

# REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DE COLORANTES SULFUROSOS. VÍAS DE PROCESO

J. Pérez-Folch\*, J. Valldeperas\*\*, M.J. Lis\*\*\*, J.A. Navarro\*\*\*\* e I. Conde\*\*\*\*\*

## 0.1. Resumen

Los colorantes sulfurosos, utilizados en la tintura del algodón, precisan de la adición de agentes reductores, para su solubilización, que impiden la reutilización del baño tintóreo y elevan los contenidos contaminantes. Este estudio pretende analizar la viabilidad de sustituir los reactivos reductores por un proceso electródico. Los resultados son positivos, aunque aún se debe completar el estudio antes de pasar a escala industrial.

**Palabras clave:** reducción electroquímica, colorantes sulfurosos, tintura.

## 0.2. Summary: ELECTROCHEMICAL RÉDUCTION OF SULPHUROUS DYEINGS. PROCESS ROUTES

The sulphurous dyes used in the dyeing of the cotton, need addition of reducer agents, for its solubilization, which prevent the reutilization of the dyeing bath and raise pollutants contents. This study tries to analyze the viability of replacing the reducer reagents by an electrodic process The results are positive, though it is necessary to complete the study before going on to industrial scale.

**Keys word:** electrochemical reduction, sulphur dyes, dyeing.

## 0.3. Résumé: UNE RÉDUCTION ELECTROQUIMIQUE DE COLORANTS SULFUREUX. DES VOIES DE PROCESSUS

Les colorants sulfureux, utilisés dans la teinture en coton, ont besoin de l'ajout d'agents réducteurs, pour son solubilization, lesquels empêchent la réutilisation du bain et élèvent les contenus polluants. Cette étude essaie d'analyser la viabilité de remplacer les réactifs réducteurs par un processus electrodique Les résultats sont positifs, bien qu'encore il faille compléter l'étude avant de passer à une échelle industrielle.

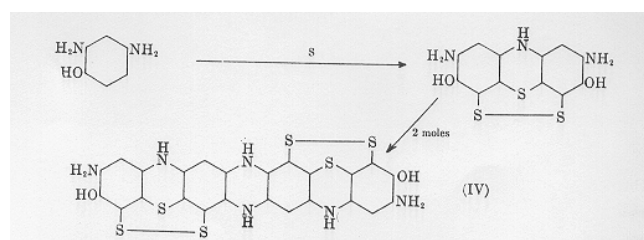
**Mots clés:** réduction electrochimique, colorants sulfureux, teinture.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los colorantes sulfurosos son una clase de compuestos coloreados, macromoleculares, insolubles en agua obtenidos por el tratamiento de aminas aromáticas, fenoles y aminofenoles con azufre y/o polisulfuro sódico. Por la acción del sulfuro sódico, éstos colorantes se convierten durante el proceso de tintura en derivados solubles en agua (leuco) los cuales son adsorbidos por fibras de celulosa y son, subsecuentemente, insolubilizados por oxidación atmosférica.

Los colorantes sulfurosos fueron introducidos hace más de 100 años (R. Vidal 1893; L. Haas y R. Herz 1908). Son, principalmente, mezclas de componentes coloreados y, a causa de su estructura macromolecular y su insolubilidad en casi todos los solventes, sus constituciones nunca han sido determinadas completamente.

Se propone un esquema de la constitución del Negro de Azufre



Se muestran a continuación otras estructuras propuestas de colorantes negros sulfurosos:

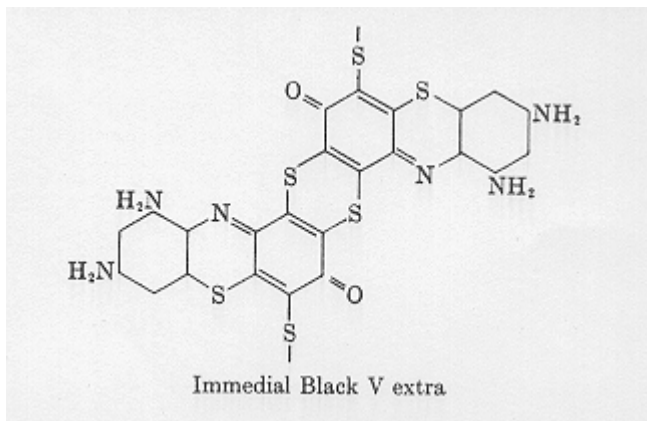
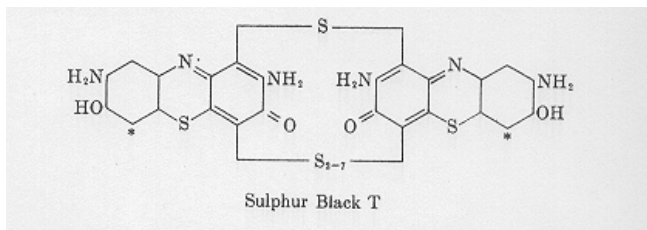
\* Dr. Ing. Joaquim Pérez Folch, Prof. Titular de Escuela Universitaria. Dpto. de Ingeniería Química (U.P.C.)

\*\* Dr. Ing. José Valldeperas Morell, Prof. Titular de Universidad del Dpto. de Ingeniería Textil y Papelera. Jefe del Laboratorio de Tecnología Textil Química-Control de Calidad y Director del INTEXTER (U.P.C.)

\*\*\* Dr. Ing. Manuel José Lis Arias. Prof. Titular de Escuela Universitaria. Dpto. de Ingeniería Química (U.P.C.)

\*\*\*\* Juan Antonio Navarro Viciano, Ing. Téc. Laboratorio de Tecnología Textil Química-Control de Calidad del INTEXTER (U.P.C.)

\*\*\*\*\* Ignacio Conde Vancells. Ing. Ind.



Los colorantes sulfurosos son utilizados principalmente para la tinción del algodón y pueden aplicarse vía componentes del leuco como colorantes Tina de las series carbonil. El proceso Tina es generalmente realizado con sulfuro sódico, el cual reduce los enlaces polisulfuros a grupos mercapto (provenientes de las estructuras heterocíclicas del tipo mercaptano). Como los colorantes de alta temperatura, poseen una elevada afinidad estándar por las fibras de celulosa debido al elevado peso molecular, juntamente con los anillos tiazol (proceso en seco) o anillos tiantreno (proceso en solvente).

El colorante utilizado en este estudio, Black Diresul EV de Clariant Ibérica SA es:

- Una suspensión de colorante sulfuroso en su forma oxidada.
- La estabilidad se mantiene gracias a los carbohidratos los cuáles incrementan la viscosidad media y previenen la sedimentación.
- La partícula no está controlada por la molienda física pero se produce cuando precipita químicamente en un proceso oxidativo.

Son partículas de tamaño irregular (aprox. 30 micrones).

Principalmente utilizado en agotamiento porque en procesos en continuo las concentraciones en baño son mucho más elevadas y en este caso su solubilización no es completa.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Todas las pruebas de laboratorio se han realizado en un microreactor termostático con entrada superior para 3 electrodos y alimentación de nitrógeno para evitar la oxidación durante el proceso. Como electrodo de trabajo se han utilizado dos electrodos distintos: el primero de platino y el segundo, de iguales características, de grafito. El contraelectrodo utilizado ha sido de platino. El electrodo de referencia utilizado ha sido de Ag/AgCl en KCl 3M.

El potencióstato utilizado para realizar todos los procesos ha sido un Autolab PGSTAT30, conectado a un ordenador personal y gobernado por el software GPES (General Purpose Electrochemical System) de Autolab.

Los componentes del baño de tinción, todos ellos proporcionados por la casa Clariant Ibérica SA, son Penetrante Diresul CA (1 g/L), Ladiquest G-97 (2 g/L), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (6 g/L), NaCl (30%), NaOH (18 g/L 50°Bé), Colorante "Black Diresul EV 4G" 18 %. Estos componentes y estas cantidades son los utilizados industrialmente y son los componentes y valores máximos utilizados.

Se han preparado blancos de diversas composiciones y concentraciones, pero que tenían como característica común carecer de colorante. Véase Tabla 1.

**TABLA 1**

Componentes de los blancos

Componentes	Blanco 1	Blanco 2	Blanco 3
Penetrante Diresul CA	0.01 g/l	0.1 g/l	1 g/l
Ladiquest G-97	0.02 g/l	0.2 g/l	2 g/l
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.006 g/l	0.06 g/l	6 g/l
NaCl	0.03 g/l	0.3 g/l	30 g/l
NaOH	0.018 g/l	0.18 g/l	18 g/l

Para estos componentes y estas cantidades, se han estudiado las zonas de potencial libres de procesos, además de los procesos observados para otros potenciales.

Se han utilizado muestras con colorante en diferentes cantidades (Tabla 2) y se ha estudiado su comportamiento electroquímico.

**TABLA 2**

Concentraciones utilizadas de colorante

Black Diresul EV 4G (g/L)	0.1	0.2	0.4	0.6	1	1.8	18
---------------------------	-----	-----	-----	-----	---	-----	----

Debido a que industrialmente se produce la adición del colorante al medio a la temperatura de 50°C, se ha trabajado principalmente a esta temperatura, aunque también se han realizado pruebas a la temperatura de tinción (90°C).

En todos los casos se ha desplazado al oxígeno del medio, mediante la saturación previa con nitrógeno, cuyo flujo se ha mantenido para evitar el retorno del oxígeno.

Aunque normalmente se prefiere trabajar electroquímicamente en condiciones en las cuales la sustancia en estudio se acerca al electrodo en un proceso controlado por la difusión, debido a que ésta no es soluble y debe mantenerse en suspensión, para asegurar una distribución homogénea y que la realización del proceso electródico no se agote inmediatamente, se ha estudiado también el comportamiento del sistema en condiciones de agitación continuada.

No debe perderse de vista que el objetivo final de este estudio es la aplicación industrial del procedimiento de reducción electroquímica, debido a lo cual se trabajará en ocasiones en condiciones o con cantidades nada habituales en electroquímica.

### 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

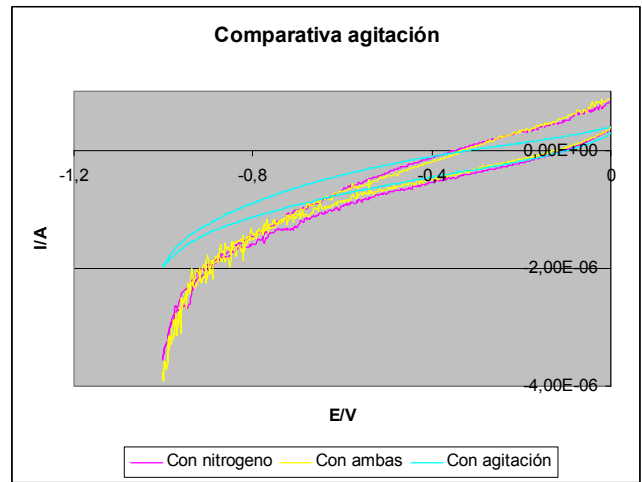
#### 3.1. Estudio voltamétrico

A causa de la presencia de diferentes iones susceptibles de producir procesos electródicos, es importante la determinación de las zonas de potencial libres de interferencias. Para los tres blancos utilizados se ha observado que no existen procesos apreciables en el intervalo de potenciales -0,3 V a -0,9 V, zona donde debe producirse el proceso de reducción del colorante.

Debido a que debemos mantener la fuerza iónica constante a lo largo de todo el estudio si queremos comparar los datos de los diferentes experimentos, hemos escogido el blanco 3, adecuado para la máxima concentración de colorante a emplear, como el medio para el resto del estudio.

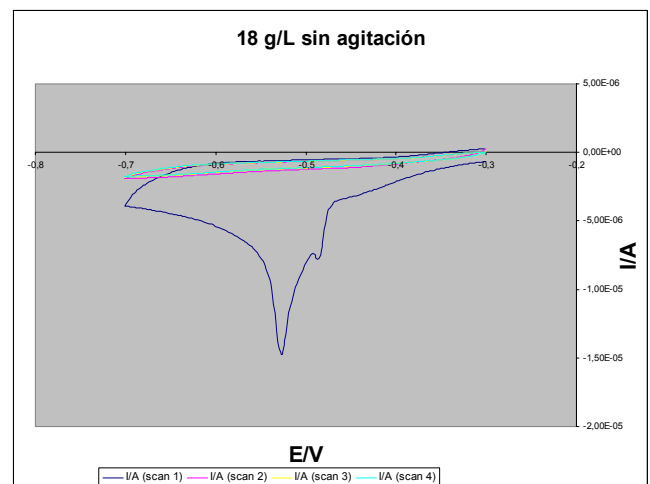
Con el colorante se han estudiado las composiciones reseñadas en la tabla 2, para la mayoría de las cuales las señales electródicas producidas eran muy bajas. No debe perderse de vista que estamos trabajando con una sustancia de características macromoleculares, siendo probable un peso molecular cercano al kilogramo, con lo que el intervalo de concentraciones variaría de  $1 \cdot 10^{-4}$  a

$1,8 \cdot 10^{-2}$  M. Por este motivo, aunque inicialmente la concentración industrial de 18 g/L nos pareció excesiva, finalmente se ha realizado la mayor parte del estudio con esta proporción.



**FIGURA 1:** Comparación de los sistemas de agitación

Se ha contemplado la posibilidad de realizar el estudio con agitación, para lo cual se han probado dos métodos: mantener el burbujeo del nitrógeno dentro de la disolución durante el proceso electródico o utilizar un agitador magnético. Éste segundo método podría producir interferencias adicionales a la propia agitación, por los campos utilizados para provocar el giro. Sin embargo, como se observa en la figura 1, la agitación magnética produce líneas más suaves y con menor ruido que cuando existe el burbujeo del nitrógeno. Por tanto se utilizará la agitación magnética cuando sea necesario agitar.

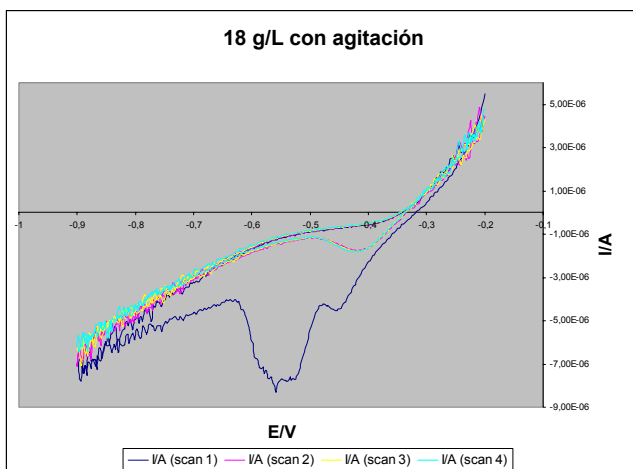


**FIGURA 2:** Voltmetría de una muestra de 18 g/L de colorante sin agitación

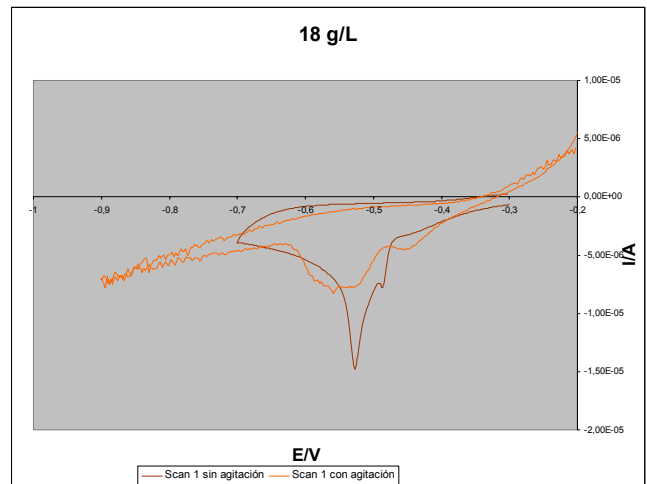
El estudio voltamétrico permite distinguir, en función de las condiciones de trabajo, tres procesos cuyos potenciales e intensidades varían apreciablemente. Como se observa en la Ilustración 2, realizada a 50° C y sin agitación, podemos situar dos picos hacia -0,49 V y a -0,53 V, mientras que se observa un hombro previo a ambos. También se observa que la voltametría cíclica sólo produce señal en el primer barrido o pasada (scan 1), no observándose proceso en los posteriores. Tampoco se observa una señal equivalente a la del proceso en el barrido de vuelta inicial, por lo que el proceso es irreversible en el intervalo estudiado.

Este resultado se interpreta como la reducción esperada del colorante, pero acompañada de un proceso de adsorción sobre el electrodo que introduce una sobretensión que impide dicho proceso en ulteriores barridos.

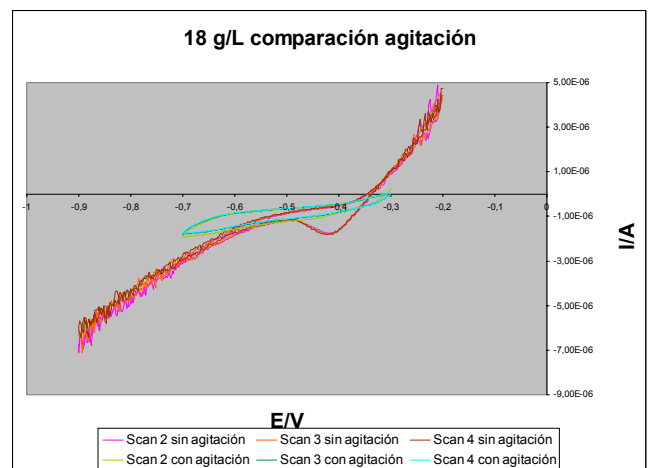
Para observar si la formación de la capa adsorbida es estable se repite el estudio manteniendo agitación magnética constante. El resultado es similar pero se observan ciertas diferencias. Primera y más importante, aparece una señal a -0,42 V en los barridos posteriores y equiparable a la de -0.49 V del primer barrido. También se observa que las bandas son más anchas que cuando no existe agitación, a parte del ruido provocado.



**FIGURA 3:** Voltametría de una muestra de 18 g/L de colorante con agitación



**FIGURA 4:** Comparativa entre barridos con agitación y sin agitación



**FIGURA 5:** Comparativa entre procesos con agitación y sin (Intervalos de potencial distintos)

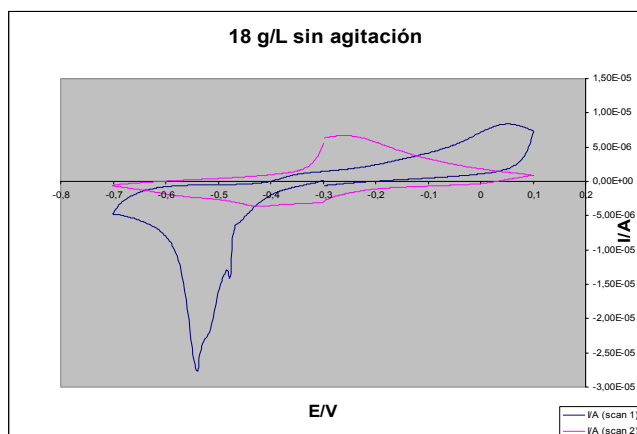
Debe reseñarse que las condiciones de entorno fueron un problema significativo. La necesidad de agitación constante introduce un elemento que distorsiona la reproducibilidad de los experimentos.

En la Figura 6 se muestra la reproducibilidad del comportamiento sin agitación, a pesar de alargar el barrido a potenciales más positivos. Sin embargo el scan 2 muestra señales que sólo habían aparecido hasta ahora con la agitación. Para comprobar este extremo se realizaron ensayos alcanzando potenciales aún más positivos. Los resultados se muestran en la Figura 7.

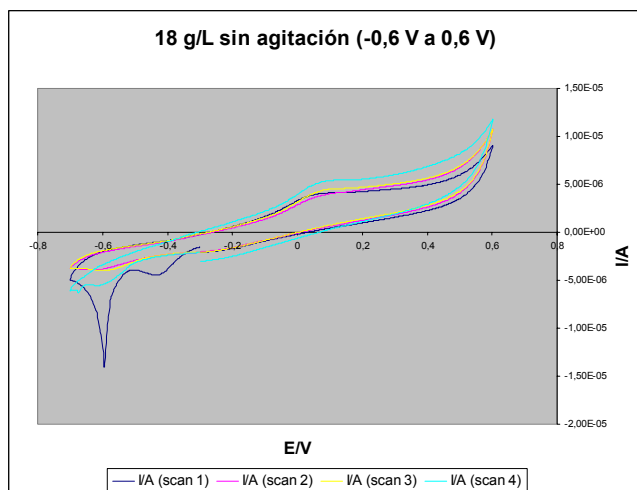
En ésta se observa, sin agitación, la aparición de bandas en la zona de reducción de los barridos consecutivos, pero mucho menos intensas y definidas que la inicial, y de anchas bandas de

oxidación en la zona de 0,1 V, pero de intensidades modestas.

Aunque podría interpretarse que estas bandas anchas muestran una parcial oxidación del leuco reducido anteriormente, la baja intensidad de reducción posterior sugiere que la interpretación es bastante más compleja y debe tener en cuenta la adsorción-desorción del colorante además del proceso redox.



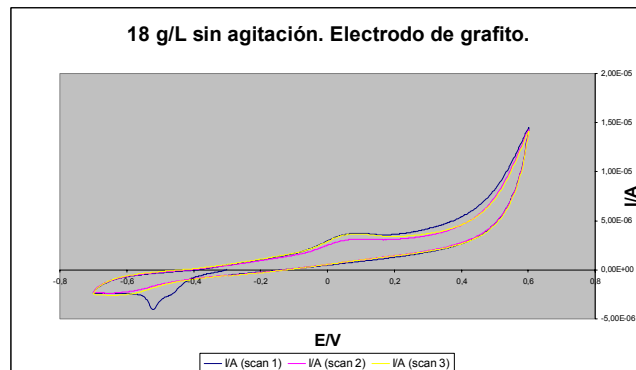
**FIGURA 6:** Reproducibilidad en intervalos de potencial distintos



**FIGURA 7:** Intervalos de potencial amplios muestran señales de oxidación

Ensayos posteriores mostraron resultados desalentadores al volver a ofrecer gráficas con escasas y muy débiles señales en la zona de reducción, si no se procedía a una limpieza del electrodo de trabajo.

Finalmente y para mostrar la compatibilidad con electrodos más asequibles económicamente se muestra, en la Figura 8, un ensayo equiparable al de la Figura 7, pero realizado sobre un electrodo de grafito de la misma medida que el de platino inicial.



**FIGURA 8:** Intervalos de potencial con electrodo de grafito

### 3.2. Viabilidad de la tintura

Para confirmar que la posibilidad de utilizar el proceso electroquímico para sustituir al reductor sulfuroso es viable, se han realizado ensayos de tintura a escala de laboratorio.

El procedimiento utilizado ha sido el siguiente. Se ha aplicado al baño de 18 g/L de colorante un potencial de -0,7 V durante un tiempo determinado, pasado el cual se separa la tapa del microreactor con sus electrodos y se introduce una probeta multifibra. Esta probeta contiene, de arriba a abajo, los siguientes tejidos: lana, acrílica, poliéster, poliamida, algodón y triacetato. Dicha probeta permanece sumergida en el baño durante dos minutos a una temperatura de 50 °C. Durante el tiempo que la probeta permanece sumergida, se agita manualmente el baño con una varilla de vidrio para facilitar el contacto de toda la probeta con la solución. Una vez transcurridos los dos minutos, se procede a secar la probeta y analizar el resultado.

Como podemos observar en las ilustraciones posteriores, el resultado es satisfactorio, la probeta coloreada con la solución tratada durante cinco minutos (probeta B de la ilustración 10), presenta un tono más oscuro que la probeta coloreada con una solución antes de ser tratada (probeta A). La probeta coloreada con una solución tratada durante treinta minutos (probeta C) presenta aún más colorido que las dos anteriores.



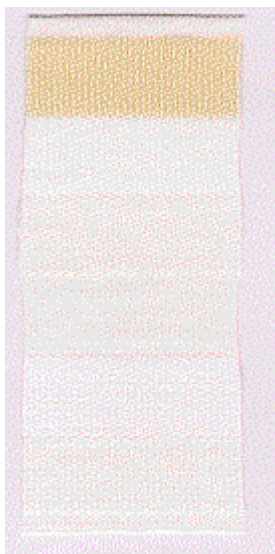


FIGURA 9: Probeta multifibra sin tratar

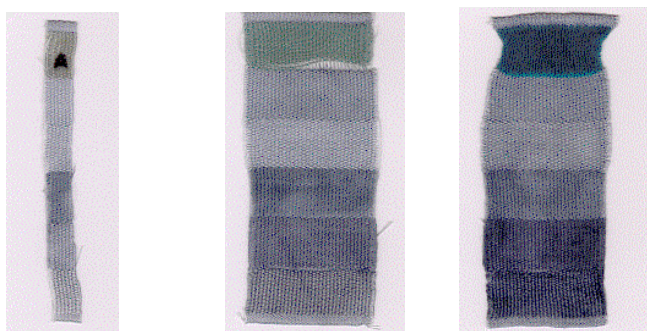


FIGURA 10: De izquierda a derecha: probetas A, B y C después del tratamiento

Las tres probetas tratadas se sometieron posteriormente al ensayo de solidez al lavado doméstico, realizado a 60 °C durante 30 minutos. Mientras que la muestra A perdió una parte importante del tinte, no así las probetas B y C que se mantuvieron con un colorido notoriamente mayor.

A pesar de lo rudimentario del ensayo, éste fue claramente positivo. Debe hacerse notar que los baños quedaron expuestos al aire y al oxígeno cuando se sumergía la probeta en ellos y que la temperatura de todo el proceso fue de 50°C, en lugar de los 90°C que se utilizan en el proceso industrial.

## 4. CONCLUSIONES

4.1. Se ha ensayado la posibilidad de reducir electródicamente el colorante Black Diresul EV (negro sulfuroso), substituyendo los reactivos reductores sulfurosos, y se han obtenido resultados positivos.

4.2. Se ha observado un proceso de adsorción de la sustancia reducida sobre el electrodo que impide o dificulta la reducción posterior. Se ha ensayado la utilización de baños agitados para facilitar la renovación superficial del electrodo, pero los resultados no son suficientemente buenos.

4.3. A pesar de esta adsorción que dificulta el proceso, se ha comprobado que baños tratados electródicamente son capaces de teñir muestras multifibra, incluso en condiciones inadecuadas.

4.4. Se están realizando estudios a escala industrial, para los cuales el proceso de adsorción puede resultar crítico al ralentizar el proceso y exigir un mayor gasto energético, pero que siguen apuntando a que la técnica será viable a nivel industrial en poco tiempo.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

1. A. Roessler, O. Dossenbach, W. Marte, P. Rys "Electrocatalytic hydrogenation of vat dyes" *Dyes and Pigments* **54** 141–146 (2002)
2. A. M. Bond, F. Marken, E. Hill, R. G. Compton, H. Hügel "The electrochemical reduction of indigo dissolved in organic solvents and as a solid mechanically attached to a basal plane pyrolytic graphite electrode immersed in aqueous electrolyte solution". *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2**, 1735-1742 (1997)
3. A. Roessler, D. Crettenand, O. Dossenbach and P. Rys "Electrochemical reduction of indigo in fixed and fluidized beds of graphite granules" *Journal of Applied Electrochemistry*, **33** 901–908 (2003)
4. A. Roessler, D. Crettenand, O. Dossenbach, W. Marte, P. Rys "Direct electrochemical reduction of indigo." *Electrochimica Acta* **47** 1989-1995 (2002)
5. A. Roessler, O. Dossenbach, W. Marte and P. Rys "Direct electrochemical reduction of indigo: process optimization and scale-up in a flow cell" *Journal of Applied Electrochemistry*, **32**, 647–651 (2002)
6. A. Roessler, O. Dossenbach, U. Meyer, W. Marte, P. Rys "Direct Electrochemical Reduction of Indigo" *Chimia* **55** 879–882 (2001)