta que contribuye con la reducción de los tiempos de operación haciendo competitiva estas tecnologías en términos de rendimientos, con algunos procesos oxidativos avanzados como el Fenton, ozono, entre otros.

CAPÍTULO III

3. JUSTIFICACIÓN

La complejidad y diversidad de sustancias que generan color en las aguas residuales del sector de alimentos y el textil, tienen implicaciones importantes en la eficiencia de remoción de los sistemas de tratamiento existentes en el mundo para el fin dado; es necesario desarrollar e implementar, en consecuencia, tecnologías de bajo costo que puedan ser incorporadas a los procesos productivos específicos mediante el análisis de las propiedades físicas y químicas del colorante o pigmento que genera la coloración de los efluentes; por tal motivo la presente investigación está dirigida hacia el diseño y evaluación de un sistema de tratamiento secuencial de tipo físico (adsorción) y biológico (anaerobio), que contribuya con la remoción de compuestos solubles (colorantes) encontrados tradicionalmente en las aguas residuales del sector de elaboración de alimentos y bebidas además del textil, analizando las cinéticas de transformación biológica y de adsorción de las sustancias de interés en el sistema de tratamiento, información importante para el posterior escalado de proceso y modelación de los fenómenos químicos, físicos y biológicos que intervienen en el mismo. Lo anterior permitirá enfatizar y profundizar en la formulación y actualización de los modelos de gestión ambiental existentes en el país para el tratamiento de efluentes contaminados con colorantes y pigmentos, entre otras sustancias.

CAPÍTULO IV

4. OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar un sistema de tratamiento secuencial a escala piloto que incorpora un proceso de adsorción y de transformación biológica estimulada para la remoción del colorante Rojo N°40 (Rojo Allura AC – CAS 25956-17-6) presente en aguas residuales.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar las cinéticas de adsorción y de transformación biológica en modo Batch del colorante Rojo N° 40.
- Determinar los requerimientos óptimos de nutrientes para el sistema de tratamiento biológico bioestimulado.
- Simular los procesos fenomenológicos que rigen el tratamiento físico y biológico de los colorantes Rojo N°40.
- Validar el modelo de estimación de nutrientes (Método de Cookson, 2005) para procesos biológicos bioestimulados aplicados al colorante Rojo N°40.
- Caracterizar mediante técnicas de biología molecular los microorganismos dominantes presentes en el reactor anaerobio.

4.3 HIPÓTESIS

Las propiedades físicas y químicas de los colorantes y pigmentos presentes en las aguas residuales influyen en la eficiencia de remoción de las tecnologías aplicadas; en ese orden de ideas, un sistema de tratamiento secuencial que incorpora un proceso de adsorción utilizando una mezcla de adsorbentes de bajo costo (carbón activado granular, tierra de capote y tierra Fuller) además de un proceso de tratamiento biológico anaerobio, hacen posible disminuir el color real y aparente además de la carga de contaminantes asociadas, reduciendo los impactos sobre el recurso hídrico receptor y finalmente los ecosistemas acuáticos.

CAPÍTULO V

5. ANTECEDENTES

El deterioro ambiental agudizado cada día por el desarrollo de actividades humanas sin políticas ambientales coherentes ni comprometidas con la preservación de los ecosistemas, coloca cada vez retos más importantes en áreas de la ciencia como la ingeniería ambiental; uno de estos retos está relacionado con la depuración de las aguas residuales contaminadas con diversas sustancias químicas, entre las cuales es posible relacionar desde metales (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) [10], [11]. En la jurisdicción del Área Metropolitana del Valle de Aburrá, los reiterados vertimientos de efluentes contaminados con la presencia de colorantes y pigmentos ha llamado la atención no solo de las autoridades ambientales locales (primeras en adoptar y desarrollar políticas de saneamiento en el país) sino también de organismos nacionales como el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (MADS), además de la comunidad en general del Valle de Aburrá.

De acuerdo a trabajos publicados por la Cámara de Comercio de Medellín para Antioquia en relación a los sectores productivos más importantes que tienen presencia en el Área Metropolitana, se pudo establecer que los vertimientos colorantes y pigmentos más significativos en su cantidad y calidad se derivan de sectores como el textil, de alimentos y bebidas, curtimbres, productos químicos, etc.

De acuerdo con Doerner [7], 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 ejemplo, una sustancia podría comportarse como “colorante” en agua (si es completamente soluble) y pigmento en hexano (si en este medio su solubilidad es parcial); 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 [12] por lo cual resultan atractivas para las industrias textiles, de cueros, imprenta y pinturas [12]. Algunos colorantes sintéticos basados en bencidina, entre otros compuestos constituyentes que producen la coloración de las aguas residuales, presentan 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 [12], [13].

La presencia de colorantes y pigmentos en el agua, disminuyen gradualmente la penetración de la luz con efectos significativos sobre los ecosistemas acuáticos, generando así una reducción de la actividad fotosintética y además de los niveles de oxígeno disuelto en el medio [14], [15].

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; 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. 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 [9]. La clasificación de colorantes y pigmentos puede realizarse considerando las propiedades fisicoquímicas de los grupos funcionales constitutivos. Estas propiedades 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 [16], 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, son aplicados en 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 compuestos 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 Robinson [17] y Eren [18], 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, etc. 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). Otro grupo de tecnologías apropiadas para la remoción de color, en particular de pigmentos, corresponde a los procesos físicos destacando 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 la remoción de un grupo particular de colorantes.

Los procesos biológicos aplicados en el tratamiento de colorantes y pigmentos se clasifican teniendo en cuenta el tipo de aceptor final de electrones, de esta manera se presentan procesos biológicos aerobios y anaerobios, ambos procesos requieren grandes tiempos de operación para alcanzar tasas óptimas de remoción de color. A continuación, se presentan el estado del arte sobre la aplicación de tecnologías para la decoloración de efluentes contaminados con 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 analizan 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 definen 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 anteriormente.

5.1 TECNOLOGÍAS DE REMOCIÓN, DESTRUCCIÓN Y MINERALIZACIÓN DE COLORANTES Y PIGMENTOS

Al analizar el comportamiento de las sustancias que producen la coloración de las aguas residuales, se pueden definir tres (3) tipos de tecnologías para el tratamiento de los efluentes de aguas residuales con presencia de colorantes y pigmentos, las cuales se agrupan dentro de las categorías físicas, químicas y biológicas.

5.1.1 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 con mejores porcentajes de remoción de color, se encuentran desde residuos agroindustriales de bajo costo como la palma de aceite, viruta, aserrín, bambú, algas, hojas de pino, tallos de canola y el quitosano, etc, hasta minerales como lignito, magnetita, carbón activado, bentonita, etc. Las interacciones electrostáticas entre los materiales adsorbentes y los compuestos que producen la coloración de las aguas residuales, son afectadas en el proceso de adsorción por las condiciones del medio (pH y temperatura), las características moleculares de los colorantes (grupos funcionales constitutivos) y el tiempo de contacto, entre otras [19], [20]. Estas interacciones electrostáticas pueden ser mejoradas mediante el pre-tratamiento de los materiales adsorbentes utilizando agentes químicos modificadores [21], [22], [23], 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 [24], [22], [25], [20], [26], [27]. 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 adsorbentes, algunos materiales de origen vegetal como viruta y hojas de pino, con porcentajes de remoción de color mayores al 90% y de hasta el 98%, superando otros materiales adsorbentes [22]. El carbón activado, puede llegar a remover por adsorción hasta el 96% del color generado por colorantes directos [25], [21] y el 70% del color asociado al tipo reactivo y disperso [24], [28] antes de la saturación del material adsorbente. Materiales como quitosano y fosfato de calcio, alcanzan porcentajes de remoción de colorantes reactivos del 90% [20], [29], 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 [26], [27].

5.1.2 Tratamientos químicos

En el grupo de procesos químicos implementados para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con colorantes y pigmentos, se presentan algunas técnicas de oxidación química como: los procesos de ozonación, Fenton, ultrasonido, fotocátalisis (ultravioleta), oxidantes convencionales (peróxido de hidrógeno), además de procesos de coagulación / floculación y electrocoagulación, etc. En 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, 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. Implementando 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 [30], [31], [32].

La reducción en los valores de DQO reportados para la ozonación, pueden variar en general, entre el 10 y el 48% [30], [31] mientras que los flujos óptimos de ozono se mantienen alrededor de los 15 litros/min o 360 mg O₃/h [53], [31].

Otro tipo de tecnología utilizada para la decoloración de las aguas residuales, es la electrocoagulación. La tecnología puede utilizar valores de densidad de corriente entre 4.45 y 200 A/m² [33], [34], [35], [36], [37], [38], [39], alcanzando porcentajes de remoción DQO y de color superiores al 80 y 90%, respectivamente, en tiempos de operación inferiores a 120 minutos para los diferentes tipos de colorantes evaluados [40], [34], [35], [36], [41]. La cinética de remoción de color es afectada por el tipo de electrodo implementado, el cual puede ser de aluminio, hierro, grafito, acero, dióxido de titanio, plomo, platino; entre otros materiales [33], [41], [40], [38], [42], [37], [39].

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 [43], [44], [45], [46], [47]. 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 de la relación entre la concentración inicial del colorante, del ion Fe (II) y de peróxido, además del tiempo de irradiación. La eficiencia de la tecnología fue analizada para concentraciones iniciales de colorantes entre 40 y 500 mg/L [43], [44], [45], [47].

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 Al³⁺ presenta mayores cinéticas de remoción de color respecto a las sales comerciales de aluminio [48]. 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 [49], [42].

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 [50]. La fotocátalisis con TiO₂ puede ser optimizada modificando este material con iones de plata (Ag⁺), entre otros.

En el grupo de tecnologías más destacadas para el tratamiento químico de colorantes, el tratamiento Fenton/UV, alcanzó la máxima cinética de remoción de color (100%) junto con el proceso fotocatalítico durante periodos de operación inferiores a los 20 y 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 hidrógeno 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.

5.1.3 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 y el pH, además de las concentraciones iniciales del colorante y de microorganismos. 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 [51], [52]. 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 [53], [54], [55]. Bajo condiciones anaerobias es posible remover hasta el 95% de colorantes como el azul Índigo, durante 5 días de operación [46].

Los reactores de flujo ascendente 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 [56]. 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 [46], [52].

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% [51]; las algas *Nostoc lincki* y *Oscillatoria rubescens*, las cuales pueden remover hasta en un 82% colorantes ácidos [52]; y algunos microorganismos aerobios del genero *Bacillus* y *Pseudomonas*, con eficiencias de remoción sobre el 90% [59].

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 [60]. 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.

5.1.4 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 [18], 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 [61]. 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 [62]. 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 [63], esto 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 [64]. 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. 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 [65].

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 [66].

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 pre-tratamientos, 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.

En la Tabla 5-1 se muestran 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 relacionada en el presente estado del arte.

Tabla 5-1. Eficiencias de remoción de color por grupos de colorantes.

Tipo de colorante	Tipo de tratamiento	Características generales	
		% RC	Autores
Ácido	Biológico	80 - 100	[67], [68]
Ácido	Físico	90 - 99	[23], [69], [70]
Ácido	Físico - Químico	95 - 100	[43], [71]
Ácido	Químico	100	[25], [72], [73]
Ácido	Químico - Biológico	90 - 100	[74], [75], [76]
Baño	Biológico	90 - 98	[77], [78], [43]
Baño	Físico	15 - 95	[79], [80], [81]
Baño	Químico	50 - 98	[37], [44], [82]
Básico	Físico	90 - 99	[83], [84], [85]
Básico	Físico - Biológico	99,2	[55]
Básico	Químico	80 - 99,9	[34], [86], [87]
Directo	Biológico	80 - 98	[88], [89], [90]
Directo	Físico	25 - 95	[21], [25], [79]
Directo	Físico - Químico	90 - 100	[76]
Directo	Químico	90 - 100	[91], [85], [39]
Directo	Químico - Físico	99	[66]
Disperso	Físico	>99	[92]
Disperso	Físico - Biológico	78,9	[93]
Disperso	Físico - Químico	100	[94], [95]
Disperso	Químico	100	[41]
Reactivo	Biológico	65 - 92	[96], [97], [21]
Reactivo	Físico	90	[20]
Reactivo	Físico - Químico	99	[98]
Reactivo	Químico	90 - 99	[99], [100], [101]
Reactivo	Químico - Biológico	97	[102]

CAPÍTULO VI

6. MARCO TEÓRICO

6.1 CARACTERÍSTICAS DE LOS VERTIMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES CONTAMINADAS CON COLORANTES Y PIGMENTOS

Con base en la revisión de la información de las empresas pertenecientes a los siete (7) sectores productivos del Área Metropolitana del Valle de Aburrá, priorizados de acuerdo a las características toxicológicas, frecuencias de vertimiento, volumen vertido, entre otras variables, se hizo un análisis de los tipos de colorantes y pigmentos más recurrentes [104]. Las características de cada sector productivo se relacionan a continuación.

6.1.1 Fabricación de productos textiles

Uno de los principales problemas en la industria textil es el uso de colorantes sintéticos principalmente en los procesos de teñido, en el 2010 el 65% de la producción de tintes en el mundo corresponde a los colorantes del tipo Azo, los cuales incluyen colorantes reactivos, dispersos y colorantes ácidos [105]. Méndez, 2002 [106] investigó sobre las pérdidas de colorante en el proceso encontrando que hay incluso algunos tintes como el azufre altamente contaminante que no se fija completamente alcanzando un porcentaje de pérdidas hasta del 40%

Estudios desarrollados por Takeshi *et al* [107] evaluaron muestras de fuentes superficiales, recogidas aguas abajo de plantas de tratamiento de aguas residuales municipales las cuales reciben efluentes textiles, encontrando compuestos mutagénicos como el 2 - fenilbenzotriazol (PBTA por sus siglas en inglés) asociado al uso de tintes basados en aminas aromáticas para su síntesis, las cuales tienen efectos cancerígenos sobre los organismos [106]. En la Tabla 6-1 se presentan las principales características físicas y químicas de los vertimientos de aguas residuales del proceso de fabricación de productos textiles.

Tabla 6-1. Vertimientos de aguas residuales asociada a la fabricación de productos textiles [104]

Parámetros	Fabricación de productos textiles	
	Máximos	Mínimos
pH	9.77	5.07
Temperatura (°C)	41.3	24.5
Conductividad ((μS/cm)	18840	924
Caudal (L/s)	25.56	0.23
Color (UPC)	2900	137
DQO (mg/L)	784.5 *	
DBO (mg/L)	128.2 *	
SST (mg/L)	129.4 *	
ST (mg/L)	3182.4 *	

*Promedios monitoreo compuesto de vertimientos; UPC: Unidades platino cobalto; DQO: Demanda química de oxígeno; DBO: Demanda biológica de oxígeno; SST: Sólidos suspendidos totales; ST: Sólidos totales

6.1.2 Curtido de cuero

La industria del cuero produce grandes cantidades de aguas residuales potencialmente tóxicas que contienen cromo trivalente y hexavalente, sustancias peligrosas para la población humana, la acuicultura y las actividades agrícolas [108]. El agua residual de esta industria generalmente presenta índices de biodegradabilidad bajos (0.18) [109]. Después de un tratamiento biológico, estas sustancias tóxicas permanecen y afectan a los organismos, el medio ambiente o pueden inhibir la nitrificación, los efluentes de las curtiembres han sido asociados a problemas de formación de fuertes espumas sobre las superficies de las aguas [104]. En la Tabla 6-2 se presentan las principales características físicas y químicas de los vertimientos de aguas residuales del proceso de curtido de cueros.

Tabla 6-2. Vertimientos de aguas residuales asociada al curtido de cueros [104].

Parámetros	Curtido de cuero	
	Máximos	Mínimos
pH	11.95	11.39
Temperatura (°C)	24.6	23.1
Conductividad ((μS/cm)	16.11	15.82
Caudal (L/s)	34.72	4.21
Color (UPC)	1948	128
DQO (mg/L)	6731.5*	
DBO (mg/L)	2727.65*	
SST (mg/L)	9702*	
ST (mg/L)	18967.7*	

*Promedios monitoreo compuesto de vertimientos; UPC: Unidades platino cobalto; DQO: Demanda química de oxígeno; DBO: Demanda biológica de oxígeno; SST: Sólidos suspendidos totales; ST: Sólidos totales

6.1.3 Fabricación de sustancias y productos químicos

Colorantes y tintes intermedios pueden someterse a procesos de reducción en el ecosistema acuático, lo que puede generar en la formación de compuestos potencialmente mutagénicos y cancerígenos (por ejemplo, naftilaminas, análogos de bencidina) y causar coloraciones anormales. También puede contener metales tóxicos (cobalto, cromo y cobre) como resultado de la producción de tintes Azo metálicos complejos [110]. Evaluaciones de toxicidad realizadas demuestran la alta toxicidad de estas aguas residuales [104].

En Japón se han encontrado compuestos mutagénicos en las aguas superficiales como bifenilos policlorados (PCB) con grupos de sustitución con nitro y amino (p.e 4-amino-3,30-dicloro-5,40-dinitrobiphenyl) recurrentes en plantas de tratamiento de químicos, polímeros y productos intermedios [104]. En la Tabla 6-3 se presentan las principales características físicas y químicas de los vertimientos de aguas residuales del proceso de fabricación de sustancias y productos químicos.

Tabla 6-3. Vertimientos de aguas residuales asociada a la fabricación de sustancias y productos químicos [104].

Parámetros	Fabricación de sustancias y productos químicos	
	Máximos	Mínimos
pH	6.2	8.2
Temperatura (°C)	24.8	24.8
Conductividad ((μS/cm)	3810	3.81

Parámetros	Fabricación de sustancias y productos químicos	
	Máximos	Mínimos
Caudal (L/s)	0.176	0.04
Color (UPC)	870	870
DQO (mg/L)	5653.4*	
DBO (mg/L)	3670.6*	
SST (mg/L)	19.9*	
ST (mg/L)	2821.9*	

*Promedios monitoreo compuesto de vertimientos; UPC: Unidades platino cobalto; DQO: Demanda química de oxígeno; DBO: Demanda biológica de oxígeno; SST: Sólidos suspendidos totales; ST: Sólidos totales

6.1.4 Actividades de impresión y de producción de copias a partir de grabaciones originales

Son aguas que presentan valores bajos de biodegradabilidad y debido a su alta persistencia y toxicidad son aguas difícilmente tratables [111]. En la Tabla 6-4 se relacionan las principales características físicas y químicas de los vertimientos de aguas residuales de las actividades de impresión y de producción de copias.

Tabla 6-4. Vertimientos de aguas residuales asociada a las actividades de impresión y de producción de copias [104].

Parámetros	Actividades de impresión	
	Máximos	Mínimos
pH	10.33	8.43
Temperatura (°C)	21.7	21.3
Conductividad ((μ S/cm)	492	203
Caudal (L/s)	0.26	0.03
Color (UPC)	1445	283
DQO (mg/L)	2407.6*	
DBO (mg/L)	238.67*	
SST (mg/L)	124*	
ST (mg/L)	1165*	

*Promedios monitoreo compuesto de vertimientos; UPC: Unidades platino cobalto; DQO: Demanda química de oxígeno; DBO: Demanda biológica de oxígeno; SST: Sólidos suspendidos totales; ST: Sólidos totales

6.1.5 Fabricación de productos metalúrgicos básicos

La presencia de metales tóxicos asociados a residuos de cromo, cobre, zinc y níquel en las aguas residuales de la industria galvanoplastia, consideradas sustancias persistentes, bioacumulativas y perjudiciales [112], pueden afectar la salud de humanos y animales, generando una disminución del crecimiento de las plantas y alterando su morfología [113], estas aguas por su contenido de metales presentan una baja biodegradabilidad. En la Tabla 6-5 se relacionan las principales características físicas y químicas de los vertimientos de aguas residuales del proceso de fabricación de productos metalúrgicos.

Tabla 6-5. Vertimientos de aguas residuales asociada a la fabricación de productos metalúrgicos básicos [104].

Parámetros	Fabricación de productos metalúrgicos	
	Máximos	Mínimos
pH	11.67	6.64
Temperatura (°C)	32.4	9.8
Conductividad ((μ S/cm)	12900	9.77
Caudal (L/s)	5.25	0.04
Color (UPC)	215	10
DQO (mg/L)	1534.1*	
DBO (mg/L)	92.6*	
SST (mg/L)	2093.6*	
ST (mg/L)	21091.7*	

*Promedios monitoreo compuesto de vertimientos; UPC: Unidades platino cobalto; DQO: Demanda química de oxígeno; DBO: Demanda biológica de oxígeno; SST: Sólidos suspendidos totales; ST: Sólidos totales

6.1.6 Alimentos y bebidas

Estas aguas presentan un alto contenido de carga orgánica siendo fácilmente biodegradables, sin embargo los vertimientos incontrolados en las fuentes hídricas, generan además de un impacto estético negativo, afectan la capacidad auto depuradora del cuerpo de agua, restringen el ingreso de la luz solar y disminuyen los niveles de oxígeno disuelto, afectando el ecosistema acuático [114]. En la Tabla 6-6 se relacionan las principales características físicas y químicas de los vertimientos de aguas residuales del proceso de elaboración de alimentos y bebidas.

Tabla 6-6. Vertimientos de aguas residuales asociada a la elaboración de alimentos y bebidas [104].

Parámetros	Elaboración de bebidas y alimentos	
	Máximos	Mínimos
pH	7.79	6.57
Temperatura (°C)	31.4	26.1
Conductividad ((μ S/cm)	12.77	639
Caudal (L/s)	8	2.69
Color (UPC)	43	33
DQO (mg/L)	1520.3*	
DBO (mg/L)	652.7*	
SST (mg/L)	71.7*	
ST (mg/L)	1528.3*	

*Promedios monitoreo compuesto de vertimientos; UPC: Unidades platino cobalto; DQO: Demanda química de oxígeno; DBO: Demanda biológica de oxígeno; SST: Sólidos suspendidos totales; ST: Sólidos totales

6.1.7 Fabricación de papel y cartón

En las plantas de papel, el color de las aguas residuales se debe en la mayoría de los casos a la presencia de lignina y sus derivados además de taninos polimerizados, los cuales se descargan principalmente en las etapas de fabricación de pulpa, blanqueo y secciones de recuperación. Este tipo de fibras y colorantes poseen una alta

resistencia a la degradación o transformación a estructuras moleculares más simples, lo cual afecta la biodegradabilidad del agua residual. Adicional al problema estético asociado al vertimiento de aguas residuales con contaminadas con colorantes, se ha observado una disminución en la producción de algas y plantas acuáticas como consecuencia de la reducción de la capacidad de penetración de la radiación solar en el cuerpo de agua, con una afectación de las tasas de crecimiento de peces [115]. En la Tabla 6-7 se relacionan las principales características físicas y químicas de los vertimientos de aguas residuales del proceso de elaboración de alimentos y bebidas.

Tabla 6-7. Vertimientos de aguas residuales asociada a la fabricación de papel y cartón [104].

Parámetros	Fabricación de papel y cartón	
	Máximos	Mínimos
pH	7.52	6.5
Temperatura (°C)	33.2	21.5
Conductividad ((μS/cm)	1997	1.512
Caudal (L/s)	4	0.045
Color (UPC)	3810	113
DQO (mg/L)	4324.7*	
DBO (mg/L)	1763.1*	
SST (mg/L)	599.3*	
ST (mg/L)	3618.5*	

*Promedios monitoreo compuesto de vertimientos; UPC: Unidades platino cobalto; DQO: Demanda química de oxígeno; DBO: Demanda biológica de oxígeno; SST: Sólidos suspendidos totales; ST: Sólidos totales

6.2 NORMATIVIDAD VIGENTE EN COLOMBIA EN MATERIA DE VERTIMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES

Con el fin de realizar un análisis en materia de cumplimiento de la normatividad vigente en Colombia asociada al vertimiento de aguas residuales de los sectores productivos más importantes del Valle de Aburrá, sobre cuerpos de agua superficial y la red de alcantarillado, se consideraron los límites máximos permisibles de algunos parámetros definidos en la Resolución 0631 de 2015, los cuales se listan en la Tabla 6-8.-

Tabla 6-8. Límites máximos permisibles para los vertimientos de aguas residuales de los sectores de interés (Artículo 12 y 13 de la Resolución 0631 de 2015)

Parámetro	Unidades	Fabricación de productos textiles	Curtido de cueros	sustancias y productos químicos	Actividades de impresión (imprenta)	Fabricación de productos metalúrgicos	Fabricación de alimentos y bebidas	Fabricación de papel y cartón
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	mg/L O ₂	400	1200	800	200	250	600	550
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO5)	mg/L O ₂	200	600	600	100	100	400	300
Sólidos Suspendidos Totales (SST)	mg/L	50	600	200	50	50	200	250

De conformidad con los resultados obtenidos (ver Tabla 6-9), se observan deficiencias en el tratamiento de las aguas residuales de los sectores productivos más importantes del Valle de Aburrá al no cumplir, en algunos casos, con los límites máximos permisibles de la Resolución 0631 de 2015, lo cual es un incentivo al desarrollo e investigación de la implementación de estrategias de tratamiento de bajo costo que puedan ser incorporados de manera óptima a los procesos productivos de cada sector. Cabe anotar que la Resolución 0631 de 2015, no estipula un límite específico para el vertimiento de colorantes y/o pigmentos, sin embargo como demuestra el estudio presentado por el Área Metropolitana del Valle de Aburra, existen características tóxicas de las sustancias que generan el color de las aguas residuales sobre los ecosistemas acuáticos asociados a la fuente de agua superficial receptora [104].

Tabla 6-9. Cumplimiento de los límites máximos permisibles [104].

Parámetro	Unidades	Fabricación de productos textiles	Curtido de cueros	sustancias y productos químicos	Actividades de impresión (imprenta)	Fabricación de productos metalúrgicos	Fabricación de alimentos y bebidas	Fabricación de papel y cartón
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	mg/L O ₂	No cumple	No cumple	No cumple	No cumple	No cumple	No cumple	No cumple
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO ₅)	mg/L O ₂	No cumple	No cumple	No cumple	No cumple	Cumple	Cumple	No cumple
Sólidos Suspendidos Totales (SST)	mg/L	No cumple	No cumple	Cumple	No cumple	No cumple	Cumple	No cumple

6.3 SELECCIÓN DE COLORANTES

De acuerdo con las características de los vertimientos de aguas residuales de los sectores productivos priorizados, se seleccionó el Rojo N°40 (Rojo Allura AC – CAS 25956-17-6) como uno de los colorantes de mayor interés [104] utilizando en sectores como la elaboración de alimentos y textil. El Rojo N°40 fue evaluado en el sistema de tratamiento secuencial propuesto en la presente investigación. En la Tabla 6-10 se muestran las características más importantes del colorante seleccionado.

Tabla 6-10. Características del Rojo Allura AC – CAS 25956-17-6

Característica	Descripción
Nombre Técnico	Colorante orgánico - sintético Rojo N°40
Nombre Común	Rojo Allura AC
Origen	Compuesto derivado del carbono, obtenido por síntesis química y que se emplea como aditivo de color en alimentos y otros sustratos
Tipo	Colorante Azo, Ácido
Aspecto	Polvo fino homogéneo de color rojo amarillento a café rojizo, inodoro, muy higroscópico, que en solución a 10 mg/L tiene una tonalidad de rojo

Característica	Descripción
Color Index (C.I.)	16035
Número CAS (Chemical Abstracts Service)	25956-17-6
Número E (CEE)	E129
Peso Molecular	496.43 g/mol
Pureza mínima	85%
Solubilidad	98.2%
Formula	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₈ S ₂ Na ₂
Estructura	
Usos	Productos lácteos (Yogur), salsas, aderezos y mezclas, cereales y bebidas

6.4 SISTEMAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES CONTAMINADAS CON COLORANTES Y PIGMENTOS

De acuerdo a la revisión del estado del arte de tecnologías de tratamiento de colorantes y pigmentos, la selección de una tecnología debe realizarse teniendo en cuenta no solo los costos de operación del sistema de tratamiento, sino también las características físicas, químicas y microbiológicas del colorante o pigmento presente en las aguas residuales, destacando la solubilidad, la biodegradabilidad y la toxicidad, además de las concentraciones del colorantes, pH, temperatura, etc. Adicionalmente, se evidenció la influencia del tipo de colorante o pigmento, clasificado de acuerdo al diccionario de química de la Universidad de Oxford como Ácidos, Básicos, Dispersos, Directos, Reactivos y de tipo Baño.

Para el caso del Rojo N°40, Joshi et al. (2008) estudió la aplicación de una nueva bacteria TJ-1 para la decoloración de diferentes colorantes, entre ellos el Allura Red. Los resultados mostraron un porcentaje de remoción máximo para una concentración inicial de colorante (Allura Red) de 200mg/L de 86.60% después de 19 horas de operación. El pH del medio se mantuvo neutro. (Tratamiento biológico). Salem et al. (2011), evaluó la degradación fotocatalítica de Allura red y amarillo quinolina con nanocompuestos de poliananina/TO₂; concluyó que la velocidad de degradación fue afectada por dos factores principalmente: la condiciones de síntesis del compuesto y las condiciones de medición de la cinética. Las condiciones de medición cinética bajo las cuales se observó la máxima velocidad fueron: concentración inicial de colorante 1×10^{-5} M, cantidad de compuesto 0.15 g y pH igual 2 (tratamiento fotoquímico). Sánchez- Duarte et al. (2012), investigó la adsorción de Allura Red sobre quitosano reticulado proveniente de residuos de camarón. El experimento fue llevado bajo condiciones *batch*. La máxima remoción de color se encontró a un pH igual a 2 obteniendo porcentajes de remoción del 98% (tratamiento físico).

Nuevamente se observa la influencia de variables como el pH en las cinéticas de remoción de color para los tratamientos específicos, en los cuales las técnicas de adsorción presentaron resultados favorables.

Dada la complejidad del tratamiento de las aguas residuales de algunos sectores productivos como el textil, debido al volumen y frecuencia del vertimiento, con caudales entre 2 y 15 L/s [104] que requieren sistemas de tratamiento con tiempos de residencia (th) significativos, cercanos a los 1500 m³ asumiendo una eficiencia del sistema del 80%

en un día de operación ($t_h = 1$ día), es necesario implementar tecnologías que garanticen la decoloración de las aguas residuales reduciendo la toxicidad asociada a la estructura molecular del colorante, además de la capacidad de inhibir la penetración de la luz en el cuerpo de agua, cumpliendo con los límites máximos permisibles definidos en la Resolución 0631 de 2015 para vertimientos de aguas residuales sobre fuentes de agua superficial y red de alcantarillado, por esta razón se planteó en la presente investigación la evaluación de una tecnología de tratamiento secuencial o combinada cuyas eficiencias en el tratamiento de aguas residuales contaminadas con colorantes se relaciona a continuación.

6.4.1 Procesos de adsorción

Dada las características de los procesos de adsorción en relación a la afinidad que pueden presentarse entre el colorante y el material adsorbente favoreciendo la remoción del color presente en las aguas residuales, se incluyó como tratamiento inicial en la tecnología secuencial propuesta, un proceso de adsorción utilizando una mezcla óptima de tierra de capote, tierra Fuller y carbón activado. El carbón activado de acuerdo al análisis bibliográfico tiene la capacidad de retener una alta cantidad de colorantes debido a su capacidad de intercambio catiónico, porosidad y área superficial, sin embargo ya que se hace necesaria la adopción de una tecnología de bajo costo que puede ser adoptada en el tratamiento de grandes volúmenes de agua residual contaminada, se definió el uso de tierra de capote: la cual brinda las siguientes características:

- Alto contenido de materia orgánica e intercambio catiónico, lo cual favorece la retención de compuestos orgánicos por afinidad.
- Alta porosidad.
- Estructura molecular tridimensional asociada a múltiples grupos funcionales (Carboxilos, Carbonilos, Péptidos, Carbohidratos, derivados de Azo, etc.)
- Bajo costo de implementación
- Diversidad microbiana para la depuración de diferentes contaminantes orgánicos

De esta manera, el suministro de tierra de capote con una participación significativa en la mezcla final, disminuye los costos de implementación de la tecnología, mientras por su afinidad por las sustancias orgánicas contribuye con la remoción del colorante presente en el agua residual. Adicionalmente, ya que la vida útil del material se reduce por la saturación del mismo, muchos autores relacionan la eficiencia de los ecosistemas microbianos presentes en el suelo para la degradación de contaminantes, es así como se hace posible la “autodepuración” del mismo.

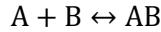
Como fue mencionado previamente, los procesos de adsorción son afectados por una diversidad de factores físicos, químicos y biológicos, entre ellos el pH y la concentración inicial del colorante, la influencia de estos factores sobre la eficiencia de remoción de los colorantes presentes en el agua residual se demuestra a partir de ensayos de laboratorio dada las características específicas de cada colorante o material adsorbente.

6.4.1.1 Cinéticas de adsorción

Para analizar el comportamiento de los procesos de adsorción, se utilizan las cinéticas de adsorción de Langmuir y Freundlich definidas en su orden por las siguientes expresiones [123], [124], [125]:

- **Cinética de adsorción de Langmuir**

De acuerdo con Liu [123], la cinética de adsorción puede ser planteada mediante la reacción química presentada a continuación, siendo A la concentración molar del colorante y B, la concentración molar del material adsorbente.



Por consiguiente la constante de equilibrio de la reacción anterior, es:

$$K = \frac{[AB]}{[A][B]}$$

El número de moles de complejo colorante - adsorbente [AB] por unidad de mol del adsorbente (q) puede escribirse de la siguiente manera:

$$q = \frac{[AB]}{[B]+[AB]}$$

Reemplazando la expresión anterior en la ecuación que define la constante de equilibrio de la reacción, tenemos:

$$q = \frac{K[A]}{1+K[A]}$$

Donde $\frac{1}{K}$, es la constante de disociación.

Si el adsorbente tiene n sitios de unión idénticos, la isoterma de absorción puede considerarse como la suma de esos por cada sitio de unión, así:

$$q = n \frac{K[A]}{1+K[A]}$$

La expresión anterior muestra que la capacidad de absorción teórica máxima es $n \text{ mol mol}^{-1}$. Multiplicando ambos lados de la ecuación por el peso molar del colorante (M_A) sobre el peso molar del adsorbente (M_B), entonces:

$$\frac{M_A}{M_B} q = \frac{nM_A}{M_B} \frac{K[A]}{1+K[A]}$$

El término $(M_A / M_B) q$ es Q y el término $n M_A / M_B$ es Q_{\max} , por consiguiente:

$$Q = Q_{\max} \frac{K[A]}{1+K[A]}$$

En la cual Q es la capacidad de absorción y Q_{\max} es la capacidad máxima de absorción. Finalmente, considerando las concentraciones de equilibrio se obtiene:

$$q_{\text{eq}} = \frac{Q_m K_L C_{\text{eq}}}{1 + K_L C_{\text{eq}}} \quad 1.$$

Dónde:

- q_{eq} : cantidad de Rojo N°40 adsorbida en el equilibrio
- Q_m : capacidad de adsorción máxima (mg/g)
- K_L : constante relacionado a la energía de adsorción (L/mg)
- C_{eq} : concentración final del colorante en el equilibrio (mg/L)

- **Cinética de adsorción de Freundlich**

De acuerdo con Santos *et al.* [123], en el equilibrio la cinética de adsorción de Freundlich puede representarse a través de la siguiente expresión:

$$q_{\text{eq}} = K_F C_{\text{eq}}^{-1/n} \quad 2$$

Dónde:

- q_{eq} : cantidad de Rojo N°40 adsorbida en el equilibrio
- K_F : constante relacionado con la capacidad de adsorción ($mg^{1-1/n} g^{-1} L^{1/n}$)
- n : constante relacionada con la intensidad de adsorción
- C_{eq} : concentración final del colorante en el equilibrio (mg/L)

Donde la cantidad del colorante adsorbida en el equilibrio puede ser estimada con base en la siguiente expresión:

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m} \quad 3.$$

Siendo:

- C_0 : concentración inicial del colorante (mg/L)
- C_{eq} : concentración final del colorante (mg/L)
- m : masa absorbente utilizada
- V : volumen de la solución del colorante

El ajuste de los parámetros del modelo de Langmuir y Freundlich puede realizarse a partir del software Matlab®, considerando el coeficiente de determinación (R²), la raíz de los errores mínimos cuadráticos (RMSE) y, el coeficiente de variación %CV. En ambos modelos la desviación estándar normalizada denotada como Δq_{eq} (%) y es definida así:

$$\Delta q_{eq} (\%) = 100 \times \sqrt{\frac{\sum [(q_{eq} - q_{eqpred})/q_{eq}]^2}{N}} \quad 4.$$

- q_{eq} : cantidad de Rojo N°40 adsorbida en el equilibrio (observado)
- q_{eqpred} : cantidad de Rojo N°40 adsorbida en el equilibrio (modelado)
- N : Número de datos.

Los parámetros termodinámicos del proceso de adsorción, se determinan a partir de las siguientes expresiones [123] [125]:

$$\Delta G^\circ = -R \times T \times \ln K_c \quad 5.$$

Dónde:

- ΔG° : cambio en la energía libre de Gibbs
- R : constante de gas ideal
- T : temperatura
- K_c : constante de equilibrio

La constante de equilibrio es asumida como la constante de Langmuir expresada en L/mol [123] [125]

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad 6.$$

Dónde:

- ΔS° : cambio en la entropía
- ΔH° : cambio en la entalpia

Todos los análisis de parámetros cinéticos y termodinámicos asociados al proceso de adsorción son realizados manteniendo una temperatura constante durante la experimentación a escala de laboratorio.

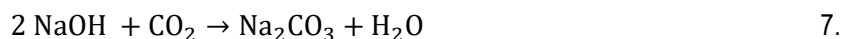
6.4.1.2 Capacidad de autodepuración del material adsorbente saturado

El seguimiento a la capacidad de autodepuración del material adsorbente saturado con el colorante afin, puede realizarse a partir de pruebas respirométricas, donde se mide de manera indirecta la producción de dióxido de carbono como consecuencia de la degradación del material orgánico presente en la matriz sólida, en este caso asumido como la mezcla óptima de material adsorbente.

La medición de la respiración de un suelo o matriz sólida es realizada mediante la aplicación del protocolo propuesto por Isermeyer [50], con algunas modificaciones. Se toman 30 g del material de interés (saturado con el colorante) y una muestra de material adsorbente limpio como blanco, para estimar el CO₂ producido bajo condiciones normales (sin contaminación) además del presente en el ambiente. Las muestras se disponen en Beakers, y se instalan por separado en el fondo de dos jarras de plástico de 1 litro. Se adicionan 25 ml de solución de NaOH (0.25 M) en el fondo de cada jarra, como se muestra en la Figura 6-1; las jarras se cierran inmediatamente con vinipel y tapa de plástico. Luego de dos días de incubación, se toma la solución resultante y se le adicionan 5 ml de BaCl₂ (0.5M), utilizando fenolftaleína como indicador se realiza una titulación con HCl (0.25M).

Los miligramos de CO₂ producidos se calculan utilizando las relaciones estequiométricas presentadas a continuación.

La cantidad de CO₂ producidos reacción con el NaOH en exceso para formar Na₂CO₃



En una segunda reacción el Na₂CO₃ se transforma en BaCO₃ y NaCl, en presencia de un exceso de BaCl₂.



Finalmente, el NaOH remanente que no reacciona con el CO₂ se titula con HCl utilizando fenolftaleína



El CO₂ asociado a la biodegradación del colorante en la mezcla de material adsorbente, se determina mediante la diferencia entre los miligramos de CO₂ producidos por gramo de adsorbente seco de la muestra de interés y el blanco.

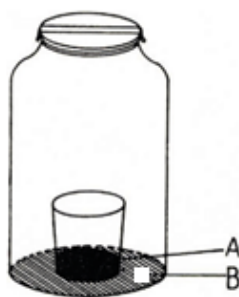


Figura 6-1. Estimación de la respiración de muestras en jarras cerradas; (A) muestra de material adsorbente; (B) Solución de NaOH

6.4.2 Biodegradación de colorantes

En una segunda fase de tratamiento, se planteó el uso de un sistema de tratamiento anaerobio en modo *batch* para depurar el colorante residual presente en el agua. Este tratamiento de acuerdo a la recopilación de información bibliográfica puede alcanzar eficiencias de remoción de color superiores al 90%.

En un proceso de degradación, el microorganismo utiliza la molécula de colorante como fuente de carbono y energía, cuya inclusión al metabolismo (anaerobio) favorece la eliminación del color de las aguas residuales.

6.4.2.1 Parámetros que influyen en el proceso de biodegradación

Los factores que afectan las cinéticas de crecimiento de microorganismos son los que requieren mayor control a lo largo del proceso biológico. Entre estos factores están: los niveles de aceptor final de electrones en el reactor (nitrito o amonio en el caso de los procesos anaerobios utilizados en la presente investigación), la temperatura, el pH, los factores nutricionales y la relación C/N.

6.4.2.1.1 Aceptor final de electrones

En el proceso anaerobio definido para el tratamiento del colorante Rojo N°40, se tienen como principales aceptores de electrones especies de nitrógeno en forma de nitratos y amonio, sin embargo dado que el proceso requiere una relación óptima de nutrientes con base en la relación C/N y a partir del método de Cookson (2005), se determinan los requerimientos nutricionales incluyendo las cantidades de aceptor final de electrones para el proceso.

6.4.2.1.2 pH

Al principio y como consecuencia del metabolismo bacteriano que transforma los complejos carbonados en ácidos orgánicos, el pH desciende; luego bajo condiciones ideales en ausencia de otras especies químicas el pH tiende a aumentar. No obstante dado a que se requiere una fuente de nitrógeno y fósforo para garantizar los factores nutricionales en el medio, las especies de nitrógeno como nitratos y amonio adicionadas, incrementan sustancialmente la basicidad del sistema. El rango de pH óptimo adecuado para remover los contaminantes está comprendido entre 6.5 y 7.5 [121]. Con el fin favorece la estabilización del pH en el reactor, se puede utilizar un material de soporte a base de una mezcla de hormigón (80%), urea (15%) y tripolifosfato (5%) desarrollado en el Laboratorio de Biorremediación para esta investigación. El material de soporte además de actuar como Buffer se convierte en una fuente de nitrógeno (N) y fósforo (P) por lixiviación, adicionalmente es un material altamente poroso.

6.4.2.1.3 Temperatura

Análogo a las reacciones químicas, los procesos biológicos o de degradación biológica son afectados por la temperatura del medio, de esta manera mediante con un modelo similar al propuesto por Arrhenius [122], [125], la cinética de degradación es afectada por la temperatura, así:

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad 10.$$

Dónde:

- $k(T)$: constante cinética (dependiente de la temperatura T en °C)
- A : el factor de frecuencia
- R : constante de gas ideal
- E_a : la energía de activación
- T : temperatura

6.4.2.1.4 Relación C/N

Para realizar las funciones biosintéticas, los microorganismos necesitan obtener energía, y para esto requieren de una gama de nutrientes que intervienen en el proceso (Cookson, 1995). Estos nutrientes son clasificados en macronutrientes como el nitrógeno y el fósforo (N y P) y en micronutrientes como trazas de minerales y metales, el

nitrógeno y el fósforo son considerados nutrientes limitantes de gran importancia puesto que estos, sumados con el carbono, el hidrógeno y el oxígeno constituyen el 95% del material celular de un microorganismo (Cookson, 1995). La cantidad de nitrógeno y fósforo que debe adicionarse a un sistema de biorremediación depende de:

- La cantidad de N y P presente en el sistema.
- La cantidad de carbono biodegradable presente en el sistema.

La adición de nutrientes (N y P) además de un aceptor final de electrones, se denomina bioestimulación [121] y permite para mejorar la eficiencia del metabolismo microbiano y acelerar la biodegradación del contaminante, en este caso del Rojo N°40 presente en el agua residual.

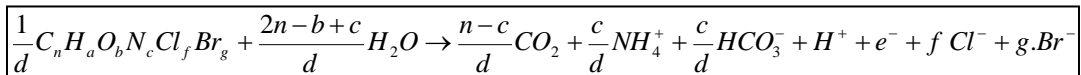
6.4.3 Bioestimulación basada en el método de McCarthy

La Bioestimulación, permite favorecer el crecimiento de los consorcios microbianos más especializados para la degradación de un compuesto orgánico específico de manera natural y sin la utilización de “supuestos consorcios mágicos” que no reportan los beneficios descritos según muchos autores. A partir del modelo de Cookson (2005) se estiman requerimientos (cantidades) del aceptor final de electrones, necesaria para la estabilización del material orgánico (colorante) presente en el medio líquido. El protocolo es desarrollado en términos de las semireacciones de síntesis de los agentes que participan en las reacciones bioquímicas, como: el donante de electrones (compuesto orgánico), aceptor final de electrones (nitrato o amonio) y la fuente principal de nitrógeno (amonio o nitrato)

6.4.3.1 Semi-reacción del donante.

El donante de electrones, Rd, es la molécula constitutiva del material orgánico que se desea tratar.

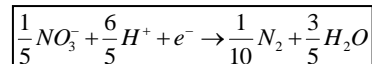
Rd →



6.4.3.2 Semi-reacción del aceptor

El aceptor final de electrones, Ra, en los sistemas anaerobios, son respectivamente el nitrato y el amonio.

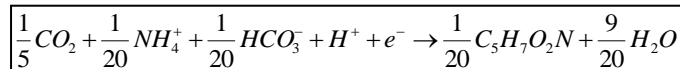
Ra →



6.4.3.3 Semirreacción de la fuente de nitrógeno

La fuente de nitrógeno principal en los sistemas de transformación biológica de compuestos orgánicos puede ser el amonio o amoniaco. A partir de ella se genera la biomasa dentro del proceso representada como $C_5 H_7 O_2 N$

Rc →



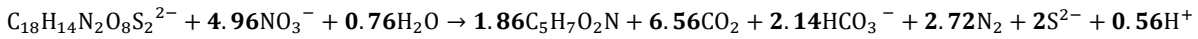
Los requerimientos de amonio y nitrato se calculan mediante la formulación. R

$$R = Rd + fs Rc + fe Ra \quad 11.$$

Donde R (reacción neta) es el producto de la suma aritmética de las semireacciones de obtención del donante, la fuente de nitrógeno y aceptor de electrones, con la eliminación de equivalentes de electrones. Los parámetros fe y

fa, corresponden a la fracción de electrones obtenida del metabolismo del contaminante utilizada para la producción de energía y síntesis celular, respectivamente. Se asumió un valor de fe de 0.4 y fs de 0.6.

A partir del Software de *Balances de Materia para Procesos de Biorremediación* desarrollado por Barrios y Cardona (2013), se encontraron los requerimientos de nutrientes para el tratamiento del colorante Rojo N°40.



Ya que los requerimientos de fósforo se expresan en función de la fuente de N, así:

$$P = \frac{1}{6}N \quad 12.$$

La relación C/N/P en unidades de masa, calculadas fueron en su orden 100/32/25. Cabe anotar que se utiliza urea como fuente de nitrógeno con una pureza del 46%, además de tripolifosfato de sodio como fuente de energía con una pureza del 90%.

6.4.4 Cinéticas de crecimiento celular y de consumo de sustrato

En un reactor *batch* el crecimiento de biomasa o microorganismo está representado a partir de la siguiente expresión

$$r_x = \frac{dX}{dt} = \mu_m \frac{S X^n}{K_S + S} \quad 13.$$

Dónde:

- r_x , es el cambio de la concentración de biomasa en función del tiempo
- μ_m , la tasa máxima de crecimiento celular
- S , la concentración de sustrato (en este caso el colorante Rojo N°40)
- X , la concentración de biomasa presente
- K_s , la concentración de sustrato a la cual se alcanza la tasa máxima de crecimiento celular
- n , el orden de la reacción (el cual puede ser fraccionario)

Dado a que el medio inoculado está exento de otras fuentes de carbono, el colorante en el medio es utilizado por los microorganismos para su crecimiento, es así como se puede relacionar el consumo de sustrato (Rojo N°40) en función de la concentración de biomasa presente en el reactor, de esta manera, sino se considera el consumo de sustrato asociado a la formación de producto ni mantenimiento celular, se tiene:

$$r_s = \frac{dS}{dt} = -\frac{1}{Y_x} \frac{dX}{dt} \quad 14.$$

Dónde:

- r_s , es el cambio de la concentración de sustrato en función del tiempo
- Y_x , el rendimiento teórico de formación de biomasa a partir de sustrato

El modelo anterior aplica para condiciones en las cuales la concentración de sustrato inicial del medio no genera una inhibición sobre el crecimiento celular, esto se logra aplicando concentraciones inferiores a la LC 50 reportada para *Daphnias* que con base en el estudio de toxicidad desarrollado por el Área Metropolitana del Valle de Aburrá ascienden a 700 mg/L en 72 horas de exposición [104].

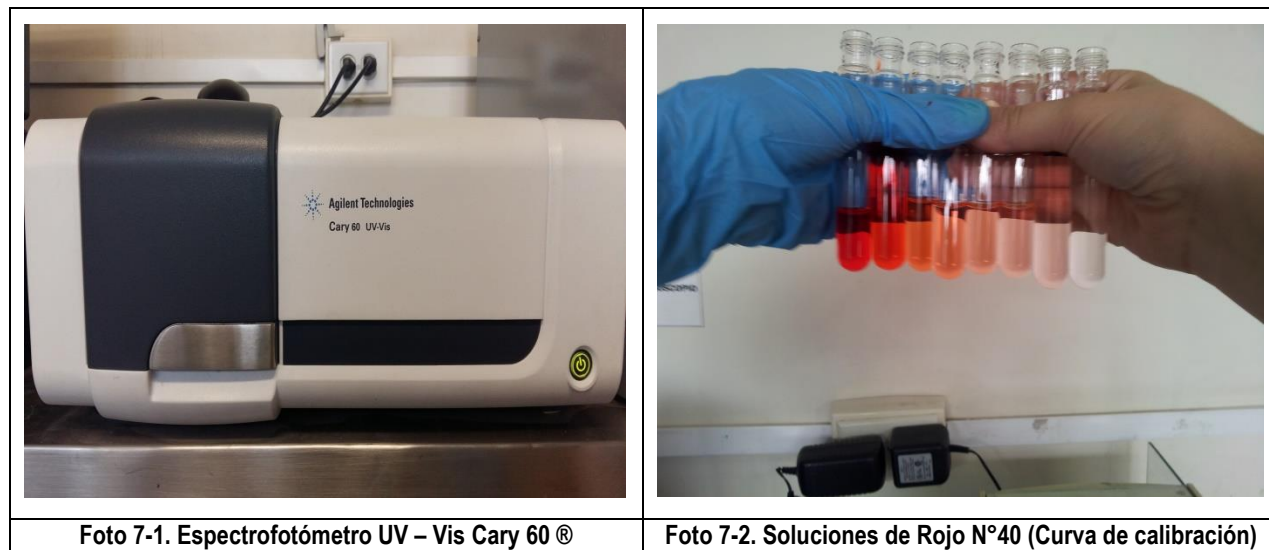
CAPÍTULO VII

7. METODOLOGÍA

Con el fin de desarrollar los objetivos propuestos en la presente investigación, se planteó la siguiente metodología para la evaluación del sistema de tratamiento secuencial, integrado por un proceso de adsorción y un reactor anaerobio.

7.1 CURVA DE CALIBRACIÓN

Para la cuantificación de la concentración del colorante Rojo N°40 se construyó una curva de calibración a la longitud de onda de máxima absorbancia a partir de un espectrofotómetro UV – Vis Cary 60 ® - Agilent Technologies (Foto 7-1), se utilizaron soluciones del colorante entre 5 y 50 mg/L, preparadas utilizando agua destilada (Foto 7-2).



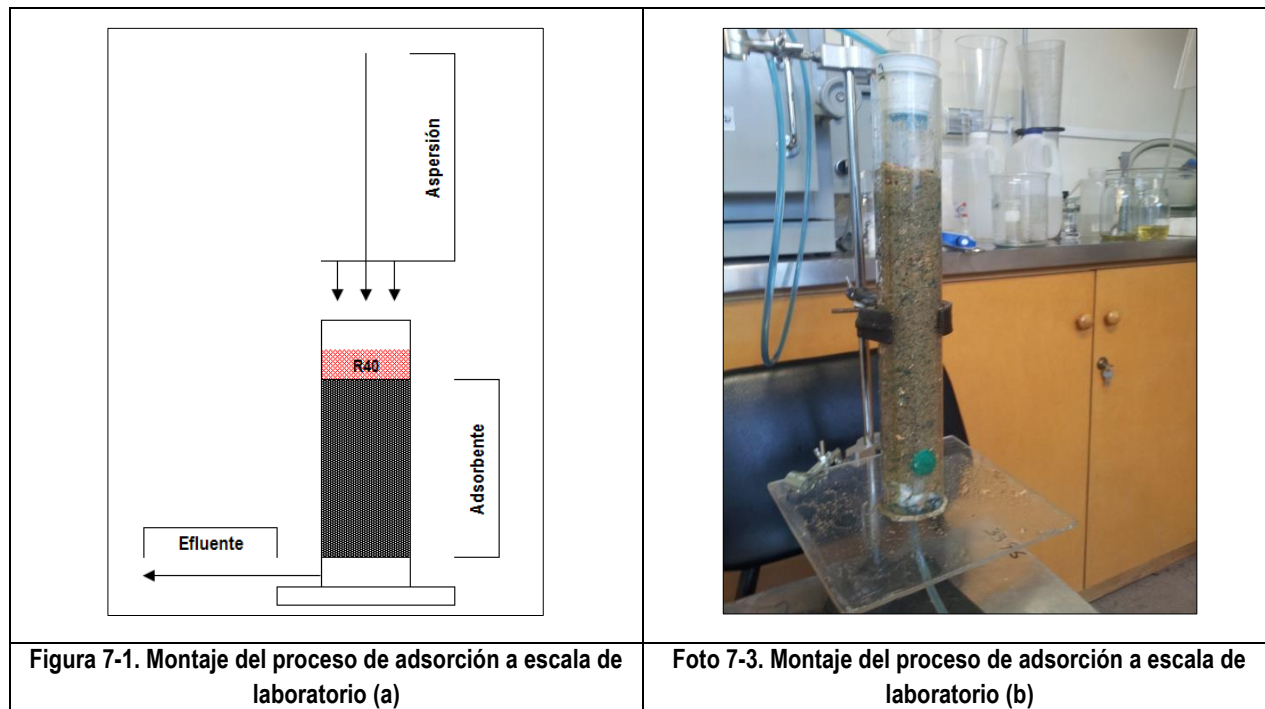
7.2 TRATAMIENTO FÍSICO: ADSORCIÓN

7.2.1 Selección de material adsorbente

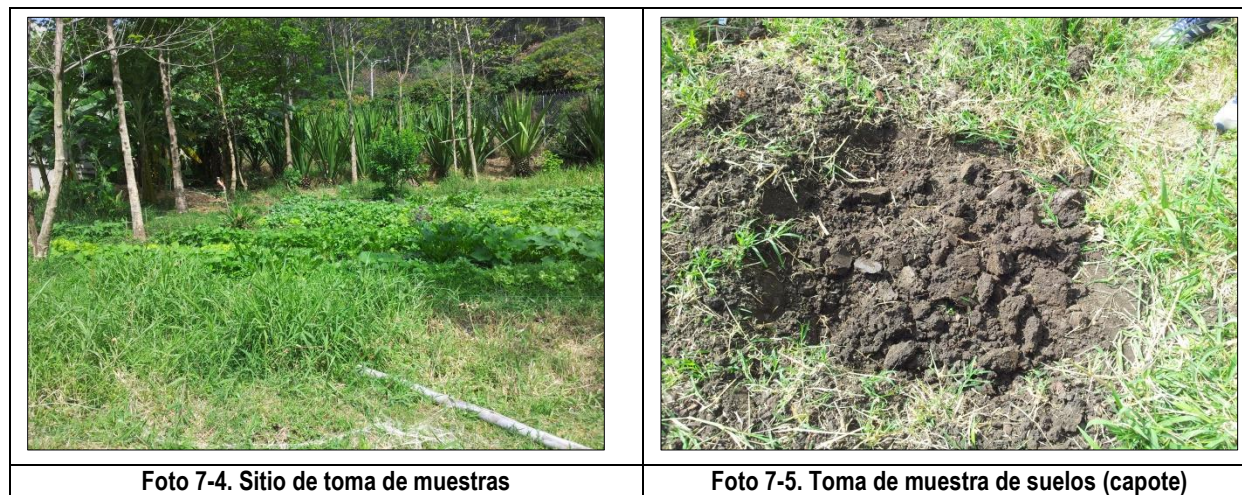
Producto del análisis preliminar del estado del arte construido para las tecnologías de adsorción más importantes y aplicables para aguas residuales de origen textil y, teniendo en cuenta los resultados de los ensayos previos de adsorción utilizando diferentes materiales adsorbentes, se seleccionaron debido a su gran afinidad por el colorante (Rojo Allura AC – CAS 25956-17-6), los siguientes materiales: Tierra Fuller, carbón activado granular y tierra de capote. Estos materiales fueron mezclados con el fin de reducir los costos de implementación de la tecnología. Para determinar la composición de la mezcla óptima se utilizó el siguiente diseño de experimentos.

7.2.2 Diseño de experimentos: proceso de adsorción a escala de laboratorio

El diseño de experimentos aplicado para la determinación de la composición óptima del material adsorbente, se representó a partir de un modelo factorial tipo 2^k [119] donde k corresponde al número de variables principales y la base 2, a los niveles (inferior y superior) que pueden tomar cada una de las variables principales. Para su evaluación se dispuso de un sistema en continuo de un (1) litro de volumen útil; en donde la solución de colorantes recorre la mezcla del material adsorbente con un tiempo de residencia fijo, t_h , de 15 minutos. El caudal de operación se mantuvo constante en 3 L/15 min (0.003 L/s). En la Figura 7-1 y Foto 7-3 se ilustra el montaje realizado a escala de laboratorio para determinar las proporciones óptimas de Tierra Fuller, carbón activado granular y tierra de capote.



En un cilindro de acrílico de 2" de diámetro y de 35 cm de altura, fueron realizadas las pruebas del diseño experimental, utilizando una masa total del material adsorbente de 300 gramos. En la Tabla 7-1 y Tabla 7-2 se presentan las características del carbón activado granular y la tierra de capote, respectivamente, esta última corresponde a una muestra la capa orgánica del suelo (entre 10 y 20 cm de profundidad) extraída de un predio de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín, Facultad de Agronomía (ver Foto 7-4 y Foto 7-5), conforme a los lineamientos establecidos por el Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM) para la toma de muestras compuestas de suelos. El terreno seleccionado para la extracción de la capa orgánica, cumplió con las siguientes características: No haber estado expuesto previamente a contaminación con ninguna clase de hidrocarburo y ser de uso exclusivamente pastoril.



La muestra de suelo compuesta, fue secada y posteriormente tamizada hasta alcanzar tamaños de partícula entre 2 y 2.36 mm (tamices Pinzuar), lo anterior con el fin de garantizar una distribución más homogénea del colorante en el proceso de adsorción.

Tabla 7-1. Características del carbón activado granular

Parámetro	Especificaciones	Método
Tamaño de partícula	Malla 6 x 12	ASTM D2862
Número de Yodo	800 mg/g	ASTM D4607
Densidad aparente	0.45 g/ml	ASTM D2854
Dureza	98%	ASTM D3802
Humedad	5%	ASTM D2866
pH	9 - 11	ASTM D3838

En el caso de la Tierra Fuller, una roca silíce sedimentaria constituida principalmente de compuestos inorgánicos como silicatos, alúmina, hierro, tierras alcalinas etc; es un compuesto extremadamente poroso que posee baja conductividad de calor y electricidad, y es químicamente inerte; capaz de adsorber y retener gran cantidad de líquidos con los cuales tiene grandes superficies de contacto, con una alta capacidad de intercambio catiónico, se utilizó una muestra cuyo tamaño de partícula se mantuvo entre 0.3 – 0.7 mm [120].

Tabla 7-2. Características de la tierra de capote

Parámetro	Valor	Unidad
Arena	44	%
Limo	36	%
Arcilla	20	%
Densidad real	2.67	g cm ⁻³
Densidad aparente	1.31	g cm ⁻³
Porosidad	50.9	%
Humedad	22.9	%
pH	6.3	u.s
Materia orgánica	3.7	%
Ca	14.7	cmolc kg ⁻¹

Parámetro	Valor	Unidad
K	3.7	cmolc kg ⁻¹
Mg	1.09	cmolc kg ⁻¹
CICE	19.5	
P Total	165	cmolc kg ⁻¹
N - NO ₃	23	cmolc kg ⁻¹
N - NH ₄	25	cmolc kg ⁻¹
UFC	4.3 x 10 ⁷	UFC g ⁻¹

A continuación se presenta en detalle, la descripción de las variables principales y variables de respuestas consideradas en el diseño experimental.

7.2.2.1 Variables principales (X)

Para determinar la composición de la mezcla de material adsorbente, se evaluó el efecto del porcentaje de carbón activado granular en ella, definido en un intervalo de variación entre el 20 y 50%. Con base en los ensayos preliminares a escala de laboratorio, el porcentaje de Tierra Fuller se predeterminó en el orden del 10% de la mezcla, por consiguiente una vez definido el porcentaje de carbón activado, se fija automáticamente la cantidad requerida de tierra de capote para completar la masa de 300 gramos. Adicionalmente, dado que existe un efecto de la concentración inicial del colorante sobre las cinéticas de adsorción del mismo, se analizó la influencia de concentraciones de Rojo N°40 entre 1000 y 5000 mg/L, de esta manera las variables principales, fueron:

- X (1) A. Porcentaje de carbón activado en la mezcla. Evaluada entre el 20 (a) y 50% (A)
- X (2) B. Concentración inicial del colorante. Evaluada entre 1000 (b) y 5000 ppm (B).

7.2.2.2 Variable de respuesta (Y)

La variable de respuesta de interés en el proceso de adsorción del colorante Rojo N°40, fue el porcentaje de remoción de color, definido para el efluente relacionado en la Figura 7-1. Los resultados de cada experimento asociado al proceso de adsorción fueron evaluados estadísticamente a partir del análisis de varianza (ANOVA), el cual define las condiciones óptimas de operación, generando un polinomio de correlación entre las variables principales y la variable de respuesta.

7.2.2.3 Número de experimentos

El número de experimentos a realizar (N) fue definido de acuerdo al diseño experimental utilizado. De acuerdo con Montgomery (2006), los experimentos ejecutados pueden ser estimados a partir de la siguiente expresión:

$$N = 2^k \quad 15.$$

Donde N, es el número de experimentos; k es el número de variables principales y la base 2, los niveles (inferior y superior) que pueden tomar cada una de las variables principales, así:

$$N = 2^2 = 4 \quad 16.$$

De esta manera se obtuvo un número de experimentos de 4 (ver Tabla 7-3), los cuales fueron realizados por duplicado para reducir los errores de procedimiento.

Para determinar la concentración del colorante a la salida del sistema de adsorción, cada muestra de la solución fue centrifugada a 3000 rpm durante 10 minutos con el fin de remover el material suspendido derivado de la mezcla de

material adsorbente, luego se realizó la lectura de absorbancia en el espectrofotómetro UV – Vis definiendo la concentración final a partir de la curva de calibración obtenida a la longitud de onda de máxima absorbancia.

Tabla 7-3. Matriz de experimentos asociados al proceso de adsorción a escala de laboratorio

N° Ex	Valores Codificados		Valores Reales	
	X1	X2	X1 (%)	X2 (mg/L)
1	A	B	50	5000
2	A	b	50	2000
3	a	B	20	5000
4	a	b	20	2000

El diseño factorial formulada permitió encontrar una superficie de respuesta mediante la asociados matemática de las variables principales, cuyo polinomio característico es de la forma:

$$y = \beta_0 + \beta_1 X1 + \beta_2 X2 + \beta_3 X1X2 + \beta_4 X1^2 + \beta_5 X2^2 \quad 17.$$

La significancia de los coeficientes β se evaluó a partir del uso de la prueba de Student con un nivel de confianza del 95 %, así:

$$\Delta b_j = \frac{t_{0.05} S}{N} \quad 18.$$

Donde t es la distribución de Student, con una significancia del 5%. Se utilizó el software Design Expert ® Versión 10 (disponible en www.statease.com) para el análisis de varianza (ANOVA).

De acuerdo con Agudelo (2010) al aplicar el diseño factor descrito por Montgomery (2006), se desconoce la relación entre la respuesta y las variables independientes. El primer objetivo del modelo es determinar una relación funcional, real y apropiada para la respuesta y las variables independientes. Para ello se emplea un polinomio de bajo orden (primero o segundo orden) sobre alguna región de las variables independientes. El polinomio de primer orden funciona adecuadamente cuando existe poca curvatura en la superficie de respuesta, y el de segundo orden cuando es más pronunciada. Este método permite determinar una región del espacio que satisface las condiciones de operación y siguiendo un análisis secuencial, primero con un polinomio de primer orden (alrededores del óptimo) y luego con un polinomio de segundo orden (para ubicar el punto en la cima de la gráfica de la superficie de respuesta) determina exactamente el óptimo de trabajo. Muchas veces, interesa conocer la región en la cual se cumplen las condiciones de trabajo, más que un punto específico.

7.2.3 Cinéticas de adsorción del colorante

Para determinar las cinéticas de adsorción del colorante a partir de la mezcla óptima de carbón activado granular, Tierra Fuller y tierra de capote, se utilizaron las isotermas de equilibrio del Rojo N° 40 en medio acuoso realizando los ajustes respectivos de las cinéticas de adsorción de Langmuir y Freundlich [122].

El análisis de cinéticas de adsorción fue llevado a cabo utilizando soluciones iniciales del colorante Rojo N°40 de 20, 40, 60 y 80 mg/L, preparadas a partir de agua destilada. Se aplicó una cantidad de la mezcla óptima de material adsorbente de 0.6 gramos en un volumen de solución de colorante de 150 ml, con una agitación constante de 126 rpm [120], las concentraciones de equilibrio fueron determinadas luego de 43 horas de tratamiento.

7.2.4 Efecto del pH y de la concentración inicial del colorante

Con el fin de evaluar el efecto del pH y de la concentración inicial del colorante Rojo N°40 sobre las cinéticas de adsorción y eficiencia de remoción de colorantes, se desarrollaron los siguientes experimentos:

7.2.4.1 Variación de pH

El pH inicial de una solución de colorante de 40 mg/L fue ajustado entre 5 y 10 unidades de pH, a cada muestra de 150 ml se adicionaron 0.6 gramos de la mezcla óptima de material adsorbente, manteniéndola a una agitación constante de 126 rpm. Una vez alcanzado el equilibrio del proceso de adsorción se determinó el pH y la concentración final del colorante utilizando un equipo Multiparamétrico Hach HQ40D además del espectrofotómetro UV – Vis, respectivamente, realizando la centrifugación previa de las muestras a 3000 rpm durante 10 minutos.

7.2.4.2 Variación de la concentración inicial del colorante

Se prepararon muestras del colorante Rojo N°40 de 20, 40, 60 y 80 mg/L a partir de agua destilada. Se aplicó una cantidad de la mezcla óptima de material adsorbente de 0.6 gramos en un volumen de solución de colorante de 150 ml, con una agitación constante de 126 rpm, durante un tiempo de 4 días se realizó el seguimiento de la concentración de colorante en el medio, utilizando el espectrofotómetro UV – Vis.

A continuación se presenta la expresión utilizada para estimar las eficiencias de remoción del colorante en cada tratamiento aplicado:

$$\%RC = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad 19.$$

- %RC: porcentaje de remoción del colorante (%)
- C_0 : concentración inicial del colorante (mg/L)
- C_t : concentración del colorante en el tiempo t (mg/L)

7.2.5 Diseño de experimentos: proceso de adsorción a escala piloto

Un volumen de 100 L de solución del colorante Rojo N°40, con una concentración de 5000 mg/L fue bombeado desde un tanque de almacenamiento cilíndrico de hasta una torre empacada con 30 kg de la mezcla óptima del material adsorbente cuya altura alcanzó los 60 cm en el sistema de adsorción (ver Figura 7-2). Garantizando la relación de tiempos de residencia hidráulicos definidos en el sistema evaluado a escala de laboratorio (1 L/15 min: 300 gramos), de esta manera se realizó una inyección de Rojo N°40 de 100 L/15 min. El sistema de bombeo implementado estuvo integrado por una bomba centrífuga de 2 Hp conectada a una tubería de PVC, con un diámetro nominal de 3/4 ", que ingresó a la torre empacada mediante un sistema de aspersion anclado a una brida (ver de la Foto 7-6 a la Foto 7-8).

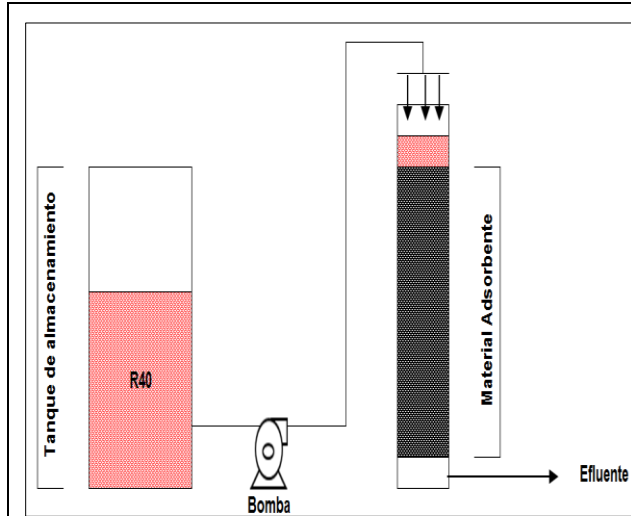


Figura 7-2. Montaje del proceso de adsorción a escala piloto



Foto 7-6. Sistema de bombeo



Foto 7-7. Sistema de aspersión



Foto 7-8. Sistema de adsorción a escala piloto

La concentración final del colorante en el efluente del sistema de adsorción fue medida utilizando el espectrofotómetro UV – Vis y la curva de calibración obtenida a la longitud de onda de máxima adsorbancia. Una muestra del material adsorbente saturado (30 gramos) fue tomada de la parte superior de la torre de adsorción para el análisis de capacidad de autodepuración del lecho a partir de una prueba respirométrica con base en el protocolo desarrollado por Isermeyer (1952). Adicionalmente se utilizó una muestra de adsorbente limpio (30 gramos) como blanco. El control negativo fue preparado tomando una muestra de 30 gramos de adsorbente saturado con el colorante de la parte superior de la torre, la cual fue sometida a un proceso de esterilización utilizando un autoclave operado a una temperatura de 121 °C y 1.5 kg/cm² de presión durante 20 minutos. Los resultados de producción de CO₂ del control negativo y del proceso de autodepuración, fueron estudiados mediante un análisis de varianza de un factor (ANOVA).

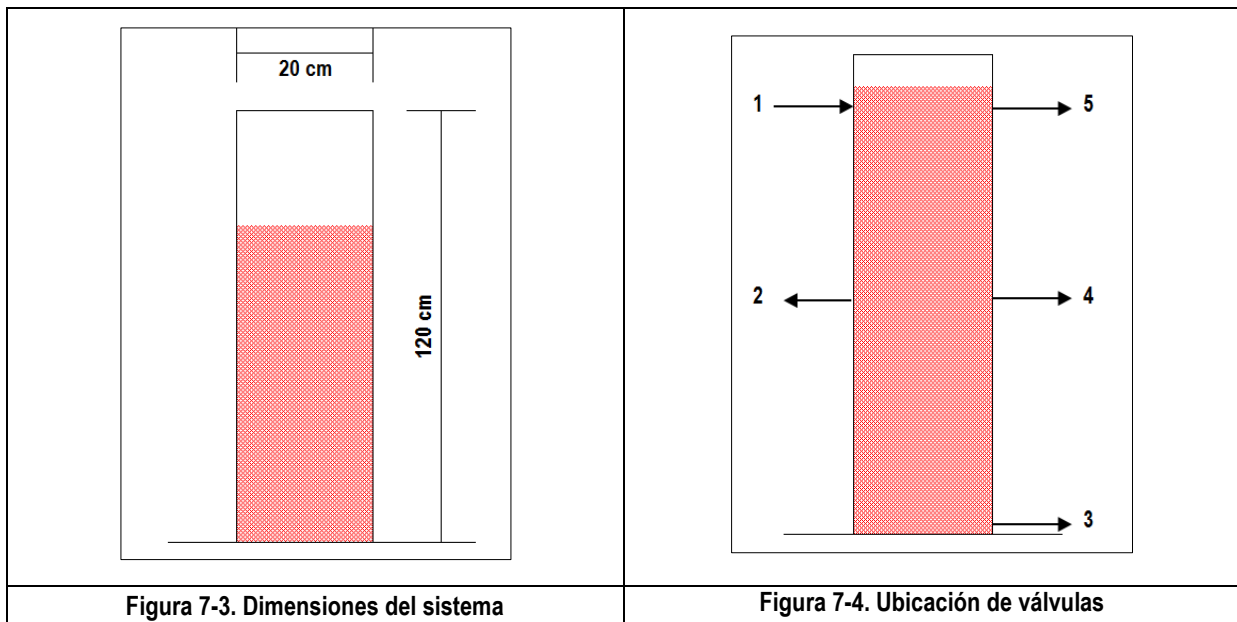
7.3 TRATAMIENTO BIOLÓGICO: REACTOR ANAEROBIO

7.3.1 Reactor anaerobio

Con el fin de evaluar la eficiencia de remoción del colorante Rojo N°40 presente en aguas residuales, a partir de un sistema de tratamiento biológico anaerobio, se construyó un reactor en acrílico de geometría rectangular con una capacidad de almacenamiento máxima de 40 L. El sistema implementado tuvo las siguientes dimensiones:

- Ancho: 20 cm
- Largo: 20 cm
- Altura: 120 cm

Para el seguimiento de las condiciones físicas, químicas y microbiológicas en el sistema, se acoplaron cuatro válvulas tipo mariposa de $\frac{1}{2}$ " para la toma de muestras en el reactor (ver punto 2, 3, 4 y 5, en la Figura 7-4), además de una válvula de las mismas características para el ingreso de la solución de colorante en la parte superior. El reactor anaerobio fue acondicionado para el llenado del material de soporte compuesto por hormigón (80%), urea (15%) y tripolifosfato (5%), como se mencionó en el ítem *Parámetros que influyen en el proceso de biodegradación*, utilizado para el control del pH, en algunos experimentos.



El material de soporte es una estructura que permite adicionalmente la adaptación de biopelículas microbianas

7.3.2 Diseño de experimentos: reactor anaerobio

De manera similar al diseño experimental del proceso de adsorción a escala de laboratorio, se utilizó un diseño factorial tipo 2^k (Montgomery, 2006) para determinar la eficiencia de remoción del colorante Rojo N°40 en el reactor anaerobio operado en modo *batch*.

7.3.2.1 Variables principales (X)

En el sistema de tratamiento anaerobio se evaluó el efecto de la concentración del colorante Rojo N°40, definida en un intervalo de variación entre el 100 y 500 mg/L (inferior a la LC 50 de 700 mg/L para disminuir el riesgo de inhibición del crecimiento de la biomasa por la toxicidad del colorante). Adicionalmente se determinó la influencia de

los requerimientos nutricionales para el sistema en términos de relación de elementos C/N/P (100: 32: 25, en unidades de masa), de esta manera las variables principales, fueron:

- X(1) A. Concentración inicial de colorante. Evaluada entre el 100 (a) y 500 mg/L (A)
- X(2) B. Cantidad de nutrientes (N y P, en forma de urea y tripolifosfato de sodio). Evaluada entre - 10 (b) y +10% (B), lo cual corresponde a una adición del 90% de la cantidad de nutrientes calculada a partir del método de Cookson (1995) en el primer caso y un 110% de los nutrientes estimas en el segundo.

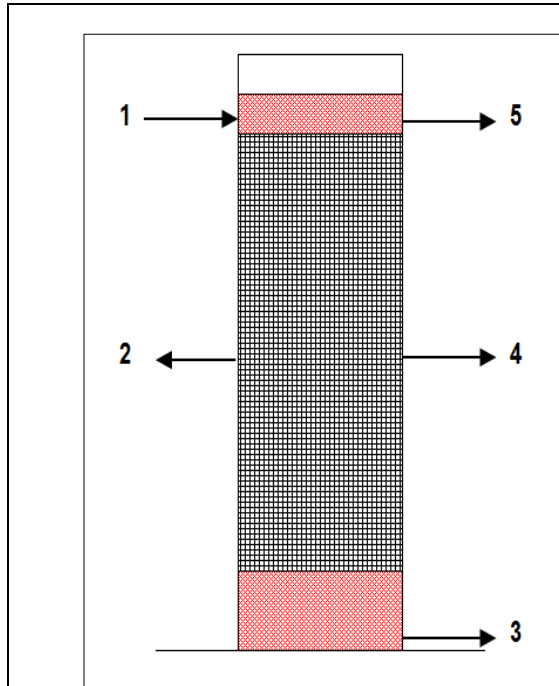


Figura 7-5. Llenado del material de soporte (a)



Figura 7-6. Llenado del material de soporte (b)

7.3.2.2 Variable de respuesta (Y)

La variable de respuesta de interés en el proceso de tratamiento anaerobio del colorante Rojo N°40, fue el porcentaje de remoción de color, definido en un tiempo t . En este diseño de experimentos no se utilizó el material de soporte mencionado previamente. Los resultados de cada experimento asociado fueron evaluados estadísticamente a partir del análisis de varianza (ANOVA), el cual define las condiciones óptimas de operación, generando un polinomio de correlación entre las variables principales y la variable de respuesta.

7.3.2.3 Número de experimentos

El número de experimentos a realizar (N) fue definido de acuerdo al diseño experimental utilizado, de acuerdo con Montgomery (2006), los experimentos ejecutados pueden ser estimados a partir de la siguiente expresión:

$$N = 2^k \quad 20.$$

Donde N , es el número de experimentos; k es el número de variables principales y la base 2, los niveles (inferior y superior) que pueden tomar cada una de las variables principales, así:

$$N = 2^2 = 4 \quad 21.$$

De esta manera se obtuvo un número de experimentos de 4 (ver Tabla 7-4), los cuales fueron realizados por duplicado para reducir los errores de procedimiento.

En todos los experimentos el volumen útil del reactor fue de 35 L, por consiguiente para el cálculo de las concentraciones iniciales del colorante se tuvo en cuenta el volumen de inóculo utilizado el cual asciende a 3.5 L.

Para determinar la concentración del colorante en función del tiempo, cada muestra de la solución fue centrifugada a 3000 rpm durante 10 minutos con el fin de remover el material suspendido (biomasa), luego se realizó la lectura de absorbancia en el espectrofotómetro UV – Vis definiendo la concentración final a partir de la curva de calibración obtenida a la longitud de onda de máxima absorbancia.

Tabla 7-4. Matriz de experimentos asociados al tratamiento biológico de laboratorio

N° Exp	Valores Codificados		Valores Reales	
	X1	X2	X1 (mg/L)	X2 (%)
1	A	B	500	+10
2	A	b	500	-10
3	a	B	100	+10
4	a	b	100	-10

El diseño factorial formulado permitió encontrar una superficie de respuesta mediante la asociados matemática de las variables principales, cuyo polinomio característico es de la forma:

$$y = \beta_0 + \beta_1 X1 + \beta_2 X2 + \beta_3 X1X2 + \beta_4 X1^2 + \beta_4 X2^2 \quad 22.$$

La significancia de los coeficientes β se evaluó a partir del uso de la prueba de Student con un nivel de confianza del 95 %, así:

$$\Delta b_j = \frac{t_{0.05} S}{N} \quad 23.$$

Donde t es la distribución de Student, con una significancia del 5%. Se utilizó el software Design Expert ® Versión 10 (disponible en www.statease.com) para el análisis de varianza (ANOVA).

A continuación se presenta la expresión utilizada para estimar las eficiencias de remoción del colorante en cada tratamiento aplicado:

$$\%RC = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad 24.$$

- %RC: porcentaje de remoción del colorante (%)
- C_0 : concentración inicial del colorante (mg/L)
- C_t : concentración del colorante en el tiempo t (mg/L)

7.3.3 Inóculo

Previo al desarrollo de los experimentos en el reactor anaerobio, se acondicionó un inóculo extraído del rumen bovino, en todos los casos el reactor fue inoculado con una concentración de biomasa de 5.6 ± 1.0 mg/L, la cual fue determinada utilizando el protocolo S.M 2540 D, es decir por métodos gravimétricos, así:

- Se pesa un tubo de ensayo limpio seco en una balanza analítica (M1).
- En este tubo se adiciona un volumen conocido de la muestra de agua (entre 5 – 7 ml), y se somete a centrifugación a 3000 rpm durante 10 minutos.
- El sobrenadante es descartado y el tubo de ensayo con el residuo se somete a secado a una temperatura de 105 °C en un lapso de 24 horas.
- Se deja enfriar y nuevamente es pesado para determinar la masa final (M2).

La concentración de biomasa es determinada a partir de la siguiente expresión

$$\text{Biomasa} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{M2-M1}{V} \times 10^6 \quad 25.$$

Dónde:

- M1, es la masa del tubo de ensayo limpio y seco, expresada en gramos
- M2, es la masa final del tubo de ensayo, luego del secado a una temperatura de 105 °C en un lapso de 24 horas.
- 10^6 , es el factor de conversión de unidades (g/ml a mg/L)

Para todos los experimentos se utilizó un volumen del 10% del volumen útil del reactor, es decir 3.5 L de inóculo.

Dos muestras de inóculo correspondientes a los tratamientos no estimulados y estimulados a partir del suministro de nutrientes, fueron caracterizadas utilizando técnicas de secuenciación molecular, enviadas al Laboratorio de Microbiología y Parasitología de la Facultad de Medicina de la Universidad de Antioquia.

7.3.4 Cinética de crecimiento celular y consumo de sustrato con y sin material de soporte

Con el fin de determinar los parámetros cinéticos de crecimiento celular y de consumo de sustrato en el reactor anaerobio (*batch*), se realizó el seguimiento del comportamiento de las concentraciones de biomasa y colorante en función del tiempo. El reactor fue llenado con un volumen de 35 L, utilizando el 10% de volumen útil de biomasa inicial con una concentración de 5.6 ± 1.0 mg/L. En este experimento se utilizó una concentración inicial de Rojo N°40 de 300 mg/L.

Se realizó el seguimiento de las concentraciones de colorante y biomasa en función del tiempo, utilizando el espectrofotómetro UV – Vis y el método gravimétrico (S.M 2540 D), respectivamente.

El experimento anterior fue repetido utilizando una masa de material adsorben de 5 kg, manteniendo las proporciones, volúmenes y concentraciones de biomasa y colorante. A partir de un equipo Multiparamétrico Hq 40 D (previamente calibrado), se efectuó el seguimiento de las siguientes variables en función del tiempo:

- Temperatura
- pH
- Oxígeno disuelto
- Nitratos
- Amonio
- Conductividad eléctrica
- Potencial redox

Para cada uno de los experimentos mencionados anteriormente, se realizó una caracterización de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) exenta de biomasa al inicio y al finalizar del tratamiento, estos resultados permitieron estimar la eficiencia de remoción DQO con y sin material de soporte.

CAPÍTULO VIII

8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.1 CURVA DE CALIBRACIÓN

A partir de un espectrofotómetro UV – Vis Cary 60 ® - Agilent Technologies, se construyó la curva de calibración para determinar las concentraciones de Rojo N°40 en cada uno de los tratamiento implementado. Utilizando como blanco agua destilada y una concentración de 100 mg/L, se realizó un barrido en el espectro de 400 a 700 nm (ver Figura 8-1), de esta manera se obtuvo una longitud de máxima absorbancia para el colorante seleccionado de 505 mg/L. La curva de calibración con un coeficiente de determinación (R^2) de 0.999 se ilustra en la Figura 8-2

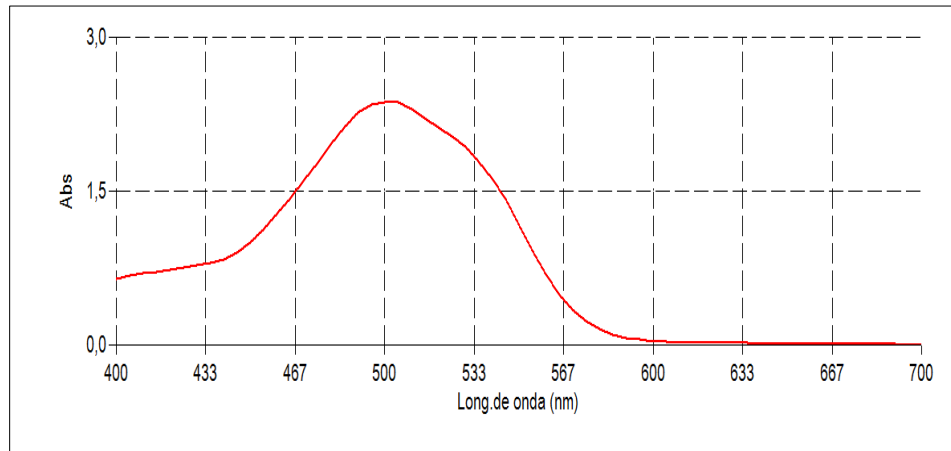


Figura 8-1. Barrido en el espectro de 400 a 700 nm

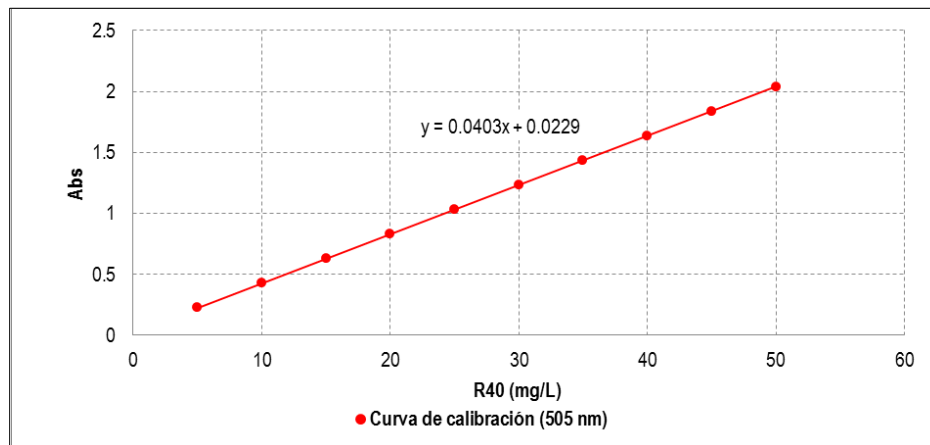


Figura 8-2. Curva de calibración del Rojo N°40 (R40) a 505 nm

8.2 TRATAMIENTO FÍSICO: ADSORCIÓN

8.2.1 Diseño de experimentos: proceso de adsorción a escala de laboratorio

A partir del software Design Expert ® Versión 10, se analizaron los resultados de los experimentos realizados para determinar la composición óptima de la material adsorbente propuesta para el proceso de adsorción, en cuyo desarrollo experimental se aplicó un diseño factorial tipo 2^2 , mediante el cual se evaluó la influencia de la proporción de Tierra Fuller, Carbón activado granular y tierra de capote, además de la concentración inicial del colorante Rojo N°40 sobre la eficiencia de remoción del mismo. En total se realizaron 4 experimentos con sus respectivas réplicas, utilizando una masa total en base seca de 300 gramos de material adsorbente, conservando en ella un porcentaje de Tierra Fuller del 10% (ver Tabla 8-1). Un caudal de 3 L/15 min, fue inyectado al montaje del proceso a escala de laboratorio. El efluente final fue analizado utilizando el espectrofotómetro UV – Vis.

Tabla 8-1. Experimentos asociados al proceso de adsorción a escala de laboratorio

N° Exp	Valores Reales	
	X1 (%)	X2 (mg/L)
1	50	5000
2	50	2000
3	20	5000
4	20	2000

Dónde:

- X(1) A. Porcentaje de carbón activado en la mezcla. Evaluada entre el 20 (a) y 50% (A)
- X(2) B. Concentración inicial del colorante. Evaluada entre 1000 (b) y 5000 ppm (B).

8.2.2 Modelo de regresión y superficie de respuesta para el proceso de adsorción a escala de laboratorio

Los resultados del análisis de varianza (ANOVA) obtenidos a partir del software Design Expert ® Versión 10, para la determinación de las proporciones de carbón activado granular, tierra de capote y Tierra Fuller, además de la influencia de la concentración inicial del colorante sobre la eficiencia de remoción de color, son presentados en la Tabla 8-2.

Tabla 8-2. Resumen ANOVA para el diseño experimental del proceso de adsorción a escala de laboratorio

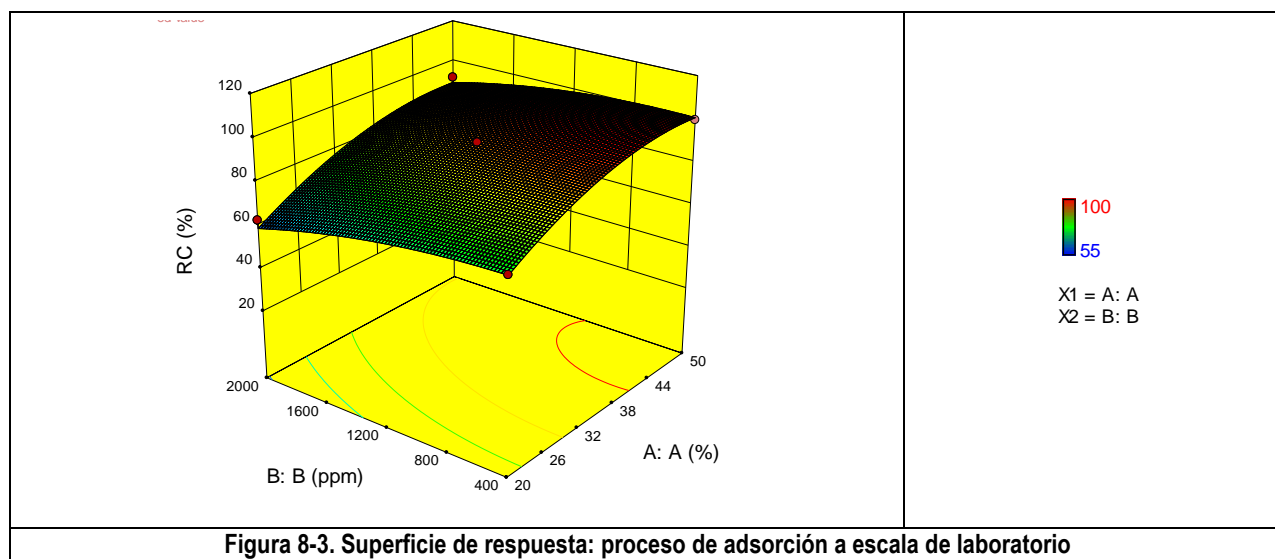
Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Valor de F	Valor de p (Prob > F)
Modelo	2468.81	5	493.76	76.49	< 0.0001
A	1539.65	1	1539.65	238.5	< 0.0001
B	396.99	1	396.99	61.5	0.0001
AB	6.25	1	6.25	0.97	0.3579
A²	474.91	1	474.91	73.57	< 0.0001
B²	98.48	1	98.48	15.26	0.0059
Residual	45.19	7	6.46	---	---
Corr. Total	2514	12	---	---	---
Desviación estándar		2.54		R²	0.98
Media		86		R² ajustado	0.97
CV%		2.95		R² predicción	0.87
Press		314.68		Precisión adecuada	25.37

Con base en los resultados de la ANOVA, el valor de F del modelo (74.49) indica que este es significativo, al igual que las variables cuyo valor de Prob > F son menores a 0.050, por consiguiente A, B, A² y B², son significativos. El estadístico R² mide la proporción de la variabilidad total explicada por el modelo. El R² ajustado está acorde al tamaño del modelo, y este puede decrecer si se agregan términos poco significantes al modelo. En este caso ambos estadísticos son del mismo orden de magnitud, lo que dice que los factores elegidos son significativos para el modelo.

El estadístico Press (acrónimo de Prediction Error Sum Of Squares) indica que tanto puede llegar a predecir el modelo. Valores pequeños de este estadístico indican que el modelo es bueno para predecir. El estadístico R² de predicción mide la capacidad del modelo de representar la respuesta (porcentaje de remoción del colorante) asociada a las variaciones de A y B (porcentaje de carbón activado y concentración inicial del colorante, respectivamente), en este caso su valor es del 0.87, indica que el modelo propuesto puede llegar a predecir hasta el 87% de la respuesta real. El estadístico “precisión adecuada” mide la relación entre la señal y el ruido del modelo, relaciones mayores de 4 son deseables. En este caso este valor es de 25.37, indica que el modelo es adecuado para navegar el espacio del diseño. El polinomio característico que define el modelo anterior, es representado por la siguiente expresión:

$$\%RC = 22.521 + 3.370 A + 1.658 \times 10^{-3} B - 0.037 A^2 - 5.879 \times 10^{-6} B^2 \quad 26.$$

En la Figura 8-3 y Figura 8-4, se muestra la superficie de respuesta y el contorno de respuesta asociado al proceso de adsorción a escala de laboratorio. A partir de la optimización del modelo de respuesta, fue estimado el porcentaje óptimo de carbón activado granular en la muestra, cuyo valor fue del 50% el cual corresponde al límite máximo de la variable A en el diseño experimental propuesto.

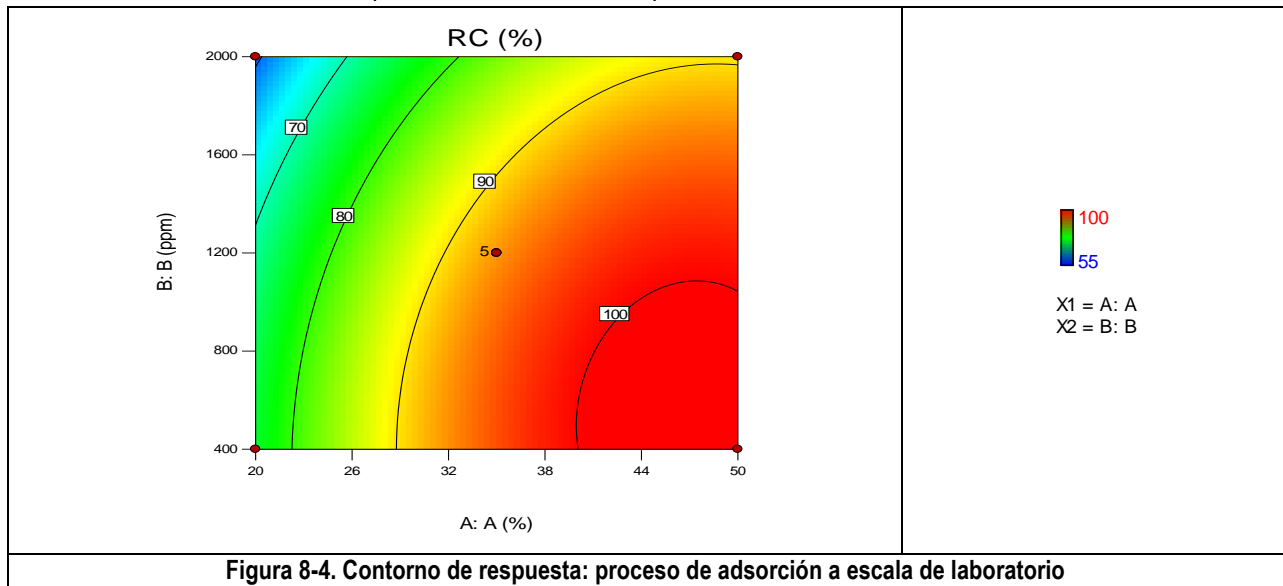


Teniendo en cuenta los resultados anteriores, se determinaron las concentraciones óptimas de tierra Fuller, Carbón activado granular y tierra de capote en la mezcla de material adsorbente:

- Carbón activado granular: 50%
- Tierra de capote: 40%

- Tierra Fuller: 10%

Todas las cantidades de los componentes de la mezcla, expresadas en base seca.



8.2.3 Cinéticas de adsorción del colorante

La mezcla óptima de material adsorbente encontrada fue estudiada a partir de las cinéticas de adsorción utilizando soluciones iniciales del colorante Rojo N°40 de 20, 40, 60 y 80 mg/L, preparadas a partir de agua destilada. Se aplicó una cantidad de la mezcla óptima de material adsorbente de 0.6 gramos en un volumen de solución de colorante de 150 ml (ver Foto 8-1), con una agitación constante de 126 rpm, manteniendo una temperatura promedio de 27 °C. Las concentraciones de equilibrio fueron medidas luego de 43 horas de tratamiento.



Se utilizaron los modelos cinéticos de adsorción de Langmuir y Freundlich para analizar el comportamiento del Rojo N°40 en función del material adsorbente utilizado. Estos modelos se definen en su orden mediante las siguientes expresiones:

$$q_{eq} = \frac{Q_m K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad 27.$$

Dónde:

- q_{eq} : cantidad de Rojo N°40 adsorbida en el equilibrio

- Q_m : capacidad de adsorción máxima (mg/g)
- K_L : constante relacionado a la energía de adsorción (L/mg)
- C_{eq} : concentración final del colorante en el equilibrio (mg/L)

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{-1/n} \quad 28.$$

Dónde:

- q_{eq} : cantidad de Rojo N°40 adsorbida en el equilibrio
- K_F : constante relacionado con la capacidad de adsorción ($\text{mg}^{1-1/n} \text{g}^{-1} \text{L}^{1/n}$)
- n : constante relacionada con la intensidad de adsorción
- C_{eq} : concentración final del colorante en el equilibrio (mg/L)

Donde la cantidad del colorante adsorbida en el equilibrio puede ser estimada con base en la siguiente expresión:

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m} \quad 29.$$

Dónde:

- C_0 : concentración inicial del colorante (mg/L)
- C_{eq} : concentración final del colorante (mg/L)
- m : masa absorbente utilizada
- V : volumen de la solución del colorante

El ajuste de los datos observados de cada experimento fue realizado utilizando el Software Matlab ®.

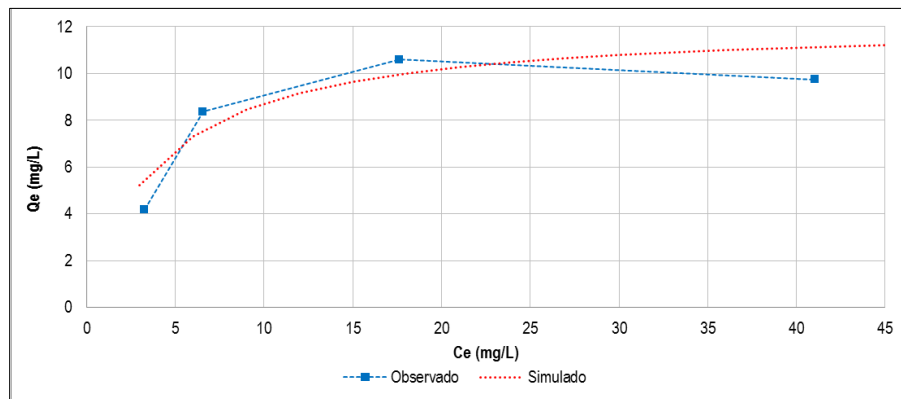


Figura 8-5. Ajuste modelo cinético de Langmuir

Se evaluó en cada modelo el coeficiente de determinación (R^2), la raíz de los errores mínimos cuadráticos (RMSE) y, el coeficiente de variación %CV, definiendo la desviación estándar normalizada denotada como Δq_{eq} (%), así:

$$\Delta q_{eq} (\%) = 100 \times \sqrt{\frac{\sum [(q_{eq} - q_{eqpred}) / q_{eq}]^2}{N}} \quad 30.$$

- q_{eq} : cantidad de Rojo N°40 adsorbida en el equilibrio (observado)
- q_{eqpred} : cantidad de Rojo N°40 adsorbida en el equilibrio (modelado)
- N : Número de datos.

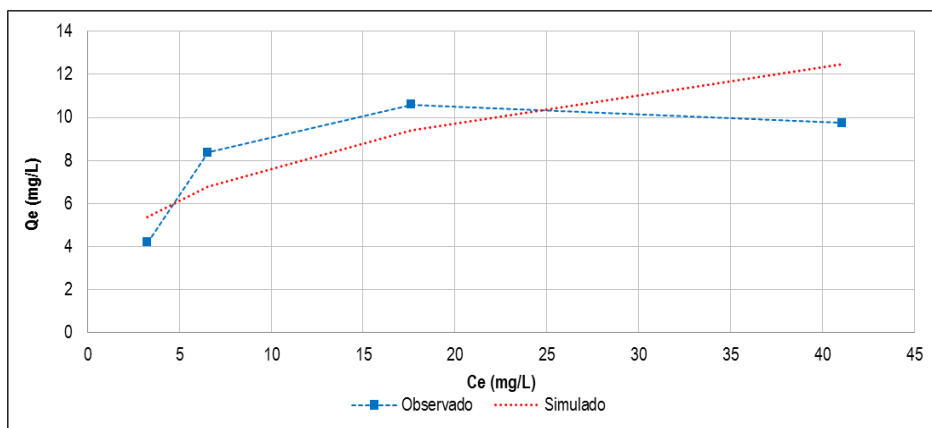


Figura 8-6. Ajuste modelo cinético de Freundlich

En la Tabla 8-3 se muestran los parámetros cinéticos resultantes del ajuste de los datos observados realizado utilizando el Software Matlab ®. De conformidad con los resultados obtenidos y teniendo en cuenta el valor del coeficiente de determinación (R^2), el comportamiento del proceso de adsorción a escala de laboratorio presenta un mejor ajuste al modelo de Langmuir de 27°C, con un valor de 0.82, superando el R^2 estimado al considerar la isoterma de Freundlich (0.59). Esto último puede ser verificado al analizar los valores del coeficiente de variación (CV%) y la raíz de los errores mínimos cuadráticos (RMSE) de cada simulación, valores que entre más se acercan a cero (0), son un indicio de la optimización del ajuste; adicionalmente las desviación estándar normalizada de los modelos aplicados fue menor para la isoterma de Langmuir. Una vez definido lo anterior, se estimó la cantidad máxima de Rojo N°40 absorbida en la mezcla (Q_m) utilizando el modelo de Langmuir, la cual en el equilibrio asciende a 12.23 mg/g.

Tabla 8-3. Parámetros cinéticos asociados al modelo de Langmuir y Freundlich

Langmuir							Freundlich					
T°C	K_L (L/mg)	Q_m (mg/g)	R^2	Δq_{eq}	CV	RMSE	n	K_f (mg ^{1-1/n} g ⁻¹ L ^{1/n})	R^2	Δq_{eq}	CV	RMSE
27	0.248	12.23	0.82	18%	13%	0.95	3	3.61	0.59	23%	19%	1.34

Los parámetros termodinámicos del proceso de adsorción, fueron determinados a partir de las siguientes expresiones:

$$\Delta G^\circ = -R \times T \times \ln K_c \tag{31}$$

Dónde:

- ΔG° : cambio en la energía libre
- R: constante de gas ideal (8.31 J/(K mol))
- T: temperatura (300 K)
- K_c : constante de equilibrio

La constante de equilibrio se asume como la constante de Langmuir expresada en L/mol [122], lo cual se logra utilizando el peso molecular del colorante Rojo N°40 (496.43 g/mol). De esta manera se obtuvo un cambio en la energía libre de Gibbs de -29.22 KJ/mol, un indicativo de la espontaneidad del proceso de adsorción.

8.2.3.1 Efectos del pH inicial sobre la adsorción del Colorante Rojo N°40

Con el fin de evaluar la influencia del pH inicial de soluciones de Rojo N°40 sobre la eficiencia de remoción del mismo, el pH inicial de cuatro soluciones de colorante a 40 mg/L, fue ajustado entre 5 y 10 unidades de pH

utilizando soluciones diluidas de HCl y NaOH (0.01 M); a cada muestra de 150 ml se adicionaron 0.6 gramos de la mezcla óptima de material adsorbente, manteniéndola a una agitación constante de 126 rpm. Una vez alcanzado el equilibrio del proceso de adsorción (en aproximadamente 43 horas de tratamiento), se determinó el pH y la concentración final del colorante implementando un equipo Multiparamétrico Hach HQ40D además del espectrofotómetro UV – Vis, respectivamente, realizando una centrifugación previa de las muestras a 3000 rpm durante 10 minutos. El pH no fue ajustado durante el experimento.

En la Figura 8-7 se presente el comportamiento del pH final en el equilibrio. De acuerdo con los resultados obtenidos, mientras la solución de Rojo N°40 con un pH más ácido (cercano a 5.0) alcanza en el equilibrio un valor de 8.07, el valor del pH de solución más básica (10) disminuyó hasta 8.26 luego de 43 horas de tratamiento, esto podría estar asociado a la capacidad Buffer del carbón activado granular presente en la mezcla, cuyo pH determinado asciende a 9.1.

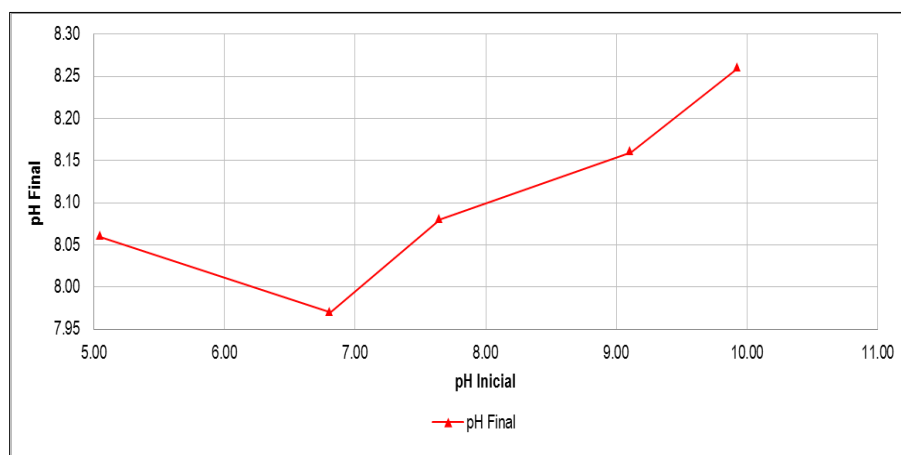


Figura 8-7. Comportamiento del pH Final en el equilibrio

Como consecuencia de la variación del pH inicial de las soluciones de Rojo N°40 (a 40 mg/L), el porcentaje de remoción de color (RC) tuvo el comportamiento presentado en la Figura 8-8, donde las condiciones ácidas registraron eficiencias superiores al 82% (valores pH < 6), mientras que las condiciones básicas (pH >8.0) alcanzaron eficiencias inferiores al 55%. Lo anterior permite identificar una relación de proporcionalidad inversa entre el porcentaje de remoción de color y el pH inicial de la solución.

Cabe anotar que se cumplen algunas afirmaciones encontradas en la bibliografía, donde de acuerdo con los autores las condiciones de acidez del medio influyen sobre la eficiencia de remoción del medio, siendo las condiciones ácidas óptimas para el tratamiento de colorantes ácidos (p.e Rojo N°40) y las condiciones básicas óptimas para la remoción de colorantes básicos [120]. Adicionalmente, al igual que el porcentaje de remoción, las concentraciones de equilibrio mantuvieron una relación de proporcionalidad inversa respecto al pH inicial de la solución, donde incluso se obtiene una reducción del orden del 33% en la concentración de equilibrio al pasar de un pH de 5 a uno de 10 (ver Figura 8-9).

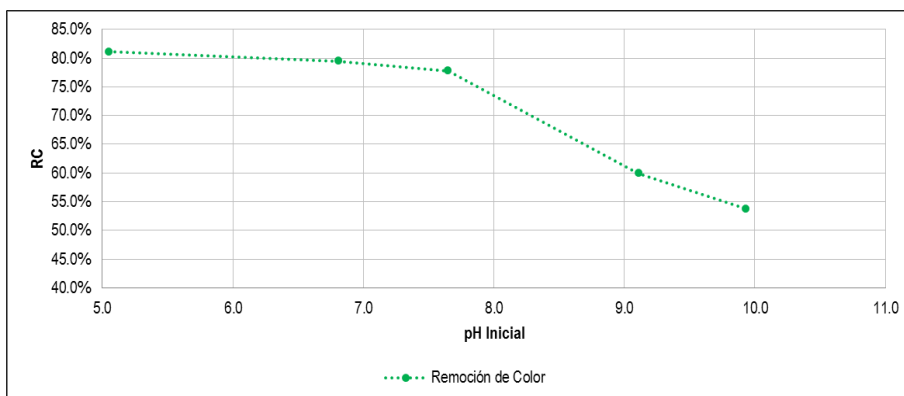


Figura 8-8. Comportamiento del porcentaje de remoción de color (RC) en el equilibrio

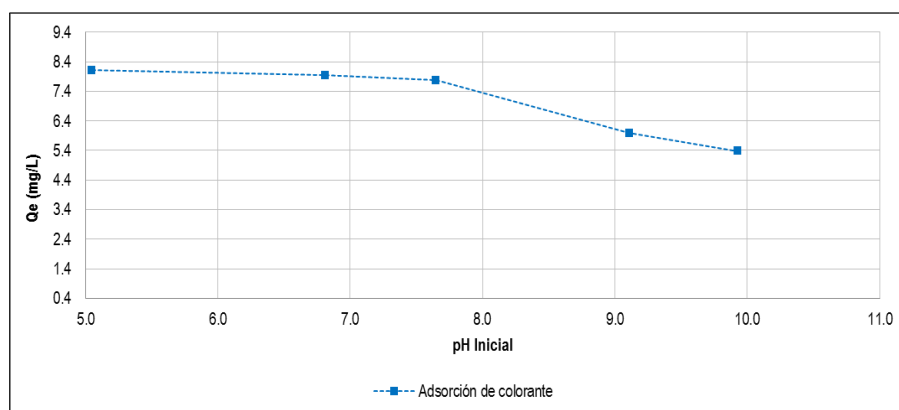


Figura 8-9. Comportamiento de la concentración de Rojo N°40 en el equilibrio

8.2.3.2 Efectos de la concentración inicial sobre la adsorción del Colorante Rojo N°40

Muestras del colorante Rojo N°40 de 20, 40, 60 y 80 mg/L, preparadas a partir de agua destilada. Se adicionó una cantidad de la mezcla óptima de material adsorbente de 0.6 gramos en un volumen de solución de colorante de 200 ml, con una agitación constante de 126 rpm, durante un tiempo de 43 horas se realizó el seguimiento de la concentración de colorante en el medio, utilizando el espectrofotómetro UV – Vis. Trascurrido el tiempo de tratamiento se alcanzaron concentraciones de colorante remanentes del orden de 4.7, 7.3, 17.2 y 40.1 mg/L para las soluciones de Rojo N°40 con concentraciones de N°40 de 20, 40, 60 y 80 mg/L, respectivamente (ver Figura 8-10 y Figura 8-11).

De conformidad con los resultados obtenidos, la máxima eficiencia de remoción de color fue obtenida a partir de una solución de Rojo N°40 de 20 mg/L (85%); seguida en su orden por la concentración de 40, 60 y 80 mg/L (Figura 8-12 y Figura 8-13). En términos generales, se evidencia una relación de proporcionalidad inversa entre la eficiencia de remoción del colorante y la concentración inicial utilizada en el proceso de adsorción (ver Figura 8-14), lo cual es congruente con algunas investigaciones consultadas [122], esto es ocasionado por la saturación rápida de la superficie del material expuesto dado a que un mayor número de moléculas del contaminante se encuentra disponibles para interactuar con la superficie adsorbente.

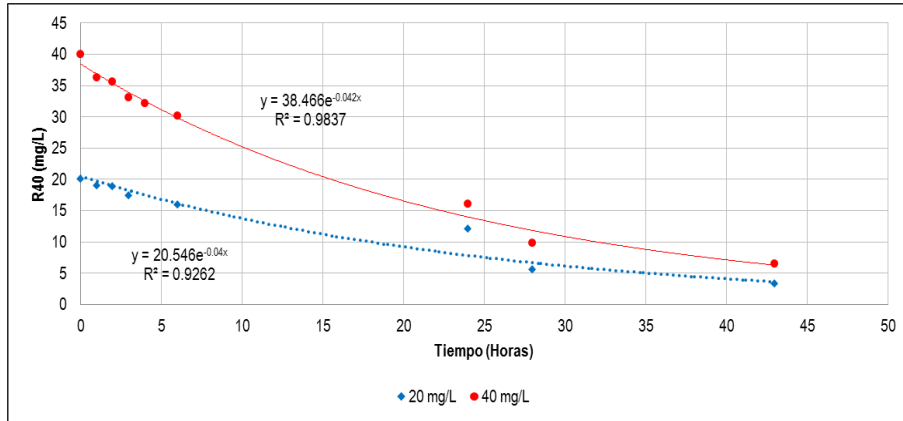


Figura 8-10. Comportamiento de la concentración de Rojo N°40 (20 y 40 mg/L) en función del tiempo

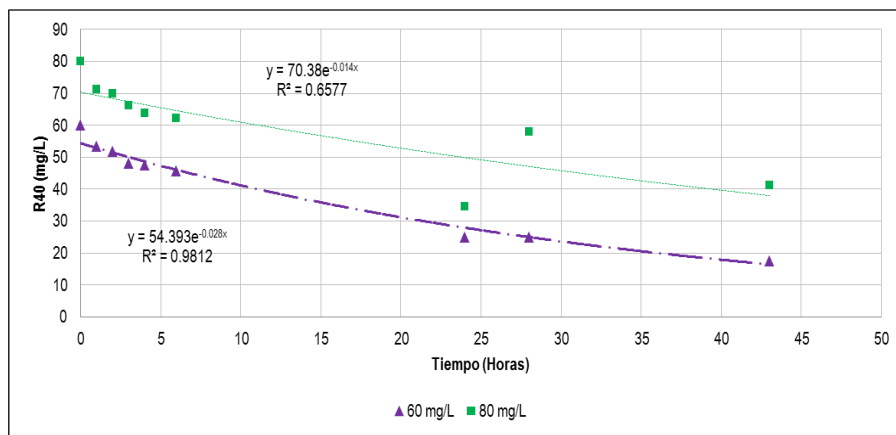


Figura 8-11. Comportamiento de la concentración de Rojo N°40 (60 y 80mg/L) en función del tiempo

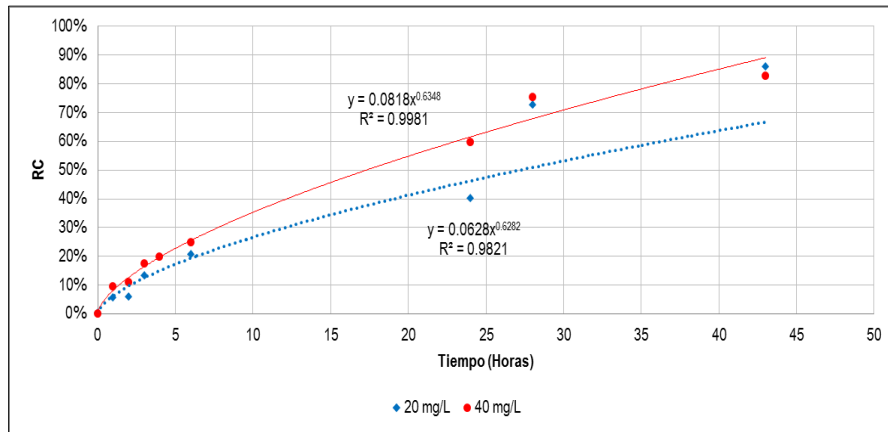


Figura 8-12. Comportamiento de la remoción de color (20 y 40 mg/L) en función del tiempo

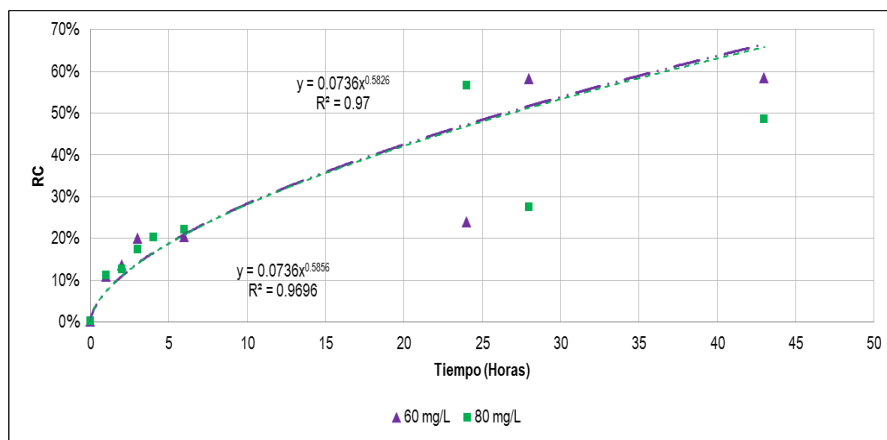


Figura 8-13. Comportamiento de la remoción de color (60 y 80 mg/L) en función del tiempo

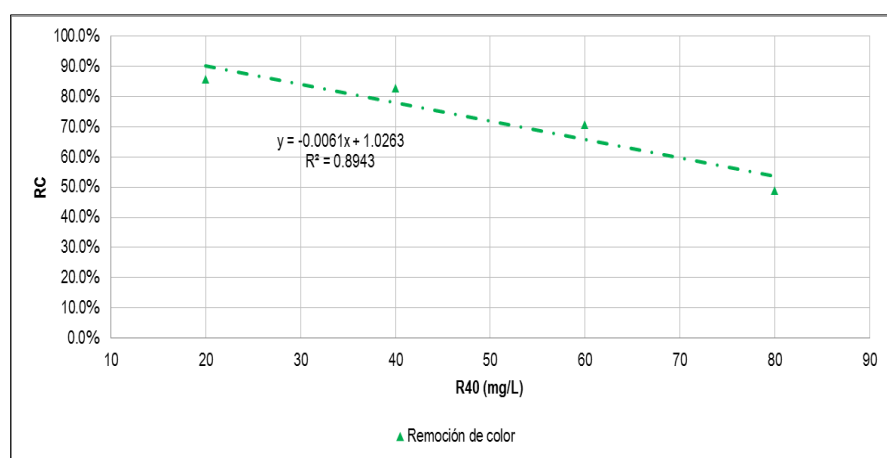


Figura 8-14. Efecto de la concentración inicial de Rojo N°40 sobre la eficiencia de remoción

8.2.4 Diseño de experimentos: proceso de adsorción a escala piloto

Un volumen de 100 L de solución del colorante Rojo N°40, con una concentración de 5000 mg/L fue bombeado desde un tanque de almacenamiento cilíndrico de hasta una torre empacada con 30 kg de la mezcla óptima del material adsorbente encontrada cuya altura alcanzó los 60 cm en el sistema de adsorción. Garantizando la relación de tiempos de residencia hidráulicos definidos en el sistema evaluado a escala de laboratorio (1 L/15 min: 300 gramos), de esta manera se realizó una inyección de Rojo N°40 de 100 L/15 min, una vez terminado el procedimiento se determinó el porcentaje de remoción del efluente cuyo valor promedio fue del 93.67% asociado a una concentración del Rojo N°40 remanente de 316.7 mg/L, lo cual es un indicativo de la afinidad entre el material adsorbente evaluado y el colorante de interés.

Para analizar la capacidad de autodepuración del material adsorbente saturado, se utilizó el protocolo propuesto por Isermeyer (1952) [50] (ver Sección 6.4.1.2). Se tomaron dos muestras de 30 gramos del material adsorbente saturado extraído de la parte superior de la torre empacada, al igual que una muestra de material adsorbente limpio denotada como blanco en el procedimiento. Una de las muestras de material adsorbente de la torre fue esterilizada utilizando un autoclave operado a una temperatura de 121 °C y 1.5 kg/cm² de presión durante 20 minutos, al cual se adicionó 5 ml de HCl para inhibir el crecimiento de microorganismo, esta última muestra se consideró como control negativo. El seguimiento fue realizado durante 63 días.

Los resultados de la evolución de CO₂ acumulado por gramo de adsorbente seco (ss) para el control negativo y la autodepuración de la torre, se muestran en la Figura 8-15.

De conformidad con los resultados observados, se alcanzaron tasas de producción de CO₂ del orden de 0.023 y 0.049 mg CO₂/gss/día para la autodepuración de la torre y el control negativo, respectivamente. Sin embargo la máxima producción de CO₂ se presentó en el proceso de autodepuración con una magnitud de 14.6 mg CO₂/g ss, superando en un 52.4% la producción de CO₂ asociada al control negativa.

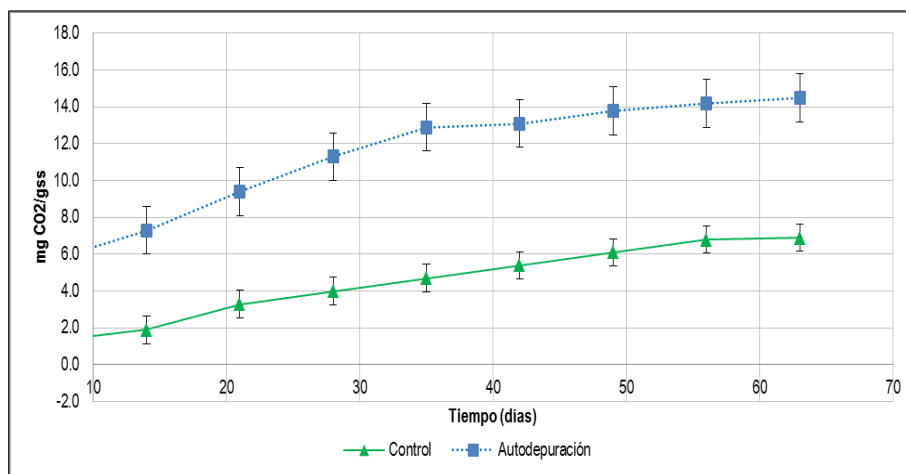


Figura 8-15. Evolución del CO₂ acumulado

De acuerdo al análisis de varianza (Tabla 8-4), existen diferencias significativas en la autodepuración de colorante presente en el material adsorbente y el control negativos para las condiciones experimentales formuladas considerando la evolución diaria del CO₂ acumulado. Siendo F (18.30) mayor al valor crítico (4.41) con una significancia del 95%, se **rechaza** la hipótesis nula ($\mu(\text{Autodepuración}) = \mu(\text{Control})$), lo cual indica que la producción media de CO₂ es diferentes en ambos experimentos

Tabla 8-4. Análisis de varianza (Respirometría)

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	F	Probabilidad	Valor crítico para F
$\mu(\text{Autodepuración}) = \mu(\text{Control})$	206.082	1	18.30	0.0005	4.41

Estos resultados son un indicativo de la posible acción de la diversidad microbiana encontrada en la tierra de capote que se implementó en la mezcla de material adsorbente en el proceso a escala piloto, sin embargo es necesario enfatizar en el desarrollo de un análisis experimental más profundo para corroborar las hipótesis entre ellas el seguimiento al crecimiento celular.

Por otra parte, en ausencia de otros factores que afecten el consumo del colorante como consecuencia del metabolismo microbiano, las diferencias en la producción de CO₂ muy superiores en el proceso de autodepuración, permiten inferir el desarrollo de comunidades biológicas y dado que dentro de los cálculos desarrollados en la estimación de CO₂ producidos para la prueba respirométrica, se consideró mediante una sustracción, la producción de CO₂ al material adsorbente limpio (blanco), aumentan la probabilidad de aceptar la hipótesis propuesta.

8.3 TRATAMIENTO BIOLÓGICO: REACTOR ANAEROBIO

8.3.1 Diseño de experimentos: reactor anaerobio

Análogo al diseño experimental del proceso de adsorción a escala de laboratorio, a partir del software Design Expert ® Versión 10, se analizaron los resultados de los experimentos realizados para determinar la influencia la concentración del colorante Rojo N°40, además de los requerimientos nutricionales para el tratamiento biológico anaerobio en términos de relación de elementos C/N/P (100: 32: 25, en unidades de masa).

En todos los experimentos el volumen útil del reactor fue de 35 L, por consiguiente para el cálculo de las concentraciones iniciales del colorante se tuvo en cuenta el volumen de inóculo utilizado el cual asciende a 3.5 L, cuya concentración inicial fue de 5.6 mg/L. Para determinar la concentración del colorante en función del tiempo, cada muestra de la solución objetivo fue centrifugada a 3000 rpm durante 10 minutos con el fin de remover el material suspendido (biomasa), luego se realizó la lectura de absorbancia en el espectrofotómetro UV – Vis definiendo la concentración final a partir de la curva de calibración obtenida a la longitud de onda de máxima absorbancia. La duración de cada uno de los experimentos fue de 103 horas. La matriz de experimentos asociada al diseño factorial tipo 2² es presentada en la Tabla 8-5. En total se realizaron 4 experimentos con sus respectivas réplicas

Tabla 8-5. Experimentos asociados al tratamiento biológico a escala de laboratorio

N° Exp	Valores Reales	
	X1 (mg/L)	X2 (%)
1	500	+10
2	500	-10
3	100	+10
4	100	-10

Dónde:

- X(1) A. Concentración inicial de colorante. Evaluada entre el 100 (a) y 500 mg/L (A)
- X(2) B. Cantidad de nutrientes (N y P, en forma de urea y tripolifosfato de sodio). Evaluada entre - 10 (b) y +10% (B), lo cual corresponde a una adición del 90% de la cantidad de nutrientes calculada a partir del método de Cookson (1995) en el primer caso y un 110% de los nutrientes estimas en el segundo.

8.3.2 Modelo de regresión y superficie de respuesta para el tratamiento biológico a escala piloto

Los resultados del análisis de varianza (ANOVA) obtenidos a partir del software Design Expert ® Versión 10, para la determinación de la influencia de los requerimientos nutricionales (C/N/P), además de la concentración inicial del colorante sobre la eficiencia de remoción de color, son presentados en la Tabla 8-6.

Tabla 8-6. Resumen ANOVA para el diseño experimental del tratamiento biológico escala de piloto

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Valor de F	Valor de p (Prob > F)
Modelo	5095.21	5	1019.04	50.39	< 0.0001
A	4298.43	1	4298.43	212.55	< 0.0001
B	88.63	1	88.63	4.38	0.0746
AB	4	1	4	0.2	0.6699
A ²	384.81	1	384.81	19.03	0.0033

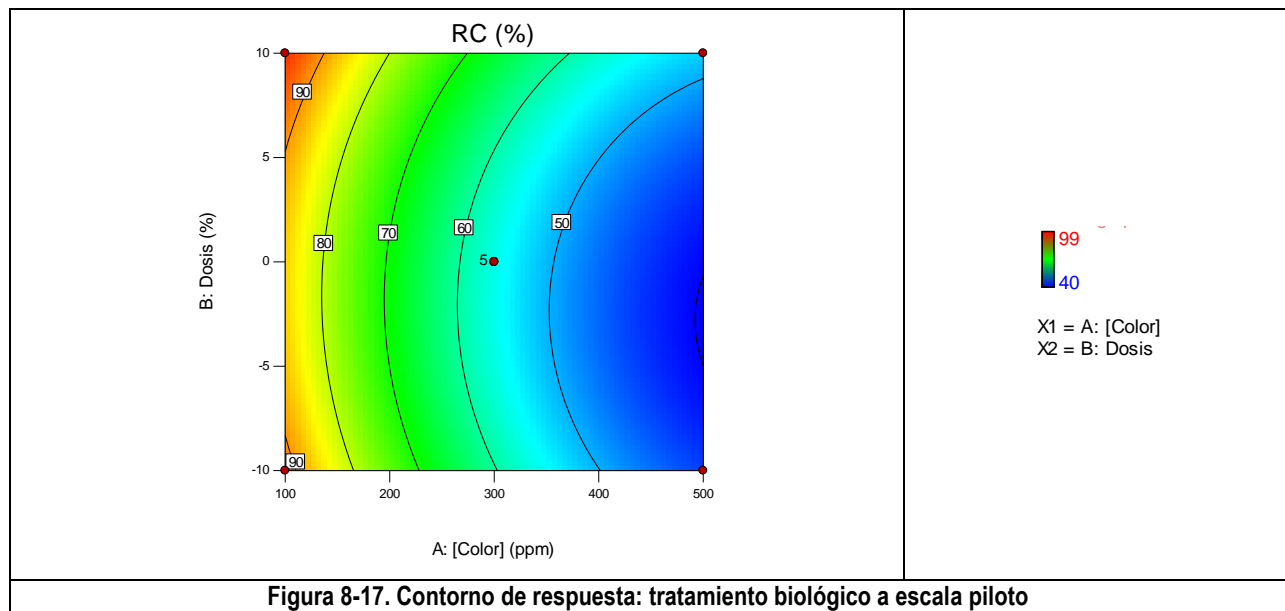
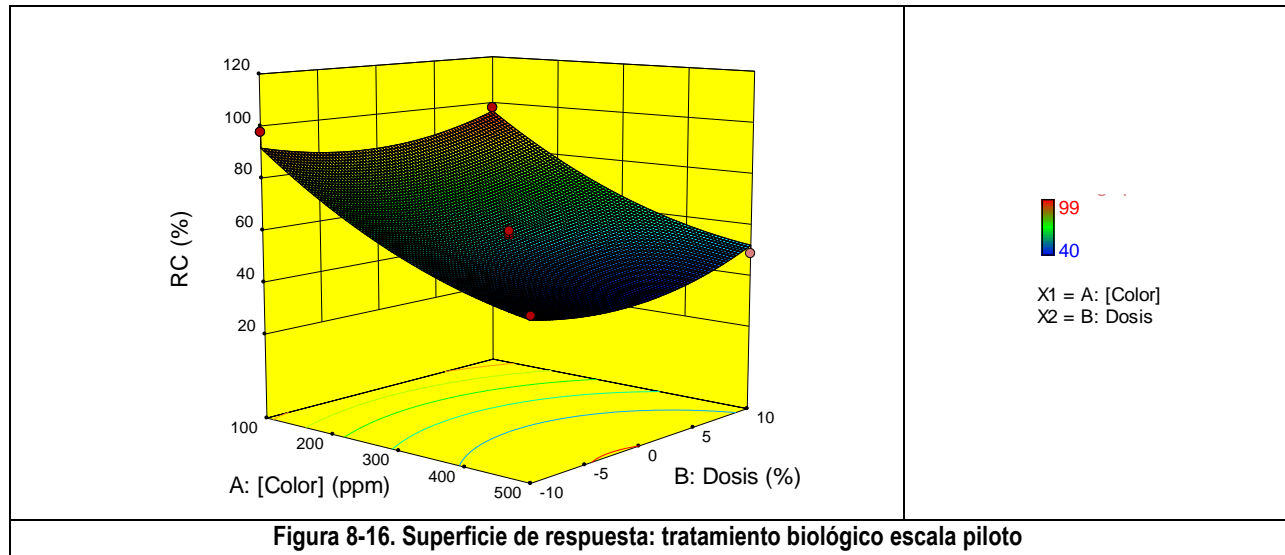
Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Valor de F	Valor de p (Prob > F)
B²	411.11	1	411.11	20.33	0.0028
Residual	141.56	7	20.22		
Corr. Total	5236.77	12	---	---	---
Desviación estándar		4.5	R²		0.9
Media		65.31	R² ajustado		0.95
CV%		6.89	R² predicción		0.85
Press		784.73	Precisión adecuada		21.46

Con base en los resultados de la ANOVA, el valor de F del modelo (50.39) indica que este es significativo, al igual que las variables cuyo valor de Prob > F son menores a 0.050, por consiguiente A, B, A² y B², son significativos. El estadístico R² mide la proporción de la variabilidad total explicada por el modelo. El R² ajustado está acorde al tamaño del modelo, y este puede decrecer si se agregan términos poco significativos al modelo. En este caso ambos estadísticos son del mismo orden de magnitud, lo que dice que los factores elegidos son significativos para el modelo.

El estadístico Press (acrónimo de Prediction Error Sum Of Squares) indica que tanto puede llegar a predecir el modelo. Valores pequeños de este estadístico indican que el modelo es bueno para predecir. El estadístico R² de predicción mide la capacidad del modelo de representar la respuesta (porcentaje de remoción del colorante) asociada a las variaciones de A y B (concentración inicial del colorante y los requerimientos nutricionales C/N/P, respectivamente), en este caso su valor es del 0.85, indica que el modelo propuesto puede llegar a predecir hasta el 85% de la respuesta real. El estadístico “precisión adecuada” mide la relación entre la señal y el ruido del modelo, relaciones mayores de 4 son deseables. En este caso este valor es de 21.46, indica que el modelo es adecuado para navegar el espacio del diseño. El polinomio característico que define el modelo anterior, es representado por la siguiente expresión:

$$\%RC = 107.504 - 0.227A + 0.183B + 1.859 \times 10^{-4}A^2 + 0.077 B^2 \quad 32.$$

En la Figura 8-16 y Figura 8-17, se muestra la superficie de respuesta y el contorno de respuesta asociado al tratamiento biológico a escala piloto. De conformidad con los resultados obtenidos, las bajas concentraciones de colorante favorecen el tratamiento de Rojo N°40, pasando de una eficiencia del 40% en promedio aplicando una concentración inicial de 500 mg/L, a un máximo del 90% utilizando 100 mg/L de colorante. Por otra parte los requerimientos nutricionales evaluados entre -10 y +10% del estimado con base al método de Cookson (1995), produjeron un aumento en la eficiencia del tratamiento inferior al 5% para concentraciones menores a 300 mg/L, mientras que para concentraciones entre los 300 y 500 mg/L, la eficiencia de remoción de color se incrementó entre el 8 y 12%, lo cual comprueba la “efectividad” del suplemento de nutrientes (bioestimulación) en los procesos de tratamiento de aguas contaminada. Cabe anotar que estos experimentos fueron realizados sin utilizar el material de soporte definido en la sección 6.4.2.1.2.



8.3.3 Caracterización del Inóculo

Dos muestras de inóculo correspondientes a los tratamientos no estimulados y estimulados a partir del suministro de nutrientes, fueron caracterizadas utilizando técnicas de secuenciación molecular, enviadas al Laboratorio de Microbiología y Parasitología de la Facultad de Medicina de la Universidad de Antioquia – Sede Medellín.

A partir de la amplificación de una banda de ~1500 pb correspondientes al gen 16S del RNA ribosomal de los dos colonias dominantes en cada obtuvieron como principales géneros, con un 98% de identidad *Pseudomas* sp y *Lysinobacillus* sp, primero de ellos Gram negativo y el segundo Gram positivo.

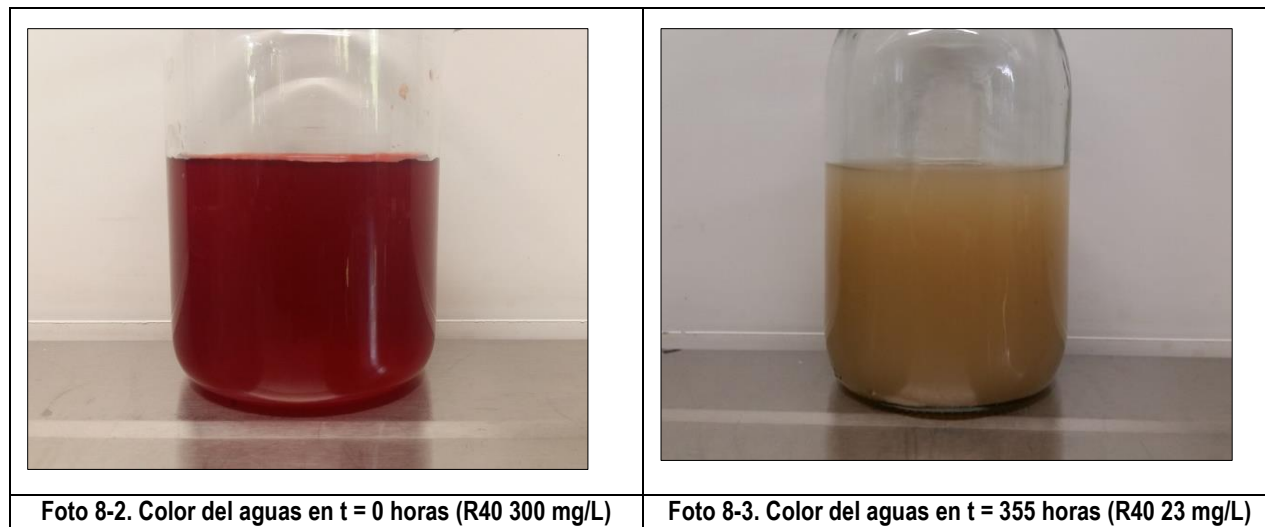
8.3.4 Cinética de crecimiento celular y consumo de sustrato sin material de soporte

Para determinar los parámetros cinéticos de crecimiento celular y de consumo de sustrato en el reactor anaerobio (*batch*), se realizó el seguimiento del comportamiento de las concentraciones de biomasa y colorante en función del

tiempo. El reactor fue llenado con un volumen de 35 L, utilizando el 10% de volumen útil de biomasa inicial con una concentración de 5.6 ± 1.0 mg/L, en este experimento se utilizó una concentración inicial de Rojo N°40 de 300 mg/L (aproximada a la concentración obtenida luego de realizar el tratamiento físico de adsorción a escala piloto, 316 mg/L). No se realizó suplementación de nutrientes, ni fue utilizado el material de soporte.

El seguimiento de las concentraciones de colorante y biomasa fue realizado en un lapso de tiempo de 355 horas, utilizando el espectrofotómetro UV – Vis y el método gravimétrico (S.M 2540 D), respectivamente.

Los cambios de coloración del reactor anaerobio entre los tiempos $t = 0$ horas y $t = 355$ horas, son presentados respectivamente en la Foto 8-2 y Foto 8-3.



Para las condiciones de experimentación, en un tiempo de 360 horas de tratamiento el sistema alcanzó una eficiencia máxima de remoción del colorante Rojo N°40 del orden del 93% (Figura 8-18). En términos de evaluar el comportamiento de los principales parámetros físicos y químicos que afectan el proceso de transformación biológica anaerobia, de la Figura 8-19 a la Figura 8-21, se muestra la evaluación del pH, oxígeno disuelto, potencial redox y conductividad eléctrica, respectivamente, durante el desarrollo de la experimentación. Los niveles de nitratos y amonio, permanecieron por debajo del límite de detección del método analítico utilizado (<10 mg/L), a lo largo del tratamiento.

Con base en los resultados obtenidos, el potencial de hidrógeno descendió entre 6.6 y 5.3 unidades durante el tratamiento, lo cual es causado por la degradación biológica del colorante y la liberación al medio de subproductos del metabolismo celular [121] que aumentan la acidez del medio; en promedio esta variable se mantuvo alrededor de los 6.03.

Las condiciones anaerobias del reactor asociada a valores de oxígeno disuelto inferiores a 2 mg/L y valores de potencial redox negativo, se alcanzaron luego de 140 horas de tratamiento. El mínimo valor de estas variables, en su orden, fue de 0.72 mg/L y -161 mV. En promedio durante el experimento el nivel de oxígeno disuelto en el medio ascendió a 1.91 mg/L mientras que el potencial redox, estuvo alrededor de -54.7 mV, ver Figura 8-20 y Figura 8-21.

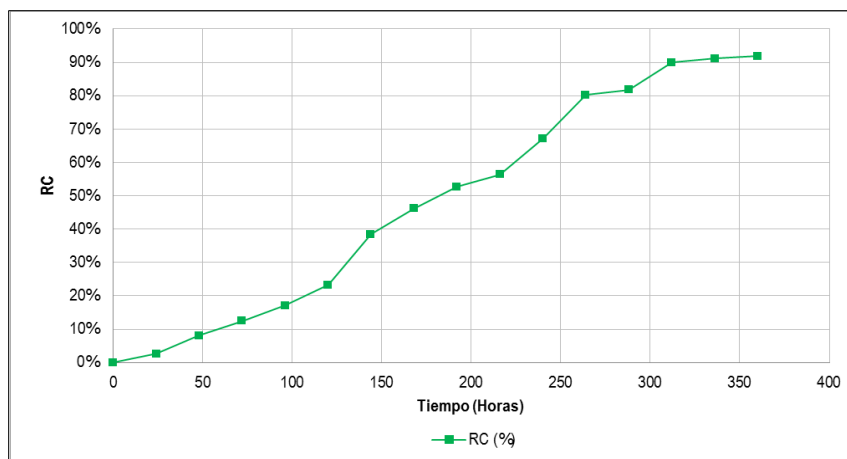


Figura 8-18. Eficiencia de remoción del colorantes Rojo N° 40 en el tratamiento biológico sin material de soporte

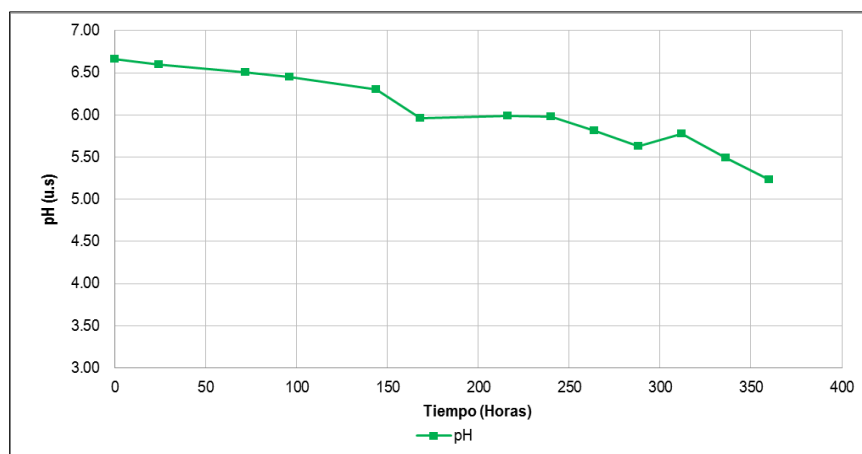


Figura 8-19. Comportamiento del pH en el tratamiento biológico sin material de soporte

La conductividad eléctrica (Figura 8-22) presentó un comportamiento creciente durante el experimento pasando de 350 a 568 $\mu\text{S}/\text{cm}$, análogo a la variación del pH en el medio, en el desarrollo del metabolismo celular se produce la mineralización de diferentes compuesto, lo cual se traduce en la liberación al medio de especies químicas con capacidad de conducir la electricidad, en promedio la conductividad del medio alcanzó los 474.3 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Utilizando el software Matlab ® se realizaron los ajustes de los datos observados a los modelos de crecimiento celular y de consumo de sustrato presentados a continuación.

En un reactor *batch* el crecimiento de biomasa o microorganismo está representado a partir de la siguiente expresión:

$$r_x = \frac{dX}{dt} = \mu_m \frac{S X^n}{K_S + S} \quad 33.$$

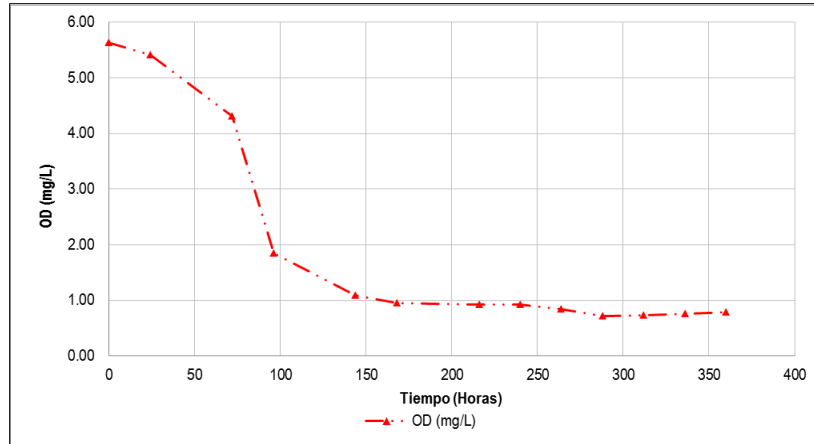


Figura 8-20. Comportamiento del oxígeno disuelto en el tratamiento biológico sin material de soporte

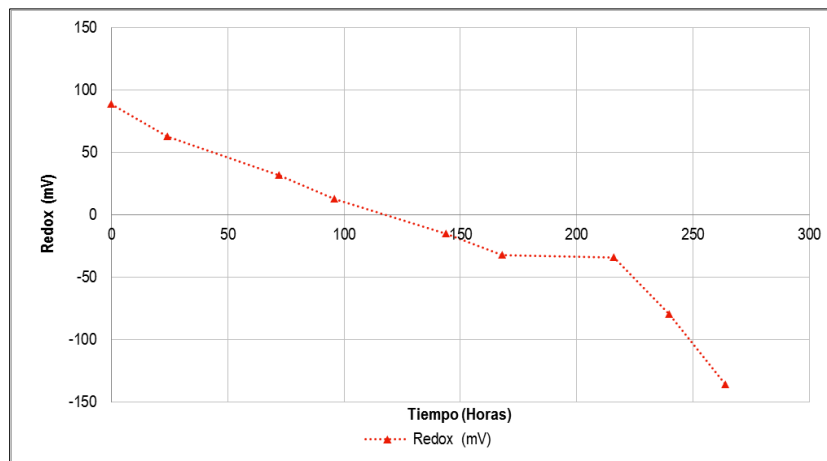


Figura 8-21. Comportamiento del potencial redox en el tratamiento biológico sin material de soporte

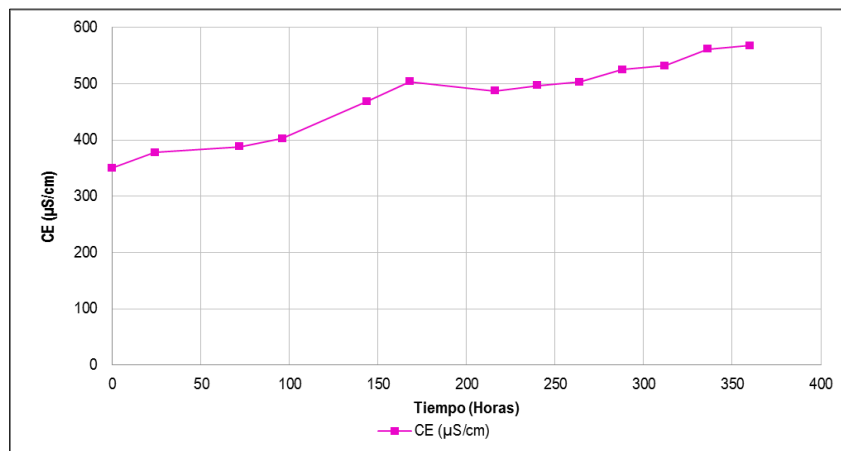


Figura 8-22. Comportamiento de la conductividad eléctrica en el tratamiento biológico sin material de soporte

Dónde:

- r_x , es el cambio de la concentración de biomasa en función del tiempo

- μ_m , la tasa máxima de crecimiento celular
- S, la concentración de sustrato (en este caso el colorante Rojo N°40)
- X, la concentración de biomasa presente
- K_s , la concentración de sustrato a la cual se alcanza la tasa máxima de crecimiento celular
- n, el orden de la reacción (el cual puede ser fractal)

Dado a que el medio inoculado está exento de otras fuentes de carbono, el colorante en el medio es utilizado por los microorganismos para su crecimiento, es así como se puede relacionar el consumo de sustrato (Rojo N°40) en función de la concentración de biomasa presente en el reactor, de esta manera, sino se considera el consumo de sustrato asociado a la formación de producto ni mantenimiento celular, se tiene:

$$r_s = \frac{dS}{dt} = -\frac{1}{Y_{X/S}} \frac{dX}{dt} \quad 34.$$

Dónde:

- r_s , es el cambio de la concentración de sustrato en función del tiempo
- $Y_{X/S}$, el rendimiento teórico de formación de biomasa a partir de sustrato

Los resultados de la simulación de la cinética de crecimiento celular y de consumo de sustrato (Rojo N°40) para el tratamiento biológico sin la adición del material de soporte, se presentan en la Figura 8-23 y Figura 8-24, respectivamente, cuyos parámetros ajustados se muestran en la Tabla 8-7. Con base en el coeficiente de determinación (R^2) de las cinéticas de crecimiento celular (0.94) y de consumo de sustrato (0.99) obtenidos en la fase de crecimiento exponencial en el reactor anaerobio sin el suministro de nutrientes ni la inclusión del material de soporte, es posible relacionar un ajuste significativo entre los datos observados y simulados de ambos componentes, esto último es corroborado por los porcentajes del coeficiente de variación ($CV\%$), los cual son un indicador de error de ajuste existente.

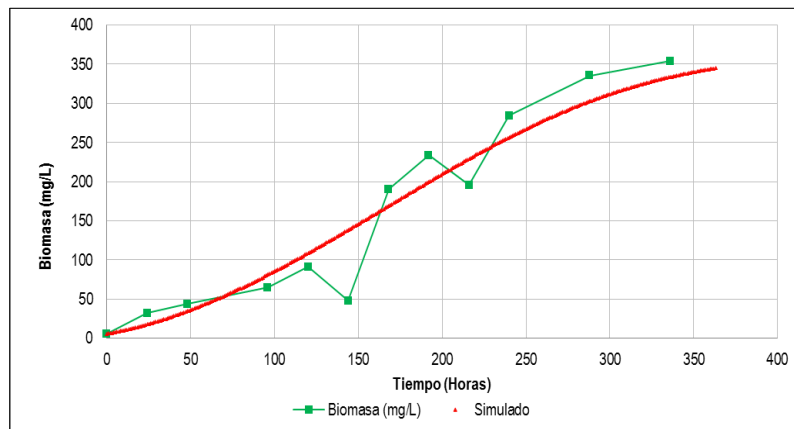


Figura 8-23. Ajuste de la cinética de crecimiento celular en el reactor a escala piloto (sin material de soporte)

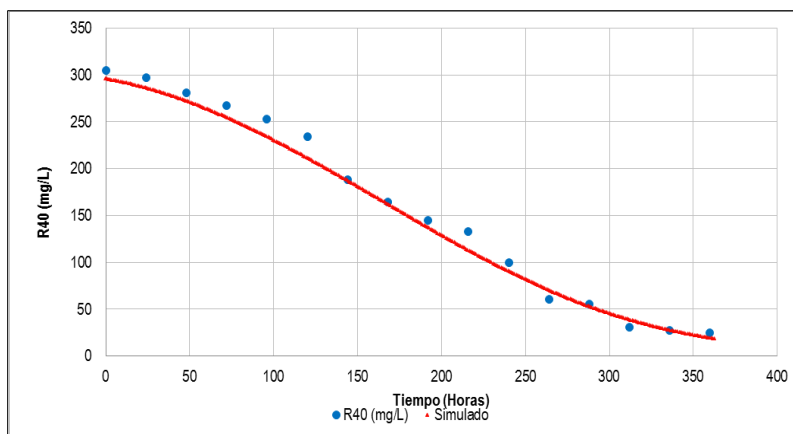


Figura 8-24. Ajuste de la cinética de consumo de sustrato en el reactor a escala piloto (sin material de soporte)

De conformidad con los resultados de la simulación, la tasa máxima de crecimiento celular de los microorganismos causantes de la decoloración del agua, asciende a 0.283 1/h, alcanzada a una concentración de sustrato de 315.2 mg/L (K_s). Para las condiciones de estudio, el rendimiento observado de producción de biomasa a partir del sustrato es del orden 1.22 mg/mg, lo cual indica que a partir de 1 mg de colorante se obtiene una densidad celular aproximada de 1.22 mg.

Tabla 8-7. Resultados de la simulación del crecimiento celular y del crecimiento de sustrato (sin material de soporte)

Parámetro	Valor	Unidad
μ_{max}	0.283	1/h
K_s	315.2	mg/L
Y_{xs}	1.223	mg/mg
n	0.44	---

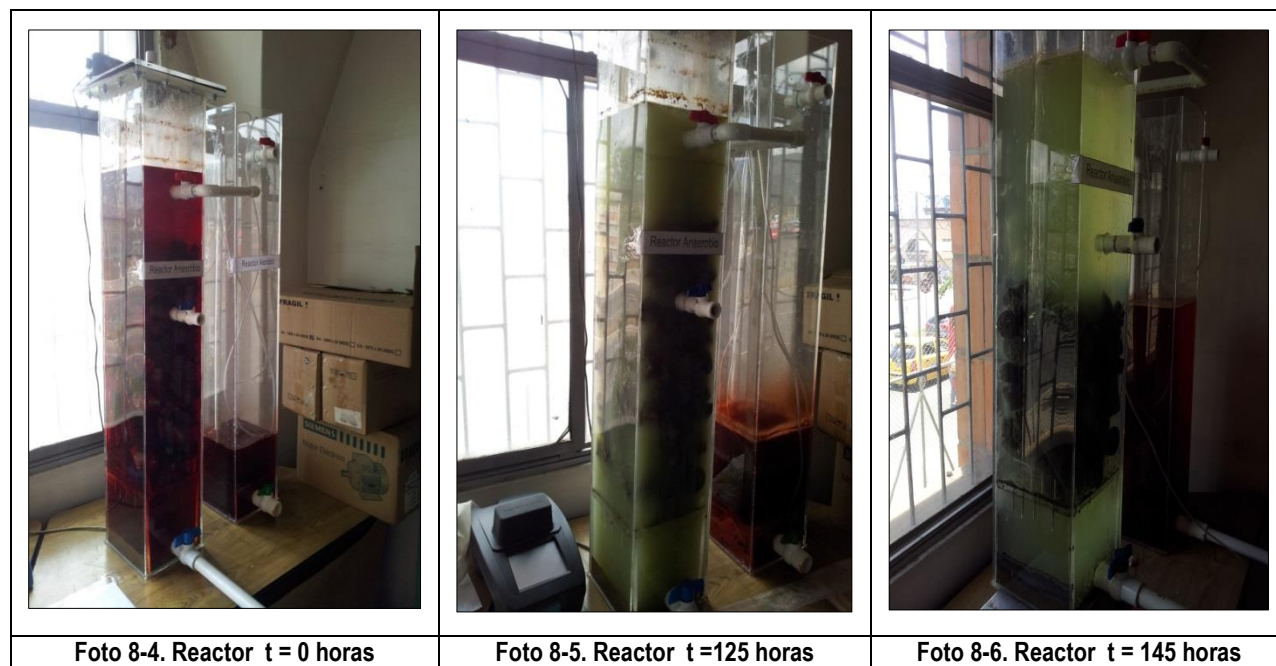
Parámetro	Biomasa	Sustrato
CV (%)	20.10	7.00
RMSE	34.54	11.08
R^2	0.94	0.99

8.3.5 Comparación cinética de crecimiento celular y consumo de sustrato con y sin material de soporte

El experimento presentado en el ítem anterior fue repetido utilizando un masa de material adsorben de 5 kg, manteniendo las proporciones, volúmenes y concentraciones iniciales de biomasa y colorante.

Como material de soporte se utilizó una mezcla de hormigón (80%), urea (15%) y tripolifosfato (5%) desarrollado en el Laboratorio de Biorremediación para esta investigación, con la capacidad de actuar como Buffer además de proveer al medio una fuente de nitrógeno (N) y fósforo (P) por lixiviación, adicionalmente es un material altamente poroso.

De la Foto 8-4 a la Foto 8-6 se presentan los cambios de concentración del reactor anaerobio para los tiempos $t = 0$, 79 y 103 horas, respectivamente.



Para las condiciones de experimentación, en un tiempo de 145 horas de tratamiento el sistema alcanzó una eficiencia máxima de remoción del colorante Rojo N°40 del orden del 96%, no obstante para efectos de comparación de las cinéticas de crecimiento celular y de consumo de sustrato entre los tratamientos con y sin material de soporte, en un tiempo de tratamiento de 100 horas, el reactor anaerobio obtuvo una eficiencia de remoción del colorante Rojo N°40 del orden del 55% (ver Figura 8-25), aproximadamente 2.9 veces mayor a la eficiencia alcanzada sin el uso de material de soporte (ver Figura 8-18). En términos de evaluar el comportamiento de los principales parámetros físicos y químicos que afectan el proceso de transformación biológica anaerobia, de la Figura 8-26a la Figura 8-31, se muestra la evaluación del pH, oxígeno disuelto, potencial redox nitratos, amonio y conductividad eléctrica, respectivamente, durante el desarrollo de la experimentación.

Con base en los resultados obtenidos, el potencial de hidrógeno descendió entre 6.45 y 5.95 unidades durante el tratamiento, en este caso el pH final del medio (5.95) superó en 0.63 unidades el mínimo alcanzado sin la adición del material de soporte al reactor (5.3), lo cual podría estar asociada a la capacidad Buffer del material.

Las condiciones anaerobias del reactor asociada a valores de oxígeno disuelto inferiores a 2 mg/L y valores de potencial redox negativo, se alcanzaron luego de 10 horas de tratamiento, aproximadamente 14 veces inferior al tiempo requerido por el reactor sin material de soporte. El nivel mínimo de oxígeno disuelto reportado para el tratamiento del Rojo N°40 con material, fue de 0.64 mg/L, mientras el potencial redox alcanzó los -175 mV. En promedio durante el experimento el nivel de oxígeno disuelto en el medio ascendió a 1.74 mg/L mientras que el potencial redox, estuvo alrededor de -130.1 mV, ver Figura 8-27 y Figura 8-28.

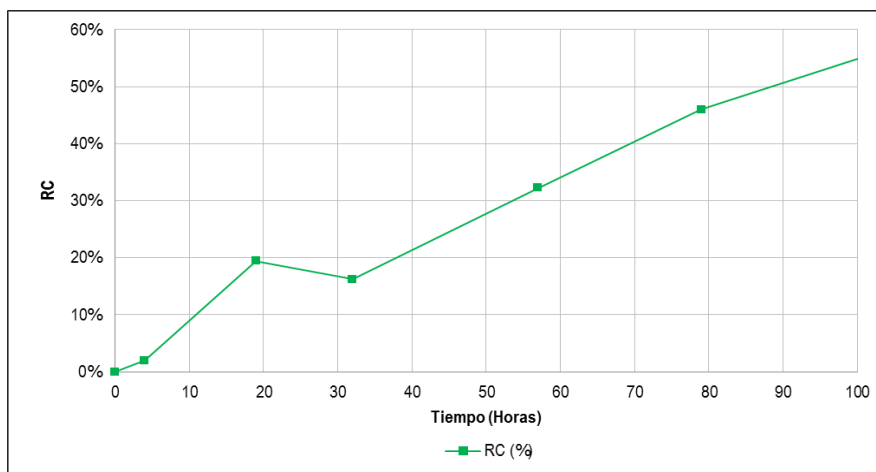


Figura 8-25. Eficiencia de remoción del colorantes Rojo N° 40 en el tratamiento biológico con material de soporte

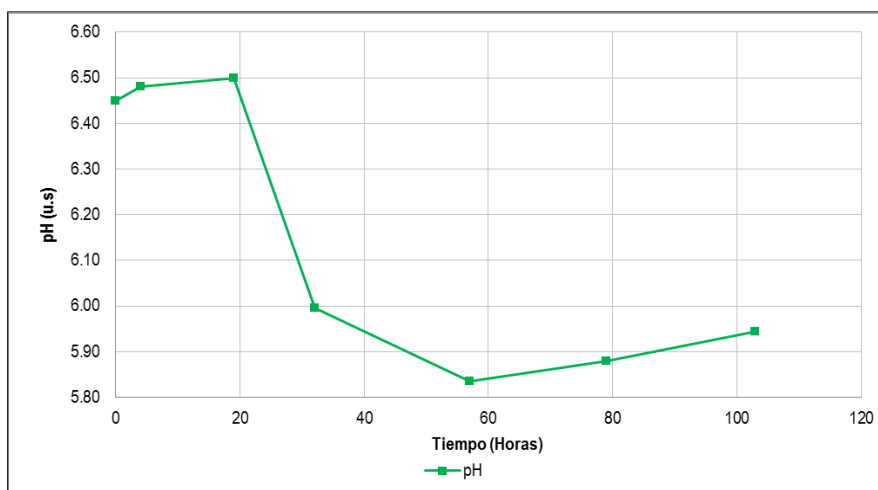


Figura 8-26. Comportamiento del pH en el tratamiento biológico con material de soporte

El nivel de nitratos en el reactor anaerobio con material de soporte, pasó de 1529 a 1170 mg/L en un lapso de 103 horas, lo cual podría ser un indicador de la capacidad de asimilación de esta especie o de su uso como fuente de nitrógeno. En promedio los nitratos se mantuvieron alrededor de 1203 mg/L durante el proceso (ver Figura 8-29), mientras que el amonio presentó una alta variabilidad a lo largo del experimento, reportando concentraciones entre 315 y 486 mg/L, con un promedio de 435 mg/L (ver Figura 8-30).

La conductividad eléctrica (Figura 8-31) presentó un comportamiento creciente durante el experimento pasando de 857 a 1215 $\mu\text{S}/\text{cm}$, con un promedio de 1050 mg/L, 2.21 veces mayor al registrado por el tratamiento sin uso de material de soporte (474.3 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

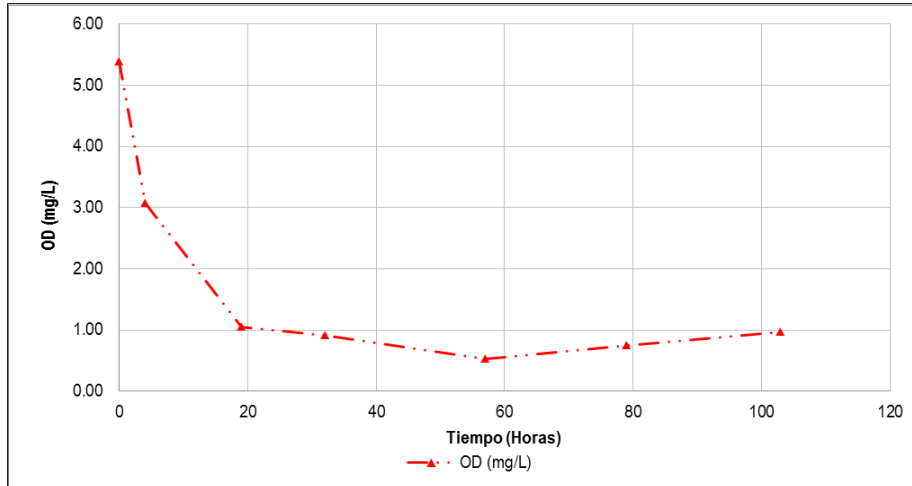


Figura 8-27. Comportamiento del oxígeno disuelto en el tratamiento biológico con material de soporte

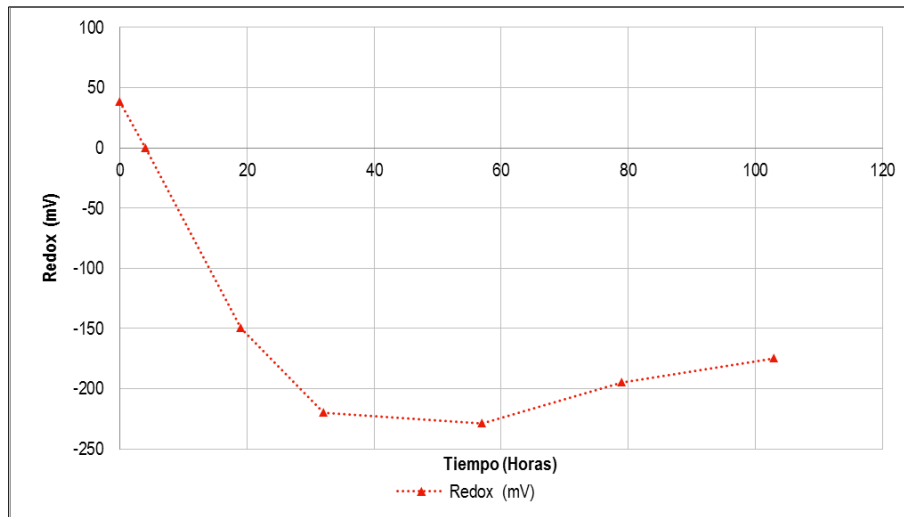


Figura 8-28. Comportamiento del potencial redox en el tratamiento biológico con material de soporte

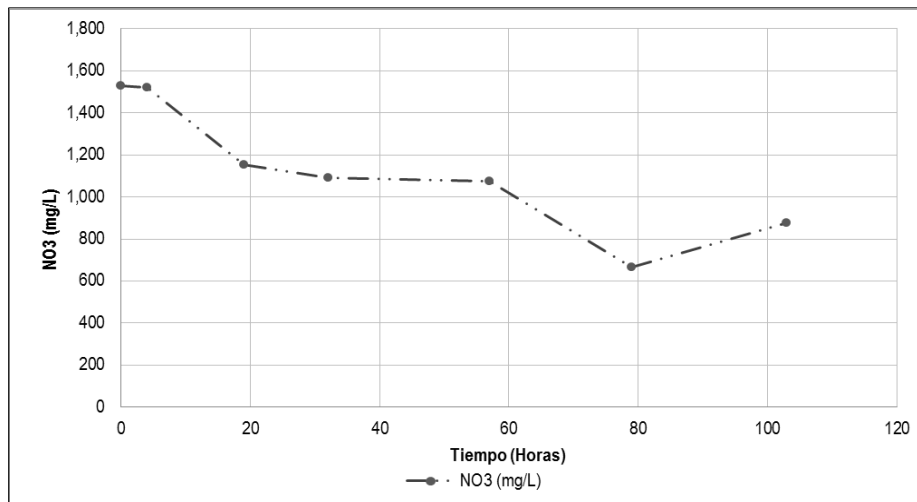


Figura 8-29. Comportamiento del nitrato en el tratamiento biológico con material de soporte

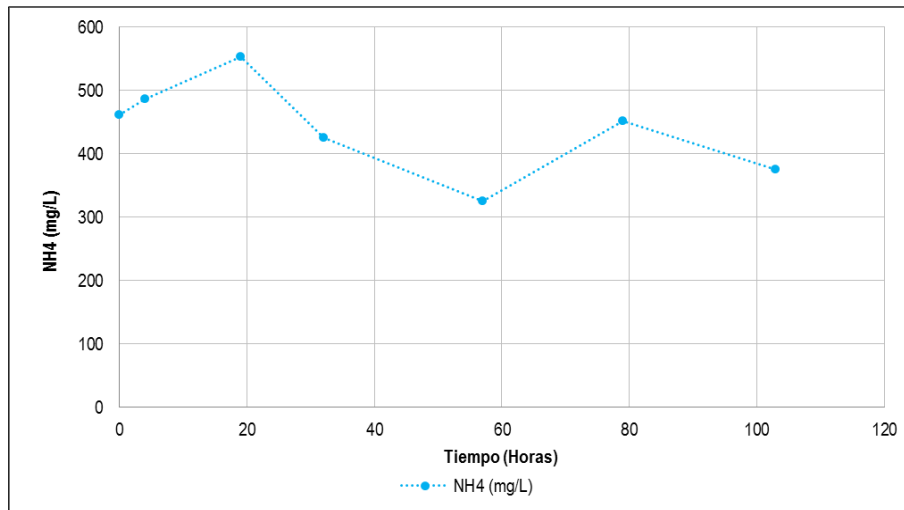


Figura 8-30. Comportamiento del amonio en el tratamiento biológico con material de soporte

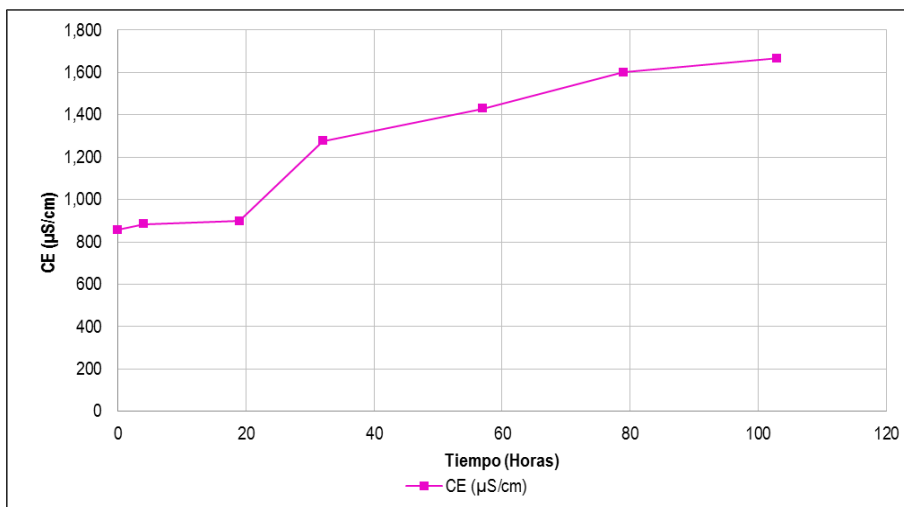


Figura 8-31. Comportamiento de la conductividad eléctrica en el tratamiento biológico con material de soporte

Nuevamente los modelos cinéticos de crecimiento celular y de consumo de sustrato fueron ajustados utilizando el software Matlab ®.

Los resultados de la simulación de la cinética de crecimiento celular y de consumo de sustrato (Rojo N°40) con el uso de material de soporte, se presentan en la Figura 8-32 y Figura 8-33, respectivamente, cuyos parámetros ajustados se muestran en la Tabla 8-8. Con base en el coeficiente de determinación (R^2) de las cinéticas de crecimiento celular (0.91) y de consumo de sustrato (0.95) obtenidos en la fase de crecimiento exponencial en el reactor anaerobio sin el suministro de nutrientes ni la inclusión del material de soporte, es posible relacionar un ajuste significativo entre los datos observados y simulados de ambos componentes, esto último es corroborado por los porcentajes del coeficiente de variación (CV%), los cual son un indicador de error de ajuste existente.

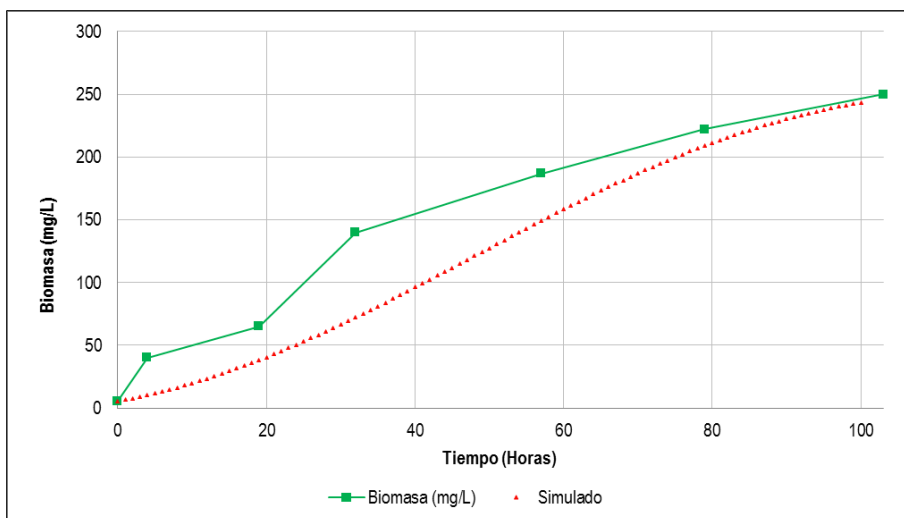


Figura 8-32. Ajuste de la cinética de crecimiento celular en el reactor a escala piloto (con material de soporte)

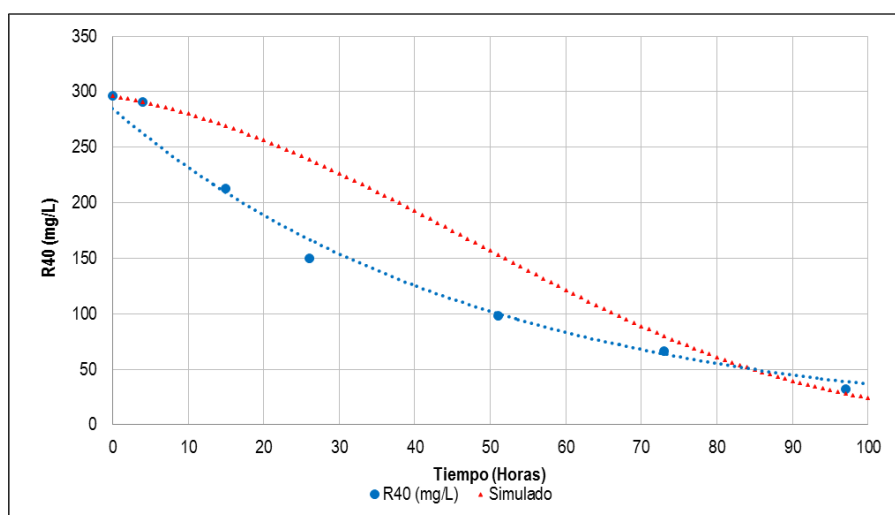


Figura 8-33. Ajuste de la cinética de consumo de sustrato en el reactor a escala piloto (con material de soporte)

De conformidad con los resultados de la simulación, la tasa máxima de crecimiento celular de los microorganismos causantes de la decoloración del agua, asciende a 0.81 1/h, (2.87 veces mayor al tratamiento sin material de soporte) alcanzada a una concentración de sustrato de 179.26 mg/L (K_s). Para las condiciones de estudio, el rendimiento observado de producción de biomasa a partir del sustrato es del orden 1.375 mg/mg, lo cual indica que a partir de 1 mg de colorante se obtiene una densidad celular aproximada de 1.375 mg.

Tabla 8-8. Resultados de la simulación del crecimiento celular y del crecimiento de sustrato (con material de soporte)

Parámetro	Valor	Unidad
μ_{max}	0.812	1/h
K_s	179.26	mg/L
Y_{xs}	1.375	mg/mg
n	0.44	---

Parámetro	Biomasa	Sustrato
-----------	---------	----------

CV (%)	38.3	16.5
RMSE	46.13	35.7
R²	0.91	0.95

En resumen, la adición de material de soporte al reactor anaerobio redujo los tiempos de operación en un 93% acelerando la fase de crecimiento exponencial de los microorganismos presentes en el medio, y garantizando niveles nutrientes adecuados

El acoplamiento de las tecnologías permitió reducir una concentración de colorante de 5000 a 23 mg/L con la adición de nutrientes al medio.

CAPÍTULO IX

9. CONCLUSIONES

La investigación desarrollada permitió diseñar y evaluar un sistema de tratamiento secuencial para la remoción del colorante de Rojo N°40 utilizando en el sector de fabricación de alimentos y de fabricación materiales de la industria textil.

La tecnología de tratamiento secuencial, fue integrada por un proceso de adsorción y finalmente, un sistema de transformación biológica anaerobia. Para la determinación de la composición óptima de material adsorbente, se realizó un diseño experimental tipo 2^k ; a partir de los resultados obtenidos se propuso una mezcla de adsorbente constituida por carbón activado granular (50%), tierra de capote (40%) y tierra Fuller (10%) en base seca, la cual permitió reducir 94% una concentración inicial de colorante de 5000 mg/L, utilizando una torre empacada con la mezcla de adsorbente durante 15 minutos de tratamiento, inyectando un caudal a presión de 0.11 L/s. Se realizó la simulación de cinéticas de adsorción de Langmuir y Freundlich a 27°C, los datos observados del diseño experimental presentaron un mejor ajuste al modelo de Langmuir con un coeficiente de determinación (R^2) de 0.82 superando el valor obtenido a partir del modelo de Freundlich ($R^2 = 0.59$). A partir del análisis de isotermas de adsorción, se estimó la cantidad máxima de colorante adsorbido en el equilibrio, la cual asciende a 12.23 mg/g. La energía libre de Gibbs asociada al proceso fue de -29.22 KJ/mol, lo cual es un indicador de la espontaneidad y afinidad entre el material adsorbente y el colorante de interés.

El cambio del pH inicial de la solución del colorante Rojo N°40 afectó la cinética de adsorción, en ese orden de ideas se obtuvo una reducción del 33% de la eficiencia de remoción del colorante al pasar de un pH de 5 a uno de 10: La máxima remoción del colorantes fue reportada para valores de pH ácidos, con una magnitud del 82% a 5.3 unidades de pH.

Mediante una prueba respirométrica se evaluó la capacidad de autodepuración del material adsorbente, utilizando como control negativo una muestra de adsorbente saturado previamente esterilizado, con base en los resultados obtenidos existen diferencias significativas en la producción de CO_2 de ambas muestras, de esta manera se presentó en el proceso de autodepuración con una magnitud de 14.6 mg CO_2 /g ss, superando en un 52.4% la producción de CO_2 asociada al control negativo, lo cual es un indicador del desarrollo de comunidades microbianas que podría utilizar el colorante absorbido como fuente de carbono y energía.

Utilizando un diseño factorial tipo 2^k , se evaluó el efecto de la concentración inicial de colorante y la adición de nutrientes (N y P) al sistema de tratamiento biológico anaerobio. De conformidad con los resultados obtenidos, las bajas concentraciones de colorante favorecen el tratamiento de Rojo N°40, pasando de una eficiencia del 40% en promedio aplicando una concentración inicial de 500 mg/L, a un máximo del 90% utilizando 100 mg/L de colorante. Por otra parte los requerimientos nutricionales evaluados entre -10 y +10% del estimado con base al método de Cookson (1995), produjeron un aumento en la eficiencia del tratamiento inferior al 5% para concentraciones menores a 300 mg/L, mientras que para concentraciones entre los 300 y 500 mg/L, la eficiencia de remoción de

color se incrementó entre el 8 y 12%, lo cual comprueba la “efectividad” del suplemento de nutrientes (bioestimulación) en los procesos de tratamiento de aguas contaminada.

A partir de la amplificación de una banda de ~1500 pb correspondientes al gen 16S del RNA ribosomal de los dos colonias dominantes en cada obtuvieron como principales géneros, con un 98% de identidad *Pseudomas* sp y *Lysinobacillus* sp, primero de ellos Gram negativo y el segundo Gram positivo.

Adicionalmente se evaluó el efecto de la adición de un material de soporte sobre las cinéticas de crecimiento celular y de consumo de sustrato. Como material de soporte se utilizó una mezcla de hormigón (80%), urea (15%) y tripolifosfato (5%) desarrollado en el Laboratorio de Biorremediación para esta investigación, con la capacidad de actuar como Buffer además de proveer al medio una fuente de nitrógeno (N) y fósforo (P) por lixiviación, adicionalmente es un material altamente poroso. De conformidad con los resultados obtenidos, la adición del material de soporte redujo los tiempos de tratamiento en un 93% alcanzando la máxima tasa de crecimiento celular en un tiempo 14 veces menor al requerido por el sistema anaerobio sin el uso del material.

CAPÍTULO X

10. REFERENCIAS

- [1] Prüss, A., Bos, R., Gore, F., Bartram, J. 2008. Safer water, better health: Costs, benefits and sustainability of interventions to protect and promote health. World Health Organization. Geneva (2008).
- [2] Marungrueng, K., Pavasant, P. 2006. Removal of basic dye (Astrazon Blue FGRL) using macroalga *Caulerpa lentillifera*. *Journal of Environmental Management*. Volume 78, Issue 3, February 2006, Pages 268–274.
- [3] Verma, Y. 2011. Toxicity assessment of dye containing industrial effluents by acute toxicity test using *Daphnia magna*. *Toxicology & Industrial Health*, 27(1), 41-49.
- [4] Cing, S., Asma, D., Apohan, E., Yesilada, O. 2003. Decolorization of Textile Dyeing Wastewater by *Phanerochaete chrysosporium*. Vol 47 (5), pages 639–642 (June 2003).
- [5] Yesilada, O., Asma, D., Cing, S. 2003. Decolorization of textile dyes by fungal pellets. *Process Biochemistry*. Volume 38, Issue 6, 31 January 2003, Pages 933–938.
- [6] Immich, A., Ulson de Souza, A., Ulson de Souza, S. 2009. Removal of Remazol Blue RR dye from aqueous solutions with Neem leaves and evaluation of their acute toxicity with *Daphnia magna*. *Journal of Hazardous Materials*. Volume 164, Issues 2–3, 30 May 2009, Pages 1580–1585.
- [7] Doerner, M. *Los materiales de pintura y su empleo en el arte*, 6ta ed., Barcelona, Reverté S.A., Impreso, pp 425. 1998.
- [8] Saratale, R., Saratele, G., Chang, J. and Govindwarth S. Bacterial decolorization and degradation of Azo dyes: A review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42 (1), pp 138-157. 2011.
- [9] 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.
- [10] Eriksson, E., Christensen, N., Ejbye Schmidt, J. and Ledin, A. Potential priority pollutants in sewage sludge. *Desalination*, 226 (1–3), pp 371-388, 2008.
- [11] 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.
- [12] 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. 2011.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] Pandey, A., Singh, P. and Iyengar L. Bacterial decolorization and degradation of Azo dyes. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 59 (2), pp 73-84, 2007.

- [16] Universidad de Oxford – Complutense. Diccionario de Química, 1er ed., Madrid, Complutense, pp 160, Impreso, 1999.
- [17] 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.
- [18] Eren, Z. Ultrasound as a basic and auxiliary process for dye remediation: A review. *Journal of Environmental Management*, 104 (1), pp 127-14, 2012.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] El Ashtoukhy, SZ. *Loofaegyptiaca* as a novel adsorbent for removal of direct blue dye from aqueous solution. *Journal of Environmental Management*, 90 (8), pp 2755-2761, 2009.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] Gerçel, Ö., Gerçel, H. F., Kopal, 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.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] Oguz, E., Keskinler, B. and Çelik, Z. Ozonation of aqueous Bomaplex Red CR-L dye in a semi-batch reactor. *Dyes and Pigments*, 64 (2), pp 101-108, 2005.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] 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.

- [36] 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.
- [37] Kariyajjanavar 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.
- [38] Sengil, I.A., Ozacar, M. 2009. 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.
- [39] 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.
- [40] Arslan-Alaton, İ., Kabdaşlı, İ., 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.
- [41] 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), pp1350-1355, 2009.
- [42] 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.
- [43] Chacón, J. M., Teresa Leal, M., 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.
- [44] Liu, R., Chiu, H., Shiao, 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.
- [45] 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.
- [46] Ay, F., Catalkaya, E. C. and Kargi, 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.
- [47] 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.
- [48] 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.
- [49] 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.
- [50] 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.
- [51] 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.
- [52] 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.
- [53] 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.
- [54] 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.

- [55] 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.
- [56] 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.
- [57] 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.
- [58] 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.
- [59] 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.
- [60] 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.
- [61] Shu, H. 2006. 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.
- [62] 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.
- [63] 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.
- [64] 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.
- [65] 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.
- [66] 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.
- [67] 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.
- [68] 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 microenvironmentconditions. *Ecological Engineering*, 31(4), pp 242-250, 2007.
- [69] Kousha, M. Daneshvara, E., Sohrabia, M., Jokarb, M. and Bhatnagarc. 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.
- [70] 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.
- [71] 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.
- [72] 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.

- [73] 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.
- [74] 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.
- [75] 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.
- [76] 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.
- [77] 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.
- [78] 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*, In Press, Corrected Proof, 2011.
- [79] Mishra, A. and Bajpai, M. The flocculation performance of *Tamarindus mucilage* in relation to removal of vat and direct dyes. *Bioresource Technology*, 97 (8), May 2006, pp 1055-1059, 2006.
- [80] 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.
- [81] 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), 31 2006, pp 423-430, 2006.
- [82] 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.
- [83] 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.
- [84] 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*, In Press, Corrected Proof, 2012.
- [85] 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.
- [86] 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.
- [87] 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.
- [88] 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), pp1206-1211, 2009.
- [89] 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.

- [90] Sirianuntapiboon, S. and Srisornsak, P. Removal of disperse dyes from textile wastewater using bio-sludge. *Bioresource Technology*, 98 (5), pp 1057-1066, 2007.
- [91] mErtugay N. 2013. 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.
- [92] 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.
- [93] Osugi, M. E., Rajeshwar, K., Ferraz, E. R. A., de Oliveira, D. P., Araújo, Â. 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.
- [94] Salari, D., Niaei, A., Khataee, A. and Zarei, M. Electrochemical treatment of dye solution containing C.I. Basic Yellow 2 by the peroxi-coagulation method and modeling of experimental results by artificial neural networks. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 629 (1-2), pp 117-125, 2009.
- [95] 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.
- [96] 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.
- [97] 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.
- [98] 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.
- [99] 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.
- [100] 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.
- [101] 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.
- [102] Lu, X., Yang, B., Chen, J., 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.
- [103] Quintero, L. and Cardona, S. Technologies for the decolorization of dyes: indigo and indigo carmine, *Dyna*, 77 (162), pp. 371-386.
- [104] AMVA, Investigación Básica y Aplicada sobre el Parámetro Color en el Río Aburrá – Medellín. AMVA - Universidad Nacional de Colombia –Sede Medellín. 2013 - 2014
- [105] Carneiro, P., Umbuzeiro, G., Oliveira, D., & Valnice, M. Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes. *Journal of Hazardous Materials*(174), 694-699. 2010
- [106] Mendez, Biodegradación Anaerobia de Compuestos Tóxicos en Aguas Residuales Industriales. Tesis Doctoral. Santiago de Compostela: Universidad de Santiago de Compostela. 2002.
- [107] Takeshi, O., Tetsushi, W., & Keiji, W. Mutagens in surface waters: a review. *Reviews in Mutagen Research*(597), 109-149. 2004
- [108] Shakir, T, Song, Z., Williams, C., & Edyvean, R. Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation. *Desalination*, 249-259. 2004.

- [109] Preeti, V., Kalyani, K., Iyappan, K., Srinivasakannan, C., Balasubramaniam, N., & Vedaraman, N. Ozonation of tannery effluente for removal of cod and color. *Journal of Hazard Materials*, 150-154.2009.
- [110] Arslan, I., Tureli, G., & Olmez, T. Treatment of azo dye production wastewater using Photo-fenton like advances oxidation process: optimization by response surface methodology. *Journal of Photochemistry and Photobiology* , 142-153. 2009.
- [111] Ugur, K., Avsar, Y., & Talha, G. Treatability of water-based paint wastewater with Fenton process in different reactor types. *Chemosphere*, 1536-1540. 2006.
- [112] Liu, T., Yang, X., & Wang, Z. Y. Enhanced chitosan beads-supported FeO-nanoparticles for removal of heavy metals from electroplating wastewater. *Water Research*, 6691-6700. 2013.
- [113] Rajender, K., & Nars, i. R. Biosorption of chromium(VI) from aqueous solution and electroplating wastewater using fungal biomass. *Chemical Engineering Journal*, 202-208. 2008.
- [114] Molot, L. Color of Aquatic Ecosystems. *Encyclopedia of Inland Water*, 657-663. 2009.
- [115] Ali, M., & Sreekrishnan, T. Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents:a review. *Advances in Environmental Research*, 175 - 196. 2001.
- [116] Resolución 0631 de 2015. Por la cual se definen los límites máximos permisibles en los vertimientos de aguas residuales domésticas y no domésticas sobre cuerpos de agua superficial y red de alcantarillado. Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, Republica de Colombia. 2015
- [117] Isermeyer H, 1952. Eine einfache Methode zur Bestimmung der Bodenatmung und der Karbonate Im Boden. *Z Pflanzenernah Boden*, Volume 56 ,Pages 26-38
- [118] Cookson, J. *Bioremediation Engineering*. Edi. Mc Graw Hill. U.S.A. 1995.
- [119] Montgomery, D. *Diseño y Análisis de Experimentos*. Ed. Limusa-Wiley, México reimpr. 2006.
- [120] Díaz B, Hormaza A, Beltrán O, Cardona S. Diseño estadístico para la remoción del Rojo Básico N°46 utilizando tierra Fuller regenerada como material alternativo. *Revista EIA*, Vol (22) pp. 93-102.2014
- [121] Agudelo, E. Un método de gestión ambiental adecuado para el tratamiento y la disposición final de un residuo peligroso caso: tierra Fuller contaminada con aceite dieléctrico. Tesis de Maestría – Universidad Nacional de Colombia. 2010
- [122] K. A. Nannipieri, Ed., “5 - Estimation of microbial activities,” in *Methods in Applied Soil Microbiology and Biochemistry*, London: Academic Press, 1995, pp. 193–270.
- [123] Liu, Y. Some consideration on the Langmuir isotherm equation. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 274 (2006) 34–36
- [124] Santos S, Boaventura R. Adsorption of cationic and anionic azo dyes on sepiolite clay: Equilibrium and kinetic studies in batch mode. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4 (2016) 1473–1483
- [125] Isah U., Abdulraheem G., Muhammad S., Abdullahi M. Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of C.I. Reactive Blue19 dye adsorption on coconut shell based activated carbon. *International Biodeterioration & Biodegradation* Volume 102, August 2015, Pages 265–273