

BIODEGRADABILIDAD DE EFLUENTES TEXTILES TRATADOS CON TÉCNICAS DE OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA^{o)}

M. M. Vilaseca*, M.C. Gutiérrez**, M. Crespi***

0.1. Resumen

La oxidación electroquímica de efluentes textiles es un método eficaz para la eliminación del color, especialmente cuando el agua residual contiene colorantes reactivos. Sin embargo, antes de la aplicación industrial de esta técnica, deben llevarse a cabo controles para verificar que no se genere una cantidad excesiva de productos tóxicos durante el tratamiento.

En este estudio, los efluentes tratados por oxidación electroquímica son aguas residuales textiles sintéticas que contienen colorantes reactivos. Para evaluar su biodegradabilidad, se emplean técnicas respirométricas.

Cuando el ión cloruro está presente en el agua residual coloreada, el tratamiento electroquímico puede proporcionar una buena eliminación del color a un coste bajo. En general, el nivel de biodegradabilidad de las aguas residuales aumenta después del tratamiento electroquímico para la eliminación del color siempre que vaya seguido de una aireación para eliminar el cloro. En ausencia del ión cloruro, no se requiere aireación debido a que durante el tratamiento electroquímico, la biodegradabilidad mejora.

Palabras clave: Biodegradabilidad, respirometría electrolítica, toxicidad, colorantes reactivos, aguas residuales, oxidación electroquímica, decoloración.

0.2. Summary: BIODEGRADABILITY OF TEXTILE EFFLUENTS TREATED WITH ELECTROCHEMICAL OXIDATION TECHNIQUES

In a previous paper, the electrochemical oxidation of textile effluents was reported as an

efficient method to remove colour, especially when the wastewater contains reactive dyes. However, before applying industrially this technique, some controls should be carried out in order to verify that no exceeding amounts of toxic products are generated during the treatment.

In the present work, effluents treated by electrochemical oxidation are the synthetic textile wastewater containing reactive dyes. Respirometric techniques are employed to evaluate the biodegradability.

When chloride ion is present in a dyeing wastewater, an electrochemical treatment can achieve a good colour removal with a reasonable cost. In general, wastewater keeps their biodegradability level after removing colour by an electrochemical treatment, whenever this treatment is followed by an aeration to eliminate the chlorine.

In the absence of chloride ion, the aeration is not required since the biodegradability is improved during the electrochemical treatment.

Key words: Biodegradability, electrolytic respirometry, toxicity, reactive dyes, textile wastewater, electrochemical oxidation, decoloration.

0.3. Résumé: BIODÉGRADABILITÉ DES EFFLUENTS TEXTILES TRAITÉS AVEC DES TECHNIQUES D'OXYDATION ÉLECTROCHIMIQUE

Dans un travail préalable, l'oxydation électrochimique d'effluents textiles a été rapportée comme une méthode effective pour décolorer les eaux résiduaires, surtout quand elles contiennent des colorants réactifs. Cependant, quelques contrôles devraient être emportés pour vérifier, avant d'appliquer cette technique industriellement, que la quantité de produits toxiques qui peut se produire pendant le traitement ne soit pas excessive.

Dans la présente étude, les effluents traités par oxydation électrochimique sont des eaux résiduaires textiles synthétiques qui contiennent des colorants réactifs. Des techniques respirométriques sont employées pour évaluer leur biodégradabilité.

Quand l'ion chlorure est présent dans une eau résiduaire de teinture, un traitement électrochimique peut accomplir une bonne décoloration avec un coût raisonnable. En général, les eaux résiduaires maintiennent leur

* M. Mercè Vilaseca Vallvé, Licenciada en Ciencias Biológicas. Colaboradora de Investigación en la Universidad Politécnica de Catalunya en el Laboratorio de Control de Contaminación Ambiental del INTEXTER (U.P.C.)

** M. Carmen Gutiérrez Bouzán, Dra. en Química, Investigadora de la Universidad Politécnica de Catalunya en el Laboratorio de Control de la Contaminación Ambiental del INTEXTER (U.P.C.)

*** Dr. Ing. Martí Crespi Rosell, Catedrático de la Escuela Universitaria en el Departamento de Ingeniería Textil y Papelera (U.P.C.). Jefe del Laboratorio de Control de Contaminación Ambiental, INTEXTER (U.P.C.)

o) Trabajo publicado en la Rev. Melliand Textilberichte 7-8/2002, 558-560.

biodégradabilité après avoir éliminé la couleur par un traitement électrochimique, pourvu que ce traitement soit suivi d'une aération pour enlever le chlore.

En absence d'ion chlorure, l'aération n'est pas exigée puis ce que la biodégradabilité augmente pendant le traitement électrochimique.

Mots clé: Biodégradabilité, respirometrie electrolitique, toxicité, colorants réactifs, eaux résiduaires, oxydation électrochimique, décoloration.

1. INTRODUCCIÓN

Las aguas residuales que se producen en la industria textil de fibras naturales se caracterizan generalmente por una gran variabilidad de caudal, composición y carga contaminante. Además, suelen ser coloreadas.

La respuesta de los colorantes frente a los tratamientos de depuración biológicos no es uniforme. Los que son insolubles en agua, como los dispersos, tina, sulfurosos, azoicos, etc., se eliminan primero en una etapa de decantación y los más solubles pasan al tratamiento biológico. La mayoría de los colorantes son adsorbidos en el fango. Sin embargo, los colorantes reactivos presentan muy baja adsorción en la biomasa convencional (10% de promedio, alcanzando máximos del 30%). El problema de su eliminación se acentúa también por su baja fijación en la fibra (del orden del 70%, mientras que las restantes clases de colorantes alcanzan más del 90%).

Para la reducción del color después de un tratamiento biológico, se requiere la aplicación posterior de algún tratamiento terciario, que generalmente tiene un coste elevado. Estos tratamientos pueden ser: adsorción con carbón activo, tecnología de membrana (nanofiltración u ósmosis inversa), ozonización, coagulación-floculación o "nuevas tecnologías" (adsorbentes biológicos, oxidación con H₂O₂, degradación fotocatalítica, técnicas electroquímicas, etc).

Durante los últimos años, la utilización de técnicas electroquímicas en los tratamientos de efluentes industriales se ha incrementado rápidamente. Tales procesos son limpios, operan a baja temperatura y en la mayoría de los casos no necesitan adición de reactivos.

Las técnicas electroquímicas se basan en la electrolisis del efluente. En general, la destrucción de los compuestos orgánicos contenidos en los efluentes mediante tratamiento electroquímico se realiza mediante la oxidación electroquímica, que puede ocurrir directamente en el ánodo y/o

indirectamente por especies generadas en el ánodo^{1,2}.

Teniendo en cuenta estudios realizados anteriormente en nuestro laboratorio, se propone la oxidación electroquímica como un paso previo al tratamiento biológico, en el que solo se tratan los efluentes coloreados. Seguidamente, estos efluentes son tratados con el resto de agua residual en la planta biológica^{3,4,5}.

La aplicación de los procesos electroquímicos a escala industrial dependerá del coste de la celda y de los requerimientos eléctricos. También hay otros factores que merecen consideración, tales como la calidad biológica del agua tratada. Antes de la aplicación industrial de esta técnica, deben llevarse a cabo controles para verificar que la toxicidad del efluente no aumenta después del tratamiento electroquímico.

El objetivo principal de este trabajo es el estudio de la biodegradabilidad de los efluentes tratados por oxidación electroquímica mediante un respirómetro electrolítico y ensayos de toxicidad.

2. METODOLOGÍA

2.1. Tratamiento electroquímico

El tratamiento de decoloración se lleva a cabo en una planta ECO 75 (ELCHEM), celda electroquímica no dividida que opera en continuo. Los electrodos son de titanio activado. La superficie total de los electrodos es de 500 cm². La fuente eléctrica permite regular la diferencia de potencial entre 0 y 40V. La intensidad varía entre 0 y 25 A, según la diferencia de potencial aplicada. La disolución de colorante se regula por medio de una bomba a un caudal de 25 l/h. El tratamiento electroquímico se aplica sobre disoluciones de los siguientes colorantes hidrolizados:

- C.I. Reactive Red 240 (Rojo Reactol SF-2B)
- C.I. Reactive Violet 2 (Violeta Cibacron P-2R)
- C.I. Reactive Blue 5 (Azul brillante Basilen P-Br liq.)
- C.I. Reactive Blue 7 (Turquesa Cibacron G-E).

La concentración de colorante es de 0,1 g/l. La hidrólisis se lleva a cabo por ebullición con NaOH a pH 12. Una vez el colorante se ha hidrolizado, la solución se neutraliza con HCl o H₂SO₄, dependiendo del electrolito seleccionado (NaCl o Na₂SO₄). Seguidamente, la conductividad se ajusta a 20.000 μS.cm con el mismo electrolito.

Los ensayos de oxidación electroquímica se llevan a cabo a distintas condiciones eléctricas (tabla 1).

TABLA 1
 Condiciones experimentales correspondientes a los tratamientos electroquímicos

Ensayo	Colorante	Diferencia de potencial	Electrolito
1	C.I. Reactive Blue 5 C.I. Reactive Blue 7	15 V	NaCl
2	C.I. Reactive Red 240 C.I. Reactive Violet 2 C.I. Reactive Blue 5	10 V	NaCl
3	C.I. Reactive Violet 2 C.I. Reactive Blue 5 C.I. Reactive Blue 7	15 V	Na ₂ SO ₄
4	C.I. Reactive Violet 2 C.I. Reactive Blue 7	20 V	Na ₂ SO ₄

El color de las disoluciones tratadas y no tratadas se determina mediante el método Pt-Co⁶⁾.

2.2. Respirimetría electrolítica

La biodegradabilidad y los efectos inhibidores de todas las disoluciones de colorante se estudian utilizando un respirómetro electrolítico, una vez han sido tratadas por oxidación electroquímica para eliminar el color. La respirimetría electrolítica proporciona una medida directa y continua del consumo de oxígeno en la muestra de agua residual, que permite determinar la biodegradabilidad y la presencia de compuestos tóxicos en el efluente. El respirómetro electrolítico consta de:

El reactor, donde se introduce la muestra con los nutrientes necesarios y el inóculo.

Una trampa con álcali para absorber metabolitamente el CO₂ producido por los microorganismos en la descomposición de la materia orgánica.

Una celda electrolítica, que contiene el electrolito, en este caso H₂SO₄ 1N, el cual actúa como manómetro para detectar los cambios de presión, y como generador de oxígeno para mantener la presión parcial constante en la atmósfera interna del reactor.

Se ha utilizado un respirómetro electrolítico BI-1000 de Bioscience conectado a un ordenador.

Consta de un módulo con 8 reactores y de un baño termostático. El test respirométrico se lleva a cabo durante 120 horas a 20°C, utilizando fangos activados como inóculo. En cada ensayo se realiza un blanco en las mismas condiciones que las muestras.

2.3. Test de toxicidad

La toxicidad se determina mediante el test de inhibición de la luminiscencia de *Photobacterium phosphoreum*, AFNOR T 90 320, utilizando un Microtox M 500 de Microbics. Los resultados se expresan como EC50, concentración efectiva que causa un efecto en el 50% de los organismos.

Las muestras correspondientes al ensayo 2 se estudian comparando los valores de las disoluciones de colorante antes del tratamiento electroquímico (inicial), inmediatamente después del tratamiento (final) y después de airearlas durante 24 o 48 horas (air.24 o air.48).

3. RESULTADOS

3.1. Tratamiento electroquímico

La eliminación de color y el consumo eléctrico obtenidos en los tratamientos electroquímicos se expresan en la tabla 2.

TABLA 2
 Decoloración y consumo eléctrico obtenido en los tratamientos electroquímicos.

Ensayo	Colorante	Eliminación del color (%)	Consumo eléctrico (Wh/L)
1	C.I. Reactive Blue 5	100	24
	C.I. Reactive Blue 7	100	25
2	C.I. Reactive Red 240	98	4,4
	C.I. Reactive Violet 2	93	4,6
	C.I. Reactive Blue 5	100	4,6
3	C.I. Reactive Violet 2	24	21
	C.I. Reactive Blue 5	27	21
	C.I. Reactive Blue 7	28	22
4	C.I. Reactive Violet 2	48	38
	C.I. Reactive Blue 7	33	39

3.2. Respirimetría electrolítica

Los resultados de las respirometrías correspondientes a los distintos tratamientos

electroquímicos se expresan en las figuras 1-4.

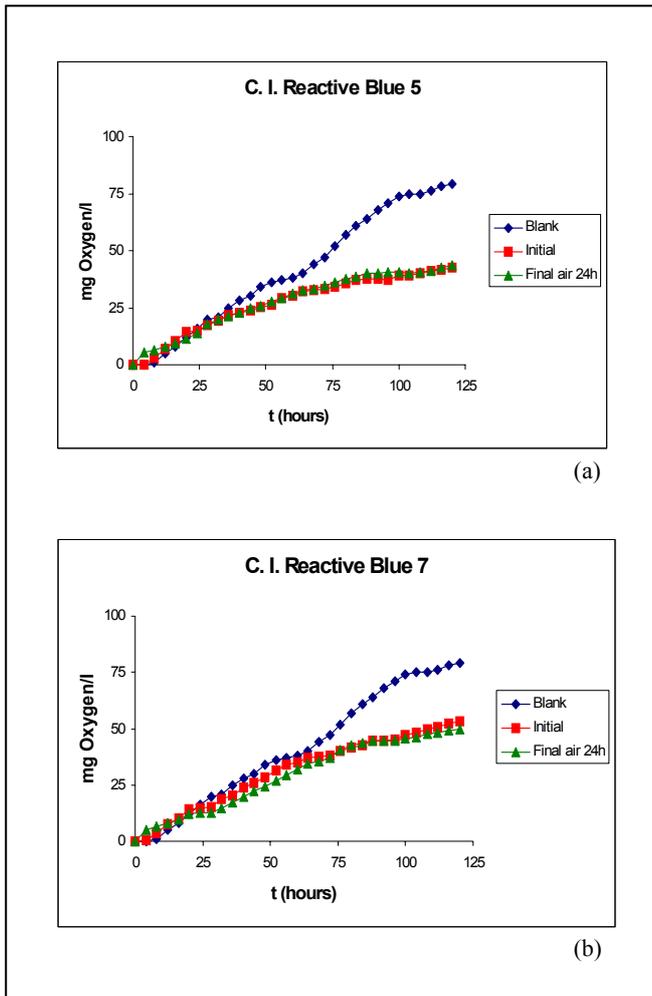


FIGURA 1: Respirimetría electrolítica correspondiente al ensayo 1 a) C.I. Reactive Blue 5. b) C.I. Reactive Blue 7

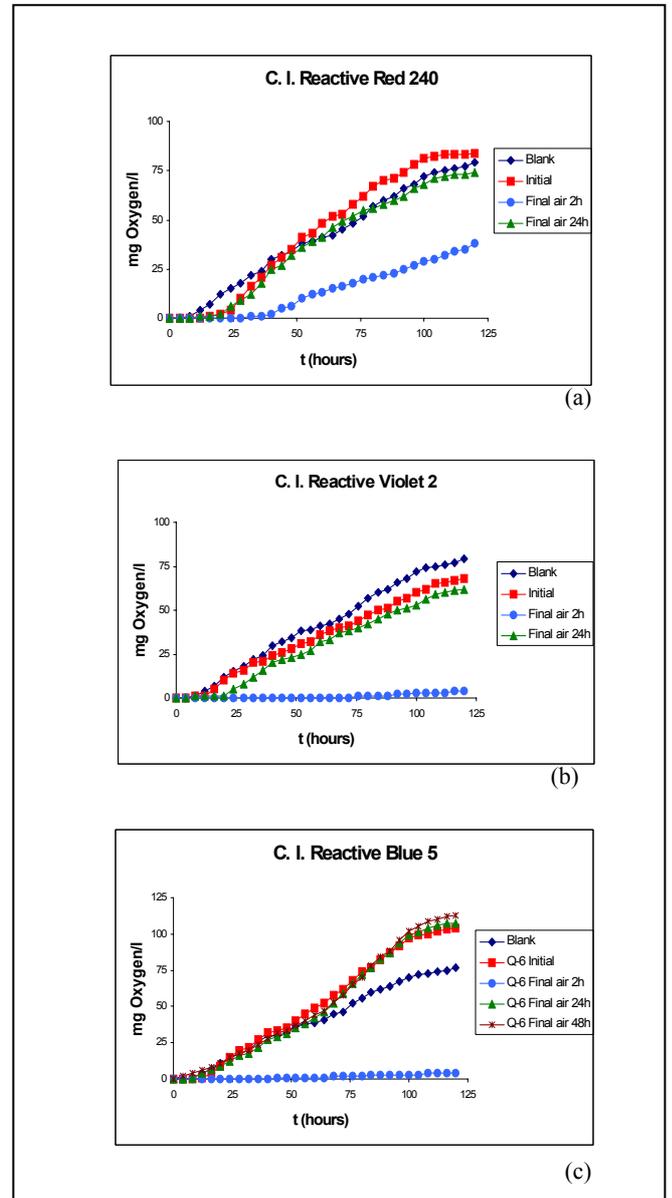


FIGURA 2: Respirimetría electrolítica correspondiente al ensayo 2 (a) C.I. Reactive Red 240; (b) C.I. Reactive Violet 2; (c) C.I. Reactive Blue 5.

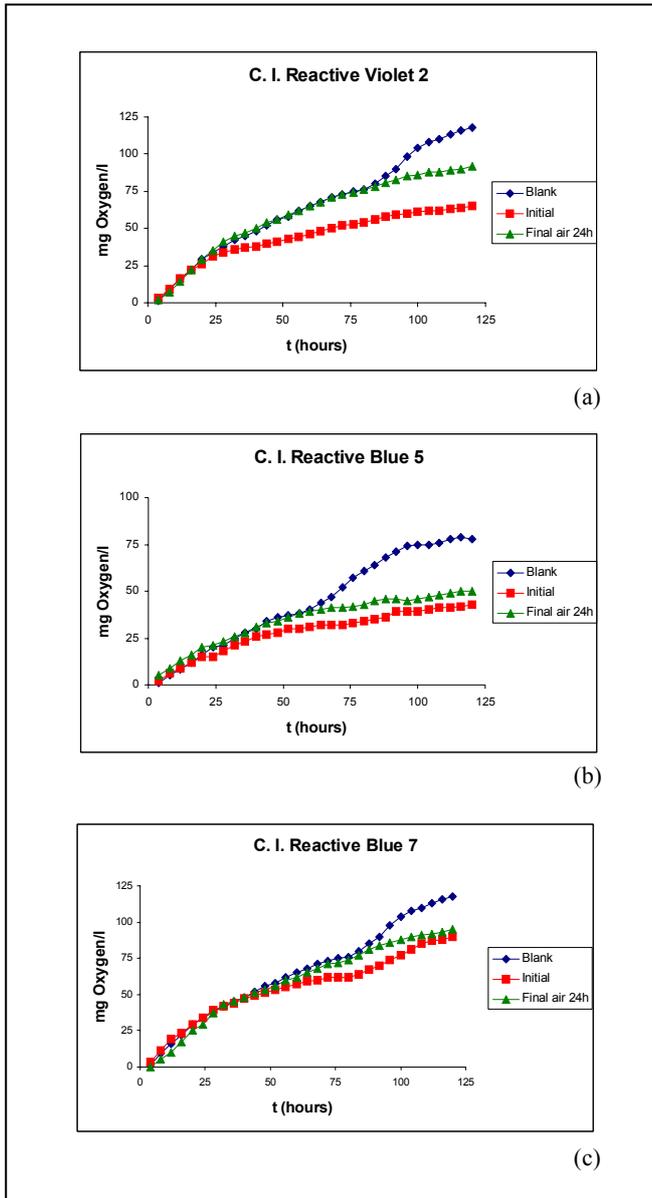


FIGURA 3: Respirometría electrolítica correspondiente al ensayo 3 (a) C. I. Reactive Violet 2; (b) C.I. Reactive Blue 5; (c) C.I. Reactive Blue 7.

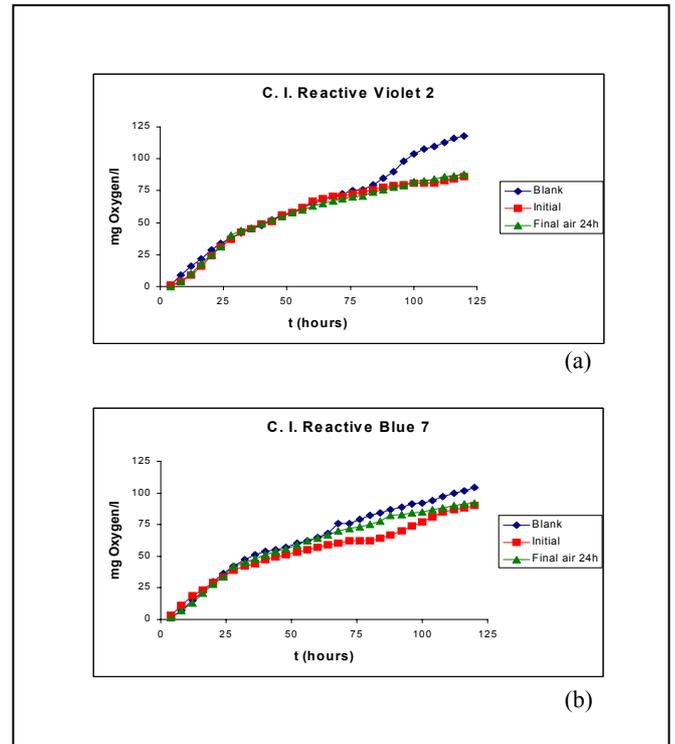


FIGURA 4: Respirometría electrolítica correspondiente al ensayo 4. (a) C. I. Reactive Violet 2; (b) C. I. Reactive Blue 7.

3.2. Test de toxicidad

Los resultados correspondientes a los tests de toxicidad se expresan en la tabla 3

TABLA 3

Toxicidad correspondiente al ensayo 2

MUESTRA	EC50 (%)	TU 50
C. I. Reactive Violet 2 – Inicial	30,2	3,3
C. I. Reactive Violet 2 – Final	2,1	47,6
C. I. Reactive Violet 2 – Air. 24h	24,6	4,0
C. I. Reactive Violet 2 – Air. 48h	38,6	2,6
C. I. Reactive Red 240 – Inicial	38,2	2,6
C. I. Reactive Red 240 - Final	2,8	35,1
C. I. Reactive Red 240 – Air. 24h	8,0	12,4
C. I. Reactive Red 240 – Air. 48h	12,0	8,3
C. I. Reactive Blue 5 – Inicial	-	<1
C. I. Reactive Blue 5 – Final	0,3	393,7
C. I. Reactive Blue 5 – Air. 24h	23,5	4,3
C. I. Reactive Blue 5 – Air. 48h	40,2	2,5

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Tratamiento electroquímico

Cuando se emplea NaCl como electrolito (ensayos 1 y 2), en la mayoría de los casos la eliminación del color del agua residual es alta, 98%. Además, el consumo eléctrico es relativamente bajo (4-5Wh/l). Debe tenerse en cuenta que con las intensidades aplicadas a la celda ECO, casi todos los compuestos presentes en la disolución pueden producir reacciones electroquímicas. Principalmente, tendrá lugar la electrolisis del disolvente, el agua. También puede reaccionar el electrolito, que está presente a una elevada concentración. Cuando el electrolito es NaCl, la oxidación electroquímica de los iones cloruro produce cloro, el cual puede reaccionar con los compuestos orgánicos disueltos y/o con los productos intermedios de la oxidación. Para aumentar la biodegradabilidad del agua residual, el cloro residual debe eliminarse por aireación después del tratamiento electroquímico.

Cuando el electrolito es Na₂SO₄ (ensayos 3 y 4), la eliminación de color es menor, aunque se trabaje a diferencias de potencial elevadas (20V) en los ensayos.

4.2. Respirimetría

En los tests respirométricos se determina el oxígeno consumido por los microorganismos (inóculo), los cuales degradan la materia orgánica de la muestra. En las muestras estudiadas, el consumo de oxígeno es pequeño debido a la baja carga orgánica que contienen. Por esta razón, solo se tendrán en cuenta los fenómenos de inhibición que puedan producirse para evaluar las diferencias de comportamiento de las muestras.

La figura 2 muestra el efecto de la aireación de las muestras en el ensayo 2. Cuando la muestra se airea durante 2 horas aparece inhibición de los microorganismos, mientras que cuando la aireación es de 24 horas, la inhibición desaparece.

En las figuras 1, 3 y 4 corresponden a los ensayos 1, 3 y 4, respectivamente. En ellas se refleja que las muestras inicial y aireada 24 horas o 48 horas tienen el mismo comportamiento respirométrico, lo cual indica que el tratamiento electroquímico no tiene ningún efecto tóxico en estos casos.

Es decir, el tratamiento electroquímico no presenta problemas de inhibición para los microorganismos, siempre que las muestras se aireen 24 horas. La aireación asegura que el agua residual así tratada puede incorporarse posteriormente en una planta biológica sin causar ningún trastorno a los fangos activados.

4.3. Toxicidad

La toxicidad de las muestras no aireadas (tabla 3) se atribuye a la presencia de cloro. En efecto, cuando las muestras se someten a aireación, la toxicidad es del mismo orden que los valores iniciales.

5. CONCLUSIONES

5.1. Cuando el ión cloruro está presente en un agua residual coloreada, se puede conseguir una buena eliminación del color mediante un tratamiento electroquímico a un coste razonable. Las aguas residuales que contienen colorantes reactivos y NaCl como electrolito, aumentan su biodegradabilidad después del tratamiento electroquímico siempre que éste vaya seguido de una aireación para eliminar el cloro.

5.2. Antes del tratamiento electroquímico, las muestras iniciales tienen una toxicidad baja y no hay efectos de inhibición. En las muestras tratadas y no aireadas posteriormente, la toxicidad y los fenómenos de inhibición aumentan. Cuando estas muestras son aireadas, su toxicidad se reduce considerablemente.

5.3. Si se utiliza Na₂SO₄ como electrolito, las aguas tratadas no muestran fenómenos de inhibición, pero, en la mayoría de los casos, la eliminación del color es insuficiente.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Gutiérrez M.C., Crespi M., A review of electrochemical treatments for colour elimination, *J. Society of Dyers and Colourists*, **115** (11),12-15 (1999).
2. Gutiérrez M.C., Pepió, M., Crespi M., Aplicación de las técnicas electroquímicas a la eliminación del color, *Revista de la Industria Textil*, **154**, 42-47, 7/9 (2001)-
3. Gutiérrez, M.C., Pepió, M., Crespi, M., Electrochemical continuous decolorization of effluents containing reactive dyes. 18th IFATCC Congress, Copenhagen (1999).
4. Crespi, M., Gutiérrez, M.C., Colour removal of dyeing and washing effluents by electrochemical treatment, 17 IFATCC Congress, Vienna. (1996).
5. Gutiérrez M.C., Crespi M., Congreso WEFTEC (2000).
6. Gutiérrez, M.C., Pepió, M., Crespi M., Congreso WEFTEC (2000).
7. APHA-AWWA-WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington, DC (1995).