

REMOCIÓN DE COLORANTES POR MEDIO DE CURCUBITACEAS

REMOVAL OF COLORANTS THROUGH CUCURBITS

Juanita Barajas¹, Maribel Cano¹, José H. Castorena¹, Victor Santiago¹, Joel Díaz²

(1) Instituto Tecnológico del Altiplano de Tlaxcala, Departamento de Ingenierías, Km 7.5 Carr-San Martín Texmelucan-Tlaxcala S/N, San Diego Xocoyucan, Tlaxcala - México

(2) Centro de Investigación en Biotecnología Aplicada, Carretera Estatal Tecuexcomac-Tepetitla Km 1.5, Tepetitla, Tlaxcala - México
(e-mail: maribel_cano@hotmail.com)

Recibido: 31/12/2015 - Evaluado: 11/03/2016 - Aceptado: 16/05/2016

RESUMEN

En este trabajo se presenta una alternativa para la remoción de los colorantes rojo congo, índigo carmín y verde de bromocresol, por medio de *Sechium edule* en sus dos variedades con y sin espinas y *Cucurbita ficifolia*. Se trabajaron tres concentraciones de 10, 20 y 30 g/L para las dos variedades y para *C. ficifolia* en forma deshidratada en estufa a 45 °C. Se realizaron las cinéticas correspondientes para cada colorante. Con este fin se monitoreo a 0.25, 0.5, 1, 1.5, 2, 3, y 24 h, la decoloración se determinó por medio de un espectrofotómetro UV-Vis, a la longitud de onda donde se obtuvo su máxima absorbancia. Los resultados muestran una total remoción de color a las 24 h para las variedades con y sin espinas del *Sechium edule*. Esto sugiere que el *Schium edule* puede ser empleado para la remoción y oxidación de colorantes de tipo textil.

ABSTRACT

In this paper an alternative to the removal of dyes and congo red, bromocresol green indigo carmine, through *S. edule* in two varieties with and without thornsbita, and *Cucurbita ficifolia*, is presented. Three concentrations of 10, 20 and 30 g/ L for both varieties and *C. ficifolia* in dehydrated form in an oven at 45 °C were worked. The corresponding kinetics was performed for each dye. For this purposed, monitoring at 0.25, 0.5, 1, 1.5, 2, 3, and 24 h, discoloration was determined through a UV-Vis spectrophotometer at the wavelength where maximum absorbance was obtained. The results show a total removal of color for 24 h and thornless varieties of *S. edule*. This suggests that the *Schium edule* can be used for the removal and oxidation of textile dyes.

Palabras clave: *Sechium edule*, clorantes textiles, biodecoloración, adsorción

Keywords: *Sechium edule*, textile dyes, biodecolorization, adsorption

INTRODUCCIÓN

Los colorantes son moléculas cromóferas cuya estructura química está conformada por grupos azo, unidos a anillos benzenicos. La estabilidad química y la variedad de colores que se pueden obtener a partir de la síntesis de estos compuestos, ha permitido que puedan ser utilizados como colorantes en la industria textil, de papel, plásticos, cosmética y alimentaria, principalmente. Esto a la vez ha provocado un problema de contaminación ambiental, debido a la descarga de aguas contaminadas por colorantes azoicos, que por su persistencia, son difíciles de degradar de forma natural.

Los grupos sustituyentes principales en las moléculas cromóforas son el grupo nitro o sulfónicos (que sirven para que el compuesto sea soluble en el medio en el que se va a aplicar), también pueden tener un ácido carboxílico o un grupo hidroxilo, a todos éstos se les considera como compuestos xenobióticos (Kyzas *et al.*, 2013; Stolz, 2001), son muy recalcitrantes contra los procesos biodegradativos (Cortazar *et al.*, 2012; Wesenberg *et al.*, 2003; Stolz, 2001; Maguire & Tkacz, 1991), son contaminantes tóxicos (Kyzas *et al.*, 2013; Garcia *et al.*, 2013; Jian-Zhong *et al.*, 2006), cancerígenos y mutagénicos (Furqan *et al.*, 2016; Carneiro *et al.*, 2010; Weisburger, 2002).

El sector que más demanda colorantes azo es la industria textil (Drumond *et al.*, 2013; Manning *et al.*, 1985; Cheng *et al.*, 2007), ya que representan más del 70 % de los colorantes usados en el proceso de tinción de telas (Sudha *et al.*, 2014; dos Santos *et al.*, 2006; Soares *et al.*, 2002). La industria textil es una de las empresas que más contamina al medio ambiente, tanto por la concentración de colorantes como por los volúmenes de agua que se emplea en el proceso de teñido y lavado. La contaminación del agua por colorantes se extiende a nivel mundial; pues aproximadamente 8×10^5 Ton de colorantes textiles se producen anualmente (Palmieri *et al.*, 2005; Wong & Yu, 1999) y entre el 10 y el 15 % no se fijan a las telas y son vertidos a los ríos (Sudha *et al.*, 2014). La descarga de este tipo de efluentes en los mantos freáticos ha traído considerables daños a la flora y la fauna silvestre debido a la toxicidad y gran resistencia a la biodegradabilidad. Además de causar serios problemas en la vida acuática y cambios drásticos en el medio ambiente.

Se han realizado diversos estudios para el tratamiento de aguas residuales contaminadas, que involucran métodos físicoquímicos y biológicos. Para el caso de los tratamientos físicoquímicos destacan la oxidación avanzada (Fagbenro & Abdul, 2014; Castro & Duran, 2013), fotocatalisis (Saravanana *et al.*, 2015; Suresh *et al.*, 2015), filtración por membranas (Yao *et al.*, 2016), adsorción, electrofloculación, y floculación inducida (Barrios *et al.*, 2015).

En los métodos biológicos se involucran remociones y/o degradaciones por medio de enzimas provenientes de hongos ligninolíticos principalmente (Hosseini *et al.*, 2013; Chacko & Subramaniam, 2011).

Los procesos de separación como la coagulación-floculación, pueden remover diversos colorantes (Lee *et al.*, 2014). Los floculantes orgánicos son macromoléculas que pueden llegar a tener hasta 4×10^6 g/mol para el caso de las poliácridamidas, éstos pueden ser aniónicos, neutros o catiónicos (Lorenzo, 2006).

También es común la adición de sales de hierro y aluminio, la adición de policloruros de hierro o de aluminio al agua residual induce la formación de flóculos (Cogollo, 2011); los cuales posteriormente son separados por sedimentación o filtración (Barrios *et al.*, 2015; Vandevivere *et al.*, 1998).

Sin embargo, esto genera un volumen elevado de lodos contaminados (Hongzhu *et al.*, 2007), que deben ser tratados posteriormente (Robinson *et al.*, 2001); otro inconveniente es el consumo de reactivos químicos (Yasar *et al.*, 2007; Mollah *et al.*, 2001). Una alternativa para la remoción de colorantes textiles con estructuras químicas a base de compuestos aromáticos, es la adsorción de colorantes por medio de cucurbitáceas, las cuales son inocuas e incluso su fruto es utilizado como hortaliza comestible. Por otro lado, la pulpa de las cucurbitáceas contiene oxidasas y peroxidasas que también pueden oxidar a derivados aromáticos.

El presente trabajo tuvo como principal objetivo estudiar y aplicar dos variedades de cucurbitáceas para la remoción de rojo congo, índigo carmín y verde de bromocresol (Fig. 1).

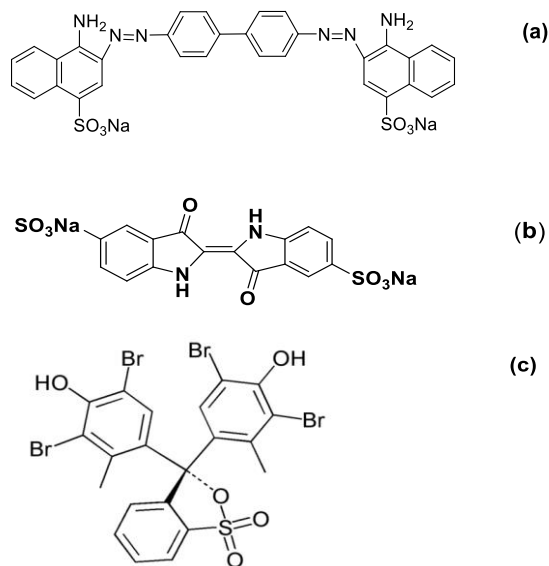


Fig.1: Estructuras químicas de: a) rojo congo; b) índigo carmín; c) verde de bromocresol

MATERIALES Y MÉTODOS

Los reactivos rojo congo (RC), índigo carmín (IC) y verde de bromocresol (VB), utilizados, fueron grado reactivo. Se seleccionaron dos variedades de cucurbitáceas *Sechium edule* y *Cucurbita ficifolia*, éstas se adquirieron del mercado Municipal de Tlaxcala, Tlax., se lavaron y cortaron en rodajas muy delgadas. La deshidratación se realizó durante 4 horas a una temperatura de 45 °C, en una estufa de secado con control de temperatura (SHEL LAB). Posteriormente se pasaron a frascos secos y se mantuvieron en refrigeración a 4 °C.

Se probaron dos variedades de cucurbitáceas *Sechium edule* con y sin espinas, así como *Cucurbita ficifolia*, a tres diferentes concentraciones 10, 20 y 30 g/L y con tres colorantes: rojo Congo, índigo carmín y verde de bromocresol. Las cinéticas de decoloración se efectuaron en matraces Erlenmeyer de 25 mL, la temperatura de los bioensayos fue la ambiental y la agitación de 800 rpm.

La velocidad de decoloración se determinó por medio de espectroscopia UV-Vis, en el rango de 300 a 1100 nm. La línea base de las mediciones espectrofotométricas se calibró con un blanco, preparado bajo las mismas condiciones que las muestras con colorantes. Las muestras fueron centrifugadas a 4000 rpm por 5 minutos antes de ser leídas en el espectrofotómetro UV-Vis DR-3800 marca HACH.

Los porcentajes de decoloración se determinaron por medio de la fórmula (1). Considerando la longitud de onda a la cual se obtuvo la máxima absorbancia, para cada colorante. Las mediciones se realizaron a las 0.25, 0.5, 1, 1.5, 2, 3, y 24 h. Se midió pH y el potencial de óxido reducción (ORP) en cada una de las cinéticas de remoción, los bioensayos se realizaron por duplicado.

$$\% \text{ Remoción} = \left(\frac{\text{Abso} - \text{Absf}}{\text{Abso}} \right) \times 100 \quad (1)$$

donde: Abso es la absorbancia inicial y Absf es la absorbancia final

Diseño Experimental

Para el diseño experimental se consideraron tres factores (tipo de curcubitácea, concentración g/L de la curcubitácea, y el tipo de colorante), utilizando para cada factor tres niveles. Para el tipo de curcubitácea se consideró al *Sechium edule* con y sin espinas, y a *Cucurbita ficifolia*. En la concentración se emplearon 10, 20 y 30 g/L, en el tipo de colorante se utilizó al rojo congo, índigo carmín y verde de bromocresol. En la Tabla 1, se presenta el diseño factorial de 3^3 .

Tabla 1: Diseño Factorial de 3^3

| Concentración (g/L) | Variiedad de chayote | Colorante |
|---------------------|----------------------------|-------------------|
| 10 | <i>Sechium edule*</i> | Rojo congo |
| 10 | <i>Sechium edule*</i> | Índigo carmín |
| 10 | <i>Sechium edule*</i> | Verde bromocresol |
| 10 | <i>Sechium edule</i> | Rojo congo |
| 10 | <i>Sechium edule</i> | Índigo carmín |
| 10 | <i>Sechium edule</i> | Verde bromocresol |
| 10 | <i>Cucurbita ficifolia</i> | Rojo congo |
| 10 | <i>Cucurbita ficifolia</i> | Índigo carmín |
| 10 | <i>Cucurbita ficifolia</i> | Verde bromocresol |
| 20 | <i>Sechium edule*</i> | Rojo congo |
| 20 | <i>Sechium edule*</i> | Índigo carmín |
| 20 | <i>Sechium edule*</i> | Verde bromocresol |
| 20 | <i>Sechium edule</i> | Rojo congo |
| 20 | <i>Sechium edule</i> | Índigo carmín |
| 20 | <i>Sechium edule</i> | Verde bromocresol |
| 20 | <i>Cucurbita ficifolia</i> | Rojo congo |
| 20 | <i>Cucurbita ficifolia</i> | Índigo carmín |
| 20 | <i>Cucurbita ficifolia</i> | Verde bromocresol |
| 30 | <i>Sechium edule*</i> | Rojo congo |
| 30 | <i>Sechium edule*</i> | Índigo carmín |
| 30 | <i>Sechium edule*</i> | Verde bromocresol |
| 30 | <i>Sechium edule</i> | Rojo congo |
| 30 | <i>Sechium edule</i> | Índigo carmín |
| 30 | <i>Sechium edule</i> | Verde bromocresol |
| 30 | <i>Cucurbita ficifolia</i> | Rojo congo |
| 30 | <i>Cucurbita ficifolia</i> | Índigo carmín |
| 30 | <i>Cucurbita ficifolia</i> | Verde bromocresol |

*Sechium edule** chayote sin espinas.
Sechium edule chayote con espinas

Cinética de adsorción

La capacidad de adsorción q (mg/g) al tiempo t (min) de *S. edule* con y sin espinas así como de *C. ficifolia* con los colorantes tratados se determinó por medio de la siguiente ecuación:

$$q = \frac{(C_o - C_t) \cdot V}{m} \quad (2)$$

Donde:

C_o es la concentración inicial (mg/L)

C_t es la concentración en el tiempo t

V es el volumen de la solución (L)

m es la cantidad utilizada de adsorbente (*S. edule*, con y sin espinas y *C. ficifolia*) en forma deshidratada

La velocidad de adsorción fue modelada de acuerdo a la ecuación de Lagergren para una cinética de pseudo primer (Eq. 3) y segundo orden (Eq. 4):

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

$$q = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (4)$$

Donde k_1 y k_2 son las constantes de velocidad de pseudo primer orden (min^{-1}) y segundo orden ($\text{mg/g})^{-1} (\text{min})^{-1}$ respectivamente y q_e es la cantidad de colorantes adsorbido en el equilibrio dada en mg/g ; q es la cantidad de colorante adsorbida en el tiempo t .

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 2, se muestran las constantes cinéticas y coeficientes de correlación para un modelo de pseudo-segundo orden de la ecuación de Lagergren solo para los experimentos que mostraron coeficientes de correlación mayores al 0.98. El ajuste de las constantes cinéticas sugiere que el mecanismo de pseudo segundo orden es el predominante y por lo tanto la etapa limitante puede estar dada por una adsorción química de las moléculas de rojo congo y verde de bromocresol en *S. edule* sin espinas y con *C. ficifolia*. Por otro lado la correspondencia de los resultados con el modelo de pseudo segundo orden indica que la principal fuerza responsable de la adsorción es la diferencia de concentraciones de adsorbato que existen entre la solución y la superficie del adsorbente. La cinética de adsorción de segundo orden para el RC es congruente con lo reportado por Namasivayam y Kavitha (2002) e Ibrahim y Sani (2014), quienes eliminaron el colorante Rojo Congo del agua por adsorción sobre carbón activado preparado a partir de fibras de coco y residuos sólidos agrícolas, ellos reportaron una cinética de velocidad de adsorción de segundo orden.

Tabla 2: Constantes cinéticas de adsorción de acuerdo al modelo de pseudo- segundo orden

| Cucurbitácea | Colorante | Concentración (g/L) | Pseudo – segundo orden | |
|--------------|-----------|---------------------|---|--------|
| | | | $K_2 \text{ (mg/g)}^{-1} (\text{min})^{-1}$ | R^2 |
| SE | RC | 30 | 0.017202 | 0.9860 |
| CF | RC | 20 | 0.009328 | 0.9940 |
| CF | RC | 30 | 0.011472 | 0.9813 |
| SE | VB | 30 | 0.013680 | 0.9874 |
| CF | VB | 10 | 0.024928 | 0.9962 |
| CF | VB | 30 | 0.011472 | 0.9813 |

SE= *Sechium edule* sin espinas; C.F= *Curcubita Ficifolia*

Diseño Factorial 3^3

El análisis de varianza del experimento mostró un efecto altamente significativo ($\alpha=0.05$) para los factores en estudio: material, color, concentración así como para los efectos cruzados entre material y concentración (Tabla 3). Esto indica que tanto la composición fisicoquímica y composición de las cucurbitáceas, así como las estructuras químicas de cada uno de los colorantes influyen en el proceso de adsorción.

En la Tabla 3, se presentan los resultados del diseño factorial obtenido en Minitab 14, utilizando un nivel de confianza del 95 %.

Tabla 3: Análisis de Varianza para un diseño factorial 3³

| Fuente de variación | Grados de libertad | Suma de cuadrados | Cuadrados Medios | Valor de F | Valor P |
|-----------------------|--------------------|-------------------|------------------|------------|---------|
| Material (Mat) | 2 | 1063 | 531 | 8.07 | 0.0121 |
| Color (Col) | 2 | 2463 | 1231 | 18.69 | 0.0010 |
| Concentración (Conc.) | 2 | 1655 | 827 | 12.56 | 0.0034 |
| Mat*Col | 4 | 2141 | 535 | 8.12 | 0.0064 |
| Mat*Conc. | 4 | 323 | 81 | 1.23 | 0.3725 |
| Col*Conc. | 4 | 45 | 11 | 0.17 | 0.9469 |
| Error | 8 | 527 | 66 | | |
| Total | 26 | 8217 | | | |

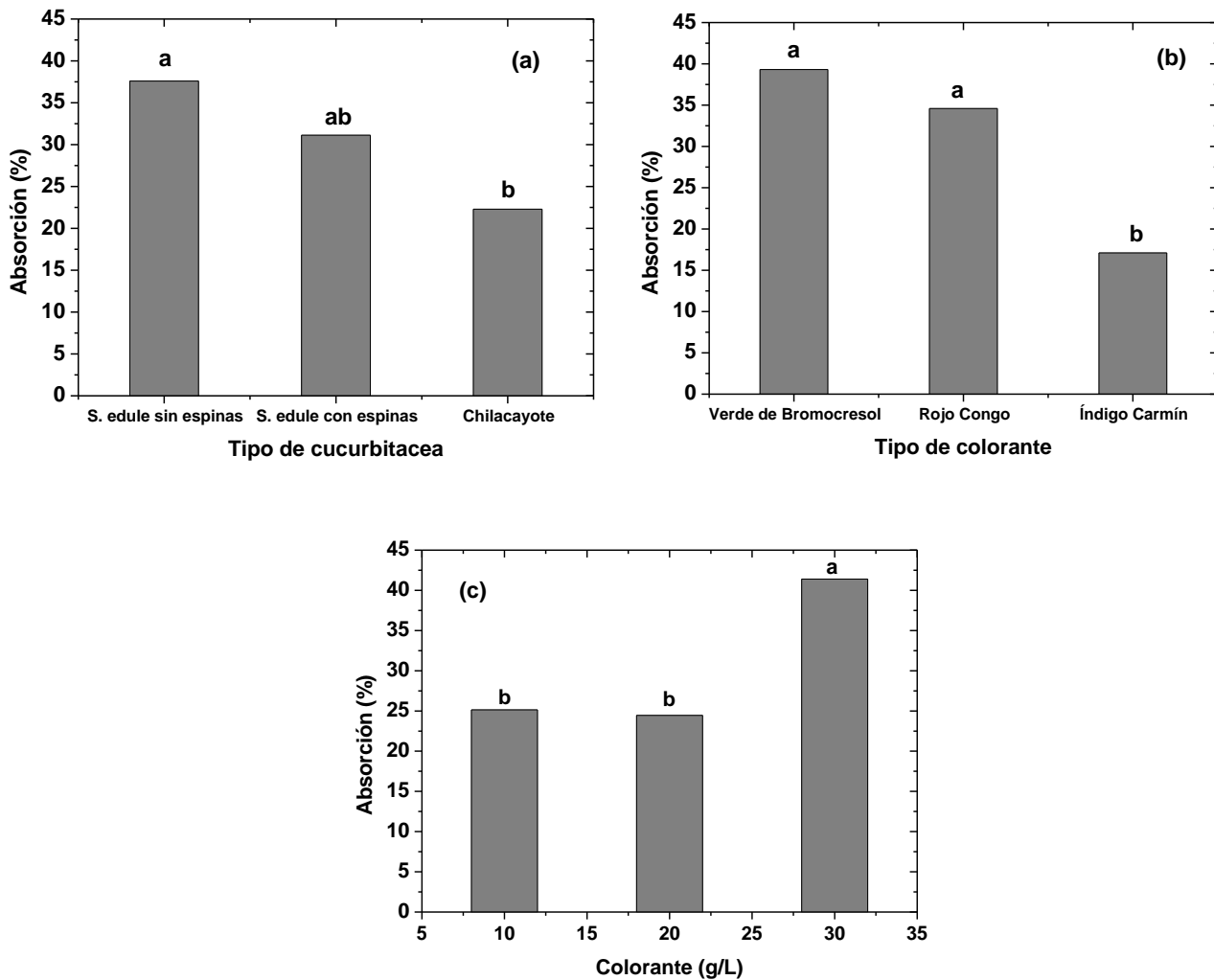


Fig. 2: Prueba de Tukey ($\alpha=0.05$) para determinar el efecto tipo de: a) cucurbitácea, b) tipo de colorante y c) Concentración de colorante. Letras iguales indican grupos estadísticamente iguales.

El tipo de colorante utilizado fue el factor que más influye en la absorción bajo las características del experimento aplicado, seguido por el efecto cruzado entre material y colorante utilizado, lo cual representa la segunda fuente de variabilidad, le siguen la concentración y el material.

La evaluación del efecto del material utilizado sobre el nivel de adsorción se realizó con la prueba estadística de Tukey con $\alpha=0.05$, observando que los tipos de cucurbitáceas utilizados en el experimento producen dos grupos estadísticamente diferentes, codificados como a y b, (Fig. 2a). De la misma forma, el tipo de colorante utilizado fue evaluado, observando que también se produce dos grupos estadísticamente diferentes codificados como a y b (Fig. 2b). Para el caso de la concentración de colorantes también se formaron dos grupos estadísticamente diferentes codificados como a y b, (Fig. 2c). Letras iguales indican grupos estadísticamente iguales (DMS = 4.04).

En la Fig. 3 se muestra el efecto de combinación entre cucurbitácea vs colorante sobre el nivel de absorción. Se resalta que el máximo nivel alcanzado se logra a colorante 2 (Rojo Congo) y cucurbitácea 2 (*S. edule* con espinas) alcanzando un 56.6%.

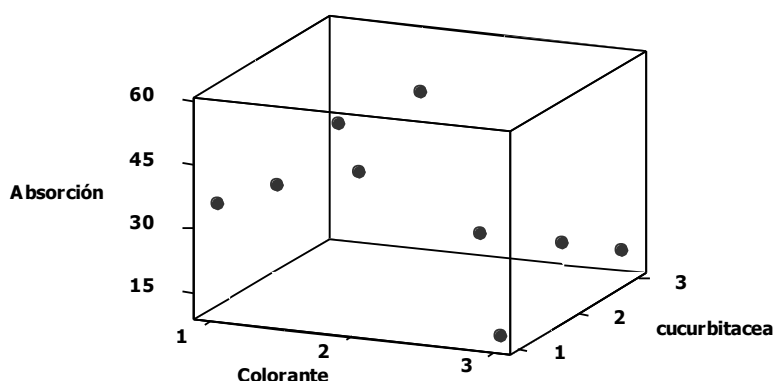


Fig. 3: Efecto de combinación entre cucurbitácea vs. colorante sobre el nivel de absorción.

En las Figuras 4, 5 y 6 se muestra la velocidad de remoción de compuestos utilizando *S. edule* con y sin espinas deshidratado, así como de *C. ficifolia* en concentraciones de 10, 20 y 30 g/L, para el rojo congo, índigo carmín y verde de bromocresol. Como se puede observar tanto en la Fig. 4 como en la 5, existe una correlación entre la concentración y la velocidad de remoción para el *S. edule* con y sin espinas. En ambos casos para la mayor concentración se alcanza casi una total remoción de a las 24 h, en cada uno de los colorantes. Siendo la de mayor velocidad el *S. edule* sin espinas. La utilización de *S. edule* permite no solo la remoción de color por adsorción y absorción sino que puede llegar a oxidar a los colorantes, ya que posee enzimas de tipo peroxidasas que pueden oxidar a este tipo de compuestos, ya se ha observado que las peroxidasas del chayote pueden eliminar al fenol, 2-clorofenol en sustitución de la peroxidasa Horseradish (Calderon, 2008).

El porcentaje máximo de remoción de RC fue de 60.89 % (Figura 4a) y de adsorción de 2.02 mg/g. Namasivayam y Kavitha (2002), eliminaron Rojo Congo del agua por adsorción sobre carbón activado preparado a partir de la médula de fibras de coco y residuos sólidos agrícolas, obteniendo una capacidad de adsorción de 6,7 mg de colorante por gramo de adsorbente. Es importante considerar que a pesar de obtenerse un valor menor; la aplicación de *S. edule* con espinas implica una reducción de costos, debido que no se realizaron tratamientos térmicos ni químicos a la biomasa vegetal; mientras que con la utilización de carbón activado, se requieren tratamientos adicionales que incrementan los costos de operación. Otros autores también han reportado adsorciones mayores (Dawood & Sen, 2012; Abbas, 2012); sin embargo, es importante mencionar que la diferencia entre las capacidades de adsorción puede radicar en la concentración inicial empleada, dado que a menor concentración de adsorbato se cuenta con una mayor cantidad de sitios activos y por lo tanto una menor probabilidad de saturación, que a concentraciones elevadas.

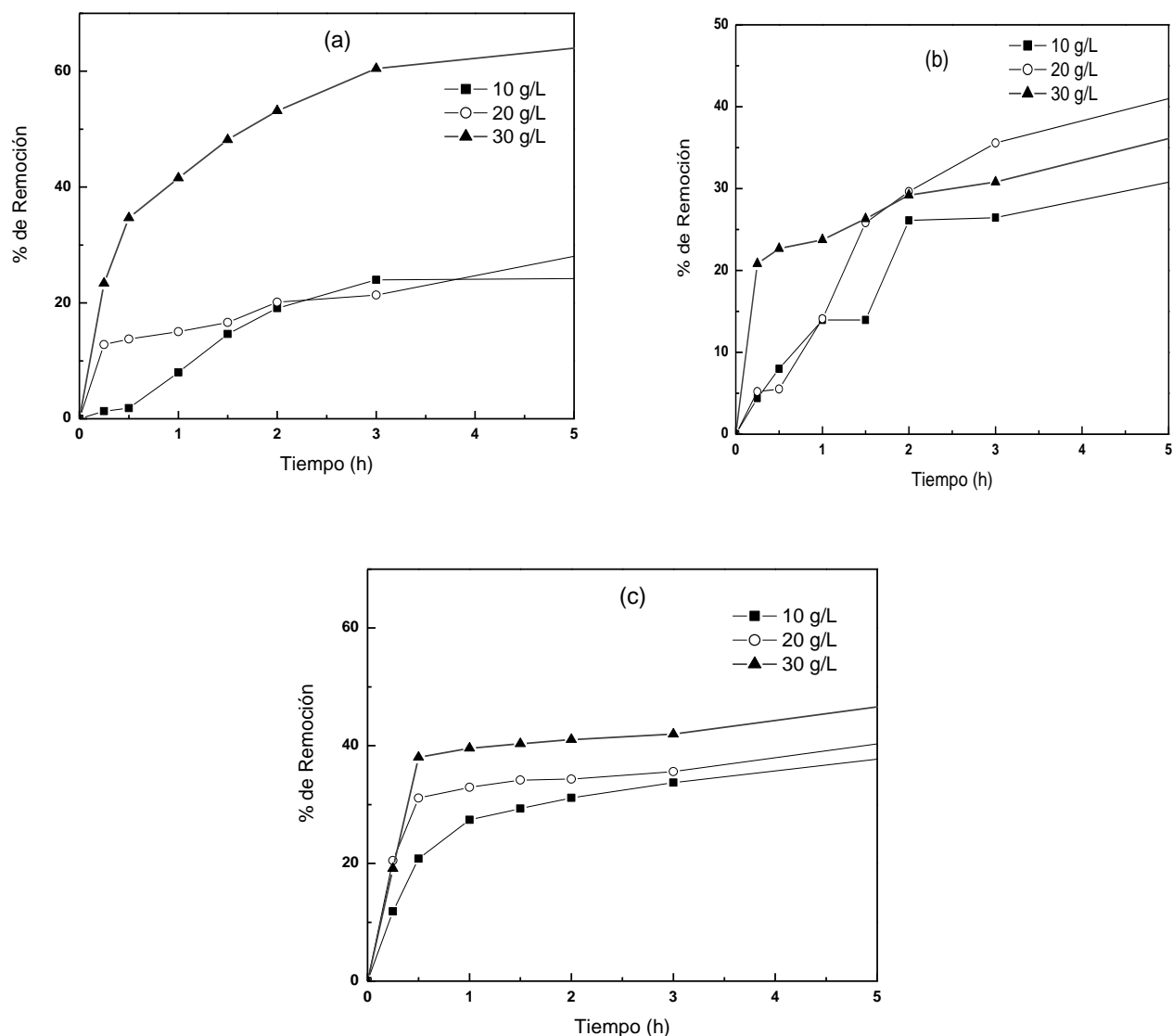


Fig. 4: Porcentaje de Remoción del compuesto Rojo Congo: (a) *S. edule* con espinas; (b) *S. edule* sin espinas; (c) *C. ficifolia*

En la remoción de verde de bromocresol con *S. edule* con espinas se alcanzó un 69.77 % después de 3 horas (Figura 5b). Este porcentaje fue superior a los reportado por Mera (2011), quienes obtuvieron un 64 % utilizando un proceso de oxidación avanzada de fotocatalisis heterogénea después de 3 días. No obstante, los procesos fotocatalíticos son más caros, además de que los tiempos fueron mayores. Para el caso de índigo carmín la remoción con *S. edule* sin espinas, después de 2 h fue del 45.24 % (Figura 6b). La remoción del índigo carmín por medio de biomasa deshidratada de *S. edule*, puede deberse a fenómenos de adsorción como por un efecto enzimático, ya que se han reportado métodos de adsorción para remover índigo carmín de aguas residuales, utilizando algodón, cenizas, plantas de soya utilizadas como adsorbentes (Mittal *et al.*, 2006). El índigo carmín es uno de los colorantes más antiguos y más utilizados, su principal aplicación industrial ha sido el

teñido de ropa (blue jeans) y otra de mezclilla azul (Quintero & Cardona, 2010), informes sobre la biodegradación de los tintes índigo han incluido el uso de microorganismos tales como alcalofílica, *trichoderma* (Sánchez, 2014; Sánchez *et al.*, 2010), termófilos y anaerobios (Nicholson & John 2005); y lacasa de *Trametes versicolor* (Cano *et al.*, 2011). No obstante la utilización de microorganismos como de enzimas requiere de condiciones controladas tanto de temperatura y de pH principalmente. Difíciles de mantener en sistemas de tratamiento donde las variación de parámetros depende del proceso de teñido. Por otro lado, se ha realizado comparaciones en la degradación de índigo carmín por oxidación electroquímica y por procesos de oxidación avanzada (Palma *et al.*, 2014); sin embargo, en este tipo de procesos los costos de operación son elevados (Quintero & Cardona, 2010). Por lo que el tratamiento con curcubitáceas pueden ser una alternativa para la reducción de costos.

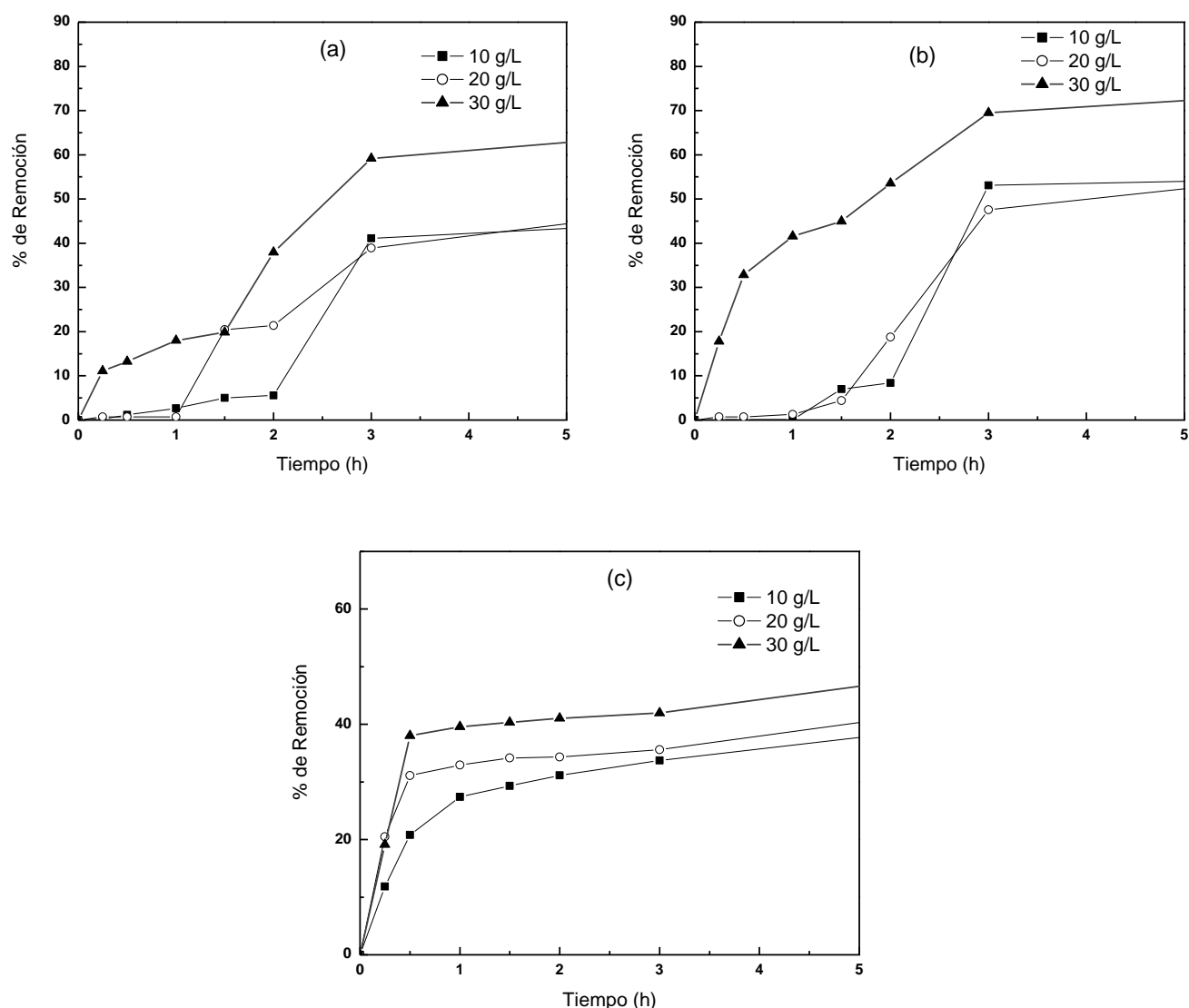


Fig. 5: Porcentaje de Remoción del compuesto Verde de Bromocresol: (a) *S. edule* con espinas; (b) *S. edule* sin espinas, (c) *C. ficifolia*

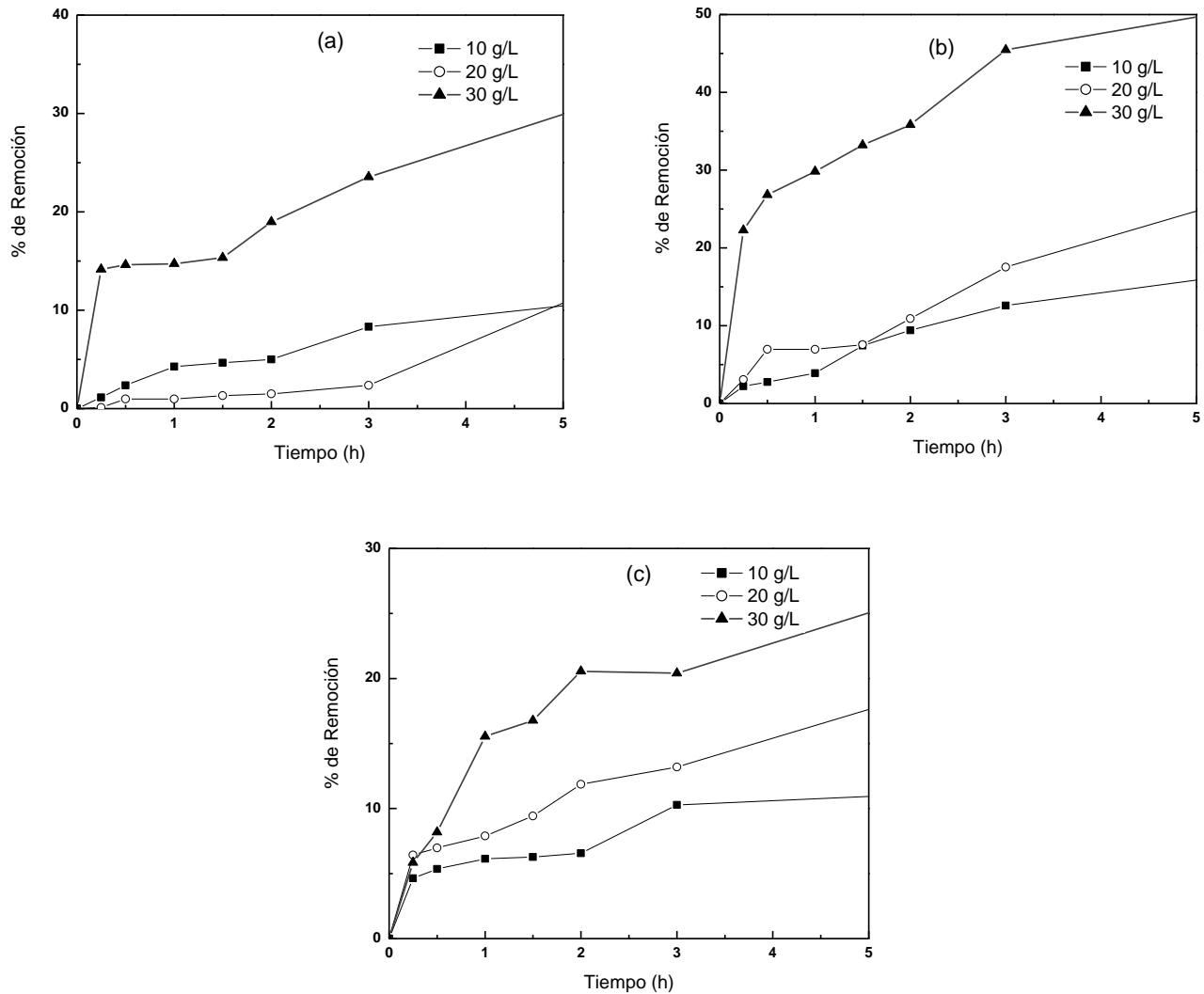


Fig. 6: Porcentaje de Remoción del compuesto Indigo Carmín: (a) *S. edule* con espinas; (b) *S. edule* sin espinas; (c) *C. ficifolia*

CONCLUSIONES

Se observó un efecto de combinación entre cucurbitáceas y colorantes. La utilización de biomasa de *S. edule*, representa una alternativa para la remoción de colorantes recalcitrantes, el cual puede llevar a cabo no solo la adsorción del colorante sino la oxidación del mismo, lo que podría causar la degradación completa de los colorantes recalcitrantes. Las cinéticas de absorción de seis ensayos experimentales se ajustaron a la ecuación de Lagergren de pseudo segundo orden.

REFERENCIAS

1. Abbas, A., Murtaza, S., Shahid, K., Munir, M., Ayub R., & Akber, S., (2012): Comparative Study of Adsorptive Removal of Congo Red and Brilliant Green Dyes from Water Using Peanut Shell. *Middle-East Journal of Scientific Research*, 11 (6), 828-832.

2. Barrios, L.F., Gaviria, L.F. & Agudelo, E. A. (2015). Technologies for the removal of dyes and pigments present in wastewater. A review. *Dyna*, 82 (191), 118-126.
3. Calderón, A.I, Curiel, J., Salinas, C., Geissler, G., Pérez, M.T. & Rosas, M.L. (2008). Eliminación de fenol, 2-clorofenol y colorantes en aguas artificialmente contaminadas y aguas residuales textiles utilizando a la peroxidasa de chayote. *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales*, 4(2), 278-284.
4. Cano, M., Solis, M., Diaz, J., Solis, A., Loera, O. & Teutli, M.M. (2011). Biotransformation of indigo carmine to isatin sulfonic acid by lyophilized mycelia from *Trametes versicolor*. *African Journal of Biotechnology*, 10 (57), 12224-12231.
5. Carneiro, P.A., Umbuzeiro, G.A., Oliveira, D.P., Valnice, M. & Zanon B. (2010). Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes. *Journal of Hazardous Materials*, 174 (1-3), 694-699.
6. Castro, L. & Durán, J. E. (2013). Degradación y decoloración de agua contaminada con colorantes textiles mediante procesos de oxidación avanzada. *Tecnología en Marcha*, 27(2), 40-50.
7. Chacko, J.T. & Subramaniam, K. (2011). Enzymatic Degradation of Azo Dyes - A Review. *International Journal of Environmental Sciences*, 1 (6), 1250-1260.
8. Cheng, X.B., Jia, R., Li, P.S., Tu, S.Q., Zhu, Q., Tang, W.Z., *et al.* (2007). Purification of a new manganese peroxidase of the white-rot fungus *Schizophyllum* sp. F17, and decolorization of azo dyes by the enzyme. *Enzyme and Microbial Technology*, 41 (3), 258-264.
9. Cogollo, J.M. (2011). Clarificación de Aguas usando Coagulantes Polimerizados: Caso del Hidroxicloruro de Aluminio, *Dyna*, 78(165), 18-27.
10. Cortazar, A., González, C.A., Coronel, C., Escalante, J.A., Castro, J. & Villagómez, J.R. (2012). Biotecnología Aplicada a la Degradación de Colorantes de la Industria Textil. *Universidad y Ciencia*, 28 (2), 187-199.
11. Dawood, S. & Sen, T.K. (2012). Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water Research*, 46 (6), 1933-1946.
12. dos Santos, A.B., Bisschops, I.A.E.E. & Cervantes, F J. (2006). *Closing process water cycles and product recovery in textile industry: perspective for biological treatment*. En *Advanced Biological Treatment Processes for Industrial Wastewaters*. London: International Water Association, Vol.1.298-320.
13. Drumond, F.M., Rodrigues de Oliveira, G.A., Anastácio, E.R., Carvalho, J., Boldrin, M.V. & Palma de Oliveira, D. (2013). *Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact*, Capítulo 6, "Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing", editado por Melih Günay, ISBN 978-953-51-0892-4.
14. Fagbenro, O.K. & Abdul, H. (2014). Textile Waste Water and the advanced Oxidative Treatment Process, an Overview. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 3 (8), 15310-15317.
15. Furqan, M., Muhammad, M., Ahmad, A., Javeed, A., Sharif, A., Saleem, A. *et al.* (2016). Textile industrial effluent induces mutagenicity and oxidative DNA damage and exploits oxidative stress biomarkers in rats. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 41, 180-186.

16. Garcia, J.C., Formicoly de Souza, T.K., Moreno, S., Ambrósio, E., Ferreira M.T., Brizola L. *et al.* (2013). Toxicity assessment of textile effluents treated by advanced oxidative process (UV/TiO₂ and UV/TiO₂/H₂O₂) in the species *Artemia salina* L. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185 (3), 2179-2187.
17. Hongzhu, Ma., Bo, W. & Xiaoyan, L.. (2007). Studies on degradation of Methyl Orange wastewater by combined electrochemical process. *Journal of Hazardous Materials*, 149 (2), 492-498.
18. Hosseini, K.E., Alavi, M.R. & Hashemi, S.H. (2013). Evaluation of integrated anaerobic/aerobic fixed-bed sequencing batch biofilm reactor for decolorization and biodegradation of azo dye Acid Red 18: comparison of using two types of packing media. *Bioresource Technology*, 127, 415-421. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.10.003.
19. Ibrahim, M. & Sani, S. (2014). Comparative Isotherms Studies on Adsorptive Removal of Congo Red from Wastewater by Watermelon Rinds and Neem-Tree Leaves. *Open Journal of Physical Chemistry*, 4, 139-146. doi: 10.4236/ojpc.2014.44017.
20. Jian-Zhong, L., Teng-Li, W. & Liang-Nian, J. (2006). Enhanced dye decolorization efficiency by citraconic anhydride-modified horseradish peroxidase. *Journal of Molecular Catalysis B, Enzymatic*, 41 (3-4), 81-86.
21. Kyzas, G.Z., Kostoglou, M., Lazaridis, N.K. & Bikiaris, D.N. (2013). *Decolorization of Dyeing Wastewater Using Polymeric Absorbents- An Overview. Dyeing Process and Environmental Impact*, Capítulo 7, "Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing", editado por Melih Günay, ISBN 978-953-51-0892-4.
22. Lee, C.S., Chong, M.F., Robinson, J. & Binner, E. (2014). A Review on Development and Application of Plant-Based Biofloculants and Grafted Biofloculants. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (48), 18357-18369.
23. Lorenzo, Y. (2006). Estado del arte del tratamiento de aguas por coagulación-floculación (2006). *ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar*, 40 (2). 10-17. Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar Ciudad de La Habana, Cuba.
24. Maguire, R.J. & Tkacz, R.J. (1991). Occurrence of dyes in the Yamaska River, Québec. *Water Pollution Research Journal of Canada*, 26 (2), 145-161.
25. Manning, B.W., Cerniglia, C.E. & Federle, T.W. (1985). Metabolism of the benzidine-based azo dye Direct Black 38 by human Intestinal microbiota. *Applied Environmental Microbiology*, 50 (1), 10-15.
26. Mera, A.C. (2011). Tratamiento fotocatalítico de aguas residuales generadas en laboratorios con presencia del indicador verde de bromocresol. *Revista Lasallista de investigación*, 8 (1), 28-41.
27. Mittal, A., Mittal, J. & Kurup, L. (2006). Batch and bulk removal of hazardous dye, indigo carmine from wastewater through adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 137 (1). 591-602.
28. Mollah, M.Y.A., Schennach, R., Parga, J.P. & Cocke, D.L. (2001). Electrocoagulation (EC) science and applications. *Journal of Hazardous Materials B*, 84 (1), 29-41.
29. Namasivayam, C. & Kavitha, D. (2002). Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. *Dyes and Pigments*, 54 (1), 47-58.
30. Nicholson, S.K. & John, P. (2005). The mechanism of bacterial indigo reduction. *App Micro Cell Physiol*, 68, (1), 117-123.

31. Palma, R.E., Silva, J., Ignacio González, I., Ricardo, A. & Torres, R.A. (2014). Comparative degradation of indigo carmine by electrochemical oxidation and advanced oxidation processes. *Electrochimica Acta*, 140 (10), 427–433.
32. Palmieri, G., Cennamo, G. & Sanna, G. (2005). Remazol Brilliant R decolourisation by the fungus *Pleurotus ostreatus* and its oxidative enzymatic system. *Enzyme Microbiology Technological*, 36(1), 17-27.
33. Quintero, L.A. & Cardona, S.A. (2010). Tecnologías para la decoloración de Tintes Índigo e Índigo Carmín. *Dyna*, 77(162), 371-386.
34. Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. & Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77 (3), 247–255.
35. Sánchez, N., Vazquez, M. & Torresi, R. (2010). Degradación y adsorción del colorante AZO RR239 en solución acuosa, por partículas de hierro "zero-valente" a nanoescala, inmovilizadas sobre aserrín. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, 55, 18-25.
36. Sánchez, E. (2014). Remoción del colorante azul índigo por cuatro cepas fúngicas del género *Trichoderma*. Facultad de Ciencias Químicas, Tesis Universidad Veracruzana, México. <http://cdigital.uv.mx/bitstream/123456789/37944/1/sancheztorreserika.pdf>
37. Saravanana, R., Khanb, M.M., Guptac, V.K., Mosquera, E., Gracia, F., Narayanang, V. *et al.* (2015). ZnO/Ag/CdO nanocomposite for visible light-induced photocatalytic degradation of industrial textile effluents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 452 (15), 126–133.
38. Soares, G.M.B., Amorim, M.T.P., Hrdina, R. & Costa-Ferreira, M. (2002). Studies on the biotransformation of novel disazo dyes by laccase. *Process Biochemistry*, 37(6), 581-587.
39. Stolz, A. (2001). Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes. *Applied Microbiology Biotechnology*, 56 (1-2), 69-80.
40. Sudha, M., Saranya, A., Selvakumar, G. & Sivakumar, N. (2014) Microbial degradation of Azo Dyes: A review. *International Journal of Current Microbiology and Applied Science*, 3 (2), 670-690.
41. Suresh, P., Vijaya, J.J. & Kennedy, L. J. (2015). Photocatalytic degradation of textile dyeing wastewater through microwave synthesized Zr-AC, Ni-AC and Zn-AC. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25 (12), 4216-4225.
42. Vandevivere, P.C., Bianchi, R. & Verstraete, W. (1998). Review: Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. *Journal. Chemical Technology. Biotechnology*, 72 (4), 289–302.
43. Weisburger, J.H. (2002). Comments on the history and importance of aromatic and heterocyclic amines in public health. *Mutation Research*, 506-507, 9-20.
44. Wesenberg, D., Kyriakides, I. & Agathos, S.N. (2003). gWhite-rot fungi and their enzymes for the treatment of industrial dye effluents. *Biotechnology Advance*, 22 (1), 161-187.
45. Wong, Y. & Yu, J. (1999). Laccase-catalyzed decolorization of synthetic dyes. *Water Research*, 33 (16), 3512-3520.

46. Yao, L., Zhang, L., Wang, R., Chou, S. & Dong, Z. (2016). A new integrated approach for dye removal from wastewater by polyoxometalates functionalized membranes. *Journal of Hazardous Materials*, 301, 462-470.
47. Yasar, A., Ugur, K. & Talha, G. (2007). Comparison of classical chemical and electrochemical processes for treating rose processing wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 148 (1-2), 340-345.