

Diseño Box-Behnken para la optimización de la adsorción del colorante azul ácido sobre residuos de flores

Ana Cristina Jaramillo ¹, Ana María Echavarría ² y Angelina Hormaza ³

Recepción: 29-04-2013, Aceptación: 23-07-2013

Disponible en línea: 05-11-2013

MSC: 62k20, PACS: 68.43.-h

Resumen

En este artículo se determinaron las mejores condiciones para la remoción del colorante Azul Ácido 9 (AA9) a través de un diseño factorial completo ²³ y su posterior optimización mediante un diseño de superficie Box-Behnken utilizando tallos de flores (TF) como material adsorbente. Las variables evaluadas fueron dosis de adsorbente (D), concentración de colorante (C) y tiempo de contacto (t). El contenido del colorante se cuantificó por espectrometría UV-Vis. El modelo estadístico presentó un adecuado coeficiente de ajuste ($R^2 = 99,18\%$), permitiendo alcanzar una remoción del 98,5% con una dosificación de $7,8 \text{ gL}^{-1}$, concentración de colorante de $11,7 \text{ mgL}^{-1}$ y tiempo de contacto de 104 min. Estos resultados sugieren que los residuos de flores constituyen un material adsorbente alternativo y potencial para el tratamiento de colorantes ácidos disueltos.

¹ Ingeniera Biológica, ancjaramilloma@unal.edu.co, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia.

² Professional Doctorate in Bioprocess Engineering Design, amechavarria@gmail.com, Delft University of Technology The Netherlands, Delft, Holanda.

³ PhD en Ciencias Químicas, ahormaza@unal.edu.co, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia.

Palabras clave: remoción de colorantes; azul ácido 9; adsorbentes alternativos; adsorción; diseño de superficie de respuesta.

Aspectos relevantes

- Se utilizaron tallos de flores como adsorbente no convencional y de bajo costo para la remoción del colorante azul ácido 9 (AA9).
- La optimización del proceso se realizó mediante un diseño de superficie Box-Behnken, tiempo de contacto, dosificación y concentración son las variables más influyentes.
- Se obtuvo una remoción del 98,5 % del colorante AA9 bajo las mejores condiciones del proceso.

Box-Behnken Design for Optimizing the Acid Blue Dye Adsorption on Flower wastes

Abstract

In this paper we identified the best conditions for the removal of Acid Blue 9 dye (AB9) using flower wastes (FW) as an adsorbent were determined using a full factorial 2^3 and a Box-Behnken design for further optimization. Adsorbent dose (D), dye concentration (C) and contact time (t), were the assessed variables. The dye content was quantified by UV-Vis spectrometry. The statistical model presented an adequate adjustment coefficient ($R^2 = 99,18\%$), allowing to achieve a removal of 98,5% with a dosage of $7,8 \text{ gL}^{-1}$, dye concentration of $7,11 \text{ mgL}^{-1}$ and contact time of 104 min. These results suggest that flowers wastes are an alternative and potential adsorbent material for the treatment of dissolved acid dyes.

Key words: removal of dyes; acid blue 9; alternative adsorbents; adsorption; response surface designs.

1 Introducción

Los colorantes sintéticos son ampliamente usados en la industria textil, de cuero, papel y plásticos. Se estima una producción anual cercana a las 7×10^5 ó 7×10^6 toneladas de tintes que incluyen una variedad aproximada de 100.000 colorantes[1]. Su masiva utilización en múltiples procesos productivos y el mínimo o nulo tratamiento previo a la descarga de sus efluentes, ocasiona elevadas concentraciones de estos tintes, convirtiéndolos en compuestos altamente contaminantes[2], [3].

Los colorantes disueltos no sólo deterioran visualmente el entorno, sino que impactan el equilibrio dinámico del ecosistema. Así por ejemplo, ocasionan una disminución en la penetración de la radiación solar alterando gravemente el proceso fotosintético, la renovación de oxígeno y con ello la flora y fauna circundante[4]. Adicionalmente, algunos de estos compuestos han mostrado características tóxicas, mutagénicas y cancerígenas con repercusiones lesivas para la salud humana[5].

En particular, los colorantes ácidos o ácidos sulfónicos orgánicos, se encuentran disponibles comercialmente en forma de sales de sodio y presentan buena solubilidad en agua. Usualmente tienen alta demanda en el sector textil para el teñido de ciertos tipos de fibras, tales como poliamidas, lana, seda, acrílicos modificados, fibras de polipropileno o mezclas de las anteriores con algodón, rayón, poliéster y acrílico regular, entre otras[6],[7]. El azul ácido 9, (AA9), pertenece al grupo de colorantes ácidos y adicionalmente es soluble en metanol.

El AA9 también forma parte de los componentes del Aquashade[®], compuesto utilizado como alguicida/herbicida acuático en lagunas artificiales o naturales, fuentes ornamentales e industrias piscícolas[8],[9]. En Colombia, este colorante es empleado en particular en el sector floricultor en los procesos de tinción de flores[10].

Las metodologías más utilizadas para el tratamiento de efluentes coloreados son de naturaleza química, física y biológica; entre ellas puede mencionarse la floculación, coagulación, precipitación, adsorción, filtración por membrana, técnicas electroquímicas y ozonación, entre otras[3]. De los métodos reportados, la adsorción con adsorbentes no convencionales ha mostrado un perfil superior para la eliminación de colorantes en solución, debido a ventajas notables como remoción completa del contaminante, facilidad de implementación del proceso, elevado porcentaje de decoloración y la posibilidad de recuperación y reutilización del material adsorbente, convirtiéndola en una estrategia alternativa, económicamente favorable y ambientalmente sostenible[3],[11]. Como parte de los adsorbentes no convencionales una amplia variedad de residuos agroindustriales ha sido evaluada exitosamente, confirmando una alta capacidad adsorbente para la retención de este tipo de contaminantes[12],[13].

La adsorción sobre carbón activado ha demostrado ser muy eficiente,

tanto para la remoción de colorantes como de metales disueltos, sin embargo, su implementación es costosa para procesos a gran escala[6]. Esta limitante ha motivado la exploración de adsorbentes alternativos y de bajo costo que ofrezcan una capacidad de remoción equivalente a la del carbón activado. Algunos de estos materiales no convencionales incluyen residuos avícolas[14], residuos de cortezas de frutas como cáscara de mandarina[15], cáscaras de naranja[16], cáscaras de banano[17], y residuos de productos agrícolas como cascarilla de arroz[18] , tuza de maíz[19], cáscara de cebada[20] y bagazo de caña[21], ente otros.

El tratamiento del AA9 ha sido reportado mediante un proceso fotooxidativo, donde el porcentaje de degradación está supeditado a la presencia o ausencia de H_2O_2 y luz ultravioleta, no obstante se omite información sobre las moléculas formadas en la fragmentación, las cuales pueden ser incluso tóxicas[8]. Así mismo, se registra un estudio similar de degradación por oxidación avanzada con distintos oxidantes obteniendo eficiencias variadas[22]. Cabe resaltar que estos trabajos han sido efectuados bajo método univariado de optimización de variables, inadecuado para posteriores estudios de escalado.

El método univariado no muestra el efecto combinado de todas las variables del proceso y requiere mayor número de experimentos que finalmente carecen de confiabilidad. Utilizando la metodología de superficie de respuesta (RSM) y diseño estadístico de experimentos, estas limitaciones son superadas[23],[24]. El diseño de Box-Behnken es una superficie de respuesta esférica y giratoria, que incluye un punto central y puntos medios entre las esquinas, circunscritos sobre una esfera. Este diseño puede ser aplicado para la optimización de varios procesos químicos y físicos, donde el número de experimentos es determinado de acuerdo a los requerimientos del proceso[25].

En esta investigación se utilizó, en particular, residuos de tallos de flores (margarita, rosa y clavel en proporción equimolar) como adsorbente. Este material fue seleccionado debido a la amplia producción de flores en Colombia, con un estimado cercano a 1.700 toneladas de residuos al año [10],[26], que son manejados inadecuadamente, pues usualmente pasan a ser depositados para generar abonos orgánicos que posiblemente contienen microorganismos fitopatógenos, enterobacterias y virus que pueden llegar a los cultivos y, a su vez, a los consumidores en caso de no ser eliminados

durante el proceso[27].

Con el propósito de contribuir al estudio de materiales adsorbentes alternativos para el diseño y la implementación de estrategias ambientales y sostenibles como la adsorción, el objetivo de la presente investigación fue la determinación de las variables más influyentes en el proceso de remoción del colorante AA9 sobre residuos de flores y su posterior optimización mediante el diseño de superficie Box-Behnken para obtener la máxima eficiencia en la retención de este contaminante. Los parámetros analizados fueron tiempo de contacto, dosificación de adsorbente y concentración inicial de colorante. El pH se fijó a un valor de 2,0 debido a estudios preliminares [28]. Cabe resaltar que el AA9 es ampliamente utilizado en la industria floricultora y que la utilización de los residuos generados de su actividad puede permitir el desarrollo de una estrategia integral de tratamiento de sus efluentes coloreados.

2 Metodología

2.1 Preparación del adsorbente

Los tallos de flores (TF) fueron obtenidos en un mercado local en la ciudad de Medellín. El material adsorbente fue lavado con agua desionizada, secado en un horno a 80° C durante 48 h, molido y tamizado para obtener un tamaño de partícula menor a 500 μm .

El análisis composicional se realizó en el laboratorio de Análisis Químico y Bromatológico de la Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellín-, mostrando una composición de 2,2 % almidón, 1,5 % cenizas, 67,8 % fibra en detergente ácido, 77,9 % fibra en detergente neutro, 17,6 % lignina y 0,9 % Nitrógeno[28].

2.2 Preparación de la solución de colorante

El colorante AA9 con fórmula química $\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{N}_2(\text{SO}_3)_3$, peso molecular de 746 gmol^{-1} y longitud de onda correspondiente a la máxima absorción igual a $\lambda_{max} = 629 \text{ nm}$, (Figura 1), fue obtenido de la empresa COLORQUÍMICA S.A. Se preparó una solución de 500 mgL^{-1} con agua desionizada a

pH = 2,0, a partir de la cual, y por una serie de diluciones sucesivas, se obtuvieron las concentraciones de 5,0, 10,0 y 15,0 mgL⁻¹ respectivamente. Por facilidad y costos, el pH de la solución fue ajustado con alícuotas de HCl 1,0 M en un pH-metro marca Schott. El uso de una solución buffer fue descartado para evitar la presencia de especies interferentes en el proceso de adsorción.

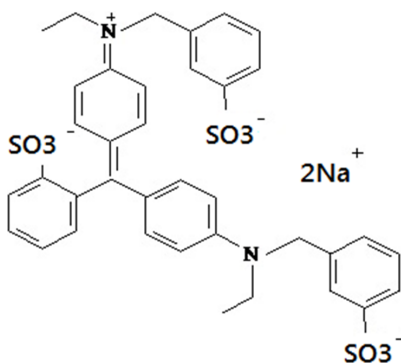


Figura 1: Estructura del colorante azul ácido 9

2.3 Adsorción del AA9

La remoción del AA9 se llevó a cabo bajo sistema discontinuo, manteniendo fijas las variables pH (pH = 2,0), tamaño de partícula (menor de 500 μm y mayor de 300 μm), agitación (125 rpm, en un agitador Heidolph) y temperatura ambiente (25° C). Los experimentos fueron realizados en erlenmeyers de 50 ml. Las variables estudiadas en los diseños de experimentos fueron: dosificación de adsorbente, concentración de colorante y tiempo de contacto, dado que en múltiples estudios de adsorción, estas variables han mostrado un efecto significativo[15],[19],[29],[30]. Culminado dicho tiempo, el adsorbente fue separado de la solución utilizando una centrifuga Hettich EBA durante 10 min; luego se tomó el sobrenadante para determinar el porcentaje de remoción del colorante mediante la Ecuación (1).

$$\%R = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \% \quad (1)$$

Donde C_0 y C_f son las concentraciones inicial y final respectivamente. La absorbancia fue medida en un espectrofotómetro Perkin Elmer UV-Vis Lambda 35 a la longitud de onda de máxima absorción.

2.4 Diseño estadístico de experimentos

2.4.1 Diseño factorial completo Un diseño factorial 2^k permite reducir el número de experimentos necesarios para la optimización de un proceso, así como establecer los factores más influyentes en determinada respuesta y evaluar sus interacciones, dando a conocer la variación del efecto de un factor debida a la presencia de los restantes. En estos experimentos se varían simultáneamente k factores y se evita que cambien siempre en la misma dirección[25].

Para el caso de estudio, la adsorción de AA9, se realizó un diseño factorial completo 2^3 , donde se evaluaron los factores: dosificación de adsorbente (D), concentración de colorante (C) y tiempo de contacto (t). La variable respuesta fue el porcentaje de remoción (%R). El diseño se realizó con un punto central y por duplicado, arrojando un total de dos bloques, cada uno con 9 experimentos. Los detalles se presentan en la Tabla 1. Los niveles de los factores se codificaron como -1 (bajo), 0 (punto central) y 1 (alto).

Tabla 1: Diseño factorial completo 2^3

t	D	C	%R	%R
min	gL^{-1}	mgL^{-1}		ajustado
1	1	-1	85,12	87,19
1	-1	1	69,85	71,92
0	0	0	92,42	83,30
-1	1	1	91,36	93,43
-1	-1	-1	77,09	79,16
-1	-1	1	61,49	63,98
1	-1	-1	82,82	85,31
1	1	1	90,63	93,12
-1	1	-1	89,77	92,26
Factores		Niveles		
		-	0	+
t(min)		30	75	120
D(gL^{-1})		2	5	8
C(mgL^{-1})		5	10	15

La elaboración y análisis de los diseños experimentales fueron realiza-

dos con el software Statgraphics Centurion XV.II versión 16.1.18. Licencia, edición de evaluación gratuita.

2.4.2 Diseño Box-Behnken El diseño Box-Behnken fue implementado para optimizar la adsorción de AA9 sobre TF. Debido a los resultados obtenidos en el diseño 2^3 , las variables analizadas fueron las mismas, pero el intervalo de la dosificación (D) fue ampliado de 1,0 a 10,0 gL^{-1} dado que los porcentajes más altos de remoción incluyeron los valores límites del intervalo de dosificación evaluado. Los detalles del diseño se presentan en la Tabla 2, el cual arrojó un total de 13 experimentos.

Tabla 2: Diseño de Box-Behnken para el análisis de superficie. Trece experimentos en total con un punto central

t min	D gL^{-1}	C mgL^{-1}	%R	%R ajustado
0	0	0	91,97	91,97
-1	0	-1	89,35	89,55
-1	0	1	86,61	84,83
1	0	1	92,09	91,89
-1	-1	0	41,17	41,22
1	0	-1	91,36	93,14
0	-1	1	40,42	42,17
-1	1	0	91,96	93,04
1	1	0	92,14	92,10
0	-1	-1	52,07	51,82
0	1	-1	92,46	90,71
0	1	1	94,14	91,97
1	-1	0	54,80	89,55
Factores		Niveles		
		-	0	+
t(min)		30	75	120
D(gL^{-1})		1	5.5	10
C(mgL^{-1})		5	10	15

Los resultados fueron analizados considerando: el coeficiente de determinación, (R^2), el análisis de varianza (ANOVA), el diagrama de Pareto, diagramas de superficie de respuesta y diagramas de probabilidad normal de residuales. Un método de regresión no lineal fue empleado para ajustar el segundo orden polinomial para los datos experimentales y para identificar los términos relevantes del modelo. La Ecuación (2) representa en forma simbólica el modelo de respuesta considerando todos los términos lineales,

cuadráticos y los términos de interacción lineal-lineal.

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \sum \beta_{ii} x_i^2 + \sum \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon \quad (2)$$

Donde β_0 es el término compensatorio; β_i es el término dependiente o el efecto lineal del factor de entrada x_i ; β_{ii} es el efecto cuadrático del factor de entrada x_i y β_{ij} es el efecto de interacción lineal-lineal entre el factor de entrada x_i y x_j [25].

3 Resultados y discusión

3.1 Análisis del diseño factorial completo 2^3

El análisis de varianza del porcentaje de remoción de AA9 sobre TF, como el coeficiente de correlación del modelo se muestran en la Tabla 3. Todos los efectos e interacciones que presentaron una probabilidad menor que 0,05 fueron significativos, es decir, D y C, al igual que las interacciones t.D y D.C fueron significativas a un nivel de probabilidad del 5% ($p < 0,05$).

Tabla 3: Análisis de varianza para el porcentaje de remoción de AA9 sobre TF para el diseño factorial 2^3

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:tiempo	28,45	1	28,45	2,40	0,1361
B:adsorbente	1615,47	1	1615,47	136,39	0,0000
C:colorante	172,82	1	172,82	14,59	0,0010
AB	142,09	1	142,09	12,00	0,0023
AC	16,09	1	16,09	1,36	0,2568
BC	477,24	1	477,24	40,29	0,0000
Falta de ajuste	624,44	2	312,22	26,36	0,0000
Error puro	248,72	21	11,84		
Total (corr.)	3325,35	29			

$$R^2 = 73,74\% \quad R^2(\text{ajustado}) = 66,89\%$$

Se observa además, que la falta de ajuste fue significativa ($P = 0,000$) con un nivel de confianza del 95%, indicando que puede existir curvatura cuando se pasa del nivel bajo (-) al nivel alto (+) de los factores, a través del punto central (0). Esto significa que el modelo 2^3 no representa adecuadamente el proceso de adsorción, situación que se confirma con el coeficiente de correlación ajustado, R^2 (ajustado) = 66,89%.

Por lo tanto se decidió analizar el proceso utilizando el diseño de superficie Box-Behnken con el fin de obtener un mejor ajuste de los datos.

3.2 Análisis del diseño de superficie Box-Behnken

Los efectos principales, efectos de las interacciones, coeficientes del modelo, la desviación estándar de cada coeficiente y la probabilidad para el diseño de superficie Box-Behnken se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4: Ajuste factorial: Porcentaje de remoción de AA9 versus t, D y C.

Término	Efecto	Desviación estándar	Coficiente	P
constante			28,1685	
A:tiempo	5,33	0,94	0,181033	0,0000
B:adsorbente	45,55	0,94	16,2402	0,0000
C:colorante	-2,99	0,94	-0,459179	0,0049
AA	-1,87	1,38	-0,000461202	0,1926
AB	-6,72	1,33	-0,0165933	0,0001
AC	1,73	1,33	0,00385897	0,2068
BB	-42,03	1,38	-1,03774	0,0000
BC	6,66	1,33	0,148143	0,0001
CC	-2,36	1,38	-0,0472001	0,1042

$R^2 = 99,44\%$ $R^2(\text{ajustado}) = 99,18\%$

Se observa que todos los factores principales, así como las interacciones t.D, D.D y D.C, son significativas con un nivel de confianza del 95 % ($p < 0,05$). Además, el modelo ajustado presenta un coeficiente de correlación R^2 ajustado = 99,18 %, significativamente mayor al obtenido en el modelo anterior. De esta manera, se confirma que el modelo presenta una curvatura, debida, en su mayor parte, al aporte significativo del efecto del término cuadrático D.D.

Con el fin de evaluar cada factor y su interacción, en la Figura 2 A , se encuentra la gráfica de probabilidad normal de los efectos estandarizados para dicha remoción.

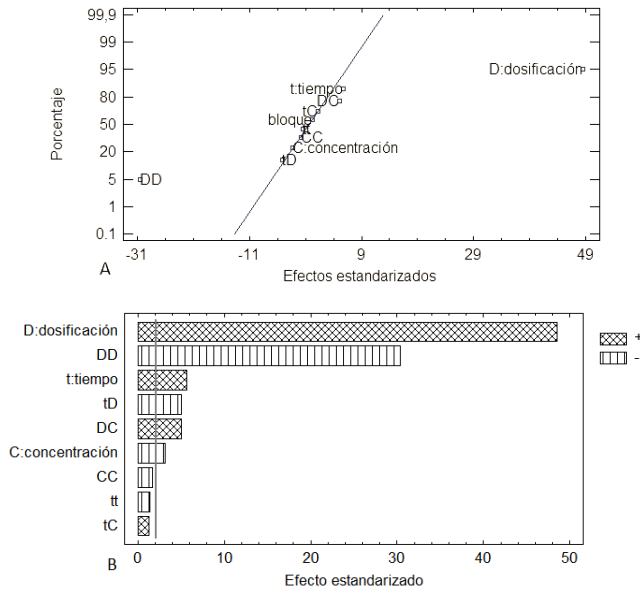


Figura 2: (A) Probabilidad Normal de los efectos estandarizados con $p = 0,05$. (B) Diagrama de Pareto de los efectos estandarizados con $p = 0,05$

Esta gráfica puede dividirse en dos regiones, la región debajo del 50 %, donde los factores y sus interacciones presentan coeficientes negativos (D.D, t.D y C) y la región sobre el 50 % donde los factores presentan coeficientes positivos (D, t y D.C). Los factores e interacciones que se encuentran alejados de la línea son significativos, mientras que los factores e interacciones sobre la línea, corresponden a un estimado de los errores de los efectos, siendo no significativos. Los valores positivos de los efectos indican que un incremento en sus niveles conlleva a un incremento en el porcentaje de remoción. Por el contrario, los valores negativos de los efectos, conducen a una disminución de la respuesta (% Remoción), cuando sus niveles son aumentados.

De igual forma, en el diagrama de Pareto, Figura 2 B , se representan los efectos estandarizados con $p = 0,05$. Se observa que los factores D y D.D son los más significativos con igual efecto al observado en la gráfica anterior. La longitud de las barras corresponde al valor absoluto del efecto estandarizado.

Analizando la Figura 2 A y los valores de la Tabla 4, puede establecerse que la dosificación fue la variable más importante de todo el proceso de adsorción. El valor positivo de su coeficiente señala que el porcentaje de remoción fue favorecido con valores altos de dosificación. Resultados similares, donde la dosificación resultó ser la variable más significativa, han sido reportados en trabajos previos [29],[30],[31],[32].

El segundo efecto más importante fue la interacción D.D, lo cual señala la presencia de una curvatura en el modelo y con ello un posible máximo porcentaje de remoción para ciertos valores de las variables analizadas. Dado la alta eficiencia obtenida en la remoción, se concluye que los niveles analizados fueron los más adecuados.

En la Figura 3, se muestra la distribución de los valores residuales, definidos como la diferencia entre los valores ajustados (modelo) y los valores observados (experimentales). Como puede apreciarse, los residuos siguen una distribución normal, donde la mitad toma valores positivos (sobre el 50 %) y la otra mitad toma valores negativos (bajo el 50 %). Asimismo, la desviación máxima y mínima de estos valores es de sólo $\pm 3,14$, lo cual señala que el modelo presenta una desviación mínima entre el valor ajustado y el valor observado.

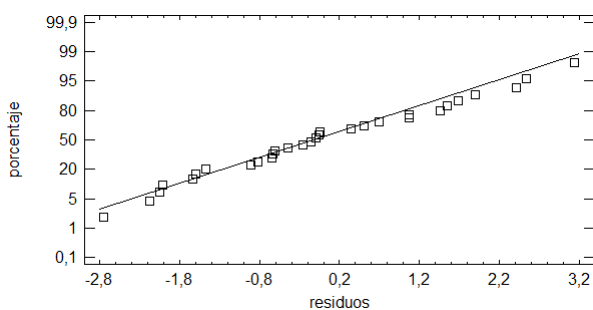


Figura 3: Probabilidad normal de los residuos.

La Figura 4 muestra la gráfica de superficie para el porcentaje de remoción de AA9 como una función del tiempo de contacto y de la dosificación. Puede notarse que la variable t (30-120) min, a pesar de tener un efecto positivo, presentó una influencia relativamente menor que la observada por la variable D . Igualmente, se confirmó que la dosificación ejerció el efecto

más apreciable.

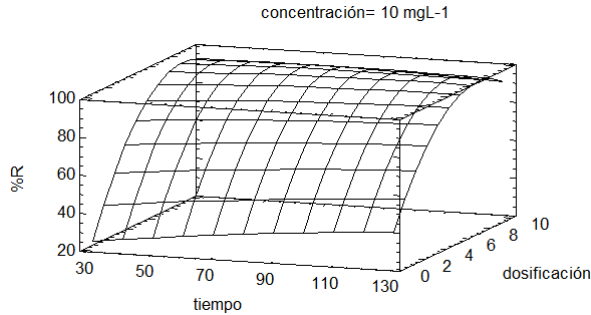


Figura 4: Diagrama de superficie para la remoción de AA9 usando TF. Las unidades de tiempo y dosificación están expresadas en min y gL^{-1} respectivamente.

La remoción de AA9 usando TF se ajusta a la Ecuación (3) arrojada por el diseño estadístico. Utilizando este modelo, se puede alcanzar una remoción máxima de 98,5% bajo las condiciones analizadas, con un tiempo $t = 104$ min, una dosificación de adsorbente $= 7,82 \text{ gL}^{-1}$ y una concentración $= 11,67 \text{ mgL}^{-1}$.

$$\begin{aligned} \%R = & 28,1685 + 0,181033 \cdot t + 16,2402 \cdot D - 0,459179 \cdot C \\ & - 0,0165933 \cdot t \cdot D - 1,03774 \cdot D^2 \\ & + 0,148143 \cdot D \cdot C - 0,0472001 \cdot C^2 \end{aligned} \quad (3)$$

En donde los valores de las variables están especificados en sus unidades originales. La anterior ecuación es válida para t en el intervalo 30-120 min, D entre 1,0-10,0 gL^{-1} y C entre 5,0-15,0 mgL^{-1} , una temperatura de 25°C y una velocidad de agitación de 120 rpm.

4 Conclusiones

Acorde con los objetivos planteados y apoyados en el diseño factorial completo 2^3 se determinó que los factores de mayor influencia en el proceso de remoción del AA9 sobre TF son dosificación de adsorbente, concentración de colorante y tiempo de contacto. Sin embargo, el coeficiente de correlación ajustado obtenido para este modelo fue relativamente bajo, R^2

ajustado = 66,89%, sugiriendo una optimización del proceso a través de un diseño de superficie.

Posteriormente, y a través del diseño de superficie Box-Behnken, se logró alcanzar una máxima remoción del 98,5% de AA9 sobre TF con una dosificación de 7,82 gL⁻¹, concentración de colorante 11,67 mgL⁻¹ y un tiempo de contacto de 104 min. Adicionalmente, este modelo ofrece una mejor representación del proceso de adsorción, con un coeficiente de correlación ajustado R² ajustado = 99,18%.

La eficiencia obtenida en la remoción del AA9 señala que los residuos de flores representan un nuevo, promisorio y alternativo material adsorbente para el tratamiento de este colorante en solución. Cabe señalar que este método químico presenta como ventajas adicionales, un impacto ambiental favorable, tanto por el aprovechamiento de los residuos agrícolas, como por su posibilidad de recuperación, así como la retención sin fraccionamiento de los contaminantes, delineando un proceso económico y sostenible.

El uso de herramientas estadísticas, como el diseño factorial y diseño de superficie Box-Behnken, permitió determinar de acuerdo a lo previsto, tanto la interacción de las principales variables en el proceso de remoción del AA9 sobre TF, como reducir considerablemente el número total de experimentos; aspectos de gran relevancia en un futuro escalado del proceso con menores costos.

5 Agradecimientos

Los autores expresan agradecimientos a la Universidad Nacional de Colombia -Sede Medellín- por el apoyo a través de la infraestructura del Laboratorio de Química Experimental, así como a la Vicerrectoría de Investigación -Dirección Nacional de Extensión- por la financiación del proyecto Código 400000011029 en la Convocatoria Apoyo a Proyectos y Actividades de Extensión en la modalidad Innovación y Gestión Tecnológica, GTI.

Referencias

- [1] H. Zollinger, *Color Chemistry-Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*. VCH, New York, 1987. 76

- [2] E. Forgacs, T. Cserhádi, and Otros, "Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review," *Environment international*, vol. 30, no. 7, pp. 953–971, 2004. 76
- [3] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, and P. Nigam, "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative," *Bioresource technology*, vol. 77, no. 3, pp. 247–255, 2001. 76, 77
- [4] G. Walsh, L. Bahner, and W. Horning, "Toxicity of textile mill effluents to freshwater and estuarine algae, crustaceans and fishes," *Environm pollut*, vol. 21, no. 3, pp. 69–79, 1980. 77
- [5] K. Chung and C. Cerniglia, "Mutagenicity of azo dyes: structure activity relationship," *Mutat. Res*, vol. 277, no. 3, pp. 201–220, 1992. 77
- [6] A. Attia, W. Rashwan, and S. Khedr, "Capacity of activated carbon in the removal of acid dyes subsequent to its thermal treatment," *Dyes and Pigments*, vol. 69, no. 3, pp. 128–136, 2006. 77, 78
- [7] W. Tsai, C. Chang, and C. Ing, "Adsorption of acid dyes from aqueous solution on activated bleaching earth," *Journal of colloid and interface science*, vol. 275, no. 1, pp. 72–78, 2004. 77
- [8] A. Khataee and H. Khataee, "Photooxidative removal of the herbicide acid blue 9 in the presence of hydrogen peroxide: modeling of the reaction for evaluation of electrical energy per order," *Journal of environmental science and health Part. B, Pesticides, food contaminants, and agricultural wastes*, vol. 43, no. 7, pp. 562–568, 2008. 77, 78
- [9] N. Daneshvar and A. Khataee, "Removal of azo dye C. I. acid red 14 from contaminated water using fenton , UV/H₂O₂ , UV/H₂O₂/ FE (II), UV/H₂O₂/FE(III), UV/H₂O₂/FE(III)/ oxalate process: a comparative study," *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng*, vol. 41, no. 3, pp. 37–41, 2012. 77
- [10] ASOCOLFLORES, "Guía ambiental para el subsector floricultor colombiano," 2013, available: <http://www.asocolflores.org/> [citado 18 de Febrero de 2013]. 77, 78
- [11] M. Rafatulla, O. Sulaiman, R. Hashim, and A. Ahmad, "Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review," *Journal of hazardous materials*, vol. 177, no. 1–3, pp. 70–80, 2010. 77
- [12] Z. Aksu, "Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review," *Process Biochemistry*, vol. 40, no. 3–4, pp. 997–1026, 2005. 77

- [13] G. Crini, “Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review,” *Bioresource technology*, vol. 97, no. 9, pp. 1061–1085, 2006. 77
- [14] E. Suárez and A. Hormaza, “Estudio del proceso de biosorción de dos colorantes estructuralmente diferentes sobre residuos avícolas,” *Revista de la Sociedad Química del Perú*, vol. 75, no. 3, pp. 329–338, 2009. 78
- [15] F. Pavan, Y. Gushikem, A. Mazzocato, S. Días, and E. Lima, “Statistical design of experiments as a tool for optimizing the batch conditions to methylene blue biosorption on yellow passion fruit and mandarin peels,” *Dyes and Pigments*, vol. 72, no. 2, pp. 256–266, 2007. 78, 80
- [16] R. Sivaraj, C. Namasivayam, and K. Kadirvelu, “Orange peel as an adsorbent in the removal of acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions,” *Waste management*, vol. 21, no. 1, pp. 105–110, 2001. 78
- [17] K. Low, C. Lee, and C. Leo, “Removal of metals from electroplating wastes using banana pith,” *Bioresource Technology*, vol. 51, no. 2–3, pp. 227–231, 1995. 78
- [18] G. Doria, A. Hormaza, and D. Gallego, “Cascarilla de arroz: material alternativo y de bajo costo para el tratamiento de aguas contaminadas con cromo (vi),” *Revista Gestión y Medio Ambiente*, vol. 14, no. 1, pp. 73–84, 2011. 78
- [19] A. Hormaza, D. Figueroa, and A. Moreno, “Evaluación de la remoción de un colorante azo sobre tuza de maíz mediante diseño estadístico,” *Revista de la Facultad de Ciencias Universidad Nacional de Colombia*, vol. 1, no. 1, pp. 61–71, 2012. 78, 80
- [20] T. Robinson, B. Chandran, and P. Nigam, “Effect of pretreatments of three waste residues, wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption,” *Bioresource technology*, vol. 85, no. 2, pp. 119–124, 2002. 78
- [21] Y. Ho, W. Chiu, and C. Wang, “Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust,” *Bioresource technology*, vol. 96, no. 11, pp. 1285–1291, 2005. 78
- [22] A. Khataee, V. Vatanpour, and A. Ghadim, “Decolorization of c.i. acid blue 9 solution by uv/nano- tiO_2 , fenton, fenton-like, electro-fenton and electrocoagulation processes: A comparative study,” *Hazardous Materials*, vol. 161, no. 2–3, pp. 1225–1233, 2009. 78
- [23] K. Ravikumar, S. Krishnan, S. Ramalingam, and K. Balu, “Optimization of process variables by the application of response surface methodology for dye removal using a novel adsorbent,” *Dyes and Pigments*, vol. 72, no. 1, pp. 66–74, 2007. 78

- [24] M. Elibol, “Response surface methodological approach for inclusion of perfluorocarbon in actinorhodin fermentation medium,” *Process Biochemistry*, vol. 38, no. 5, pp. 667–673, 2002. 78
- [25] R. Myers, D. Montgomery, and C. Anderson-Cook, *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*. Wiley, 2009. 78, 81, 83
- [26] F. Tenjo, E. Montes, and J. Matínez, “Comportamiento reciente (2000-2005) del sector floricultor colombiano,” 2013, available <http://www.banrep.gov.co/docum/ftp/borra363.pdf> [citado 20 de Febrero de 2013]. 78
- [27] A. Gómez and X. Tovar, “Elaboración de un abono orgánico fermentado a partir de residuos de flores (pétalos de rosa) y su caracterización para uso en la producción de albahaca,” Tesis de pregrado, Pontificia Universidad Javeriana Colombia, 2008. 79
- [28] A. Echavarría, “Biodegradación en fase sólida de un colorante sintético azo con hongos de podredumbre blanca sobre residuos de flores,” Tesis de pregrado, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, 2009. 79
- [29] A. Moreno, D. Figueroa, and A. Hormaza, “Adsorción de azul metileno sobre cascarilla de arroz utilizando un diseño estadístico de experimentos,” *Producción más limpia*, vol. 7, no. 1, pp. 9–18, 2012. 80, 86
- [30] —, “Diseño estadístico para la remoción eficiente del colorante rojo 40 sobre tuza de maíz,” *Producción más limpia*, vol. 7, no. 2, pp. 9–19, 2012. 80, 86
- [31] P. Tripathi, V. Srivastava, and A. Kumar, “Optimization of an azo dye batch adsorption parameters using box-behnken design,” *Desalination*, vol. 249, no. 3, pp. 1273–1279, 2009. 86
- [32] V. Ponnusami, V. Krithika, R. Madhuram, and S. Srivastava, “Biosorption of reactive dye using acid-treated rice husk: factorial design analysis,” *Journal of hazardous materials*, vol. 142, no. 1–2, pp. 397–403, 2007. 86