

## Ozonación de los colorantes textiles negro reactivo 5 y rojo directo 81 en ausencia y presencia de sulfato de sodio como aditivo

Ramírez Quirós Yara, de Arrascaeta Disiervi José Ignacio, Ortiz Romero Vargas María Elba,  
Solís Correa Hugo Eduardo de Jesús.

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas.  
Área de Química y Físicoquímica Ambiental. Avenida San Pablo No. 180.  
Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

yararq@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 21 de julio de 2015

Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

### RESUMEN

Se estudió la oxidación de los colorantes textiles negro reactivo 5 y rojo directo 81, mediante ozonación simple de soluciones de estos colorantes a distintas concentraciones (50, 100 y 200 mg/L), en ausencia y presencia del aditivo sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) en tres concentraciones diferentes (10, 40 y 80 g/L). La decoloración se monitoreó mediante espectroscopía ultravioleta visible y la degradación de los colorantes se evaluó mediante análisis de demanda química de oxígeno (DQO). Los resultados mostraron que ambos colorantes se decoloran fácilmente por el ozono, mientras que su degradación ocurre más lentamente. La presencia del aditivo tiene cierto efecto sobre la decoloración.

**Palabras clave:** colorantes, ozonación, aditivos.

### ABSTRACT

Oxidation of textile dyes reactive black 5 and direct red 81 was studied by simple ozonation. Different concentration solutions of these dyes (50, 100 and 200 mg / L) were ozonated in absence and presence of the additive sodium sulfate ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) in three different concentrations (10, 40 and 80 g / L). Discoloration was monitored by ultraviolet visible spectroscopy and the degradation of the dyes was assessed by analysis of chemical oxygen demand (COD). Results showed easy discoloration of dyes by ozone, while its degradation takes place more slowly. The presence of the additive has some effect on discoloration.

**Key words:** dyes, ozonation, additives.

## INTRODUCCIÓN

La industria textil mexicana juega un papel importante, tanto en el mercado nacional como en el estadounidense. Su aportación económica a diversas entidades del país, la ubican como una actividad productiva dinámica y relevante. Sin embargo, dado que los diferentes procesos de la industria textil, principalmente los llamados desengomado y teñido, consumen gran cantidad de agua, y que gran parte de los procesos de tratamiento de los efluentes todavía se encuentran en etapa de exploración y prueba, la industria textil contribuye a la contaminación y deterioro del ambiente. El agua de desecho de esta industria contiene grandes concentraciones de colorantes y otros compuestos orgánicos utilizados como aditivos. Entre los colorantes más utilizados, se encuentran los colorantes azo y los de antraquinona, siendo éstos últimos más resistentes a la biodegradación debido a sus estructuras aromáticas fusionadas (Deng, 2008).

Actualmente existen varios estudios que han evaluado los daños que han provocado los colorantes en el ecosistema y se ha encontrado que los colorantes pueden causar varios problemas, tales como absorber la luz solar que entra en el agua, afectando drásticamente el crecimiento de bacterias y perturbando su actividad biológica (Pearce *et al.*, 2003), secuestrar iones metálicos, produciendo microtoxicidad para los peces y otros organismos (Garg *et al.*, 2004), consumir el oxígeno disuelto en el agua y destruir la vida acuática debido a los cambios químicos y biológicos que experimentan los colorantes (Kapdan y Oztekin, 2003).

Muchos de los contaminantes orgánicos contenidos en el agua pueden ser removidos por oxidación biológica, pero en algunos casos, la presencia de tóxicos y compuestos industriales requiere de la aplicación de otras tecnologías para su remoción como los Procesos de Oxidación Avanzada (POA). En revisiones recientes se reporta que la ozonación es una de las tecnologías más efectivas para la remediación de las aguas de desecho textiles y de teñido (Hao *et al.*, 2000; Mondal, 2008). Numerosos estudios demuestran que los colorantes reactivos azo se degradan efectivamente con ozono (Wu y Wang, 2001; Koch *et al.*, 2002; Lopez *et al.*, 2004), y en muchos estudios se han identificado sus productos de ozonación (Lopez *et al.*, 1998; Zhang *et al.*, 2007).

La mayoría de los estudios de ozonación se han llevado a cabo utilizando los colorantes puros (grado analítico) o colorantes purificados, que no representan la realidad de la contaminación resultante de los procesos industriales (Feifang *et al.*, 2007). Las formulaciones comerciales que utilizan colorantes textiles hoy en día contienen aditivos que son usados para mejorar las características de los productos finales. Los aditivos textiles incluyen tensioactivos, compuestos inorgánicos, polímeros oligómeros solubles en agua, y agentes estabilizantes. Los aditivos inorgánicos, tales como cloruro de sodio y sulfato de sodio, son productos no tóxicos; que pueden tener un fuerte efecto sobre la decoloración y dinámica de la descomposición de los tintes en la ozonización (Muthukumar *et al.*, 2004b, Pérez *et al.*, 2013).

Algunos autores han estudiado el efecto de los aditivos sobre la decoloración y descomposición de colorantes por ozonación, encontrando que para algunos colorantes azoicos la presencia de los aditivos modifican las dinámicas de decoloración y de degradación, acelerándolas hasta más del 50 % (Pérez *et al.*, 2013; Muthukumar *et al.*, 2004a).

Se ha encontrado que los productos de la ozonación de colorantes azoicos son ácidos orgánicos simples tales como fumárico, maleico, oxálico y fórmico (Baban *et al.*, 2003; Feifang *et al.*, 2007; Wu *et al.*, 2007; Pérez *et al.*, 2013). Algunos estudios muestran que la presencia de aditivos también modifica la proporción de los ácidos orgánicos finales (Pérez *et al.*, 2013).

En el presente trabajo se estudió la ozonación de dos colorantes textiles tipo azo en ausencia y presencia de un aditivo, con el fin de conocer si el aditivo tiene algún efecto sobre las dinámicas de

decoloración y degradación de dichos colorantes, y así poder implementar a futuro un sistema de tratamiento para este tipo de compuestos.

## METODOLOGÍA

Se utilizaron los colorantes textiles Negro Reactivo 5 y Rojo Directo 81, donados por la empresa Clariant. Para la ozonación se utilizó un generador de ozono marca "ozono residual", con un flujo de oxígeno de 0.1 L/min y 0.2 L/min y un voltaje de 6 KV, en ambos casos, y un reactor discontinuo de 200 mL de volumen activo, provisto de una barra de agitación magnética y de tubos de admisión de la mezcla oxígeno-ozono, de salida de gases y de muestreo. Las lecturas de UV-Vis para evaluar la decoloración de los colorantes se hicieron en un espectrofotómetro Shimadzu modelo PharmaSpec UV-1700, a una longitud de onda de 607 nm para el colorante negro y de 350 nm para el colorante rojo, haciendo las mediciones por triplicado. La selección de la longitud de onda de trabajo para cada colorante se hizo midiendo el espectro UV-Vis de cada colorante y tomando el valor de longitud de onda de máxima absorbancia. Para la determinación de DQO se utilizó la técnica estandarizada por el manual HACH, que consiste en una digestión de la muestra (en estado líquido) con la mezcla crómica ( $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ ) y luego una cuantificación por el método espectrofotométrico.

Para los experimentos de degradación se prepararon soluciones de cada uno de los colorantes a 50, 100 y 200 ppm y se hizo la ozonación por duplicado a cada una de las soluciones de colorante en ausencia de aditivo y en presencia 10 g/L, 40 g/L y 80 g/L de sulfato de sodio ( $Na_2SO_4$ ) como aditivo.

Todos los experimentos de ozonación se realizaron a temperatura ambiente. En cada experimento se introdujeron en el reactor 120 ml de la solución del colorante, iniciándose la agitación y la generación de ozono, y el experimento se detuvo al transcurrir 30 minutos en las soluciones de 50 ppm y 100 ppm, y 60 minutos en las soluciones de 200 ppm de colorante. Se tomaron alícuotas a diferentes tiempos (2.5, 5, 7.5, 10, 15, 30 min para las soluciones de 50 y 100 ppm, y 5, 10, 15, 30, 45, 60 min para las soluciones de 200 ppm) para su posterior análisis de espectrofotometría UV/VIS y DQO.

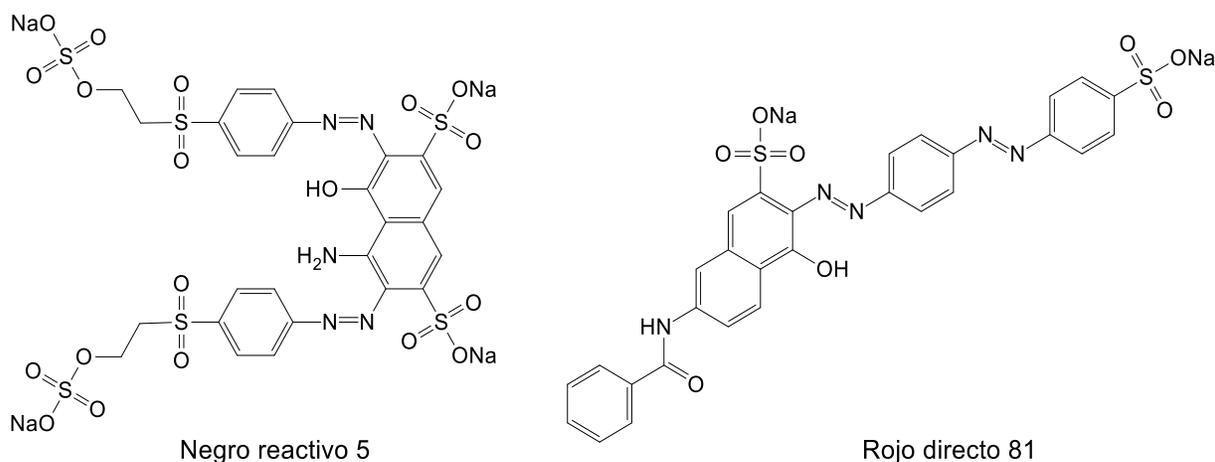
La cuantificación de la concentración de los colorantes por espectroscopía UV-Vis se realizó por extrapolación en las curvas de calibración elaboradas de acuerdo a la concentración de cada una de las soluciones de partida.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este trabajo se estudiaron los colorantes negro reactivo 5 (NR5) y rojo directo 81 (RD81), cuyas estructuras se muestran en la figura 1. Ambos son colorantes azoicos que se utilizan en la industria textil y cuya presencia en las aguas residuales puede generar problemas ambientales.

Dado que las formulaciones de colorantes que se emplean en la industria contienen aditivos, y por lo tanto las aguas de desecho estarán contaminadas con estos compuestos, sería importante poder evaluar la dinámica de decoloración y degradación de los colorantes en presencia de estas sustancias. Como uno de los aditivos que se emplea en la industria junto con los colorantes azoicos bajo estudio es el sulfato de sodio, se decidió estudiar el efecto que tiene la presencia de este compuesto en la ozonación de soluciones de dichos colorantes. Se seleccionaron las concentraciones de 10, 40 y 80 g/L de sulfato de sodio porque son las utilizadas industrialmente.

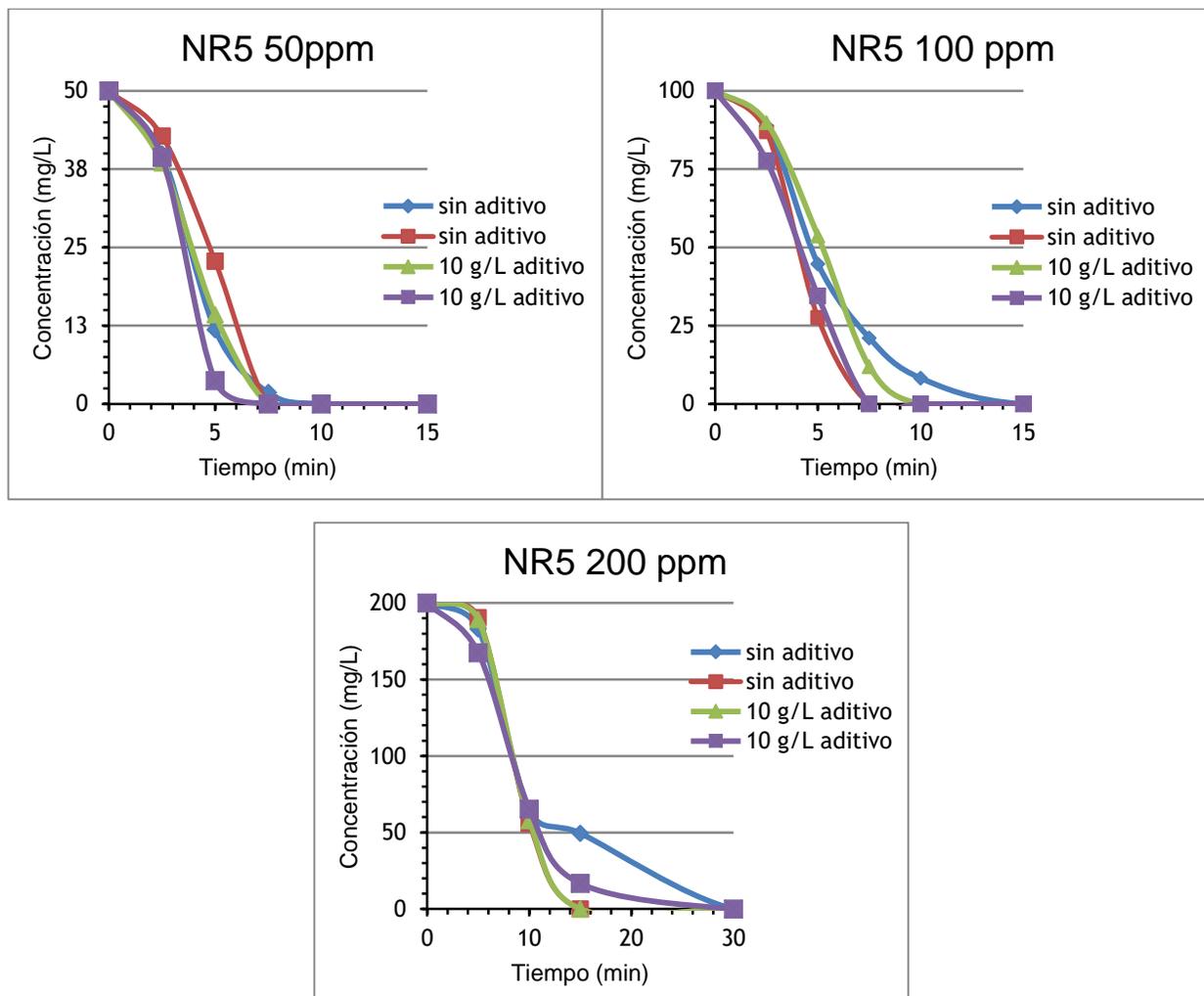
En las gráficas de la figura 2 se muestran las dinámicas de decoloración de las soluciones de 50, 100 y 200 ppm del colorante negro reactivo 5 en ausencia y presencia de sulfato de sodio a diferentes concentraciones



**Figura 1.** Estructura de los colorantes negro reactivo 5 y rojo directo 81.

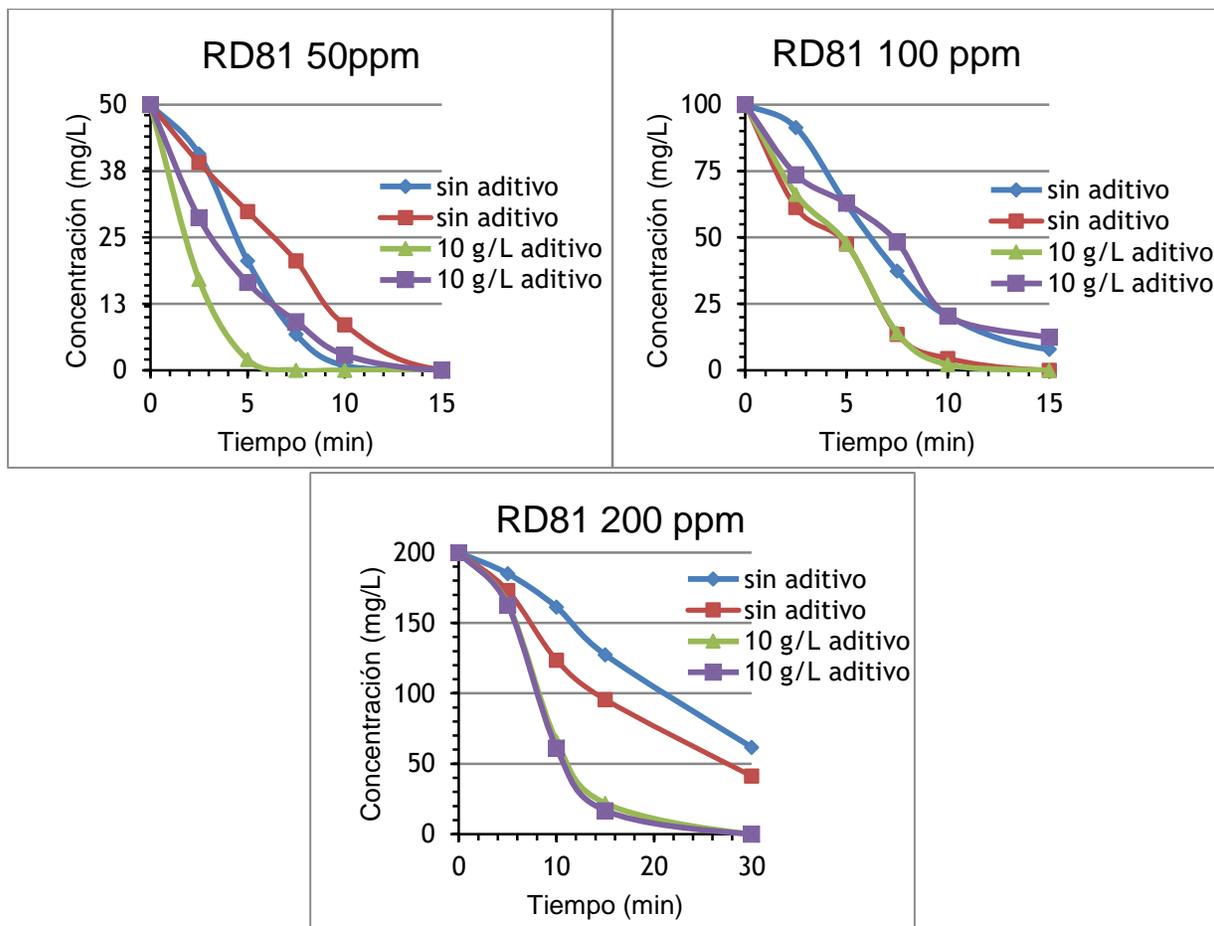
Como se puede ver en la figura 2, la decoloración del negro reactivo 5 a 50 ppm ocurre dentro de los primeros 8 minutos, en 15 minutos para la muestra de 100 ppm y en 30 minutos para la muestra de 200 ppm. Los cortos tiempos en que ocurre la decoloración se pueden atribuir a que el ozono molecular ataca preferentemente a los dobles enlaces de los cromóforos, los cuales son responsables del color. La presencia del sulfato de sodio como aditivo no parece mostrar un efecto muy significativo en la degradación de este colorante, sin embargo sí se puede observar una tendencia a una decoloración más rápida en presencia del aditivo, que pudiera deberse a la creación de los radicales peroxisulfato en el medio de reacción.

En las gráficas de la figura 3 se muestran las dinámicas de decoloración de las soluciones de 50, 100 y 200 ppm del colorante rojo directo 81 en ausencia y presencia de sulfato de sodio a diferentes concentraciones. Se puede observar que este colorante es más resistente a la decoloración, ya que mientras una solución de 50 ppm del colorante negro reactivo 5 se decolora en 8 minutos, el colorante rojo directo 81 a la misma concentración se decolora en un lapso de 15 minutos, y en el caso de las soluciones más concentradas, se observa que en los intervalos de tiempo empleados no hubo total decoloración. También se encuentra que los perfiles de decoloración para el colorante rojo son más diferentes entre sí que los perfiles de decoloración del colorante azul, evidenciando un mayor efecto del sulfato de sodio sobre la dinámica de decoloración del colorante rojo directo 81.

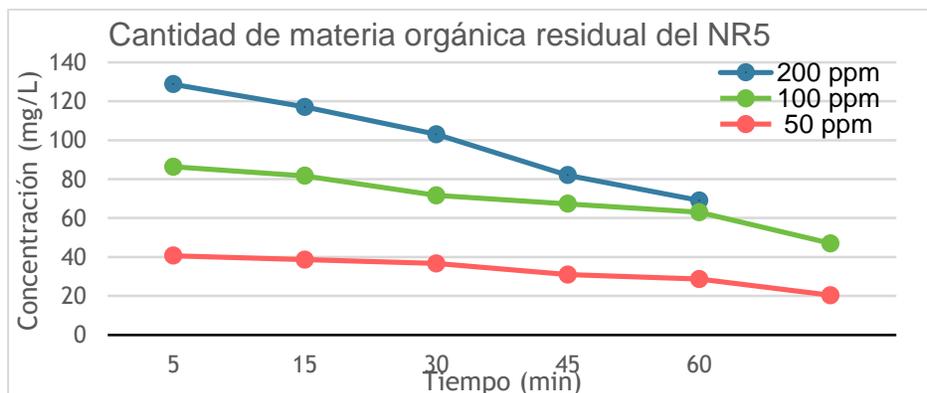


**Figura 2.** Dinámicas de decoloración por ozono del colorante negro reactivo 5: A) Solución de 50 ppm del colorante B) Solución de 100 ppm del colorante y C) Solución de 200 ppm del colorante.

Aunque la decoloración fue suficientemente efectiva para ambos colorantes, todavía es significativa la concentración de materia orgánica presente en las soluciones de los colorantes expuestas al ozono, quedando aún mucha materia orgánica por degradar. La concentración de materia orgánica residual fue determinada mediante el análisis de la demanda química de oxígeno (DQO). Cabe mencionar que todos los casos las degradaciones ocurren más lentamente que las decoloraciones, ya que los gráficos de estas últimas muestran una caída más pronunciada que los gráficos de las degradaciones. Un ejemplo de los perfiles de degradación de uno de los colorantes se muestra en la figura 4.



**Figura 3.** Dinámicas de decoloración por ozono del colorante rojo directo 81: A) Solución de 50 ppm del colorante B) Solución de 100 ppm del colorante y C) Solución de 200 ppm del colorante.



**Figura 4.** Dinámicas de degradación por ozono de las distintas soluciones del colorante negro reactivo 5 en ausencia de un aditivo, determinadas por la DQO.

## CONCLUSIONES

Los colorantes negro reactivo 5 y rojo directo 81 azul pueden ser decolorados efectivamente en un tiempo corto mediante un tratamiento con ozono. El colorante rojo directo 81 es más resistente a la decoloración que el colorante negro reactivo 5. Los cortos tiempos en que ocurre la decoloración se pueden atribuir a que el ozono molecular ataca preferentemente a los dobles enlaces de los cromóforos, responsables del color. La ozonación no logra la degradación completa de la materia orgánica para ninguno de los colorantes azoicos estudiados. La presencia del sulfato de sodio como aditivo no parece mostrar un efecto muy significativo en la degradación de los colorantes negro reactivo 5 y rojo directo 81, pero sí influye en las dinámicas de decoloración, siendo más marcado su efecto en el colorante rojo. La tendencia a una decoloración más rápida en presencia del aditivo pudiera deberse a la creación de los radicales peroxisulfato en el medio de reacción.

## REFERENCIAS

- Baban, A.; Yediler, A.; Lienert, D.; Kemerdere N.; Kettrup, A. (2003). Ozonation of High Strength Segregated Effluents from a Woolen Textile Dyeing and Finishing Plant. *Dyes and Pigments*, 58: 93-98.
- Deng, D., Guo, J., Zeng, G., Sun, G. (2008). Decolorization of anthraquinone, triphenylmethane and azo dyes by a new isolated *Bacillus cereus* strain DC11q. *Int. Biodeter. Biodegr.* 62: 263-269.
- Feifang, Z.; Yediler, A.; Liang, X. (2007). Decomposition Pathways and Reaction Intermediate Formation of the Purified Hydrolyzed AzoReactive Dye C.I. Reactive Red 120 During Ozonation. *Chemosphere*, 67: 712-717.
- Garg, V. K.; Amita, M.; Kumar, R.; Gupta, R. (2004). Basic dye (methyleneblue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste. *Dyes and Pigments*, 63: 243-250.
- Hao, O. J., Kim, H., Chiang, P.C. (2000). Decolorization of wastewater. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 30: 449-505.
- Kapdan, I. K., Oztekin, R., (2003). Decolorization of textile dyestuff Reactive Orange 16 in fed- batch reactor under anaerobic condition. *Enzyme Microbial Technology*, 33: 231-235.
- Koch, M., Yediler, A., Lienert, D., Insel, G., Kettrup, A. (2002). Ozonation of hydrolyzed azo dye reactive yellow 84 (CI). *Chemosphere*, 46: 109-113.
- Lopez, A., Benbelkacem, H., Pic, J. S., Debellefontaine, H. (2004). Oxidation pathway for ozonation of azo dyes in a semi-batch reactor: A kinetic parameters approach. *Environ. Technol.* 25: 311-321.
- Lopez, A., Ricco, G., Mascolo, G., Tiravanti, G., Di Pinto, A. C., Passino, R. (1998). Biodegradability enhancement of refractory pollutants by ozonation: A laboratory investigation on an azo-dyes intermediate. *Water Sci. Technol.*, 38: 239-245.
- Mondal, S. (2008). Methods of dye removal from dye house effluent: An overview. *Environ. Eng. Sci.*, 25: 383-396.
- Muthukumar, M.; Sargunamani, D.; Selvakumar, N., Nedumaran, D. (2004a). Effect of salt additives on decolouration of Acid Black 1 dye effluent by ozonation. *Indian J. Chem. Tech.*, 11: 612-616.
- Muthukumar, M. S.; Sargunamani, D.; Senthilkumar, M.; Selvakumar, N. (2004b). Studies on the Effect of Inorganic Salts on Decolouration of Acid Dye Effluents by Ozonation. *Dyes and Pigments*, 64: 221-228.

- Pérez, A., Poznyak, T., Chairez, I. (2013). Effect of Additives on Ozone-Based Decomposition of Reactive Black 5 and Direct Red 28 Dyes. *Water Environ. Res.*85: 291-300.
- Pearce, C .I.;Lloyd,J.R.;Guthrie,J.T. (2003). The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review.*Dyes and Pigments*, 58: 179–196.
- Wu, J., Doan, H.; Upreti, S. (2007). Decolorization of aqueous textile reactive dye by ozone. *Chem. Eng.*, 142: 156-160.
- Wu, J. N., Wang, T. W. (2001).Ozonation of aqueous azo dye in a semi-batch reactor. *Water Res.*, 35: 1093-1099.
- Zhang, F., Yediler, A., Liang, X. M. (2007) Decomposition pathways and reaction intermediate formation of the purified, hydrolyzed azo reactive dye C.I. Reactive Red 120 during ozonation. *Chemosphere*, 67: 712-717.