

**EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE ÍNDIGO CARMÍN EN PELLETS ABRASIVOS
PARA LA INDUSTRIA TEXTIL**

ALEXANDER VASCO PÉREZ

UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA

ESCUELA DE INGENIERÍAS

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

MEDELLÍN

2014

**EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE ÍNDIGO CARMÍN EN PELLETS ABRASIVOS
PARA LA INDUSTRIA TEXTIL**

ALEXANDER VASCO PÉREZ

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico

Director

MARILUZ BETANCUR VÉLEZ

UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA

ESCUELA DE INGENIERÍAS

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

MEDELLÍN

2014

NOTA DE ACEPTACIÓN

Firma
Nombre
Presidente del jurado

Firma
Nombre
Jurado

Firma
Nombre
Jurado

Medellín, Marzo de 2014

A mi familia por su apoyo
incondicional y sus palabras de
ánimos Muchas gracias.

AGRADECIMIENTOS

Este Trabajo no hubiera sido posible sin la colaboración de las personas e instituciones que describo a continuación:

A mi familia Padre, madres y mis dos hermanos por su amor, apoyo incondicional y sacrificios que hicieron salir adelante en estos años de estudio.

Al Grupo de Investigaciones Ambientales y en especial a Mariluz Betancur Vélez, jefe de Línea de Gestión y Valorización de Residuos: quien me facilito su conocimiento y dedico su tiempo para generar y llevar a cabo este trabajo, muchos de sus aportes están plasmados en esta tesis.

Al Grupo de Investigaciones Ambientales, por haberme facilitado gran parte de los recursos económicos, préstamo de equipos y materiales.

Al Grupo de Investigaciones en biotecnología, por haberme facilitado el espacio para realizar el trabajo.

A la Universidad Pontificia Bolivariana, por su formación profesional y humana.

Al Departamento de Ciencia, Tecnología e Innovación por el apoyo realizado en el programa joven investigador e innovador 2012.

TABLA DE CONTENIDOS

INTRODUCCIÓN.....	11
1. MARCO TEÓRICO.....	15
1.1. COLORANTES	15
1.1.1. CLASIFICACIÓN DE LOS COLORANTES.....	17
1.2. CARACTERÍSTICAS DEL COLORANTE ÍNDIGO CARMÍN	22
1.3. MECANISMOS DE FIJACIÓN DEL COLOR ÍNDIGO	24
1.4. LEGISLACIÓN AMBIENTAL	25
1.4.1. Internacional	25
1.4.2. Nacional	28
1.5. MECANISMOS PARA LA REMOCIÓN DE COLORANTES TEXTILES	29
1.5.1. MÉTODOS BIOLÓGICOS.....	36
1.5.2. MÉTODOS QUÍMICOS	37
1.5.3. MÉTODOS FÍSICOS	38
1.6. ADSORCIÓN.....	39
1.7. PELLETS ABRASIVOS COMO ADSORBENTE.....	41
1.8. CINÉTICA DE ADSORCIÓN	45
1.8.1. MODELO CINÉTICO DE PRIMER ORDEN	46
1.8.2. MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-SEGUNDO ORDEN	47
1.8.3. MODELO CINÉTICO DE WEBER Y MORRIS	48
1.8.4. MODELO CINÉTICO BANGHAM	49
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	50
2.1. MATERIALES	50
2.1.1. ADSORBENTE	50
2.1.2. ADSORBATO	51
2.2. TÉCNICAS DE ANÁLISIS.....	51
2.2.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN UV-VIS.....	51
2.2.2. SELECCIÓN DE LONGITUD DE ONDA DE MAYOR ABSORCIÓN	52
2.2.3. ESTANDARIZACIÓN DEL ÍNDIGO CARMÍN	52

2.3. CARACTERIZACIÓN DEL ADSORBENTE	53
2.3.1. FTIR	53
2.3.2. ÁREA BET	54
2.4. PRUEBAS DE ADSORCIÓN DE LOS PELLETS	55
2.4.1. Experimentos de adsorción en un sistema en discontinuo	55
2.4.2. Prueba de reducción de color en una solución sin y con adsorbato ...	56
2.4.3. Curva de dosis	58
2.4.4. Cinética de adsorción	58
3. RESULTADOS Y DISCUSIONES	59
3.1. CARACTERÍSTICAS TEXTULARES Y QUÍMICAS DEL ADSORBENTE	59
3.1.1. Infrarrojo.....	59
3.1.2. ÁREA BET.....	64
3.2. PRUEBAS DE ADSORCIÓN EN LOS PELLETS	67
3.2.1. Prueba de reducción de color en una solución sin y con adsorbato ...	67
3.3. EFECTO DE LA DOSIS DE ADSORBENTE	70
3.4. CINÉTICA DE ADSORCIÓN	72
3.4.1. MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-SEGUNDO ORDEN	74
3.4.2. Modelo cinético de difusión intraparticular.....	78
4. CONCLUSIONES	82
BIBLIOGRAFIA	84

LISTA DE FIGURA

Figura 1. Síntesis de índigo carmín.....	23
Figura 2. Estructura química del Índigo carmín.....	23
Figura 3. Formación del compuesto leuco durante la reducción	24
Figura 4. Reoxidación para la formación del color.....	25
Figura 5. Procesos usados para la remoción de colorantes.....	31
Figura 6. FTIR para los pellets abrasivos.....	59
Figura 7. Espectro Infrarrojo para una solución de índigo carmín.....	61
Figura 8. Espectro infrarrojo para el pellet después del proceso de adsorción.....	62
Figura 9. Resumen de espectros infrarrojos para el proceso de adsorción de índigo carmín	63
Figura 10. Curva para la fisisorción de nitrógeno a los pellets abrasivos.....	65
Figura 11. Distribución de poros en pelles abrasivos	67
Figura 12. Efecto de la dosis de adsorbente sobre la remoción de IC para la pieza abrasiva (Co: 50 mg/L, pHo: 6.89, t: 5 h, T: 298.15 K).....	71
Figura 13. Capacidad de adsorción por masa de adsorbente (co: 50 mg/l, pho: 6.89, t: 5 h, t: 298.15 k)mg/l, pHo: 6.89, t: 5 h, t: 298.15 k).....	72
Figura 14. Efecto tiempo de contacto en la adsorción índigo carmín Co: 50 y 75mg/L pH: 6.8 Dosis: 40g/300mL.....	74
Figura 15. Pseudo-segundo orden graficada para la remoción de IC Co: 50 y 75 mg/L(m: 40 g/300mL, pHo: 6.8 T: 298.15 K).....	76
Figura 16. Cinética de adsorción modelo intrapartícula 50 mg/L(m: 40 g/300mL, pHo: 6.8 T: 298.15 K).....	79
Figura 17. Cinética de adsorción modelo intrapartícula 75 mg/L(m: 40 g/300mL, pHo: 6.8 T: 298.15 K).....	79

LISTA DE TABLAS

<i>Tabla 1. Clasificación de colorantes.....</i>	<i>18</i>
<i>Tabla 2. Clasificación de los colorantes según su estructura.....</i>	<i>21</i>
<i>Tabla 4. Parámetros para las descargas de aguas residuales textiles de la industria textil Alemana</i>	<i>27</i>
<i>Tabla 3. Algunos Parámetros de vertimiento decreto 1594 de 1994</i>	<i>28</i>
<i>Tabla 5. Ventajas y desventajas de los procesos de remoción de colorantes.....</i>	<i>32</i>
<i>Tabla 6. Estudios realizados para diferentes procesos para la remoción de índigo Carmín.....</i>	<i>34</i>
<i>Tabla 7. Caracterización del pellet abrasivo</i>	<i>44</i>
<i>Tabla 8. Diseño de experimentos para la reducción de color con T, t y pHo.....</i>	<i>57</i>
<i>Tabla 9. Grupos funcionales característicos para los pellets abrasivos</i>	<i>60</i>
<i>Tabla 10. Propiedades para los pellets abrasivos.....</i>	<i>66</i>
<i>Tabla 11. Porcentaje de reducción de color en una solución de IC</i>	<i>68</i>
<i>Tabla 12. Resultados experimentales obtenidos para los diferentes modelos cinéticos</i>	<i>77</i>

RESUMEN

En la presente investigación se evaluó la adsorción del colorante índigo carmín, sobre pellets abrasivos para el acabado de jeans producto de la combustión de cascarilla de arroz en un reactor de lecho fluidizado, los pellets se produjeron siguiendo la metodología propuesta por Pineda et al, al 2009, los cuales fueron caracterizados para tener un punto de partida y un complemento para los análisis posteriores, como siguiente paso se realizaron varios ensayos en los que se determinó que una solución de índigo no sufre reducción en la concentración cuando hay variación de la temperatura, pH_o y el tiempo, después de realizar este proceso y no encontrar interferencia de estas variables se construyó una curva de dosis y de tiempo de contacto y se determinaron los valores óptimos de dosis de adsorbente (40 g/300mL) y tiempo de contacto óptimo (5 h) para la adsorción del 80% de índigo carmín de una solución de 50 mg/L, luego se usó la curva de tiempo de contacto a dos diferentes concentraciones y se evaluaron diferentes modelos cinéticos que se pudieran ajustar a los datos experimentales para la adsorción del índigo carmín y se encontró en el modelo de pseudo-segundo orden la mejor aproximación.

PALABRAS CLAVES: ÍNDIGO CARMÍN, ADSORCIÓN, PELLETS ABRASIVOS.

INTRODUCCIÓN

La demanda mundial de textiles a nivel del consumidor final alcanzó 41 millones de toneladas en 1995, logrando alrededor de 800,000 toneladas más que en el año 1994 (Valderrama Becerra, 1996). En los últimos diez años las exportaciones de confección en el mundo han estado creciendo, incluyéndose los jeans en este segmento del mercado, los cuales son utilizados en grandes cantidades, es así como en el año 1995 las exportaciones mundiales de textil y confecciones fueron alrededor de \$342,933 millones de dólares, 11 años después en el 2006 llegaron a \$445,565 millones de dólares, lo que indica un aumento de \$102,632 millones de dólares, lo cual corresponde a un crecimiento del 30% en tan solo 11 años. (Gaviria, 2009)

La participación mundial para Colombia en la cadena textil y de confecciones no llega al 1% de las exportaciones en el mundo, ocupando el puesto 43. Sin Embargo, aunque la participación no es tan significativa, se puede resaltar que de los 142 países tan solo 22 son competitivos entre los cuales se encuentra Colombia. (Gaviria, 2009) Para finales del año 2011 y comienzos del año 2012 la industria textil representaba el 8% del PIB manufacturero y el 3% del PIB nacional constituyendo con más del 5% del total de exportaciones del país, procesando aproximadamente 200 mil toneladas métricas de fibras frente a 56 millones de toneladas que es la cifra global, constituyendo el 0.31% y 0.17% de las exportaciones mundiales de textiles y confecciones respectivamente. Lo que lo hace responsable del 0.25% del mercado mundial de la moda. (ANDI, 2011)

La cantidad de agua empleada en los procesos textiles varía en forma considerable, dependiendo del proceso específico y del equipamiento utilizado por la planta. Por ejemplo, en el teñido con colorantes dispersos, se utilizan entre 100 y 150 litros de agua por kilogramo de producto. En la tinción con colorantes reactivos, las cifras varían entre 125 y 170 litros por kilogramo de producto (Mansilla, Lizama, Gutarra, & Rodríguez , 2001), brink reporta que por cada tonelada de tela producida 20-350 m³ de agua son consumidos, el rango más amplio refleja la variedad de los procesos involucrados y las secuencias del proceso. En general, los efluentes (textiles) de descarga provienen un

15% del desengomado, un 20% descruce y mercerizado y un 65% del blanqueo, teñido y lavado. El mayor aporte de la carga orgánica proviene de la etapa del desengomado que aporta alrededor de 50 % del total de la DBO. La cantidad de agua utilizada en la producción es debida a que esta es utilizada como medio principal para la aplicación de tintes, agentes de acabado y la eliminación de las impurezas. (Brik, Schoeberl, Chamam, Braun, & Fuchs, 2006)

Se ha demostrado que algunos de estos tintes y productos son carcinógenos y mutágenos. Aparte del deterioro estético de los cuerpos de las aguas naturales, los tintes también causan daño a la flora y la fauna en el medio natural, y. por lo tanto, las aguas residuales de colorante de la industria textil es una de las aguas residuales más difíciles de tratar, debido al impacto y toxicidad de los tintes que se liberan en el ambiente. (Khelifi, Gannoun, Bouallagui, Touhami, & Hamdi, 2007)

La cantidad exacta de colorantes orgánicos sintéticos producidos en el mundo es desconocida, aunque los informes financieros calculan su aumento continuo en el mercado mundial hasta alrededor de 11 billones de dólares, en 2008 la producción mundial de colorantes fue alrededor de 7×10^5 toneladas (Martínez-Huitle & Brillas, 2009). Para colorantes reactivos en la industria textil, su pérdida en efluentes puede ser de aproximadamente 4%. La presencia de estos contaminantes en las aguas pueden cambiar su apariencia, por ejemplo, 1 mg dm^{-3} de un medio de contraste puede causar coloración visible de las aguas o alterar la claridad (Martínez-Huitle & Brillas, 2009), estos colorantes que contienen los efluentes pueden obstaculizar la penetración de luz en el agua de lagos, ríos o lagunas, por lo tanto inhiben los procesos biológicos de la fotosíntesis. (Secula m. , 2011)

Ya que los tintes suelen presentar una gran estabilidad a la luz solar y la resistencia al ataque microbiano y la temperatura, la gran mayoría de estos compuestos no son degradables en las plantas convencionales de tratamiento de aguas residuales. (Martínez-Huitle & Brillas, 2009)

El índigo carmín, un colorante de tina, se utiliza principalmente en la industria textil para el teñido de fibras de poliéster y de mezclilla. Se estima que alrededor del 30% de los tintes aplicados no se fijan y se descargan en el efluente. El Índigo carmín se usa también en la industria alimentaria, cosmética, como ayuda de diagnóstico, como un indicador redox en

química analítica, y como una mancha microscópica en biología. Sin embargo, el índigo es un colorante altamente tóxico y puede causar irritaciones en la piel y los ojos a los seres humanos. También puede causar daño permanente a la córnea y la conjuntiva, es cancerígeno y puede conducir a la reproducción, neurodesarrollo, y la toxicidad aguda. También se ha establecido que el colorante lleva a tumores en el sitio de aplicación además de causar irritación en el tracto gastrointestinal dando lugar a náuseas, vómitos y diarrea. (Khelifi, Gannoun, Bouallagui, Touhami, & Hamdi, 2007)

El índigo carmín tiene una gran persistencia en el ambiente, además de que sus oxidaciones y reducciones parciales pueden generar productos secundarios altamente tóxicos, además de ser resistente a la acción de agentes químicos, luz, calor y ser poco degradable. Existen diferentes métodos utilizados para la remoción del índigo carmín entre los que se destacan degradación foto-electro catalítica (Guaraldo & Pulcinelli, 2010), adsorción (Mittal, Mittal, & Kurup, Batch and bulk removal of hazardous dye, indigo carmine, 2006) (M.A, Guelli U. de Souza, Lucile C. Peruzzo, Antonio A, & Ulson de Souza, 2007), oxidación con H_2O_2/Uv (Heba Amin, Ashraf Amer, Anwer El Fecky, & Ibrahim Ibrahim, 2008), electrocoagulación (Secula m. , 2011), filtración, intercambio iónico, ozonización, fotocatalisis, descomposición aeróbica y anaeróbica por medio de microorganismos, cultivos puros de hongos y bacterias y procesos electroquímicos tales como oxidación electroquímica, electrocoagulación, reducción electroquímica, entre otros (Martínez-Huitle & Brillas, 2009), estos procesos aunque han sido ampliamente estudiados son muy costos ya que requieren la implementación de equipos de proceso en algunos casos muy complejos además de la utilización de reactivos, energía, medidores, personal, entre otros, elevando los costos de producción (Che Galicia, 2011). Por este motivo las industrias textiles prescinden de la utilización de procesos terciarios para la eliminación de colorantes (Lakshmi, Srivastava, Mall, & Lataye, 2008). Por lo cual se busca una alternativa que minimice los impactos al ambiente disminuyendo la carga contaminante y que sea económicamente viable.

A nivel industrial el proceso de desgaste de jean se realiza en tómbolas al someter el denim a un lavado con piedra pómez, material de origen volcánico, en el cual los residuos generados de trozos de piedra pómez obstruyen los ductos de vertido de aguas, disponiéndose posteriormente en grandes cantidades en rellenos sanitarios. El manejo de las descargas del agua residual coloreada genera importantes impactos ambientales y

económicos. Con base a lo anterior, en una investigación realizada por el Grupo de Investigaciones Ambientales de la UPB en el año 2009 se patentó un método para fabricar piezas abrasivas elaboradas a partir de la ceniza producto de la transformación termoquímica de la cascarilla de arroz como reemplazo de la piedra pómez encontrándose otra función relacionada con la adsorción del índigo carmín, además genera ventajas entre la que se encuentra la reducción de los residuos agroindustriales que genera la cascarilla de arroz, reducción en la generación de lodos en las tómbolas ya que los pellets pueden ser reutilizados varias veces para el mismo proceso además de que se reduce el impacto ambiental que genera la explotación minera de la piedra pómez (Pineda et al, 2006).

Los procesos de eliminación de índigo aunque han sido ampliamente estudiados son costosos ya que requieren la implementación de equipos de proceso en algunos casos complejos además de la utilización de reactivos, energía, medidores, personal, entre otros, elevando los costos de producción, además de que la legislación colombiana no contempla el color como un contaminante que deba ser controlado y regulado. Sin embargo, el Área Metropolitana del Valle de Aburrá mediante el acuerdo metropolitano N 21 del año 2012 “prohíben vertimientos directos a cuerpos de agua o al sistema de alcantarillado público, que alteren los objetivos de calidad y modifiquen las condiciones de color del cuerpo de agua”. Por esta razón dicha Institución en convenio con Universidad Católica de Oriente, Universidad Nacional de Colombia sede Medellín, Universidad de Medellín y la Universidad Pontificia Bolivariana vienen desarrollando un proyecto titulado “Anuar esfuerzos para la investigación básica y aplicada en el parámetro de color en aguas residuales industriales” para generar una base de conocimiento para evaluar los impactos reales que genera el vertimiento de las aguas coloreadas en diversos sectores industriales que en un futuro podrá ser soporte para la normatividad. Con el desarrollo de este proyecto se pretende la reducción del color en los efluentes, disminuir la demanda química de oxígeno, lo cual podría aportar a la protección de los recursos hídricos del país, reducir el daño causado a la fauna y la flora que rodean las descargas (vertimientos), además de evitar los daños que causa a la salud humana y disminuir el costo en tratamientos terciarios, en caso tal que se pueda llevar a escala industrial la

utilización de los pellets abrasivos de ceniza de cascarilla de arroz como producto sustituto de la piedra pómez.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. COLORANTES

Los colorantes son sustancias orgánicas fluorescentes o de color intenso que imparten color a una sustancia incolora, o bien, a un sustrato por medio de una absorción selectiva de la luz (Moeller & Alatorre, 2006), el color en los tintes se explica por la presencia de grupos cromóforos.

Por definición, los tintes son compuestos aromáticos, su estructura incluye anillos aril, los cuales tienen sistemas de electrones deslocalizados. Estos son responsables de la absorción de radiación electromagnética de diferentes longitudes de onda, dependiendo de la energía de las nubes electrónicas (Llewellyn, 2013); los auxocromos, le dan afinidad por la fibra e intensifican el color; y por último el solubilizador le da la afinidad a solventes diversos y está dado por la presencia de iones como $-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$, $-\text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$, $-\text{SO}_2 \text{NH}_2^+$, $-\text{O}^+ \text{Na}^+$ (Marcano, 1990) (Garzon Jimenez, 2009).

Los colorantes sintéticos son muy usados en industrias textiles, papeleras, farmacéuticas, alimentarias, cosméticas, entre otras. Aproximadamente 10.000 diferentes colorantes y pigmentos son utilizados industrialmente, de las cuales un 70% corresponde a colorantes de tipo azo (Padmavathy, Sandhya, & Swaminathan, 2003).

De los colorantes producidos en el mundo, una gran cantidad son desechados en el ambiente a través de los efluentes, un 2% es descargado directamente a los efluentes por las operaciones de manufactura, y un 10% es descargado por industrias que consumen colorantes (Forgacs, Cserhádi, & Oros, 2004) (O'Neill, Freda, Hawkes, Lourenco, & Pinheiro, 1999).

La cantidad exacta de colorantes orgánicos sintéticos producidos en el mundo es desconocida, aunque los informes financieros calculan su aumento continuo en el mercado mundial hasta alrededor de 11 billones de dólares, siendo para el año 2008 de 7×10^5 toneladas. (Martínez-Huitle & Brillas, 2009) (Easton, 1995).

La razón por la cual estos colorantes son utilizados en las industrias, incluyen características como las diferentes tonalidades que pueden proporcionar, así como la gama de brillo que ofrecen, pueden ser utilizados en diferentes métodos de aplicación entre ellos en procesos textiles (Pearce, Lloyd, & Guthrie, 2003). La presencia de estos contaminantes en las aguas pueden cambiar su apariencia, por ejemplo, 1 mg dm^{-3} de un medio de contraste puede causar coloración visible de las aguas o alterar la claridad (Martínez-Huitle & Brillas, 2009), estos colorantes que contienen los efluentes pueden obstaculizar la penetración de luz en el agua de lagos, ríos o lagunas, por lo tanto inhiben los procesos biológicos de la fotosíntesis (Secula m. , 2011).

Se han evaluado los daños que provocan los colorantes en el ecosistema encontrándose que pueden causar varios problemas en el agua: (i) graves efectos en los organismos vivos dependiendo de la concentración del colorante y del tiempo al que hayan estado expuestos; (ii) debido a que son altamente visibles, una pequeña cantidad de colorante en los efluentes puede causar una coloración anormal en el agua (Robinson, McMullan, & Marchant, 2001); (iii) la capacidad de los colorantes para absorber la luz solar que entra en el agua, afecta drásticamente en el crecimiento de bacterias y perturba su actividad biológica (Pearce, Lloyd, & Guthrie, 2003); (iv) el tratamiento de los colorantes es difícil debido a que cuentan con una estructuras moleculares diferentes y complejas (Forgacs, Cserhádi, & Oros, 2004); (v) los colorantes en las aguas residuales experimentan cambios químicos y biológicos, consumen el oxígeno disuelto en el agua y destruyen la vida acuática (Kadirvelu, Kavipriya, Karthika, & Radhika, 2003.); (vi) los colorantes tienen una tendencia a secuestrar iones metálicos, produciendo micro toxicidad para los peces y otros organismos (Lata, Mor, Garg, & Gupta, 2008).

Tal y como se ha mencionado, estos Colorantes representan un problema muy grave de contaminación, ya que aún después de un tratamiento convencional (químico o físico o biológico) estos algunas veces no disminuyen y pueden sufrir diferentes reacciones como

alteraciones en la estructura química que genera nuevos componentes xenobióticos que pueden ser más o menos tóxicos que el componente principal (Moeller & Garzón, 2003).

1.1.1. CLASIFICACIÓN DE LOS COLORANTES

En el mercado se encuentran aproximadamente 100.000 colorantes que difieren en su composición, propiedades químicas y físicas. Su clasificación se basa en la estructura o composición química del colorante, esta clasificación agrupa a los compuestos según la naturaleza del cromóforo de la molécula que es adoptada por los químicos prácticos, los cuales utilizan términos como Azoicos, antraquinónicos y ftalocianina (Christie, 2001). Además, existe otra clasificación que toma en cuenta el uso y los materiales a los que están destinados. Este criterio se aplica para lo que se conoce como clasificación tintórea (Christie, 2001).

De acuerdo con Hunger, la clasificación más apropiada es por su estructura química debido a que posee ventajas como es la fácil identificación a los colorantes pertenecientes a un grupo con propiedades características, por ejemplo, azo colorantes (fuerte, buenas propiedades, costo razonable) y los colorantes antraquinona (débiles, costosos). Segundo, existe un número razonable de grupos químicos (cerca de una docena), y lo más importante, es la clasificación más usada tanto por el químico práctico como por el tecnólogo (O'Neill, Freda, Hawkes, Lourenco, & Pinheiro, 1999) (Hunger, 2003).

Por otro lado, la clasificación de los colorantes de acuerdo a su método de aplicación se resume en la Tabla 1 en la cual se pueden observar los sustratos principales, los métodos de aplicación y la estructura química para cada clase (O'Neill, Freda, Hawkes, Lourenco, & Pinheiro, 1999).

Tabla 1. Clasificación de colorantes

Clase	Sustrato	Método de aplicación	Estructura Química
Ácido	Nylon, lana, seda, papel, tintas y piel	Generalmente de baños neutros a ácidos	azo, antraquinona, trifenilmetano, azina, santeño, nitro y nitroso
Azoico	Algodón, rayón ^a , acetato de celulosa ^b y poliéster ^b	Fibra impregnada con componentes acoplados y tratada con una solución estabilizada de sal de diazonio	Azo
Básico	Papel, poliacrilonitrilo modificado nylon ^c , poliéster y tintas	Se utilizan baños ácidos	Azo, cianina, hemicianina, azina, diazahemicianina, difenilmetano, santeño, triarilmetano, acridina, oxacina y antraquinona.
Directo	Algodón, rayón ^a , papel, piel y nylon	Se utilizan baños neutros o ligeramente alcalinos que contienen electrolitos	Azo, ftalocianina, estilbeno y oxazina
Disperso	Poliéster, poliamida, acetato, acrílico y plásticos.	Aplicados a alta temperatura y presión	Azo, antraquinona, estiril, nitro y benzodifuranona
Fluorescentes	Jabones y detergentes, todas las fibras, aceites, pinturas y plásticos	De la solución, dispersión, o suspensión en una masa	Estilbeno, pirazoles, cumarina y naftalimida

Alimentos	Alimentos, medicinas y cosméticos		Azo, antraquinona, carotenoides y triarilmetano
Mordiente	Lana, piel y aluminio anodizado	Se aplica en conjunción con quelante de sales de Cr	Azo y antraquinona
Natural	Alimentos	Se aplica como colorante mordiente, de tina, solvente, directo o ácido	Antraquinona, flavonoles, flavonas, indigoide
Bases de Oxidación	Cabello, piel y algodón	Aminas aron áticas y fenoles oxidados en el sustrato	Anilina y estructuras indeterminadas
Pigmentos	Pinturas, tintas, plásticos y textiles	Impresión en el fibra con trozos de resina o dispersión en la masa	Diazoico, básico, indigoide, ftalocianina y quinacridona
Reactivo	Algodón, lana, seda y nylon	Sitio reactivo reacciona con el grupo funcional de la fibra para enlazarlos covalentemente bajo la influencia de calor y pH (alcalino)	Azoicos, antraquinona, ftalocianina, formazano, oxazine y b´asico
Solvente	Plásticos, gasolina, barniz, laca, tintas, grasas, aceites y ceras	Disolución en el sustrato	Azoicos, Trifenilmetano, antraquinona y ftalocianina
Sulfuro	Algodón y rayón ^a	Sustrato aromático con sulfuro de sodio y se re-oxidan en la fibra a productos que contienen azufre	Estructuras indeterminadas

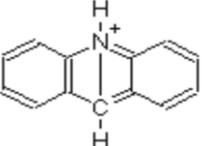
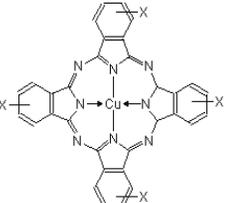
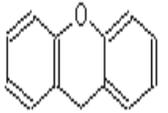
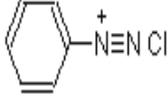
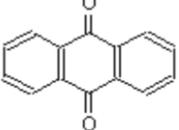
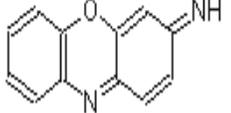
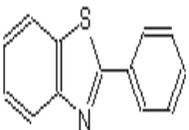
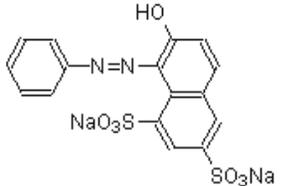
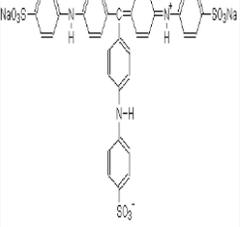
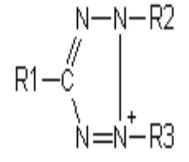
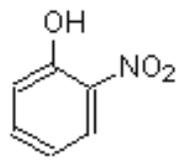
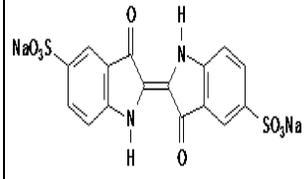
Colorantes de tina	Algodón, rayón ^a y lana	Solubilizar colorantes insolubles en agua reduciéndolos con hidrosulfito de sodio	Antraquinona (incluyendo quinonas policíclicas) e indigoides
^a Rayón ahora se denomina viscosilla. ^b Ya no se utilizan azoicos en poli éster y acetato de celulosa. ^c Debe leerse nylon básico-teñible (Che Galicia, 2011)			

Fuente: Che Galicia, G. (2011). *Remoción de un colorante de los efluentes de la industria textil mediante adsorción en una zeolita natural*. México: Universidad Autónoma Metropolitana.

Aunque no se muestra en la Tabla anterior, los colorantes también se usan en aplicaciones de alta tecnología, tales como la medicina, electrónica y principalmente en la imprenta. Por ejemplo, se utilizan en la electro-fotografía (fotocopiado e impresión láser). Como en las aplicaciones tradicionales, los colorantes usados son de tipo azo, ftalocianina, antraquinona y trifenilmetano. Estas aplicaciones comúnmente son en volúmenes pequeños (decenas de kilogramos a varios cientos de toneladas por año) pero de alto valor añadido (cientos de dólares a miles de dólares por kilogramo). (Che Galicia, 2011)

A modo de información, en la Tabla 2 se presenta la clasificación de los colorantes de acuerdo a su enlace cromóforo o estructura molecular.

Tabla 2. Clasificación de los colorantes según su estructura

Clase enlace cromóforo	Fórmula molecular general	Clase enlace cromóforo	Fórmula molecular general	Clase enlace cromóforo	Fórmula molecular general	Clase enlace cromóforo	Fórmula molecular general
Acridina		Phthalocyanine		Xanthene		Diazonium	
Antraquinona		Quinone Imine		Thiazole		Azo	
Arilmetano		Tetrazolium		Nitro		Indigoide	

Fuente: Llewellyn, B. (10 de 10 de 2013). Stains File. Obtenido de <http://stainsfile.info/StainsFile/dyes/dyes.htm>

1.2. CARACTERÍSTICAS DEL COLORANTE ÍNDIGO CARMÍN

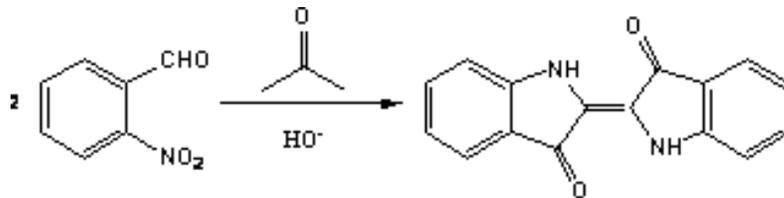
El índigo Carmín (IUPAC 3,3-dioxo-2,2-bi-indolilideno-5,5-disulfonato disódico) es conocido popularmente como Índigo tinsulfonato, Azul ácido 74 o indigotina (Mittal, Mittal, & Kurup, Batch and bulk removal of hazardous dye, indigo carmine from wastewater through adsorption, 2006), el índigo carmín es un colorante sintético púrpura en forma de polvo cristalino oscuro, de naturaleza aniónica. Su principal aplicación industrial es el teñido de los blue jeans y otros productos del Denim azul (Zollinger, 1991) con fórmula molecular $C_{16}H_8O_8N_2S_2Na_2$ y peso molecular 466.36. El índigo natural contiene un isómero de índigo conocido como indirubin (rojo índigo), y otras impurezas en proporciones variables (Lakshmi, Srivastava, Mall, & Lataye, 2008). Tiene un alto punto de fusión (390-392 °C), es insoluble en agua a concentraciones mayores de 10g/L, alcohol o éter, debido a su gran fuerza de cohesión intermolecular causada por los puentes de hidrógeno, y es soluble en cloroformo, nitrobenzono, o ácido sulfúrico concentrado (Zollinger, 1991). En estado sólido, el índigo se un polímero en el cual cada molécula de índigo se encuentra unida a cuatro moléculas a su alrededor. En los solventes no polares, el índigo se presenta como un monómero, mientras que, en solventes polares, ocurre asociación intermolecular y la solución es azul (Zollinger, 1991). Este colorante pertenece al grupo de los tintes tina, los cuales, en el proceso de teñido, entre el 5 y el 20% permanecen sin fijarse (O'Neill, Freda, Hawkes, Lourenco, & Pinheiro, 1999)(47).

La primera síntesis que se realizó de índigo fue a partir de o-nitrobenzaldehído, acetona, en una mezcla de hidróxido de sodio, hidróxido de bario y amonio (ver Figura 1), (Balfour-Paul, 1998). Es así, como la hidrólisis produce glucosa e indoxil y por exposición al aire, este último se oxida al índigo. En este proceso, N-fenilglicina se trata con una mezcla alcalina de sodio y potasio que contiene hidróxidos de sodamida.

En la actualidad la mayoría del índigo empleado es un producto sintético, el cual ha remplazado al colorante natural, debido al bajo costo, pureza y uniformidad del colorante

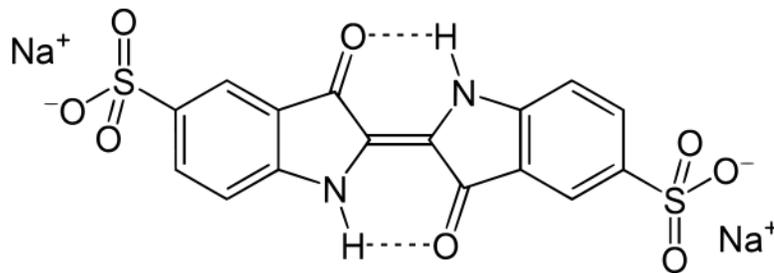
en los procesos de manufactura (Lakshmi, Srivastava, Mall, & Lataye, 2008). En la Figura 2 se muestra la estructura del índigo carmín

Figura 1. Síntesis de índigo carmín



Fuente: Quintero Rendón, L. (2011). Evaluación del tratamiento biológico para la remoción del color índigo del agua residual industrial textil, por un consorcio microbiano, en lecho fluidizado. Medellín: Universidad Nacional.

Figura 2. Estructura química del Índigo carmín



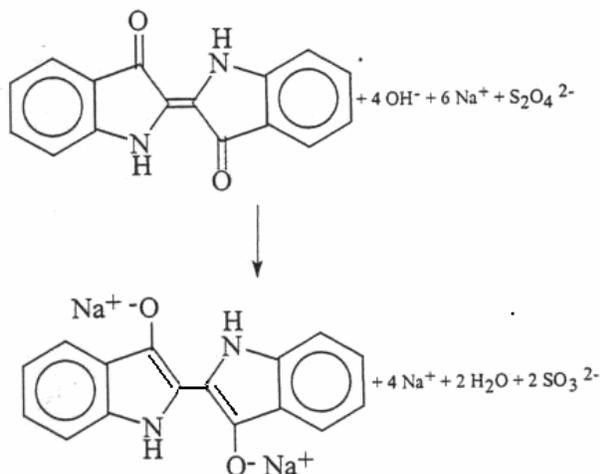
Fuente: Lakshmi, U. R., Srivastava, V., Mall, I., & Lataye, D. (2008). Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive. *Journal of Environmental Management*.

1.3. MECANISMOS DE FIJACIÓN DEL COLOR ÍNDIGO

En el proceso de teñido se usan diferentes mecanismos de fijación de cada tinte, lo cual requiere de un procedimiento individual, debido a las diferentes estructuras moleculares, número de grupos reducibles, masa molecular relativa, contenido de tinte puro, concentración de agente reductor, alcalinidad, agitación, temperatura, área superficial específica del licor del tinte y cantidad de aire (Polenov, Pushkina, Khilinskaya, & Russ, 2004).

Los métodos para fijar índigo son mecanismos de óxido reducción complejos debido a la insolubilidad del índigo en agua y a la no afinidad con las fibras celulósicas. El índigo puede ser reducido por agentes reductores fuertes como el ditionito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), hidroxiacetona, hidrógeno o por métodos electroquímicos (Bozic & Kokol, 2008). La reducción se da en presencia de un medio alcalino alto (pH 11-14) por hidróxido de sodio normalmente (Radugin, Zakharov, Lebedev, & Lebedeva, 1994). El índigo reducido (forma anión leuco enolato) llega con menos color y es soluble en agua, tiene una alta afinidad por las fibras celulósicas y entra a los espacios abiertos de las fibras. Las partículas de tinte insoluble son atrapadas dentro de la fibra, coloreando, permanentemente la prenda de azul (Chematters, 1986) (Prideaux, 2004) (Sandberg, 1989).

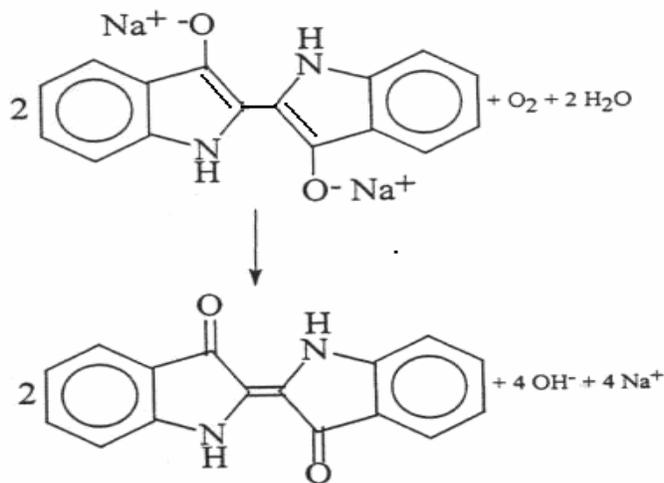
Figura 3. Formación del compuesto leuco durante la reducción



Fuente: SandovalL-Salas, F. (2005). LE TITRE DE DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE. TOULOUS.

Los compuestos leuco son altamente afines a la celulosa y se reoxidan formando nuevamente el compuesto coloreado, cuando la fibra se expone al aire.(ver Figura 4)

Figura 4. Reoxidación para la formación del color



Fuente: SandovalL-Salas, F. (2005). LE TITRE DE DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE. TOULOUS.

Cuando el índigo es removido de la fibra con el uso de medio físicos este retorna a su estado insoluble en la fuente receptora generando una coloración visible azul en el agua. (Berndt)

1.4. LEGISLACIÓN AMBIENTAL

1.4.1. Internacional

A nivel internacional existe legislación para las descargas en la industria textil como por ejemplo la propuesta por la EPA (U.S. Environmental Protection Agency) en el acta

(Resource Conservation and Recovery Act) 24, esta fórmula los cuidados a nivel ambiental que deben tener las actividades comerciales e industriales, se incluye el ciclo de vida de los residuos, para que el sector industrial conozca cuales son los residuos que está produciendo, en que cantidades los produce mensualmente, y cuál sería la línea adecuada de manejo. De esta manera se garantiza que se cumpla de forma eficaz y clara los requisitos a nivel ambiental que determina el gobierno (Environmental Protection Agency , 2013).

Con la creación en el año 1974 de la Asociación Ecológica y Toxicológica de la industria de colorantes (ETAD, por sus siglas en inglés), se estableció en cooperación con el gobierno suizo, la reducción del daño ambiental y la protección a los consumidores por el impacto toxicológico que causan sus productos. En Gran Bretaña, se aplica la normatividad de la agencia ambiental (EA, por sus siglas en inglés), de Inglaterra, Gales, y la de la Agencia de Protección Ambiental de Escocia (SEPTA por sus siglas en inglés), la legislación de estos países para la remoción de colorantes de las descargas de efluentes industriales es cada vez más exigente. Desde 1997, la política ambiental en el Reino Unido, exige que ningún compuesto químico sintético deba ser descargado al ambiente marino. Además en este país, se señala que un máximo de 125mg/L de DQO, es permitido por la Directiva de Tratamiento de Aguas Residuales Urbanas para poblaciones de más de 2000 habitantes (Martínez, Hernández, & Rodríguez, 2010). De igual forma, la Normatividad de la Comunidad Europea, es cada vez más estricta para las descargas de agua residual de la industria textil, por lo que este sector se encuentra en la búsqueda de nuevos procesos de tratamiento que logren alcanzar dichos estándares de calidad. Países europeos y asiáticos ya han restringido el uso de colorantes azo que liberen aminas aromáticas consideradas cancerígenas, ejemplo de ello es la Normatividad Alemana emitida desde el 20 de julio de 1995, donde se prohíbe el uso de aquellos colorantes que puedan liberar alguna de las 20 aminas aromáticas consideradas de alto riesgo por su efecto cancerígeno (Gahr, hermanutz, & Opperman, 1994). No obstante es importante tomar en cuenta la calidad de los productos durante la síntesis de colorantes, ya que estudios realizados encontraron que algunos colorantes liberan aminas aromáticas carcinogénicas como la 4 –aminofenol, 2-naftilamina, 2,4-toluendamina y la 4,4-diaminofenilmetano, a pesar de que tales aminas no fueron usadas como intermediarios

en la fabricación de estos colorantes, lo que indica la importancia de la purificación de tales compuestos en la síntesis de colorantes para uso comercial (Martínez, Hernández, & Rodríguez, 2010). También se mostró que las impurezas presentes durante la producción de colorantes azo dieron lugar a la identificación de aminas aromáticas prohibidas, las cuales no formaban parte de la materia prima. Lo anterior, hace que los colorantes azo, tengan que ser clasificados con varios grados de calidad. (Martínez, Hernández, & Rodríguez, 2010)

En la Tabla 3 se muestran los parámetros y sus valores permitidos para las descargas de aguas residuales de la industria textil Alemana.

Usualmente las concentraciones de color en los residuos de tina procedentes del teñido con colorantes reactivos, muy usados en Alemania, varían de 100 a 200mg/L lo que corresponde a valores de DFZ (por sus siglas en alemán, y que corresponde a la intensidad a la cual se logra ver la intensidad de color en una columna de agua) aproximadamente de 100m⁻¹ a 600m⁻¹, por lo tanto de acuerdo a la Tabla 3 este parámetro se excede arriba de 100 veces, y esto representa un grave problema para la industria textil alemana que se ve obligada a cumplir con los valores máximos permisibles (Gahr, hermanutz, & Opperman, 1994).

Tabla 3. Parámetros para las descargas de aguas residuales textiles de la industria textil Alemana

Parámetro	Valor
DFZ a 436nm (amarillo), m-1	7
DFZ a 525nm (rojo), m-1	5
DFZ a 620nm (azul), m-1	3
Demanda bioquímica de oxígeno (mg/L)	25
Demanda química de oxígeno (mg/L)	160
Compuestos orgánicos halogenados (mg/L)	0,5
Compuestos aromáticos (Benceno, fenol, entre otros) (mg/L)	0,1
Cromo, Cobre, Níquel para cada uno	0,5
Fosforo (mg/L)	2
Nitrógeno amoniacal	10

Ninguna sustancia como: transportadora, alquifenol, detergentes, arsénico, y mercurio.

La Unión Europea es bastante rigurosa en la utilización de colorantes azo debido a su efecto cancerígeno en el ser humano; por esto en la directiva 2002/61/EC del Parlamento Europeo del 19 de julio del 2002 se da una lista de 43 aminas y compuestos aromáticos producidos a partir de la degradación de azo colorante, prohibiéndose la comercialización y el uso de dichos colorantes que por su degradación produzcan alguna de estas aminas o compuestos aromático: bifenil-4-ilamina-4-aminobifenil xenilamina, bencidina, 4-cloro-o-toluidina, 2- naftilamina, o-aminoazotolueno, 4-amino 2',3dimetilazobenceno, 4-o-tolilazoo-toluidina, 5-nitro-o-toluidina, 4-cloroanilina, entre otros (Fernández & Henao, 2007).

1.4.2. Nacional

El uso del agua y los residuos líquidos así como las normas para su vertimiento en cuerpos acuáticos y los rangos permitidos de pH, temperatura, material flotante, grasas y aceites, sólidos suspendidos y límites aceptados de metales se encuentran en el decreto nacional 1594 de 1984 del Ministerio de agricultura.

En la Tabla 4 se encuentran los parámetros que debe cumplir todo vertimiento a un cuerpo de agua superficial (con o sin presencia de biota) según lo expuesto en el artículo 72 del decreto 1594 de 1984, excepto las unidades de color (artículo 38) las cuales son un requisito al momento de destinar el agua para el consumo humano y doméstico como por ejemplo fabricación o procesamiento de alimentos en general, preparación de alimentos para consumo inmediato, fabricación de medicamentos, higiene personal, limpieza de elementos, materiales o utensilios.

Tabla 4. Algunos Parámetros de vertimiento decreto 1594 de 1994

Referencia	Valor
pH	5 y 9
Temperatura	<40°C
Ácidos, bases o soluciones que pueden causar explosión	Ausente

Sólidos sedimentables	10ml/L
Sustancias solubles en hexano	100mg/L
Sólidos suspendidos para desecho domésticos e industriales	Remoción >80% en carga
Demanda Bioquímica de Oxígeno	Remoción >80% en carga
*Unidades de color	75

*Criterio de calidad admisible para la destinación del recurso humano y doméstico e indica que para su potabilización se requiere solamente tratamiento convencional.

En Colombia no existe legislación específica para el vertimiento de colorantes en el agua por lo cual se están realizando estudios de investigación que puedan relacionar el color y su intensidad con la DQO o DBO y de esta manera poder determinar el grado de contaminación que genera una coloración en las aguas residuales, en el Grupo de Investigaciones Ambientales de la UPB se lleva a cabo un proyecto de investigación titulado “Anuar esfuerzos para la investigación básica y aplicada en el parámetro de color en aguas residuales industriales” que busca determinar si hay un relación del color en las aguas residuales en diferentes industrias con la DBO y DQO para poder obtener una normatividad para estas descargas.

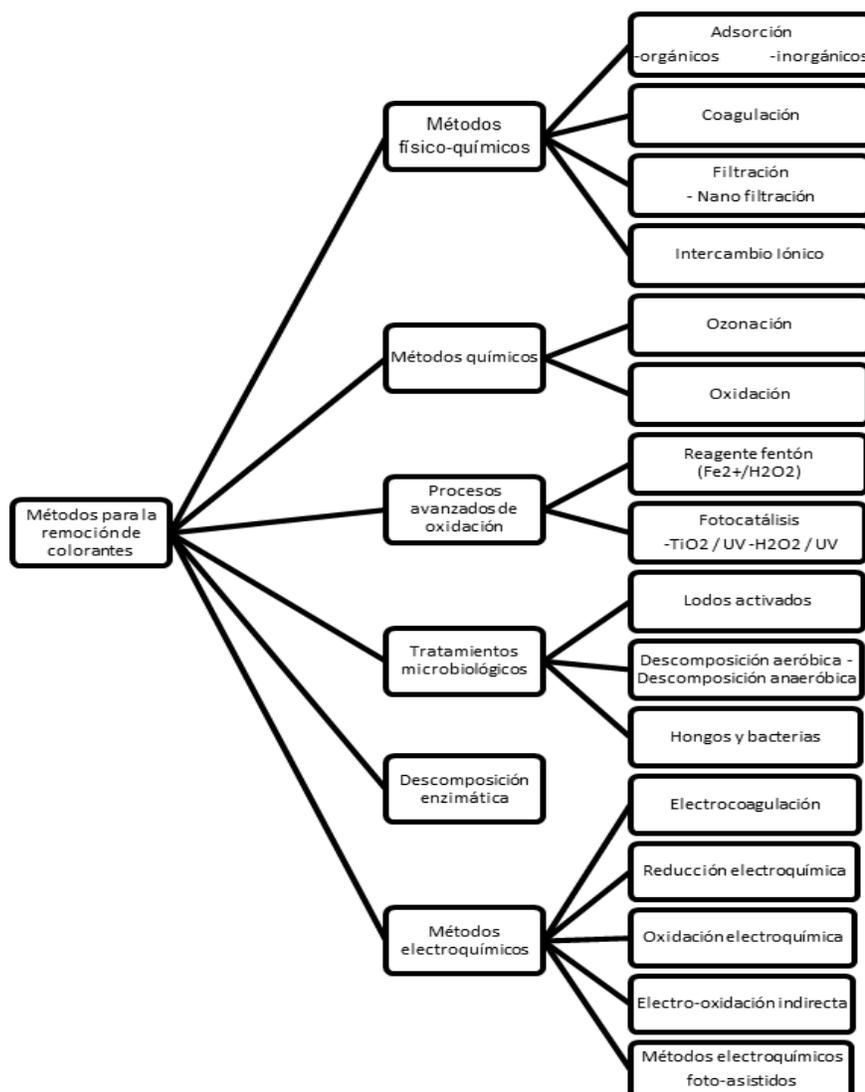
1.5. MECANISMOS PARA LA REMOCIÓN DE COLORANTES TEXTILES

Los colorantes textiles tienen gran persistencia en el ambiente, y los métodos de eliminación clásicos no son útiles debido a que oxidaciones o reducciones parciales pueden generar productos secundarios altamente tóxicos (Mansilla, Lizama, Gutarra, & Rodríguez , 2001)

Para la remoción de los colorantes en los efluentes de agua se han planteado diversas técnicas las cuales abarcan desde tratamientos físicos, químicos y biológicos. Para el tratamiento de aguas residuales con colorantes, se han utilizado varias metodologías tales como adsorción, neutralización, coagulación, degradación química y degradación fotocatalítica, electrólisis, oxidación fotocatalítica, ozonación, filtración por membranas e intercambio iónico, biosorción, biodegradación bacteriana y fúngica en tratamientos aerobios y anaerobios entre otros (Gutiérrez & Rodríguez, 2007). A pesar de que algunos de los procesos físicos, biológicos y químicos producen efluentes de buena calidad, en la mayoría de las ocasiones generan un alto costo, y algunos pueden generar subproductos aun de mayor toxicidad, razón por la que se ha estudiado la adsorción de residuos agroindustriales y otras materias primas de menor costo y mayor eficiencia (Gutiérrez & Rodríguez, 2007).

En la Figura 5 se muestra un resumen de los métodos más comunes para la remoción de índigo carmín (Martínez-Huitile & Brillas, 2009).

Figura 5. Procesos usados para la remoción de colorantes



Fuente: Martínez-Huitle, C., & Brillas, E. (2009). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. 87.

En la Tabla 5 se presentan las ventajas y desventajas de algunos métodos que han sido empleados para el tratamiento de efluentes industriales coloreados.

Tabla 5. Ventajas y desventajas de los procesos de remoción de colorantes

Métodos	Ventajas	Desventajas
<i>Los tratamientos químicos</i>		
Proceso oxidativo	La simplicidad de aplicación	(H ₂ O ₂) el agente tiene que activar de alguna manera
Reacción de Fentón	Decoloración efectiva de tintes solubles e insolubles	Generación de lodo.
Ozonización	El ozono puede ser aplicado en su estado gaseoso y no aumentar el volumen de aguas residuales y lodos	Corta vida media (20 min)
Fotoquímico	No se producen lodos y se reducen malos olores en gran medida	La formación de diferentes sub-productos.
De hipoclorito de sodio (NaOCl)	Inicia y acelera la ruptura del enlace azo.	La liberación de aminas aromáticas
La destrucción electroquímica	No hay consumo de productos químicos, descompone en compuestos no peligrosos	Velocidades de flujo relativamente altas causan una disminución directa en la eliminación de colorante
<i>Tratamientos biológicos</i>		
La decoloración por hongos de putrefacción blanca	Podredumbre blanca hongos son capaces de degradar colorantes utilizando enzimas	Producción de enzimas también se ha demostrado ser poco fiables

Otras culturas microbianas (bacterianas mixtas)	Decolora en 24-30 h	Bajo condiciones aerobias tintes azoicos no se metaboliza fácilmente
Absorción por la vida / la biomasa microbiana muertos	Ciertos colorantes tienen una afinidad particular por la unión de las especies microbianas	No es efectivo para todos los tintes
Anaeróbico de textiles tinte sistemas de bioremediación	Permite tratar colorantes azo y otros tintes solubles en agua que se decolora	Rendimientos descomposición anaerobia de metano y sulfuro de hidrógeno
<i>Los tratamientos físicos</i>		
Adsorción por carbón activado	Buena eliminación de gran variedad de tintes	Muy caro
Membrana de filtración	Elimina todo tipo de colorante	La producción de lodo concentrado
El intercambio de iones	Regeneración: sin pérdida de adsorbente	No es efectivo para todos los tintes
Irradiación	La oxidación efectiva a escala de laboratorio	Requiere una gran cantidad de sólidos disueltos O ₂
La coagulación electrocinético	Económicamente viable	Alta producción de lodos
Anaeróbico de textiles tinte sistemas de bioremediación	Permite tratar colorantes azo y otros tintes solubles en agua que se decolora	Rendimientos descomposición anaerobia de metano y sulfuro de hidrógeno
<i>Los tratamientos físicos</i>		
Adsorción por carbón activado	Buena eliminación de gran variedad de tintes	Muy caro

Membrana de filtración	Elimina todo tipo de colorante	La producción de lodo concentrado
El intercambio de iones	Regeneración: sin pérdida de adsorbente	No es efectivo para todos los tintes
Irradiación	La oxidación efectiva a escala de laboratorio	Requiere una gran cantidad de sólidos disueltos O ₂
La coagulación electrocinético	Económicamente viable	Alta producción de lodos

Fuente: Salleh, M. A. (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: *Desalination*.

Entre los sistemas utilizados para el tratamiento de agua residual textil con índigo carmín, se encuentran tecnologías físico-químicas, químicas y biológicas; en la Tabla 6, se mencionan algunos resultados obtenidos en estos procesos.

Tabla 6. Estudios realizados para diferentes procesos para la remoción de índigo Carmín

Método	Remoción Color/Tiempo	Observaciones	Referencias
Fotoquímica (H ₂ O ₂ /UV/Fe en zeolita)- índigo carmín	57.14%, 120 min	Foto-reactor de 2 litros. La adsorción de moléculas de tinte en la zeolita sin H ₂ O ₂ /UV no genera decoloración	(Kasiri, Aleboyeh, & Aleboyeh, 2008)
Fotoquímica (UV/ TiO ₂ D)- índigo carmín	100%, 70 min	Electrodos Mn/TiO ₂ D-imp. Fueron evaluados también Mn/TiO ₂ SG, , TiO ₂ SG y TiO ₂ D	(Mohamed, Othman, & Mohamed, 2007)

Electroquímica- índigo carmín	90%, 120 min	NaCl 30 g/L, consumo de potencia eléctrica 1.84 kW h/m ³ . La celda fue evaluada con electrodos de grafito, haluros en solución (NaCl, KBr and KI) y un agente reductor (Na ₂ S ₂ O ₅).	(Sanromán, Pazos, Ricart, & Cameselle, 2003)
Micro filtración- índigo	94% Color, 14% DQO	Filtro de 0.22 µm, pH 12.5 +/- 0.5 Flux de 0.9x10 ³ L/m ² /h	(Nigmat, Levent, & Ulku, 2006)
Oxidación electroquímica	89.8% DQO	Unidad de color AMDI mediante oxidación electroquímica en un reactor de 1.3 m ³ , conducida a 8V DC y la densidad de corriente eléctrica fue mantenida en 124 A m ⁻²	(Chen, 2005)
Flotación	97% Color, 15-20 minutos	Realizado en una columna semibatch con dispersión de aire	(Lazaridis & Dafnopatidou, 2005)
Oxidación con H ₂ O ₂	98% Color	Catálisis heterogénea soportada en metales complejos Cu, Co, Ni además de sílica y alúmina y radiación UV fue usada	(Gemeay, Mansour, El-Sharkawy, & Zaki, 2003)
Oxidación con ozono	99% Color, 1 hora, 60% DQO	Se realizó a escala piloto y de laboratorio en un volumen a escala piloto de 0,076m ³ , con una generación de ozono de 50	(Giancula & Nicola, 2000)

		g O ₃ /h	
Electrocoagulación	98% color, 3 horas	Evaluaron una corriente desde 5.46 hasta 54.57 A/m ² y una densidad de corriente de 10.19 A/m ²	(Secula M. S., 2011)
Filtración por membranas	96% Color	Uso de membranas de nano filtración y ósmosis inversa	(Dvarionienė, Stasiškienė, & Knudsen, 2003)
Adsorción por biomasa bacteriana	95% color y 90% DQO	Pruebas realizadas en reactores continuos y FFB bioreactor de película fina	(Khelifi E. , 2010)
Remoción con Hongos	62,95% Color	Uso de Postreatus con tasa de remoción diaria de 7,8 mg/L	(Garzon, 2009)
Remoción con microorganismos	92% Color, 80h	Consorcio microbiano en un lecho fluidizado	(Quintero Rendón, 2011)

1.5.1. MÉTODOS BIOLÓGICOS

Existe una gran variedad de tratamientos biológicos, los cuales son métodos más económicos en comparación con los procesos químicos y físicos. Los métodos de biodegradación como la degradación microbiana, adsorción por microorganismos, decoloración con hongos y sistemas de biorremediación son aplicados para el tratamiento de efluentes industriales porque muchos microorganismos como las bacterias, levaduras, algas y hongos son capaces de acumular y degradar diferentes contaminantes (McMullan,

Meehan, & Conneely, 2001) (Yuzhu & Viraraghavan, 2001). Sin embargo, la aplicación de estos métodos no es tan factible debido a sus limitaciones técnicas. De acuerdo con Bhattacharyya y Sarma (2003), los tratamientos biológicos no son convenientes, ya que requieren de una gran cantidad de espacio y tienen menor flexibilidad en el diseño y operación. Además, los tratamientos biológicos no son capaces de eliminar el color por completo (Robinson, McMullan, & Marchant, 2001). Aunque muchas moléculas son degradadas muchas otras son recalcitrantes debido a su compleja estructura química y a su origen orgánico sintético (Majeti & Ravi, 2000). En particular, debido a su naturaleza xenobiotica, los colorantes no se degradan totalmente. Los procesos biológicos convencionales no son efectivos para el tratamiento de efluentes textiles porque muchos colorantes son tóxicos para los microorganismos. Debido al bajo potencial de biodegradación de colorantes, los tratamientos biológicos no son efectivos para las aguas residuales de la industria textil (Yuzhu & Viraraghavan, 2001).

1.5.2. MÉTODOS QUÍMICOS

Dentro de los métodos químicos más frecuentes se encuentran la coagulación, floculación, electroflotación, coagulación electrocinética, métodos convencionales de oxidación, métodos avanzados de oxidación, procesos electroquímicos, etc. Todas estas técnicas a menudo son costosas, y aunque los colorantes son removidos, existe la posibilidad de que un problema de contaminación secundario pueda surgir debido al uso excesivo de químicos.

Recientemente, han emergido nuevas técnicas como los procesos avanzados de oxidación (Robinson, McMullan, & Marchant, 2001), los cuales se basan en la generación de un poderoso oxidante como el radical hidroxilo, esta técnica se ha aplicado con éxito para la degradación de contaminantes. Aunque este método es eficiente para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes, son técnicas muy costosas y por lo tanto poco atractivas. El alto consumo de energía eléctrica y el consumo de reactivos químicos son los problemas más comunes para el empleo de esta técnica (Robinson, McMullan, & Marchant, 2001).

1.5.3. MÉTODOS FÍSICOS

Existen diferentes métodos físicos que se emplean para la remoción de contaminantes como los procesos de filtración de membrana (nano-filtración, ósmosis inversa entre otros) y las técnicas de adsorción. Los principales inconvenientes de los procesos de membrana son la vida limitada debido a la contaminación de las membranas y los altos costos de reemplazo de membranas que se necesitan incluir en el análisis de viabilidad económica (Robinson, McMullan, & Marchant, 2001). De acuerdo con la literatura (Garg, Amita, Kumar, & Gupta, 2004) (Dogan & Alkan, 2003), los procesos de adsorción son uno de los mejores métodos para la remoción de contaminantes en las aguas residuales, debido a su adecuado diseño los procesos de adsorción producen una alta calidad de agua después del tratamiento. Este proceso ofrece una alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas, especialmente si el material adsorbente es barato y no necesita un tratamiento especial después de su aplicación.

La adsorción es un proceso de separación bien conocido y es un método eficaz para la descontaminación del agua (Dabrowski, 2001). Aunque el carbón activado como adsorbente universal es eficiente, sus costos de operación son elevados. Actualmente, muchos estudios se han enfocado en adsorbentes alternativos, dentro de los cuales se encuentran las arcillas, tales como la bentonita (Tahir & Rauf, 2006), la montmorillonita (Wang & Wang, 2008), sepiolita (Santos & Boaventura, 2008), Zeolita (Wang & Wang, 2008) y residuos agroindustriales entre los que se encuentran chitosan (Prado, Torres, Faria, & Dias, 2004), ceniza de soya libre de aceite (Mittal, Batch and bulk removal of hazardous dye, indigo carmine, 2006), madera, mazorca de maíz, ceniza de cascarilla de arroz (Lakshmi, Srivastava, Mall, & Lataye, 2008) entre otros que se utilizan como adsorbentes que efectivamente pueden tratar aguas residuales, de manera económica por sus bajos costos de producción.

1.6. ADSORCIÓN

La adsorción es el método para la separación de mezclas a escala de laboratorio e industrial que es un fenómeno de superficie que se puede definir como el aumento de la concentración de un componente particular en la interfase entre dos fases. La adsorción de colorantes depende de las propiedades del colorante y la química de la superficie del adsorbente. (Secula M. S., 2011)

Basándose en el grado de atracción entre el adsorbente y el adsorbato, el proceso de adsorción se puede clasificar en dos tipos:

-Adsorción física ó fisisorción

- Adsorción química ó quimisorción

La adsorción física suele ser resultado de fuerzas de Van der Waals, con lo que por naturaleza al ser la unión bastante débil la adsorción física puede ser reversible ya que la unión puede romperse por cambios en parámetros como la temperatura, presión o concentración. La adsorción física puede ser de dos tipos: adsorción mono capa y adsorción multicapa. Por otro lado, la adsorción química es el resultado de la interacción química entre una molécula de adsorbato y la superficie del adsorbente (Satterfield, 1991), esto hace que este tipo de adsorción sea irreversible. Este último tipo de adsorción es de gran interés en catálisis, pero raramente se usa para separaciones (Satterfield, 1991).

Los procesos de adsorción en fase gas han sido ampliamente estudiados y descritos en la bibliografía. Sin embargo, el grado de conocimiento sobre la adsorción líquido-sólido es mucho menor. En este tipo de adsorción no sólo se producen interacciones adsorbato-adsorbente, sino que también se dan interacciones adsorbato-adsorbato y adsorbente-disolvente. Este conjunto de interacciones determinará la afinidad de un determinado compuesto por un adsorbente en un determinado disolvente: la adsorción se ve

favorecida cuando disminuye la afinidad del adsorbato por el disolvente y aumenta la afinidad por el adsorbente. (Mestanza Mateos, 2012)

Los adsorbentes industriales son sólidos porosos de elevada superficie específica y actividad química a los que se exige, además, resistencia física a la compresión, a la deformación, a los cambios de temperatura, resistencia química frente a los adsórbatos y a los agentes regenerantes en las condiciones de operación, etc (Mestanza Mateos, 2012).

La mayoría de los adsorbentes industriales poseen una estructura muy compleja que consiste en diferentes formas y tamaños de poro. De acuerdo con la IUPAC (Sing, y otros, 1985) la porosidad se clasifica en tres grupos: la microporos que constan de un diámetro menor a 2 nm; los mesoporos constan de un diámetro entre 2 y 50 nm; y los macroporos con un diámetro mayor a 50 nm (Sing, y otros, 1985).

Existen varios tipos de adsorbentes que tienen orígenes químicos, biológicos o naturales los cuales han mostrado ser efectivos para remover los contaminantes de las aguas residuales. Los procesos de adsorción tienen muchas ventajas como:

- Bajo costo del adsorbente.
- Fácil disponibilidad del adsorbente.
- Bajos costos de operación.
- Facilidad de operación en comparación con otros procesos.
- Re-uso del adsorbente después de ser regenerado.
- Habilidad para remover contaminantes complejos que generalmente nos son posibles con otros métodos.
- No ocasiona daño al ambiente.

Debido a su fácil operación, el proceso de adsorción se ha usado ampliamente para el tratamiento de aguas residuales (Garg, Amita, Kumar, & Gupta, 2004).

En general, la eficiencia de adsorción varía con la agitación, concentración de colorante, temperatura, interacción colorante-adsorbente, área superficial del adsorbente, pH, tiempo de contacto y tamaño de partícula. Se ha comprobado que el proceso de adsorción está controlado por la transferencia de materia en el interior de los poros del adsorbente. (Beltran & Gonzalez, 1991) Particularmente, el proceso de decoloración es el resultado de dos mecanismos: adsorción e intercambio iónico (Wallace, 2001)

Los procesos de adsorción proveen una alternativa atractiva, especialmente si el adsorbente es de bajo costo y se encuentra fácilmente disponible. Estos procesos se están convirtiendo en una tecnología atractiva y prometedora por su simplicidad, facilidad de operación y manipulación, operación libre de lodos, capacidad de regeneración y eficiencia en la remoción de contaminantes muy estables por métodos convencionales, además se obtiene una alta calidad del producto y es un proceso económicamente factible. (Lakshmi, Srivastava, Mall, & Lataye, 2008)

1.7. PELLETS ABRASIVOS COMO ADSORBENTE

La cascarilla de arroz es un residuo agroindustrial, obtenido de los molinos de arroz luego de la separación. Este residuo es usado en: galpones, cultivos de flores, secado de granos en hornos y quema incontrolada a cielo abierto. Cuando es utilizada como combustible en las calderas de la industria azucarera, papelera, etc. se produce vapor. (Lakshmi, Srivastava, Mall, & Lataye, 2008)

En Colombia por cada tonelada de arroz molido, se producen cerca de 220 Kg (22%) de cascarilla de arroz (Valverde, Sarria, & Monteagudo, 2007), cuando dicha cascarilla es empleada como combustible en las calderas, se generan alrededor de 55 Kg (25%) de ceniza (CCA) (Valverde, Sarria, & Monteagudo, 2007). La combustión de la cascarilla de arroz provoca la formación de ceniza con un contenido de sílice mayor del 90%, su color puede variar de gris a negro dependiendo de la cantidad de carbono inorgánico y carbono orgánico sin reaccionar. (Lakshmi, Srivastava, Mall, & Lataye, 2008)

En general en las arroceras la ceniza proveniente de la cascarilla de arroz es colectada en un equipo adjunto a la corriente de salida de la chimenea de los quemadores. La ceniza está disponible y al menos libre de costo, posee buena capacidad de adsorción y en algunas investigaciones ha sido empleada para la remoción de varios colorantes, metales pesados y otros compuestos como hidrocarburos clorinados, ácido palmítico, entre otros. (Lakshmi, Srivastava, Mall, & Lataye, 2008)

Mbui y colaboradores estudiaron la adsorción de compuestos fenólicos tales como fenol, resorcinol y clorofenol sobre CCA. Se encontró que la CCA exhibe una capacidad de adsorción aceptable para los compuestos fenólicos estudiados y que el proceso se ajusta a los modelos isotérmicos planteados por Langmuir y Freundlich. Las capacidades de adsorción de la CCA para fenol, resorcinol y clorofenol fueron 1.53×10^{-4} , 8.07×10^{-5} y 1.63×10^{-6} mol/g, respectivamente. Se alcanzó un porcentaje de adsorción del 100% para los compuestos fenólicos, este porcentaje dependía de la dosis de adsorbente empleada. Mahvi, Maleki y Eslami reportaron resultados similares, adicionalmente determinaron que el proceso de adsorción de fenol sobre CCA se ve influenciado positivamente por un incremento en el pH de la solución (MBUI, 2002) (Srivastava, Mall, & Mishra, 2009)

Mane y otros estudiaron la adsorción de Verde Brillante (VB) sobre CCA encontrándose que las condiciones óptimas para la remoción de VB son $\text{pH}_0 = 3$, dosis de adsorbente = 6 g/L, tiempo de contacto = 5 h, las cuales se cumplen para un rango de concentraciones de VB entre 50 y 300 mg/L. Los mayores porcentajes de adsorción se encontraron empleando bajas concentraciones de adsorbato. Determinaron que las isotermas de Langmuir y Redlich-Petersen son las que mejor se ajustan para la adsorción de VB en CCA. De manera similar a la adsorción de índigo carmín sobre CCA reportada por Lakshmi y colaboradores, la adsorción de VB se ve influenciada favorablemente por un incremento en la temperatura de operación. (Lakshmi, Srivastava, Mall, & Lataye, 2008), (Venkat, Deo Mall, & Chandra Srivastava, 2007)

Lakshmi y colaboradores, estudiaron las características de adsorción del Índigo Carmín de soluciones acuosas en ceniza de cascarilla de arroz (CCA). De acuerdo a los resultados encontrados por Lakshmi, el equilibrio de adsorción se ajusta a los modelos propuestos por Freundlich y Redlich-Peterson. Adicionalmente, encontraron que la

adsorción de índigo carmín se ve influenciada favorablemente por un incremento en la temperatura de operación, además estos investigadores llegaron a la conclusión de que a pH mayores a 4 obtuvieron una remoción del 98%, también encontraron que la utilización de una mayor dosis de adsorbente ayuda a generar mayores sitios activos y generando adsorciones mucho mejores que a bajas concentraciones. (Lakshmi, Srivastava, Mall, & Lataye, 2008)

Para el proceso de Stone washing, la CCA fue evaluada en el proyecto de Colciencias denominado “Desarrollo de pellets abrasivos a partir de ceniza producto de la transformación fisicoquímica de cascarilla de arroz en reactor de lecho fluidizado“, desarrollado por la Universidad Pontificia Bolivariana a través del Grupo de Investigaciones Ambientales. El objetivo de este proyecto fue emplear pellets de CCA en el desgaste de piezas en la industria textil. Durante los ensayos de desgaste en textiles realizados a escala piloto Pineda, T y otros (2006) observaron que el agua residual del proceso empleando las piezas abrasivas tuvo un color azul menos intenso que el agua resultante del proceso con piedra pómez, material empleado comúnmente, lo que podría ser evidencia de una ventaja adicional de las piezas de CCA al adsorber parte del colorante índigo resultante del proceso de desgaste de textiles. (Pineda et al, 2006) (Martínez Ángel, Pineda Vásquez, López Zapata, & Betancur Vélez, 2010) (Martínez Ángel, Ramírez Quintero, & Betancur Velez, 2013)

El análisis elemental puntual realizado por Pineda, T y otros (2006) para los pellets abrasivos, mostró 53.55% O, 41.98% Si, 3.60% Na, 0.61% K y 0.26% Mg. El pH se sitúa alrededor de 11.75 ± 0.3 , la solubilidad en agua es del orden de $1.16 \times 10^{-4} \text{g/m}$. El diámetro promedio aproximado de los pellets es 2.65 cm, la densidad se encuentra en un rango entre 0.5 y 0.6 g/cm^3 y el porcentaje de absorción de agua entre 120% y 130%. (Pineda et al, 2006)

En la Tabla 7, se presenta la composición química del pellet abrasivo de la ceniza de cascarilla de arroz, empleado en las pruebas de lavado industrial.

Tabla 7. Caracterización del pellet abrasivo

Elemento	%W
SiO ₂	86.1
K ₂ O	1.2
P ₂ O ₅	0.5
MgO	0.1
CaO	0.3
Al ₂ O ₃	0.5
MnO	0.2
Fe ₂ O ₃	0.1
Na ₂ O	9.7
SO ₃	0.3
Cl	0.1
Perdidas por ignición	1
Total	100

Fuente: Pineda et al. (2009) Assessment of the rice husk lean-combustion in a bubbling fluidized bed for the production of amorphous silica-rich ash.

Las pruebas realizadas para el proceso de desgaste del Denim se realizaron en la empresa Laundry-Suprema S.A, siendo comparado el desempeño en el desgaste tradicional con piedra pómez y los pellets abrasivos, encontrándose que el desgaste otorgado por las piezas abrasivas de la cascarilla de arroz era uniforme, la abrasividad y el rendimiento de ambos materiales fue similar. (Pineda et al, 2006)

1.8. CINÉTICA DE ADSORCIÓN

El estudio de la cinética de adsorción en las aguas residuales es importante porque permite entender mejor la ruta y el mecanismo de la reacción. Además, es importante para predecir el tiempo en que el adsorbato será removido de la solución acuosa y así poder diseñar una planta de tratamiento adecuada. Cualquier proceso de adsorción es controlado por las siguientes etapas (Noll, Gounaris, & Hou, 1992) :

Transporte externo: El transporte de masa por difusión de las moléculas del adsorbato desde la fase fluida a la superficie del sólido (Fogler , 2008).

Transporte interno: El transporte del adsorbato en el interior de la partícula por migración de las moléculas de la superficie externa del adsorbente hacia la superficie dentro de los poros y/o por difusión de las moléculas del adsorbato a través de los poros de la partícula (Fogler , 2008).

Proceso de adsorción: Las moléculas en los poros son adsorbidas de la solución a la fase sólida. Esta etapa es relativamente rápida, comparada con los dos primeros pasos; por lo tanto, se asume el equilibrio local entre las dos fases (Fogler , 2008).

En el modelado cinético estos tres pasos se encuentran agrupados, la aplicación del modelo cinético solo depende de la concentración inicial y final de la solución a diferentes intervalos de tiempo. Actualmente, existen ciertos modelos matemáticos empíricos que se utilizan en la obtención de parámetros cinéticos que pueden ser útiles en cálculos posteriores (Fogler , 2008).

1.8.1. MODELO CINÉTICO DE PRIMER ORDEN

Lagergren (1898) propuso esta ecuación de cinética de velocidad para la adsorción en sistemas líquido-sólido, la cual se deriva a partir de la capacidad de adsorción del sólido. Es una de las ecuaciones de velocidad más usadas para la adsorción de un soluto en una solución acuosa (Lagergren, 1898).

Es así como, los datos experimentales de un proceso de adsorción pueden ajustarse al modelo cinético propuesto por Lagergren (1898), conocido como cinética de pseudo-primer orden y que, en su forma lineal, se representa por la siguiente ecuación (Lagergren, 1898):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

donde q_e es la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio por unidad de masa del adsorbente (mg g^{-1}), q es la cantidad de soluto adsorbido a un tiempo, k_1 es la constante de velocidad de pseudo primer orden (h^{-1}), y t es el tiempo de contacto (h). Cuando $q = 0$ a $t = 0$ se integra (1) (Lagergren, 1898):

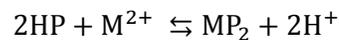
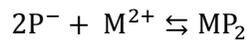
$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (2)$$

La constante de velocidad k_1 puede ser calculada a partir de la gráfica $\log(q_e - q)$ contra t para diferentes parámetros de adsorción como el pH, temperatura, concentración del adsorbato, dosis del adsorbente, tamaño de partícula y velocidad de agitación o se puede realizar una regresión no lineal siendo la función objetivo la minimización de error cuadrado con la siguiente ecuación:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

1.8.2. MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-SEGUNDO ORDEN

Ho y McKay (1999) utilizaron un modelo basado en una ecuación de pseudo-segundo orden para describir la cinética de remoción de metales pesados en un adsorbente en particular. Para derivar la ecuación de este modelo se tomaron en cuenta las siguientes reacciones (Y.S Ho & G. McKay, 1999):



Donde, M es un ión metálico, P y HP son sitios polares en el adsorbente; de donde se obtiene el modelo matemático (representado por la Ecuación Pseudo segundo orden) y se asume que la capacidad de adsorción es proporcional al número de sitios activos ocupados en el adsorbente; es decir, este modelo se basa en la capacidad de adsorción al equilibrio. Este modelo está representado por (Y.S Ho & G. McKay, 1999):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_s(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

donde K_s es la constante de pseudo-segundo orden en g/mg min, q_e es la capacidad de adsorción en equilibrio en mg/g integrando (5) e indicando que $q_t=0$ cuando $t=0$ se obtiene la siguiente ecuación (Y.S Ho & G. McKay, 1999):

$$q_t = \left(\frac{tk_s q_e^2}{1 + tk_s q_e} \right) \quad (5)$$

q_e se obtiene al realizar una regresión no-lineal donde las variables a optimizar son k_s y q_e , además se puede reorganizar la ecuación para realizar una regresión lineal, para esto se obtiene la siguiente ecuación (Y.S Ho & G. McKay, 1999):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_s q_e} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

La velocidad de adsorción inicial h ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$) a $t = 0$ se define como:

$$h = k_s q_e^2 \quad (7)$$

la gráfica t/q contra t a diferentes parámetros de adsorción dará una relación lineal la cual permitirá el cálculo de q_e , k y h . (Y.S Ho & G. McKay, 1999)

1.8.3. MODELO CINÉTICO DE WEBER Y MORRIS

El modelo cinético de difusión intraparticular diseñado por Weber y Morris (1963) es, como su nombre indica, un modelo cinético basado en la difusión del adsorbato hasta penetrar en el adsorbente.

La ecuación weber y Morris es la que rige el proceso (Morris & Weber Jr., 1963)

$$q_t = k_i t^{0.5} + I \quad (8)$$

Según Weber y Morris, si la difusión intraparticular es el paso limitante de velocidad del proceso, la representación gráfica del adsorbato retenido frente a la raíz cuadrada del tiempo de contacto ($t^{0.5}$) debería dar una línea recta, que pasará por el origen de coordenadas cuando la difusión intraparticular sea el único paso limitante de velocidad del proceso en la eliminación del adsorbato (Morris & Weber Jr., 1963) (Venkat, Indra , & Vimal Chandra, 2006).

Los valores de I dan una idea acerca del espesor de la capa límite (Kannan & Sundaram, 2001), la desviación de líneas rectas desde el origen puede ser debido a la diferencia entre la tasa de transferencia de masa en las fase inicial y final de adsorción, además la derivación de líneas rectas desde el origen indica que la difusión en los poros no es la única etapa que controla la velocidad de adsorción. (Poots & McKay, 1978)

Se pueden obtener dos regiones, la primera región lineal es atribuida a la difusión en la superficie o seno del fluido y la segunda región lineal a la difusión en la intrapartícula, (Allen, McKay, & Khader, 1989) la divergencia en el valor de pendiente de 0,5 indica la presencia del proceso de difusión en la intrapartícula como uno de los pasos limitantes de la velocidad, sin embargo muchos otros procesos controlan la velocidad de adsorción, todos ellos pueden estar operando simultáneamente (Kannan & Sundaram, 2001).

1.8.4. MODELO CINÉTICO BANGHAM

La ecuación de Bangham se representa de la siguiente manera:

$$\log\left(\frac{C_o}{C_o - q_t m}\right) = \log\left(\frac{k_o m}{2.303V}\right) + \alpha \log(t) \quad (9)$$

Donde V es el volumen de la solución (mL), C_o la concentración inicial (mg/L), m es la masa de adsorbente por litro de solución (g/L), q_t es la masa de adsorbato retenida en un

tiempo t (mg/g) y α (<1) y K_0 son constantes. Si el doble logaritmo puede modelar los datos experimentales significa que la difusión del adsorbato en los poros del adsorbente es la fase que controla la velocidad de adsorción (Tuetem & Apak, 1997).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. MATERIALES

2.1.1. ADSORBENTE

Para el desarrollo de la parte experimental, se usaron Pellets abrasivos producto de la combustión de cascarilla de arroz (CA) en un reactor de lecho fluidizado, el conformado de las piezas abrasivas o pellets abrasivos se realizó siguiendo la metodología descrita en Pineda, T y otros (2006). Se preparó una mezcla de ceniza de cascarilla de arroz (CCA) y una solución de silicato de sodio para consolidar los pellets. La CCA se obtuvo mediante un tratamiento termoquímico de la CA en un reactor de lecho fluidizado, diseñado por investigadores del Grupo de Investigaciones Ambientales de la Universidad Pontificia Bolivariana (Martinez Angel, Ramirez Quintero , & Betancur Velez , 2013). Antes del conformado manual de las piezas, la masa final se separa por medio de una malla 60 a fin de evitar puntos con mayor concentración de silicato en la pieza.

Posteriormente, fueron sometidas a cocción superior a los 700 °C, temperatura a la cual comienza la vitrificación del silicato (Pineda et al, 2006). El horno usado consta de resistencias eléctricas, modelo D8 serie 1546 marca Terrígeno con temperatura máxima de 1200°C.

2.1.2. ADSORBATO

Se utilizó como adsorbato el colorante índigo carmín (IC) C.I.: 73015, fórmula molecular: $C_{16}H_8N_2O_8S_2Na_2$, MW: 466.35, colorante aniónico, (Khelifi, Gannoun, Bouallagui, Touhami, & Hamdi, 2007) la fórmula molecular se muestra en la Figura 2. Para la preparación de cada una de las soluciones se parte de una solución madre de 500 mg/L, esta solución fue colocada en agitación durante 24 h como mínimo a 200 rpm en un shaker rotatorio marca Heidolph, modelo Unimax 1010 para aumentar el grado de solubilización del índigo en el agua, luego se hace pasar la solución madre por un filtro de un tamaño de poro 0.17 - 150 para eliminar partículas sólidas que se puedan sedimentar durante el proceso de adsorción para luego realizar diluciones sucesivas hasta alcanzar la concentración deseada.

2.2. TÉCNICAS DE ANÁLISIS

2.2.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN UV-VIS

La Espectroscopia UV-Visible se ha aplicado para el esclarecimiento de estructuras de compuestos orgánicos desde los años 40 del siglo XX. La presencia de bandas intensas en el espectro UV o visible es una indicación clara de la presencia de algún compuesto químico. La determinación de espectros UV-VIS resulta sencilla mediante la utilización de espectrofotómetros. Actualmente, existen equipos que permiten la digitalización de la información de manera sencilla (Che Galicia, 2011).

La Espectroscopia UV-VIS es un método que se aplica en la determinación cuantitativa de sustancias. Por su sensibilidad, bajo costo de los espectrofotómetros, la selectividad, rapidez, sencillez, exactitud y precisión, los métodos analíticos basados en la utilización de la ley de Lambert-Beer son de gran aplicación en los laboratorios de control de

procesos industriales y de análisis clínico. La determinación de la concentración de numerosos productos en solución mediante la espectroscopia UV-Vis solo está limitada por la necesaria adsorción en esta región de la especie a determinar. Además, esta técnica ha mostrado ser altamente reproducible y repetitiva (Che Galicia, 2011). La lectura de los estándares y de las concentraciones de color fueron realizadas en un equipo de espectrofotometría UV/VIS Termo, modelo génesis 6.

2.2.2. SELECCIÓN DE LONGITUD DE ONDA DE MAYOR ABSORCIÓN

Se realizó un barrido completo de longitudes de onda para identificar la máxima absorbancia del colorante IC. A su vez, se prepararon soluciones del colorante a diferentes concentraciones de 1 a 200 mgL⁻¹, fue necesario realizar concentraciones menores a 200 mgL⁻¹, dado que a mayores concentraciones superaba el máximo medible por el equipo.

2.2.3. ESTANDARIZACIÓN DEL ÍNDIGO CARMÍN

Una vez que se obtuvo la máxima absorbancia del colorante (705nm), se usó el UV-VIS para medir las diferentes concentraciones del colorante IC a esta longitud de onda, permitiendo obtener una ecuación de la línea recta para calcular la concentración presente en una muestra determinada.

Se construyó una curva de calibración del índigo carmín, se prepararon 20 estándares a partir de una solución madre con una concentración de 500 mg/L con agua desionizada y se realizaron diluciones no mayores de 1/10 para cada una de las concentraciones deseadas usando la siguiente ecuación:

$$V_o = C_f * \frac{100mL}{C_o} \quad (10)$$

Se pesaron 0.5 g del Colorante Índigo Carmín los cuales se llevaron a una estufa de laboratorio modelo M53 – 720 con temperatura máxima de 300°C, el secado se realizó a 105°C hasta alcanzar un peso constante, esta cantidad se dejó en agitación en un shaker a una velocidad constante de 200 rpm por 24 horas. En el apéndice 1 se puede observar el esquema de diluciones propuesto y la curva de calibración para el IC.

2.3. CARACTERIZACIÓN DEL ADSORBENTE

2.3.1. FTIR

La espectrometría infrarroja con transformada de Fourier se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y, posiblemente, el acoplamiento vibracional (Pekala, 1989)

Se realizó un espectro infrarrojo del adsorbente, adsorbato y del absorbente después del proceso de remoción de IC para este fin se usó un IR marca Nicolet, modelo 6700 con una resolución de 4cm⁻¹ y 128 barridos.

2.3.2. ÁREA BET

La porosimetría de adsorción de N_2 a 77 K permite calcular la superficie específica del sólido, así como el volumen y la distribución de tamaño de poro. Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K se desarrollan variando la presión relativa (P/P_0) del gas a una temperatura constante y registrando el volumen de gas adsorbido en la superficie del sólido.

Los datos que proporciona el equipo son la cantidad de N_2 adsorbida en función de la presión relativa. Por tanto, es necesario analizar dichos datos, para lo cual se dispone de diferentes ecuaciones y modelos.

El método BET (Brunaure & Emmet, 1938) permite calcular la superficie específica de un material asumiendo que la adsorción del N_2 en fase líquida se produce en forma de monocapa. Generalmente se aplica en un intervalo de presiones relativas que varía desde 0.05 hasta 0.35, aunque depende mucho del adsorbente (Martin Martinez , 1990). Los mismos autores de la ecuación reconocen que el modelo BET no se puede aplicar por debajo de $P/P_0 < 0.05$ debido a la existencia de heterogeneidades superficiales, ni por encima de 0.35, ya que aparecen los fenómenos de condensación capilar. La aplicación del modelo BET en un intervalo de presiones inadecuadas puede conducir a valores negativos de la ordenada en el origen (Martin Martinez , 1990).

El tamaño de los poros es clasificado acorde con la clasificación dada por la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) donde los microporos poseen un diámetro menor a 20 Å los mesoporos entre 20 Å-500 Å y los macroporos mayores a 500 Å (Srivastava, Swamy, Mall, Prasad, & Mishra, Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics, 2006).

El equipo empleado para la caracterización de los pellets abrasivos por adsorción de nitrógeno fue un Quantachrome modelo Nova 3200.

2.4. PRUEBAS DE ADSORCIÓN DE LOS PELLETS

2.4.1. Experimentos de adsorción en un sistema en discontinuo

Los experimentos de adsorción en discontinuo se realizaron en un Shaker rotatorio marca Heidolph, modelo Unimax 1010 con control de temperatura, las pruebas fueron realizadas a $298\pm 1K$ para evaluar el efecto de parámetros como (m) masa de adsorbente, (C_0) Concentración inicial y tiempo de contacto. Cada una de las corridas experimentales se realizó en beakers de 1L que contenían 300mL de solución de índigo carmín con una concentración y una dosis de adsorbente conocida además de estar recubiertas de papel aluminio para evitar la reducción del color con los rayos ultravioletas (Zollinger, 1991). Todos los ensayos se realizaron con una agitación de 150rpm, después de este proceso todas las muestras fueron centrifugadas a 4000 rpm por 10 minutos en una centrifuga modelo Boeco Germany U320 para remover las partículas de sólidos suspendidos generadas por los pellets en la solución, el líquido sobrenadante fue analizado para determinar la concentración residual de colorante en la muestras.

2.4.2. Prueba de reducción de color en una solución sin y con adsorbato

Para las pruebas sin el adsorbato se realizó un diseño de experimentos 2^3 con 5 puntos centrales donde el objetivo principal fue destacar las características adsorptivas de los pellets y descartar cualquier influencia de la temperatura (T), pH inicial (pH_0) y tiempo (t) en la posible degradación de la solución de índigo a 150 revoluciones por minuto. Es así, como se realizaron las pruebas usando 300mL de solución de índigo carmín y una dosis de 60 g/300mL de adsorbente dejando fijas la dosis del adsorbente, controlando el pH_0 y la T y t de contacto. La determinación del porcentaje de reducción y remoción de color se realizó utilizando la ecuación (Kumar & Porkodi, 2007):

$$\% \text{ reducción y remoción de color} = \left(\frac{C_i - C_o}{C_o} * 100 \right) \quad (11)$$

dónde: C_i =Concentración final o residual del colorante y C_o =Concentración inicial del colorante

En la Tabla 8 se puede observar la matriz generada a partir de la herramienta computacional STATISTICAL 5.1 para el diseño de experimentos propuesto anteriormente:

Tabla 8. Diseño de experimentos para la reducción de color con T, t y pH₀

T°C	Tiempo (min)	pH₀
37,5	60	5,75
50	30	3,5
37,5	60	5,75
25	30	3,5
25	90	8
25	90	3,5
50	30	8
37,5	60	5,75
25	30	8
50	90	3,5
37,5	60	5,75
37,5	60	5,75
50	90	8

2.4.3. Curva de dosis

Para determinar la dosis óptima de adsorbente, 300mL de solución de índigo carmín se pusieron en contacto diferentes cantidades de pellets (adsorbente) entre 3 g y 70 g, con una C_0 : 50 mg/L durante un periodo máximo de 13 horas manteniéndose fija la temperatura, a 150 revoluciones por minuto. Se llevaron a cabo triplicados de cada una de las pruebas para corroborar los datos obtenidos.

2.4.4. Cinética de adsorción

La cinética de adsorción fue determinada analizando la capacidad de adsorción de los pellets en una solución acuosa de colorante a diferentes intervalos de tiempo de contacto entre 5 minutos y 900 minutos, a dos concentraciones iniciales C_0 : 50 mg/L y 75 mg/L. Las pruebas en discontinuo se realizaron variando el tiempo de contacto (5, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 460, 900 minutos) y manteniendo las otras condiciones constantes. Se llevaron a cabo triplicados de todas las experiencias, donde se obtuvo una diferencia entre éstos, menor al 3%. Los resultados se informaron empleando los valores promedio. El pH se verificó al comienzo y al final de cada prueba con el fin de identificar cualquier cambio.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

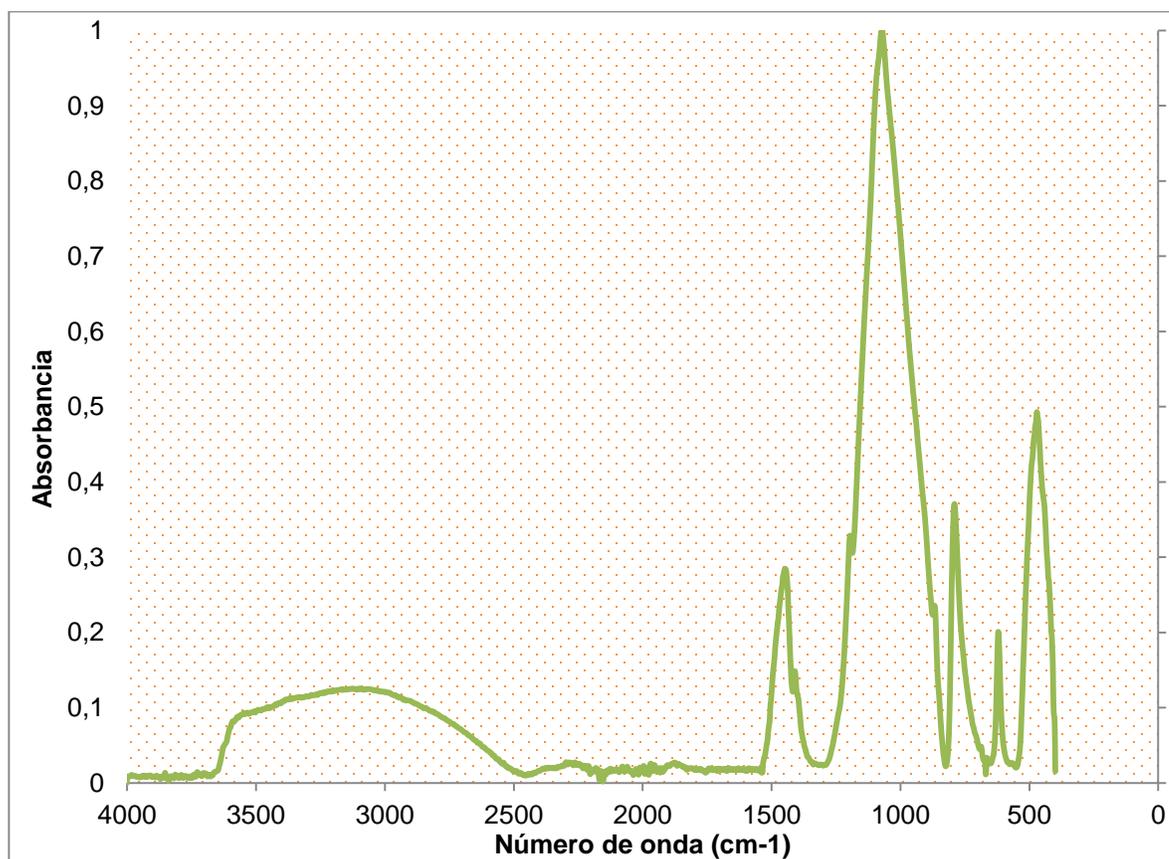
3.1. CARACTERÍSTICAS TEXTULARES Y QUÍMICAS DEL ADSORBENTE

3.1.1. Infrarrojo

Con el fin de determinar los grupos funcionales presentes en el pellet y en las muestras posterior al proceso de adsorción, se realizó la caracterización por medio de la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, en la

Figura 6 se muestra el espectro infrarrojo del blanco de los pellets abrasivos

Figura 6. FTIR para los pellets abrasivos



En la Tabla 9 se muestra un resumen de los principales grupos y picos característicos observados en el espectro infrarrojo en los pellets abrasivos, estos grupos concuerdan con lo presentado por Lakshmi en Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive. (Mestanza Mateos, 2012) (Lakshmi, Srivastava, Mall, & Lataye, 2008) (Srivastava, Mall, & Mishra, 2006) (Vieira, Almeida Neto, Carlos da Silva, & Nóbrega, 2012) (Sekhararao, Prasad, & Wasewar, 2011) (Guo & Rockstraw, 2007) (Dahlan & Kamaruddin, 2008) (Pineda et al, 2006).

Tabla 9. Grupos funcionales característicos para los pellets abrasivos

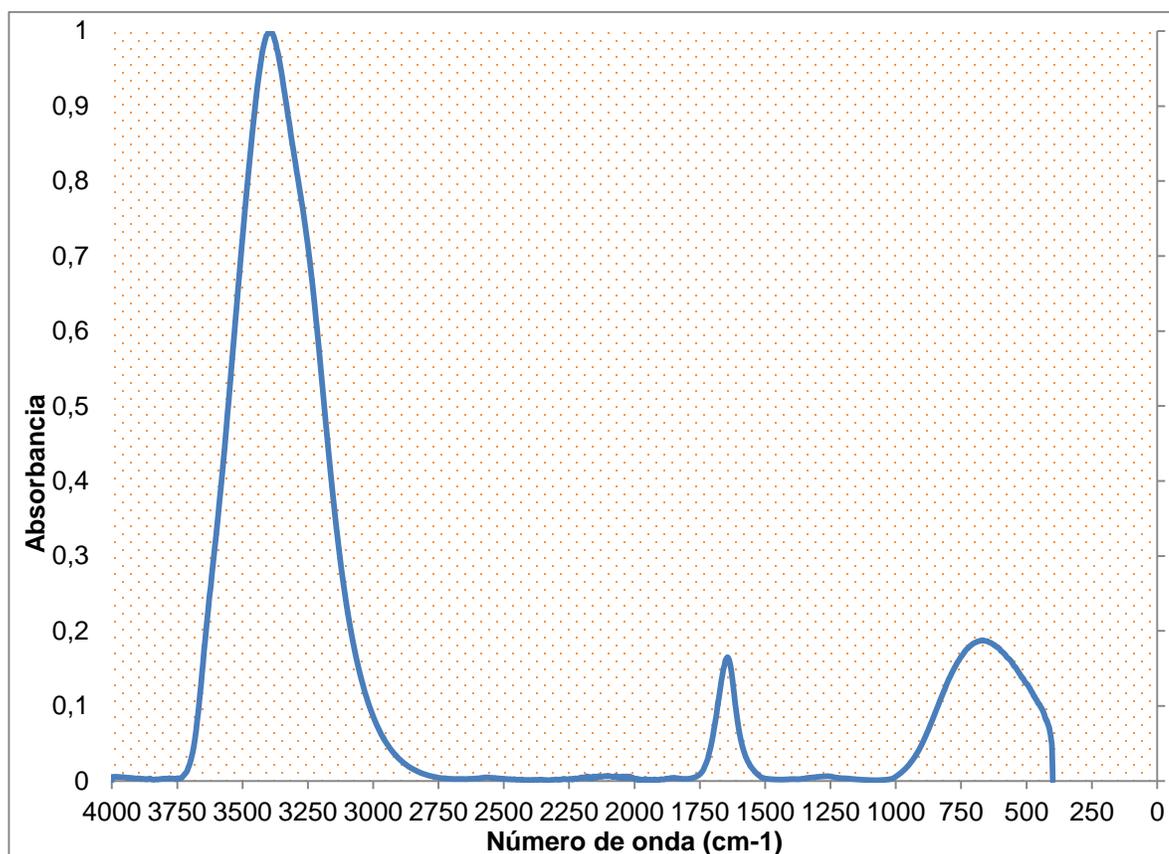
Número de onda (cm⁻¹)	Grupo Funcional	Observaciones
400 - 1400		Se encuentran las bandas características de las estructuras de los silicatos
470	Si-O-Si	Vibración en balanceo
620	Cristobalita-cristalina	Se forman a T mayores a 700°C
788	Si-O-Si	Estiramiento Simétrico
1070	Si-O-Si	Estiramiento Asimétrico
950 - 1250	Silicatos y sílice poliformica	
800 - 459	Si-H	Picos en esta zona sugiere su presencia
1400	Carbonato- carboxilo	

El pico generado a 620 cm⁻¹ corresponde a la cristobalita, de acuerdo a Pineda y otros, se genera a partir de la sílice presente en la cascarilla de arroz, la cual comienza a tornarse cristalina a partir de una temperatura de 700°C, alrededor de este valor se empiezan a presentar las primeras transformaciones a cristobalita cuando se desprende el material volátil y el carbono presente en la estructura de la CCA (Mestanza Mateos, 2012) (Lakshmi, Srivastava, Mall, & Lataye, 2008) (Srivastava, Mall, & Mishra, 2006) (Vieira, Almeida Neto, Carlos da Silva, & Nóbrega, 2012) (Sekhararao, Prasad, & Wasewar, 2011) (Guo & Rockstraw, 2007) (Dahlan & Kamaruddin, 2008).

En la

Figura 7 se puede observar el espectro realizado a la solución de índigo carmín.

Figura 7. Espectro Infrarrojo para una solución de índigo carmín

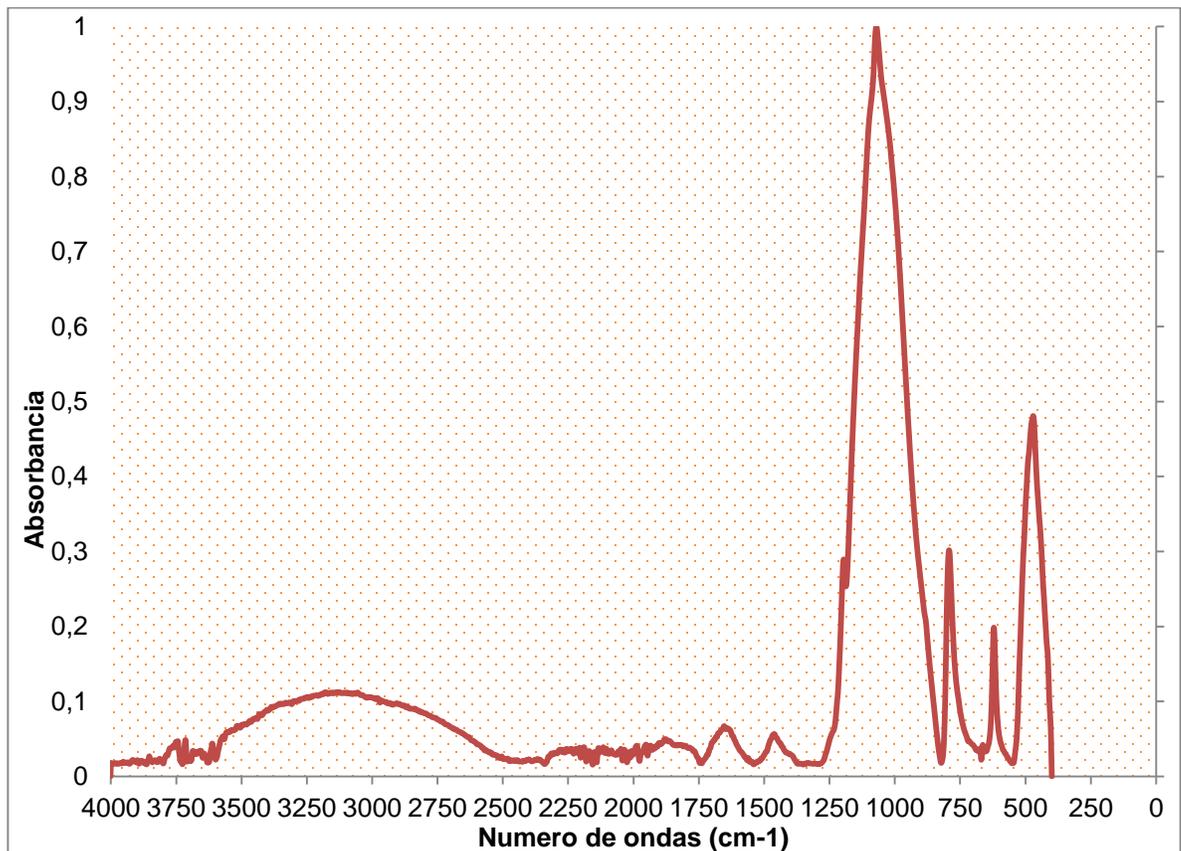


Como se puede apreciar son pocos los picos característicos de una solución de índigo esto debido a la concentración de 50 mg/L la cual es la concentración a la cual se realizaron la mayoría de pruebas de adsorción, pero se pueden observar algunas bandas características, se presenta un pico alrededor de 3400 cm^{-1} atribuido a la vibración producida por el -OH grupo hidroxilo y el estiramiento de -O-H causado por la presencia de agua, la banda localizada a 1640 cm^{-1} es atribuida posiblemente a la vibración -C=O , -C=C- característicos en la estructura del índigo carmín y es debido a las distorsiones vibracionales de los grupos -OH (Mestanza Mateos, 2012) (Lakshmi, Srivastava, Mall, & Lataye, 2008) (Srivastava, Mall, & Mishra, 2006) (Vieira, Almeida Neto, Carlos da Silva, &

Nóbrega, 2012) (Sekhararao, Prasad, & Wasewar, 2011) (Guo & Rockstraw, 2007) (Dahlan & Kamaruddin, 2008), otros autores como Srivastava, Vieira, Sekhararao, entre otros, reportan picos característicos para la ceniza de cascarilla de arroz en las mismas longitudes de ondas que se observan en los pellets que solo difieren en la cantidad de humedad de la muestra la cual se ve reflejada en un pico a 3600 cm^{-1} (Lakshmi, Srivastava, Mall, & Lataye, 2008) (Srivastava, Mall, & Mishra, 2006) (Vieira, Almeida Neto, Carlos da Silva, & Nóbrega, 2012) (Sekhararao, Prasad, & Wasewar, 2011) (Guo & Rockstraw, 2007) (Dahlan & Kamaruddin, 2008).

En la Figura 8 se muestra el espectro correspondiente a los pellets después del proceso de adsorción de índigo carmín realizado a una Co: 50mg/L, tiempo 5h, 150rpm, pHo: 11 y m 40g/300mL.

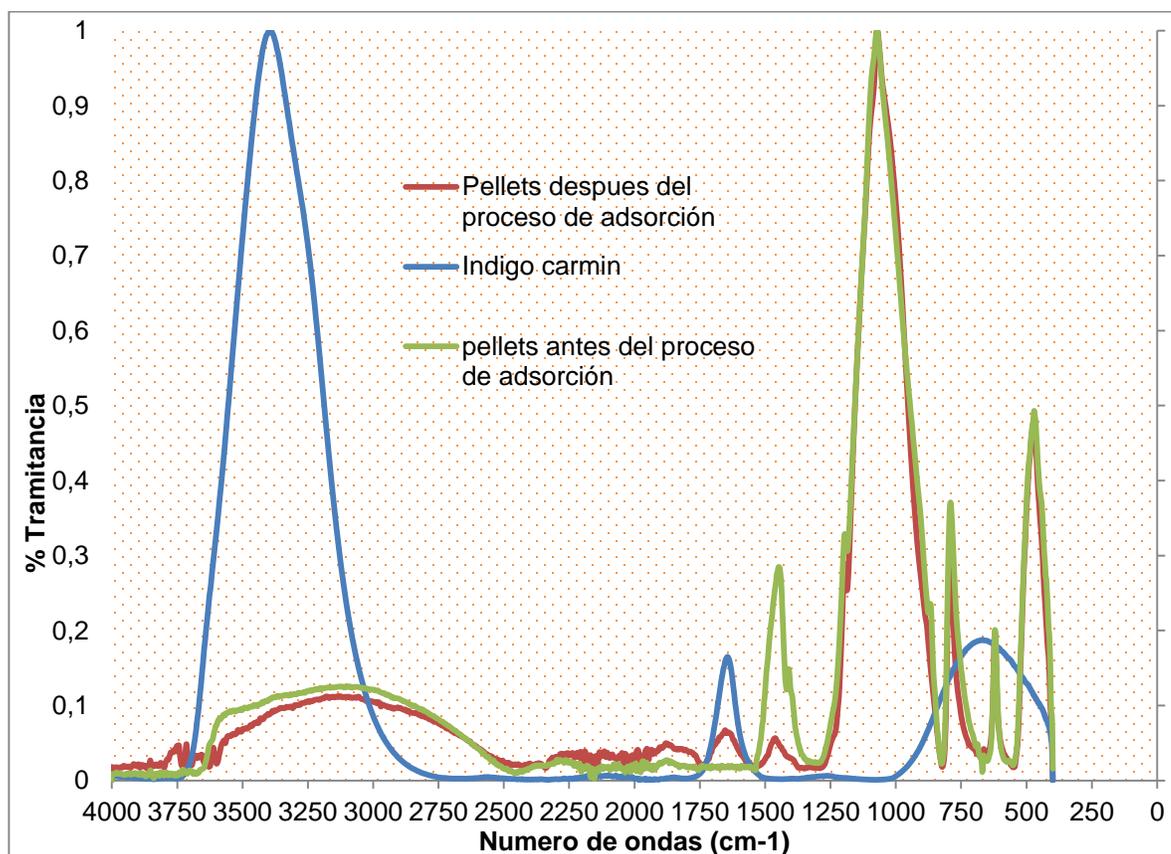
Figura 8. Espectro infrarrojo para el pellet después del proceso de adsorción



Para destacar se observan los picos característicos del Índigo carmín, especialmente a 1640 cm^{-1} para el enlace -C=O y -C=C- (Sekhararao, Prasad, & Wasewar, 2011) además de observarse las otras bandas características de los pellets descritos anteriormente, como los que se encuentran entre 400 y 1400 cm^{-1}

En la Figura 9 se presentan los espectros superpuestos, es así como se puede concluir que después del proceso de adsorción se observan los enlaces característicos tanto del índigo carmín como de los pellets abrasivos.

Figura 9. Resumen de espectros infrarrojos para el proceso de adsorción de índigo carmín



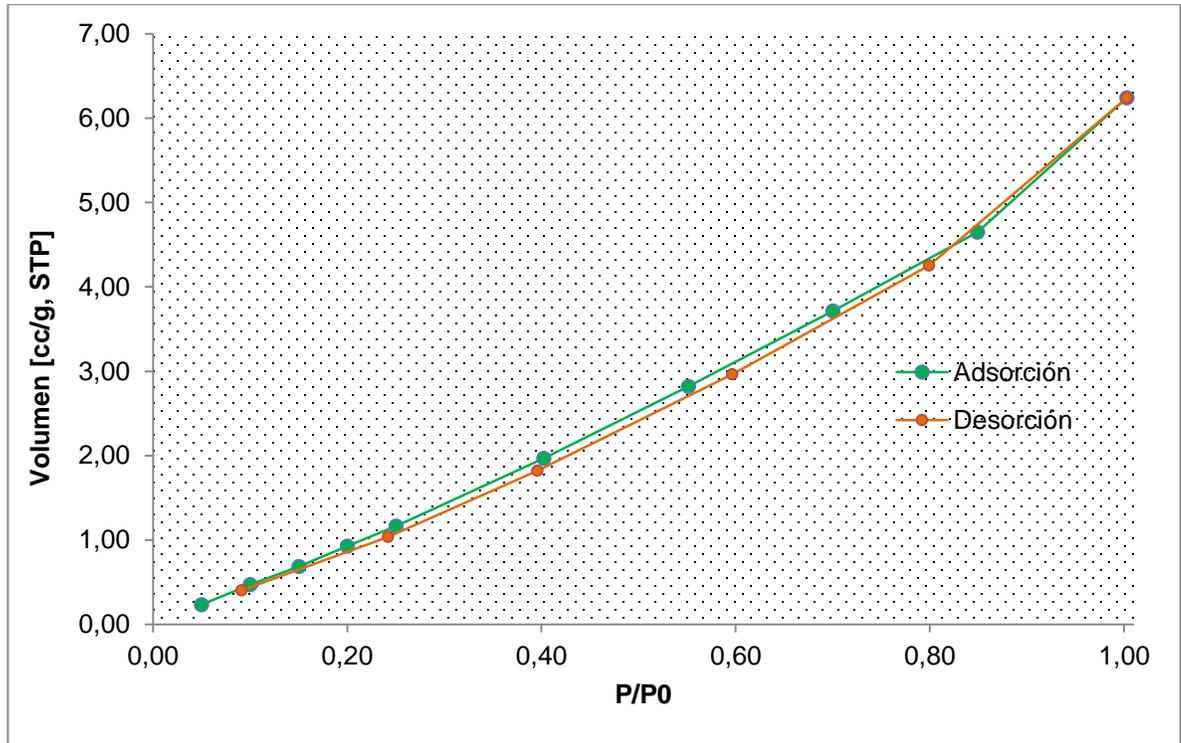
después de proceso de adsorción se da una suma de los espectros de pellets abrasivos más el espectro del índigo carmín, con esto se puede intuir una posible adsorción del índigo carmín sobre los pellets para su remoción y de las características que poseen los pellets para adsorber el índigo carmín.

3.1.2. ÁREA BET

El área superficial de la pellets abrasivos fue de $8.36 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Con base a la clasificación propuesta por Brunauer, Deming y Teller (BDDT), las formas de las isothermas para los pellets presentan un comportamiento tipo III, con poros con un diámetro de 3.7 y de 12 - 32 nm (ver Figura 10).

A partir de las curvas diferenciales de adsorción de nitrógeno (método BJH) se determinó una distribución polimodal del tamaño de poro en la sección de mesoporos (Apéndice B).

Figura 10. Curva para la fisisorción de nitrógeno a los pellets abrasivos



Esta isoterma de adsorción es característica de procesos de adsorción en sólidos en los que la interacción adsorbente-adsorbato es débil y la adsorción se da en multicapas, por lo que no se forma el codo de las isotermas tipo II ni se puede definir el punto B. El estudio de estos procesos es bastante difícil, debido a que no existe prácticamente una interacción superficial sólido-gas (Martin Martinez , 1990). Este tipo de histéresis ocurre generalmente en el grafito e hidróxidos de aluminio.

Los iones (por ejemplo, Na⁺,K⁺) situados en los canales estrechos de los pellets crean barreras que dificultan la difusión de las moléculas de nitrógeno (Jiménez, Marín, & Castilla, 2006). Los pellets al ser compactados y aglomerados para su producción disminuye en gran cantidad el área superficial disponible pasando de 100m² g⁻¹ para la ceniza de cascarilla de arroz (Pineda et al, 2006) a 8,36 m² g⁻¹ como área superficial para los pellets abrasivos.

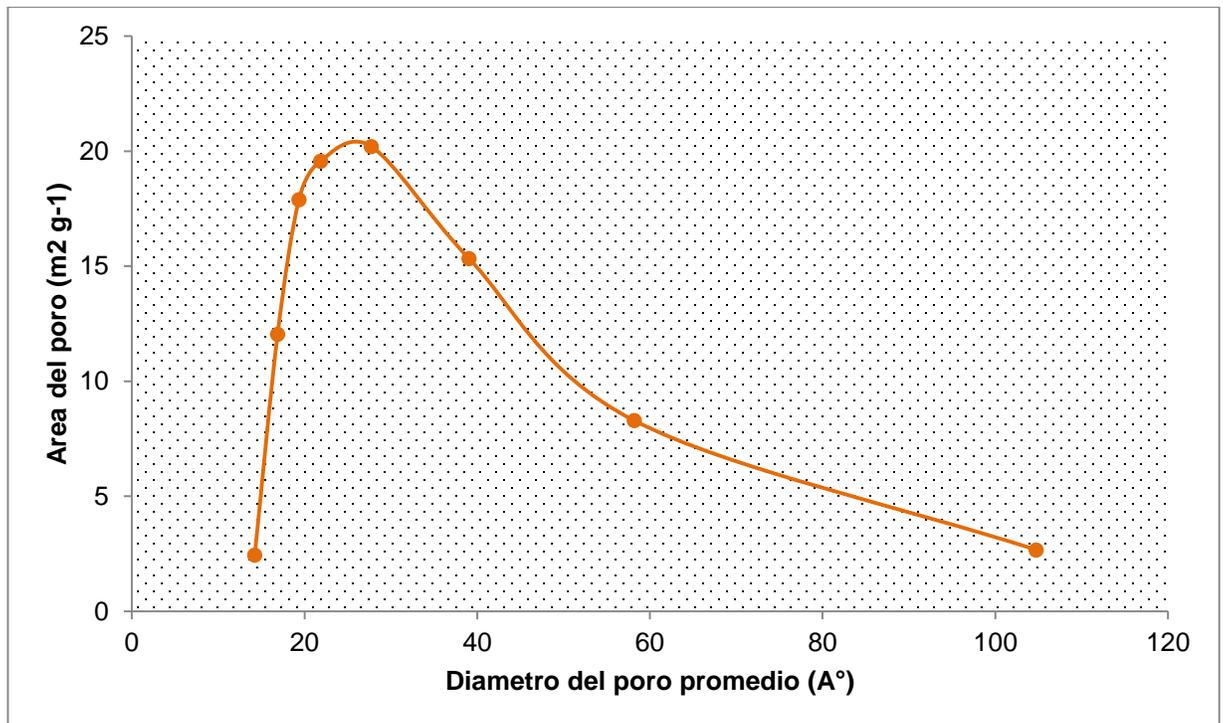
Varios autores (Lakshmi, Srivastava, Mall, & Lataye, 2008) (Srivastava, Mall, & Mishra, 2006) han encontrado para la ceniza de cascarilla de arroz un área superficial de $36 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ en promedio donde un total de 20% pertenecía a microporos, un 78% a mesoporos y cerca de un 2% macroporos, Della y otros en el 2002 mediante un proceso de combustión en un horno de resistencias eléctricas obtuvieron valores de área superficial en torno $54 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ mientras que para Pineda y otros en el 2006 obtuvieron valores próximos a $110 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ en un reactores de lecho fluidizado (Pineda et al, 2006). Para el caso de la presente investigación, el valor del área para los pellets abrasivos y su diámetro promedio de poro (ver Tabla 10) tienen una distribución de un 5% en microporos y un 95% de mesoporos.

Tabla 10. Propiedades para los pellets abrasivos

Propiedades	Valores
Área Superficial ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	8,36
Diámetro promedio de poro (nm)	37,74875
Volumen de poro (cc g^{-1})	0,02999143

En la Figura 11 se muestra la distribución de los poros en los pellets abrasivos:

Figura 11. Distribución de poros en pelles abrasivos



3.2. PRUEBAS DE ADSORCIÓN EN LOS PELLETS

3.2.1. Prueba de reducción de color en una solución sin y con adsorbato

La reducción de color se determinó mediante el procedimiento experimental que describe el apartado 1.4.2. En la Tabla 1 se muestra los resultados obtenidos para cada una de las corridas.

Tabla 11. Porcentaje de reducción de color en una solución de IC

T(°C)	Tiempo (min)	pH _o	% Reducción de color	% Reducción de color
37,5	60	5.75	-1%	95%
50	30	3.5	-1%	90%
37,5	60	5.75	0%	94%
25	30	3.5	0%	70%
25	90	8	-1%	95%
25	90	3.5	0%	80%
50	30	8	-1%	98%
37,5	60	5.75	1%	96%
25	30	8	0%	70%
50	90	3.5	0%	97%
37,5	60	5.75	0%	95%
37,5	60	5.75	0%	96%
50	90	8	-2%	98%

Debido a que el índigo puede ser degradado a causa de algunas variables como los rayos UV u otros agentes oxidantes (Kasiri, Aleboyeh, & Aleboyeh, 2008) (Lakshmi, Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive, 2008) (LabKem, 2013) se propuso comprobar si las variables que alimentarían el proceso de adsorción degradarían y reducirían el color de una solución de índigo interfiriendo en la lectura real de la

concentración final y desviando de manera considerable los datos obtenidos, además de poder destacar las propiedades adsorbentes por parte de los pellets abrasivos, para esto se propuso un diseño de experimentos que permitiera dilucidar la influencia en el Índigo carmín con la temperatura, pH y tiempo y de esta manera poder contrastar con el efecto que se produce al usar un adsorbente.

Es así, como se realizaron los ensayos experimentales teniendo en cuenta el efecto de pH_0 , t y T en una solución de IC con una C_0 : 50mg/L , m : 60g/300mL en un rango 3,5 a 8, entre 30 a 90 minutos y 25 a 50 °C respectivamente, con el fin de analizar la influencia de la degradación en una solución de índigo, el siguiente paso fue realizar el mismo proceso a las mismas condiciones pero usando los pellets para comparar los resultados tal y como se observa en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, en la cual se muestra que el IC conserva las propiedades y su concentración no cambia mientras que con los pellets se observa remoción de color en las pruebas realizadas a las mismas condiciones establecidas.

Para los casos donde se obtuvo un valor de remoción negativo se puede atribuir a que pequeñas partículas de índigo carmín que terminan su proceso de solubilización con el aumento de la temperatura lo que se traduce en un aumento en la concentración, ya que a mayor temperatura mayor es la cantidad de colorante que puede solubilizar, Labastidas y otros reportaron un proceso de solubilización de fármacos a diferentes temperaturas donde se observaba aumento de la concentración final de 2 % a un 7 % desde una temperatura de 25 °C a 40 °C (Labastidas & Martínez , 2006). Los resultados obtenidos al usar los pellets abrasivos destacan las características de adsorción que estos poseen para la remoción de índigo carmín, de esta manera se procedió a realizar el estudio de la dosis óptima necesaria para dicho proceso y las pruebas de la cinética de adsorción para este colorante.

3.3. EFECTO DE LA DOSIS DE ADSORBENTE

Para averiguar el efecto de la dosis del adsorbente para la adsorción del colorante IC en la solución acuosa, la experimentación se llevó a cabo con una concentración inicial de colorante IC de 50 mg L^{-1} , una temperatura de 25°C , un tiempo de contacto de 5 horas, un pH inicial de 11 y una velocidad de agitación de 150 rpm con diferentes dosis de adsorbente. La capacidad de adsorción aumentó conforme al aumento en la dosis del adsorbente como se muestra en Figura 12.

A medida que aumenta la dosis se observa un mayor porcentaje de adsorción, la remoción de IC aumenta hasta cierto límite, llegando al equilibrio a partir de la dosis de 40 g/300mL. Se alcanzaron remociones del 80% del IC a partir de una dosis de 40 g/300mL. El aumento en el porcentaje de adsorción a medida que se aumenta se podría atribuir a una mayor área superficial y a la disponibilidad de más sitios de adsorción (Venkat, Indra , & Vimal Chandra, 2006) (Karagozoglu, Tasdemir, Demirbas, & Kobya, The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: Kinetic and equilibrium studies, 2007) (Dogan & Alkan, 2003) (Tütem, Apak, & Ünal, 1998) (Lataye, Mishra, & Mall, 2009) (Sun, Qu, & Yu, 2008). A valores inferiores a 30g/300mL la superficie de los pellets se satura con IC generando una concentración residual grande; mientras que a valores superiores a 40 g/300mL la eliminación de IC se estabiliza al obtener un equilibrio entre la concentración de IC en la superficie con la concentración de IC en la solución (Venkat, Indra , & Vimal Chandra, 2006) en consecuencia la dosis óptima se encontró a 40 g/300mL. Lakshmi y colaboradores reportan una dosis de 10 g/L para la adsorción de índigo carmín sobre ceniza de cascarilla de arroz (RHA) a 50 mg/L , $T 30^\circ\text{C}$ $t=4 \text{ h}$, esta menor dosis fue posible por Lakshmi al no aglomerar la RHA lo que se traduce en una mayor área superficial disponible, mientras que en la presente experimentación las partículas de RHA fueron aglomeradas para obtener el efecto abrasivo que poseen los pellets para el desgaste de

jean. Sin embargo la capacidad de adsorción de índigo por unidad de masa de adsorbente decrece como se muestra Figura 13, esto es debido al hecho de que un aumento en la dosis de adsorbente a concentración y volumen constante conduce a la saturación de los sitios de adsorción hasta alcanzar el equilibrio disminuyendo la capacidad que tienen los pellets de adsorber índigo carmín por unidad de masa (Lataye, Mishra, & Mall, 2009) (Sun, Qu, & Yu, 2008) (Lataye, Mishra, & Mall, 2009) (Lataye, Mishra, & Mall, 2009) (Yu, Shukla, Dorris, & Shukla, 2003) (gulipalli, Prasad, & Wasewar, 2011).

Figura 12. Efecto de la dosis de adsorbente sobre la remoción de IC para la pieza abrasiva (Co: 50 mg/L, pHo: 6.89, t: 5 h, T: 298.15 K)

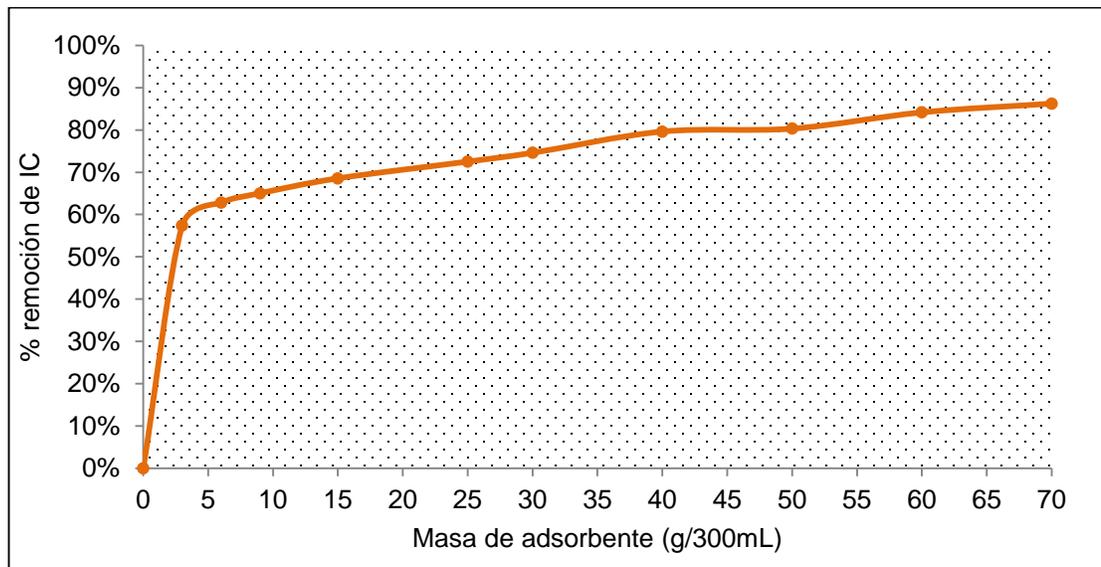
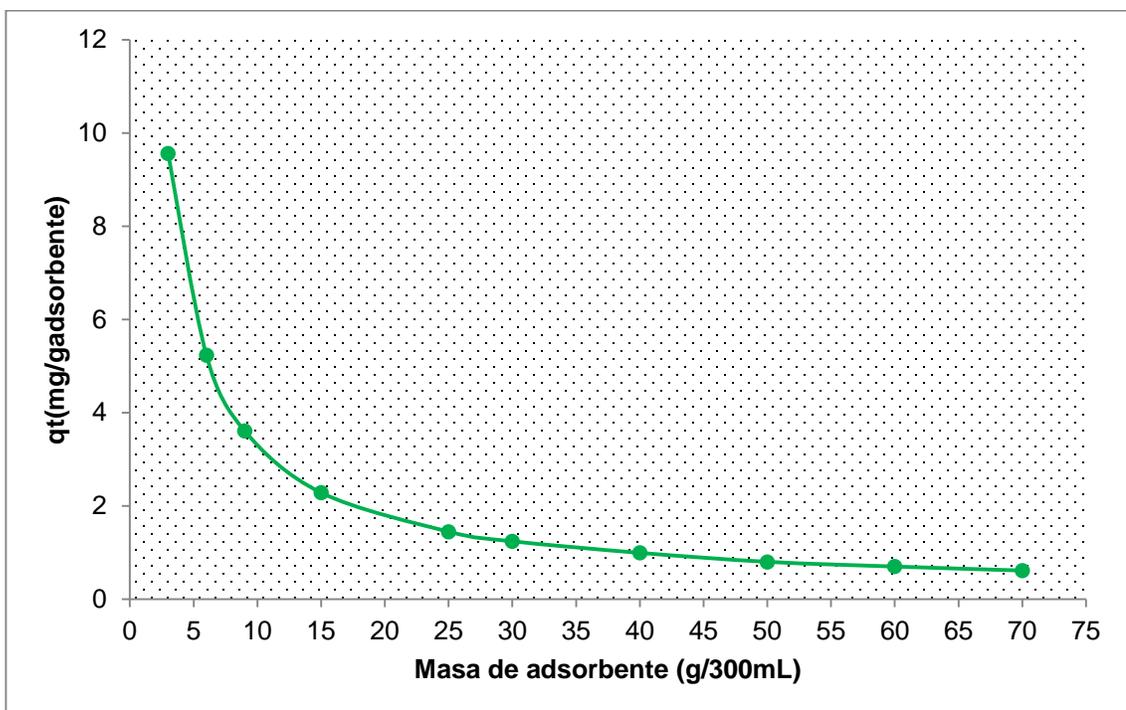


Figura 13. Capacidad de adsorción por masa de adsorbente (co: 50 mg/l, pho: 6.89, t: 5 h, t: 298.15 k)mg/l, pHo: 6.89, t: 5 h, t: 298.15 k)



3.4. CINÉTICA DE ADSORCIÓN

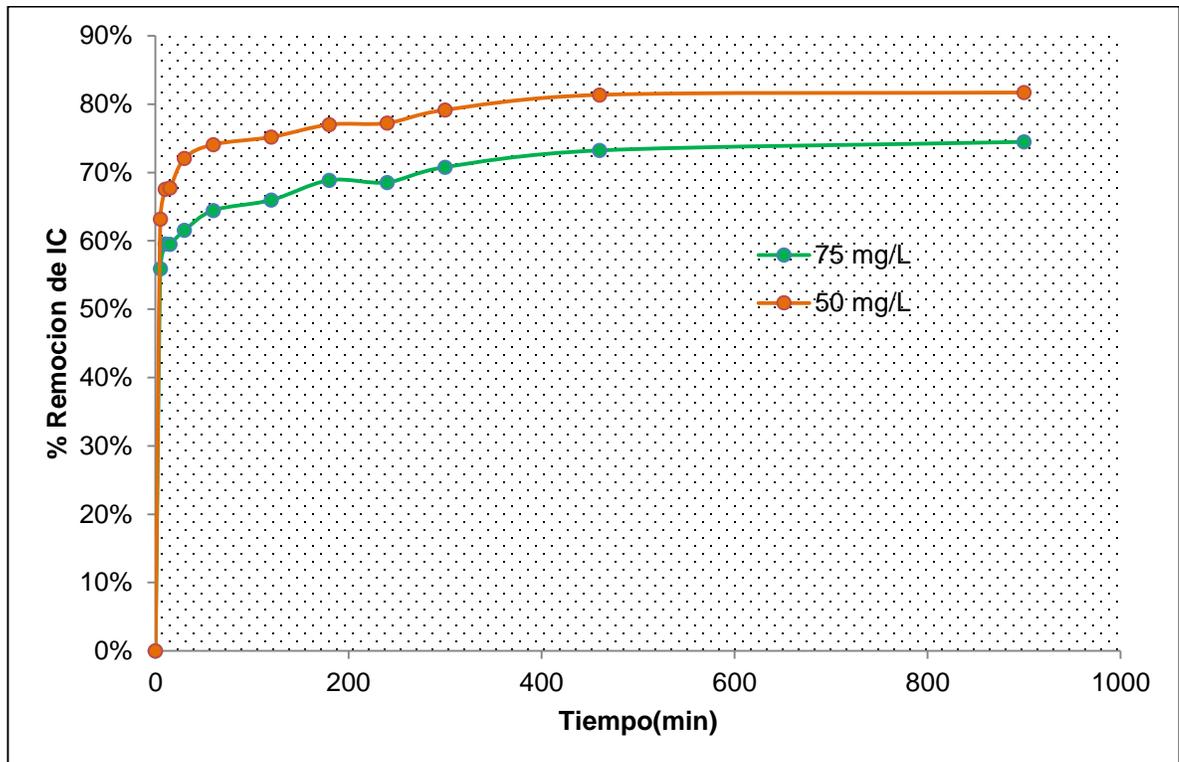
Los modelos cinéticos de adsorción son importantes en la remoción de colorantes de las aguas residuales. En las corridas realizadas para la cinética se probaron diferentes modelos cinéticos descritos en el apartado 2.4.1. Las constantes de velocidad de cada ecuación cinética a diferentes parámetros de adsorción se calcularon como se describe en los apartados 1.8. Los parámetros estadísticos como el coeficiente de regresión entre los valores experimentales y los predichos por el modelo cinético se calcularon para encontrar el mejor ajuste.

Las curvas de tiempo de contacto (Figura 14) muestran una rápida adsorción durante los primeros 50 minutos, después la tasa de adsorción decrece gradualmente, alcanzando el equilibrio aproximadamente a las 5 h (tiempo de contacto óptimo), este valor es menor a

las 8h obtenidas por (Lakshmi, Srivastava, Mall, & Lataye, 2008), pero esto se debe a las altas remociones alcanzadas cerca al 98% que es posible al usar ceniza de cascarilla de arroz con una alta área superficial, (Venkat, Deo Mall, & Chandra Srivastava, 2007) reportando para la adsorción de verde brillante sobre ceniza de cascarilla de arroz un equilibrio entre el adsorbato y el adsorbente de 5h, pero su uso de otros colorantes altera la cinética y su equilibrio, para la adsorción de metales Cd(II), Ni(II) and Zn(II) sobre ceniza de cascarilla de arroz (Vieira, Almeida Neto, Carlos da Silva, & Nóbrega, 2012) reportando un tiempo de equilibrio alcanzado a las 5 h.

Las curvas de tiempo de contacto Figura 14 muestra una rápida adsorción durante los primeros 50 minutos, después la rata de adsorción decrece gradualmente, alcanzando el equilibrio aproximadamente a las 5 h (tiempo de contacto óptimo). Para el tiempo de contacto de 15 h se observa que la remoción de IC aumenta ligeramente su remoción en un 1% respecto al tiempo de contacto óptimo. La agregación de moléculas de colorante con el aumento del tiempo de contacto hace que sea casi imposible que las moléculas de colorante se difundan con mayor profundidad en la estructura adsorbente específicamente en los sitios de más alta energía. Esta agregación anula la influencia del tiempo de contacto ya que los mesoporos se saturan y comienzan a generar resistencia a la difusión de moléculas agregadas de colorante en el adsorbente (Lakshmi, Srivastava, Mall, & Lataye, 2008) (Venkat, Indra , & Vimal Chandra, 2006). Esta podría ser la razón por la cual se dio un incremento leve en la adsorción a las 15 h. Dado que la diferencia en los valores de adsorción en 5 h de contacto y a las 15 h era muy pequeña, es así como después de 5 h de contacto, se asumió una aproximación de estado estacionario y un estado de cuasi-equilibrio fue aceptado. La curva es suave y continua llevando a la saturación indicando una posible cobertura de la monocapa en la superficie de los pellets por las moléculas de IC (Lakshmi, Srivastava, Mall, & Lataye, 2008) (Venkat, Indra , & Vimal Chandra, 2006).

Figura 14. Efecto tiempo de contacto en la adsorción índigo carmín Co: 50 y 75mg/L pH: 6.8 Dosis: 40g/300mL



3.4.1. MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-SEGUNDO ORDEN

La curva cinética de adsorción de Índigo carmín para piezas abrasivas se presenta en la Figura 3. donde se puede observar la comparación entre los datos experimentales y los predichos a partir del modelo pseudo segundo orden a dos concentraciones diferentes de IC Co=50 y 75 mg/L.

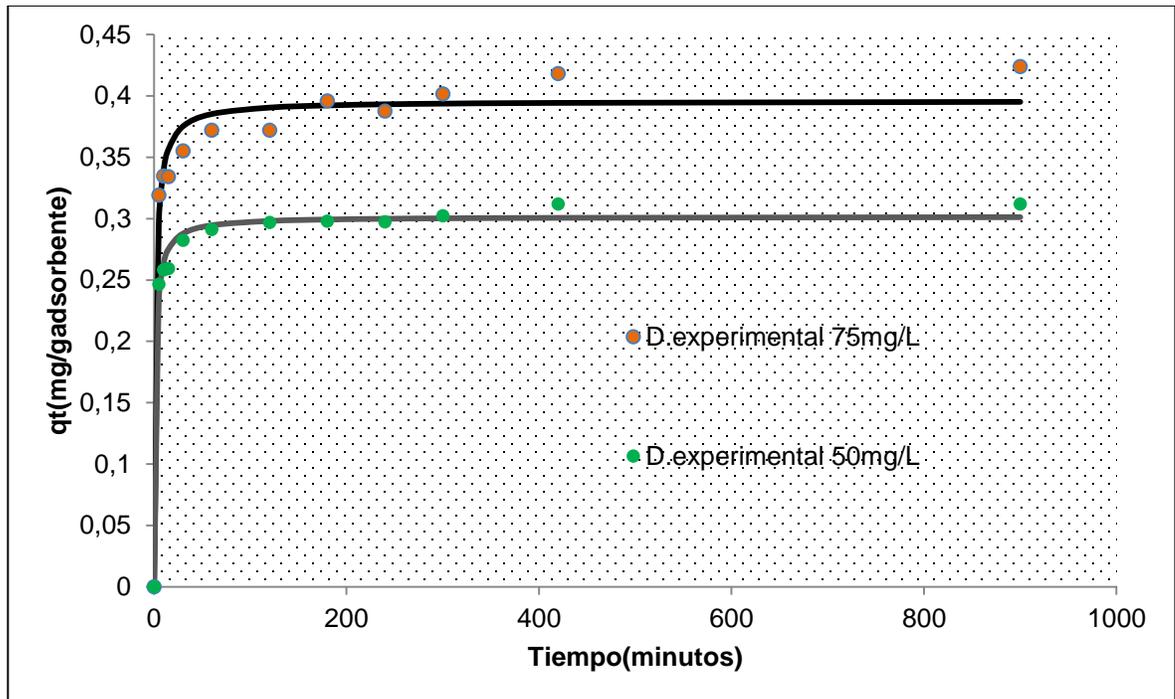
El modelo cinético de pseudo segundo orden se utilizó para evaluar los datos experimentales y los predichos por este modelo. La ecuación aplicada fue la (Ec. (5)). En

la Figura 14 se presentan los datos experimentales obtenidos a partir de una concentración inicial de 50 mg/L y 75 mg/L y una dosis de adsorbente de 40 g/300mL, para diferentes tiempos de contacto desde 5 a 900 min, con una agitación constante de 150 rpm, pH₀: 6,8 y a temperatura ambiente. Los valores de la velocidad de adsorción inicial h , la constante de velocidad k_s y el coeficiente de regresión R^2 se muestran en la Tabla 12 como también una comparación con otros modelos. Para el modelo de pseudo-primer orden tan solo dio un coeficiente de determinación de 0,56 por lo que se descarta completamente como modelo y se omite en la tabla.

En la Figura 15 se puede observar como el modelo cinético de pseudo segundo orden, describe satisfactoriamente la adsorción del colorante en los pellets abrasivos, además que de acuerdo con los coeficientes de correlación descritos en la Tabla 12, estos están en general por encima de 0.991 y son superiores a las del modelo de pseudo primer orden, Intra partícula y Bangham. Esto podría explicarse por el mecanismo de adsorción en el proceso, el cual implica las fuerzas de valencia a través del uso compartido o intercambio de electrones entre el colorante y el adsorbente, además de que la capacidad de adsorción de los pellets es directamente proporcional a los sitios activos ocupados por el índigo carmín, lo que supone que el adsorbato se adsorbe en 2 sitios activos de los pellets. (Venkat, Indra , & Vimal Chandra, 2006) (Lakshmi, Srivastava, Mall, & Lataye, 2008) (Karagozoglu, Tasdemir, Demirbas, & Kobya, The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: Kinetic and equilibrium studies, 2007) (Y.S Ho & G. McKay, 1999).

También se puede apreciar a partir de la Figura 15 que la cantidad de IC adsorbida por unidad de masa de adsorbente (q_t) aumento con la C_0 , aunque el porcentaje de remoción disminuyó con el aumento de la C_0 como se puede apreciar en la Figura 14. El q_t aumento con el aumento de la C_0 ya que la resistencia a la adsorción disminuye con el aumento de la concentración de IC y la velocidad de adsorción aumenta con la C_0 debido al aumento en la fuerza motriz (Venkat, Indra , & Vimal Chandra, 2006) (Shaarani & Hameed, 2010) (Srivastava, Mall, & Mishra, 2006) (O'Carroll, Boparai, & Joseph, 2011) (Zhang, Chen, Zhang, & Yu, 2011).

Figura 15. Pseudo-segundo orden graficada para la remoción de IC Co: 50 y 75 mg/L(m: 40 g/300mL, pHo: 6.8 T: 298.15 K)



La velocidad de remoción de Índigo carmín desde la solución es rápida esto se debe al gran número de sitios vacíos disponibles los cuales son ocupados con el paso del tiempo, la adsorción es casi constante a partir de la 5 horas la diferencia es de solo el 1% después de 15 h de contacto, por lo tanto se consideró estado-estable y el quasi-equilibrio fue asumido a las 5 h siendo este el tiempo óptimo de adsorción. La agregación de moléculas de colorante con el aumento del tiempo de contacto hace que sea casi imposible que las moléculas de colorante se difundan con mayor profundidad en la estructura adsorbente específicamente en los sitios de más alta energía. Esta agregación anula la influencia del tiempo de contacto ya que los mesoporos se saturan y comienzan a generar resistencia a la difusión de moléculas agregadas de colorante en el adsorbente. (Lakshmi, Srivastava, Mall, & Lataye, 2008) (Venkat, Indra, & Vimal Chandra, 2006) (O'Carroll, Boparai, & Joseph, 2011). Esta podría ser la razón por la cual se dio un

incremento leve en la adsorción a las 15 h. La curva es suave y continua llevando a la saturación indicando una posible cobertura de la monocapa en la superficie de los pellets por las moléculas de IC. (Lakshmi, Srivastava, Mall, & Lataye, 2008) (Venkat, Indra , & Vimal Chandra, 2006) (O'Carroll, Boparai, & Joseph, 2011)

Tabla 12. Resultados experimentales obtenidos para los diferentes modelos cinéticos

Modelo de Pseudo-segundo-Orden					
C_o (mg L ⁻¹)	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	K_s (g mg ⁻¹ min ⁻¹) ¹⁾	R^2	
50 n	0,3017	0,2088	2,2938	0,9909	
75 n	0,3959	0,2393	1,5268	0,9757	
Modelo W-M Intrapartícula difusión					
C_o (mg L ⁻¹)	K_{idl} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	K_{idII} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	I_I (mg g ⁻¹)	I_{II} (mg g ⁻¹)	R^2
50	0,0107	0,0009	0,2221	0,2850	0,9824
75	0,0105	0,0025	0,2967	0,3531	0,9652
Modelo Bangham					
C_o (mg L ⁻¹)	K_o (g)	α	R^2		
50	1,4980	0,0541	0,9586		
75	1,2444	0,0640	0,9788		

(Lakshmi, Srivastava, Mall, & Lataye, 2008) coinciden al proponer el modelo de pseudo-segundo orden como el que mejor se ajusta a los datos experimentales para la adsorción

de índigo carmín, aunque la el porcentaje de remoción y el tiempo óptimo de contacto son diferentes el comportamiento del sistema es el mismo. Para el caso de la remoción de verde brillante propuesto por (Venkat, Deo Mall, & Chandra Srivastava, 2007) y de metales por (Vieira, Almeida Neto, Carlos da Silva, & Nóbrega, 2012), los cuales también reportan un ajuste óptimo de los datos experimentales a un modelo de pseudo-segundo orden, esta es la razón por la cual literatura evidencia un ajuste de cerca del 90% de los procesos del adsorción al modelo cinético de Pseudo-segundo orden.

3.4.2. Modelo cinético de difusión intraparticular

El modelo de difusión intrapartícula asume que la difusión a través de la capa límite es despreciable y que la etapa limitante de la velocidad es la difusión intrapartícula en soluciones bien agitadas. (Morris & Weber Jr., 1963)

La Figura 16 y Figura 17 presentan el modelamiento de los datos experimentales donde se gráfica q_t frente al $t^{0.5}$, el modelo consiste en dos tramos lineales de diferentes pendientes, al aplicarlo a los datos experimentales se pueden observar ambos tramos para las 2 concentraciones de índigo carmín sobre los pellets.

Figura 16. Cinética de adsorción modelo intrapartícula 50 mg/L(m: 40 g/300mL, pHo: 6.8 T: 298.15 K)

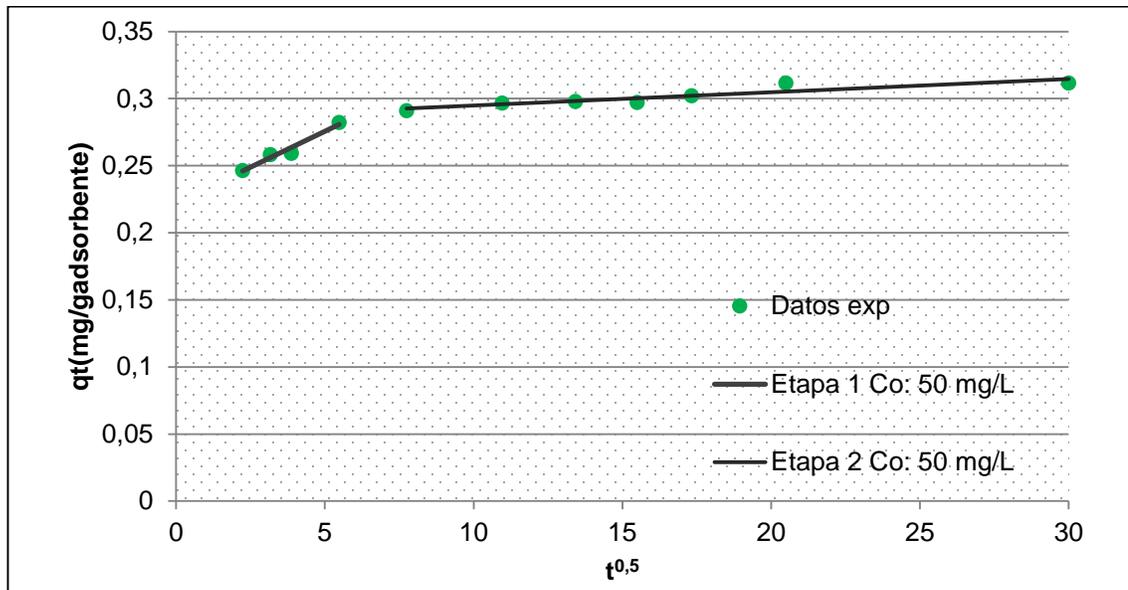
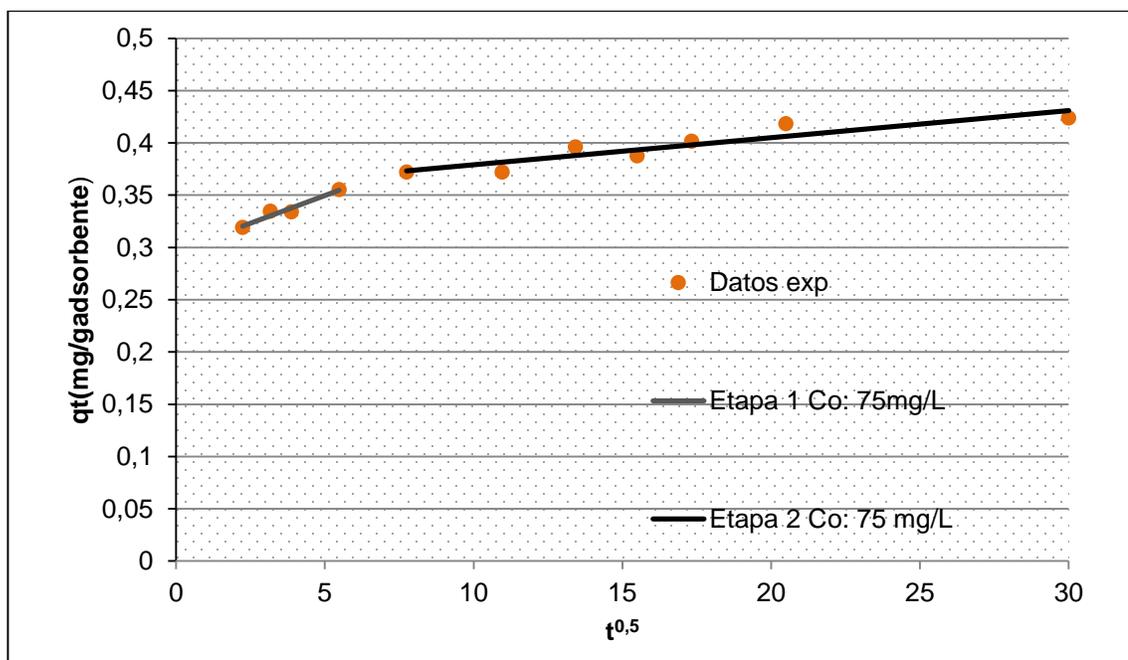


Figura 17. Cinética de adsorción modelo intrapartícula 75 mg/L(m: 40 g/300mL, pHo: 6.8 T: 298.15 K)



Según Weber y Morris (1963), si la difusión intraparticular es la etapa limitante de la velocidad del proceso, la representación gráfica de la cantidad de índigo adsorbido frente a la raíz cuadrada del tiempo de contacto ($t^{0.5}$) debería dar una línea recta, que pasará por el origen de coordenadas cuando la difusión intraparticular sea el único mecanismo limitante de la velocidad del proceso en la eliminación del Índigo carmín (Morris & Weber Jr., 1963).

La desviación de la línea con respecto al origen de coordenadas (C) puede ser atribuida a la diferencia en la velocidad de transferencia de materia en las etapas iniciales y finales de la adsorción (Dogan & Alkan, 2003). Sin embargo la multilinealidad indica que el proceso de adsorción está ocurriendo varias etapas que condicionan la cinética de adsorción, y que deben ser analizadas independientemente. La interpretación de estas regiones es confusa en la bibliografía ya que varios autores explican de diferentes maneras este fenómeno, Dogan y otros atribuyen la parte inicial de la curva a la difusión en los macroporos (Dogan & Alkan, 2003) (gulipalli, Prasad, & Wasewar, 2011) (Lakshmi, Srivastava, Mall, & Lataye, 2008) y y Kumar y otros explican que dicha parte se refiere a la difusión en la capa límite (Kumar & Porkodi, 2007) (Srivastava, Mall, & Mishra, 2006) (Venkat, Indra , & Vimal Chandra, 2006) (Cheung, Szeto, & McKay, 2007), por lo que cualquiera de las dos interpretación puede ser correcta y valida.

En la presente investigación, la etapa I corresponde a la adsorción en la superficie externa de los pellets, incluyendo los macroporos y mesoporos, hasta que la superficie externa alcanza la saturación. A partir de ese momento, el colorante empieza a penetrar a los poros menos accesibles, los microporos, de manera que la resistencia a la difusión aumenta, disminuyendo la velocidad de difusión (Cheung, Szeto, & McKay, 2007). Por tanto, $k_{idI} > k_{idII}$ para un $C_o: 50 \text{ mg/L}$ $0,0107 > 0,00099$ y para $C_o: 75 \text{ mg/L}$ $0,0114 > 0,0026$ lo que significa que conforme se hace menor el recorrido libre disponible para la difusión, con el bloqueo adicional de algunos poros, se reduce la magnitud de los parámetros de difusión (Cheung, Szeto, & McKay, 2007)

La etapa II corresponde a la difusión en los microporos, la verdadera difusión interna. K_{id} aumenta al disminuir el tamaño de partícula y al aumentar la dosis de adsorbente ya que

ambos factores determinan un aumento de la superficie externa disponible (Cheung, Szeto, & McKay, 2007) (Lakshmi, Srivastava, Mall, & Lataye, 2008).

Estos resultados coinciden con los publicados por Lakshmi y otros, Srivastava y otros, Mane y otros y Mateos para la remoción de índigo carmín y de otros colorantes a partir de ceniza de cascarilla de arroz donde se observaron dos etapas que probablemente controlaban el proceso de adsorción (Mestanza Mateos, 2012). La intersección con el eje de ordenadas (I) refleja el efecto que la capa límite tiene sobre la adsorción del Índigo carmín. Cuanto más grande sea este punto de intersección, mayor será la contribución de la adsorción superficial como paso limitante del proceso; es decir, la medida del espesor de la capa límite siendo el área superficial la variable que difiere entre lakshmi cuya área superficial es de $36 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y los pellets los cuales poseen un área superficial 6 veces menor. (Mestanza Mateos, 2012) (Lakshmi, Srivastava, Mall, & Lataye, 2008) (Venkat, Indra, & Vimal Chandra, 2006).

4. CONCLUSIONES

A lo largo de esta tesis se ha descrito el uso como adsorbente de los pellets abrasivos para la remoción de índigo carmín ya que la adsorción ha demostrado ser una técnica viable para el tratamiento de efluentes acuosos coloreados de la industria textil ya que puede remover alrededor de 80% de una solución acuosa de concentración inicial de 50 mg/L.

Se descartó la posible degradación de una solución de índigo con respecto a las variables de temperatura, pHo y tiempo puesto que la reducción es nula para las condiciones evaluadas, lo ayuda a resaltar las características que poseen los pellets para adsorber índigo carmín, al pasar de una reducción de 0% con estas 3 variables a una adsorción 80% como mínimo con el uso del adsorbente.

Se determinaron los grupos funcionales y vibraciones características de los pellets abrasivos, antes y después del proceso de adsorción y de una solución de índigo carmín a 50 mg/L, después del proceso de adsorción se puede observar en los pellets las vibraciones características de una molécula de índigo carmín en sus enlaces, $-C=O$ y $-C=C-$, lo que se puede observar como el índigo carmín se deposita en los poros disponible en los pellets.

Se obtuvo el área superficial para los pellets de $8,36 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, con un volumen de poro de $0,0299 \text{ cc g}^{-1}$ y un diámetro de poro promedio $37,7 \text{ nm}$, predominan en un 95% los mesoporos, los valores de volumen de poro y su diámetro son muy semejantes a los reportados en la literatura para la ceniza de cascarilla de arroz pero difieren de estos en su área superficial, siendo el área superficial para los pellets abrasivos después de su proceso de producción de 12 veces menor a la encontrada para la ceniza de cascarilla de arroz usada como materia prima, esto se debe a la compactación y aglomeración que se realizar en la producción de los mismos.

Se determinó la dosis óptima de adsorbente en un valor 40 g/300mL dándose una remoción de 81% de IC para una concentración de 50mg/L, en este punto se obtiene un equilibrio en la superficie del adsorbente y la solución.

Se obtuvo el tiempo óptimo de contacto donde se alcanza el equilibrio entre el adsorbato y el adsorbente a las 5 horas, los resultados experimentales se ajustaron a una cinética de pseudo-segundo orden con un r^2 : 0.99 y se obtuvieron los parámetros característicos tanto para el modelo de pseudo-segundo orden, pseudo-primer orden, difusión en la intrapartícula y Bangham.

El ajuste del modelo de pseudo segundo orden nos dice que la capacidad de adsorción de los pellets es directamente proporcional a los sitios activos ocupados por el índigo carmín, lo que supone que el adsorbato se adsorbe en 2 sitios activos disponibles.

Aunque el modelo de intrapartícula no fue el que mejor se ajustó a los datos experimentales se puede interpretar a partir de este ajuste que este proceso se podría llevar en 2 etapas, la primera de adsorción en los mesoporos y la segunda en los microporos.

BIBLIOGRAFIA

- Fontecha-Cámara, M., López-Ramón, M., Álvarez-Merino, M., & Moreno-Castilla, C. (2006). About the endothermic nature of the adsorption of the herbicide diuron from aqueous solutions on activated carbon fiber. *Carbon*, 2335–2338.
- Khelifi, E., Gannoun, H., Bouallagui, H., Touhami, Y., & Hamdi, M. (2007). Aerobic decolourization of the indigo dye-containing textile. (152).
- Allen, S., McKay, K., & Khader, K. (1989). Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat. *Environmental Pollution*, Pages 39-50.
- ANDI. (2011). *Andi*. Recuperado el 22 de febrero de 2012, de http://www.andi.com.co/pages/prensa/comunicados_prensa_detalle.aspx?Id=212
- Balfour-Paul. (1998). *Balfour*. London: british museum press.
- Beltran, J., & Gonzalez, M. (1991). Tratamiento de las aguas residuales en la industria textil. *Ingeniería Química*, 131-133.
- Berndt, F. (s.f.). *Conocimientos Fundamentales y experiencias prácticas en la tintura con colorantes tina*. Badische Anilin- y Soda- Fabrik Ag.
- Bozic, M., & Kokol, V. (2008). Review: Ecological alternatives to the reduction and oxidation processes in dyeing with vat and sulphur dyes. *Dyes and Pigments*, 299-309.
- Brik, M., Schoeberl, p., Chamam, B., Braun, R., & Fuchs, W. (2006). Advanced treatment of textile wastewater towards reuse using a membrane bioreactor. *41(8)*, 1751-1757.
- Brunaure, S., & Emmet, H. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*.
- Che Galicia, G. (2011). *Remoción de un colorante de los efluentes de la industria textil mediante adsorción en una zeolita natural*. Mexico: Universidad Autónoma Metropolitana.
- Chematters. (1986). *American Chemical Society*. washington, DC.
- Chen, X. (2005). Advanced treatment of textile wastewater for reuse using electrochemical. *Water S.A*, 127-132.

- Cheung, W., Szeto, Y., & McKay, G. (2007). Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. *Bioresource Technology*, 2897–2904.
- Christie, R. (2001). Colour Chemistry Royal society of chemistry. *society of chemistry. United Kingdom*, 118-120.
- Dabrowski, A. (2001). Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface science*, 35–224.
- Dahlan, I., & Kamaruddin, A. (2008). Removal of so₂ and no over rice husk ash (rha)/cao-supported metal oxides. *Journal of Engineering Science and Technology*, 109 - 116.
- Dimitrova, S., & Mehandgiev, D. (1998). Lead removal from aqueous solutions by granulated blast-furnace slag. *Water Research*, 3289–3292.
- Dogan, M., & Alkan, M. (2003). Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. *Chemosphere*, 517–528.
- Dvarionienė, J., Stasiškienė, Z., & Knudsen, H. (2003). Pilot Scale Membrane Filtration Study on Water Reuse of Rinsing. *Environmental research*, 3-10.
- Easton, J. (1995). The dye maker's view. *Society of Dyers and colourists*.
- Environmental Protection Agency . (12 de 10 de 2013). *EPA*. Obtenido de Environmental Protection Agency United States: <http://www.epa.gov/epawaste/hazard/index.htm>
- Fernández, J., & Henao, L. (2007). *Evaluación de tres hongos basidiomycetos inmovilizados en luffa Cylindrica y fotocatalisis con TiO₂ Para la remoción del Negro reactivo 5*. Bogota: Pontifica Universidad Javeriana.
- Fogler , H. (2008). *Elementos de ingeniería de las reaccion químicas*. Michigan: Pearson education .
- Forgacs, E., Cserhádi, T., & Oros, G. (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International*, 953 – 971.
- Gahr, F., hermanutz, F., & Opperman, W. (1994). Ozonation – an important technique to comply with new german laws for textile wastewater treatment Wat. *Sci. Tech*, 255-263.
- Garg, V., Amita, M., Kumar, R., & Gupta, R. (2004). Basic dye (methyleneblue) removal from simulated wastewater by adsorption using indian rosewood sawdust: a timber industry waste. *Dyes and Pigments*, 243–250.

- Garzon Jimenez, R. C. (2009). *Cinetica de degradacion de colorantes textiles de diferentes clases quimicas por hongos y bacterias inmovilizadas sobre fibra de agave tequilana webber var* . Bogota: Pontificia Universidad Javeriana.
- Garzon, R. (2009). *Cinética de degradación de colorantes textiles de diferentes clases químicas por hongos y bacterias inmovilizados sobre fibra de agave tequilana webber var*. Bogota: Pontificia Universidad Javeriana .
- Gaviria, A. (2009). Plan de negocios para la creacion de una empresa de confeccion de jean que permite a los compradores diseñar y asquirit un jean por medio de una pagina web.
- Gemeay, A., Mansour, I., El-Sharkawy, R., & Zaki, A. (2003). Kinetics and mechanism of the heterogeneous catalyzed. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 109–120.
- Giancula, C., & Nicola, R. (2000). The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation. *Technical note*.
- Guaraldo, T. T., & Pulcinelli, S. (2010). Influence of particle size on the photoactivity of Ti/TiO. 59–266.
- gulipalli, C., Prasad, B., & Wasewar, L. (2011). batch study, equilibrium and kinetics of adsorption of selenium using rice husk ash (rha). *ournal of Engineering Science and Technology*, 586 - 605.
- Guo, Y., & Rockstraw, D. (2007). Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 12-19.
- Gutiérrez, C., & Rodríguez, O. (2007). Efecto de las condiciones de cultivo sobre la biodegradación del azocolorante Naranja II en un sistema combinado anóxico/óxico. *Sistemas Ambientales*, 40-47.
- Heba Amin, Ashraf Amer, Anwer El Fecky, & Ibrahim Ibrahim. (2008). TREATMENT OF TEXTILE WASTE WATER USING H₂O₂/Uv system. *42*, 17-28 .
- Hunger, K. (2003). *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. Wiley-VCH.
- Jian, Z., Qingwe, P., Meihong, N., & Haiqiang, S. (2013). Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption on diatomite treated with sodium hydroxide. *Applied Clay Science*, 12–16.
- Jiménez, D., Marín, F., & Castilla, C. (2006). Porosity and surface area of monolithic carbon aerogels prepared using alkaline carbonates and organic acids as polymerization catalysts. *Carbon*, 2301–2307.

- Kadirvelu, K., Kavipriya, M., Karthika, C., & Radhika, M. (2003.). Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. *Bioresource technology*, 129–132.
- Kannan, K., & Sundaram, M. (2001). Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. *Dyes and Pigments*, 51, 25–40.
- Karagozoglu, B., Tasdemir, M., Demirbas, E., & Kobya, M. (2007). The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 297-306.
- Karagozoglu, B., Tasdemir, M., Demirbas, E., & Kobya, M. (2007). The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 297–306.
- Kasiri, M., Aleboyeh, H., & Aleboyeh, A. (2008). Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 9–15.
- Khelifi, E. (2010). Aerobic decolourization of the indigo dye-containing textile. *Journal of Hazardous Materials*.
- Kumar, K., & Porkodi, K. (2007). Mass transfer, kinetics and equilibrium studies for the biosorption of methylene blue using *Paspalum notatum*. *Journal of Hazardous Materials*, 214–226.
- Kumar, P., Prasad, B., Mishra, I., & Chand, S. (2007). Treatment of composite wastewater of a cotton textile mill. *Journal of Hazardous Materials*, 770–779.
- Kwon, J.-S., Yun, S.-T., Kim, S.-O., Mayer, B., & Hutcheon, I. (2005). Sorption of Zn(II) in aqueous solutions by scoria. *Chemosphere*, 1416–1426.
- Labastidas, I., & Martínez, F. (2006). Aspectos Termodinámicos de la Solubilidad Acuosa de Algunas Sales Orgánicas de Interés Farmacéutico. *Acta Farm. Bonaerense*, (págs. 55-63). Bogota.
- LabKem. (10 de 10 de 2013). *Ficha tecnica de seguridad LaKem*. Obtenido de Ficha tecnica de seguridad LaKem: Ficha tecnica de seguridad Labem
- Lagergren, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *kungliga svenska vetenskapsakademiens, Handlingar*, 1–39.

- Lakshmi, U. R. (2008). Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive. *Journal of Environmental Management*.
- Lakshmi, U. R., Srivastava, V., Mall, I., & Lataye, D. (2008). Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive. *Journal of Environmental Management*.
- Lata, H., Mor, S., Garg, V., & Gupta, R. (2008). Removal of a dye from simulated wastewater by adsorption using treated parthenium biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 213–220.
- Lataye, D. H., Mishra, I., & Mall, I. (2009). Adsorption of a-picoline onto rice husk ash and granular activated carbon from aqueous solution: Equilibrium and thermodynamic study. *Chemical Engineering Journal*, 139–149.
- Lazaridis, N., & Dafnopatidou, E. (2005). Color removal for aqueous solutions by flotation. *Internation coference on enviroment science and technology*.
- Llewellyn, B. (1 de Octubre de 2013). *stains file*. Obtenido de <http://stainsfile.info/StainsFile/dyes/dyecolor.htm>
- M.A, S., Guelli U. de Souza, Lucile C. Peruzzo, Antonio A, & Ulson de Souza. (2007). Numerical study of the adsorption of dyes from textile effluents. *32*, 1711–1718.
- Majeti, N., & Ravi, K. (2000). A review of chitin and chitosan applications. *Reactive & Functional Polymers*, 1–27.
- Mansilla, H., Lizama, C., Gutarra, a., & Rodríguez, j. (2001). Tratamiento de residuos líquidos de la industria de celulosa y textil. *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*, p. 285-294.
- Marcano, D. (1990). *Introducción A La Química De Los Colorantes*. Caracas: Reverte.
- Martin Martinez, J. M. (1990). *Adsorción física de gases y vapores por carbones*. Alicante: Secretariado de Publicaciones.
- Martínez Ángel, J., Pineda Vásquez, T., López Zapata, J., & Betancur Vélez, M. (2010). Experimentos de combustión con cascarilla de arroz en lecho fluidizado para la producción deceniza rica en sílice. *Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*.
- Martinez Angel, J., Ramirez Quintero, P., & Betancur Velez, M. (2013). *Patente nº 09105000*. Colombia.
- Martínez, O., Hernández, C., & Rodríguez, R. (2010). *Remoción de colorantes de efluentes de la industria textil*. Distrito Federal: Universidad Autónoma Metropolitana.

- Martínez-Huitle, C., & Brillas, E. (2009). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *87*.
- MBUI, D. (2002). Adsorption and detection of some phenolic compounds by rice husk ash of. *Journal of Environmental Monit*, 978-984.
- McMullan, G., Meehan, C., & Conneely, A. (2001). Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 81–87.
- Mestanza Mateos, M. (2012). *Estudio de materiales adsorbentes para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes*. Madrid.
- Mittal, A. (2006). Batch and bulk removal of hazardous dye, indigo carmine. *Journal of Hazardous Materials*.
- Mittal, A., Mittal, J., & Kurup, L. (2006). Batch and bulk removal of hazardous dye, indigo carmine. 591–602.
- Mittal, A., Mittal, J., & Kurup, L. (2006). Batch and bulk removal of hazardous dye, indigo carmine from wastewater through adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 591–602.
- Moeller, G., & Alatorre, F. (2006). Influencia De Las Características Hidráulicas Y Geometrías De Biofiltros Empacados Sobre La Eliminación De Un Colorante Azo. *Xv Congreso Nacional De Ingeniería Sanitaria Y Ciencias Ambientales*.
- Mohamed, M., Othman, I., & Mohamed, R. (2007). Synthesis and characterization of MnOx/TiO2 nanoparticles for photocatalytic oxidation of indigo carmine dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 153–161.
- Morris, J., & Weber Jr., W. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *ASCE 89 (SA2)*, 31e59.
- Nigmat, U., Levent, Y., & Ulku, Y. (2006). Microfiltration: a pretreatment alternative for indigo dyeing textile wastewater. *Desalination*, 515-517.
- Noll, K., Gounaris, V., & Hou, W. (1992). *Adsorption Technology: for Air and Water Pollution Control*. Lewis Publishers.
- O'Carroll, D., Boparai, H., & Joseph, M. (2011). Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials*, 458–465.
- O'Neill, C., Freda, R., Hawkes, D., Lourenco, N., & Pinheiro, H. (1999). Colour in textile effluents - sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1009–1018.

- Padmavathy, S., Sandhya, S., & Swaminathan, K. (2003). Aerobic Decolorization of Reactive Azo Dyes in Presence of Various Cosubstrates. *Chem. Biochem*, 147–151.
- Pearce, C., Lloyd, J., & Guthrie, J. (2003). The Removal Of Colour From Textile Wastewater Using Whole Bacterial Cells. *Dyes And Pigments*, 179–196.
- Pekala, R. (1989). Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *Journal of Materials Science*, 221-3227.
- Pineda et al. (2006). *Desarrollo de pellets abrasivos a partir de ceniza producto de la transformación termoquímica de cascarilla de arroz en reactor de lecho fluidizado*. Proyecto Colciencias, Código 121032718494, Contrato No. 323.
- Polenov, Y., Pushkina, V., Khilinskaya, O., & Russ, J. (2004). *Handbook of Indigo Dyeing* (Vol. 74). Search Press.
- Poots, V., & McKay, G. (1978). Removal of basic dye from effluent using wood as an adsorbent. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, 926–939.
- Prado, A. G. (2004). Comparative adsorption studies of indigo carmine dye on chitin. *Journal of Colloid and Interface Science*.
- Prado, A., Torres, J., Faria, E., & Dias, S. (2004). Comparative adsorption studies of indigo carmine dye on chitin and chitosan. *Journal of Colloid and Interface Science*, 43–47.
- Prideaux, V. (2004). *Handbook of Indigo Dyeing*. Search Press.
- Quintero Rendón, L. (2011). *Evaluación del tratamiento biológico para la remoción del color índigo del agua residual industrial textil, por un consorcio microbiano, en lecho fluidizado*. Medellín: Universidad Nacional .
- Radugin, M., Zakharov, A., Lebedev, V., & Lebedeva, T. (1994). Acta 231. *Thermochim*, 49-54.
- Robinson, T., McMullan, G., & Marchant, R. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 247–255.
- Sandberg, G. (1989). *Indigo Textiles Technique and History*. Asheville, NC: Lark Books.
- Sanromán, M., Pazos, M., Ricart, M., & Cameselle, C. (2003). Decolourisation of textile indigo dye by DC electric current. *Engineering Geology*, 253–261.
- Santos, S., & Boaventura, R. (2008). Adsorption modelling of textile dyes by sepiolite. *Applied Clay Science*, 137–145.

- Satterfield, C. (1991). *Heterogeneous catalysis in industrial practice*. McGraw Hill.
- Secula, m. (agosto de 2011). An experimental study of indigo carmine removal from aqueous solution by electrocoagulation. *277*, 227-235.
- Secula, M. S. (2011). An experimental study of indigo carmine removal from aqueous solution. *Desalination*.
- Sekhararao, C., Prasad, B., & Wasewar, L. (2011). Batch study, equilibrium and kinetics of adsorption of selenium using rice husk ash (rha). *Journal of Engineering Science and Technology*, 586 - 605.
- Shaarani, F., & Hameed, B. (2010). Batch adsorption of 2,4-dichlorophenol onto activated carbon derived from agricultural waste. *Desalination*, 159–164.
- Shafaei, A., Ashtiani, F., & Kaghazchi, T. (2007). Equilibrium studies of the sorption of Hg(II) ions onto chitosan. *Chemical Engineering Journal*, 311–316.
- Sing, K., Everett, D., Haul, R., Moscou, L., Pierotti, R., Rouquerol, J., & Siemieniowska, T. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 603 – 619.
- Srivastava, V., Mall, D., & Mishra. (2009). Competitive adsorption of cadmium(II) and. *Chemical Engineering and*, 370-379.
- Srivastava, V., Mall, I., & Mishra, I. (2006). Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. *Journal of Hazardous Materials*, 257–267.
- Srivastava, V., Swamy, M., Mall, I., Prasad, B., & Mishra, I. (2006). Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 89–104.
- Srivastava, V., Swamy, M., Mall, I., Prasad, B., & Mishra, I. (2006). Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 89–104.
- Sun, W.-l., Qu, Y.-z., & Yu, Q. (2008). Adsorption of organic pollutants from coking and papermaking wastewaters by bottom ash. *Journal of Hazardous Materials*, 595–601.
- Tahir, S., & Rauf, N. (2006). Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite. *Chemosphere*, 1842–1848.

- Tuetem , E., & Apak, R. (1997). Adsorptive removal of chlorophenols from water by bituminous shale. *water resourch*, 2315-2324.
- Tütem, E., Apak, R., & Ünal, Ç. (1998). Adsorptive removal of chlorophenols from water by bituminous shale. *Water Research*, 2315–2324.
- Valderrama Becerra, C. (1996). EL MERCADO MUNDIAL DE TEXTILES. Washington, DC: Programa de Economía Textil.
- Valverde, A., Sarria, B., & Monteagudo, J. (2007). Análisis comparativo de las características fisicoquímicas de la cascarilla de arroz. *Scientia et Technica*, 255-261.
- Venkat, m., Indra , d., & Vimal Chandra, S. (2006). Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash. *Journal of Environmental Management*, 390–400.
- Venkat, S., Deo Mall, I., & Chandra Srivastava, V. (2007). Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of. *Journal of Environmental Management*, 390–400.
- Vieira, M., Almeida Neto, A., Carlos da Silva, M., & Nóbrega, C. (2012). characterization and use of in natura and calcined rice husks for biosorption of heavy metals ions from aqueous effluents. *Brazilian Journal of chemical engineering*, 619 - 633.
- Wallace, T. (2001). Biological Treatment of a Synthetic Dye Water and an Industrial Textile Wastewater Containing Azo Dye Compounds. 80. Blacksburg, Virginia, USA.
- Wang, L., & Wang, A. (2008). Adsorption properties of congo red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*, 173–180.
- Weber Jr, W. (1972). *Physicochemical Processes for Water Quality Control*. New York: Wiley-Interscience.
- Y.S Ho, & G. McKay. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34:451–465.
- Yu, L., Shukla, S., Dorris, K., & Shukla, A. (2003). Adsorption of chromium from aqueous solutions by maple sawdust. *J Hazard Material*, 53-63.
- Yuzhu, F., & Viraraghavan, T. (2001). Fungal decolorization of dye wastewaters: a review. *Bioresource Technology*, 251–262.

Zhang, H., Chen, L., Zhang, D., & Yu, X. (2011). Impact of environmental conditions on the adsorption behavior of radionuclide $^{60}\text{Ni}(\text{II})$ on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 16–24.

Zollinger, H. (1991). *Color Chemistry: Syntheses Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*.