



Dyna

ISSN: 0012-7353

dyna@unalmed.edu.co

Universidad Nacional de Colombia

Colombia

QUINTERO, LUZ; CARDONA, SANTIAGO
TECNOLOGÍAS PARA LA DECOLORACIÓN DE TINTES ÍNDIGO E ÍNDIGO CARMÍN
Dyna, vol. 77, núm. 162, junio, 2010, pp. 371-386
Universidad Nacional de Colombia
Medellín, Colombia

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=49615023017>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica
Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

TECNOLOGÍAS PARA LA DECOLORACIÓN DE TINTES ÍNDIGO E ÍNDIGO CARMÍN

TECHNOLOGIES FOR THE DECOLORIZATION OF DYES: INDIGO AND INDIGO CARMINE

LUZ QUINTERO

*Escuela de Geociencias y Medio Ambiente. Facultad de Minas. Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín.
laquinte@unalmed.edu.co*

SANTIAGO CARDONA

*Escuela de Geociencias y Medio Ambiente. Facultad de Minas. Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín.
scardona@unal.edu.co*

Recibido para revisar Noviembre 18 de 2008 , aceptado Mayo 21 de 2009, versión final Octubre 13 de 2009

RESUMEN: Los tratamientos de agua residual textil con los tintes índigo e índigo carmín son muy complejos y variados. La eficiencia varía de acuerdo al método empleado. Este artículo revisa las diferentes tecnologías de tratamiento para la remoción de índigo e índigo carmín; eficiencias de remoción, cultivos empleados, sistemas de procesos, factores operacionales, entre otros aspectos, con el fin de establecer criterios para seleccionar el mejor proceso de tratamiento y conocer los alcances de la investigación en la decoloración de índigo. La revisión comienza con el proceso de fijación en el teñido de índigo y luego describe los estudios de tratamiento de efluente con índigo a escala laboratorio y a gran escala. Existen tecnologías físico-químicas, químicas, físicas y biológicas para la decoloración de agua con índigo. La elección del tratamiento está en función de la calidad de agua del efluente, el uso, los costos de la tecnología, ventajas y desventajas.

PALABRAS CLAVE: índigo, índigo carmín, tecnologías, remoción.

ABSTRACT: The treatments of textile wastewater containing indigo and carmine indigo are very complex and varied. The efficiency depends on the method used. This article reviews the different technologies for removal of indigo and indigo carmine; efficiencies, microbial cultures, process systems and operational factors to establish criteria for selecting the best treatment process and know the scope of research in the decolorization of indigo. The review begins with the process of fixation of indigo dyeing and then describes studies of treatment of effluent indigo laboratory scale and large scale. There are physical-chemical technology, chemical, physical and biological. The choice of treatment depends on the quality of effluent water, the use, costs of technology, advantages and disadvantages.

KEYWORDS: indigo, carmine indigo, technologies, removal.

1. INTRODUCCIÓN

La industria textil tiene alto consumo de agua potable y subterránea en sus procesos de teñido. El volumen y la composición de sus efluentes las aguas residuales de la industria textil son unas de las más contaminantes en todos los sectores industriales [1]. Algunos tintes y subproductos son carcinógenos y mutágenos, deterioran

estéticamente los cuerpos de agua e impactan la flora y la fauna [2]. En la coloración de fibras celulosas los tintes tina (índigo) y tintes sulfurosos representan una gran parte del mercado mundial (alrededor del 31%) el índigo ocupa un 7%, representando cerca de las 120.000 ton. de tintes tina usadas anualmente [3]. En el año 2002, se produjeron 17000 toneladas de índigo sintético [4,5].

Para el año 2007 Colombia tuvo una demanda de 12 millones de metros mensuales de índigo de los cuales 6 millones se produjeron en Colombia y los otros 6 millones se importaron de Brasil y de Chile [6]. El tinte índigo carmín es un compuesto de clase índigo tina de alta toxicidad que puede causar irritación de ojos y piel al ser humano. El consumo del tinte en las madres embarazadas puede causar en los fetos daños en su naturaleza reproductiva, desarrollo mental e intoxicación [7].

Cuando es administrado intravenosamente en los pacientes para evaluar el sistema urinario, causa hipertensión severa, efectos cardiovasculares y respiratorios [8,7,9]. Puede causar también irritación gastrointestinal con náusea, vómito y diarrea [10,11]. Las etapas más comunes del proceso textil son desgrude, desgrasado, blanqueado, mercerizado y teñido [12]. El tratamiento del agua residual textil es uno de los más complejas [13,14]. Sin adecuado tratamiento los tintes son estables y pueden permanecer en el ambiente por largos períodos de tiempo [15]. La alteración de sus estructuras químicas pueden resultar en la formación de compuestos xenobióticos los cuales pueden ser más o menos tóxicos que los compuestos potenciales [8]; a esto se suman las fluctuaciones

en parámetros como demanda química de oxígeno (DQO), demanda bioquímica de oxígeno (DBO), pH, color, salinidad y las composiciones de las aguas residuales que dependen de los compuestos de base orgánica y tintes usados en las etapas de la industria textil. En Tabla 1 se presenta la caracterización del efluente de un proceso de teñido de índigo [16,17]. El color puede ser removido de aguas residuales por métodos físico-químicos absorción, coagulación-floculación, oxidación y métodos electroquímicos.

Estos métodos son costosos, presentan problemas de operación y generan grandes cantidades de lodo [18,19]. Los tratamientos biológicos son reconocidos por sus bajos costos, viabilidad para el tratamiento de efluentes y su capacidad para reducir DBO y DQO [20]. El siguiente artículo revisa las tecnologías de tratamiento para la remoción de color índigo; eficiencias de remoción, cultivos empleados, sistemas de procesos, factores operacionales, con el fin de indicar un proceso sistemático para la remoción de color índigo. Para ello se parte del conocimiento acerca del proceso de fijación en el teñido y luego se exponen los estudios a escala laboratorio y a gran escala para el tratamiento del agua residual con color índigo.

Tabla 1. Caracterización de agua residual textil [21].

Table 1. Characterization of textile wastewater [21].

Parámetro	Valor	Valor
	Rango	Promedio
pH	11.2-11.3	11.3 +/- 0.1
DQO (mg/L)	1300 - 1554	1427 +/- 180
Conductividad (Ms/cm)	12.2 – 12.3	12.3 +/- 0.1
Color (Pt-Co)	3132 - 4190	3661 +/- 748

2. CLASIFICACIÓN DEL COLOR

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 [22]. Una clasificación sistemática de los colores es el índice de color C.I. y la clasificación según el tipo de ionización (Tabla 2), y en base su enlace cromóforo o estructura molecular (Tabla 3).

Tabla 2. Clasificación de los tintes de acuerdo al tipo de ionización [22].
Table 2. Classification of dyes according to the type of ionization [22].

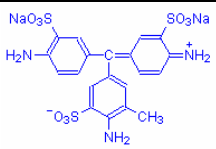
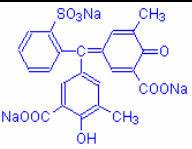
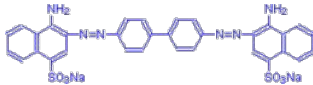
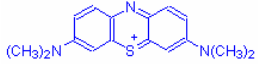
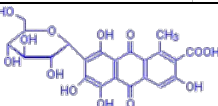
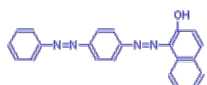
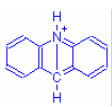
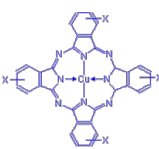




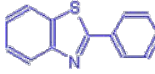
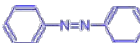
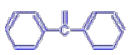
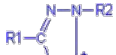

Tipo de ionización	Ejemplos	Tipo de ionización	Ejemplos	Tipo de ionización	Ejemplos
Ácidos Ej: Magenta ácido		Mordantes. Ej: Solochrome cyanin R		Directos. Ej: Congo Red	
Básicos. Ej: Azul de metileno		Naturales. Ej: Carmine		Solvente. Ej: Sudan III	

Tabla 3. Clasificación de los tintes de acuerdo al cromóforo [22].
Table 3. Classification of dyes according to the chromophore [22]

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			

3. CARACTERÍSTICAS DEL COLOR ÍNDIGO

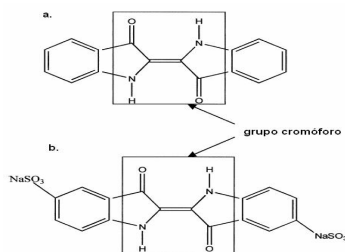


Figura 1. Molécula de a). índigo y b). índigo carmín [23].

Figure 1. Molecule of a). indigo and a). indigo carmine [23].

El color índigo (2,2'-bis-índigo), (CI Vat Blue I) o índigo tina, con fórmula química $C_{12}H_{10}O_2N_2$, (Figura 1a) es un polvo cristalino azul oscuro [4,5]. Su principal aplicación es en la industria de los *blue jeans* y otros productos del Denim azul. Tiene un alto punto de fusión ($390-392^{\circ}C$), es insoluble en agua, alcohol o éter debido a las fuerzas intermoleculares fuertes causadas por los puentes de hidrógeno, soluble en cloroformo, nitrobenzono, o ácido sulfúrico concentrado. En el estado sólido el índigo forma un polímero en el cual cada molécula de índigo se ha unido a cuatro moléculas a su alrededor. En los solventes no polares, el índigo es presentado como un monómero, mientras en solventes polares la asociación intermolecular ocurre y la solución es azul [24].

La estructura del color producido es un sistema conjugado o grupo H-cromóforos que consisten de un simple enlace doble entre carbonos substituidos por dos donadores NH y dos aceptores CO [4,5,23]. El índigo pertenece al grupo de los tintes tina, los cuales en el proceso de teñido permanecen sin fijarse entre el 5 y el 20% [25]. El índigo sulfatado también se conoce como índigo carmín ($C_{16}H_8O_8N_2S_2Na_2$) Figura 1b [4,5]. El color índigo puede ser de origen natural o sintético [26,18,19,20]. La primera síntesis de índigo fue a partir de o-nitrobenzaldehído acetona en una mezcla de hidróxido de sodio, hidróxido de bario y amonio (figura 2). La hidrólisis produce glucosa e indoxil. Por exposición al aire el indoxil se oxida a índigo. En este proceso, N-fenilglicina se trata con una mezcla alcalina de sodio y potasio que contiene hidróxidos de sodamida.

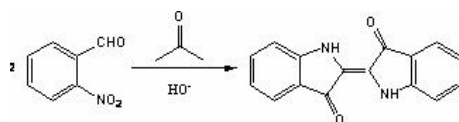


Figura 2. Ruta de índigo sintético [4,5]
Figure 2. Pathway of synthetic indigo [4,5]

4. MECANISMO DE FIJACIÓN DEL COLOR ÍNDIGO

Cada tinte 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 [27]. Los métodos para fijar color 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 ($Na_2S_2O_4$), hidroxiacetona, hidrógeno o por métodos electroquímicos [28]. La reducción se da en presencia de un medio alcalino alto (pH 11-14) por hidróxido de sodio, sales metálicas, solución de potasio [29]. El agente reductor es donador de hidrógenos para sustraer el oxígeno o

adiciona electrones a otros químicos. Durante el proceso de reducción el agente reductor es oxidado [30]. 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 fibras teñidas se exponen al aire y la molécula de tinte se oxida retornando a su forma insoluble. Las partículas de tinte insoluble son atrapadas dentro de la fibra, coloreando entonces permanentemente la prenda de azul. Contrario a muchos tintes, el índigo forma enlaces mecánicos y no químicos [26,18,19,20].

La conversión del tinte tina en forma leuco es una reacción heterogénea que comprende difusión de las moléculas del agente reductor a la superficie de las partículas de tinte, sorción del agente reductor y reacción química entre el tinte y el agente reductor en la superficie con la formación de compuestos leuco [27]. El control del proceso de reducción es llevado a cabo por la medida del potencial redox [31]. Para los tintes tina el rango está entre -650 mV y -1000 mV y para el tinte índigo es -600 mV [28]. La cinética y la termodinámica de la oxidación-reducción pueden ser controladas por el voltímetro cíclico [32,33,34]. El mecanismo de reducción es presentado en la Figura 3 [28]. Después del teñido se realiza una reacción de oxidación para remover exceso de agentes reductores, sales de sodio y los tintes reducidos pasan a pigmentos insolubles. Los agentes oxidantes comunes son el peróxido de hidrógeno u oxígeno atmosférico a pH alto, temperatura y catalizadores costosos y peligrosos, metavanadato.

Los agentes oxidantes y el oxígeno sustraen el hidrógeno o toman electrones del tinte y otros compuestos químicos. El tinte pierde dos electrones del anión y se convierte en el pigmento original con el doble enlace de oxígeno. El pigmento producido se desprende mecánicamente de la fibra y es insoluble en la mezcla. Después de la oxidación los tintes tina son sujetos a tratamiento térmico en una solución alcalina proporcionada por detergentes para obtener el textil final. Los procesos durante el lavado son desconocidos [30].

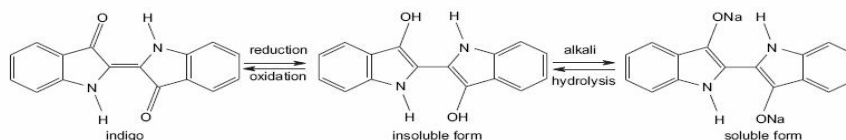


Figura 3. Mecanismo de reducción-oxidación del teñido de índigo [28].

Figure 3. Mechanism of reduction-oxidation of indigo dyeing [28]

5. MÉTODOS DE TRATAMIENTO PARA REMOCIÓN DE COLOR ÍNDIGO

El agua residual con tinte es tratada por procesos químicos, físicos o combinados como la floculación con flotación, electroflotación, floculación, filtración por membranas,

coagulación electrocinética, destrucción electroquímica, intercambio de iones, irradiación, precipitación, ozonación y método Kattox que envuelve el uso de carbón activado y aire [35]. En la tabla 4 se presenta la aplicación de tratamientos a los diferentes tipos de tintes [36].

Tabla 4. Resumen de los tratamientos más eficientes para varios tintes [36].

Table 4. Summary of the effectiveness of major treatment processes for various dye classes [36].

Clase de tinte	Coagulación con aluminio	Carbón activado	Biológico convencional	Físico-químico y biológico	Ozono	Lodo
Azoico	0	+	0	+	+	
Reactivo	0	+	0	+	+(S)	0(+)
Ácido	0	+	0	+	+	0
Básico	0	+(S)	+	+	+	+
Disperso	+	0	0	+	0	0
Tina	+	0	0	+	+	
Azufre	+	0	0	+	+	
Directo				+		+

a. Remoción de color: 0-insatisfactorio; +-Bueno; S-adequado especialmente.

5.1 Tratamientos físico-químicos

Para el tratamiento de agua residual industrial con tintes tipo vat o tina la coagulación química es el método más utilizado. Los tintes tina insolubles en el agua han sido evaluados en un pre-tratamiento usando floculantes y coagulantes como cal, alumbre, sulfato ferroso y polielectrolitos, seguido de un proceso de lodos activados para eliminar los otros contaminantes [37]. La utilización de un polímero natural mucílago obtenido de *Plantago psyllium* se ha implementado por Mishra y Bajpai [38] a través de la floculación para la remoción de los tintes C.I. Vat Yellow 4 y C.I. Reactive Black 5.

Los resultados experimentales muestran que el mucílago es más efectivo para remoción del tinte tina (71.4%) que para el tinte reactivo (35%). La tecnología se muestra como simple, eficiente, no tóxica y de bajos costos de capital y operación, comparada con otras tecnologías. Aunque Marmagne y Coste [39] reportaron los métodos de coagulación-floculación de baja capacidad para los tintes ácido, directos, reactivos y tina es recomendable escalar los estudios para verificar el potencial de la tecnología. La tabla 5 presenta las ventajas y desventajas de las tecnologías para la decoloración en agua residual textil.

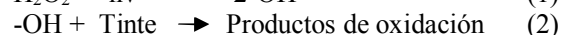
Tabla 5. Ventajas y desventajas de algunos procesos de decoloración aplicados a agua residual textil [40].
Table 5. Advantages and drawbacks of some non-biological decolourisation processes applied to textile wastewaters [40].

Métodos físico-químicos	Descripción método	Ventajas	Desventajas
Reacción fenton	Reacción de oxidación usando H_2O_2 -Fe(II)	Decoloración efectiva de tintes solubles e insolubles	Generación de lodo
Ozonación	Reacción de oxidación usando gas de ozono	Aplicación en estado gaseoso: no altera el volumen	Corta vida media (20 min)
Fotoquímica	Reacción de oxidación usando H_2O_2 -UV	No produce lodo	Formación de sub-productos.
NaOCl	Reacción de oxidación usando Cl^+ para atacar el grupo amino.	Iniciación y aceleración de la ruptura del enlace azo	Libera aminas aromáticas
Electroquímica	Reacción de oxidación usando electricidad	Descompone en compuestos no peligrosos	Alto costo de la electricidad
Carbón activado	Remoción de tinte por adsorción	Buena remoción de una variedad de tintes	Muy costoso
Filtración por membranas	Separación física	Remoción de todos los tintes	Producción de lodo concentrado
Intercambio iónico	Resinas de intercambio iónico	Regeneración, no se pierde el adsorbente	No es efectiva para todos los tintes
Coagulación electrocinética	Adición de sulfato ferroso y cloruro férrico	Económicamente viable	Alta producción de lodo.

5.2 Tratamientos químicos

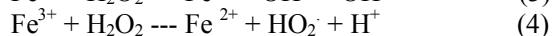
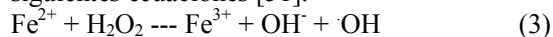
La oxidación química emplea agentes oxidantes como el ozono (O_3), el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) o el permanganato (MnO_4) para cambiar la composición química de un compuesto o grupo de compuestos, i.e. tintes [41]. En los procesos de oxidación avanzada (POA) los agentes oxidantes son usados con catalizadores (Fe, Mn, TiO_2) en presencia o ausencia de una fuente de irradiación [42]. En este proceso se mejora la generación y uso de radicales libres de hidroxil ($HO\cdot$) los cuales incrementan la velocidad en varios órdenes de magnitud comparados con otros oxidantes en ausencia de un catalizador [43]. Gemeay et al., [44] evaluaron un mecanismo de reacción para la catálisis heterogénea del tinte índigo carmín con H_2O_2 como agente oxidante catalizada a través de diferentes complejos metálicos. Gemeay et al., [45] estudiaron la actividad catalítica de polianilina/ MnO_2 ($PANI/MnO_2$) hacia la degradación oxidativa de los tintes rojo directo

81, azul ácido 92 e índigo carmín en presencia de H_2O_2 como oxidante, las reacciones siguieron una cinética de primer orden. En los procesos H_2O_2 /UV los radicales $HO\cdot$ son formados cuando el agua con H_2O_2 es expuesta a luz UV normalmente en el rango de 200-280 nm [41]. El resultado de esta reacción es la destrucción del color de acuerdo a las siguientes reacciones:



Este proceso es el más usado en los POA para el tratamiento de contaminantes peligrosos presentes en aguas residuales, porque no generan lodo y logran alta remoción de DQO en un corto tiempo [46]. Aleboyeh et al., [47] evaluaron la decoloración de C.I. Azul ácido 74 o índigo carmín en solución acuosa en un proceso H_2O_2 /UV y determinaron los efectos de las dosis de H_2O_2 , concentración inicial de tinte y pH en la cinética de decoloración en un fotoreactor de circulación continua.

La degradación fotocatalítica (TiO_2/UV) fue investigada en la decoloración de índigo e índigo carmín en suspensiones heterogéneas acuosas y en estado sólido; la ruta de degradación y los productos intermedios fueron determinados [48]. Mohamed et al., [49] evaluaron la adsorción y mineralización de IC (índigo carmín) en presencia de irradiación UV aplicado a $\text{Mn}/\text{TiO}_{2\text{SG}}$, $\text{Mn}/\text{TiO}_{2\text{D-imp}}$, $\text{TiO}_{2\text{SG}}$ y $\text{TiO}_{2\text{D}}$ preparados por diferentes métodos. La adsorción del IC fue mayor en $\text{TiO}_{2\text{D}}$ (88%) que en el resto de materiales debido al incremento de grupos HO^- , mayor relación superficie/volumen y mayor radio de poro que facilitó la difusión de IC. Otras combinaciones como ozono/ TiO_2 , ozono/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ y $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ han sido investigadas pero ellos son enormemente influenciadas por el tipo de tinte, la concentración de tinte y el pH [50]. Muchas combinaciones de POA son capaces de producir radicales libres. Los procesos Fenton han sido usados como una fuente potencial de radicales hidroxil desde (H_2O_2) en la presencia de cationes de hierro (Fe^{2+}) y en una solución ácida (pH 2-3). Los procesos Fenton involucran la aplicación de sales ferrosas o férricas y (H_2O_2) para producir los radicales libres como se muestra en las siguientes ecuaciones [51].



Kasiri et al., [52] investigaron la aplicabilidad

de Fe- en zeolita sintética ZSM5 como catalizador heterogéneo foto fenton en presencia de UV y H_2O_2 para la degradación de tinte indigoide (C.I. Azul ácido 74), el estudio encontró que usando este tipo de catalizador es posible expandir el rango de pH en el cual la oxidación tipo Fenton puede ocurrir y no generar lodo de hidróxido de hierro. Los métodos electroquímicos han logrado gran interés en la decoloración y degradación de moléculas de tinte [53]. La corriente eléctrica induce reacciones redox resultando en la transformación/destrucción de los compuestos orgánicos y su completa oxidación en CO_2 y H_2O [54]. La oxidación directa se refiere a la transferencia de electrones al contaminante en la superficie del ánodo [55]. El potencial requerido para la oxidación de compuestos orgánicos es alto y las reacciones colaterales son inevitables. Sin embargo, el problema es la carencia de ánodos ideales que faciliten la oxidación del tinte, disminuyan las reacciones colaterales y muestren una buena estabilidad electroquímica [54]. Sanromán et al., [56] y Fernández y Costa, [57] también utilizaron técnicas electroquímicas para decoloración de color índigo. Usaron la Incineración electroquímica-índigo, con una concentración inicial índigo 1 mM, obteniendo una remoción de 100% del color [58].

5.3 Tratamientos físicos

Los métodos de adsorción para remoción de color están basados en la alta afinidad de muchos tintes para adsorber materiales. La decoloración por adsorción está influenciada por algunos factores fisico-químicos como interacciones tinte-adsorbente, área superficial de adsorbente, tamaño de partícula, temperatura, pH, y tiempo de contacto [59,42]. La adsorción de tinte índigo ha sido evaluada usando lodo residual deshidratado de una planta de tratamiento de agua residual como adsorbente [60]. Otero et al., [61] investigaron la aplicación potencial del lodo residual para la remoción de contaminantes orgánicos como cristal violeta, índigo carmín y fenol. La adsorción de índigo carmín en biosorbentes y polímeros naturales ha sido

investigada por Dos Anjos et al., [62] y Prado et al., [63]. Prado et al. [63] estudiaron las interacciones de índigo carmín con quitosán y quitina. Los experimentos con quitosán presentaron procesos entrópicos y entálpicos favorables con estabilidad termodinámica mientras que las interacciones con quitina mostraron efectos entrópicos desfavorables presentando sistemas termodinámicos no espontáneos. También ha sido probada la adsorción sobre materiales residuales como las cenizas de las plantas de generación de energía, un producto residual de la extracción de la soya y el carbón extraído de los granos del café [64,65]. Nakamura et al. [65] identificaron la difusión del índigo carmín en los poros del carbón residual del café como la etapa limitante en el proceso de adsorción.

Algunas investigaciones reportan que los métodos de adsorción son fáciles, versátiles y económicos por su fácil operación y diseño simple [64] otras lo encuentran de materiales adsorbentes costosos y sugieren que los métodos de degradación persisten a la degradación de productos químicos en el agua [66]. Los métodos de filtración como ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis reversa han sido usados para reuso de agua y recuperación química. La temperatura específica y la composición química del agua residual determinan el tipo y la porosidad del filtro [67]. Los principales problemas en la tecnología de membranas son los altos costos de inversión, las incrustaciones y la producción de un baño de tinte que necesita ser tratado [40]. La recuperación de concentrados desde las membranas puede atenuar los costos de tratamiento [67]. Para mejorar la calidad del agua para reutilización se han investigado tratamientos compuestos, Vandevivere et al., [48] utilizaron tratamientos de ósmosis reversa, coagulación, microfiltración y membranas, Dos santos et al., [68] propusieron la secuencia de pretratamientos anaerobio/aerobio y post tratamiento con membranas. El índigo se ha recuperado a través de procesos de microfiltración (MF) [69], MF seguido de UF [21] y secuencias de procesos de coagulación, MF, UF y NF [70]. Unlu et al., [70] determinaron que la coagulación no es un método efectivo de tratamiento por las altas dosis de coagulante requeridas y las grandes cantidades de lodo generado. La MF seguido de un tratamiento de NF satisfacen los criterios de reuso para la industria textil [70].

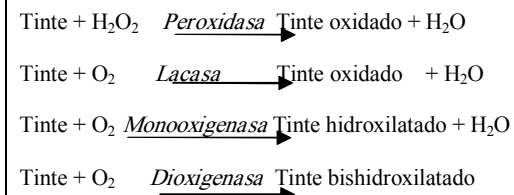
5.4 Tratamientos biológicos aerobios para remoción de color índigo e índigo carmín

Algunas técnicas de remediación son degradación microbiana la cual utiliza microorganismos como bacterias y hongos, fitorremediación que utiliza plantas y la remediación a través de enzimas específicas. Los modos de biorremediación aplicados a la decoloración de tintes incluyen mezclas de cultivos, organismos aislados y enzimas aisladas. Algunas enzimas capaces de la degradación de tintes se diferencian a continuación (Tabla 6)

[71]. Las enzimas extracelulares como la lacasa y peroxidasa son producidas por hongos. Las enzimas mono-oxigenasa y dioxigenasa son intracelulares y están presentes en los organismos vivos [71]. Ellos causan la separación de anillos aromáticos a través de la incorporación de átomos de oxígeno (biohidroxilación) resultando en ácidos carboxílicos, los cuales son utilizados en el metabolismo [72,73,74]. La lacasa sólo requiere oxígeno molecular como co-sustrato. Las peroxidases sólo dependen de la habilidad del peróxido de hidrógeno como segundo sustrato. La aplicación de reductasas u oxidasas requieren cofactores como NAD(H), NADP(H), o FAD(H) los cuales son extremadamente costosos y no son viables económicamente [71].

Tabla 6. Enzimas oxidativas usadas para la decoloración de tinte

Table 6. Oxidative enzymes used for dye decolorization



A escala piloto y/o a gran escala los efluentes pueden ser tratados en biorreactores con cultivos de uno o más microorganismos aislados o una mezcla de poblaciones. En una mezcla de cultivo, donde se presenta un consorcio de diferentes especies, la decoloración de tinte puede ser el resultado de la acción sinérgica de varios microorganismos [75,76]. En general las mezclas de poblaciones presentan las estabildades más altas en los ambientes de estrés causado por cambios en las características del efluente temperatura, pH o composición [71]. Los tipos de crecimiento microbiano son de dos tipos suspendidos y con células inmovilizadas dependiendo del tipo de reactor, por ejemplo el reactor de lecho fluidizado contiene *pellets* libres y móviles cubiertos con capas de biomasa inmovilizada, mientras los reactores de lecho empacado contienen organismos que se fijan en un material de soporte [77].

Los informes indican que la secreción de las enzimas es mejor en los sistemas inmovilizados que en los cultivos suspendidos [78]. Los sistemas con células inmovilizadas mejoran la eficiencia de operación en los biorreactores, es decir, incrementan la estabilidad de los procesos y la tolerancia a perturbaciones de carga, dada la gran capacidad por unidad de biomasa y la poca generación de lodo, también se suma la efectividad técnica y la viabilidad económica en la operación discontinua para la decoloración de agua residual [79].

5.4.1 Bacterias

A escala micro Yu et al., [80] evaluaron la decoloración de índigo a través del cultivo de

Pseudomonas GB3 con el cual se obtuvo una remoción de 69%. A escala piloto Khelifi, et al. [81] desarrollaron dos tipos de crecimiento de biomasa suspendido e inmovilizada a través de la biodegradación aeróbica en reactor de mezcla completa y reactor de lecho fijo. El incremento de la carga y la disminución del HRT dificultaron el desarrollo de este sistema al desprenderse la biopelícula con un consecuente fenómeno de lavado de biomasa. Frijters et al. [82] investigaron el tratamiento de agua residual de la empresa *Ten Cate Protect* de los países bajos mediante un sistema de tratamiento a gran escala con una secuencia anaerobia-aerobia en un sistema de reactor de lecho fluidizado y sedimentador de placas.

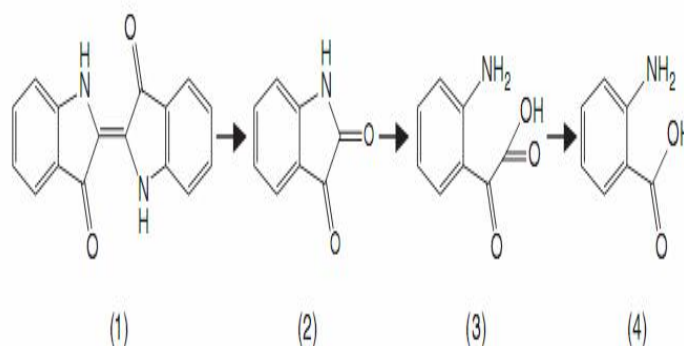


Figura 4. Ruta de degradación oxidativa para el tinte índigo [83].

Figure 4. Oxidative degradation pathway for indigoid dyes [83].

5.4.2 Hongos

El tinte índigo fue transformado a través de la transferencia de electrones de la lacasa para obtener isatin y por descarboxilación se genera un ácido antranílico como producto estable final de oxidación (Figura 4). Se propuso que la degradación procede vía deshidroíndigo como una reacción intermedia. La función de la lacasa es incrementar la susceptibilidad del tinte hacia el ataque hidrolítico por el agua [83]. En la decoloración del índigo carmín catalizada por

peroxidasa, el ácido sulfónico isatin es formado, aunque un producto de oxidación rojo estable se observó cuando se empleó manganeso peroxidasa desde *Phanerochaete chrysosporium*. Los autores sugirieron que el producto rojo fue un producto de condensación dimérico del índigo carmín el cual no ha sido formado con lignina peroxidasa como catalizador [84]. La tabla 7 presenta los hongos que oxidan el tinte índigo.

Tabla 7. Hongos para remoción de color índigo.
Table 7. Fungi for removal of indigo color.

Organismo	% Decoloración-tiempo	Comentarios	Re
Hongos			
<i>C. versicolor</i>	100%	IC. Mecanismo- biodegradación y adsorción	[85]
<i>Trametes versicolor</i>	15 días	IC. Catalizador lacasa	[86]
<i>P. chrysosporium</i>	29.8%-9 días	Carmin 40-50 mg/l, catalizador ligninasa	[87]
<i>T.versicolor</i>	29.8%-9 días	Carmin 40-50 mg/l, catalizador ligninasa	[87]
<i>T.versicolor</i>	80%		[88]
<i>fungi basidiomiceto ligninolítico, Phellinus gilvus, pleurotas sajor-caju, Pycnoporus sanguinus y Phanerochaete chrysosporiumm</i>	100, 94, 91 y 75%	Índigo.	[89]
<i>Aspergillus alliaceus 121C</i>	98.6%	Índigo. Enzimas lacasa y ligninasa-peroxidasa (LiP). Evaluaron que la cantidady naturaleza de los nutrientes (nitrógeno), carbono y microelementos en el medio de crecimiento	[90]
Hongo no lignolítico <i>Myrothecium sp.</i>	100%-10 horas	IC. 50 mg/l Mecanismo oxidación de tinte Oxidoreductasa bilirubina oxidasa (BOX)	[91]
Hongos ligninolíticos <i>Trametes modesta, Trametes hirsuta, Trametes versicolor y Sclerotium rolfsii</i>		Índigo. Enzima lacasa. <i>Trametes modesta</i> reportó la mayor decoloración. pH 4.5	[92]

5.5 Tratamientos biológicos anerobios para remoción de color índigo e índigo carmín

5.5.1 Bacterias

Fischer-Colbrie et al., [93] evaluaron la degradación anaerobia de una mezcla de microorganismos con acetato e índigo carmín como fuentes de carbono. La de gradación fue

evaluada con una concentración de índigo de 150 mg/L. Se propuso el siguiente mecanismo de degradación (Figura 5). Manu y Chaudhari [2] observaron los efectos de alcalinidad total, potencial de óxido-reducción en la remoción de color y DQO en condiciones anaerobias submesofílicas evaluadas en un reactor *batch* a través de un mezcla de cultivo bacterial empleando agua residual sintética de una empresa de algodón.

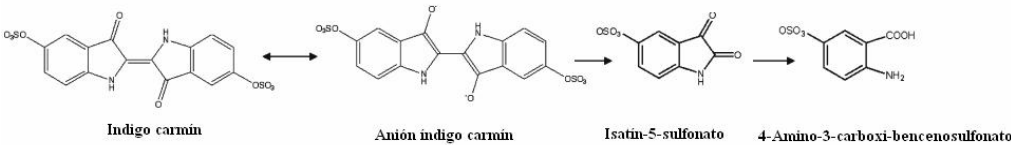


Figura 5. Mecanismo propuesto de la ruta de degradación de índigo carmín [93].
Figure 5. Proposed mechanism of the degradation pathway of indigo carmine [93].

Chen et al., [94] evaluaron la efectividad de seis cepas aisladas a partir del lodo del lago en Hsinchu, Taiwan y del lodo de una planta de tratamiento de agua residual en Miaoli, Taiwan para degradar 24 tintes entre ellos azul ácido 74

o índigo carmín, la bacteria *Aeromonas hydrophila* fue seleccionada e identificada por ser la que reportó superior velocidad de remoción para los 24 tintes, para IC después de 1 día de incubación se obtuvo una remoción

del 60+/-2% y en 7 días una remoción del 84+/-3% con una concentración de tinte de 100 mg/L. Las cepas aisladas fueron cultivadas en condiciones anóxicas pero los perfiles

bioquímicos y fisiológicos de *Aeromonas hydrophila* reportaron crecimiento aeróbico y anaeróbico. La tabla 8 presenta los tratamientos biológicos para remover el color índigo.

Tabla 8. Tratamientos biológicos de efluentes textiles para remoción de color índigo.

Table 8. Biological treatments of textile effluents for removal of índigo color.

Tipo de biorreactor	Volumen	Tiempo	Concentración	HRT	Microflora	Remoción DQO	Remoción color	Referencia
Batch-aerobio	0.25 L	96 h	20 mg/L	4 días	<i>Chrysosporium ph.</i> , <i>Phlinus gilvus</i>	100	-	[95]
CSTR/FFB-aerobio	2.2 L	96 h	WLR (g/L*d) = 0.29	4 días	Lodos activados, PTAR textil	97.5	97.3	[81]
CSTR aerobio	0.7 L	96 h	WLR (g/L*d) = 0.92	4 días	Lodos activados, PTAR textil	80	75	[81]
FFB aerobio	1.5 L	96 h	WLR (g/L*d) = 0.09	4 días	Lodos activados, PTAR textil	77	80	[81]
Batch-anaerobio	5 L		100 mg/l	5 d	Biomasa tanque de sedimentación primaria, PTAR doméstica	95%	85-90%	[2]

6. CONCLUSIONES

Existen tecnologías fisico-químicas, químicas, físicas y biológicas para el tratamiento de agua residual textil con índigo. La elección del tratamiento está en función de la calidad de agua del efluente, el uso, los costos de la tecnología, ventajas y desventajas.

Los tratamientos no biológicos, aunque presentan excelentes resultados de remoción, carecen de estudios económicos, transferencia de contaminación y continuidad de resultados adecuados a gran escala. Los sistemas de tratamiento utilizando microorganismos son capaces de degradar los tintes recalcitrantes

hasta mineralizarlos. La efectividad de estos tratamientos depende de la supervivencia y adaptabilidad de los microorganismos durante el proceso de tratamiento. Los tratamientos biológicos han sido más frecuentemente escalados y cada vez más se dirigen a las células inmovilizadas con consorcios microbianos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por el proyecto: "Evaluación del tratamiento biológico para remoción de color índigo de agua residual industrial textil por un consorcio microbiano en lecho fluidizado – dime bicentenario con código quipú2020100773.

REFERENCIAS

- [1] FITZGERALD S. Y BISHOP P. Two-stage anaerobic/aerobic treatment of sulfonatedazo dyes. *Journal Environmental. Sci Health A.* 30, 1251–76, 1995.
- [2] MANU, B. Y CHAUDHARI, S. Decolorization of indigo and azo dyes in semi continuous reactors with long hydraulic retention time. *Process Biochem.* 38, 1213–1221, 2003.
- [3] ROESSLER, A.; CRETENAND, D.; Dossenbach, O.; Marte, W. y Rys Paul. Direct electrochemical reduction of indigo. *Electrochim Acta* 47. 1989-1995, 2002.
- [4] BALFOUR-PAUL, J., INDIGO. British Museum Press, London, UK, ISBN 071411776, 264, 1998.
- [5] FERREIRA, E.; HULME, A; MCNAB, H. Y QUYE, A. The natural constituents of historical textile dyes. *Chemical Society Reviews.* 33 (6). DOI:10.1039/b305697j, 2004.
- [6] Reporte del colombiano. La planta de índigo es el orgullo de Coltejer. Disponible: <http://www.elcolombiano.com> [2007].
- [7] JEFFORDS, D.; LANGE, P. Y DEWOLF, W. Severe hypertensive reaction to indigo carmine. *Urology.* 9, 180–181, 1977.
- [8] ERICKSON, J. Y WIDMER, B. The vasopressor effect of indigo carmine. *Anesthesiology.* 29, 188–189, 1968.
- [9] KENNEDY, W.; WIRJOATMADJA, K.; AKAMATSU, T Y BONICA, J. Cardiovascular and respiratory effects of indigo carmine. *J. Urol.* 100, 775–778, 1968.
- [10] IKEDA, K.; SANNOHE, Y.; ARAKI, S. Y INUTSUKA, S. Intra-arterial dye method with vasomotors (PIAD method) applied for the endoscopic diagnosis of gastric cancer and the side effects of indigo carmine. *Endoscopy.* 14(4), 119–123, 1982.
- [11] NG, T.; DATTA, T. Y KIRIMLI, B. Reaction to indigo carmine, *J. Urol.* 116, 132–133, 1976.
- [12] EPA. Profile of the textile industry. Environmental protection agency, Washington, DC:Ü.S. Environmental Protection Agency, 1997.
- [13] KIM, T.; LEE, Y.; YANG, J.; LEE, B.; PARK, C. y KIM, S. Decolorization of dye solutions by a membrane bioreactor (MBR) using white-rot fungi. *Desalination.* 168, 287–293, 2004.
- [14] TANTAK, N. Y CHAUDHARI, S. Degradation of azo dyes by sequential Fenton's oxidation and aerobic biological treatment. *J. Hazard. Mater.* B136, 698–705, 2006.
- [15] HAO, O.; KIM, H. Y CHANG, P. Decolorization of wastewater. *Crit. Rev. Env. Sci. Technology.* 30, 449-505, 2000.
- [16] DOS SANTOS, A.; BISSCHOPS, I. Y CERVANTES, F. Closing process water cycles and product recovery in textile industry: perspective for biological treatment. In: Cervantes, F.; Van Haandel, A. y Pavlostathis, S. (Eds.), *Advanced Biological Treatment Processes for Industrial Wastewaters.* International Water Association. 1, 298–320, 2006.
- [17] TALARPOSHTI, A.; DONNELLY, T. Y ANDERSON, G. Colour removal from a simulated dye wastewater using a two-phase anaerobic packed bed reactor. *Water Research.* 35, 425–432, 2001.
- [18] EPP, D. *The Chemistry of Vat Dyes*, Miami University Middletown, Middletown, Ohio, 1995.
- [19] PRIDEAUX, V. *Handbook of Indigo Dyeing*, Search Press, 2004.
- [20] SANDBERG, G. *Indigo Textiles Technique and History*, Lark Books, Asheville, NC, 1989.

- [21] UZAL, N.; YILMAZ, L. Y YETIS, U. Microfiltration/ultrafiltration as pretreatment for reclamation of rinsing waters of indigo dyeing. *Desalination*. 240, 198-208, 2009.
- [22] <http://stainsfile.info/StainsFile/dyesclass/dye class.html> [20 de Octubre de 2009].
- [23] WESENBERG, D.; KYRIAKIDES, I.; AGATHOS, S. White-rot fungi and their enzymes for the treatment of industrial dye effluents. *Biotechnology Advances*. 22, 161–187, 2003.
- [24] ZOLLINGER, H. *Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigment*. 2nd revised ed. VCH, New York. EX, 1991.
- [25] O'NEILL, C.; HAWKES, F.; HAWKES, D.; LOURENCO, N.; PINHEIRO, H.; DELEE, W. Colour in textile effluents-sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. *J Chem Technol. Biotechnol*. 74, 1009-18, 1999.
- [26] Chemmatters, American Chemical Society. Washington, DC, 1986.
- [27] POLENOV, Y.; PUSHKINA, V.; BUDANOV, V. Y KHILINSKAYA O.; Russ, J. *Appl Chem*. 74, 2001.
- [28] BOZIC, M. Y KOKOL, V. Review: Ecological alternatives to the reduction and oxidation processes in dyeing with vat and sulphur dyes. *Dyes and Pigments*. 76, 299-309, 2008.
- [29] RADUGIN, M.; ZAKHAROV, A.; LEBEDEVA, T.; Kolov, A. y Russ, J. *Appl Chem*. 69, 709-711, 1996.
- [30] ASPLAND, J. *Text Chem Color*. 24, 22-24, 1992.
- [31] ADESANYA, I. *Chem Eng J*. 49, 73-78, 1992.
- [32] GOVAERT, F.; TEMMERMAN, E Y KIEKENS, P. *Anal Chim. Acta* 385, 307-314, 1990.
- [33] RADUGIN, M.; ZAKHAROV, A.; LEBEDEV, V. Y LEBEDEVA, T. *Thermochim. Acta* 231, 49-54, 1994.
- [34] ZANONI, M.; SOUSA, R.; DE LIMA, J.; CARNEIRO, P. Y FOGG, A. *Dyes Pigments*. 68, 19-25, 2006.
- [35] BANAT, I.; NIGAM, P.; SINGH, D. Y MARCHANT, R. Microbial decolorization of textile dye containing effluents: a review. *Bioresource Technology*. 58, 217-227, 1996.
- [36] RICHARDSON, M. Dyes-the aquatic environment and the mess made by metabolites. *J. Soc. Dyers and Colorists*. 99, 198-200, 1983.
- [37] MARCO, A.; ESPUGLAS, S; SAUM, G. How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment. *Water Sci Technol*. 35(4), 321-7, 1997.
- [38] MISHRA, A. Y BAJPAI, M. Flocculation behaviour of model textile wastewater treated with a food grade polysaccharide. *Journal of Hazardous Materials*. B118, 213–217, 2005.
- [39] MARMAGNE, O. y COSTE, C. Color removal from textile plant effluents. *Am. Dyest. Rep.* 84, 15–21. EX, 1996.
- [40] ROBINSON, T.; MCMULLAN, G., MARCHANT, R. Y NIGAM, P., Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Biores. Technol*. 77, 247–255, 2001.
- [41] METCALF AND EDDY. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. Edición 4th ed. McGraw-Hill, New York, USA, 2003.
- [42] ANJANEYULU, Y.; SREEDHARA N. Y RAJ, D. Decolourization of industrial effluents-available methods and emerging Technologies-a review. *Rev. Environmental Science Biology Technology*. 4, 245-273, 2005.
- [43] INCE, N.H., TEZCANLI, G. Treatability of textile dye-bath effluents by advanced oxidation: preparation for reuse. *Water Sci. Technol*. 40, 183–190, 1999.

- [44] GEMEAY, A.; MANSOUR, I.; EL-SHARKAWY, R. Y ZAKI, A. Kinetics and mechanism of the heterogeneous catalyzed oxidative degradation of indigo carmine. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 193, 109–120, 2003.
- [45] GEMEAY, A.; EL-SHARKAWY, R.; MANSOUR, I.; KAKI, A. Preparation and characterization of polyaniline/manganese dioxide composites and their catalytic activity. *Journal of Colloid and Interface Science*. 308, 385–394, 2007.
- [46] SAFARZADEH, A.; BOLTON, J. Y CATER, S. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. *Water Res.* 31, 787–798, 1997.
- [47] ALEBOYEH, A.; MOUSSA, Y.; ALEBOYEH, H. The effect of operational parameters on UV/H₂O₂ decolourisation of Acid Blue 74. *Dyes and Pigments*. 66, 129–134, 2005.
- [48] VAUTIER, M.; GUILLARD, C. Y HERRMANN, J. Photocatalytic Degradation of Dyes in Water: Case Study of Índigo and of Índigo Carmine. *Journal of Catalysis*, 201, 46–59, 2001.
- [49] MOHAMED, M.; OTHMAN, I.; MOHAMED, R. Synthesis and characterization of MnO_x/TiO₂ nanoparticles for photocatalytic oxidation of indigo carmine dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 191, 153–161, 2007.
- [50] GALINDO, C.; JACQUES, P. ; KALT, A. Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and VIS/TiO₂; comparative mechanistic and kinetic investigations. *Journal Photochemical Photobiology. A: Chem.* 130, 35–47, 2000.
- [51] CENTI, G.; PERATHONER, S.; TORRE, T.; GRAZIA, M. Catalytic wet oxidation with H₂O₂ of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts. *Catalysis Today*. Vol., 55, pp., 61–69, 2000.
- [52] KASIRI, M.; ALEBOYEH, H.; ALEBOYEH, A. Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. 84, 9–15, 2008.
- [53] GUTIERREZ, M.; CRESPI, M. A review of electrochemical treatments for colour elimination. *J. Soc. Dyers Colour.* 115, 342–345, 1999.
- [54] CAMESELLE, C.; PAZOS, M.; SANROMÁN, M. Selection of an electrolyte to enhance the electrochemical decolourisation of indigo. Optimisation and scale-up. *Chemosphere*. 60, 1080–1086, 2005.
- [55] DONALDSON, J.; GRIMES, S.; YASRI, N.; Wheals, B.; Parrick, J.; Errington, W. Anodic oxidation of the dye materials Methylene Blue, Acid Blue 25, Reactive Blue 2 and Reactive Blue 15 and the characterisation of novel intermediate compounds in the anodic oxidation of Methylene Blue. *Journal Chemical Technology Biotechnology*. 77, 756–760, 2002.
- [56] SANROMÁN, M.; PAZOS, M.; RICART, M.; CAMESELLE, C. Decolourisation of textile índigo dye by DC electric current. *Engineering Geology*, 77, 253–261, 2005.
- [57] FERNÁNDEZ, C. y COSTA, A. Voltammetric studies of indigo adsorbed on pre-treated carbon paste electrodes. *Electrochem. Commun.* 2 (11), 776–781, 2000.
- [58] BUTRÓN, E.; JUÁREZ, M.; SOLIS, M.; TEUTLI, M.; GONZÁLEZ, I. Y NAVA, J. Electrochemical incineration of indigo textile dye in filter-press-type FM01-LC electrochemical cell using BDD electrodes. *Electrochimica, Acta* 52, 6888–6894, 2007.
- [59] MATTIOLI, D.; MALPEI, F.; BORTONE, G.; ROZZI, A. Water minimization and reuse in textile industry. *Water Recycling and Resource Recovery in Industry: Analysis, Technologies and Implementation*. IWA Publishing, Cornwall, UK, p. 677, 2002.

- [60] DHAOUADI, H. Y. M'HENNI F. Textile mill effluent decolorization using crude dehydrated sewage sludge. *Chemical Engineering Journal*, 138, 111–119, 2008.
- [61] OTERO, M.; ROZADA, F.; CALVO, L.; GARCÍA, A. Y MORÁN, A. Elimination of organic water pollutants using adsorbents obtained from sewage sludge. *Dyes and Pigments*. 57, 55–65, 2003.
- [62] DOS ANJOS, F.; VIEIRA, E. Y CESTARI, A. Interaction of indigo carmine dye with chitosan evaluated by adsorption and thermochemical data. *J Colloid Int Sci*, 253, 243–248, 2002.
- [63] PRADO, A.; TORRES, J, FARIA, E. Y DIAS, S. Comparative adsorption studies of indigo carmine dye on chitin and chitosan. *J. Coll. Interf. Sci.* 277 (1), 43–47, 2004.
- [64] MITTAL, A.; MITTAL, J. Y KURUP, L. Batch and bulk removal of hazardous dye, indigo carmine from wastewater through adsorption. *Journal of Hazardous Materials*. B137, 591–602, 2006.
- [65] NAKAMURA, T.; HIRATA, M, KAWASAKI, N.; TANADA, S.; TAMURA, T. Y NAKAHORI, Y. Decolorization of indigo carmine by charcoal from extracted residue of coffee beans. *J. Environ. Sci. Health Part A: Toxic/Hazard. Substance Environ. Eng.* 38(3), 555–562, 2003.
- [66] PIERCE, J. Colour in textile effluents—the origins of the problem. *J. Soc. Dyers Colour.* 110, 131–134, 1994.
- [67] PORTER, J. Filtration and recovery of dyes from textile wastewater Treatment of Wastewaters from Textile Processing. *Schriftenreihe Biologische Abwasserreinigung*, Berlin, Germany, 1997.
- [68] DOS SANTOS, A.; CERVANTES, F.; VAN LIER, J. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology*. 98, 2369–2385, 2007.
- [69] UZAL, N.; YILMAZ, L. Y YETISA, U. Microfiltration: a pretreatment alternative for indigo dyeing textile wastewater. *Desalination*. 199, 515–517, 2006.
- [70] UNLU, M.; YUKSELER, H. Y TETIS, U. Indigo dyeing wastewater reclamation by membrane-based filtration and coagulation processes. *Desalination*. 240, 178–185, 2009.
- [71] KANDELBAUER, A.; GUEBITZ, G. Bioremediation for the Decolorization of Textile Dyes—A Review, En: *Environmental Chemistry. Green Chemistry and Pollutants in Ecosystems*. Capítulo 26. Springer, 269–288, 2005.
- [72] SMITH, M. The biodegradation of aromatic hydrocarbons by bacteria. *Biodeg.* 1, 191–206, 1990.
- [73] BERRY, D.; FRANCIS, A. y BOLLAG, J. Microbial metabolism of homocyclic and heterocyclic aromatic compounds under anaerobic conditions. *Microbiol Rev.* 51, 43–59, 1987.
- [74] COMMANDEUR, I.; PARSONS, J. Degradation of halogenated aromatic compounds. *Biodeg.* 1, 207–220, 1990.
- [75] NIGAM, P.; BANAT, I.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Microbial process for the decolorization of textile effluent containing azo, diazo and reactive dyes. *Process Biochem.* 31, 435–442, 1996a.
- [76] NIGAM, P.; MCMULLAN, G.; BANAT, I.; MARCHANT, R. Decolourisation of effluent from the textile industry by a microbial consortium. *Biotechnol Lett.* 18, 117–120, 1996b.
- [77] ZHENG, Z.; LEVIN, R.; PINKHAM, J.; SHETTY, K. Decolorization of polymeric dyes by a novel *Penicillium* isolate. *Process Biochem.* 34, 31–37, 1999.
- [78] KARAPINAR, I. Y KARGI, F. Biological decolorization of textile dyestuff containing

wastewater by *Coriolus versicolor* in a rotating biological contactor. *Enzyme and Microbial Technology*, 30, 195-199, 2002.

[79] CHEN, B. Revealing threshold criteria of biostimulation for dye-laden wastewater treatment using immobilized cell systems. *Process Biochemistry*, 42, 158-166, 2007.

[80] Yu, J.; Wang, X. y Yue, P. Optimal decolorization and kinetic modeling of synthetic dyes by *Pseudomonas* strains. *Water Res.* 35, 3579-3586, 2001.

[81] KHELIFI, E.; GANNOUN, H.; TOUHAMI, Y.; BOUALLAGUI, H. Y HAMDI, M. Aerobic decolourization of the indigo dye-containing textile wastewater using continuous combined bioreactors. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 683-689, 2008.

[82] FRIJTERS, C.; VOS, R.; SCHEFFER, G. Y MULDER, R. Decolorizing and detoxifying textile wastewater, containing both soluble and insoluble dyes, in a full scale combined anaerobic/aerobic system. *Water Research*, 40, 1249 - 1257, 2006.

[83] CAMPOS, R.; KANDELBAUER, A.; ROBRA, K.; CAVACO, P.; GÜBITZ, G. Indigo degradation with purified laccases from *Trametes hirsuta* and *Sclerotium rolfsii*. *J Biotechnol.* 89, 131-139, 2001.

[84] PODGORNIK, H.; POLJANSEK, I.; PERDIH, A. Transformation of Indigo Carmine by *Phanerochaete chrysosporium* ligninolytic enzymes. *Enzyme Microb Technol.* 29, 166-172, 2001.

[85] KNAPP, J.; NEWBY, P. Y REECE, L. Decolorization of dyes by wood-rotting basidiomycete fungi. *Enzyme and Microbial Technology*. 17, 664-668, 1995.

[86] WONG, Y. Y YU, J. Lacase-catalyzed decolorization of synthetic dyes. *Water Research*. 33 (16), 3512-3520, 1999.

[87] YOUNG, L. Y YU, J. Ligninase-catalyzed decolorization of synthetic dyes. *Water Research*. 31 (5), 1187-1193, 1997.

[88] FU, Y. Y VIRARAGHAVAN, T. Fungal decolorization of dye wastewaters: a review. *Bioresource Technology*. 79, 251-262, 2001.

[89] BALAN, D. Y MONTEIRO, R. Decolorization of textile indigo dye by ligninolytic fungi. *Journal of Biotechnology*, 89, 141-145, 2001.

[90] KHELIFI, E.; AYED, L.; BOUALLAGUI, H.; TOUHAMI, Y.; HAMDI, M. Effect of nitrogen and carbon sources on Indigo and Congo red decolourization by *Aspergillus alliaceus* strain 121C. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 1056-1062, 2009.

[91] ZHANG, X.; LIU, Y.; YAN, K.; WU, H. Decolorization of Anthraquinone-Type Dye by Bilirubin Oxidase Producing Nonligninolytic Fungus *Myrothecium* sp. IMER1. *Journal of bioscience and bioengineering*. 104, No. 2, 104-110, 2007.

[92] NYANHONGO, G.; GOMES, J.; GUBITZ, G. ; ZVAUYAB, R.; READD, J.; STEINER, W. Decolorization of textile dyes by laccases from a newly isolated strain of *Trametes modesta*. *Water Research*. 36, 1449-1456, 2002.

[93] FISCHER-COLBRIE, G.; MAIER, J.; ROBRA, K.; GUEBITZ, G. Degradation of the Indigo Carmine Dye by an Anaerobic Mixed Population. En: *Environmental Chemistry. Green Chemistry and Pollutants in Ecosystems*. Capítulo 27. Springer, pp., 289-294, 2005.

[94] CHEN, K.; WU, J.; LIOU, D.; HWANG, S. Decolorization of the textile dyes by newly isolated bacterial strains. *Journal of Biotechnology*. 101, 57-68, 2003.

[95] DORALICE, S. Y REGINA, T. Decolorization of textile indigo by ligninolytic fungi. *Journal Biotechnology*. 89, 141-145.