

DECOLORACIÓN DE EFLUENTES TEXTILES QUE CONTIENEN COLORANTES REACTIVOS MEDIANTE EL MÉTODO DE ELECTRO-OXIDACIÓN CON ELECTRODOS DE TITANIO

Teodardo J. Cárdenas Mendoza^{*a}, Maria Quinto Sánchez^b, Emilia G. Hermoza Guerra^b, Carmen L. Uribe Valenzuela^c

RESUMEN

En este trabajo de investigación se aplicó el método electro-oxidación para la decoloración de los efluentes reales y simulados provenientes de los procesos de teñido del algodón con colorantes reactivos, este método fue aplicado utilizando electrodos tipo malla, el cátodo de titanio y el ánodo de titanio recubierto con rutenio e iridio. Se utilizaron dos tipos de reactores, de un compartimiento y compartimiento doble separado con membrana de intercambio, con el fin de comparar el desempeño electroquímico en la decoloración de efluentes textiles que contienen colorantes reactivos (Corafix Blue Mers 150%, Corafix Golden Yellow Mer 150% y Corafix Red Me-4B 150%).

Durante los ensayos de decoloración, se realizó el seguimiento del contenido de colorante y cloro mediante espectrofotometría UV-visible. En las pruebas de laboratorio se trató el efluente simulado a la concentración de 300 mg/L de colorante rojo, siendo el reactor de dos compartimientos más eficiente con 95.9% de decoloración. En las pruebas piloto se logró decolorar 99.1% al efluente real. Finalmente se reusó el efluente real tratado en una prueba de teñido, obteniendo resultados de color aceptables en la industria textil.

Palabras clave: Electro-oxidación, efluentes textiles, colorantes reactivos, electrodo de titanio, reúso.

DECOLORIZATION OF TEXTILE EFFLUENTS CONTAINING REACTIVE DYES USING THE ELECTRO-OXIDATION METHOD WITH TITANIUM ELECTRODES

ABSTRACT

In this research, the electro-oxidation method was applied to decolorize real and simulated effluents from cotton dyeing processes with reactive dyes, this method was applied using mesh type electrodes, the titanium cathode and the titanium anode coated with ruthenium and iridium. Two types of reactors were used, one-compartment and separated double-compartment with exchange membrane, to compare the electrochemical performance in

^a Escuela Profesional de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería Química y Textil, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Lima 25, Perú, tcardenasm@uni.edu.pe

^b Escuela Profesional de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería Química y Textil, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Lima 25, Perú.

^c Escuela Profesional de Ingeniería Textil de la Facultad de Ingeniería Química y Textil, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Lima 25, Perú.

the decolorization of textile effluents containing reactive dyes (Corafix Blue Mers 150%, Corafix Golden Yellow Mer 150% and Corafix Red Me-4B 150%).

During discoloration tests, the dye and chlorine content was monitored using UV-visible spectrophotometry. In the laboratory tests, the simulated effluent was treated at a concentration of 300 mg/L of red dye, with the two-compartment reactor being more efficient with 95.9% decolorization. In the pilot tests, 99.1% of the real effluent was decolorized. Finally, the real treated effluent was reused in a dyeing test, obtaining acceptable color results in the textile industry.

Key words: Electro-oxidation, textile effluents, reactive dye, titanium electrode, reuse.

INTRODUCCIÓN

La industria textil consume grandes cantidades de agua en sus operaciones de teñido y acabado¹. Los efluentes de la industria textil presentan una variedad de contaminantes cuyos parámetros característicos son: color (1100-4500 unidades), demanda química de oxígeno (800-1600 mg/L), pH alcalino (9-11) y sólidos totales (6000-7000 mg/L)². Los colorantes reactivos son los más utilizados en el teñido de sustratos textiles de celulosa, ellos generan efluentes problemáticos debido al bajo poder de agotamiento y fijación en la fibra, por consiguiente, el colorante no fijado se encuentra en altas concentraciones en los efluentes textiles.

Los procesos de oxidación avanzada (PAO's) como las técnicas electroquímicas basadas en la electrólisis del efluente son una alternativa promisoría que se viene investigando para el reúso del efluente en los procesos textiles³. La decoloración se logra por la oxidación de la molécula del colorante, ruptura del enlace azo y posterior mineralización⁴. En el Perú se ha investigado la decoloración de efluentes textiles aplicando los siguientes métodos: adsorción con carbón activado⁵, coagulación con coagulantes naturales⁶, tratamiento biológico⁷, fotocatalisis⁸ y procesos de oxidación avanzada⁹. En la mayoría de los casos se trabajó a nivel de laboratorio y con colorantes individuales, siendo poca la experiencia con efluentes reales.

Respecto a la decoloración por el método de electro-oxidación hay experiencia con diversos colorantes¹⁰ y reactores¹¹.

PARTE EXPERIMENTAL

Las pruebas se realizaron en el Laboratorio N° 21 de la Facultad de Ingeniería Química y Textil de la Universidad Nacional de Ingeniería. Se construyeron tres reactores, se ensayaron dos efluentes simulados (colorante único y tricromía) y un efluente real y se utilizó una fuente de corriente continua.

Reactores de electro-oxidación

El reactor R1, tenía un compartimiento de 500 mL de volumen efectivo dentro del cual se ubicaron los electrodos, ver Figura 1.a.

El reactor R2, tenía dos compartimientos, de 400 mL de volumen efectivo cada uno. El primer compartimiento, anódico, donde se colocó la solución a tratar; y el otro, catódico, donde se colocó la solución salina a la misma concentración que la solución a tratar, separados mediante una membrana de intercambio catiónico que fue adquirida de la empresa "Membranes International Inc.", la cual tiene un área de 36 cm², ver Figura 1.b.

En ambos reactores los electrodos que se utilizaron fueron tipo malla: como cátodo, dos electrodos de titanio y como ánodo, dos electrodos DSA de titanio recubiertos con rutenio e iridio, estos electrodos fueron adquiridos de la empresa “Sophia's wholesale titanium,nickel,tantalum”, los cuales están recubiertos 1.1 mm por ambos lados. área total de 50 cm².

Disposición de electrodos: Ánodo-Ánodo/membrana/Cátodo-Cátodo, distancia entre electrodos de 2 cm, intensidad de corriente 0.5 A, densidad de corriente 1 A/dm² y un tiempo de 30 minutos.

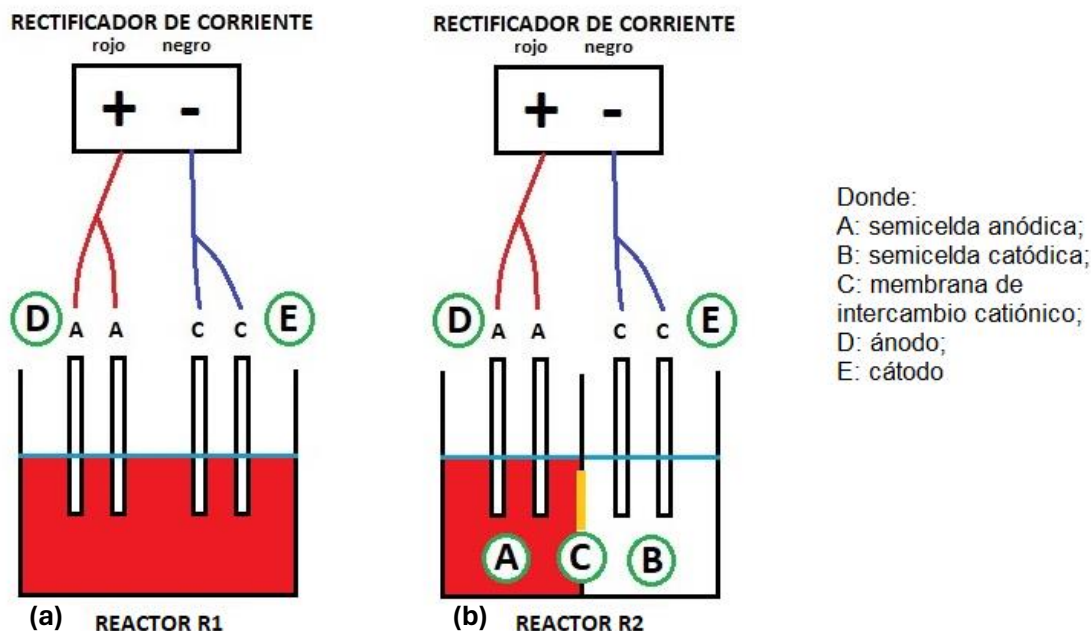


Figura 1. Esquemas de reactores: (a) Reactor R1. (b) Reactor R2

El reactor piloto R3, se basó en el diseño del reactor R2 con la mejora de capacidad aumentada en un sistema de flujo circulante. Este reactor estuvo formado de cuatro capas rectangulares de resina sólida translúcida intercaladas con capas de silicona, formando dos compartimientos mediante la membrana de intercambio catiónico. Los electrodos fueron los mismos utilizados en los reactores anteriores. El efluente a tratar se colocó en el compartimiento anódico y la solución salina en el compartimiento catódico, ver Figura 2.a. Las soluciones suministradas al reactor R3 fueron descargadas desde dos recipientes de 20 L cada uno, mediante un sistema de bombas a un caudal fijo de 78 mL/s y válvulas manuales conectadas al reactor mediante mangueras, ver Figura 2.b.

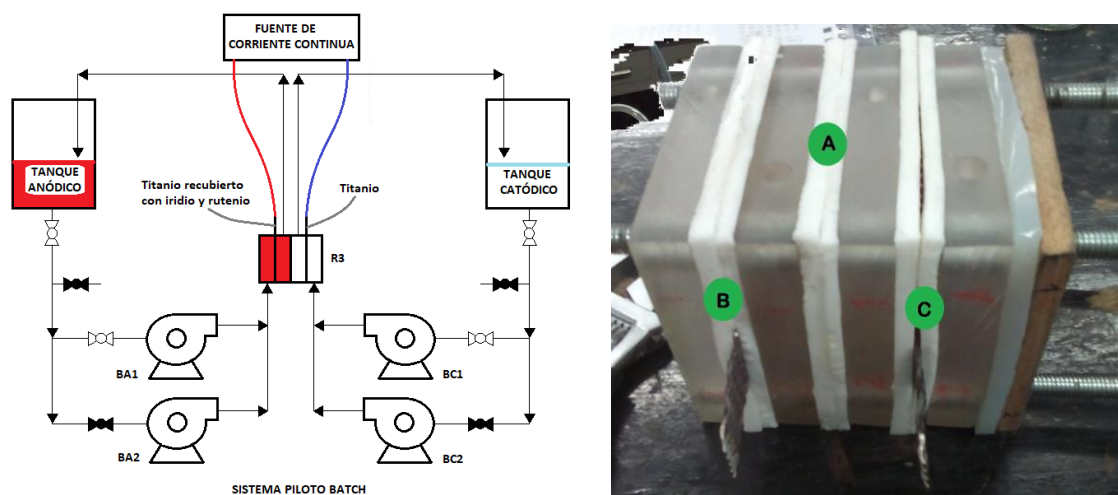


Figura 2. (a). Esquema del sistema batch de electro-oxidación. (b) Reactor R3. Dónde: A: membrana de intercambio catiónico, B: ánodo (solución a tratar), C: cátodo.

Preparación de los efluentes textiles con colorante reactivo, simulados y reales

Se prepararon dos efluentes simulados, además de contar con un efluente real. La formulación del efluente simulado de color rojo fue: 300 mg/L colorante reactivo Corafix Red ME-4B 150%, 50 g/L NaCl y la cantidad necesaria de NaOH para alcanzar valores de pH de 10 a 12.

El efluente real procedía de un proceso de teñido isotérmico a 60 °C por 60 minutos, el cual contenía 1% de cada colorante reactivo, Corafix Blue MERS 150%, Corafix Golden Yellow MERS 150% y Corafix Red ME-4B 150%, NaCl, NaOH para ajustar el pH y los siguientes auxiliares de teñido: secuestrante (Rucoquest 100-P), antiqiebre (Rucolin RSO), igualante (Rucogal EDR), buffer (Ruco control) y Ruco dye (alcaligeno).

La solución salina que se utilizó en el compartimiento catódico de los reactores R2 y R3 se elaboró con 50 g/L de NaCl.

Caracterización de los efluentes textiles con colorante reactivo, simulados y reales

El efluente simulado de color rojo se caracterizó mediante espectroscopía UV-visible¹² a las concentraciones de 4, 8, 10, 20, 40, 60 y 80 mg/L, pH 4, 7 y 10, con la adición de sal (20 g/L) y auxiliares de teñido que se utilizaron en el efluente real.

Se correlacionaron los datos de concentración vs. absorbancia a la longitud 530 nm con la ecuación de la ley de Lambert-Beer.

Del mismo modo se caracterizó la solución estándar de cloro con reactivo DPD¹³ mediante espectroscopía UV-visible y se elaboró la curva de concentración vs. absorbancia para confirmar la ley de Lambert-Beer.

Además, se midieron el pH, conductividad, turbidez, sólidos suspendidos totales (SST) y demanda química de oxígeno (DQO) de los efluentes antes y después del proceso de decoloración.

En el caso del efluente real se obtuvieron los espectros de absorción UV-visible, se midieron el pH, conductividad, turbidez, sólidos suspendidos totales (SST) y demanda química de oxígeno (DQO), antes y después del proceso de decoloración.

Decoloración del efluente textil a nivel laboratorio

La decoloración consistió en el tratamiento del efluente simulado mediante el método de electro-oxidación en los reactores R1 y R2 y sus condiciones ya descritas. Los arreglos en los reactores R1 y R2 se muestran en la Figura 3.

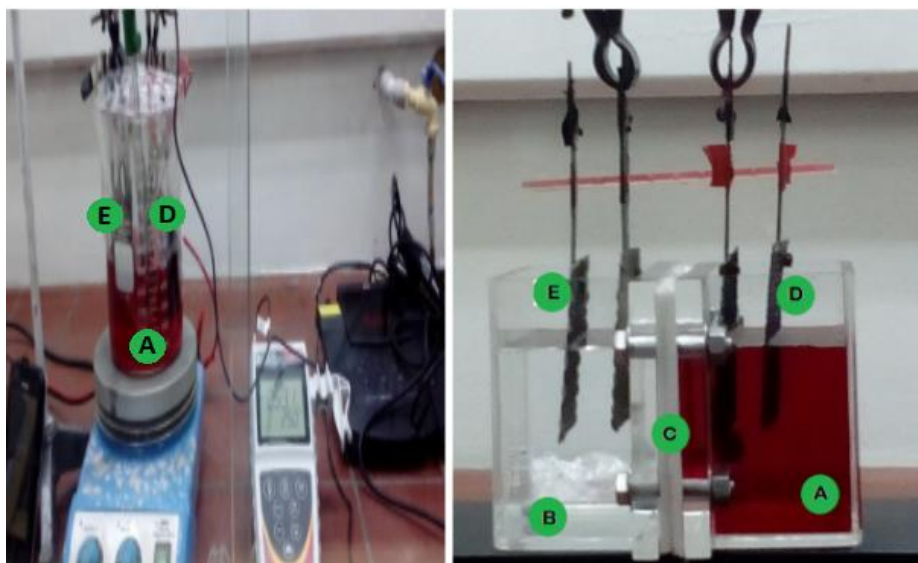


Figura 3. (a) Reactor R1. (b) Reactor R2. Donde: A: efluente, B: solución salina, C: membrana de intercambio iónico, D: ánodo de titanio recubierto con rutenio e iridio, E: cátodo de titanio.

Decoloración del efluente textil a nivel piloto

El efluente simulado de tricromía y el efluente real fueron tratados en el reactor R3, la distribución de los electrodos es similar a la utilizada en el reactor R2. En la Tabla 1 se muestran las condiciones de trabajo del reactor.

Tabla 1. Condiciones de las pruebas en el reactor R3

Parámetro	Prueba 1	Prueba 2
Efluente	Simulado	Real
Pares de electrodos	1	1
Separación de electrodos, cm	6	6
Área de electrodo, dm ²	0.36	0.36
Intensidad de corriente, A	0.5	1
Densidad de corriente, A/dm ²	1.39	2.78
Membrana de intercambio	Si	Si
Tiempo, min	60	210

Reúso en un proceso de teñido

El efluente real tratado en el reactor R3, se filtró y eliminó el cloro previo a ser reutilizado en teñido de algodón con 0.5% de colorante azul reactivo Corafix Blue MERS 150%, el proceso de tintura fue isotérmico a 60 °C por 60 minutos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de efluente simulado y real

Se observa, en las Figuras 4.a y 4.b, que los espectros UV-visible del colorante reactivo C.I. Reactive Red 195 (colorante simulado rojo) presentaron el mismo perfil en el rango de concentraciones y pH ensayados: de 4 mg/L a 80 mg/L, pH 4, 7 y 10. La adición de sal y auxiliares no modificó las longitudes de onda de los picos y valles notables, manteniendo también el mismo perfil, por lo cual se eligió la longitud de onda 530 nm para hacer el seguimiento del proceso de decoloración.

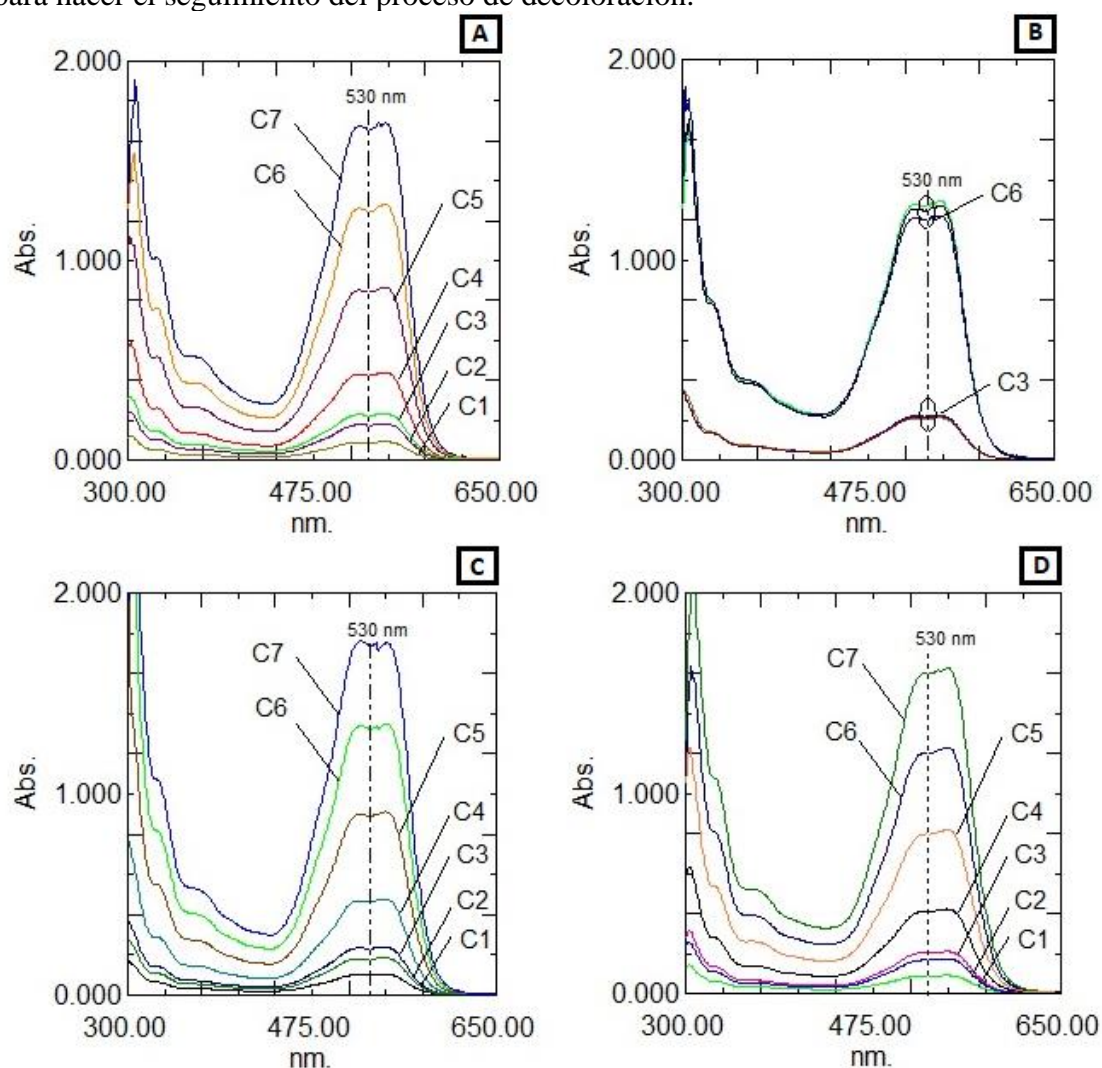


Figura 4. Espectros de absorción de efluente simulado con colorante C.I. reactive red 195. (A) variación de concentración. (B) variación de pH. (C) variación de sal. (D) adición de auxiliares. Donde: C1: 4mg/L, C2: 8mg/L, C3: 10 mg/L, C4: 20mg/L, C5: 40mg/L, C6: 60mg/L y C7: 80mg/L.

Se verificó un buen ajuste lineal al relacionar la absorbancia con la concentración (mg/L) según la ley de Lambert-Beer, del efluente con el colorante reactivo C.I. reactivo red 195 (Ecuación 1) y del estándar de cloro (Ecuación 2).

$$\text{Absorción} = 0.01938 * \left(\text{Concentración colorante}, \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \quad R^2 = 0.999 \quad (\text{Ecuación 1})$$

$$\text{Absorción} = 0.13239 * \left(\text{Concentración cloro}, \frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \quad R^2 = 0.999 \quad (\text{Ecuación 2})$$

En la Figura 5 se muestran los principales parámetros del efluente simulado rojo y del efluente real antes del tratamiento, así como el espectro UV-visible del efluente real diluido.

Tabla 2. Parámetros iniciales del efluente simulado rojo y el efluente real.

Parámetro	Prueba 1	Prueba 2
Efluente	Simulado	Real
pH	10-11	11.5
Conductividad, mS/cm	80	81.1
Temperatura, °C	25-30	34.2
Turbidez, NTU	1.9	172
SST, mg/L	6	169
DQO, mg/L	250-412	2477

DECOLORACIÓN A NIVEL LABORATORIO

Pruebas en el reactor R1 y R2

La Tabla 3 muestra la caracterización del efluente simulado rojo antes y después del tratamiento por electro-oxidación de las pruebas. El tiempo de tratamiento fue de 30 minutos a una densidad de corriente continua de 1 A/dm² en ambos reactores y se monitorearon las variables de pH, conductividad, ORP, DQO, y concentración de colorante, cloro y sal antes y después del tratamiento. La variación del pH y concentración del colorante durante el tiempo de tratamiento se observa en la Figura 5.

Tabla 3. Caracterización del efluente simulado rojo (C.I. reactivo red 195), para 300 mg/L de efluente y 50 g/L de sal durante 30 minutos, densidad de corriente 1 A/dm². Antes y después del tratamiento en el reactor R1 y en el reactor R2

Según los datos de concentración de colorante en la Tabla 3, se determinó que los porcentajes de decoloración para los reactores R1 y R2 fueron 16.2% y 95.9%, respectivamente; en la Figura 5 es notorio que el grado de oxidación del colorante fue

mayor en el reactor R2 durante todo el proceso, lo cual también se observa en la coloración final de los efluentes tratados, ver Figura 6.

Prueba	R1		R2	
	Inicio	Final	Inicio	Final
pH	11.0	9.8	11.4	2.3
ORP (mV)	85.4	-254	80	1125
Sal (g/L)	50	48.6	50	49.9
Concentración de colorante rojo(mg/L)	300	251.6	300	12.4
DQO (mg/L)	250	150	262	100

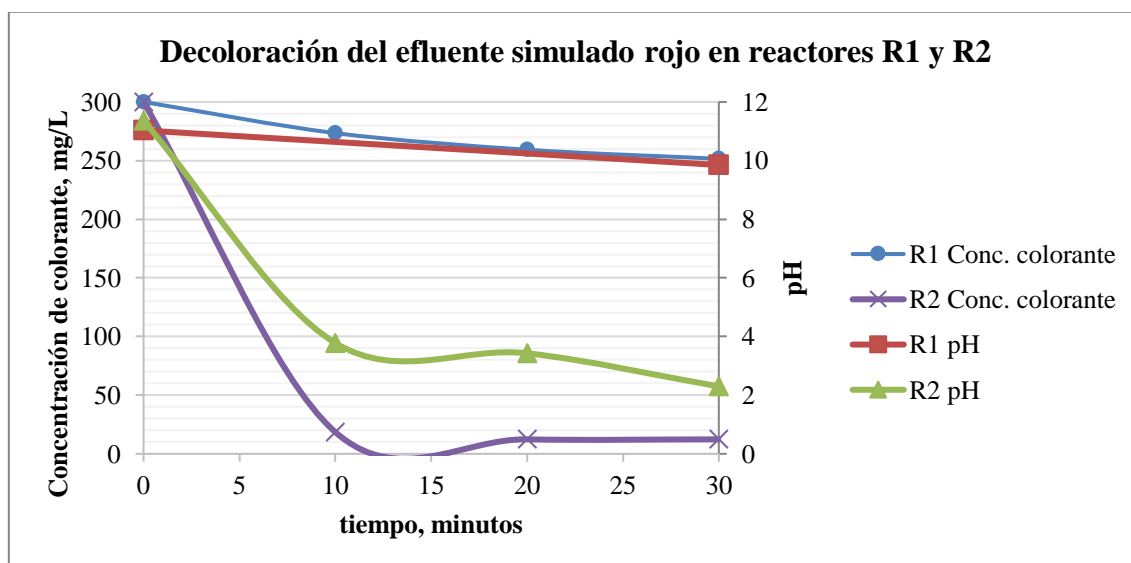


Figura 5. Pruebas en los reactores R1 y R2. Gráfica comparativa de tiempo vs. pH y Concentración de colorante C.I reactive red 195

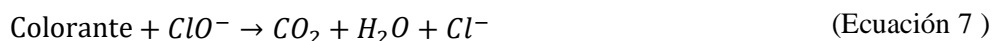
Esto podría explicarse considerando que el reactor R2 cuenta con una separación de los compartimientos anódico y catódico, lo que evita la neutralización de los iones hidronio que se forman sobre el ánodo, ver ecuaciones 4-8, permitiendo que el pH disminuya más rápido y por consiguiente las especies cloradas predominantes (iones hipoclorito y ácido hipocloroso) puedan oxidar más eficientemente el colorante¹⁴.

Reacción de reducción (cátodo):



Reacción de oxidación (ánodo):





Reacción de neutralización

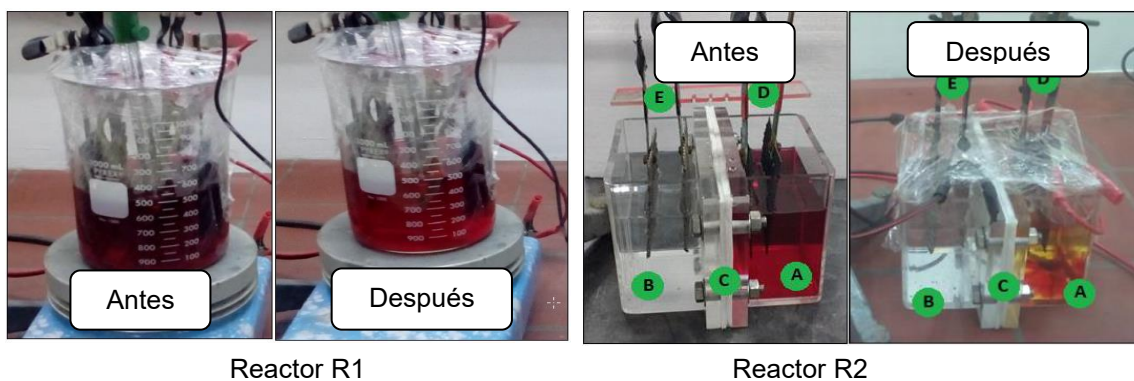


Figura 6. Pruebas en los reactores R1 y R2. Coloración de la solución antes y después del tratamiento

Decoloración a nivel piloto

Se utilizó el reactor piloto R3 para tratar efluente simulado y real. En la Tabla 4 se muestran las caracterizaciones del antes y después del tratamiento de electro-oxidación en el reactor R3.

Tabla 4. Caracterización del efluente simulado y efluente real con colorante C.I. reactive red 195, antes y después del tratamiento en el reactor R3

Prueba	N°1: Efluente simulado		N°2: Efluente real	
	Inicio	Final	Inicio	Final
pH	11	3.0	11.5	3.8
ORP (mV)	56.4	1099	-19.5	1045
Concentración de colorante rojo(mg/L)	300	23.9	125.6	1.12
Concentración de cloro (mg/L)	0	60.2	0	33.3
DQO (mg/L)	250	150	1537.5	1262.5

En la primera prueba se trató el efluente simulado rojo donde se obtuvo una eficiencia de decoloración del 92%, con una disminución del 40% de DQO. En la Figura 7 se muestra la variación de concentración del colorante simulado rojo y del pH vs. el tiempo de tratamiento, además del color del efluente antes y después de ser tratado.

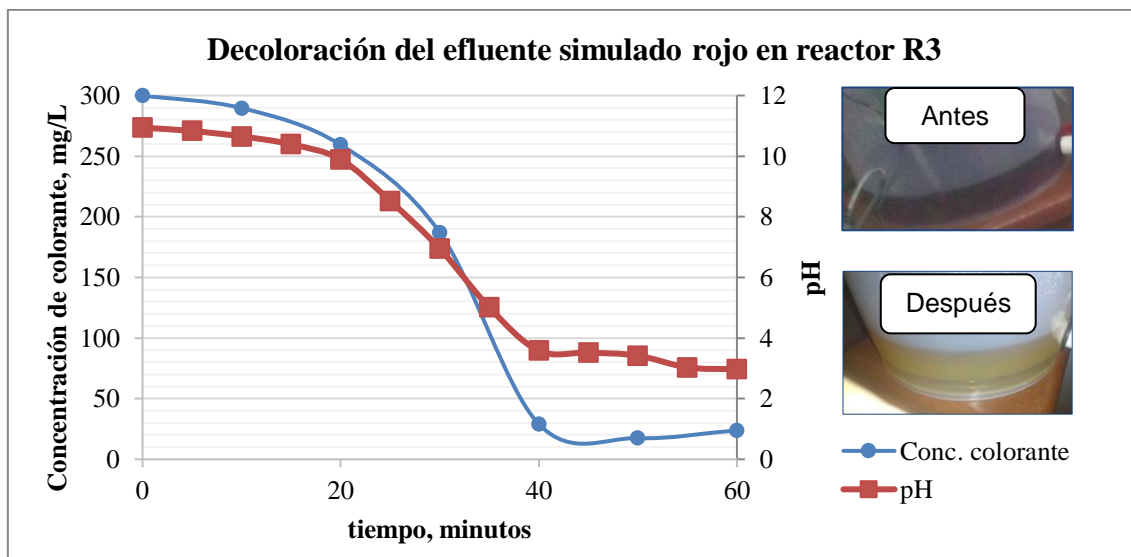


Figura 7. Reactor R3 prueba 1. Arriba: gráfica de variación de concentración decolorante y pH. Abajo: Coloración de la solución antes y después del tratamiento.

En la segunda prueba se trató el efluente real de una tricromía donde se obtuvo una eficiencia de decoloración del 99.1%. En la Figura 8 se muestra la variación de concentración del colorante rojo y del pH vs. el tiempo de tratamiento, además del color del efluente antes y después de ser tratado.

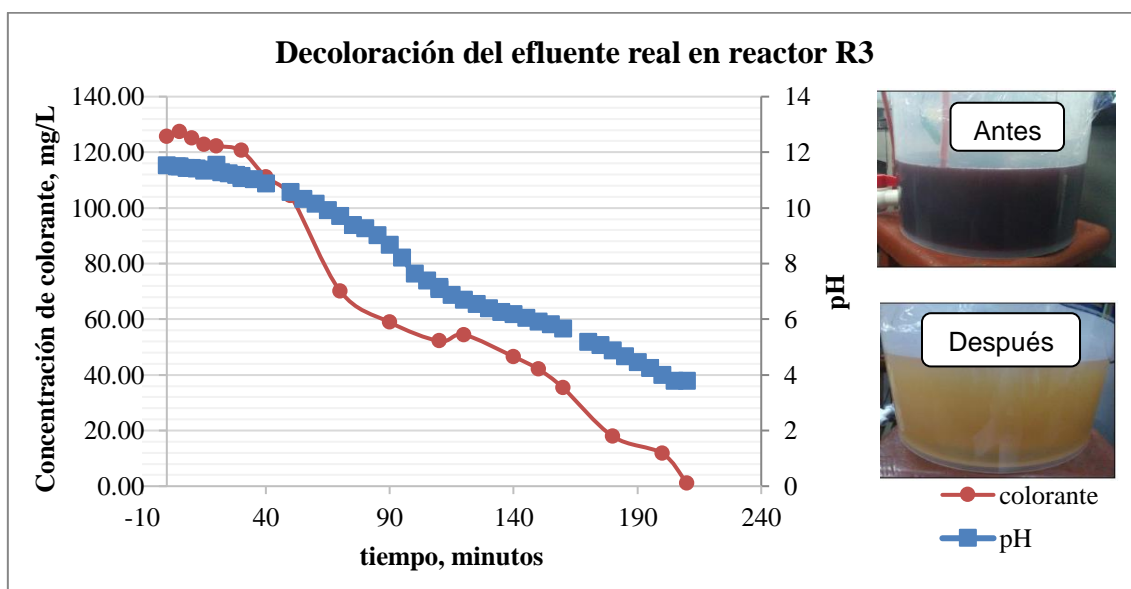


Figura 8. Reactor R3 prueba 2. Arriba: gráfica de variación de concentración de colorante y pH. Abajo: Coloración de la solución antes y después del tratamiento

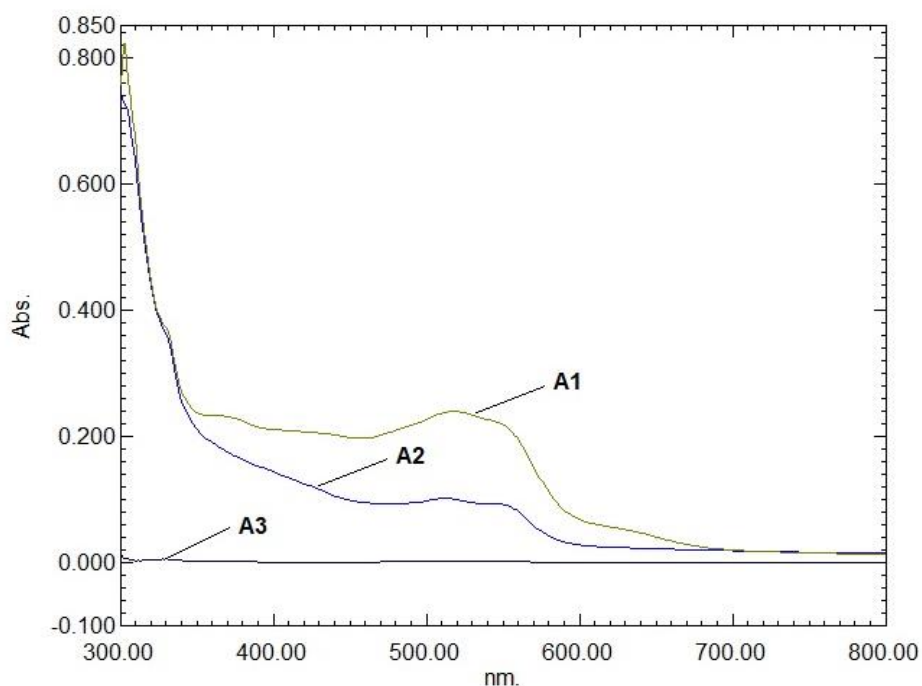


Figura 9. Espectro de absorción UV-visible del efluente real, R3 prueba 2. Donde A1: Efluente real diluido 2/25 (inicial), A2: Efluente tratado después de 140 minutos, A3: Efluente tratado final, después de 210 minutos (final)

Teñido con el efluente tratado

El efluente tratado de la prueba 2 del reactor R3 se acondicionó mediante filtración al vacío y eliminación del cloro remanente con bisulfito de sodio.

Se realizó el teñido de una tela de algodón con 0.5% de colorante reactivo Corafix Blue MERS 150% utilizando efluente acondicionado. Simultáneamente se hizo una tintura estándar con agua virgen utilizando el mismo porcentaje de colorante. Se midió el color de las telas utilizando un espectrofotómetro de reflectancia marca Data Color modelo SF550, el valor de la diferencia de color obtenido fue DECMC:1.06, cercano a 1.00, tolerancia máxima aceptado en la industria textil. Los colores obtenidos se muestran en la Figura 10.

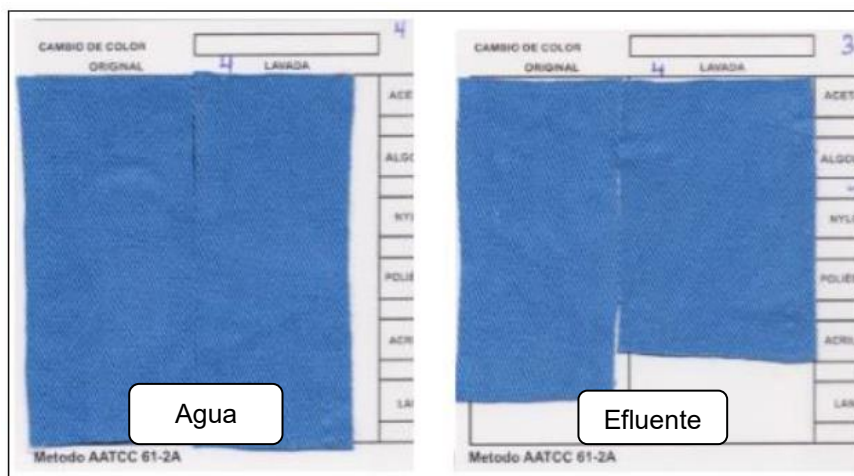


Figura 10: Telas teñidas. Izquierda: teñido con agua virgen. Derecha: teñido con efluente real tratado en el reactor R3, prueba 2

CONCLUSIONES

Es posible decolorar hasta un 99.1% un efluente textil real procedente de la tintura de algodón con colorante reactivos, mediante la electro-oxidación en un reactor piloto batch de flujo circulante con cátodo de titanio y ánodo de titanio recubierto con iridio y rutenio. Es posible utilizar el efluente decolorado por electro-oxidación para un nuevo proceso de tenido y obtener resultados de color aceptables dentro de la tolerancia máxima usada en la industria textil.

A nivel laboratorio el reactor R2 (dos compartimientos) es más eficiente en la decoloración del colorante C.I. Reactive red 195 que el reactor R1 (un compartimiento), siendo la eficiencia de decoloración de 95.9% y de 16.2%, respectivamente.

Se valida que la espectrofotometría puede ser utilizada como método de seguimiento de la decoloración del colorante reactivo C.I. Reactive red 195.

AGRADECIMIENTO

Al Vicerrectorado de Investigación por la subvención otorgada para la ejecución del presente proyecto. al Dr. Adolfo La Rosa, por su apoyo y el préstamo de equipos de laboratorio y al equipo de investigación del proyecto interdisciplinario 2016-1 de la Universidad Nacional de Ingeniería por su apoyo en la realización de las pruebas experimentales.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Asociación Peruana de Técnicos Textiles, (último acceso 10 octubre 2023). Disponible en <http://apttperu.com/tenido-disperso-sin-agua/>
2. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, (último acceso 10 octubre 2023). Disponible en <https://www.uaeh.edu.mx/scige/boletin/prepa4/n3/e1.html>

3. Gutierrez, MC, et al. "Reutilización de aguas residuales decoloradas mediante un tratamiento electroquímico." XVIII Congreso Latino americano de química Têxtil. 2006.
4. M. Mercè Vilaseca Vallvè, "Eliminación del color de las aguas residuales procedentes de la tintura con colorantes reactivos" tesis para optar el título de doctor en la Universidad Politècnica de Catalunya, 2015.
5. Emilia G. Hermoza Guerra, Luis M. Sierra Flores, "Proceso de decoloración de los efluentes del teñido de algodón mediante carbón activado en una columna empacada", tesis para optar por el título de ingeniero químico, Universidad Nacional de Ingeniería, 2019.
6. Noemi Y. Diaz Ponceca, Carmen R. Lino Matos, Ruth Quispe Huaytalla, "Uso del quitosano como coagulante natural para el tratamiento de efluentes generados por la industria textil caso: Compañía Universal Textil S.A.", tesis para optar por el título de ingeniero ambiental y de recursos naturales, Universidad Nacional del Callao, 2018.
7. Karen L. Orozco Romero, "Biodegradación de colorante azul directo por consorcios bacterianos aislados de un efluente textil de Lima, Perú", tesis para optar el título Bióloga Microbióloga Parasitóloga, Universidad Mayor de San Marcos, 2018.
8. Armando Aquino Tacza, "Tratamiento de aguas residuales de la industria textil artesanal por fotocatalisis homogénea y heterogénea", tesis para optar el título de maestría en ingeniería ambiental, Universidad Nacional del Centro del Perú, 2017.
9. C. Gamarra & A. La Rosa-Toro, "Decoloración del anaranjado de metilo empleando el sistema Fenton". Sociedad Química del Perú, 2014, 80¹, 21-34.
10. Aravind, Priyadharshini, et al. "An integrated (electro-and bio-oxidation) approach for remediation of industrial wastewater containing azo-dyes: understanding the degradation mechanism and toxicity assessment." *Journal of hazardous materials* 318 (2016): 203-215.
11. V. Vijayakumar, R. Saravanathamizhan, N. Balasubramanian, "Electro oxidation of dye effluent in a tubular electrochemical reactor using TiO₂/RuO₂ anode", *Journal of Water Process Engineering (Elsevier)*, 9 (2016), 155-160.
12. APHA, AWWA, y WEF, *Standard Methods, Standard methods for the examination of water and wastewater*, 22th, 2012.
13. HACH company, "Chlorine, Free and Total, High Range, DPD Method 10069 (free)/10070 (total), Powder Pillows, Pocket Colorimeter II" DOC316.53.01490, 04 de 2014.
14. Carlos A. Martínez-Huitle, Enric Brillas, "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review", *Applied Catalysis B: Environmental journal*, 87 (2009) 105-145