

APLICACIÓ DE TÈCNiques ELECTROQUÍMIQUES I FOTOELECTROQUÍMIQUES PER LA DEGRADACIÓ DE COMPOSTOS POC BIODEGRADABLES EN EFLUENTS INDUSTRIALS TÈXTILS

TESI DOCTORAL

Autor: Mireia Sala Gastón

Directora de la Tesi: Dra. M. Carmen Gutiérrez Bouzán

Juliol 2012

La present Tesi Doctoral s'ha realitzat amb el suport econòmic dels següents projectes:

- “Procesos electroquímicos aplicados a la degradación de colorantes reactivos y a la reutilización de las aguas residuales de tintura” referència CTM2007-66570-C02-01/TECNO, finançat pel Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN).
- “Técnicas electroquímicas, fotoeléctricas y membrana aplicadas a la degradación de compuestos poco biodegradables en efluentes industriales” referència CTM2010-18842-C02-01, finançat pel Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN).
- “Proyecto UVEC” referència INC-0365, finançat per Fundación Española para la Ciencia y la Tecnología (FECYT) de les subvencions INNOCASH.
- “Cel·la UVEC” referència J-04015, finançat per ACC10 CIDEM/COPCA de les subvencions VALTEC.

“L’èxit és la suma dels intents,
Sense arribar a desesperar-se,
Amb la il·lusió del primer dia”

Fragment del tema: *Nedar a contracorrent*

Intèrpret: Mazoni (2011)

Música i lletra original: Jaume Pla

Agraïments

En primer lloc, voldria donar el meu agraïment a la meva directora de Tesi, la Dra. M. Carmen Gutiérrez Bouzán, per oferir-me l'oportunitat de realitzar aquest treball, per guiar-me i donar-me el seu recolzament durant tot aquest període, i sobretot, per la confiança i llibertat que he tingut a l'hora de prendre decisions.

També voldria agrair al Dr. Crespi, per permetre'm disposar del Laboratori de Control de la Contaminació Ambiental i tots els mitjans necessaris per dur a terme la fase d'investigació de la present Tesi. De la mateixa manera, mostrar el meu agraïment a les companyes del laboratori: Mercè, Montse, Valentina i Raquel, pel seu recolzament, ajut i col·laboració, i per la quantitat i varietat de "picoteos", cafès i consells de tots aquests anys. Al Dr. Victor i al Dr. Miquel perquè la seva feina ha sigut la base del meu treball i per haver-me ajudat quan ha sorgit alguna complicació. A la Veronique de Kluyver, al Daniel Casas i al Juan Manzanares per la seva col·laboració en algunes parts experimentals de la Tesi. A la resta de persones que formen part de l'equip de l'INTEXTER i al departament d'Enginyeria Tèxtil i Paperera per la tasca que desenvolupen.

A altres persones que també s'han involucrat en la realització d'aquesta Tesi, al José Antonio Tornero per ajudar-me en el disseny de la cel·la semi-industrial. A la plantilla d'Hydrocolor, sobretot al Director Josep Moré, a l'Alicia Escuin del Dept. Gestió de serveis tècnics, a la Carmen i al Josep, responsables del laboratori i les tintures, perquè entre tots vàreu fer possible l'estudi d'aplicació industrial.

Vull agrair al Dr. Francisco Cases Iborra per haver-me permès realitzar una estada a la Universitat Politècnica de València, i poder treballar amb un gran equip: Dra. Ana del Río, Dr. Javier Molina, Javier Fndez. i Dr. José Bonastre. Perquè entre tots vàreu fer que em sentís com a casa.

Al Prof. Elco van Burg per considerar el meu treball interessant i permetre'm realitzar el curs "Exploring market value of sustainability research" d'una setmana de durada a la universitat TU/e (Technische Universiteit Eindhoven) dins del programa "SUCCESS Business Opportunity Summer School", i obtenir el premi a la millor tasca realitzada conjuntament amb Míriam Micallef.

A Bantec per la col·laboració en la realització del dossier tecnològic, a Clarke, Modet & C^o per l'informe d'intel·ligència tecnològica, i sobretot a l'Elisabet del Valle pel seguiment tan acurat del pla de comercialització, a l'oficina de patents de la UPC per l'ajuda en la redacció de la patent sol·licitada. A tots ells per donar-me a conèixer la branca de la ciència relacionada amb la transferència de coneixements "Know-How".

Des del punt de vista més personal, vull expressar l'agraïment més intens als meus pares Josep i Lourdes, per haver-me transmès el gran valor de l'esforç, del treball, de la lluita i també el de l'inconformisme, del *si tu vols, pots* i del *intenta canviar les coses que no*

t'agraden. Gràcies per tot el vostre suport, per haver-me donat la independència de prendre les meves pròpies decisions, de deixar-me equivocar per aprendre, i un infinit de més coses... Ah, i als *túpers* de la mama!! Al meu germà Joan, perquè tot i la diferència d'edat, has sigut un suport clau, per haver-me demostrat la teva gran maduresa, per totes les nostres converses, i perquè sempre recordaré les notes que em vas escriure quan vaig anar a viure fora de casa *t'estimaré sempre*. Gràcies a tots per ser-hi.

Al Roger, per fer-me costat en totes les decisions que he pres, per la nostra complicitat, perquè no necessito dir què em passa, perquè amb una mirada ja saps com per treure'm un somriure, per les abraçades que signifiquen tant. Per escoltar-me sempre, per tots els dinars i sopars, i quina sort que tinc de que t'agradi cuinar!!! I per la paciència que tens amb la Gheera.

A la resta de la família, sobretot a les *Cousins* i molt especialment a la Gemma, perquè sempre has sigut una gran amiga. A part de compartir el dia d'aniversari, he pogut viure amb tu tot un munt d'experiències i sensacions, perquè m'has acompanyat tant en les alegries com en els nostres "bajons", gràcies per la teva frase *Amunt amunt!*, molt útil!

A totes les meves amigues i a la resta de la colla de Capellades. Especialment a l'Alba i la Sunta, per ser-hi sempre en els moments clau, per les trucades d'hores al mòbil, pels consells, pels nostres viatges i les mil històries que no oblidaré mai.

Al Bunker Team, per les escalades, les hores d'entrenament i els sopars dels dijous, pels caps de setmana junts al monte, per les birres i les ampolles de vi, per haver fet que desconnecti infinitament de vegades del món rutinari. Perquè hem estat units i ens hem fet costat en els moments més difícils, per tu David. Per ser la vostra Princess, i *lo que diga la Rubia*. Perquè la gent busca la felicitat al cim d'una muntanya, nosaltres sabem que la felicitat es viu mentre l'escalas.

I finalment, vull mostrar el meu agraïment a algunes persones que he conegut recentment, però que no per això són menys importants. Al Miquel, a la Vane, al David i a la Lurdes, pels Ohms, les Ashanes, els sopars mirant la Champions i les demés nits. Perquè amb poc temps m'heu demostrat ser grans persones.

I a tots aquells que sense ser-hi, sempre seran presents.

A la iaia,
Per la teva gran força de voluntat i no rendir-te mai

“Those who are dead,
are not dead,
they’re just living in my head”

Coldplay 42.

Resum

Actualment, el consum d'aigua destinat a l'ús industrial és molt elevat. Tenint en compte l'escassetat de l'aigua i la seva contaminació, augmenta cada cop més l'interès en desenvolupar nous mètodes destinats al tractament d'efluents industrials que permetin la seva reutilització.

La present Tesi Doctoral està basada en l'obtenció d'un nou sistema de tractament d'efluents tèxtils que permet decolorar i degradar els colorants reactius hidrolitzats, a més d'aconseguir un efluent tractat capaç de ser reutilitzat en un nou procés de tintura.

S'han estudiat un total de 10 colorants reactius amb diferent constitució, tant respecte als grups cromòfors (azo i ftalocianina), com al tipus de grup reactiu (clorotriazina i vinilsulfona) o al nombre de grups reactius (mono, bi i trifuncionals). S'ha avaluat el comportament, en front la decoloració i la degradació, d'aquest tipus de colorants amb varies combinacions d'electroquímica (EC) i radiació ultraviolada (UV): tractament EC únicament, tractament EC simultani al UV (UVEC), i finalment tractament EC amb posterior radiació UV (EC+UV). L'aplicació dels tractaments electroquímics i fotoelectroquímics ha demostrat ser eficient en tots els casos, obtenint decoloracions superiors al 90%. Tots els colorants es comporten de manera similar, excepte els que contenen el grup cromòfor ftalocianina que mostra cinètiques de decoloració inferiors a les del grup cromòfor azo. Dels diferents tractaments assajats, el mètode òptim és el que s'inicia amb el tractament EC fins assolir un 80% de decoloració i a partir d'aquest punt, s'aplica la radiació UV per tal d'eliminar els compostos organohalogenats generats durant el tractament electroquímic en concentracions inferiors a 1ppm.

També s'ha estudiat la influència de la intensitat de treball (2A, 5A i 10A). La intensitat de 10A esdevé la més eficient, ja que genera més compostos oxidants que afavoreixen la degradació dels colorants. S'ha avaluat l'efecte de diferents combinacions d'àlcali i d'electròlit (NaOH amb Na₂SO₄, i Na₂CO₃ amb NaCl). En tots els casos s'han obtingut elevades decoloracions i la reutilització és factible sempre i quan s'elimini tot l'àlcali residual abans de procedir a la nova tintura amb l'efluent tractat. A més, s'han estudiat dos tipus d'ànodes (Ti/Pt i Ti/SnO₂-Sb-Pt). En presència de clorurs, els primers són els més eficients en la decoloració dels efluents, donant constants cinètiques de l'ordre de 4.5 vegades superiors. Els segons, encara que pateixen una certa inestabilitat, són els que generen menors quantitats de compostos orgànics volàtils, disminuint la seva concentració entre 2-7 vegades. D'altra banda, s'han emprat diferents dissenys de cel·les electroquímiques ("Simple Batch Cell", "Recirculation Batch Cell" i la cel·la de disseny semi-industrial). Les dos primeres, que es diferencien en el sistema d'agitació, mostren decoloracions similars. A més, amb la cel·la de disseny semi-industrial s'obtenen resultats concordants amb els dissenys de laboratori.

Com a part final d'aquesta tesi, s'han tractat diferents banys industrials que contenen colorants reactius. D'una banda, els banys esgotats de la tintura, i d'altra banda, les aigües de rentat que contenen tensioactius, amb l'objectiu d'avaluar la influència d'aquests compostos en el tractament dels efluent. La presència del tensioactiu no ha impedit la decoloració dels banys, però sí que ha disminuït notablement les constants cinètiques de decoloració degut al seu caràcter més degradable respecte al dels colorants.

D'acord amb els resultats obtinguts, s'ha establert que el mètode optimitzat ofereix grans avantatges des d'un punt de vista ambiental, ja que permet estalviar fins un 70% de l'aigua i un 60% d'electròlit quan es reutilitzen els banys esgotats de les tintures i arriba a un estalvi del 100% de l'aigua i un 15% de l'electròlit quan es reutilitza el primer bany de rentat. A més, el procediment de tractament i reutilització redueix la salinitat dels efluent globals de la indústria. Tot això, ha permès la redacció i la sol·licitud d'una patent, complementada amb un informe d'intel·ligència tecnològica i un pla de comercialització de la tecnologia.

Resumen

Actualmente, el consumo de agua destinado al uso industrial es muy elevado. Teniendo en cuenta la escasez del agua y su contaminación, está aumentando cada vez más el interés por desarrollar nuevos métodos destinados al tratamiento de efluentes industriales que permitan a la vez la reutilización del agua.

La presente Tesis Doctoral se basa en la obtención de un nuevo sistema de tratamiento de efluentes textiles que permite decolorar y degradar los colorantes reactivos hidrolizados, además de conseguir un efluente capaz de ser reutilizado en un nuevo proceso de tintura.

Se han estudiado un total de 10 colorantes reactivos de diferente constitución, tanto en lo que respecta a los grupos cromóforos (azo y ftalocianina), como al tipo de grupo reactivo (clorotriazina y vinilsulfona) o al número de grupos reactivos (mono, bi y trifuncionales). Se ha evaluado el comportamiento de este tipo de colorantes respecto a la decoloración y la degradación mediante diferentes combinaciones de electroquímica (EC) y radiación ultravioleta (UV): tratamiento EC únicamente, tratamiento EC simultáneo al UV (UVEC) y finalmente, tratamiento EC con posterior radiación UV (EC+UV). La aplicación del tratamiento electroquímico y fotoelectroquímico ha demostrado ser eficiente en todos los casos, obteniéndose decoloraciones superiores al 90%. Todos los colorantes se comportan de manera similar, a excepción de los que contienen el grupo cromóforo ftalocianina cuyas constantes cinéticas de decoloración son inferiores a las del grupo cromóforo azo. Respecto a los diferentes tratamientos ensayados, el método óptimo es el que se inicia con el tratamiento EC hasta llegar al 80% de decoloración, punto a partir del cual se aplica la radiación UV a fin de eliminar los compuestos organoclorados generados durante el tratamiento electroquímico en concentraciones inferiores a 1ppm.

También se ha estudiado la influencia de la intensidad de trabajo (2A, 5A y 10A). La intensidad de 10A es la más eficiente, ya que se generan proporcionalmente más compuestos oxidantes que favorecen la degradación de los colorantes. Se ha evaluado el efecto de diferentes combinaciones de álcali y electrolito (NaOH con Na_2SO_4 y Na_2CO_3 con NaCl). En todos los casos se han obtenido elevadas decoloraciones y la reutilización es factible siempre que se elimine todo el álcali residual antes de proceder a una nueva tintura con el efluente tratado. Además, se han estudiado dos tipos de ánodos (Ti/Pt y Ti/SnO₂-Sb-Pt). En presencia de cloruros, los primeros son los más eficientes respecto a la decoloración de los efluentes, dando constantes cinéticas del orden de 4.5 veces superiores. Los segundos, aunque sufren una cierta inestabilidad, son los que generan menores cantidades de compuestos orgánicos volátiles, disminuyendo su concentración entre 2-7 veces. Por otra parte, se han utilizado distintos diseños de celdas electroquímicas ("Simple Batch Cell", "Recirculation Batch Cell" y la celda de diseño semi-industrial). Las dos primeras, que se diferencian en el modo de agitación, muestran decoloraciones similares. Además,

con la celda semi-industrial se obtienen resultados concordantes con los obtenidos mediante los diseños de laboratorio.

Como parte final de esta tesis, se han tratado distintos efluentes industriales que contienen colorantes reactivos. Por un lado, los baños de tintura, y por el otro, las aguas de lavado que contienen tensioactivos, con el objetivo de evaluar la influencia de estos compuestos en el tratamiento de los efluentes. La presencia de tensioactivos no ha impedido la decoloración de los baños, pero ha disminuido notablemente las constantes cinéticas de decoloración debido a su carácter más degradable que los colorantes.

En base a los resultados obtenidos, se ha establecido que el método optimizado ofrece grandes ventajas desde el punto de vista ambiental, ya que permite ahorrar hasta un 70% de agua y un 60% de electrolito cuando se reutilizan los baños de tintura y se obtiene un ahorro del 100% de agua y un 15% del electrolito cuando se reutiliza el primer baño de lavado. Además, el procedimiento de tratamiento y reutilización reduce la salinidad de los efluentes globales de la industria. Todo ello ha permitido la redacción y la solicitud de una patente que se complementa con un informe de inteligencia de la tecnología y un plan de comercialización de la misma.

Abstract

Nowadays the water consumption for industrial applications is very high. Taking into account the water scarcity and its pollution, the new technologies based on the treatment of industrial effluents and their further reuse have shown an increasing interest.

The current PhD Thesis is based on obtaining a new system for the treatment of textile effluents. The aim of this study is to remove colour and to degrade the hydrolysed reactive dyes as well as to achieve an effluent able to be reused in a new dyeing process.

A total of 10 reactive dyes with different constitution are studied: chromophore group (azo and phtalocyanine), reactive group (chlorotriazine and vinilsulphone) and number of reactive groups (mono, bi and trireactive). Their behaviour respect to the decolouration and degradation is evaluated with several combinations of electrochemistry (EC) and ultraviolet irradiation (UV): EC alone, EC treatment with simultaneous UV (UVEC) and finally EC treatment with further UV (EC+UV). The electrochemical and photoelectrochemical treatment have demonstrated to be an efficient method in all the studied cases, achieving decolourations higher than 90%. All the studied dyes have similar behaviour except for the phtalocyanine which has lower kinetic decolourations rates than the azo group dyes. According to the different treatments studied, the optimised method is the one which starts with the EC treatment until 80% decolouration, followed by the UV irradiation in order to degrade the organohalogenated compounds generated during the electrolysis, which concentration is lower than 1ppm in all cases.

In addition, different intensities are also studied (2A, 5A and 10A). The treatment performed at 10A is the most efficient due to the high rate of oxidants generation which enhances the dyes degradation. Different combinations of alkalis and electrolytes (NaOH with Na_2SO_4 , and Na_2CO_3 with NaCl) are evaluated. In all the studied cases, high decolouration rates are obtained and the reuse is feasible when the residual alkali is removed before starting the new dyeing. Also, two kinds of anodes are studied (Ti/Pt and Ti/ SnO_2 -Sb-Pt). In the presence of chloride, the first ones are the most efficient in effluents decolouration, showing kinetic rates around 4.5 times higher than the obtained with the second ones. However, in despite of a certain instability of Ti/ SnO_2 -Sb-Pt anodes, they generate 2 to 7 times lower amounts of organic volatile compounds than the Ti/Pt anodes. On the other hand, different cell designs are used ("Simple Batch Cell", "Recirculation Batch Cell" and the semi-industrial design). The two first ones, which only difference is the stirring mode, produce similar effluents decolouration. In addition, the results obtained with the semi-industrial pilot are in accordance with the laboratory designs.

As a final part of the Thesis, different industrial baths which contain reactive dyes are treated. By one hand, the exhausted dyeing effluents and by the other hand the first washing effluents which contain surfactants. The main goal is to know the influence of the surfactant in the effluents decolouration. The presence of the surfactant does not avoid the

dyes degradation, although its decolouration kinetic rates decreased due to the higher degradable character of the surfactant.

According to all the obtained results, the optimised method provides high advantages from an environmental point of view. This treatment allows saving 70% water and 60% electrolyte when the exhausted effluent is reused, and allows saving 100% water and 15% electrolyte when the first washing bath is reused. Moreover, the treatment and reuse procedure also reduces the effluents mill salinity. All these developments have led to write and request a Patent which is supplemented with an Intelligence Technology Report and a Business Plan.

Sumari

| | |
|--|----|
| Sumari | 1 |
| Índex de figures..... | 7 |
| Índex de taules..... | 11 |
| Índex d'abreviacions..... | 13 |
| CAPÍTOL 1: | 15 |
| 1. Qüestions inicials..... | 17 |
| 1.1. Problemàtica ambiental | 17 |
| 1.2. Contaminació i esgotament dels recursos naturals | 18 |
| 1.3. Situació i problemàtica de l'aigua | 20 |
| 1.4. Normatives | 21 |
| 1.4.1. Legislació europea..... | 21 |
| 1.4.2. Legislació espanyola..... | 22 |
| 1.4.3. Legislació catalana..... | 23 |
| 1.5. Problemàtica ambiental dels efluent tèxtils..... | 25 |
| 1.6. Colorants..... | 26 |
| 1.7. Bibliografia..... | 29 |
| CAPÍTOL 2: | 31 |
| 2. Estat de l'art..... | 33 |
| 2.1. Tractaments per l'eliminació del color als efluent..... | 33 |
| 2.2. Descripció dels diferents mètodes electroquímics..... | 35 |
| 2.2.1. Separació entre fases (electrocoagulació, electroflotació i electroflotació)..... | 35 |
| 2.2.2. Mètodes electroquímics foto-assistits..... | 36 |
| 2.2.3. Reducció electroquímica..... | 36 |
| 2.2.4. Oxidació electroquímica..... | 37 |
| 2.2.4.1. <i>Influència del tipus d'electròlit</i> | 38 |
| 2.2.4.2. <i>Influència del tipus de material electròdic</i> | 38 |
| 2.3. Oxidació electroquímica indirecta amb clor activat | 40 |

| | | |
|------------------|---|----|
| 2.4 | Reutilització d'efluents de tintura a escala industrial i algunes patents relacionades..... | 41 |
| 2.5 | Aplicació de tractaments electroquímics en altres etapes dels procés tèxtil | 43 |
| 2.6 | Bibliografia | 45 |
| CAPÍTOL 3: | | 55 |
| 3. | Hipòtesis de treball i objectius | 57 |
| 3.1. | Resultats previs i hipòtesis de treball..... | 57 |
| 3.2. | Objectius | 58 |
| 3.3. | Bibliografia | 60 |
| CAPÍTOL 4: | | 61 |
| 4. | Materials i mètodes..... | 63 |
| 4.1 | Colorants i reactius químics | 63 |
| 4.2 | Elèctrodes, cel·la i tractament electroquímic | 67 |
| 4.2.1. | Síntesi dels elèctrodes de Ti/SnO ₂ dopats amb antimoni i platí..... | 67 |
| 4.2.2. | Preparació de l'efluent sintètic de tintura..... | 68 |
| 4.2.3. | Tipus de cel·la i tractament electroquímic..... | 69 |
| 4.2.3.1. | <i>SBC (Simple Batch Cell)</i> | 69 |
| 4.2.3.2. | <i>RBC (Recirculation Batch Cell)</i> | 70 |
| 4.2.3.3. | <i>Pilot semi-industrial</i> | 71 |
| 4.2.4. | Mètodes de tintura i rentat..... | 71 |
| 4.3 | Tècniques d'anàlisi instrumental..... | 73 |
| 4.3.1. | Anàlisi espectroscòpic..... | 73 |
| 4.3.2. | TOC..... | 74 |
| 4.3.3. | HPLC..... | 74 |
| 4.3.4. | CGMS..... | 75 |
| 4.3.5. | CI..... | 78 |
| 4.4 | Paràmetres estudiats..... | 79 |
| 4.4.1. | Color..... | 79 |
| 4.4.2. | Evolució cinètica..... | 81 |
| 4.4.3. | Altres paràmetres..... | 81 |

| | | |
|-----------------|---|-----|
| 4.5 | Bibliografia..... | 82 |
| CAPÍTOL 5:..... | | 83 |
| 5. | Optimization of a photoelectrochemical method for the treatment of wastewaters containing reactive dyes and further effluent reuse..... | 85 |
| 5.1. | Introduction | 86 |
| 5.2. | Materials and methods..... | 88 |
| 5.2.1. | Dyes and reagents..... | 88 |
| 5.2.2. | Effluent preparation..... | 89 |
| 5.2.3. | Electrochemical treatment..... | 90 |
| 5.2.4. | Effluent reuse..... | 90 |
| 5.2.5. | Analyses and instruments..... | 90 |
| 5.2.5.1. | <i>Spectroscopic analysis</i> | 90 |
| 5.2.5.2. | <i>Kinetic evolution</i> | 91 |
| 5.2.5.3. | <i>TOC removal</i> | 91 |
| 5.2.5.4. | <i>CGMS analysis</i> | 91 |
| 5.2.5.5. | <i>Colour evaluation</i> | 92 |
| 5.3. | Results and discussion..... | 92 |
| 5.3.1. | Electrochemical treatment: effect of the intensity..... | 92 |
| 5.3.2. | Optimization of the photoelectrochemical treatment for PN at 10A..... | 93 |
| 5.3.3. | Application of the optimized photoelectrochemical treatment to nine reactive dyes..... | 96 |
| 5.3.4. | Reuse of the decoloured effluents..... | 97 |
| 5.4. | Conclusions | 99 |
| 5.5. | References | 100 |
| CAPÍTOL 6:..... | | 103 |
| 6. | Influence of surfactants in the electrochemical treatment of washing effluents containing reactive dyes | 105 |
| 6.1 | Introduction | 106 |
| 6.2. | Materials and methods..... | 108 |
| 6.2.1. | Dyes and reagents..... | 108 |

| | |
|---|-----|
| 6.2.2. Effluent preparation..... | 108 |
| 6.2.3. Electrochemical treatment..... | 109 |
| 6.2.4. Effluent reuse..... | 109 |
| 6.2.5. Analyses and instruments..... | 110 |
| 6.2.5.1. UV-visible epectroscopic analysis..... | 110 |
| 6.2.5.2. Kinetic evolution..... | 110 |
| 6.2.5.3. TOC removal..... | 110 |
| 6.2.5.4. CGMS analysis..... | 110 |
| 6.3. Results and discusion..... | 111 |
| 6.3.1. Textile effluents characterization..... | 111 |
| 6.3.2. Electrochemical treatment..... | 113 |
| 6.3.3. Determination of volatile halogenated compounds..... | 115 |
| 6.3.4. Electrochemical and photoelectrochemical treatment applied to combined effluents, which contains dyes and surfactants..... | 117 |
| 6.4 Conclusions..... | 118 |
| 6.5 References..... | 120 |
| CAPITOL 7:..... | 123 |
| 7. Influence of cell design and electrode materials on the decolouration of dyeing effluents | 125 |
| 7.1 Introduction..... | 126 |
| 7.2 Experimental..... | 127 |
| 7.2.1. Preparation of the doped SnO ₂ electrodes (Ti/SnO ₂ -Sb-Pt)..... | 127 |
| 7.2.2. Dyes and reagents..... | 127 |
| 7.2.3. Effluent preparation..... | 128 |
| 7.2.4. Electrochemical treatment..... | 129 |
| 7.2.4.1. Recirculation Batch Mode cell design..... | 129 |
| 7.2.4.2. Simple Batch Mode cell design..... | 129 |
| 7.2.5. Analyses and instruments..... | 130 |
| 7.2.5.1. Spectroscopic analysis..... | 130 |
| 7.2.5.2. Kinetic evolution..... | 130 |

| | |
|---|-----|
| 7.2.5.3. HPLC-DAD analyses..... | 131 |
| 7.2.5.4. CGMS analysis..... | 131 |
| 7.3 Results and discussion..... | 132 |
| 7.3.1. Influence of the cell design..... | 132 |
| 7.3.1.1. Dyes decolouration..... | 132 |
| 7.3.1.2. HPLC determination and UV analysis..... | 133 |
| 7.3.2. Influence of electrode material..... | 135 |
| 7.3.2.1. Dyes decolouration..... | 135 |
| 7.3.2.2. CGMS determination..... | 138 |
| 7.4 Conclusions | 140 |
| 7.5 References | 141 |
| CAPITOL 8:..... | 145 |
| 8. Electrochemical treatment applied to industrial wastewaters for effluents reuse with laboratory and industrial pilots..... | 147 |
| 8.1 Introduction | 148 |
| 8.2 Experimental..... | 149 |
| 8.2.1. Dyes and reagents..... | 149 |
| 8.2.2. Electrochemical treatment..... | 150 |
| 8.2.3. Effluent reuse..... | 151 |
| 8.2.4. Analyses and instruments..... | 151 |
| 8.2.4.1. Spectroscopic analysis..... | 151 |
| 8.2.4.2. TOC removal..... | 152 |
| 8.2.4.3. CI analyses..... | 152 |
| 8.2.5. Colour evaluation..... | 153 |
| 8.3 Results and discussion..... | 153 |
| 8.3.1. Study of dyes behaviour with the laboratory cell..... | 153 |
| 8.3.2. Industrial effluents characterisation..... | 155 |
| 8.3.3. Exhausted dyebath reuse: Photoelectrochemical treatment followed by carbonate removal (Method 1)..... | 156 |

| | |
|--|------|
| 8.3.4. Exhausted dyebath reuse: Photoelectrochemical treatment with simultaneous carbonate removal (Method 2)..... | 159 |
| 8.3.5. Industrial effluents treatment and reuse with the semi-industrial pilot.... | 160 |
| 8.3.6. First washing effluents treatment and reuse..... | 162 |
| 8.4 Conclusions..... | 163 |
| 8.5 References..... | 164 |
| CAPITOL 9: | 165 |
| 9. Procedimiento de tratamiento y reutilización de efluentes textiles por técnicas electroquímicas | 167 |
| 9.1 Objecto de la invención..... | 169 |
| 9.2 Antecedentes de la invención..... | 169 |
| 9.3 Descripción de la invención..... | 170 |
| 9.4 Descripción de los dibujos | 172 |
| 9.5 Realización preferente de la invención | 173 |
| 9.6 Reivindicaciones | 175 |
| 9.7 Resumen..... | 176 |
| CAPÍTOL 10: | 177 |
| 10 Conclusions generals | 179 |
| CAPÍTOL 11: | 183 |
| 11 Experiències futures i noves línies d'investigació | 185 |
| CAPÍTOL 12: | 187 |
| 12 Bibliografia general | 189 |
| Annex 1: Substàncies prohibides i límits d'emissió..... | I |
| Annex 2: Informe de la tecnologia..... | VII |
| Annex 3: Pla de comercialització..... | LVII |

Índex de figures

| | |
|--|----|
| 1. Procés tèxtil: en requadre verd, les etapes que consumeixen la major part de l'aigua..... | 25 |
| 2. Mètodes per l'eliminació de color a les aigües residuals..... | 34 |
| 3. Mecanisme de reducció dels colorants reactius azo..... | 37 |
| 4. Representació dels processos que tenen lloc a l'ànode durant el tractament electroquímic de compostos orgànics (R): (a) per oxidació directa. (b) per oxidació indirecta dia radicals hidroxil..... | 37 |
| 5. Estructura molecular dels colorants reactius registrats al Color Index. a) procion Yellow HEXL. b) Cibacron Turquoise. c) Remazol Black 133. d) Procion Orange MX2R. e) Procion Crimson HEXL. f) Procion Navy HEXL..... | 65 |
| 6. Mufla i elèctrodes sintetitzats de Ti/SnO ₂ -Sb-Pt..... | 68 |
| 7. Disseny de cel·la SBC..... | 70 |
| 8. Disseny de cel·la RBC i muntatge per realitzar el tractament electroquímic. | 70 |
| 9. Disseny del pilot semi-industrial..... | 71 |
| 10. Maquina de tintura Ti-Color..... | 72 |
| 11. Mètodes de tintura. a) mètode de tintura segons Dystar. b) mètode de tintura segons Hidrocolor SA..... | 72 |
| 12. Espectrofotòmetre Shimadzu UV-2401PC..... | 73 |
| 13. Analitzador de Carboni Total Orgànic Shimadzu TOC 5050A..... | 74 |
| 14. HPLC Hitachi Lachrom Elite..... | 75 |
| 15. CGMS Shimadzu QP2010..... | 76 |
| 16. Cromatograma dels 23 compostos EPA i el patró intern. | 78 |
| 17. CI Dionex ICS-1000. | 79 |
| 18. Coordenades cromàtiques. | 80 |
| 19. Dyes classification with respect to their dyeing behaviour. | 87 |
| 20. Decolouration of PN with electrochemical treatments at 2A, 5A and 10A.... | 93 |
| 21. PN effluent decolouration evolution with different combination of electrochemical and photoelectrochemical treatments at 10A..... | 95 |

| | |
|---|-----|
| 22. Final decolouration of PN effluent and chloroform generated versus the different electrochemical and photoelectrochemical treatments at 10A..... | 95 |
| 23. Influence of TOC removal in the reuse of the treated effluent for PN: colour differences ($DE_{CMC(2:1)}$) of dyeing performed with different TOC content effluents. | 98 |
| 24. Evolution of reactive dyes degradation (RB5 as azo dyes and CT as phtalocyanine dye), by an electrochemical treatment at 2A and 10A..... | 113 |
| 25. CGMS chromatogram corresponding to RB5 with HS injection. Detected compounds: chloroform (retention time 9.7min) and p-bromofluorobenzene (internal standard, retention time 28.9min)..... | 115 |
| 26. Mass spectrum of the compound detected at retention time 9.7min, and the chloroform Mass spectrum according to Wiley 229..... | 116 |
| 27. Oxidation reaction of iso-propanol to acetone..... | 117 |
| 28. Recirculation Batch Cell. | 129 |
| 29. Simple Batch Cell. | 130 |
| 30. Decolouration of RB5 (squares) and PY (diamonds) in the SBC reactor. Electrolysis conditions: 0.8g/L of dye, 15g/L of electrolyte Na_2SO_4 , $125mA/cm^2$ of current density. a) Percentage of decolouration vs the specific applied charge. b) Decolouration kinetic rate..... | 133 |
| 31. PY and RB5 decolouration evolution with the following electrolysis conditions: 0.8g/L of dye, 15g/L of electrolyte Na_2SO_4 , $125mA/cm^2$ of current density. a) PY chromatogram at different specific applied charges (retention time: 13.9min). b) PY spectrum at different specific applied charges (maximum absorbance wavelength: 416nm). c) RB5 chromatogram at different specific applied charges (retention time: 13.9min). d) RB5 spectrum at different specific applied charges (maximum absorbance wavelength: 600nm). | 134 |
| 32. Decolouration evolution of the 4 selected dyes with the two kinds of electrode materials. a) RB5 decolouration. b) PY decolouration. c) PN decolouration. d) PC decolouration. | 136 |
| 33. Electrolytic cells. a) Laboratory pilot. b) Semi-industrial pilot..... | 150 |
| 34. Dyeing method. | 151 |
| 35. Absorbance spectrums of the three trichromies (MbT: blue, ViT: violet, PpT: pink)..... | 152 |

| | |
|---|-----|
| 36. Decolouration evolution of three trireactive dyes (ND, NR, NY) with a photoelectrochemical treatment at 10A..... | 154 |
| 37. Decolouration evolution of three industrial effluents (dyeing baths containing trichromies) when a photoelctrochemical treatment is applied at 10A with the laboratory pilot..... | 156 |
| 38. Acid carbonic dissociation..... | 158 |
| 39. Acid carbonic titration..... | 159 |
| 40. Decolouration evolution of the industrial effluent treated with the semi-industrial pilot..... | 161 |
| 41. Esquema del procedimiento de la invención..... | 173 |

Índex de taules

| | |
|--|-----|
| 1. Llistat de substàncies que poden crear atmosferes tòxiques i nocives..... | 23 |
| 2. Legislació catalana: llistat de paràmetres contaminants tractables per les EDAR amb un impacte poc significatiu sobre la qualitat del medi receptor, i els seus valor límit d'emissió. | 24 |
| 3. Classificació dels colorants en funció del seu principal ús o mètode d'aplicació. | 26 |
| 4. Instal·lacions de reutilització a escala industrial..... | 42 |
| 5. Aplicació industrial de la reutilització dels efluent..... | 42 |
| 6. Exemples de patents de procediment pel tractament d'efluents acolorits..... | 43 |
| 7. Descripció dels colorants reactius utilitzats..... | 64 |
| 8. Llistat dels productes químics utilitzats per la realització de la present Tesi Doctoral, el proveïdor, el grau de qualitat del producte i la descripció del seu ús. | 66 |
| 9. Compostos halogenats volàtils seleccionats per dur a terme l'anàlisi de CGMS: nom, número CAS, límit de detecció i temps de retenció..... | 77 |
| 10. Description of selected Reactive Dyes. | 79 |
| 11. Characterization of the electrochemical and photoelectrochemical treatments: kinetic rate, TOC removal and decolouration, applied to PN at 10A..... | 94 |
| 12. Optimized electrochemical and photoelectrochemical treatments applied to 9 reactive dyes: kinetic rate, TOC removal and chloroform concentration.... | 97 |
| 13. Colour differences: fabrics dyed with the treated and reused effluent vs. a reference dyeing..... | 97 |
| 14. Influence of TOC removal in the PN dyeing results. Colour differences of fabrics dyed with the treated and reused effluent vs the reference..... | 98 |
| 15. Description of selected reactive dyes..... | 108 |
| 16. Components of synthetic effluents and their concentrations..... | 109 |
| 17. RB5 effluents characterization. Mean of selected effluent (exhausted dyeing effluent, 1 st , 2 nd , 3 rd and 4 th washing)..... | 112 |
| 18. CT effluents characterization. Mean of selected effluent (exhausted dyeing effluent, 1 st , 2 nd , 3 rd and 4 th washing)..... | 112 |

| | |
|--|-----|
| 19. Effluents characterization: treatment of reactive dyes and the surfactant at two intensities (2A and 10A)..... | 114 |
| 20. Trichloromethane concentrations generated during the electrochemical treatment for the reactive dyes (RB5 and CT) and surfactant at both intensities studied (2A and 10A)..... | 116 |
| 21. Characterization of the treated effluents (RB5 and CT) by electrochemical and photoelectrochemical methods: decolouration, TOC removal, chloroform generated and kinetic rates..... | 117 |
| 22. Washing effluents treatment (dyes+surfactant) by electrochemical and photoelectrochemical method. Characterization of the treated effluents: decolouration, TOC removal, chloroform generated and kinetic rates..... | 118 |
| 23. Description of the selected reactive dyes..... | 128 |
| 24. Decolouration kinetic rate values..... | 133 |
| 25. Kinetic rates of the 4 studied dyes, with the two electrode materials..... | 136 |
| 26. Concentration of the trichloromethane generated during the treatment with the two electrode materials, for the 4 studied dyes..... | 139 |
| 27. Description of the selected reactive dyes..... | 149 |
| 28. Monochromies: dyeing parameters, decolouration kinetic rates and colour differences..... | 154 |
| 29. Industrial effluents characterization: exhausted dyeing bath and first washing effluent..... | 155 |
| 30. Trichromies decolouration kinetic rates and power consumption..... | 157 |
| 31. Colour differences, expressed in $DE_{CMC(2:1)}$, of the dyeings performed with the treated and reused effluents (method 1)..... | 158 |
| 32. Colour differences, expressed in $DE_{CMC(2:1)}$, of the dyeings performed with the treated and reused effluents (method 2)..... | 160 |
| 33. Colour differences, expressed in $DE_{CMC(2:1)}$, of the dyeing performed with the treated and reused effluents (method 2) with the semi-industrial and laboratory pilots. The new dyeing was performed with individual dyes and trichromies..... | 161 |
| 34. Colour differences, expressed in $DE_{CMC(2:1)}$, of the dyeing performed with the treated and reused effluents (method 1) with the laboratory pilot. The new dyeing was performed with an individual dye (ND) and a trichromie (DyT). | 162 |

Índex d'abreviatures

ACA = Agència Catalana de l'Aigua.

Abs = Absorbància

AOP = Processos d'Oxidació Avançada.

CGMS = Cromatografia de Gassos amb Espectrofotòmetre de Masses.

CI = Cromatografia Iònica.

Cond = Conductivitat.

CT = colorant reactiu Cibacron Turquoise.

DAD = Detector de Diode Array.

DBO = Demanda Biològica d'Oxigen.

DSA = Ànodes Dimensionalment Estables.

DQO = Demanda Química d'Oxigen.

DyT = Tricromia de la tintura

EC = Tractament Electroquímic.

EC+UV = Tractament fotoelectroquímic: radiació UV posterior al EC.

EDAR = Estació Depuradora d'Aigües Residuals.

EPA = Agència Protectora del Medi Ambient.

HPLC = Cromatografia Líquida d'Alta Resolució

HS = injecció Head Space.

MbT = Tricromia Midnight Blue.

NA = colorant reactiu Novacron Amarillo.

ND = colorant reactiu Novacron Deepnight.

NF = Nanofiltració.

NR = colorant reactiu Novacron Rubí.

NT = Nova Tricromia

OER = Reacció d'Evolució de l'Oxigen.

PB = colorant reactiu Procion Blue HEXL.

PC = colorant reactiu Procion Crimson HEXL.

PI = Patró Intern.

PMX2R = colorant reactiu Procion Orange MX2R.

PN = colorant reactiu Procion Navy HEXL.

PpT = Tricromia Purpura.

PY = colorant reactiu Procion Yellow HEXL.

RB5 = colorant reactiu Remazol Black 133B.

RBM = cel·la electroquímica Recirculation Batch Mode.

SBM = cel·la electroquímica Simple Batch Mode.

TOC = Carboni Total Orgànic.

UE = Unió Europea.

UF = Ultrafiltració.

UV = Ultraviolada.

UV-Vis = Ultraviolada- Visible.

UVEC = tractament fotoelectroquímic radiació UV simultani al EC.

ViT = Tricromia Violeta.

CAPÍTOL 1:
Qüestions inicials

1. Qüestions inicials

1.1. Problemàtica ambiental

La ciència és el *conjunt de coneixements obtinguts mitjançant l'observació i el raonament, estructurats sistemàticament i dels quals es dedueixen els principis i les lleis generals* [1.1]. El treball científic requereix de tecnologia (capacitats tècniques, mitjans d'investigació, eines...), per dur a la pràctica els coneixements obtinguts de manera científic-teòrica, validar els resultats, i més endavant, generalitzar-los a través de la innovació. Tot això provoca impactes socioeconòmics i ambientals. El problema sorgeix quan aquests canvis produïts per la tecnologia no van lligats a una avaluació de l'impacte ambiental que podrien causar. Durant les últimes dècades, s'han produït reflexions històriques, sociològiques i filosòfiques sobre la tecnologia, tenint en compte la seva interacció directa amb la ciència i la societat. D'una banda, la societat actual té tendència a estimular aquelles tecnologies que afavoreixen el creixement econòmic individual i de les nacions (conjuntament amb el desenvolupament humà). Però moltes vegades, sense tenir massa en compte la problemàtica ambiental (contaminació i degradació del medi, crisis de recursos naturals, energètics i d'aliments), per això, a les últimes dècades del segle XX sorgeix una forta inquietud pel medi ambient.

Tradicionalment, l'ésser humà s'ha situat per sobre la resta d'éssers vius de l'ecosistema terrestre. La idea de viure en un món infinit amb àrees naturals infinites i amb recursos naturals inesgotables prové de temps remots quan la humanitat era poc nombrosa. Aquesta idea s'ha anat heretant a través de les generacions i encara ara segueix existint. A mesura que han anat creixent les poblacions humanes, i consegüentment el desenvolupament tecnològic d'aquestes, també han anat augmentant els danys ambientals. Va ser a partir de la Revolució Industrial (segona meitat del segle XVIII) degut al descobriment, extracció i utilització dels combustibles fòssils y altres productes minerals, quan aquests danys al medi ambient van agafar una major rellevància.

Des d'aquest moment, el creixent deteriorament del planeta ha provocat que aquest canvi de manera definitiva les seves característiques naturals, qüestionant l'equilibri sostenible de la vida. El problema ambiental s'ha produït degut a la inadequada relació que ha tingut la humanitat amb la natura al llarg de la història.

El deteriorament causat per les interaccions humanes és el que ha fet emprendre majors accions destinades a protegir el medi ambient, sent cada cop major el nivell de conscienciació de la societat. El canvi oportú en la mentalitat ha propiciat, a escala internacional (no global) l'adopció de regulacions, decrets i lleis, així com l'aplicació de ciència, tècnica i tecnologia a favor d'un increment de la qualitat de vida, relacionat directament amb el medi ambient. Actualment, a molts països ja s'estan duent a terme estratègies per revertir el procés de degradació dels recursos naturals.

S'entén com a desenvolupament sostenible *el desenvolupament que garanteix les necessitats del present sense comprometre la capacitat de les futures generacions a enfrontar-se a les seves pròpies necessitats* [1.1]. Es tracta d'un desenvolupament que permet millorar les condicions de vida respectant l'explotació del medi ambient amb els següents objectius:

- Satisfereix les necessitats presents.
- Satisfereix les necessitats futures.

Al 1987 la Comissió Mundial sobre Medi Ambient i Desenvolupament (Comissió Brundtland) va publicar l'informe "Nuestro futuro común", introduint la necessitat de reformar el model de creixement econòmic, i encaminar-lo cap a un model més sostenible. Les característiques d'un desenvolupament sostenible són:

- Buscar la manera que l'activitat econòmica mantingui o millori el sistema.
- Assegurar que l'activitat econòmica millori la qualitat de vida de tots.
- Un ús eficient dels recursos.
- Promoure el reciclatge i la reutilització.
- Desenvolupar noves tecnologies netes.
- Restaurar els ecosistemes danyats.
- Promoure la autosuficiència regional.
- Reconèixer la importància de la natura i el benestar humà.

1.2. Contaminació i esgotament dels recursos naturals

L'explotació dels recursos naturals i la carència de respecte per la conservació de la biodiversitat, porten a l'actual procés de deteriorament ambiental, especialment preocupant durant les últimes dècades. Els problemes medi ambientals no es poden analitzar ni entendre sense tenir en compte una perspectiva global.

L'ecosistema terrestre està integrat per:

- L'atmosfera
- L'hidrosfera
- La litosfera
- La biosfera

L'alteració de qualsevol d'aquest factors produeix importants danys a l'equilibri planetari. La majoria dels problemes ambientals són deguts a la contaminació de l'entorn natural.

Aquesta contaminació pot estar originada per l'abocament de substàncies a l'aire, aigua, sòl... alterant les característiques naturals d'aquest medis i amenaçant la salut i la capacitat de supervivència dels éssers vius. La contaminació pot ser:

- D'origen natural: referent als efectes produïts per la pròpia naturalesa i que desapareixen de manera natural.
- D'origen antropològic: referent als efectes produïts per l'activitat de l'home, en els quals, generalment els mecanismes naturals no són suficients per la seva eliminació.

L'efecte d'aquests contaminants depèn de:

- La composició química del contaminant
- La concentració del contaminant al medi receptor
- La persistència del contaminant al medi

Els recursos naturals són *tots aquells béns naturals que poden satisfer directament o indirecta les necessitats humanes* [1.1], i poden trobar-se en diferents quantitats. Depenent d'aquest criteri es poden classificar en:

- Recursos no renovables: són limitats i no es regeneren amb el temps suficient en que la humanitat els consumeix, solsment a escales geològiques (milions d'anys). Exemples: combustibles fòssils, roques, minerals metàl·lics... Aquests recursos no renovables es consideren esgotats quan els costos generats per la seva extracció, transport i processament són superats als beneficis derivats de la seva comercialització.
- Recursos renovables: són aquells recursos que es poden regenerar mitjançant processos naturals. Exemples: boscos, aigua, aire... Si aquests recursos són consumits a un ritme superior al que necessiten per generar-se, es produeix un procés de degradació ambiental (ex: desforestació).

Els factors que intervenen en mantenir un ecosistema natural, suportant un continu ús dels recursos naturals i de la contaminació, són:

- Nombre d'habitants
- Densitat de la població
- Grau d'industrialització i nivell de vida

L'esgotament de recursos es va fer evident a la primera "Cumbre de la Tierra" celebrada a Rio de Janeiro (1992) per les nacions unides, on es va explicar que alguns dels recursos naturals ja superaven el 25% de les seves possibilitats de recuperació. Cinc anys més tard, a l'anomenat "Foro de Rio +5" es va posar de manifest l'acceleració del procés. Tal i com van comunicar els experts a aquell fòrum "si fuera posible extender a todos los seres humanos el nivel de consumo de los países desarrollados, sería necesario contar con tres planetas para poder atender a la demanda global".

1.3. Situació i problemàtica de l'aigua

L'aigua és un element clau per la subsistència de la vida, i sempre ha estat un recurs vital.

El 70% de la Terra està coberta per aigua, però solsment el 2.5% és aigua dolça. D'aquesta fracció d'aigua dolça, el 70% es troba congelada, i pràcticament la resta pertany als aqüífers subterranis, de manera que menys de l'1% de l'aigua dolça del món està disponible pel consum [1.2].

Les aigües superficials no han sigut suficients per cobrir les necessitats de l'agricultura, la indústria i els nuclis urbans, de manera que les aigües subterrànies s'han convertit (en moltes parts del món) en una font essencial d'aquest recurs. Al segle XXI s'utilitza 20 vegades més aigua corrent que al segle XIX.

Actualment, el consum d'aigua es destina fonamentalment al reg, a la indústria i al subministrament municipal. La mala gestió d'aquests posa en risc els rius, llacs... i amb això, la supervivència de les activitats relacionades amb l'ús de l'aigua. Per tant, la humanitat del segle XXI s'enfronta a una crisi de l'aigua com a conseqüència de la mala gestió dels recursos hídrics [1.3]. Els països en vies de desenvolupament tenen cada cop més problemes per poder disposar d'aigua, mentre que els països desenvolupats porten un creixent malbaratament del seu consum. Actualment la quarta part dels països del món tenen insuficiència d'aigua.

A part de la mala gestió de l'aigua, també cal destacar la contaminació d'aquesta, el que limita el seu ús i provoca un greu problema d'escassetat.

L'agua contaminada és aquella que *no es pot utilitzar per una determinada funció degut a la presència d'agents contaminants* [1.4]. Alguns dels contaminants que poden alterar de manera negativa les propietats naturals de l'aigua són:

- Sòlids en suspensió
- Compostos inorgànics
- Nutrients
- Compostos orgànics tòxics
- Contaminants biològics
- Temperatura elevada
- Altres abocaments residuals que facin augmentar la demanda d'oxigen

Durant la major part de la història de la humanitat, la contaminació aquàtica va ser principalment biològica, produïda pels residus humans i animals. La industrialització i els canvis tecnològics del segle XX, van introduir un nombre in comptable de substàncies químiques a les aigües del planeta (degut als abocaments industrials de líquids i sòlids), agreujant així els problemes de contaminació. Els científics van sintetitzar nous productes químics, alguns dels quals van resultar ser de màxima utilitat, però d'altres van demostrar ser grans agents nocius contaminants (ex: bifenils policlorats (PCB)). A partir de 1970, les

legislacions nord-americana i europea van aconseguir reduir notablement la contaminació de l'aigua i aire ocasionada per agents aïllats, però la contaminació no puntual provocada pels abocaments industrials era molt més difícil de controlar. A finals del segle XX, probablement Xina era el país més castigat per una enorme varietat de problemes de contaminació aquàtica. Tenint en compte tot això, un dels reptes més importants que té actualment la indústria moderna és fer compatible la producció industrial amb la depuració dels seus abocaments [1.5].

1.4. Normatives

Degut a totes les problemàtiques exposades anteriorment, els diferents Estats s'han vist obligats a introduir el factor ambiental dins de les seves polítiques, i així, establir unes normes específiques d'abocaments per tal de protegir el medi ambient. Existeixen quatre nivells diferenciats i jeràrquicament distribuïts. El primer nivell és el de la Unió Europea (UE), que dicta les directrius oficials que han de complir tots els Estats membre, el segon nivell és l'estatal, després hi ha el de les Comunitats Autònomes, on aquestes tenen competències plenes en el seu àmbit territorial, i finalment, al quart nivell hi ha els organismes locals i els municipis.

Aquestes lleis referents a mantenir una certa qualitat a les aigües tenen en compte els següents aspectes [1.6]:

- Conservació de recursos naturals:
 - Aigües superficials
 - Aigües subterrànies
 - Cursos d'aigües navegables
 - Cursos d'aigües no navegables
- Garantir la salut pública:
 - Protecció sanitària de l'aigua i els aliments
 - Protecció contra la contaminació
- Garantir la fauna i la flora:
 - Protecció de la qualitat de l'aigua
 - Protecció contra la contaminació
- Ubicació adequada de les indústries i les seves activitats

1.4.1 Legislació europea

La Unió Europea (UE) és la unió econòmica i política de vint-i-set estats independents. Es va establir en el Tractat de Maastricht al novembre de 1993 [1.7]. Des de la seva existència, s'han desenvolupat 5 programes d'acció i desenvolupament de legislació ambiental. A més, cada país integrant de la UE estableix unes limitacions d'abocaments de residus. L'últim programa tenia com a objectius principals la protecció del medi hídric, la prevenció de la

contaminació, la rehabilitació de les aigües continentals i l'equilibri de la demanda d'aigua mitjançant un ús i una gestió racional del recurs.

1.4.2 *Legislació espanyola*

La legislació espanyola sobre aigües residuals té el seu origen a principis del segle XX (Real Orden del 12 de mayo de 1922). Al 1985 es va fer un gran avanç amb la llei del 2 d'agost 29/1985 on es qualifica l'aigua com un recurs escàs i unitari a l'estat espanyol. Es declara la necessitat de preservar la qualitat de l'aigua seguint una planificació hidrològica, i es reconeix aquest recurs natural com un bé estatal.

La legislació espanyola està definida per diferents textos legals aplicables en funció del destí de l'abocament. Així doncs, existeix una normativa concreta per aquells abocaments directes o indirectes a lles públiques (rius, llacs, basses...) i subsòl, una altra normativa específica pels abocaments al mar, i finalment la normativa referent a la regulació d'abocaments a sistemes de tractament d'aigües residuals.

D'acord amb la legislació vigent, els abocaments d'aigües residuals requereixen una autorització administrativa que s'ha de sol·licitar a l'organisme competent. En el cas de Catalunya, l'entitat gestora és l'Agència Catalana de l'Aigua (ACA). Encara que cada comunitat autònoma restringeixi els seus límits d'abocament, existeixen uns paràmetres (pH, DQO, DBO, conductivitat, sòlids en suspensió, temperatura, Color, ...), certes substàncies prohibides, i grups de substàncies prohibides (en funció de la seva procedència, propietats químiques o dels efectes que poden provocar) comuns.

A continuació, es mostren els diferents grups ordenats en funció de la seva freqüència d'aparició a les normatives autonòmiques:

- Matèries sòlides o viscoses, que en quantitats o mides (per sí sols o per integració amb d'altres) puguin produir obstruccions o sediments que impedeixin el correcte funcionament dels sistema, o que puguin dificultar les feines de manteniment dels mateixos.
- Residus corrosius sòlids, líquids, gasosos o vapor, que provoquin corrosions al sistema de sanejament, i així puguin reduir considerablement la vida útil d'aquest o produir averies.
- Materials que puguin produir:
 - La formació de mescles inflamables o explosives amb l'aire.
 - La creació d'atmosfera tòxiques o perilloses que impedeixin o dificultin el treball del personal encarregat del manteniment del sistema públic de sanejament (taula 1).

Taula 1. Llistat de substàncies que poden crear atmosferes tòxiques i nocives.

| COMUNITAT AUTÒNOMA | | | | | |
|------------------------|-------|-----------|----------|--------|--------|
| Compost | Aragó | Catalunya | La Rioja | Madrid | Murcia |
| NH ₃ (ppm) | 100 | - | 100 | - | - |
| CO (ppm) | 100 | 25 | 100 | 100 | 100 |
| Br ₂ (ppm) | 100 | - | - | - | - |
| Cl ₂ (ppm) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| HCN (ppm) | 10 | 5 | 10 | 10 | 10 |
| H ₂ S (ppm) | 20 | 10 | 20 | 20 | 20 |
| SO ₂ (ppm) | 10 | 5 | 5 | - | - |
| CO ₂ (g/L) | 5 | 15 | - | - | - |

- Dissolvents orgànics i clorats, pintures, colorants, barniços, laques, tints i detergents no biodegradables en qualsevol proporció i quantitat.
- Gasolines, naftalens, petroli, gasoil, fuel, olis volàtils, toluè, xilè, o qualsevol altre tipus de sòlid, líquid o gas, que sigui inflamable o explosiu.
- Gasos o vapors combustibles inflamables, explosius o tòxics procedents de motors de combustió.
- Residus, productes radioactius o isòtops de vida curta (o amb concentració suficient), que puguin provocar danys a persones i instal·lacions.
- Residus que per les seves característiques tòxiques o perilloses necessitin un tractament específic o un control periòdic dels seus efectes nocius.
- Fàrmacs procedents d'indústries farmacèutiques o centres sanitaris que no hagin tingut tractament previ d'eliminació d'organismes patògens.
- Olis i greixos.
- Abocaments que dificultin o modifiquin el bon funcionament dels processos i operacions de les depuradores.
- Sòlids procedents de trituradores de residus, tant domèstics com industrials.

Segons els valors representats a la taula 1, Catalunya, tot i no ser la comunitat autònoma amb més substàncies restringides, sí que és la que té els seus límits d'abocament més estrictes (excepte pel CO₂).

1.4.3 Legislació catalana

Segons el Decret 130/2003 DOGC del 29 de maig; número 3894, a Catalunya s'estableixen dos llistes, una de substàncies prohibides, referent a les que no poden ser abocades sota cap concepte; i l'altra on s'inclouen les substàncies que poden ser abocades, prèvia autorització, i respectant els límits d'emissió (expressats amb un valor màxim instantani).

També queda prohibit utilitzar el factor de dilució per poder aconseguir els nivells d'emissió permesos, quedant exceptes aquells casos d'extrema emergència o perill imminent, i en qualsevol cas, amb comunicació prèvia a l'entitat gestora (ACA).

Conjuntament amb la Directiva 91/271/CEE, la Directiva 76/464 i el Real Decret 995/2000, a la taula 2 es representen els límits d'abocament dels paràmetres que són tractables per les Estacions Depuradores d'Aigües Residuals (EDAR) i amb un impacte poc significatiu sobre la qualitat dels objectes del medi receptor. La llista dels paràmetres contaminants difícilment tractables per les EDAR, i la llista referent a les substàncies prohibides es pot consultar a l'annex 1.

Taula 2. Legislació catalana: llista dels paràmetres contaminants tractables per les EDAR amb un impacte poc significatiu sobre la qualitat del medi receptor, i els seus valor límit d'emissió.

| Paràmetre | Valor límit |
|--|---|
| Temperatura | 40°C |
| pH (interval) | 6-10 |
| Matèria en suspensió (MES) | 750ppm |
| DBO ₅ | 750ppm |
| DQO | 1500ppm |
| Olis i greixos | 250ppm |
| Clorurs (Cl) | 2500ppm |
| Conductivitat | 6000µS/cm |
| Diòxid de sofre (SO ₂) | 15ppm |
| Sulfats (SO ₄ ²⁻) | 1.000ppm |
| Sulfurs totals (S ²⁻) | 1ppm |
| Sulfurs dissolts (S ²⁻) | 0.3ppm |
| Fòsfor total (P) | 50ppm |
| Nitrats (NO ₃ ⁻) | 100ppm |
| Amoni (NH ₄ ⁺) | 60ppm |
| Nitrogen orgànic i amoniacal (N) | 90ppm |
| Color* | Inapreciable amb una dissolució de 1/30 |
| Cloroform* | 1ppm |

*s'han inclòs aquests dos paràmetres contaminants perquè es consideren d'important rellevància a la present Tesi Doctoral. Aquests corresponen a la taula dels paràmetres difícilment tractables per les EDAR, amb un impacte significatiu a la qualitat del medi receptor, i dels usos potencials de les aigües depurades.

Finalment, els organismes locals i municipals poden limitar encara més aquests límits, tenint en compte les situacions particulars de les conques a les quals aboquen.

1.5. Problemàtica ambiental dels efluents tèxtils

La indústria tèxtil és una de les indústries manufactureres més importants arreu del món. La moda i l'actual funcionalització dels teixits tècnics i els denominats intel·ligents, fan que aquest sector industrial continuï sent un dels més potencials.

Segons dades del 2004, Espanya ocupa la cinquena posició a nivell europeu de producció tèxtil (el primer lloc és per Itàlia, seguit per Alemanya, Regne Unit i França). La producció del seu conjunt és d'un 80% del total produït per la UE [1.8].

Segons les últimes dades trobades corresponents a l'any 2008, la indústria tèxtil és el tercer consumidor industrial d'aigua a Espanya (aproximadament el 15%) [1.9]. El primer lloc està ocupat per la indústria química seguidament de la indústria paperera. La indústria tèxtil consumeix una mitjana de 125L/Kg de producte acabat [1.10]. El conjunt dels sectors tèxtil, cuir i calçat consumeixen aproximadament 135milions m³/any.

El procés de fabricació tèxtil (figura 1) consumeix grans quantitats d'aigua en els seus processos productius. Aproximadament un 73% de l'aigua és consumida a les operacions d'ennobliment (preparació de la fibra, tintura i acabat).

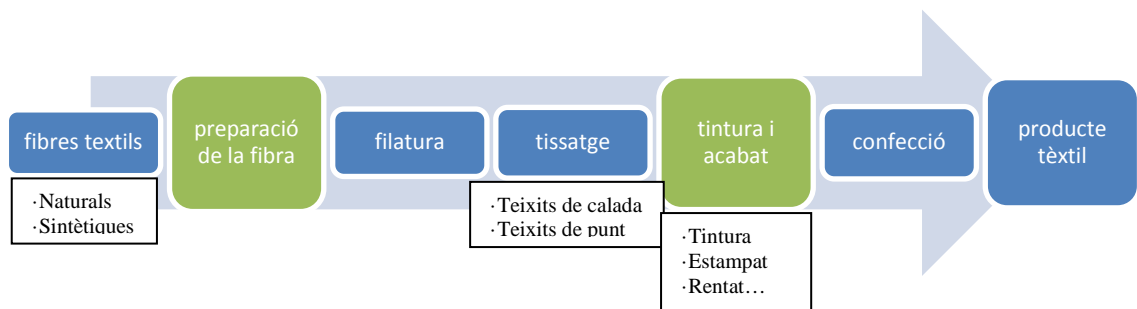


Figura 1. Procés tèxtil: En requadre verd, les etapes que consumeixen la major part de l'aigua.

Tenint en compte aquestes dues etapes, cal destacar que les característiques dels efluents procedents de la preparació de la fibra varien molt en funció del tipus de fibra utilitzada. A excepció de la llana, aquests efluents es caracteritzen per un baix contingut de matèries col·loïdals i en suspensió. Generalment són acolorits i no contenen productes tòxics ni microorganismes patògens, a més de ser deficitaris de nutrients [1.11]. En canvi, les aigües residuals procedents de la tintura i acabat es caracteritzen principalment per la seva elevada coloració i salinitat.

1.6. Colorants

Els colorants són compostos orgànics que absorbeixen radiació electromagnètica entre 400-900nm (rang de l'espectre electromagnètic que pertany a la zona del visible), i interaccionen amb diferents substrats (fibres tèxtils, paper, pell...) impartint color [1.12, 1.13].

Els colorants es poden classificar segons el seu mètode d'aplicació o tenint en compte la seva estructura química. Des d'un punt de vista de tintura tèxtil, la primera classificació (taula 3) seria la més adequada, ja que cada colorant té unes propietats específiques per interactuar amb una fibra tèxtil concreta [1.14].

Taula 3. Classificació dels colorants en funció del seu principal ús o mètode d'aplicació.

| Tipus colorant | Substrat principal | Estructura química |
|-----------------------------------|-----------------------|--------------------|
| Colorants reactius | Cotó | Azo |
| | | Azo metal·litzats |
| | | Ftalocianines |
| | | Antraquinones |
| Colorants dispersos | Polièster | No-iònics |
| | Fotografia | |
| | Electrònica | |
| Colorants directes | Cotó | Aniònics |
| | Cel·lulosa regenerada | Poliazos |
| Colorants tina | Cel·lulosa | Antraquinona |
| | | Índigo |
| Colorants sulfurosos | Cotó | Sulfurosos |
| Colorants bàsics (o catiònics) | Paper | Trifenilmetà |
| | Poliacrilonitril | |
| | Polièster | |
| Colorants àcids | Nylon | Àcids |
| | Llana | |
| | Seda | |
| | Pell | |
| | Paper | |
| | Tintes d'injecció | |

Segons dades del 2007, es calcula que la producció mundial de colorants està entre 8-10·10⁵T/annuals [1.15, 1.16].

Els colorants reactius representen aproximadament un 20-30% del mercat total [1.17]. Aquest tipus de colorants són els únics que contenen un (o varis) grups reactius a la seva estructura (capaços de formar un enllaç covalent amb la fibra) que proporcionen elevades solideses a les tintures [1.18]. Com la resta de colorants, també tenen un grup cromòfor (responsable del color). La intensitat de color que dóna el grup cromòfor pot millorar amb la presència de grups auxocroms, que a la vegada, són els que afavoreixen la solubilitat del colorant a l'aigua (ex: grups hidroxil (-OH), amino (-NH₂), o sulfonats (-SO₃Na)) [1.19].

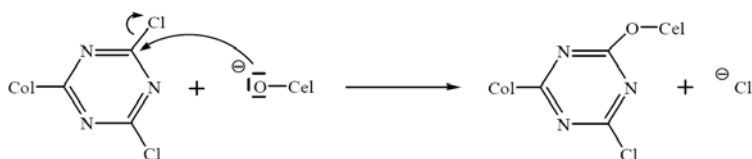
El grup cromòfor més utilitzat és l'azo [1.20], que forma part de més de la meitat de producció mundial de colorants [1.21]. Més concretament, segons altres autors [1.22-1.24] els colorants azo constitueixen aprox. 65%, i s'utilitzen principalment per aconseguir colors grocs, taronges i vermells. Seguidament, es troba el grup antraquinona [1.25], que majoritàriament s'utilitza per obtenir colors violetes, blaus i verds. El grup ftalocianina dóna lloc a colors turquesa.

En la tintura amb colorants reactius, la reacció del colorant amb la fibra té lloc en medi bàsic [1.26]. Es produeix una reacció entre l'àtom substituent del grup reactiu del colorant i el grup hidroxil de la fibra de cel·lulosa (cotó). A més, cal tenir en compte, que també existeix una reacció competitiva d'hidròlisi del colorant (quan aquest reacciona amb els hidroxils de l'aigua, perdent així, la seva capacitat de reaccionar amb la fibra).

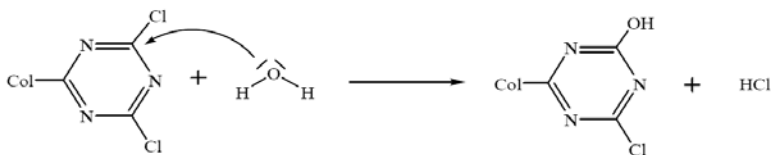
Tenint en compte els colorants estudiats a la present Tesi Doctoral, les reaccions de fixació del colorant amb la fibra i d'hidròlisi s'indiquen pel grups reactius 1,3,5-clorotriazina (reaccions 1 i 2) i vinilsulfona (reaccions 3-5).

En el cas del grup 1,3,5-clorotriazina (estructura N-heterocíclica amb el clor com a substituent), es produeix una reacció de substitució nucleòfila, on l'àtom del clor de la molècula de colorant és desplaçat per un hidroxil de la cel·lulosa (reacció 1, fixació del colorant) [1.27], o per l'hidroxil de l'aigua (reacció 2, hidròlisi del colorant):

(1) Fixació del colorant

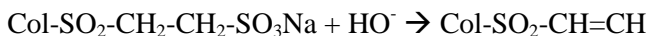


(2) Hidròlisi del colorant

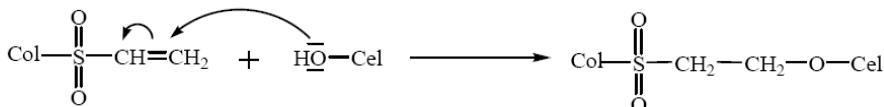


El grup reactiu vinilsulfona reacciona amb la cel·lulosa i amb l'aigua mitjançant la reacció de Michael (eliminació i addició nucleòfila) [1.28] tal i com s'expressa en les reaccions 3 i 4 per la fixació del colorant, i la reacció 5 per l'hidròlisi del colorant.

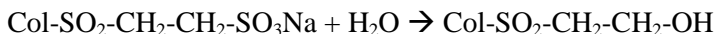
(3) Fixació del colorant, reacció d'eliminació



(4) Fixació del colorant, reacció d'addició nucleòfila



(5) Hidròlisi del colorant, reacció global



El rendiment d'una tintura amb colorants reactius està relacionat amb el nombre de grups reactius del propi colorant. L'esgotament d'aquest varia entre 60-90% depenent si són mono, bi o tri-reactius (essent els colorants tri-reactius els que produeixen menors hidròlisis, i per tant, banys residuals amb menys color).

Encara que la majoria de colorants tèxtils no són tòxics ni nocius per ells mateixos, la seva presència al medi aquàtic provoca varis efectes adversos:

- El primer problema està relacionat amb el fenomen d'absorció i reflexió de la llum solar, impedit que aquesta arribi a les parts inferiors i provoqui el fenomen d'eutrofització (posant en perill la subsistència tant de les espècies animals com de les vegetals de la zona). Aquesta situació depèn en gran part de la tonalitat del colorant abocat, essent els colorants d'absorbàncies més altes a la zona de l'espectre visible (blaus i negres) els que agreugen el problema.
- A més, encara que la concentració de colorants sigui baixa, provoca un gran impacte visual desagradable.

Per aquest motiu, les administracions responsables del control d'abocaments, imposen limitacions referents a les descàrrega dels efluent industrial, fent necessària la destrucció total o parcial dels colorants.

1.7. Bibliografia

- [1.1] World Commission of Environment and Development. Our Common Future. Oxford University Press, Oxford (1987).
- [1.2] Manahan SE. Environmental Science and technology (1997) Ed Lewis ISBN: 1-56670-213-5.
- [1.3] 1r informe de les Nacions Unides sobre el desenvolupament dels recursos hídrics al món. Water for People, Water for Life. <http://www.unesco.org/water> (2003).
- [1.4] Orozco C, Perez A, Gonzalez MN, Rodriguez FJ, Alfayate JM. Contaminación ambiental. Una visión desde la química. Thompson, Madrid (2002).
- [1.5] Metcalf i Eddy, Wastewater engineering. Treatment, Disposal and Reuse, McGraw-Hill, New York (2003).
- [1.6] Hernandez A. Depuración y desinfección de aguas residuales (2001), Ed Thomson Learning Parafino, 5a edició, ISBN: 84-380-0190-4.
- [1.7] Paul C, de Burca GP, Craig P. Treaty of Maastricht on European Union, Activities of the European Union (2006) Ed Oxford University Press, 4a edició, ISBN: 978-0-19-927389-8.
- [1.8] Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference Document on Best Available Techniques for the Textile Industry. European Commission (2004).
- [1.9] Font: INE (Instituto Nacional de Estadística): <http://www.magrama.es>
- [1.10] Font: Sistema Español de Información sobre el Agua: <http://www.hispagua.cedex.es>
- [1.11] Crespi M. Revista de Química Textil 117 (1994) 36-44.
- [1.12] Rajeshwar K, Osugi ME, Chanmanee W, Chenthamarakshan CR, Zaroni MVB. J Photochem Photobiol C: Photochem Reviwes 9 (2008)171-192.
- [1.13] Zollinger H. Color Chemistry. Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, Wiley-VCH, 3rd revised edition (2003).
- [1.14] Guía de Mejoras Técnicas Disponibles en España en el Sector de la Química Orgánica Fina, Ministerio de Medio Ambiente (2006).
- [1.15] dos Santos AB, Cervantes FJ, van Lier JB. Bioresource Tech 98 (2007) 2369-2385.
- [1.16] Zhou M, He J. J Haz Mat 153 (2007) 357-363.
- [1.17] Carneiro PA, Osugi ME, Fugivara CS, Boralle N, Furlan M, Zaroni MVB. Chemosphere 59 (2005) 431-439.
- [1.18] Zollinger H. Color Chemistry. Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, Weinheim: VCH, Weinheim (1987).

- [1.19] Christie RM. *Colour Chemistry*, The Royal Society Chemistry (RSC), Cambridge (2001).
- [1.20] Singh V, Toor A.P, Verma A, Jotshi CK, Bajpai PK. *Dyes & Pigments* 68 (2006) 53-60.
- [1.21] Oliveira GAR, Ferraz ERA, Chequer FMD, Grando MD, Angeli JPF, Tsuboy MS, Marcarini JC, Mantovani MS, Osugi ME, Lizier TM, Zanoni MVB, Oliveira DP. *Mutat. Res.:Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.* (2010) doi:10.1016/j.mrgentox.2010.09.001
- [1.22] Carneiro PA, Umbuzeiro GA, Oliveira DP, Zanoni MVB. *J Hazard Mater.* 174 (2010) 694-699.
- [1.23] Zollinger H. *Color Chemistry – Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*. V.C.H Publishers, New York, (1991).
- [1.24] Guaratini CCI, Zanoni MVB. *Quim Nova* 23 (2000) 71-78.
- [1.25] Lee YH, Pavlostathis SG. *Water Res.* 38 (2004) 1838-1852.
- [1.26] Alenka MM, Kurbus T, Voncina DB. *Dyes & Pigments* 58 (2003) 245-252.
- [1.27] Zanoni MVB, Fogg AG, Berek J, Zima J. *Analytica Chimica Acta* 349 (1997) 101-109.
- [1.28] Allègre C, Moulin P, Maisseu M, Charbit F. *J Membrane Sci* 269 (2006) 15.

CAPÍTOL 2: Estat de l'art

2. Estat de l'art

Tal i com s'ha explicat a l'apartat 1.6 de la present Tesi Doctoral, els colorants reactius que resten hidrolitzats al bany de tintura no es poden reutilitzar en una nova tintura perquè estan en forma hidrolitzada i per tant, provoquen, efluents acolorits. A més, per dur a terme el procés de tintura amb aquest tipus de colorants, es necessita una gran concentració d'electròlit. Com a conseqüència, la tintura amb colorants reactius genera efluents amb elevada salinitat i color. Per aquest motiu, i tenint en compte que les administracions responsables del control d'abocaments imposen limitacions de color referents a les descàrregues dels efluents industrials, es fa necessària la destrucció total o parcial dels colorants hidrolitzats.

2.1. Tractaments per l'eliminació del color als efluents

Durant els darrers anys, s'estan estudiant varis mètodes per l'eliminació dels colorants de les aigües residuals. El principal objectiu és aconseguir degradar els colorants produint substàncies intermèdies que siguin menys agressives pel medi ambient, intentant aconseguir un tractament que no generi ningun altre residu contaminant, i que a més, resulti el més econòmic possible [2.1].

Els principals mètodes per l'eliminació del color de les aigües residuals es mostren resumits a la figura 2 (esquema basat en Martínez-Huitle [2.2] i Brillas [2.3]).

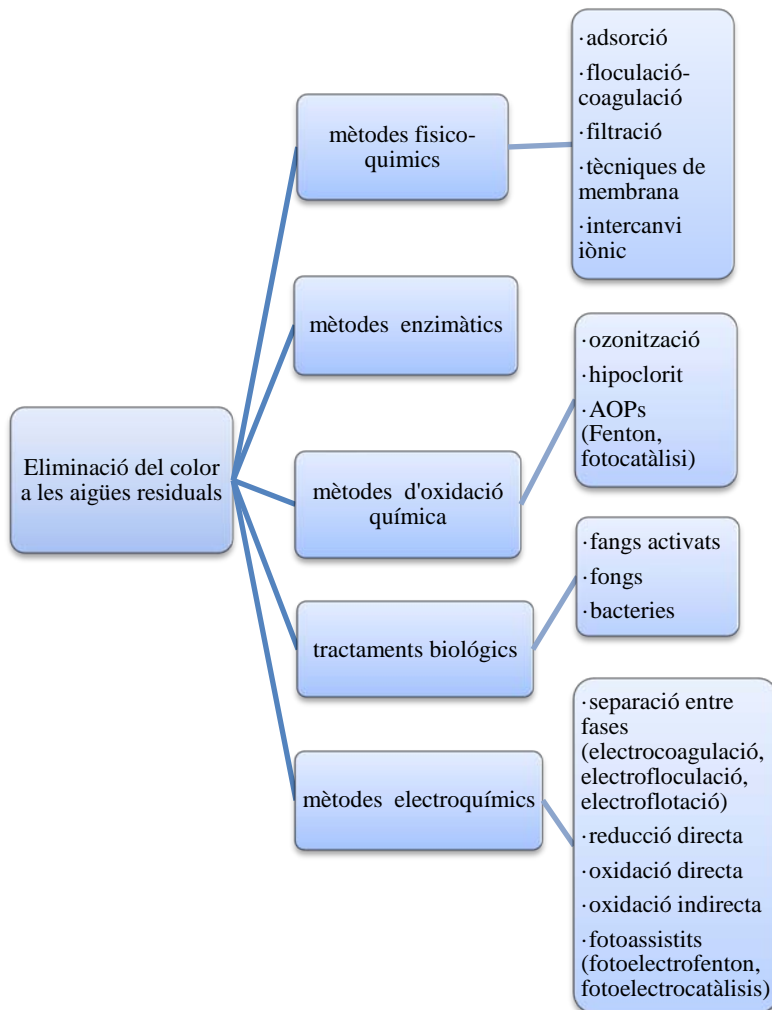


Figura 2. Mètodes per l'eliminació de color a les aigües residuals

Els mètodes fisicoquímics, es basen en la separació del colorant de l'aigua residual. Tot i aconseguir una bona decoloració, produeixen un residu (sòlid o líquid, on el colorant queda concentrat), que posteriorment haurà de ser tractat encarint el cost del procés [2.4-2.8]. Els mètodes de coagulació i floculació produeixen fangs [2.9]; els materials adsorbents (carbó actiu [2.10-2.12], sílica gel o alumina) i les resines d'intercanvi iònic han de ser regenerats després de varis tractaments [2.7]; i la filtració i l'ús de membranes (generalment nanomembranes [2.13, 2.14]) necessiten tractaments de neteja de la membrana.

Els mètodes d'oxidació química, generalment degraden els contaminants sense generar residus, però necessiten l'addició de reactius i impliquen algunes dificultats tècniques [2.15, 2.16], augmentant els costos del tractament. La ozonització [2.17-2.27] resulta un mètode

encara més car i es basa en generar ozó in-situ (ja que té una vida mitja de 20min) que és capaç d'oxidar selectivament insaturacions i estructures aromàtiques [2.28]. L'oxidació química amb hipoclorit és bastant adequada als grups amino units a estructures naftalèniques [2.29] i afavoreix la ruptura del grup azo. Els processos d'oxidació avançada (AOP) com els processos Fenton [2.30, 2.31] i els fotocatalítics (peròxid d'hidrogen [2.32-2.34], ozó [2.35, 2.36] o diòxid de titani (també anomenat fotocàlisi heterogènia) [2.37-2.40] combinats amb radiació ultraviolada (UV)) presenten l'inconvenient de generar intermedis com halurs, metalls i altres compostos orgànics [2.41, 2.42].

Els tractaments biològics són mètodes molt simples i eficaços per compostos biodegradables, però donen resultats poc efectius pel compostos poc biodegradables. Aquest és del cas dels colorants reactius, que tenen estructures moleculars grans i amb anells aromàtics, i per tant tenen una bona estabilitat química i resistència en front als atacs microbiològics [2.8, 2.43].

Els mètodes enzimàtics encara estan en fase d'investigació [2.6]. La temperatura i la pressió han d'estar molt controlats per tal d'evitar la desnaturalització dels enzims, i degut a la seva alta selectivitat, aquests tractaments només són efectius quan la concentració del colorant és molt elevada en comparació amb la resta de contaminants presents a l'efluent [2.44].

Per tot això, els mètodes electroquímics actualment són el tema de varies investigacions, tant a nivell de laboratori com industrial. El seu principal avantatge és que són mètodes senzills i segurs, permeten treballar a condicions moderades per una gran quantitat de contaminants [2.45-2.48]. A més, l'electró és un reactiu net, són versàtils i tenen una alta eficiència energètica [2.45, 2.49].

2.2. Descripció dels diferents mètodes electroquímics

L'aplicació de tractaments electroquímics per eliminar contaminants de l'aigua té els seus orígens al segle XIX amb la descomposició electroquímica del cianur [2.50]. A data d'avui, aquesta tècnica és àmpliament coneguda i utilitzada pel tractament de diferents tipus d'efluents. Majoritàriament, els tractaments electroquímics per degradar i decolorar efluents que contenen colorants es duu a terme mitjançant les tècniques d'oxidació i oxidoreducció (directa i indirecta), quedant en minoria els mètodes de separació entre fases, els foto-assistits i els de reducció electroquímica.

A continuació es descriuen breument els diferents tipus de mètodes electroquímics:

2.2.1 Separació entre fases (electrocoagulació, electrofloculació i electroflotació)

És un mètode indirecte, on a partir del material electròdic (Fe o Al) es generen agents coagulants ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ o Al^{3+}) que a pH bàsic formen $\text{Fe}(\text{OH})_3$ o $\text{Al}(\text{OH})_3$. Aquests

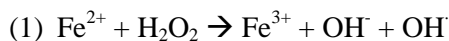
compostos poden reaccionar mitjançant complexació superficial o atracció electrostàtica amb els colorants presents a l'efluent [2.51, 2.52]. D'aquesta manera, els contaminants formen uns agregats (en fase sòlida), que en ocasions, podran ser separats mitjançant la electro-flotació (quan són arrastrats cap a la superfície mitjançant l'hidrogen H_2 (gas) format al càtode).

L'inconvenient d'aquesta tècnica, comparant amb la resta de mètodes electroquímics, és que no degrada els colorants, sinó que els separa de la resta de l'aigua. Es generen productes secundaris (els agregats), i això implica un tractament addicional d'aquest residus per poder eliminar el colorant concentrat.

2.2.2 Mètodes electroquímics foto-assistits

Aquests mètodes es basen en exposar l'efluent a una font de radiació UV durant el tractament electroquímic per tal d'ajudar a generar els compostos altament oxidants que permetran degradar els contaminants. En aquests casos, la intensitat i la longitud d'ona incident juguen un paper important a les velocitats de degradació dels contaminants.

Els mètodes electroquímics foto-assistits més utilitzats són els basats en els AOPs foto-Fenton i foto-catàlisi heterogenia. En primer lloc, els processos foto-electroFenton [2.53] consisteixen en generar electroquímicament el reactiu Fenton (Fe^{2+} i H_2O_2) a partir de la reducció d'una sal fèrrica i l'oxigen dissolt a l'aigua. Després el reactiu Fenton és qui genera els compostos oxidants (radicals hidroxil) que reaccionen amb els contaminants per tal de degradar-los, tal i com es mostra a l'equació 1.



En segon lloc, la foto-electrocatalisi heterogènia consisteix en utilitzar el catalitzador TiO_2 com a ànode. En aquest cas, el peròxid d'hidrogen també és generat electroquímicament. La producció de radicals altament oxidants (OH^\cdot) també és in-situ [2.54]. Aquest mètode, comparat amb el foto-electroFenton, és més barat, menys tòxic, i utilitza elèctrodes més estables evitant la foto-corrosió [2.55].

2.2.3 Reducció electroquímica

La reducció electroquímica és un mètode poc utilitzat ja que la degradació de les substàncies contaminants és inferior si es compara amb els mètodes d'oxidació o oxidoreducció (tant directa com indirecta) [2.56]. No obstant, un dels majors inconvenients és la generació d'amines aromàtiques, que tenen un gran caràcter cancerigen.

Bechtold i col·laboradors [2.57-2.65] formen part d'un dels grup pioners en aplicar la reducció electroquímica, consideren que el mètode és apropiat pel tractament d'efluents acolorits que provenen dels processos de tintura amb els colorants reactius azo. La reducció d'aquests colorants dona lloc a la formació d'hidrazina (quan la reducció és parcial) o a la formació d'amino-compostos (quan la reducció és total), tal i com es mostra a la figura 3.

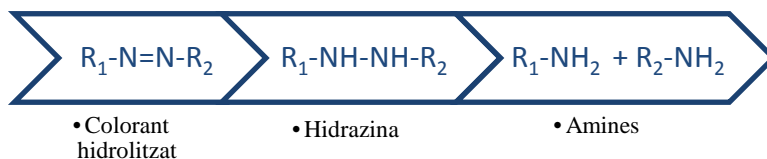


Figura 3. Mecanisme de reducció dels colorants reactius azo

A més a més, Vanerkova i col·laboradors [2.66] proposen el mateix mecanisme de reducció pels colorants azo, amb els elèctrodes de Pt/Ti i amb medi de clorurs.

2.2.4 Oxidació electroquímica

El procés d'oxidació electroquímica està basat en l'oxidació dels contaminants ja sigui per oxidació anòdica directa (figura 4.a), que generalment produeix poca degradació; o per oxidació anòdica indirecta (figura 4.b), quan les espècies generades electroquímicament, com els radicals hidroxil (OH^\bullet) o òxids de metall (MO) [2.2], són les que reaccionen amb els contaminants orgànics produint la seva degradació parcial o total (el seu mecanisme de degradació encara no ha estat publicat). Varis estudis demostren que es pot arribar eficientment a la total mineralització dels colorants amb diferent tipus d'ànodes com els de SnO_2 [2.67, 2.68], PbO_2 [2.69-2.71], i BDD [2.72-2.77].

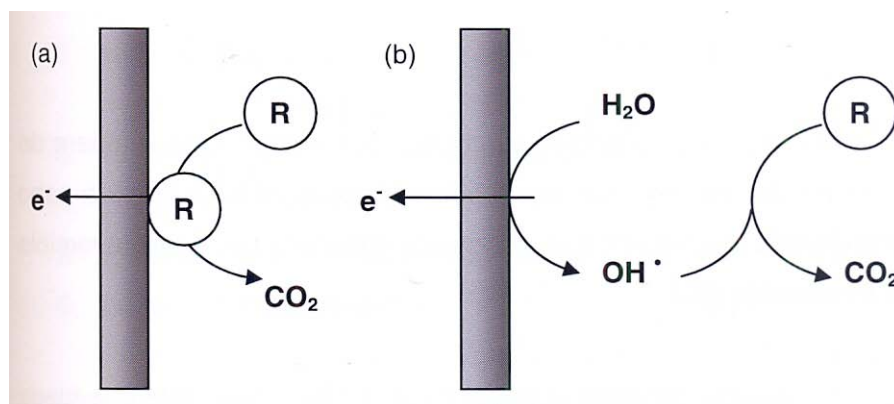


Figura 4. Representació dels processos que tenen lloc a l'ànode durant el tractament electroquímico de compostos orgànics (R): (a) per oxidació directa. (b) per oxidació indirecta via radicals hidroxil. Font: del Rio, tesis doctoral [2.56]

En el primer cas, el compost orgànic s'adsorbeix directament a la superfície anòdica on és oxidat sense que actuï cap altra substància que no sigui l'electró. Per tant, existeix una relació directa entre l'activitat electrocatalítica de l'ànode i l'eficiència del procés. Alguns autors han comparat l'eficiència de metalls nobles com el Platí i el Pal·ladi [2.78, 2.79], observant-se millors resultats d'activitat catalítica en el cas del Platí.

En el cas de l'oxidació electroquímica indirecta es necessita la presència d'una espècie electroactiva medidora (que pot ser generada de manera reversible [2.80] o irreversible [2.81]) per dur a terme la transferència electrònica.

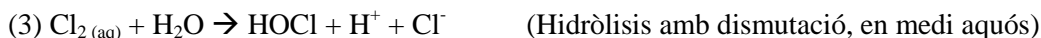
Els factors que tenen una relació directa amb el desenvolupament del tractament electroquímic són els següents [2.82]:

- El potencial de l'elèctrode i la densitat de corrent aplicada.
- Una correcta homogeneïtzació.
- El transport de matèria.
- El disseny de la cel·la electroquímica.
- El tipus d'electròlit.
- El material electròdic.

Entre tots aquests factors, els que tenen major influència són: el tipus d'electròlit i el material electròdic. En la present Tesi Doctoral s'estudiaran tots aquests punts mitjançant dos dissenys de cel·la, dos electròlits, i dos tipus de materials electròdics utilitzats com a ànodes.

2.2.4.1 *Influència del tipus d'electròlit*

S'han dut a terme diferents estudis sobre degradació electroquímica utilitzant diversos electròlits com H₂SO₄ [2.24, 2.83, 2.84], KNO₃ [2.85], NaF [2.84], NaSO₄ [2.83, 2.86-2.93] i NaCl (o KCl) [2.86, 2.88, 2.89, 2.92, 2.94-2.101]. De tots aquests, el clorur (Cl⁻) té una elevada influència incrementant l'eficiència en el procés electroquímic, ja que aquest és oxidat formant espècies altament oxidants (com l'hipoclorit o l'àcid hipocloròs, depenent del pH), tal i com es representa en les reaccions 2-4. Aquestes espècies generades són les que posteriorment reaccionaran amb els contaminants orgànics per tal de degradar-los (actuant com substàncies electroactives medidores de la transferència electrònica).



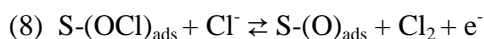
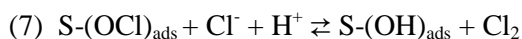
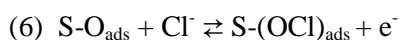
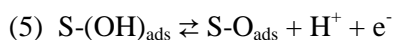
2.2.4.2 *Influència del tipus de material electròdic*

La naturalesa de la superfície electròdica juga un paper important en el mecanisme per generar radicals hidroxil, i altres. Per això, l'estudi de varis materials electròdics en les reaccions electroquímiques és de gran interès.

Tenint en compte la bibliografia consultada, el Platí (Pt) en un medi absent de clorurs, es comporta com un ànode actiu degut a la seva elevada activitat electrocatalítica cap a la Reacció d'Evolució de l'Oxigen (OER) [2.102, 2.103]. En el model proposat per Comninellis i col. [2.67, 2.104-2.107], la baixa concentració de radicals OH⁻ adsorbits a la superfície de l'elèctrode (Pt) implica un baix poder d'oxidació dels colorants i dels seus compostos intermedis, degradant-los parcialment. Per contra, la naturalesa dels elèctrodes no-actius (MO_x) com els SnO₂, són més propensos a presentar concentracions de radicals

OH⁻ més elevades a les seves superfícies electròdiques. En aquests casos, l'elèctrode compleix la condició de que la constant de formació de OH⁻ és molt més ràpida que la constant de transició de l'oxigen cap a l'òxid (aquesta transició d'oxigen correspon al comportament dels ànodes actius, on sobre la superfície de l'elèctrode es produeix la degradació dels colorants i la formació de l'òxid del metall que està constituint l'elèctrode, en forma de film).

No obstant això, el comportament de les superfícies electròdiques es pot veure modificada segons l'electròlit present al medi. Aquest és el cas del NaCl, on la quantitat de radicals OH⁻ influeix en la generació de clor actiu durant l'electròlisi. S'han proposat variats mecanismes de la reacció de generació de clor, la majoria d'ells estan revisats cronològicament per Trassat [2.108] qui conclou que el mecanisme més realista es dona mitjançant l'adsorció d'oxidoradicals tal i com es representa a les següents equacions 5-8 [2.108, 2.109]:



On S representa els llocs actius de la superfície de l'elèctrode.

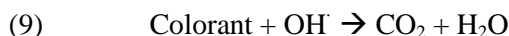
En aquest sentit, Bonfatti i col. [2.110, 2.111] i Martínez-Huitle i col. [2.112] confirmen que la presència de petites concentracions de clorur inhibeix la OER, el que provoca un augment del potencial a l'ànode, i per tant, un major nombre de compostos adsorbits (radicals hidroxil i oxidoclorats) que faran augmentar la degradació dels contaminants. Existeixen alguns treballs on s'ha demostrat que la formació de clor actiu està més catalitzada amb els elèctrodes de Pt que els que tenen SnO₂ [2.68, 2.113]. Per tant, segons les consideracions explicades anteriorment, els processos electroquímics realitzats amb elèctrodes de Pt es veuran millorats significativament en presència de clorurs. Per contra, s'ha de tenir en compte que alguns elèctrodes derivats dels SnO₂, es veuen afectats per la presència de clorurs, reduint la seva activitat electrocatalítica.

D'acord amb els següents articles, existeixen variats treballs on es tracten diferents substrats com glucosa [2.110, 2.111], àcid oxàlic [2.112], aigües residuals d'adoberies [2.114], diòxid de tiourea [2.115], o diferents tipus d'aigües residuals tèxtils (inclús algunes que contenen colorants azo) [2.102, 2.116, 2.117] amb un mètode electroquímic amb presència de NaCl com electròlit i ànodes de Pt. D'altra banda, també existeixen alguns treballs on s'utilitzen ànodes no actius com SnO₂ i derivats, en presència de NaCl per tal de degradar compostos orgànics com els compostos fenòlics [2.70, 2.118, 2.119], efluents d'adoberies [2.89, 2.120] o efluents tèxtils [2.83, 2.119, 2.121].

2.3 Oxidació electroquímica indirecta amb clor activat

Tenint en compte que les principals característiques dels efluent industrials procedents de la tintura són la seva elevada salinitat i coloració, i que l'electròlit majoritari per realitzar les tintures amb colorants reactius és el clorur sòdic (NaCl), a la present Tesi Doctoral es proposa l'aplicació del tractament d'oxidació electroquímica indirecta mitjançant clor activat com el mètode més apropiat. La principal raó que fomenta aquesta decisió és que no es necessari addicionar cap reactiu químic per tal de dur a terme la decoloració i la degradació dels colorants presents als efluent, ja que durant l'electròlisi, el mateix clorur residual de la tintura és el que actuarà com electròlit. En segon lloc, les espècies clorades oxidants generades a partir dels clorurs presents a la solució (àcid hipocloròs HOCl o hipoclorit ClO⁻), també degradaran la matèria orgànica present als efluent [2.122, 2.123].

Per tant, el colorant finalment serà degradat principalment per dos mecanismes diferents d'oxidació indirecta: via radical hidroxil (reacció 9) i via espècies clorades oxidants (reacció 10).



Com a desavantatge d'aquest tractament, cal dir que la combinació d'electroquímica i clorurs pot produir traces de compostos halogenats volàtils com el cloroform. De totes maneres, això no és cap inconvenient si l'efluent tractat s'aboca posteriorment a la depuradora biològica per tal de finalitzar la total degradació dels contaminants, ja que a dia d'avui, s'ha verificat que la concentració d'haloforms és baixa i no mostra efectes tòxics pels microorganismes del posterior tractament biològic [2.124]. No obstant això, la formació d'aquests compostos halogenats es pot veure reduïda amb l'addició de peròxid d'hidrogen (H₂O₂) abans d'iniciar el tractament electroquímic, o bé amb l'exposició de l'efluent decolorat a radiació UV [2.125]. La segona solució proposada és la més convenient ja que no es necessari afegir cap reactiu químic, i a més a més, s'ha demostrat que la radiació UV millora les constants cinètiques de decoloració dels colorants reactius [2.102].

D'altra banda, les actuals pressions ambientals referents al consum d'aigua i energia inciten a plantejar tractaments on es reciclin o reutilitzin part dels components presents a l'efluent, principalment l'aigua. Aquesta idea de reutilització dels banys de tintura va sorgir a mitjans dels anys 70, quan els costos de l'energia començaven a ser un factor crític dels costos de producció [2.126]. En aquest sentit, un altre factor determinant d'aquest tipus de tractament és que els efluent decolorats foto-electroquímicament, són susceptibles de ser reutilitzats per noves tintures amb colorants reactius tal i com s'ha demostrat en estudis realitzats recentment [2.127]. La reutilització del 70% de l'aigua de l'efluent tractat electroquímicament i amb radiació UV, mostra poca diferència de color ($DE_{\text{CMC}(2:1)} \leq 1$) entre el teixit tenyit amb aigua tractada i el tenyit amb aigua descalcificada. No obstant

això, la diferència de color va augmentant amb els cicles de reutilització de l'efluent, mantenint-se constant a partir del 4rt i 5é cicle de reutilització (pels colorants estudiats: Procion Navy HEXL, Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL). En aquest mateix estudi, un cop assolit el règim estacionari, quan es treballa amb el bany reutilitzat és necessari afegir més quantitat de colorant per poder obtenir el color desitjat.

Des d'un punt de vista econòmic, la reutilització dels efluentes és un gran avantatge del procés de decoloració ja que suposa un gran estalvi d'aigua i electròlit per les indústries. Des d'un punt de vista ambiental, aquest mètode és avantatjós per la reducció de la salinitat dels rius i aqüífers, a més de l'estalvi en consum d'aigua, la qual es considera cada cop més un bé escàs.

2.4 Reutilització d'efluents de tintura a escala industrial i algunes patents relacionades

Segons la bibliografia consultada, existeixen diversos estudis referents a la reutilització d'efluents de tintura tèxtils [2.128-2.140]. En tots els casos, la reutilització del bany és directa, per tant, no existeix un tractament previ de l'efluent. El procediment de reutilització del bany de tintura de la majoria d'aquests exemples és mitjançant un sol bany, on aquest s'emmagatzema, s'analitza, es reconstitueix i finalment es reutilitza. La bibliografia engloba diferents tipus de colorants, com els dispersos [2.128, 2.130-2.134], els directes [2.129], els àcids [2.130-2.132] i els reactius [2.129, 2.133, 2.136, 2.137]. En el cas dels colorants reactius, el bany reutilitzat també contindrà la resta dels colorants hidrolitzats, per tant, a cada cicle de reutilització, la concentració d'aquests augmenta, fent encara més difícil el seu tractament posterior.

En alguns casos, el període d'amortització de la inversió s'assoleix en un any [2.133], en d'altres, la reducció de costos anuals aprofitant fins a 15 vegades l'efluent pot arribar als 100.000\$ [2.135]. En alguns casos, l'estalvi de productes auxiliars pot arribar al 67% [2.134], o al 58% d'estalvi d'aigua i al 67% d'estalvi en costos energètics [2.130].

A més, Robert Karr [2.141] va publicar un review amb un total de 912 referències, on es resumeixen tots aquells articles entre el 1967-1978 que inclouen sistemes de reutilització i recirculació de qualsevol tipus d'efluents industrials.

L'article publicat per Brent Smith [2.126], cita diverses indústries que han assolit la reutilització dels seus efluentes de tintura mitjançant les instal·lacions que es citen a la taula 4, per diferents tipus de colorants.

Taula 4. Instal·lacions de reutilització a escala industrial. Font: Smith [2.126]

| Producte | Fibra | Colorant | Màquina de tintura |
|-----------------|----------------|---------------------|--------------------|
| Gènere de punt | Polièster | Dispersos | Jet |
| | Cotó | Reactius o directes | Beck |
| | Polièster/cotó | Dispersos/reactius | Beck |
| | Polièster/cotó | Dispersos/directes | Beck |
| Fils | Polièster | Dispersos | Package |
| | Polièster/cotó | Dispersos/reactius | Package |
| | Polièster/cotó | Dispersos/directes | Package |
| Mitjons | Nylon/Espàndex | Àcids | Paddle |
| Pantis | Nylon/Espàndex | Dispersos/àcids | Beck |
| Catifes | Nylon | Dispersos/àcids | Beck |
| | Polièster | Dispersos | Beck |
| Gènere de llana | Aramida | Bàsics | Jet |
| Bobina | Acrílica | Bàsics | Skein |

A la taula 5 es citen algunes de les indústries concretes que han realitzat aquest procediment. Segons la bibliografia consultada, no s'ha trobat cap cas de reutilització industrial d'efluents per tintures amb colorants reactius i teixits de cotó.

Taula 5. Aplicació industrial de la reutilització dels efluents

| Indústria | Producte | Colorant | Any | Referència |
|------------------------------|------------------|-----------|------|----------------|
| Nice3 | Catifes de nylon | Àcids | 1999 | [2.142, 2.143] |
| Evans&Black Carpets | Catifes de nylon | Dispersos | 1988 | [2.126] |
| Adams-Millis High Point (NC) | Pantis de nylon | Dispersos | 1978 | [2.144] |

Finalment, s'ha realitzat un estudi de cerca de més de 100 patents relacionades amb el tractament d'efluents que contenen colorants. La finalitat d'aquest estudi és conèixer la novetat de la tecnologia, i quines són les principals competències d'aquesta.

Tenint en compte totes les patents consultades, el 84% d'elles fan referència al tractament d'aigües per diferents mètodes, i només un 15% d'aquestes utilitzen els mètodes electroquímics. Existeixen pocs casos on després de tractar l'efluent es realitzi la reutilització d'aquest, sent el nostre grup de recerca un dels grups que més ha aprofundit en el tema i compta amb dos sol·licituds de patent. A la taula 6 es resumeixen algunes d'aquestes patents.

Taula 6. Exemples de patents de procediment pel tractament d'efluents acolorits

| Nº patent | Títol | Breu descripció |
|--|---|---|
| US 3915820 | Process of purifying wastewater by electrolysis | Es refereix a un procés de purificació d'aigua residual que contingui colorants mitjançant un procés d'electròlisi en dos etapes i dos rangs de pH diferents: el primer, per pH inferiors a 7 s'utilitza un ànode de ferro i el càtode d'alumini; i a continuació, a pH superiors a 7, s'utilitza un ànode de ferro i un càtode de carbó. |
| US 20030201159 | Method for treating colored liquid and apparatus for treating colored liquid | Es refereix a un procés pel tractament d'aigües amb color però baixa cromacitat, a través de l'electròlisi d'una solució aquosa amb electròlit sota radiació UV. |
| US 5750035 | Process for dye removal | Es refereix a un procés de decoloració (en varies etapes) d'efluents residuals procedents d'indústries que utilitzen o fabriquen colorants. Aquests efluents acolorits són tractats per reducció amb hidrosulfit de sodi combinat amb un polímer (mescla de hidròxiclorur alumini/catiònic) seguit de l'addició d'un floculador. |
| DE 19725096 | Removing reactive dyes from highly colored waste water by adding water soluble polyampholyte, then membrane filtering | Es refereix a l'extracció de colorants reactius i els seus derivats hidrolitzats de l'aigua residual mitjançant l'addició d'un compost soluble en aigua (polianfolit), i posteriorment es separarà el complex format mitjançant la filtració. |
| BE 865452 | Procédé de traitement d'effluents aqueux colorés et procédé de teinture de matières textiles | Es refereix al tractament d'aigües acolorides procedents de fàbriques i tallers amb diferents aplicacions industrials (impressió, tintòries...) el procés descrit permet decolorar els efluents que tenen colorants mitjançant el tractament simultani d'un oxidant (clorat) amb un agent precipitador (formant un gel metàl·lic). |
| ES 2238933B1 (del nostre grup de recerca) | Proceso de tratamiento y reutilización de efluentes textiles por técnicas electroquímicas | Es refereix a un mètode de tractament i reutilització d'aigües residuals o efluents procedents de la tintura tèxtil. La patent protegeix un nou procés que consta de tres etapes (decoloració, emmagatzematge i reutilització). |
| P201131159 Patent de millora de la ES2238933B1 del nostre grup de recerca | Procedimiento de tratamiento y reutilización de efluentes textiles por técnicas electroquímicas | Es refereix al millorament de la patent anterior, aquesta consta de 4 etapes similars incloent una etapa de condicionament de l'efluent, per tal d'eliminar certs compostos que interfereixen en la qualitat de les posteriors tintures. |

2.5 Aplicació de tractaments electroquímics en altres etapes dels processos tèxtil

Encara que dins del sector tèxtil, la majoria de tècniques electroquímiques s'utilitzin per la decoloració i degradació d'efluents acolorits, també es poden trobar varies aplicacions d'aquests mètodes a altres etapes del procés tèxtil. Com és el cas de la producció de *Smart Textiles* (tèxtils intel·ligents) [2.145-2.172]. Aquests productes tèxtils amb propietats específiques, s'obtenen mitjançant l'aplicació de tècniques electroquímiques durant la síntesi de polímers conductors que s'usen com a fibres tèxtils.

Un altre ús interessant de la tècniques electroquímiques és el blanqueig de fibres de cotó [2.173], o el blanqueig dels texans per tal de complir amb els efectes visuals dels texans descolorits [2.61, 2.64, 2.65, 2.174-2.178]. En aquest cas, es proposa el mètode electroquímic per generar in situ l'hipoclorit necessari, enlloc de la seva addició.

Finalment, l'aplicació dels mètodes electroquímics a la tintura de colorants sulfurosos o tina també resulta força interessant [2.9-2.12, 2.14, 2.15, 2.18, 2.19, 2.31, 2.32, 2.59, 2.63, 2.179-2.190]. Es proposa la reducció d'aquests colorants mitjançant la tècnica electroquímica com a mètode substitutiu a l'addició de ditonit sòdic. En aquest cas, la tintura d'aquests colorants esdevé un procés més net ja que no es necessita afegir cap producte químic per poder realitzar-la.

En conseqüència, les tècniques electroquímiques han demostrat ser de gran utilitat en diverses etapes del procés tèxtil, sent principalment prometedores en el tractament d'aigües residuals.

Basant-nos amb tots aquests antecedents, la present Tesi Doctoral s'ha centrat amb l'estudi combinat d'oxidació i reducció electroquímica indirecta via clor activat pel tractament d'aigües residuals tèxtils que contenen colorants reactius. Per tal d'assolir aquest treball, s'ha optimitzat el tractament electroquímic combinat amb la radiació UV per diferents tipus de colorants reactius, des de mono-reactius a tri-reactius, a més també s'han estudiat diferents grups cromòfors d'aquest tipus de colorants (els azo i les ftalocianines); s'ha avaluat el comportament de la seva decoloració per dos dissenys de cel·les electroquímiques ("Simple Batch Mode" SBM i "Recirculation Batch Mode" RBM); dos tipus d'electròlits (NaCl i Na₂SO₄); i dos tipus d'ànodes (Ti/Pt i de diòxid d'estany dopats amb antimoni i traces de platí Ti/SnO₂-Sb-Pt), utilitzant com a càtode un elèctrode d'acer inoxidable; a més, també s'ha estudiat la degradació d'aquests colorants en banys de rentat, que a part de contenir colorants també tenen tensioactius. Finalment, s'ha aplicat el tractament a escala semi-industrial amb un pilot de 400L i elèctrodes de Ti/PtO_x juntament amb la col·laboració de la indústria HIDROCOLOR SA. Tot això, amb l'objectiu final d'obtenir un mètode patentable i aplicable industrialment per la degradació i decoloració d'aigües de tintura i rentat. Per aquest motiu, també s'ha realitzat un dossier tecnològic, un informe d'intel·ligència tecnològica i un pla de comercialització sobre aquesta tecnologia.

2.6 Bibliografia

- [2.1] Stoyanova M, Christoskava St G, Georgieva M. *Appl Catal A* 248 (2003) 249.
- [2.2] Martinez-Huitle CA, Brillas E. *Appl Catal B* 87 (2009) 105-145.
- [2.3] Brillas E, Cabot PL, Casado J. *Chemical degradation methods of wastes and pollutants environmental and industrial applications*. Marcel Dekker, New York (2003).
- [2.4] Galindo C, Jacques P, Kalt A. *Chemosphere* 45 (2001) 997.
- [2.5] Cooper P. *J Soc Dyers Colour* 109 (1993) 97.
- [2.6] Foracs E, Cserhati T, Oros G. *Environ Int* 30 (2004) 953-971.
- [2.7] Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigam P. *Bioresour Technol* 77 (2001) 247.
- [2.8] dos Santos AB, Cervantes FJ, van Lier JB. *Bioresour Technol* 98 (2007) 2369-2385.
- [2.9] Baumgarte U. *Melliand Textilber* 68 (1987) 189.
- [2.10] Marte E. *Text. Praxis Int.* 44 (1989) 737.
- [2.11] Roessler A, Crettenand D. *Dyes and Pigments* 63 (2004) 29-37.
- [2.12] Weiss M. *Am Dyest Rep* 67 (1978) 35-38.
- [2.13] Meksi N, Kechida M, Mhenni F. *Chem Eng J* 131 (2007) 187-193.
- [2.14] Thetford D, Chorlton AP. *Dyes and Pigments* 61 (2004) 49-62.
- [2.15] Gutierrez MC, Crespi M. *J Soc Dyes Colorants* 115 (1999) 342-245.
- [2.16] Naim MM, El Abd YM. *Sep Purif Methods* 31 (2002) 171-228.
- [2.17] Burkinshaw SM, Chevli SN, Marfell DJ. *Dyes and Pigments* 45 (2000) 65-74.
- [2.18] Burkinshaw SM, Lagonika K, Marfell DJ. *Dyes and Pigments* 58 (2003) 157-170.
- [2.19] Wu J, Doan H, Upreti S. *Chem Eng J* 142 (2008) 156.
- [2.20] Constapel M, Schellenträger M, Marzinkowski JM, Gäb S. *Water Res* 43 (2009) 733.
- [2.21] Thurhan K, Turgut Z. *Desalination* 242 (2009) 256.
- [2.22] Pereira MFR, Soares OS, Órfao JJM, Portela D, Vieira A. *J Hazard Mater B* 137 (2006) 1664.
- [2.23] Ciardelli G, Ranieri N. *Water Res* 35 (2000) 256.
- [2.24] Wang C, Yediler A, Lienert D, Wang Z, Kettrup A. *Chemosphere* 52 (2003) 1225.
- [2.25] Oguz E, Keskinler B. *Dyes Pigments* 74 (2007) 329.
- [2.26] Dong Y, He K, Zhao B, Yin Y, Yin L, Zhang A. *Catal Commun* 8 (2007) 1599.

- [2.27] Peralta-Zamora P, Kunz A, Gomes de Moraes S, Pelegrini R, de Campos Moleiro P, Reyes J, Durán N. *Chemosphere* 38 (1999) 835.
- [2.28] Adams CD, Grog S. *J Environ Eng* 128 (2002) 293.
- [2.29] Omura T. *Dyes Pigments* 26 (1994) 33.
- [2.30] Bozic M, Kokol M. *Dyes and Pigments* 76 (2008) 299-309.
- [2.31] Burkinshaw SM, Lagonika K. *Dyes and Pigments* 69 (2006) 185-191.
- [2.32] Schrank SG, Ribeiro dos Santos JN, Santos Souza D, Santos Souza EE. *J Photochem Photobiol A* 186 (2007) 125.
- [2.33] Majcen-Le Marechal A, Slokar YM, Taufer T. *Dyes Pigments* 33 (1997) 281.
- [2.34] Aleboyeh A, Moussa Y, Aleboyeh H. *Sep Purif Technol* 43 (2005) 143.
- [2.35] Majcen-Le Marechal A, Kurbs T, Voncina DB. *Dyes Pigments* 58 (2003) 245.
- [2.36] Ince NH, Tezcanli-Güyer G. *Ultrasonics* 42 (2004) 603.
- [2.37] Domínguez JR, Beltrán J, Rodríguez O. *Catal Today* 101 (2005) 389.
- [2.38] Makarov DA, Kuznetsova NA, Kaliya OL. *Russ J Phys Chem A* 80 (2006) 268.
- [2.39] Guillard C, Disdier J, Monnet C, Dussaud J, Malato S, Blanco J, Maldonado MI, Herrmann JM. *Appl Catal B* 46 (2003) 319.
- [2.40] Sameiro M, Gonçalves T, Pinto EMS, Nkeonye P, Oliveira-Campos AMF. *Dyes Pigments* 64 (2005) 135.
- [2.41] Yang Y, Wyatt DT, Bahorsky M. *Text Chem Color* 30 (1998) 27.
- [2.42] Konstantinou IK, Albanis TA. *Appl Catal B* 49 (2004) 1.
- [2.43] Allègre C, Moulin P, Maisseu M, Charbit F. *J Membrane Sci* 269 (2006) 15.
- [2.44] Anjaneyulu Y, Sreedhara Chary N, Suman Raj DS. *Reviewers Environ Sci Biotechnol* 4 (2005) 245.
- [2.45] Rajeshwar K, Ibanez JG, *Fundamentals and Application in Polluton Abatement*, Academic Press, San Diego (1997).
- [2.46] Chen G. *Sep Purif Technol* 38 (2004) 11.
- [2.47] Kraft A. *Int J electrochem Sci* 2 (2007) 355.
- [2.48] Martinez-Huitle CA, Ferro S. *Chem Soc Rev* 35 (2006) 1324-1340.
- [2.49] Genders D, Weinberg Y. *Electrochemistry for Cleaner Environment*, The Electrosynthesis Company Inc, New York (1992).
- [2.50] Kuhn AT. *J Appl Chem Biotechnol* 21 (1971) 29.

- [2.51] Daneshvar N, Khataee AR, Amani Ghadim AR, Rasoulifard MH. *J Hazard Mater* 148 (2007) 566–572.
- [2.52] Raghu S, Ahmed Basha C. *J Hazard Mater* 149 (2007) 324–330.
- [2.53] Gomathi L, Girish S, Mohan K, Munikrishnappa C. *J Hazard Mater* 164 (2009) 459–467.
- [2.54] Zhang Q, Zhang Z. *J Dispersion Sci Technol* 30 (2009) 110–114.
- [2.55] Peralta-Hernandez JM, Meas-Vong Y, Rodríguez FJ, Chapman TW, Maldonado MI, Godínez MA. *Water Res* 40 (2006) 1754–1762.
- [2.56] del Rio AI. Tesis Doctoral: Estudio de la reducción, oxidación y oxido-reducción electroquímica aplicado a la decoloración/degradación de aguas de tintura textiles que contienen colorantes reactivos con grupos azo como cromóforo. UPV, 2011.
- [2.57] Bechtold T, Mader C, Mader J. *J Appl Electrochem* 32 (2002) 943–950.
- [2.58] Bechtold T, Burtscher E, Turcanu A. *J Appl Electrochem* 28 (1998) 1243-1250.
- [2.59] Bechtold T, Maier P, Schrott W. *Color Technol* (2004).
- [2.60] Bechtold T, Maier P, Schrott W. *Color Technol* 121 (2005) 64-68.
- [2.61] Bechtold T, Maier P, Schrott W. DE10161265 (DyStar; 2003).
- [2.62] Bechtold T, Turcanu A. *J Electroanal Chem* 591 (2006) 118–126.
- [2.63] Bechtold T, Turcanu A, Campese R, Maier P, Schrott W. *J Appl Electrochem* 36 (2006) 287–293.
- [2.64] Bechtold T, Turcanu A, Schrott W. *Diamond & Related Mater* (2006) 1513–1519.
- [2.65] Bechtold T, Burtscher E, Turcanu A. *Text. Res. J.* 71 (2001) 870-877.
- [2.66] Vanerkova D, Sakalis A, Holcapek M, Jandera P, Voulgaropoulos A. *Commun Mass Spectrom* (2006) DOI: 10.1002/rcm.2656.
- [2.67] Comninellis C, Pulgarin C. *J Appl Electrochem* 23 (1993) 108-112.
- [2.68] Stucki S, Kotz R, Carcer B, Suter W. *J Appl Electrochem* 21 (1991) 99-104.
- [2.69] Feng J, Houk LL, Johnson DC, Lowery SN, Carey JJ. *J Electrochem Soc* 142 (1995) 3626-3631.
- [2.70] Polcaro AM, Palmas S, Renoldi F, Mascia M. *J Appl Electrochem* 29 (1999) 147-151.
- [2.71] Tahar NB, Savall A. *J Appl Electrochem* 29 (1999) 277-283.
- [2.72] Cannizares P, Diaz M, Dominguez JA, Garcia-Gomez J, Rodrigo MA. *Ind Eng Chem Res* 41 (2002) 4187-4194.

- [2.73] Gandini D, Mahe E, Michaud PA, Haenni W, Comninellis C. *J Appl Electrochem* 30 (2000) 1345-1350.
- [2.74] Gherardini L, Michaud PA, Panniza M, Comninellis C, Vatisas N. *J Electrochem Soc* 148 (2001) 78-82.
- [2.75] Panizza M, Cerisola G. *Electrochem Acta* 27 (2005) 970-974.
- [2.76] Panizza M, Michaud PA, Cerisola G, Comninellis C. *Electrochem Commun* 3 (2001) 336-339.
- [2.77] Polcaro AM, Mascia M, Palmas S, Vacca A. *Electrochem Acta* 49 (2004) 649-656.
- [2.78] Dávila-Jiménez MM, Elizalde-González MP, Gutiérrez-González A, Peláez-Cid AA. *J Chromatogr a* 889 (2000) 409.
- [2.79] Yoshida Y, Ogata S, Nakamatsu S, Shimamune T, Kikawa K, Inoue H, Iwakura C. *Electrochim Acta* 45 (1999) 409.
- [2.80] Jhonson SK, Houk LL, Feng J, Houk RS, Jhonson DC. *Environ Sci Technol* 33 (1999) 2638.
- [2.81] Comninellis C, Nerini A. *J Appl Electrochem* 25 (1995) 23.
- [2.82] Pletcher D, Walsh FC. *Industrial Electrochemistry*, Blackie Academic & Professional, London (1993).
- [2.83] Andrade LS, Ruotolo LAM, Rocha-Filho RC, Bocchi N, Biaggio SR, Iniesta J, García-García V, Montiel V. *Chemosphere* 66 (2007) 2035-2043.
- [2.84] Hastie J, Bejan D, Teutli-León M, Bunce NJ. *Ind Eng Chem Res* 45 (2006) 4898.
- [2.85] Agarwal S, Cluxton P, Kemper M, Dionysiou DD, Al-Abed SR. *Chemosphere* 73 (2008) 837.
- [2.86] Fernandes A, Morão M, Magrinho M, Lopes A, Gonçalves I. *Dyes Pigments* 61 (2004) 287.
- [2.87] Fan L, Zhoub Y, Yang W, Chenc G, Yang F. *J Hazard Mater B* 137 (2006) 1182.
- [2.88] Gutiérrez MC, Pepió M, Crespi M. *Color Technol* 118 (2002) 1.
- [2.89] Panizza M, Cerisola G. *Environ Sci Technol* 38 (2004) 5470-5475.
- [2.90] Koparal AS, Yavuz Y, Gürel C, Ögütveren ÜB. *J Hazard Mater* 145 (2007) 100.
- [2.91] Hamza M, Abdelhedi R, Brillas E, Sirés I. *J Electroanal Chem* 627 (2009) 41.
- [2.92] Wu M, Zhao G, Li M, Liu L, Li D. *J Hazard Mater* 163 (2009) 26.
- [2.93] Ciríaco L, Anjo C, Correia J, Pacheco MJ, Lopes A. *Electrochim Acta* 54 (2009) 1464.

- [2.94] Raghu S, Ahmed Basha C. *J Hazard Mater* 139 (2007) 381.
- [2.95] Mohan N, Balasubramanian N. *J Hazard Mater B* 136 (2006) 239.
- [2.96] Rajkumar D, Joo Song B, Guk Kim J. *Dyes Pigments* 72 (2007) 1.
- [2.97] Bandara J, Wansapura PT, Jayathilaka SPB. *Electrochim Acta* 52 (2007) 4161.
- [2.98] Sakalis A, Vanerková D, Holcapek M, Jandera P, Voulgaropoulos A. *Chemosphere* 67 (2007) 1940.
- [2.99] Jain R, Varshney S, Sikarwar S. *J Colloid Interf Sci* 313 (2007) 248.
- [2.100] Muthukumar M, Karupiah MT, Raju GB. *Sep Purif Technol* 55 (2009) 205.
- [2.101] El-Ashtoukhy ESZ, Amin NK, Abdelwahab O. *Chem Eng J* 146 (2009) 205.
- [2.102] Lopez-Grimau V, Gutierrez MC. *Chemosphere* (2006) 106-112.
- [2.103] Hattori S, Doi M, Takahashi E, Kurosu T, Nara M, Nakamatsu S, Nishiki Y, Furuta T, Iida M. *J Appl Electrochem* 33 (2003) 85–91.
- [2.104] Comninellis C. *Electrochim Acta* 39 (1994) 1857-1862.
- [2.105] Comninellis C, Plattner E. *Chimia* 42(1988) 250.
- [2.106] Comninellis C, Pulgarin C. *J Appl Electrochem* 21 (1991) 1403.
- [2.107] Comninellis C. *Gas, Wasser, Abwasser* 11 (1992) 792.
- [2.108] Trasatti S. *Electrochim. Acta* 32 (1987) 369-382.
- [2.109] Erenburg RG. *Elektrokhimiya* 20 (1984) 1602.
- [2.110] Bonfatti F, Ferro S, Lavezzo F, Malacarne M, Lodi G, de Battisti A. *J Electrochem Soc* 147 (2000) 592-596.
- [2.111] Bonfatti F, de Battisti A, Ferro S, Lodi G, Osti S. *Electrochim Acta* 46 (2000) 305-314.
- [2.112] Martínez-Huitle CA, Ferro S, de Battisti A. *Electrochem Solid State Letters* 8 (2005) 35-39.
- [2.113] Stucki S, Kötz R, Carcer B. *J Appl Electrochem* 21 (1991) 14-20.
- [2.114] Vlyssides AG, Isreilides CJ. *Environ Pollut* 97 (1997) 147-152.
- [2.115] Szpyrkowicz L, Juzzolino C, Daniele S, Dante De Faveri M. *Catal Today* 66 (2001) 519-527.
- [2.116] Vlyssides AG, Loizidou M, Karlis PK, Zorpas AA, Papaioannou D. *J Hazard Mater B* 70 (1999) 41-52.

- [2.117] Sakalis A, Mpoulmpasakos K, Nickel U, Fytianos K, Voulgaropoulos A. *Chem Eng J* 111 (2005) 63-70.
- [2.118] Zhou M, Dai Q, Lei L, Ma C, Wang D. *Environ Sci Technol* 39 (2005) 363-370
- [2.119] Chen X, Gao F, Chen G. *J Appl Electrochem* 35 (2005) 185-191.
- [2.120] Szpyrkowicz L, Kaul SN, Neti RN, Satyanarayan S. *Water Research* 39 (2005) 1601-1613.
- [2.121] Mohan N, Balasubramanian N, Ahmed Basha C. *J Hazard Mater* 147 (2007) 644–651.
- [2.122] Daneshvar N, Aber S, Vatanpour V, Rasoulifard MH. *J Electroanal Chem* 615 (2008) 165–174.
- [2.123] Panizza M, Barbucci A, Ricotti R, Cerisola G. *Sep Purif Technol* 54 (2007) 328-387.
- [2.124] Vilaseca M, Gutierrez MC, Lopez-Grimau V, Lopez-Mesas M, Crespi M. *Water Environ Res* 82 (2009) 176-182.
- [2.125] Riera-Torres M, Gutierrez MC. *Chem Eng J* 156 (2010) 114-120.
- [2.126] Smith B. *American Dyestuff Reporter* 78 (1989) 5.
- [2.127] Gutierrez MC, Lopez-Grimau V, Riera-Torres M, Vilaseca M, Crespi M. *Revista de Química Textil* 191 (2009) 40-46.
- [2.128] Agudelo CA, Lis MJ, Valldeperas J, Navarro JA. *Boletin INTEXTER* 129 (2006).
- [2.129] Raheel M, Edgcomb PL. *Boletin INTEXTER* 112 (1997).
- [2.130] Tincher WC. *American Dyestuff Reporter* 66 (1977) 36-44.
- [2.131] Tincher WC. *Environmental Resources Center* 7 (1977) 77.
- [2.132] White B, Tincher WC, Clark JL. *Textile Chemist and Colorist* 30 (1998) 25-30.
- [2.133] Cook FL, Tincher WC. *ACS Symposium Series*, ISSN: 00976156, 201-241 (1978).
- [2.134] Chackraborty M, Sharma DK. *AATCC Review* 1 (2001) 43-45.
- [2.135] Tincher WC, Cook FL, Barch LA. *Book of Papers, National Technical Conference-AATCC* (1981) 271-276.
- [2.136] Burkinshaw SM, Graham C. *Dyes and Pigments* 28 (1995) 193-206.
- [2.137] Scheyer LE, Rai V, Chiweshe A. *Text Res J* 70 (2000) 59.
- [2.138] Cook FL. *Text World* 133 (1983) 144-147.

- [2.139] Cook FL, Tincher WC, Carr WW, Olson LH, Averette M. Text Chem Color 12 (1980) 1-10.
- [2.140] Cook FL, Tincher WC. Text Chem Color 10 (1978) 21-25.
- [2.141] Karr R. Industrial reuses and recycles of wastewaters Environmental Research Laboratory, EPA-600/2-80-183 (1980).
- [2.142] U.S Department of Energy, by the National Renewable Energy Laboratory, DOE/CH-10093-235.
- [2.143] U.S Department of Energy, by the National Renewable Energy Laboratory, DOE/GO-10099-89.
- [2.144] Cook FL, Tincher WC, Carr WW. DOE-EY-76-S-05-5099.
- [2.145] Baurley S. Pers Ubiquit Comput 8 (2004) 274–281.
- [2.146] Cases F, Huerta F, Lapuente R, Quijada C, Morallon E, Vazquez JL. J Electroanal Chem 529 (2002) 59-65.
- [2.147] Beaupre S, Dumas J, Leclerc M. Chem Mater 18 (2006) 4011-4018.
- [2.148] Cotarelo MA, Huerta F, Quijada C, Cases F, Vázquez JL. Synthetic Met 148 (2005) 81-85.
- [2.149] Park YH, Shin HC, Lee Y, Son Y. Macromolecules 32 (1999) 4615-4618.
- [2.150] Tarábek J, Jähne E, Rapta P, Ferse D, Adler HJ, Dunsch L. Russ J Electrochem 42 (2006) 1169–1176.
- [2.151] Tanaka S, Sato M, Kaeriyama K. Polymer Comm 26 (2006) 303-306.
- [2.152] Kaeriyama K, Sato M, Tanaka S. Synthetic Met 18 (1987) 233-236.
- [2.153] Sato M, Tanaka S, Kaeriyama K. Synthetic Met 18 (1987) 229-232.
- [2.154] Molina J, del Río AI, Bonastre J, Cases F. Eur Polymer J 45 (2009) 1302–1315.
- [2.155] Tanaka S, Sato M, Kaeriyama K. J Macromol Sci (1987) 749-761.
- [2.156] Molina J, del Río AI, Bonastre J, Cases F. Eur Polymer J 44 (2008) 2087–2098.
- [2.157] Dupaz ML, Rouger J. Cellulose Chem Tech 7 (1973) 63-76.
- [2.158] Skwarsky T, Mikolajczyk T, Krasinka A. Polimery 13 (1968) 301-304.
- [2.159] Bhadabi SN, Sen Gupta SK, Gupta MK. Indian J Fibre Text Res 18 (1993) 46-47.
- [2.160] Skwarsky T, Mikolajczyk T, Krasinka A. Polimery 13 (1968) 407-410.
- [2.161] Gimpel S, Mohring U, Muller H, Neudeck A, Scheibner W. Textile-Based Electronic Substrate Technology. J Ind Textil (2004) DOI: 10.1177/1528083704039828.

- [2.162] Akbarov D, Baymuratov B, Westbroek P, Akbarov R, Declerck K, Kiekens P. Development of electroconductive polyacrylonitrile fibers through chemical metallization and galvanisation. *J Appl Electrochem* (2006) DOI 10.1007/s10800-005-9085-8.
- [2.163] Watanabe M. *Synthetic Met* 156 (2006) 597–601.
- [2.164] Mubarakshin GM, Vrevskii BM, Volf LA. *J Appl Chem USSR* 59 (1986) 1122-1125.
- [2.165] Baurley SL. *Institution of Electrical Engineers* (2003) 73-75.
- [2.166] Lin J-H, Chen W-H, Su S-H, Liao Y-K, Ko T-H. *J Power Sourc* (2008) 184 38–43.
- [2.167] Louh R-F, Chang A, Chen V, Wong D. *Int J Hydrogen Energ* 33 (2008) 5199–5204.
- [2.168] Bessette RR, Medeiros MG, Patrissi CJ, Deschenes CM, LaFratta CN. *J Power Sourc* 96 (2001) 240-244.
- [2.169] Ji L, Zhang X. *Electrochem Comm* 11 (2009) 684–687.
- [2.170] Huang C-W, Chuang C-M, Ting J-M, Teng H. *J Power Sourc* 183 (2008) 406–410.
- [2.171] Snyder JF, Wong EL, Hubbard CW. *J Electrochem Soc* 156 (2009) 215-224.
- [2.172] Lopes A, Martins S, Moraö A, Magrinho M, Gonçalves I. *Portugaliae Electrochem Acta* (2004) 279–294.
- [2.173] Chong C, Chu P. *Am Dyest Rep* (1998) 13-19.
- [2.174] Amano Y, Tanaka Y. (1990) JP02074686.
- [2.175] Friday JI. (1994) US5310409.
- [2.176] Puttaswamy, Mahadevappa DS, Made Gowda NM (1991) 27.
- [2.177] Maier P, Schrott W, Bechtold T, Campese R. *Melliand Textilberichte* 85 (2004) 880-884.
- [2.178] Liao H, Stenman D, Jonsson M. *J Photochem Photobiol Chem* 202 (2009) 86–91.
- [2.179] Teli MD, Rohera P, Sheikh J, Singhal R. *Carbohydr Polymer* 76 (2009) 460–463.
- [2.180] Sawada K, Ueda M. *Dyes Pigments* 74 (2007) 81-84.
- [2.181] Chao YC, Chung YL, Lai CC, Liao SK, Chin JC. *Dyes Pigments* 40 (1998) 59-71.
- [2.182] Schrott W. *Textil Asia* 35 (2004) 45-47.
- [2.183] Kulandainathan MA, Muthukumaran A, Patil K, Chavan RB. *Dyes Pigments* 73 (2007) 47-54.

- [2.184] Roessler A, Crettenand D, Dossenbach O, Marte W, Rys P. *Electrochem Acta* 47 (2002) 1989-1995.
- [2.185] Roessler A, Jin X. *Dyes Pigments* 59 (2003) 223–235.
- [2.186] Roessler A, Crettenand D, Dossenbach O, Rys P. *J Appl Electrochem* 33 (2003) 901–908.
- [2.187] Roessler A, Dossenbach O, Marte W, Rys P. *Dyes Pigments* 54 (2002) 141–146.
- [2.188] McCreery RL. *Electroanal Chem* 17 (1991) 221.
- [2.189] Engstrom RC. *Anal Chem* 54 (1982) 2310.
- [2.190] Kulandainathan MA, Kiruthika K, Christopher G, Firoz K, Muthukumaran A, Noel M. *Mater Chem Phys* 112 (2008) 478–484.

CAPÍTOL 3: Hipòtesis de treball i objectius

3. Hipòtesis de treball i objectius

3.1. Resultats previs i hipòtesis de treball

En base als resultats obtinguts a la bibliografia consultada i a anteriors Tesis Doctorals dins la mateixa línia d'investigació, s'ha demostrat que:

- Els estudis realitzats amb ànodes de Ti/Pt, Ti/PtO_x i Ti/SnO₂ indiquen que el tractament de dissolucions aquoses de colorants reactius azo (tant mono com bifuncionals) aconseguixen la decoloració dels efluent [3.1-3.10], també faciliten el seu tractament biològic posterior [3.11] així com la seva possible reutilització [3.12-3.15]. Amb tractaments més intensos, també es pot aconseguir la mineralització de la matèria orgànica present.
- L'aplicació del tractament electroquímic a dissolucions de colorants reactius azo (mono i bifuncionals), permet la seva decoloració i degradació (total o parcial) en un ampli rang de condicions experimentals i diferents tipus de cel·les electroquímiques.
- La combinació d'electroquímica i radiació UV o llum solar, millora les constants cinètiques de les reaccions de decoloració dels efluent.
- Els estudis de decoloració d'aigües residuals industrials, que contenen altres compostos a part dels colorants, han demostrat que el tractament electroquímic també és efectiu per aquests altres compostos. També existeixen estudis de degradació de fenols, amines aromàtiques i nitrobenzè [3.16] mitjançant mètodes electroquímics. En conseqüència, es previsible que aquesta tècnica sigui aplicable a altres sectors industrials que generin compostos poc biodegradables.
- Els ànodes de Ti/SnO₂ (DSA, ànodes dimensionalment estables) són eficients per la degradació de colorants reactius azo, sent més eficients a corrent controlada. Per contra, i en comparació amb els elèctrodes convencionals de Ti/Pt, en condicions anòdiques, els primers presenten una baixa estabilitat als clorurs.
- S'ha estudiat l'eficiència del tractament electroquímic amb una cel·la dividida (per estudiar el procés d'oxidació i de reducció per separat) [3.1] i amb una cel·la conjunta (per estudiar el procés d'oxidoreducció), obtenint millors cinètiques de decoloració amb els procés d'oxidoreducció conjunta [3.2].

Tenint en compte el que s'ha exposat anteriorment, les hipòtesis de treball són:

1. Els sistemes electroquímics seleccionats per aquest estudi combinats amb irradiació UV permeten decolorar/degradar electroquímicament colorants reactius trifuncionals, i amb altres grups cromòfors diferents als azo, tals com les ftalocianines.

2. Amb aquests sistemes fotoelectroquímics és possible degradar efluent amb mesclades de colorants (bicromies, tricromies...) i els banys de rentat que, a part dels colorants, també contenen tensioactius.
3. La modificació superficial mitjançant la dispersió de partícules metàl·liques als recobriments dels ànodes DSA pot permetre una decoloració efectiva gràcies a la millora de la seva activitat electrocatalítica.
4. Amb un nou disseny de cel·la semi-industrial, es poden extrapolar els resultats obtinguts al laboratori referents als tractaments d'efluents recollits directament de la màquina de tintura.

3.2. Objectius

Els objectius principals de la present Tesi Doctoral són, d'una banda, obtenir un mètode industrialment aplicable que permeti decolorar i degradar efluent tintoris tèxtils que continguin colorants reactius. Al mateix temps, es pretén obtenir uns efluent tractats capaços de ser reutilitzats en noves tintures. En base aquests objectius generals, els objectius específics són:

- 1) Optimitzar les condicions d'electròlisi que permetin decolorar i degradar colorants reactius mono, bi i trifuncionals, i amb diferents grups cromòfors com azo i ftalocianina.
- 2) Estudiar la decoloració i degradació electroquímica de tricromies obtingudes a partir de la mescla de colorants reactius azo trifuncionals, ja que és la situació més comuna dels efluent industrials.
- 3) Estudiar la viabilitat dels processos d'oxidoreducció juntament amb la combinació de la radicació UV (sistema fotoelectroquímic o UVEC) i les condicions experimentals òptimes que permetin degradar i decolorar efectivament les dissolucions que continguin colorants reactius per tal de minimitzar la formació de compostos halogenats.
- 4) Determinar la velocitat de decoloració i l'ordre de reacció per cada una de les condicions experimentals estudiades.
- 5) Estudiar la degradació electroquímica d'altres compostos presents als efluent tèxtils com els tensioactius, ja que podrien dificultar el tractament i la reutilització d'aquests. Per tant, avaluar l'aplicació del sistema UVEC al tractament d'efluent tèxtils tant de tintura com de rentat.
- 6) Establir les condicions òptimes del tractament UVEC amb la finalitat de determinar principalment el nivell de degradació necessari per poder reutilitzar l'aigua de tintura, el bany de rentat i l'electròlit residual.

- 7) Sintetitzar i estudiar el comportament de nous materials electrònics, per tal de poder-los comparar amb els elèctrodes comercials.
- 8) Comparar diferents dissenys de cel·les electroquímiques amb la finalitat de conèixer el més adequat per la seva implantació industrial.
- 9) Tractar a escala de laboratori efluents industrials. Posteriorment, instal·lar un pilot semi-industrial a una empresa, per tal de conèixer la reproductibilitat dels resultats del tractament al laboratori amb els obtinguts amb el pilot semi-industrial, i així comprovar la viabilitat de la tecnologia per la seva aplicació industrial.
- 10) Elaboració d'un estudi de valorització tecnològica sobre la tècnica i els seus camps d'aplicació, i preparació d'un pla de negoci.

3.3. Bibliografía

- [3.1] del Río AI, Molina J, Bonastre J, Cases F. *J Hazard Mater* 172 (2009) 187-195.
- [3.2] del Río AI, Molina J, Bonastre J, Cases F. *Chemosphere* 75 (2009) 1329-1337.
- [3.3] del Río AI, Molina J, Bonastre J, Cases F. Estudio voltamétrico del colorante C.I. Reactive Orange 4 hidrolizado. *Avances en desarrollo sostenible y medioambiente*. Ed. Marfil, ISBN 978-84-268-1444-9 (2008) 33-45.
- [3.4] Zhang X, Wang , Wang Z, Wang S. *Synthetic Metals* 155 (2005) 95-99.
- [3.5] Laborde H, Léger JM, Lamy C. *J Appl Electrochem* 24 (1994) 219-226.
- [3.6] Visa T, Sánchez M, Lòpez-Grimau V, Navarro R, Reche S, Gutiérrez MC. *Desalination Water Treat* (2012) doi: 10/5004/dwt.2012.3187.
- [3.7] Pepio M, Gutiérrez MC. *Ind Eng Chem Res* 50 (2011) 8965-8972.
- [3.8] Riera-Torres M, Gutierrez MC, Crespi M. *Chem Eng J* 156 (2010) 114-120.
- [3.9] del Río AI, Fernández J, Molina J, Bonastre J, Cases F. *Electrochem Acta* 55 (2010) 7282-7289.
- [3.10] del Río AI, Fernández J, Molina J, Bonastre J, Cases F. *Desalination* 273 (2010) 428-435.
- [3.11] Vilaseca M, Gutierrez MC, Lopez-Grimau V, Lopez-Mesas M, Crespi M. *Water Environ Res* 82 (2010) 176-182.
- [3.12] Lopez-Grimau V, Amante B, Gutierrez MC. *Afinidad* 547 (2010) 182-186.
- [3.13] López-Grimau V, Gutiérrez MC, Valldeperas J, Lis M, Crespi M. *Color Technol* 128 (2011) 36-43.
- [3.14] Riera-Torres M, Gutierrez MC, Crespi M. *Desalination* 252 (2010) 53-59.
- [3.15] Riera-Torres M, Gutierrez MC, Valldeperas, J, Lis M, Crespi M. *Textile Res J* 81 (2011) 1926-1939.
- [3.16] Pinto A. Tesis Doctoral: Contribución al estudio de la descomposición electroquímica del nitrobeneno. UB, 2006.

CAPÍTOL 4:
Materials i mètodes

4. Materials i mètodes

4.1 Colorants i reactius químics

A la present Tesi Doctoral s'ha estudiat la degradació electroquímica de diferents tipus de colorants reactius: els azo mono-, bi- i tri-reactius, i també els que tenen cromòfor ftalocianina. A més, s'ha estudiat el comportament dels tensioactius. La idea primordial és determinar l'eficiència del tractament electroquímic i fotoelectroquímic a la degradació i decoloració d'aigües residuals sintètiques i industrials que continguin algun o varis d'aquests compostos, per la seva posterior reutilització.

L'elecció d'aquest tipus de colorants és degut al procés d'hidròlisis que pateixen durant la tintura, el que implica la pèrdua de colorant hidrolitzat a les aigües residuals, produint efluents acolorits. Totes les mostres de colorants han estat subministrades desinteressadament per DyStar, a excepció de les corresponents als colorants tri-reactius, facilitades per l'empresa HIDROCOLOR S.A.

A la taula 7 es mostra el nom, els grups funcionals i la longitud d'ona de màxima absorbència dels colorants estudiats (el nom comercial s'ha mantingut en anglès per tal de seguir la mateixa nomenclatura a tota la memòria de la Tesi). A la figura 5 es representa l'estructura química dels colorants d'aquesta llista que estan registrats al Color Index.

Taula 7. Descripció dels colorants reactius seleccionats

| Nom Abrev. | Nom comercial | Nom C.I. | Grup cromòfor | Nombre grups reactius | Tipus grup reactiu | λ_{\max} (nm) |
|------------|----------------------|-----------------------|---------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|
| PN | Procion Navy HEXL | No registrat | Azo | 2 | Monoclorotriazina | 606 |
| RB5 | Remazol Black 133B | Reactive Black 5 | Azo | 2 | Sulfatetilsulfona | 598 |
| PMX2R | Procion Orange MX2R | Reactive Orange 4 | Azo | 1 | Diclorotriazina | 489 |
| PY | Procion Yellow HEXL | Reactive Yellow 138:1 | Azo | 2 | Monoclorotriazina | 416 |
| PC | Procion Crimson HEXL | Reactive Red 231 | Azo | 2 | Monoclorotriazina | 545 |
| PB | Procion Blue HEXL | No registrat | Azo | 2 | No conegut | 624 |
| ND | Novacron Deepnight | No registrat | Azo | 3 | No conegut | 583 |
| NR | Novacron Rubi | No registrat | Azo | 3 | No conegut | 543 |
| NY | Novacron Yellow | No registrat | Azo | 3 | No conegut | 417 |
| CT | Cibacron Turquoise | Reactive Blue 7 | Ftalocianina | 1 | Diclorotriazina | 617 |

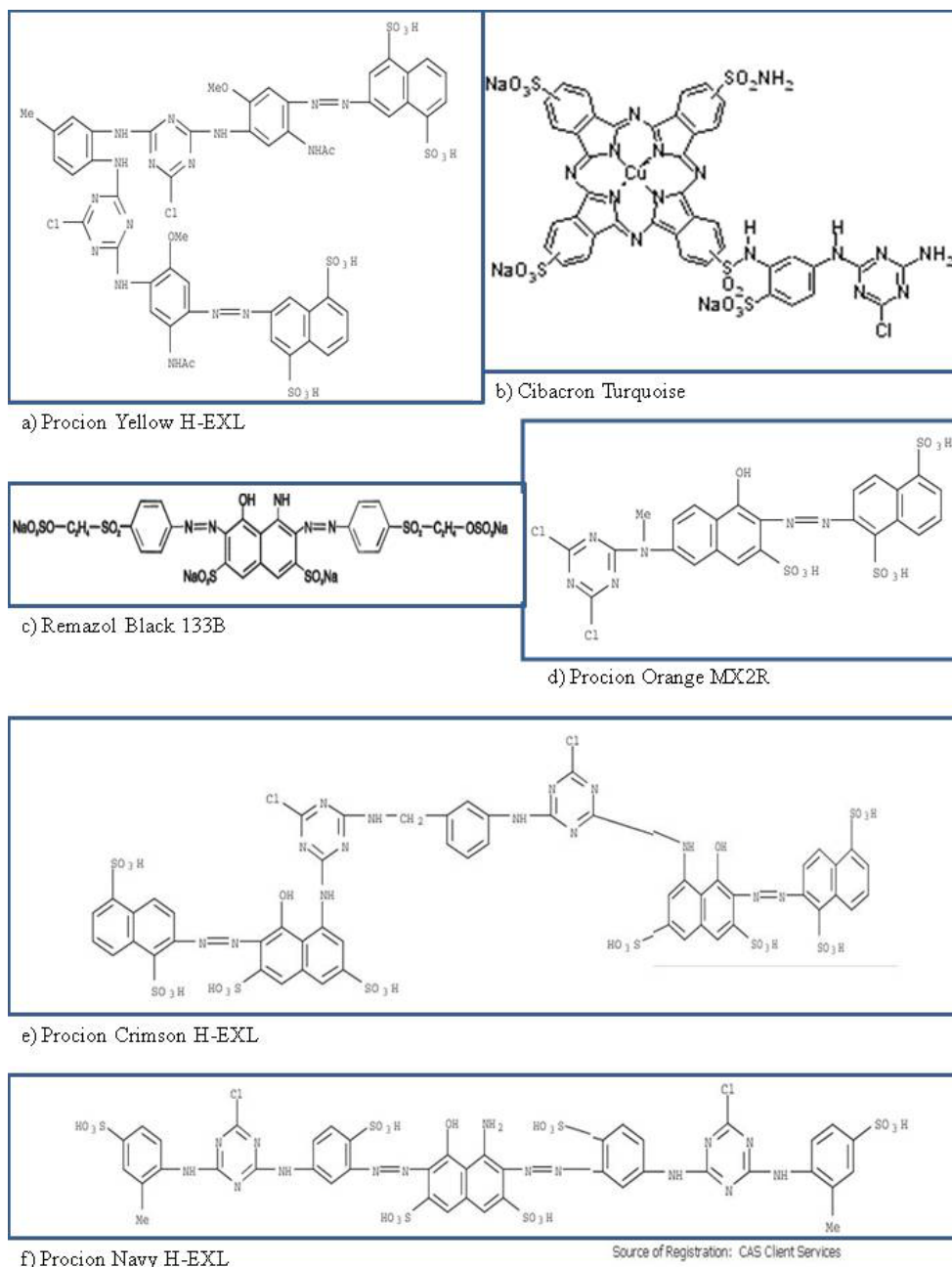


Figura 5. Estructura molecular dels colorants reactius registrats al Color Index. a) Procion Yellow HEXL. b) Cibacron Turquoise. c) Remazol Black 133. d) Procion Orange MX2R. e) Procion Crimson HEXL. f) Procion Navy HEXL.

El sabó utilitzat és el COTEMOLL TLTR, subministrat per Color Center S.A. Es tracta d'una mescla de tensioactius i polímers en una solució d'aigua i isopropanol (10%), i té un caràcter aniònic–no iònic.

Els productes químics utilitzats, tant en la preparació dels efluent sintètics com en la realització dels anàlisis corresponents a la caracterització d'aquests efluent, es mostren a la taula 8, on es presenta el producte químic, les seves característiques comercials i la seva aplicació. Tots ells tenen una qualitat “d’anàlisi” (p.a.), i inclús alguns són de grau cromatogràfic.

Taula 8. Llistat dels productes químics utilitzats per a la realització de la present Tesi Doctoral, el proveïdor, el grau de qualitat del producte i la descripció del seu ús.

| Producte | Proveïdor | Grau qualitat | Utilitat |
|--|----------------|---------------|---|
| Aigua destil·lada | Transpark | 5.3µS/cm | Preparació dissolucions |
| Aigua MILI-Q | Millipore | 18.2µΩ | Preparació dissolucions |
| NaOH | Merck | 99% | Preparació de l'efluent sintètic |
| Na ₂ SO ₄ | Fluka | 99% | Preparació de l'efluent sintètic |
| NaCl | Fluka | >99.5% | Preparació de l'efluent sintètic |
| Na ₂ CO ₃ | Sigma Aldrich | Puriss. | Preparació de l'efluent sintètic |
| Na ₂ S ₂ O ₄ | Acros Organics | 85% | Neutralització de l'efluent abans de la reutilització |
| H ₂ SO ₄ | Merck | 95-97% | Ajust pH de les dissolucions |
| HCl | Merck | 37% | Ajust pH de les dissolucions |
| SnCl ₄ ·5H ₂ O | Sigma Aldrich | >98% | Síntesi dels elèctrodes de SnO ₂ dopats (Ti/SnO ₂ -Sb-Pt) |
| SbCl ₃ | Fluka | >99% | Síntesi dels elèctrodes de SnO ₂ dopats (Ti/SnO ₂ -Sb-Pt) |
| H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O | Merck | >37% Pt basis | Síntesi dels elèctrodes de SnO ₂ dopats (Ti/SnO ₂ -Sb-Pt) |
| Etanol | Scharlab | 96% | Síntesi dels elèctrodes de SnO ₂ dopats (Ti/SnO ₂ -Sb-Pt) |
| Metanol | Merck | >99.9% | Eluent A cromatografia líquida (HPLC) |
| Tampó pH 6.9 NaH ₂ PO ₄ -Na ₂ HPO ₄ | Merck | >99% | Eluent B cromatografia líquida (HPLC) |
| p-bromofluorobenzè | AccuStandard | Cromatografia | Patró intern cromatografia de gasos (CG) |
| EPA 624 | AccuStandard | Cromatografia | Mescla de 24 patrons per fer les rectes de calibratge de CG |
| Heli | Air Liquide | 100% | Gas portador CG |
| Aire sintètic | Air Liquide | - | Gas portador anàlisi Carboni Orgànic Total (TOC) |
| Mescla cròmica | Scharlab | - | Neteja material |

4.2 Elèctrodes, cel·la i tractament electroquímic

A continuació es detalla breument el procediment de treball seguit per realitzar l'electròlisi dels efluent.

4.2.1 Síntesi dels elèctrodes de Ti/SnO₂ dopats amb antimoni i platí

Els elèctrodes de Ti/SnO₂-Sb-Pt es van sintetitzar mitjançant el procés de descomposició tèrmica de la solució precursora sobre el substrat de Titani [4.1-4.5]. Aquest procés consta de les següents etapes:

1) Pretractament del substrat d'òxid de Titani (TiO₂):

L'objectiu principal de pretractament de les malles d'òxid de Titani és eliminar la capa d'òxid superficial que passiva el metall (degut a la seva naturalesa aïllant). En primer lloc, es posa la malla a una dissolució d'acetona per tal de desengreixar-la, posteriorment, es tracta la superfície de la malla amb una dissolució d'àcid oxàlic al 10% i es deixa bullir durant 1h. En aquest punt, els òxids de Ti són eliminats.

D'altra banda, després del pretractament, la superfície de la malla de metall presenta una rugositat superior que afavoreix que el dipòsit de SnO₂ s'adhereixi millor [4.6].

2) Aplicació de la dissolució precursora:

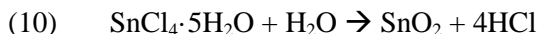
Aquesta dissolució es prepara dissolent les següents sals en una solució d'etanol amb la mínima quantitat d'àcid clorhídric perquè es puguin dissoldre les sals sense problemes:



Aquesta dissolució s'aplica sobre la superfície de Ti amb un pinzell.

3) Formació de l'òxid tèrmic:

Una vegada s'ha deixat reposar la malla pintada per tal d'evaporar l'etanol(15-20min), aquesta s'introdueix a la mufla durant 10min a 400°C. Com a resultat d'aquest tractament tèrmic, es produeix la reacció de formació dels òxids d'estany degut a la hidròlisi de la seva sal (SnCl₄·5H₂O) tal i com es mostra a la reacció 10 [4.7, 4.8]:



Aquest procés de "pintat+refredament+mufla" (etapa 2 i 3) es repeteix successivament fins que els pes total de la malla ha augmentat entre 1.8-2mg/cm² respecte el pes inicial (aproximadament uns 20 recobriments). Veure figura 6



Figura 6. Mufla i elèctrodes sintetitzats de Ti/SnO₂-Sb-Pt.

4) Tractament tèrmic final:

El tractament tèrmic final consisteix en deixar la malla a la mufla durant 1h a 600°C. Això millorarà les propietats elèctriques de la capa d'òxids superficials.

Així doncs, els elèctrodes utilitzats pel tractament electroquímic de decoloració d'efluents que contenen colorants reactius són:

- ➔ Ànode: d'una banda s'han utilitzat els elèctrodes sintetitzats de Ti/SnO₂-Sb-Pt amb una superfície activa de 48.8cm² i geometria quadricular en forma de malla (8x8cm). D'altra banda, s'han utilitzat uns elèctrodes convencionals de Ti/Pt (subministrats per Brinecell, USA) amb una superfície activa de 59.3cm² i geometria de barra circular. Per realitzar l'estudi amb el pilot semi-industrial, s'ha utilitzat un ànode de Ti/PtO_x (subministrat per Elchem, Alemanya) amb una superfície activa de 486cm² i geometria rectangular.
- ➔ Càtode: s'ha utilitzat un elèctrode de la mateixa geometria que l'ànode que l'acompanya. En el cas dels estudis al laboratori, els càtodes són d'acer inoxidable. Per l'estudi amb el pilot semi-industrial, l'elèctrode és del mateix material que l'ànode (Ti/PtO_x).

4.2.2 Preparació de l'efluent sintètic de tintura

S'han preparat efluents de tintura sintètics que contenen colorants hidrolitzats per tal de simular els efluents industrials després de la tintura amb colorants reactius. Aquests efluents contenen 0.1g/L o 0.8g/L de colorant reactiu hidrolitzat. S'han elegit aquestes concentracions en base als treballs previs realitzats pel grup de recerca. A més, a la bibliografia consultada, O'Neil i col. [4.9] corroboren que la concentració de colorant hidrolitzat pot arribar a 1g/L quan el grau d'esgotament és baix, essent els valors normals entre 0.01 i 0.25g/L.

La hidròlisi es du a terme addicionant una dissolució de NaOH concentrat fins a pH12, i esclafant-ho a 80°C durant 2h. Per que la reacció d'hidròlisi sigui correcta, el pH final ha de ser superior a 11. Si no s'obté aquest pH, es torna a repetir el procés d'hidròlisi.

Tal i com s'ha dit en seccions anteriors, el clorur juga paper important a la degradació indirecta dels colorants, per tant, a la dissolució anterior també s'hi afegeixen 0.3g/L de NaCl per tal de simular la concentració de clorurs de l'aigua de l'aixeta, tenint en compte que a les tintories es fa servir aigua descalcificada. La conductivitat final dels efluentes s'ha ajustat a 35mS/cm amb Na₂SO₄ per arribar a la conductivitat dels efluentes industrials.

Treballar amb efluentes sintètics implica dos avantatges en front a utilitzar efluentes industrials: en primer lloc les dissolucions presentaran sempre una composició constant; i d'altra banda, el transcurs de la investigació és més fàcil, ja que no depèn de la localització ni de la disponibilitat de l'efluent real. No obstant això, també és important treballar amb efluentes industrials reals. Per aquest motiu al capítol 8 (Electrochemical treatment applied to industrial wastewaters for effluents reuse with laboratory and industrial pilot), s'han estudiat tant efluentes sintètics com industrials.

El capítol 8 (Electrochemical treatment applied to industrial wastewaters for effluents reuse with laboratory and industrial pilot), s'ha realitzat conjuntament amb la empresa HIDROCOLOR S.A., per tant, s'han modificat tant la base com l'electròlit per tal d'ajustar-se a les condicions de tintura d'aquesta tintoreria. Així doncs, el NaOH s'ha substituït pel Na₂CO₃ (16g/L), i el Na₂SO₄ pel NaCl (80g/L).

4.2.3 Tipus de cel·la i tractament electroquímic

Els diferents tipus de cel·les utilitzats es diferencien bàsicament pel tipus d'agitació. Els dissenys seleccionats es caracteritzen per la seva simplicitat i implantació industrial factible.

4.2.3.1 SBC (Simple Batch Cell)

Els efluentes sintètics es tracten amb una cel·la *batch* indivisible, amb sistema d'agitació simple tal i com es mostra a la figura 7.

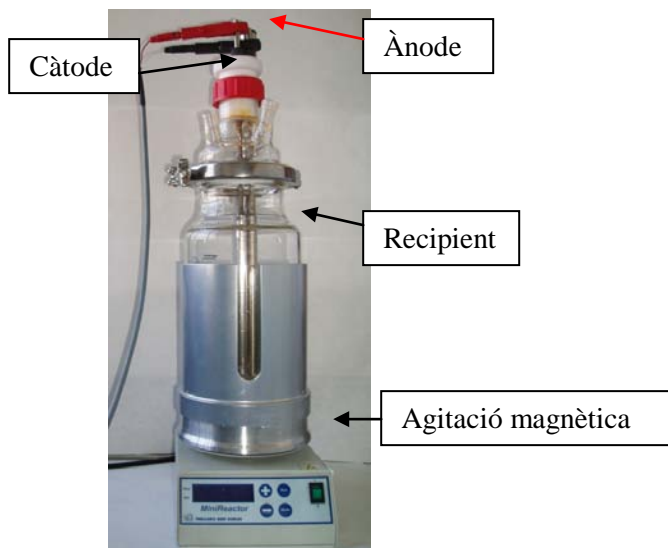


Figura 7. Disseny de cel·la SBC

El volum de la cel·la és de 2L, i en tots els casos el tractament electroquímic s'ha dut a terme sota condicions galvanostàtiques amb la font d'alimentació Grelco GVD310 0-30Vcc / 0-10A. L'agitació és contínua amb una velocitat de 300rpm. S'han aplicat densitats de corrent de $34\text{mA}/\text{cm}^2$, $84\text{mA}/\text{cm}^2$, $125\text{mA}/\text{cm}^2$ i $169\text{mA}/\text{cm}^2$ depenent del tipus d'estudi.

4.2.3.2 RBC (Recirculation Batch Cell)

En aquest cas, l'electròlisi dels colorants hidrolitzats es du a terme amb una cel·la *batch* i agitació mitjançant la recirculació. El dipòsit de l'efluent està separat de la cel·la electrofòrica, i connectats amb una bomba de pressió tal i com es mostra en la figura 8. L'efluent tractat és recirculat al dipòsit contínuament en un circuit tancat.

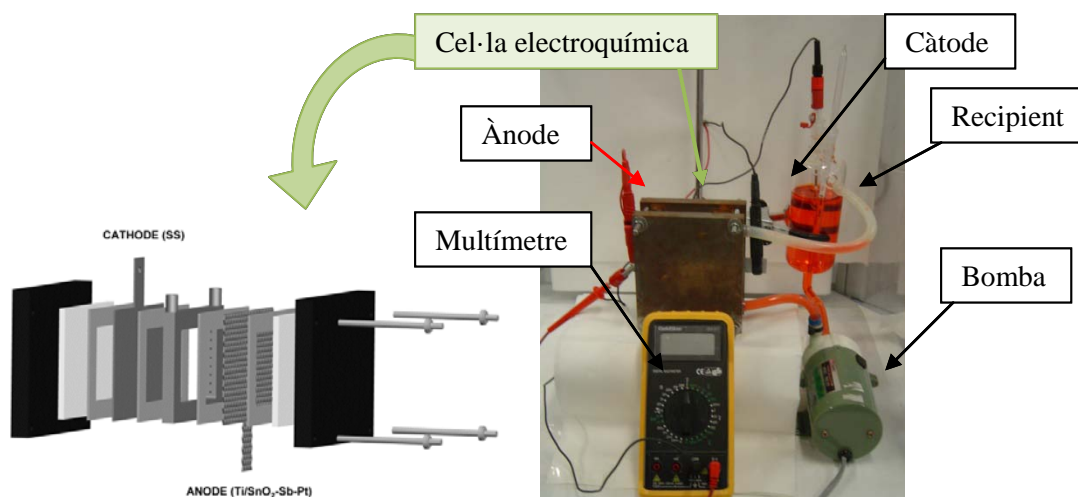


Figura 8. Disseny de cel·la RBC i muntatge per realitzar el tractament electroquímic.

El volum del dipòsit és de 0.45L, i en tots els casos el tractament electroquímic s'ha dut a terme sota condicions galvanostàtiques amb la font d'alimentació Grelco GVD310 0-30Vcc / 0-10A. S'ha aplicat la densitat de corrent de 125mA/cm².

4.2.3.3 Pilot semi-industrial

Per poder realitzar el disseny del pilot semi-industrial, s'ha seleccionat el disseny d'agitació simple. Com que els estudis s'han realitzat conjuntament amb l'empresa HIDROCOLOR SA, el disseny final de la cel·la es va dur a terme utilitzant el material facilitat per la pròpia indústria, a excepció dels elèctrodes. En aquest cas, l'efluent s'ha homogeneïtzat mitjançant aeració, ja que l'agitació magnètica no era viable. El disseny final es pot veure a la figura 9.



Figura 9. Disseny del pilot semi-industrial

El volum del dipòsit de PVC és de 400L, i en tots els casos el tractament electroquímic s'ha dut a terme sota condicions galvanostàtiques amb la font d'alimentació subministrada per la indústria. S'han aplicat intensitats entre 111-148mA/cm².

4.2.4 Mètodes de tintura i rentat

Les tintures s'han realitzat amb l'aparell Ti-Color (figura 10) seguint les següents condicions:

- 10g de teixit de cotó
- concentració de colorant de 3% s.p.f (sobre pes de la fibra)
- relació de bany 1/10



Figura 10. Maquina de tintura Ti-Color.

Segons la informació subministrada per DyStar [4.10], el mètode de tintura utilitzat és “all in”, on el colorants, electròlit i àlcali s’addicionen a l’inici, abans de començar el tractament tèrmic (figura 11a). Ara bé, a les tintures dutes a terme en els estudis realitzats conjuntament amb la indústria Hidrocolor, s’ha seguit el procediment de tintura “per etapes” facilitat per la mateixa indústria, tal i com es mostra a la figura 11b.

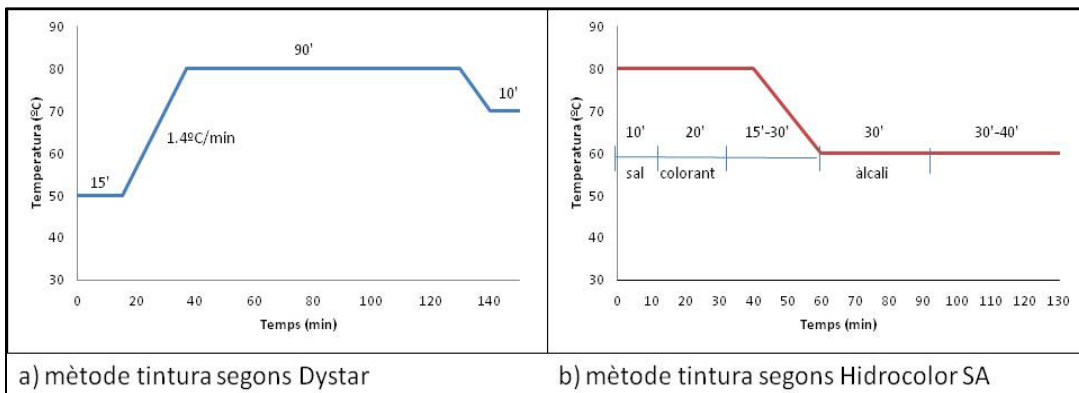


Figura 11. Mètodes de tintura.

Els processos de reutilització d’efluents es realitzen amb un 70% d’aigua tractada i un 30% d’aigua neta. En tots els casos, les condicions finals de colorant, electròlit i àlcali són les descrites anteriorment.

Després del procés de tintura té lloc una etapa de rentat dels teixits, on el colorant no fixat a la fibra és eliminat. Aquest procés consisteix en nou etapes de rentat successives a diferents temperatures: les primeres (1ra-3ra) es realitzen a 50°C durant 10min amb aigua. Seguidament hi ha una etapa d’ensabonat (4rta) amb 2g/L de sabó Cotemoll TLTR a 95°C

durant 15min. A continuació hi ha una etapa d'esbandit amb aigua (5ena) i una altra d'ensabonat (6ena), amb les mateixes característiques que les citades anteriorment. Finalment, es realitzen tres esbandits (7ena-9ena) amb aigua, també a 50°C durant 10min. Totes aquestes etapes es duen a terme amb una relació de bany 1/10.

Igual que amb el mètode de tintura, durant l'estudi realitzat a Hidrocolor, el procés de rentat també s'ha ajustat al que utilitzen en aquesta indústria, quedant reduït a 5 etapes: la primera (1era) és amb aigua a 50°C durant 10min, seguidament hi ha una etapa de neutralització amb àcid acètic a 50°C durant 10min (2na). A continuació, hi ha una etapa de rentat (3era) amb 1.5g/L de sabó Cotemoll TLTR a 95°C durant 15min. Finalment es realitzen dues etapes, de 10min cada una, d'esbandit amb aigua, la primera (4rta) a 50°C, i la última (5ena) amb aigua freda. Totes aquestes etapes es duen a terme amb una relació de bany 1/10.

4.3 Tècniques d'anàlisi instrumental

A continuació, es presenta un resum de les diferents tècniques d'anàlisi instrumental utilitzades durant la realització de la present Tesi Doctoral.

4.3.1 Anàlisi espectroscòpic

El procés de decoloració dels efluent s'ha seguir amb un espectrofotòmetre UV-visible Shimadzu UV-2401 PC (figura 12).



Figura 12. Espectrofotòmetre Shimadzu UV-2401 PC

S'ha determinat el percentatge de decoloració a partir de l'absorbància inicial (Abs_0) i l'absorbància de les mostres recollides a diferents temps durant el tractament (Abs_t), tal i com es mostra a l'equació 1.

$$(1) D(\%) = \frac{(Abs_0 - Abs_t) \times 100}{Abs_0}$$

Les absorbàncies es mesuren a la longitud d'ona de màxima absorció de cada colorant. I es recullen mostres cada 5-15min durant el tractament electroquímic.

4.3.2 TOC

El Carboni Total Orgànic (TOC) es determina amb l'aparell Shimadzu TOC 5050A (figura 13), i la degradació es representa en percentatge tal i com es mostra a l'equació 2.

$$(2) \text{ eliminació TOC (\%)} = \frac{(TOC_0 - TOC_t) \times 100}{TOC_0}$$



Figura 13. Analitzador de Carboni Total Orgànic Shimadzu TOC 5050A.

4.3.3 HPLC

La Cromatografia Líquida d'Alta Resolució o “High Performance Liquid Chromatography” (HPLC) és una de les tècniques de separació més àmpliament utilitzades de fase líquida. Aquesta tècnica es caracteritza per utilitzar columnes com a fases estacionàries, on la fase mòbil i la mostra són impulsades a través de la columna amb un sistema d'alta pressió [4.11, 4.12]. Els diferents analits de la mostra es retenen a la columna i són separats en funció de la seva polaritat (depèn de la columna utilitzada).

A la present Tesi Doctoral s'ha utilitzat aquesta tècnica per l'anàlisi qualitatiu del colorant i els intermedis generats durant l'electròlisi. L'equip utilitzat és el HPLC Hitachi Lachrom-Elite (figura 14).



Figura 14. HPLC Hitachi Lachrom Elite

El mètode utilitzat per la separació dels colorants i els seus intermedis es basa amb la norma EN14362-2:2033/AC. La columna utilitzada és la Lichrospher 100 RP-18C amb un empaquetament de $5\mu\text{m}$. La fase mòbil està composta per metanol (eluent A) i una solució tampó de $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$ (eluent B). El flux és $1\text{mL}/\text{min}$ a 298K , i el volum d'injecció és $80\mu\text{L}$.

Aquest estudi s'ha realitzat per tres colorants reactius: PMX2R, PY i RMB5. El gradient d'elució variarà en funció del colorant:

Pels colorants PMX2R i PY, els gradient d'elució comença amb 15%A-85%B, i progressivament es va modificant fins 30%A-70%B durant 10min.

Pel colorant RMB5, el gradient d'elució és 0%A-100%B (2min), i a continuació es va modificant progressivament fins 100%A-0%B durant 20min.

4.3.4 CGMS

Per tal de poder avaluar la possible generació de compostos halogenats volàtils durant l'electròlisi, s'ha posat a punt un mètode d'anàlisi qualitatiu i quantitatiu utilitzant la tècnica de cromatografia de gasos (CGMS). Aquest mètode es basa en la norma UNE-EN ISO 10301 i el mètode EPA 624 (l'EPA és Agència Protectora del Medi Ambient dels Estats Units). Degut a la importància en el control dels compostos orgànics halogenats, existeixen diversos mètodes que utilitzen la CGMS per determinar aquests compostos orgànics volàtils [4.13-4.17].

A la present Tesi Doctoral les anàlisis s'han dut a terme amb el cromatògraf Shimadzu QP 2010 amb un espectrofotòmetre de masses com a detector (CGMS), tal i com es mostra a la figura 19. S'ha treballat amb una solució patró de 24 compostos orgànics halogenats de 0.2ppm i s'ha utilitzat el p-bromofluorobenzè com a patró intern (PI). El dissolvent utilitzat és el metanol.



Figura 15. CGMS Shimadzu QP 2010.

Les mostres s'injecten al cromatògraf mitjançant la tècnica de *headspace*, on 15mL de mostra són escalfats a un forn a 80°C durant 45min (dins un vial de capacitat de 20mL). El vial es sella amb un sèptum de silicona/PFTE i 1mL de la fase gasosa (espai en cap) és injectada al CGMS. La temperatura d'injecció és 200°C.

El programa cromatogràfic (CG) s'inicia a 35°C durant 10min. Aquesta temperatura va augmentant amb un gradient de 4°C/min fins arribar a una temperatura final de 150°C, la qual es manté durant 10min. La columna cromatogràfica utilitzada és la TRB-624 de 30m de llargada, 0.25mm de diàmetre intern i un empaquetament de 1.4µm. El gas portador és heli i el flux utilitzat és 0.95mL/min. En aquest cas, els compostos de la mostra es separen mitjançant la seva temperatura de volatilitat.

La temperatura del detector (MS) és 200°C i el rang de masses analitzat va des de 40m/z fins 350m/z. La identificació dels compostos halogenats volàtils s'ha realitzat mitjançant les bases de dades ("llibreries") de referència del propi equip: Nist 147, Nist 27 i Wiley 229. A la taula 9 es citen els compostos analitzats, els seus límits de detecció i el temps de retenció al qual es detecten. A la figura 15 es representa el cromatograma on s'identifiquen aquests compostos.

Taula 9. Compostos halogenats volàtils seleccionats per dur a terme l'anàlisi de CGMS: nom, número CAS, límit de detecció i temps de retenció.

| Compost | Número CAS | L.D. (µg/L) | Temps retenció (min) |
|--------------------|-------------------|--------------------|-----------------------------|
| Bromometà | 74-83-9 | 10 | 2.50 |
| Cloroetà | 75-00-3 | 1.0 | 2.65 |
| Triclorofluorometà | 75-69-4 | 2.5 | 3.00 |
| 1,1-Dicloroetà | 75-35-4 | 2.5 | 3.86 |
| Diclorometà | 75-09-2 | 1.0 | 4.90 |
| 1,1-Dicloroetà | 75-34-3 | 2.5 | 6.55 |
| Triclorometà | 67-66-3 | 1.0 | 9.69 |
| 1,1,1-Tricloroetà | 71-55-6 | 2.5 | 10.07 |
| Tetraclorometà | 56-23-5 | 2.5 | 10.63 |
| Benzè | 71-43-2 | 2.5 | 11.67 |
| 1,2-Dicloroetà | 107-06-2 | 10 | 12.02 |
| Tricloroetà | 79-01-6 | 1.0 | 14.29 |
| Bromodiclorometà | 75-27-4 | 5 | 16.52 |
| c-1,3-Dicloropropè | 10061-01-5 | 10 | 18.22 |
| Tetracloroetà | 127-18-4 | 1.0 | 21.03 |
| Dibromoclorometà | 124-48-1 | 10 | 22.32 |
| Clorobenzè | 108-90-7 | 1.0 | 24.32 |
| Etilbenzè | 100-41-4 | 1.0 | 24.82 |
| Tribromometà | 75-25-2 | 10 | 27.45 |
| p-Bromofluorobenzè | 1073-06-9 | 2.5 | 28.61 |
| 1,3-Diclorobenzè | 541-73-1 | 1.0 | 32.48 |
| 1,4-Diclorobenzè | 106-46-7 | 0.5 | 32.85 |
| 1,2-Diclorobenzè | 95-50-1 | 0.5 | 34.17 |

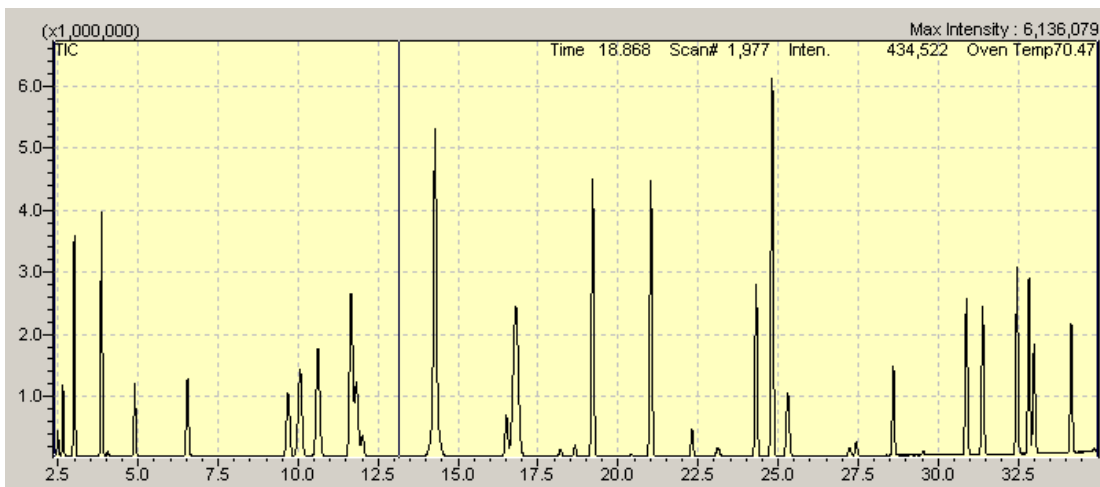


Figura 16. Cromatograma dels 23 compostos EPA i el patró intern.

L'anàlisi quantitatiu s'ha realitzat seguint l'equació 3.

$$(3) \text{Concentració}_c = \frac{\text{Àrea}_c \times \text{Concentració}_{PI}}{\text{Àrea}_{PI} \times Rf}$$

On Rf és el factor de resposta específic per cada compost. Aquest correspon a la relació entre la resposta cromatogràfica del patró intern (PI) i el compost halogenat volàtil detectat (C).

4.3.5 CI

La Cromatografia Iònica (CI), a l'igual que la HPLC, és una tècnica de separació en fase líquida. És un mètode eficaç per la separació i determinació de ions basat en l'ús de resines d'intercanvi iònic. Quan una mostra passa a través de la columna (fase estacionària), els ions presents a la mostra es separen en funció a la retenció que tenen per aquesta (depenent de la càrrega i el volum del ió). Una vegada separats, els diferents ions arriben al detector on es registra una senyal respecte el temps de retenció. Com a resultat s'obté un cromatograma on la posició d'un màxim de senyal (pic) ens indica el ió present (anàlisi qualitatiu), i l'àrea d'aquest pic ens indica la seva concentració (anàlisi quantitatiu).

En la present Tesi Doctoral s'ha utilitzat el cromatògraf iònic Dionex ICS-1000 amb sistema de detecció de conductivitat tal i com es mostra a la figura 17. La columna utilitzada és la IonPac AS23 4mm per la determinació d'anions, i la fase mòbil és una solució tampó $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$.



Figura 17. CI Dionex ICS-1000

S'ha utilitzat aquest instrument per determinar la concentració del ió clorur (Cl⁻) present als diferents efluent estudiats. Aquest anàlisi ha permès conèixer la concentració d'electròlit (NaCl) que es pot reutilitzar en altres processos de tintura.

El mètode de valoració amb plata, que és el mètode tradicional, no es pot utilitzar perquè el color de les mostres no permet apreciar el punt final de la valoració.

4.4 Paràmetres estudiats

4.4.1. Color

La determinació del color final del teixit tenyit amb els mètodes descrits a l'apartat 4.2.4 (mètodes de tintura i rentat) s'ha dut a terme amb l'espectrofotòmetre Macbeth Color Eye 7000. S'ha utilitzat l'il·luminant D65 i 10° d'observador estàndard.

Aquest instrument avalua les coordenades cromàtiques de cada un dels teixits tenyits i determina les diferències de color entre les diferents mostres (teixit estàndard i teixit tenyit utilitzant l'efluent reutilitzat...). Aquestes coordenades es poden definir mitjançant els tres paràmetres (eixos) expressats a la figura 18: Lluminositat, Saturació i Tonalitat.

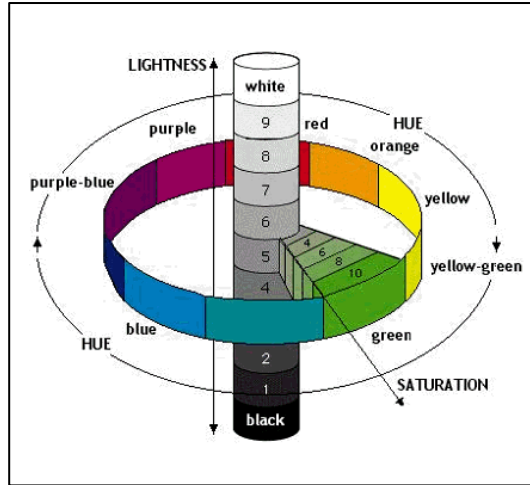


Figura 18. Coordenades cromàtiques [Font: <http://www.regional.org.au>]

- Lluminositat (“Lightness”): es representa amb L; pren valors entre 0 (negre) i 10 (blanc).
- Saturació (“Chrome”): es representa amb C; és la propietat que permet diferenciar des d’un color pur a la seva tonalitat més grisa.
- Tonalitat (“Hue”): es representa amb H; els seus valors van des de 0° a 360°, començant pel color vermell i passant pel groc, verd, blau fins al violeta, i tots els seus intermedis.

A partir dels diferents valors de L, C i H obtinguts per cada una de les mostres, es calculen els valors DL, DC, DH, que indiquen les diferències entre les coordenades cromàtiques de dues mostres (ex: una tintura de referència i l’altra tintura amb l’efluent reutilitzat).

Les diferències de color utilitzant la fórmula $DE_{CMC(2:1)}$ es representen a l’equació 4, d’acord amb la norma UNE-EN ISO 105-J03:1997 [4.18].

$$(4) DE_{CMC(2:1)} = [(DL^*/2S_L)^2 + (DC_{ab}^*/S_C)^2 + (DH_{ab}^*/S_H)^2]^{1/2}$$

On:

$$S_L = 0,040975L_R^*/(1 + 0,01765L_R^*) \text{ si } L_R^* \geq 16$$

$$\text{o } S_L = 0,511 \text{ si } L_R^* < 16;$$

$$S_C = [0,0638C_R^*/(1 + 0,0131C_R^*)] + 0,638;$$

$$S_H = (FT + 1 - F)S_C$$

$$F = \{(C_R^*)^4 / [(C_R^*)^4 + 1900]\}^{1/2};$$

$$T = 0,36 + |0,4\cos(35 + h_R)| \text{ si } h_R \geq 345^\circ \text{ o } h_R \leq 164^\circ$$

$$\text{O } T = 0,56 + |0,2\cos(168 + h_R)| \text{ si } 164^\circ < h_R < 345^\circ.$$

L_R^* , C_R^* , h_R^* , són les coordenades cromàtiques de les tintures de referència [4.19]

Generalment, el límit màxim d'acceptació de diferències de color a la indústria tèxtil és una unitat ($DE_{CMC(2:1)} \leq 1$). Aquest criteri és àmpliament utilitzat al sector de control de qualitat per comparar diferències de color entre dos teixits tenyits.

4.4.2. Evolució cinètica

Segons la bibliografia consultada [4.20], l'eliminació de compostos orgànics segueix una cinètica de pseudo-primer ordre. D'acord amb els estudis previs de degradació de colorants reactius mitjançant tècniques electroquímiques [4.21], aquests colorants també segueixen cinètiques de decoloració de pseudo-primer ordre.

Així doncs, les constants de velocitat de decoloració (K_d) es calculen a partir de la pendent entre el logaritme neperià de les absorbàncies respecte el temps (t) o la càrrega específica aplicada (Q), tal i com es mostra a les equacions 5-6:

$$(5) -\ln \frac{Abs_t}{Abs_0} = k_d \times t$$

$$(6) -\ln \frac{Abs_t}{Abs_0} = k_{d'} \times Q$$

On: $Q \left(\frac{A \cdot h}{L} \right) = \left(\frac{I \times (t_t - t_{t-1})}{vol} \right)$

4.4.3. Altres paràmetres

A més dels paràmetres indicats, s'han determinat també altres paràmetres seguint els mètodes publicats a *Standard Methods 21th edition*, els quals es detallen a continuació:

- a) pH: *Standard Methods 21th edition 4500H⁺B*. pHmetre portàtil Crison, model GLP-21.
- b) Conductivitat: *Standard Methods 21th edition 2501B*. Conductímetre Crison, model GLP-31.
- c) Clor lliure i total: *Standard Methods 21th edition 4500ClB*. Equip CHEMets[®] Kit (Chlorine K-2505)

4.5 Bibliografia

- [4.1] Vicent F, Morallón E, Quijada C, Vázquez JL, Aldaz A, Cases F. *J Appl Electrochem* 28 (1998) 607.
- [4.2] Montilla F, Morallón E, de Battisti A, Barison S, Daolio S, Vázquez JL. *J Phys Chem B* 108 (2004) 5036.
- [4.3] Montilla F, Morallón E, de Battisti A, Benedetti A, Yamashita H, Vázquez JL. *J Phys Chem B* 108 (2004) 5044.
- [4.4] Montilla F, Morallón E, de Battisti A, Vázquez JL. *J Phys Chem B* 108 (2004) 15976.
- [4.5] del Rio AI, Fernández J, Molina J, Bonastre J, Cases F. *Desalination* 273 (2011) 428.
- [4.6] Verseci GP, Rolewicz J, Comninellis Ch, Hinden J. *Thermochim Acta* 176 (1991) 31.
- [4.7] Comninellis Ch, Verseci GP. *J Appl Electrochem* 21 (2001) 335.
- [4.8] Correa-Lozano B, Comninellis Ch, de Battisti A. *J Appl Electrochem* 26 (1996) 683.
- [4.9] O'Neill C, Hawkes FR, Hawkes DL, Lourenço ND, Pinheiro HM, Deleé W. *J Chem Technol Biotechnol* 74 (1999) 1009.
- [4.10] DyStar, Inc. Work procedures. Industrial Washing Procedure, Excel Washing, 36.
- [4.11] Brown PR, Hartwick RA, *High Performance Liquid Chromatography*, Wiley, New York (1989).
- [4.12] Snyder LR, Hoboken NJ, John Wiley & Sons, *Introduction to modern liquid chromatography*, 3rd Ed (2009).
- [4.13] Ratel J, Engel E. *J Chrom A* 1216 (2009) 7889-7898.
- [4.14] Jakubowska N, Zygmunt B, Polkowska Z, Zabiegala B, Namiéśnik J. *J Chrom A* 1216 (2009) 422-441.
- [4.15] Dewulf J, Huybrechts T, van Langenhove H. *Trends Anal Chem* 25 (2006) 300-309.
- [4.16] Campillo N, Viñas P, López-Gracia I, Aguinaga N, Hernández-Córdoba M. *Talanta* 64 (2004) 584-589.
- [4.17] Doskey PV, Costanza MS, Hansen MC, Kicketts WT. *J Chrom A* 738 (1996) 73-81.
- [4.18] AENOR. UNE-EN ISO105-J03. Ensayos de solidez del color: cálculo de las diferencias de color. Madrid: Asociación Española de Normalización y Certificación, 1997.
- [4.19] López-Grimau V. Tesi Doctoral. Decoloració electroquímica i reutilització d'efluents de tintura amb colorants reactius. UPC, 2007.
- [4.20] Torrades F, Garcia-Hortal JA, Núñez L. *Coloration Tech* 124 (2008) 370.
- [4.21] Riera-Torres M, Gutierrez MC. *Chem Eng J* 156 (2010) 114.

CAPÍTOL 5:
**Optimization of a photoelectrochemical method for the
treatment of wastewaters containing reactive dyes and
further effluent reuse**

5. Optimization of a photoelectrochemical method for the treatment of wastewaters containing reactive dyes and further effluent reuse

SUMMARY

In this work, the efficiency of several electrochemical and photoelectrochemical methods for colour removal in textile dyeing effluents are discussed. The main goal of this study is to optimise a photoelectrochemical method for the treatment of dyeing effluents and their reuse in a new dyeing process, with the aim to reduce water consumption and salts discharge. It is structured in three complementary parts.

In the first one, the decoloration of a synthetic effluent containing one dye (Procion Navy HEXL) was carried out at different intensities (2A, 5A and 10A), defining their kinetic rate order. Then the optimisation of method (a combination of electrochemical treatment with UV radiation) was carried out at the appropriate intensity. The final percentage of effluent decolouration, the reduction of halogenated organic volatile compounds and the TOC removal were the determinant factors to select the best treatment conditions.

The second part of this work is based on the application of the optimised photoelectrochemical method to eight additional reactive dyes (mono, bi, tri-reactive). Subsequently, the reuse of the nine treated effluents was studied and the colour differences ($DE_{CMC(2:1)}$) with respect to a reference were evaluated. In all cases, 70% of the dyeing wastewater was treated and reused, as the 30% remains on the fabric. The reuse of the treated effluents provides satisfactory dyeing results.

Finally, the influence of the TOC removal in the dyeing obtained with the treated effluent was studied, in order to know the organic matter effect in the final dyeing result.

5.1. Introduction

The textile industry produces large volumes of wastewater in its dyeing and finishing processes. These effluents have as common characteristic their high colouration. This work is focused in reactive dyes, mainly used in the cotton industry. They were selected because of their high consumption, which implies an environmental and aesthetic problem caused both in dyeing and soaping effluents. The conventional biological plant treatments are not effective in colour removal because reactive dyes have aromatic rings in their large molecules that provide them chemical stability and resistance to the microbiological attack [5.1]. Although the effluent colour regulations are very variable depending on the country, the biological treatments are insufficient to remove colour and to accomplish with current regulations. Consequently, the application of tertiary treatments is required.

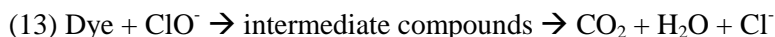
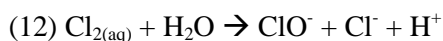
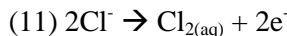
Several methods are used for the removal of organic dyes from wastewaters. The current physic-chemical methods, based on the separation between dye and effluents, produce a residue which requires an additional treatment to be destroyed. Also, the absorbent materials (such as active carbon, silica gel or alumina) require their regeneration after several treatments [5.2], and the filtration and membranes methods need cleaning treatments. Chemical oxidation methods are rather expensive and involve some operational difficulties [5.3, 5.4]. Enzymatic decomposition requires further investigation in order to know which enzymatic process takes place [5.5]. Moreover, temperature and pressure have to be controlled to avoid enzymes denaturalization. For these reasons, the electrochemical methods are nowadays the subject of a wide range of investigations at laboratory and pilot plant scale. The advantage of the electrochemical techniques is that the electron is a clean reagent. They also have good versatility and high energy efficiency. They are save and easy for automation because it is possible to operate at smooth conditions [5.6].

As some industrial wastewaters contain large amounts of chloride, the indirect electrochemical oxidation method with active chlorine is the most suitable technique to treat this kind of effluents. The addition of any chemical product in the electrolysis is not required because chloride is used as electrolyte. In contrast, the combination of electrochemistry and chloride can produce haloforms such as chloroform, although it is not an inconvenient if the treated water is degraded lately in a biological plant to accomplish its mineralization. In fact, it has been verified that the concentration of haloforms is very low and they do not show any toxic effect on the plant microorganisms [5.7]. Moreover, this concentration can be reduced by UV irradiation.

The electrochemistry method using chlorine as indirect oxidant has noted to be effective in several kind of dyes, such as azo dyes [5.8], acid dyes [5.9] or disperse dyes [5.10] and combined with photoelectrochemistry has also provided good results for phtalocyanine dyes degradation [5.11], but in this case, the metal ions liberated (i.e. copper) have to be removed.

The indirect electro-oxidation occurs when strong oxidants are generated in situ during the electrolysis and react with the organic pollutants such as dyestuffs, producing its total or partial degradation.

In the electro-oxidation with active chlorine [5.12, 5.13] (which is the major oxidizing agent), the free chlorine gaseous and/or the generated chlorine-oxygen species such as hypochlorous acid (HClO) or hypochlorite ions (ClO⁻) depending on the pH, oxidize the organic matter present in the effluents, according to the reactions 11-13:



Moreover, the current policies concerning water and energy consumption conduce to recycling and reuse treatments. In this sense, recent studies [5.14, 5.15] demonstrate the possibility of reusing these discoloured effluents for new dyeing processes. The reuse of 70% of discoloured dyebaths, after electrochemical treatment assisted by UV irradiation, provides in most of cases, low colour differences ($\text{DE}_{\text{CMC} (2:1)} \leq 1$, which is the limit for acceptance in the textile industry) with respect to the original dyeing with decalcified tap water.

Dyes are generally soluble (or partially soluble) organic compounds, which interact with the fibre or leather imparting colour [5.16]. Figure 19 summarizes the different textile dyes according to their dyeing behaviour.

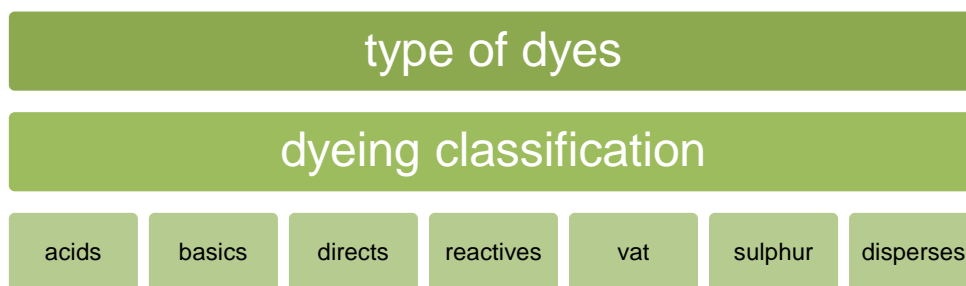
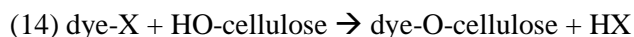


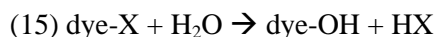
Figure 19. Dyes classification with respect to their dyeing behaviour.

Most of electrochemical decolouration studies are focused on reactive dyes. They represent about 20-30% of the total market [5.17], because of their washing fastness and brilliant colour. They contain one or several *reactive groups* (which react with the fibre) and a *chromophore group* (which gives the colour) in their structure. The most used chromophore group is the “azo” (R-N=N-R’), followed by the anthraquinone group [5.18]. Azo group constitute more than half of worldwide production [5.19], approximately 65% [5.20-5.22].

The dyeing reaction with reactive dyes occurs by a nucleophilic displacement of the substituent atom from the reactive group (i.e. chlorine), to the hydroxyl group from the cellulose in alkaline medium, according to the reaction 14 [5.23].



The competitive reaction between dye and water produces dyes hydrolysis (reaction 15). The hydrolyzed dyes cannot react with the fibre, being the responsible of the effluent colour.



The dyes can be mono, bi, tri-reactive depending on the amount of groups able to react with the fibre. The dyes exhaustion is related with this factor. The exhaustion value for mono, bi, tri-reactive dyes goes from 60% to 90%. As it is expected tri-reactive dyes reacts produces high exhaustion dyeing (less dyes hydrolysis).

Consequently, in this study the optimisation of the photoelectrochemical method for the treatment of dyeing effluents and their reuse in a new dyeing process was studied, with the aim to reduce water consumption and the salts discharge.

5.2. Materials and methods

5.2.1. Dyes and reagents

Nine reactive dyes, kindly provided by DyStar, were selected. Their name and functional groups are listed in table 10.

Table 10. Description of selected reactive dyes

| Abbr. | Commercial name | C.I. Name | Chromophore | Number of reactive groups | Type of reactive group | λ_{\max} (nm) |
|--------------|----------------------|-----------------------|-------------|---------------------------|------------------------|-----------------------|
| PN | Procion Navy HEXL | Not registered | Azo | Bireactive | monochlorotriazine | 606 |
| RB5 | Remazol Black 133B | Reactive Black 5 | Azo | Bireactive | sulphatoethylsulfone | 598 |
| PMX2R | Procion Orange MX-2R | Reactive Orange 4 | Azo | Monoreactive | Dichlorotriazine | 489 |
| PY | Procion Yellow HEXL | Reactive Yellow 138:1 | Azo | Bireactive | monochlorotriazine | 416 |
| PC | Procion Crimson HEXL | Reactive Red 231 | Azo | Bireactive | monochlorotriazine | 545 |
| PB | Procion Blue HEXL | Not registered | Azo | Bireactive | Not known | 624 |
| ND | Novacron Deepnight | Not registered | Azo | Trireactive | Not known | 583 |
| NR | Novacron Ruby | Not registered | Azo | Trireactive | Not known | 543 |
| NA | Novacron Amarillo | Not registered | Azo | Trireactive | Not known | 417 |

Dyeing was performed in 100% cotton fabrics, kindly provided by TIPSA.

The chemical products used in the effluents and the dyebath preparation (NaOH, Na₂SO₄, and NaCl) were of analysis quality supplied by Merck and Fluka. P-Bromofluorobenzene was used as Internal Standard in the gas chromatography analysis with chromatography grade, it was provided by AccuStandard.

5.2.2. Effluent preparation

Dyebath effluents were prepared in the laboratory to simulate an industrial effluent after the dyeing process with reactive dyes. During the dyeing process, the dye unfixed to the fibre remains hydrolyzed in the bath solution as the reactive groups of the dye molecule were replaced by OH groups. The effluents containing 0.1g/L of hydrolyzed reactive dyes were prepared previously to the electrochemical treatment. The hydrolysis was carried out by the addition of NaOH solution and heating at 80°C for 2h. The final pH was approximately 12.

As indicated, chloride plays an important role in dyes indirect oxidation. For this reason, sodium chloride (0.3g/L) was added to simulate the concentration of tap water (industrial dyeings are performed with decalcified water). The final conductivity of the simulated effluent was adjusted to 35mS/cm with sodium sulphate in order to reach the industrial effluents conductivity.

5.2.3. *Electrochemical treatment*

The synthetic effluents were treated in an undividable electrolytic cell (Simple Batch Cell).

In all cases, the treated volume was 2L and studies were carried out under galvanostatic conditions (power supply: Grelco GVD310 0-30Vcc / 0-10A) at intensities 2A, 5A and 10A. The cathode was made of stainless steel and the anode was made of Ti/Pt, with 59.32cm² of active surface.

The UV radiation was performed with a Philips TUV lamp (PL-S, UV-C) at 254nm and 9watts.

5.2.4. *Effluent reuse*

Dyeing tests were performed in a TIColor instrument under the following conditions: 10g of cotton fabric, dyestuff concentration 3% o.w.f (over weight fibre), liquor ratio 1/10 and 35g/L of Na₂SO₄. NaOH was used as dyeing alkali (until pH 12).

According to the information supplied by DyStar [5.24], the dyeing method “all in” was selected. The dye, the entire electrolyte and the alkali were added in the initial dyeing bath.

All the experiments were run in triplicate.

After the dyeing process, a washing process takes place where the cotton dyed fabrics were washed to eliminate the dye not fixed to the fabric. This process consists on nine successive washes at different temperatures. The first ones (1st-3rd washes) were at 50°C with tap water during 10min, then a soaping step (4th wash) took place with 2g/L of COTEMOLL TLTR at 95°C during 15min. After a tap water step (5th wash) and other soap step (6th wash) were carried out with the same conditions described above. Finally other three water washes at 50°C were carried out during 10min (7th -9th washes). All steps were performed at liquor ratio 1:10.

5.2.5. *Analyses and instruments*

5.2.5.1. *Spectroscopic analysis*

The decolouration process was studied by spectroscopy analysis, where the initial dyes absorbance (Abs₀) was compared with the absorbance of the samples collected during the

treatment (Abs_t). The absorbance was measured at the visible maximum dye absorption wavelength (606nm for PN, 598nm for RB5, 489nm PMX2R, 416nm for PY, 545nm for PC, 624nm for PB, 583nm for CD, 543nm for CR and 417nm for CA). Samples were collected each 5min during the electrochemical treatment, and the decolouration was reported in % (see equation 7).

$$(7) D(\%) = \frac{(Abs_0 - Abs_t) \times 100}{Abs_0}$$

Absorbance measurements were carried out with a UV-Vis spectrophotometer (Shimadzu UV-2401 PC).

5.2.5.2. Kinetic evolution

In accordance to previous studies [5.25], the dyes degradation with the electrochemical treatment follows a first-order reaction. The decolouration rate constants (K_d) were calculated from the slope of semilogarithmic absorbance values rate versus exposition time (t) or charge (Q), in accordance with the kinetic equation (8-10):

$$(8) -\ln \frac{Abs_t}{Abs_0} = k_d \times t$$

$$(9) -\ln \frac{Abs_t}{Abs_0} = k_{d'} \times Q$$

Where:

$$(10) Q \left(\frac{A \cdot h}{L} \right) = \left(\frac{I \times (t_t - t_{t-1})}{vol} \right)$$

5.2.5.3. TOC removal

The Total Organic Carbon was determined with a Shimadzu TOC5050A instrument. The TOC degradation was reported in % (see equation 11).

$$(11) TOC\ removal(\%) = \frac{(TOC_0 - TOC_t) \times 100}{TOC_0}$$

5.2.5.4. GCMS analysis

In order to evaluate the possible generation of volatile halogenated compounds, a GCMS method was used for the identification of 23 halogenated compounds listed by the Environmental Protection Agency (EPA-624 method). An Internal Standard (IS), p-bromofluorobenzene, was used for the quantification of all these compounds.

The gas chromatography analyses were carried out in a Shimadzu QP 2010 (GCMS) system with a Mass Spectrum detector. The sample injection was carried out by a headspace technique, where 15mL of the sample was heated to 80°C for 45min in a 20mL vial. The vial was sealed with silicone/PFTE septum and 1mL of gas was injected to the CGMS. The injection temperature was 200°C. The chromatography program started at 35°C during 10min, the gradient rate was increased at a rate of 4°C/min until 150°C, which is the

final temperature (10min). The column selected was TRB-624 (length 30m, internal diameter 0.25mm and 1.4 μ m packing). The carrier gas was Helium at a 0.95mL/min column flow rate.

The identification of halogenated compounds was performed using Nist 147, Nist 27 and Wiley 229 as reference libraries.

The quantitative analysis is carried out by using the equation 12:

$$(12) \text{Concentration}_c = \frac{\text{Area}_c \times \text{Concentration}_{IS}}{\text{Area}_{IS} \times R_f}$$

Where R_f is the response factor, which is specific for each compound. It corresponds to the rate between the chromatographic response of the halogenated compound detected and the Internal Standard (1-bromo, 3-fluorobenzene).

5.2.5.5. Colour evaluation

The final dyed fabric colour was measured by a spectrophotometer Macbeth Color Eye 7000, with illuminate D65 and 10° of standard observer. The instrument evaluates the chromatic coordinates of each dyed fabric. These coordinates are defined by three parameters (Lightness DL_{cmc} ; Chrome DC_{cmc} , and Hue DH_{cmc}) which compromise the colour difference between the standard and the reused effluent dyeing. The colour difference with the formula $DE_{CMC(2:1)}$ is represented in the equation 13 according to UNE-EN ISO 105-J03: 1997 [5.26].

$$(13) DE_{CMC(2:1)} = [(DL^*/2S_L)^2 + (DC^*_{ab}/S_c)^2 + (DH^*_{ab}/S_H)^2]^{1/2}$$

In general, the acceptance limit for colour differences in the textile industry is one unit ($DE_{CMC(2:1)} \leq 1$). This criterion is widely used in dyeing quality control to compare the colour differences between two fabric samples.

5.3. Results and discussion

5.3.1. Electrochemical treatment: effect of the intensity

The electrochemical kinetic rate degradation of PN dye was studied at three intensities (2A, 5A and 10A). Results are plotted in figure 20. The representation of $-\ln(C_t/C_0)$ vs time (figure 20.a) showed that in all the studied cases, the dye degradation follows first-order reaction kinetics (eq.8). As expected, the treatment time required to obtain a specific degradation was shorter when the intensity applied was higher. In order to know the efficiency of the treatments, the parameters of the equation 9 were plotted in the figure 20.b: $-\ln(C_t/C_0)$ vs the specific charge applied (A·h/L), which is a normalised parameter. The results showed that the slopes at 2A and 5A were of the same order (0,73 and 0,88 respectively). The time required to achieve a fixed decolouration had a linear relationship

with the intensity (at constant volume). In opposite, when the intensity is increased to 10A, the slope becomes much higher. It can be attributed to the higher generation of oxidant species, which increases the indirect dye oxidation.

Decolouration values of 99 % can be reached at all the studied intensities (figure 20.c). The treatments at 2A and 5A requires a similar power consumption (29,70W·h and 28W·h respectively), whereas at 10A, the consumption is reduced to 15.17W·h to achieve the same decolouration.

Consequently, it can be stated that the decolouration treatment performed at 10A is more efficient according to the kinetic rate, the specific charge applied and power consumption results. Therefore, the subsequent studies were carried out at this intensity.

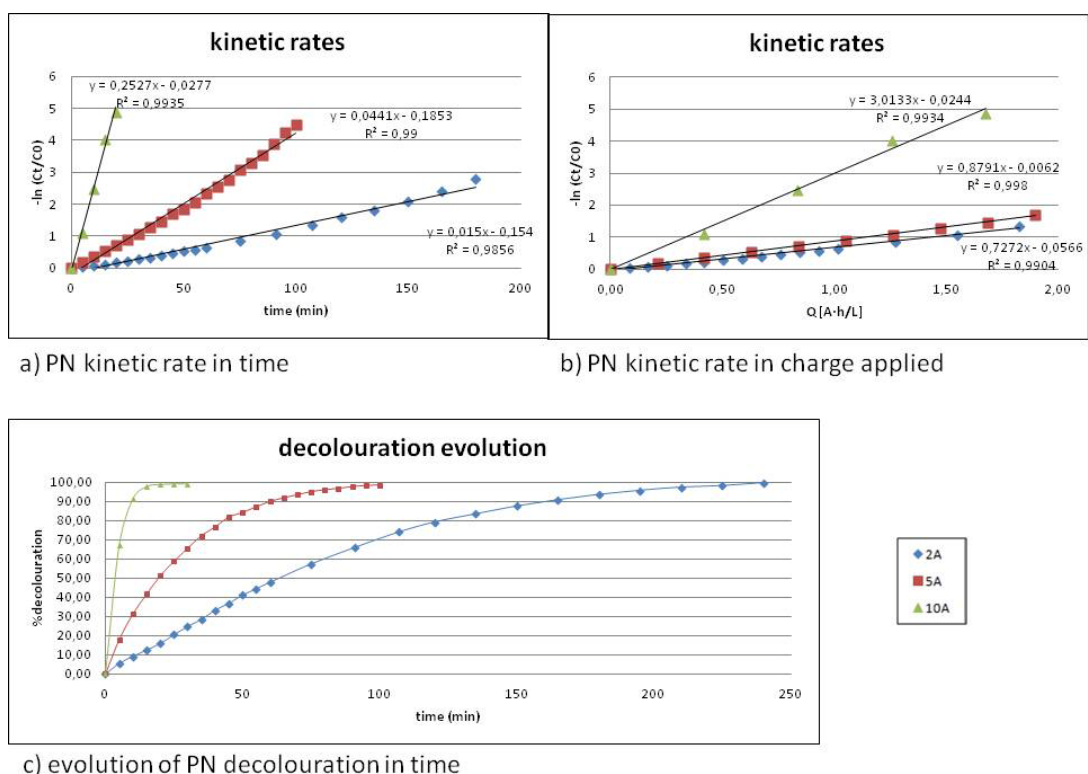


Figure 20. Decolouration of PN with electrochemical treatments at 2A, 5A and 10A.

5.3.2. Optimization of the photoelectrochemical treatment for PN at 10A.

When an electrochemical treatment is applied to a solution which contains chloride and organic matter, small amounts of halogenated volatile compounds can be generated, mainly haloforms. In order to solve this problem, the UV radiation is applied. Several studies were carried out by combining the electrochemical treatment with UV radiation. Table 11 shows the final decolouration achieved and the decolouration kinetic rate corresponding to PN

effluent treatment: electrochemical treatment (trial A), and the different combination of electrochemical and UV treatments (trials B-E).

Table 11. Characterization of the electrochemical and photoelectrochemical treatments: kinetic rate, TOC removal and decolouration, applied to PN at 10A.

| Trial | Treatments | Decolouration (%) | | Kinetic rate (min^{-1}) | | R^2 | |
|-------|-------------|-------------------|-----------|------------------------------------|--------|-------|-------|
| | | Treat.1 | Treat 1+2 | K_1 | K_2 | K_1 | K_2 |
| A | EC | 99 | - | 0.2729 | - | 0.99 | - |
| B | UVEC | 99 | - | 0.1332 | - | 0.99 | - |
| C | 1) 5min EC | 55 | | 0.2715 | | 0.99 | |
| | 2) UVEC | | 99 | | 0.1598 | | 0.99 |
| D | 1) 5min EC | 59 | | 0.2738 | | 0.99 | |
| | 2) UV | | 66 | | 0.0014 | | 0.97 |
| E | 1) 10min EC | 80 | | 0.2722 | | 0.99 | |
| | 2) UV | | 86 | | 0.0037 | | 0.98 |

Where: EC= electrochemical treatment.
 UVEC= electrochemical treatment with simultaneous UV radiation.
 EC+UV= electrochemical treatment with posterior UV radiation.
 K_1 : kinetic rate corresponding to treatment 1.
 K_2 : kinetic rate corresponding to treatment 2.

The results shown in table 11 indicate that the electrochemical treatment was the faster technique to achieve 99% of decolouration, because it had the higher kinetic rate. When the UV radiation was applied simultaneously with the electrochemical treatment (UVEC), the 99% of decolouration was also achieved but the kinetic rate decreased due to the UV light degradation of the indirect oxidant compounds generated during the electrolysis (HClO/ClO⁻). By another hand, it can be appreciated that the UV radiation after the electrochemical treatment enhances the dyes decolouration. Taking into account that the full decolouration is not required because the discharge limit regulations (decree 130/2003 in Catalonia) indicate that no colour must be appreciated when the effluent is diluted of 1/30 (this value change depending on the Country and even of the different regions). An initial electrochemical treatment followed by the UV irradiation is selected as the most appropriate method. Among the combinations of these techniques, 5minutes of electrochemical treatment provided decolourations around 57%. If the treatment was continued with the combined treatment UVEC, also 99% of decolouration is achieved whereas the 66% obtained with the UV radiation alone. For that reason, the electrochemical treatment is followed up 10min (80% of decolouration) with a further UV radiation to achieve 86% decolouration.

In this section, the kinetic rates expressed in charge or in time units will have the same evolution because all the experiments were run at the same intensity (10A). Consequently, they were only reported in time units (min^{-1}). As it can be seen in figure 21, the decolouration value was stabilized after a certain treatment time. From that moment, the decolouration value is not enhanced when the treatment time is increased. The samples for haloforms detection were collected when the higher decolouration value was achieved.

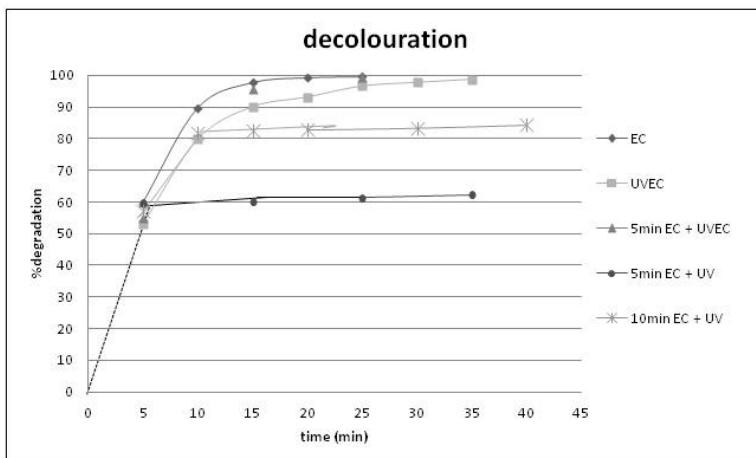


Figure 21. PN effluent decolouration evolution with different combination of electrochemical and photoelectrochemical treatments at 10A.

Chloroform was the unique halogenated compound detected with the CGMS analysis. The concentration generated in the different treatments is plotted in figure 22.

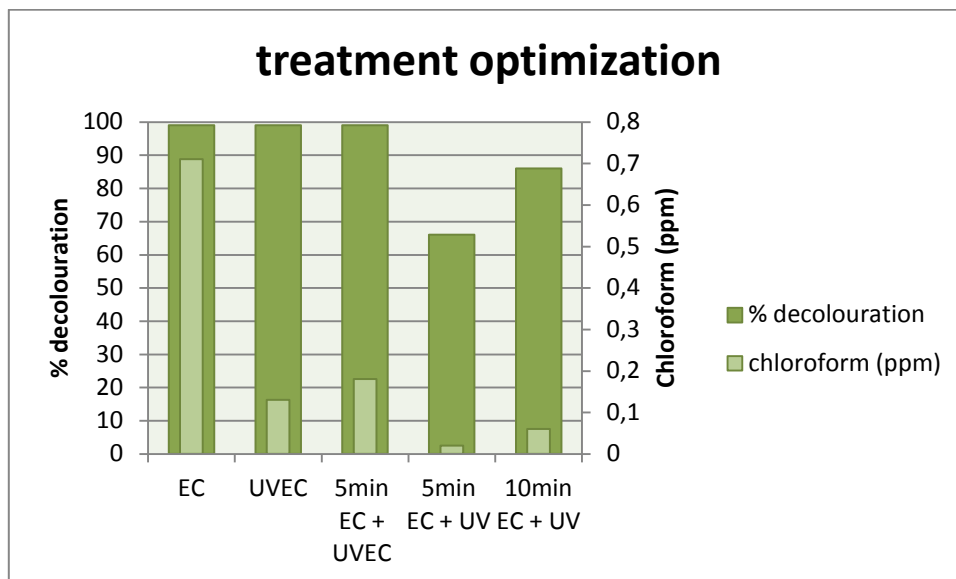


Figure 22. Final decolouration of PN effluent and chloroform generated versus the different electrochemical and photoelectrochemical treatments at 10A.

According to figure 22, the EC treatment is able to achieve 99% decoloration but at the same time, 0.7ppm of chloroform is generated. A clear reduction of this concentration is achieved with the UV radiation treatments (UVEC and EC+UV), reaching a concentration lower than 0.2ppm.

Taking into account all the results obtained, decoloration and chloroform removal, we consider that the best method is the trial E, where the electrochemical treatment was applied until 80% of decolouration, with posterior UV radiation (10min EC+UV). That procedure achieved 86% of effluent decolouration (which is already an acceptable value for the subsequent discharge). Under these conditions, the final chloroform concentration was lower than 0.1ppm and the final dye concentration was lower than 0.5ppm which is acceptable for the reuse step. Also, in case of effluent discharge, this concentration is not appreciated by the human eye after a 1/10 dilution which corresponds to the mixture of the dyeing bath with the rest of effluents (rinsing and washing baths).

5.3.3. Application of the optimized photoelectrochemical treatment to nine reactive dyes.

The photoelectrochemical treatment optimized in the previous steps was applied to nine reactive dyes prepared as indicated in section 5.2.2 to simulate a dyeing effluent. In table 12 are summarized the kinetic rates, TOC removal and the chloroform concentration for each dyeing effluent.

Dyes degradation follows a first order kinetic rate. In all the studied cases, 86% decolouration was achieved. The TOC removal values are poor, in a range from 4 to 11% depending on the dye. But recent studies with more concentrated effluents [5.8] showed that the TOC removal is dependent on dye concentration. 50-80% TOC removal can be achieved when the dye concentration is 1g/L or when the treatment time is increased. The organic matter removal is not the goal of this work and consequently, a longer electrochemical treatment is not necessary. There are more efficient methods for this purpose, from the economic point of view, such as biological plants. Thus, the aim of this study is the decoloration of the effluent and its further reuse or discharge to a biological plant (where the total mineralisation is carried out). In section 5.3.4, the influence of TOC removal in the effluent reuse for a new dyeing process is studied.

In addition, the chloroform concentration was analysed after the EC and the EC+UV treatment. As expected, the combination of both techniques (electrochemistry and UV irradiation) reduces the amount of chloroform. The chloroform concentrations detected after the EC+UV treatment were lower than 0.1ppm, except for PC which value was 0.14ppm. In average, 90% of chloroform reduction is obtained in the EC+UV treatment with respect to the EC treatment.

Table 12. Optimized electrochemical and photoelectrochemical treatments applied to 9 reactive dyes: kinetic rate, TOC removal and chloroform concentration.

| Dye | Kinetic rate (min ⁻¹) | R ² | TOC removal (%) | Chloroform (ppm) [EC] | Chloroform (ppm) [EC+UV] |
|--------------|-----------------------------------|----------------|-----------------|-----------------------|--------------------------|
| PMX2R | 0.1795 | 0.9919 | 12 | 0.57 | 0.05 |
| PC | 0.1162 | 0.9998 | 6.81 | 1.66 | 0.14 |
| PY | 0.0833 | 0.9963 | 11.86 | 0.65 | 0.05 |
| PB | 0.2622 | 0.9907 | 8.33 | 0.09 | 0.01 |
| PN | 0.2686 | 0.9954 | 9.78 | 0.70 | 0.06 |
| RB5 | 0.2471 | 0.9927 | 4.31 | 0.78 | 0.07 |
| ND | 0.1301 | 0.9985 | 7.84 | 0.45 | 0.04 |
| NR | 0.1593 | 0.9975 | 9.38 | 0.57 | 0.05 |
| NA | 0.1295 | 0.9973 | 7.04 | 0.33 | 0.03 |

5.3.4. Reuse of the decoloured effluents.

The decoloured effluents were reused in a new dyeing process. The colour differences were evaluated with the $DE_{CMC(2:1)}$ with respect to a reference dyeing. In all the studied cases, these values were lower than 1, which is the acceptance limit for the textile industry (table 13). This implies that all the new dyeings are into the acceptance range. Consequently, the dyes mineralization is not necessary for the effluent reuse because a shorter decoloration treatment provide satisfactory results.

That reuse procedure allows saving 70% of the dyeing water and leads a considerable reduction of effluents salinity. Hence, the photoelectrochemical technique described can be considered an ecofriendly method for the treatment and reuse of dyeing effluents.

Table 13. Colour differences: fabrics dyed with the treated and reused effluent vs. a reference dyeing.

| Dye | DL _{CMC} | DC _{CMC} | DH _{CMC} | DE _{CMC(2:1)} |
|--------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------------|
| PMX2R | 0.36 | -0.26 | 0.10 | 0.46 |
| PC | 0.06 | -0.14 | -0.07 | 0.16 |
| PN | -0.43 | 0.13 | 0.22 | 0.50 |
| PY | -0.42 | -0.21 | -0.33 | 0.57 |
| PB | 0.04 | -0.23 | 0.04 | 0.24 |
| RB5 | -0.05 | 0.36 | 0.03 | 0.36 |
| ND | -0.51 | -0.20 | 0.11 | 0.56 |
| NR | 0.04 | 0.05 | 0.09 | 0.11 |
| NA | 0.01 | 0.04 | -0.01 | 0.05 |

In order to evaluate the influence of the residual organic matter in the dyeing colour differences, longer electrochemical treatments were applied to the PN effluent. Higher TOC degradations were obtained, and the decoloured effluents were reused in new dyeing processes. The dyeings performed with these reused baths showed the colour differences (versus a reference) listed in table 14. This table and figure 23 showed a clear relationship between colour differences and the organic matter removal. When TOC removal is higher, the colour differences are lower. However, it must be underlined that in all the studied cases, the colour differences are into the limits of acceptance for the industry.

Table 14. Influence of the TOC removal in the PN dyeing result. Colour differences of fabrics dyed with the treated and reused effluent vs the reference.

| TOC removal (%) | DE _{CMC(2:1)} | DL _{CMC} | DC _{CMC} | DH _{CMC} |
|-----------------|------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 4,74 | 0.6 | -0.42 | 0.09 | 0.42 |
| 5,97 | 0.59 | 0.38 | 0.40 | 0.22 |
| 7,21 | 0.48 | 0.02 | 0.34 | 0.34 |
| 11,91 | 0.37 | 0.14 | 0.23 | 0.24 |

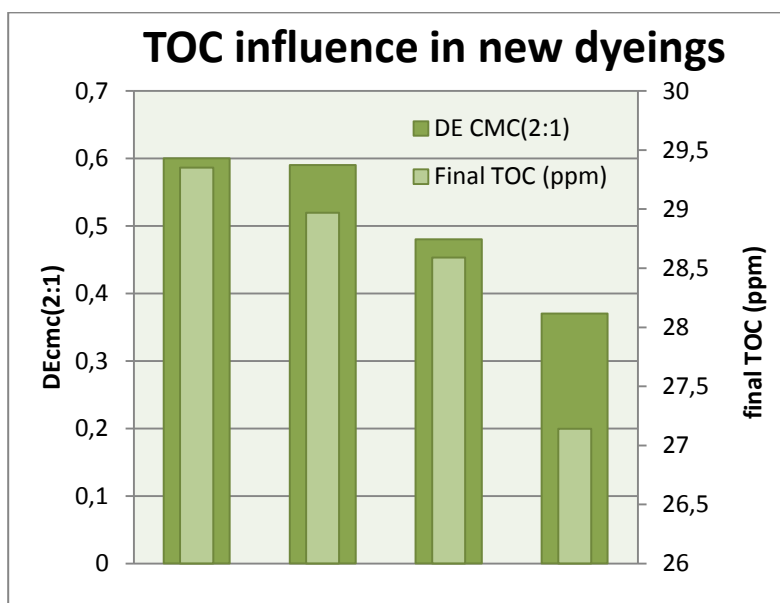


Figure 23. Influence of TOC removal in the reuse of treated effluent for PN: colour differences (DE_{CMC(2:1)}) of dyeings performed with different TOC content effluents.

5.4. Conclusions

The electrochemical treatment achieved 99% of dye decolouration at all the studied intensities. The treatment was more efficient at 10A due to the increase of the oxidant species generation, which improved the indirect oxidation of the dye.

When the electrochemical treatment was applied with simultaneous UV radiation (the decolouration kinetic rates are decreased due to the UV light degradation of the oxidant species generated during the electrolysis. When the UV radiation was applied after the electrochemical treatment, it enhances the dyes decolouration. In both cases (UVEC and EC+UV), the concentration of volatile halogenated compounds (chloroform) was reduced. According to the final decolouration and the chloroform generation, the most appropriate method for the treatment of dyeing effluents with reactive dyes was the combination of electrochemical technique until 80% decolouration with further UV radiation. The photoelectrochemical method demonstrated to be an efficient technique for the decolouration of reactive dyes effluents. The chloroform generation was lower than 0.1ppm except for PMX-2R.

The reuse of the dyeing treated effluents allows saving 70% of the dyeing water and reduces the effluents salinity. In all cases, the colour differences were into the acceptable range (lower than 1 $DE_{CMC(2:1)}$). Consequently, the photoelectrochemical method demonstrates to be efficient in the treatment and reuse of reactive dyes effluents.

The TOC removal was also evaluated in the treated dye effluents. After the decolouration treatment, the TOC removal values are poor (4-11%). An increasing of the treatment time produces an increase of organic matter removal. It has been demonstrated that the dyeing colour differences become lower when the amount of residual organic matter is reduced.

5.5. References

- [5.1] dos Santos AB, Cervantes FJ, van Lier JB. *Bioresources Tech* 98 (2007) 2369-2385.
- [5.2] Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigman P. *Bioresources Tech* 77 (2001) 247-255.
- [5.3] Gutierrez MC, Crespi M. *J Soc Dyes and Colorants* 115 (1999) 342-345
- [5.4] Naim MM, El Abd YM. *Sep Purif Methods* 31 (2002) 171-228
- [5.5] Forgacs E, Cserhati T, Oros G. *Enviromental Int* 330 (2004) 953-971
- [5.6] Martinez-Huitle CA, Ferro S. *Chem Soc Rev* 35 (2006) 1324-1340.
- [5.7] Vilaseca M, Gutierrez MC, Lopez-Grimau V, Lopez-Mesas M, Crespi M. *Water Environ Res* 82 (2009) 176-182.
- [5.8] Lopez-Grimau V, Gutierrez MC. *Chemosphere* 62 (2006) 106-112.
- [5.9] Oliveira FH, Osugi ME, Paschoal FMM, Profeti D, Olivi P, Zanoni MVB. *J Appl Electrochem* 37 (2007) 583-592.
- [5.10] Osugi ME, Rajeshwar K, Ferraz ERA, Oliveira DP, Araujo AR, Zanoni MVB. *Electrochim. Acta* 54 (2009) 2086-2093.
- [5.11] Osugi ME, Umbuzeiro GA, de Castro FJV, Zanoni MVB. *J Hazard Mater* 137 (2006) 871-877.
- [5.12] Panizza M, Barbucci A, Ricotti R, Cerisola G. *Sep Purif Technol* 54 (2007) 328-387
- [5.13] Daneshvar N, Aber S, Vatanpour V, Rasoulifard MH. *J Electroanal Chem* 615 (2008) 165-174.
- [5.14] Riera-Torres M, Gutierrez MC, Valldeperas, J, Lis M, Crespi M. *Textile Res J* 81 (2011) 1926-1939
- [5.15] López-Grimau V, Gutiérrez MC, Valldeperas J, Lis M, Crespi M. *Color Technol* 128 (2011) 36-43.
- [5.16] Rajeshwar K, Osugi ME, Chanmanee W, Chenthamarakshan CR, Zanoni MVB. *J Photochem Photobiol C: Photochemi Reviwes* 9 (2008)171-192
- [5.17] Carneiro PA, Osugi ME, Fugivara CS, Boralle N, Furlan M, Zanoni MVB. *Chemosphere* 59 (2005) 431-439.
- [5.18] Lee YH, Pavlostathis SG. *Water Res.* 38 (2004) 1838-1852.
- [5.19] Oliveira GAR, Ferraz ERA, Chequer FMD, Grando MD, Angeli JPF, Tsuboy MS, Marcarini JC, Mantovani MS, Osugi ME, Lizier TM, Zanoni MVB, Oliveira DP. *Mutat. Res.:Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.* (2010) doi:10.1016/j.mrgentox.2010.09.001

- [5.20] Carneiro PA, Umbuzeiro GA, Oliveira DP, Zanoni MVB. J Hazard Mater. 174 (2010) 694-699.
- [5.21] Zollinger H. Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments. V.C.H Publishers, New York, (1991).
- [5.22] Guaratini CCI, Zanoni MVB. Quim Nova 23 (2000) 71-78
- [5.23] Zanoni MVB, Fogg AG, Barek J, Zima J. Analytica Chimica Acta 349 (1997) 101-109
- [5.24] DyStar, Inc. Work procedures. Industrial Washing Procedure, Excel Washing, 36.
- [5.25] Riera-Torres M, Gutierrez MC, Crespi M. Chem Eng J 156 (2010) 114-120
- [5.26] AENOR. UNE-EN ISO105-J03. Ensayos de solidez del color: cálculo de las diferencias de color. Madrid: Asociación Española de Normalización y Certificación, 1997.

CAPÍTOL 6:
**Influence of surfactants in the electrochemical treatment of
washing effluents containing reactive dyes**

6. Influence of surfactants in the electrochemical treatment of washing effluents containing reactive dyes

SUMMARY

This work is focused on electrochemical (EC) and photoelectrochemical (UVEC) treatments applied to textile washing effluents, which contains reactive dyes and surfactants. The main goal of this study is to establish the surfactant influence in dyes degradation, with the aim of decreasing the environmental problem of their discharge.

In the first step, the decolouration and TOC removal yield of three synthetic effluents (which contain separately a surfactant, an azo reactive dye and a phtalocyanine reactive dye) were evaluated after the electrochemical treatment at two different intensities (2A and 10A). Taking into account the obtained results, the surfactant was shown to be more easily degradable than dyes, and the azo group was also more degradable than the phtalocyanine group in accordance with both kinetic rates and TOC removal results.

CGMS analyses of 23 organohalogenated compounds were carried out on the treated effluents. The treatment at 10A is more efficient although it generated slightly higher amounts of halogenated compounds. These compounds can be removed with UV irradiation. For this reason, UVEC and EC methods were applied at 10A to 3 effluents containing each compound separately. The UVEC method was selected as the better option to remove these pollutants.

Finally simulated industrial washing bath effluents with a mixture of dye and surfactant were treated by the EC and the UVEC method. The presence of surfactant did not avoid the dyes degradation. In this case, no differences between EC and UVEC were appreciated in the dye decolouration due to the competitive reaction of surfactant degradation.

6.1 Introduction

The textile industry produces large volumes of wastewater in its dyeing and washing processes. After a dyeing process several rinsing and at least one soaping bath are applied. Consequently, industrial mill effluents always contain a mixture of dyes and surfactants. These effluents have as common characteristic their high colouration and foam content.

Although most of surfactants are toxic to aquatic organisms due to their surface activity, studies concerning surfactant degradation are very scarce. Toxicity of surfactants is mainly attributed to their persistent adherence on the biological membranes of organisms. They also produce adverse effects in rivers because they not allow the correct oxygen exchange through the water surface. The increasing consumption of surfactants results in a serious environmental pollution problem [6.1].

On the other hand, this work is focused on reactive dyes because of their high consumption, mainly in the cotton industry, which increases this environmental and aesthetic problem both in dyeing and washing effluents. Reactive dyes represent about 20-30% of the total market [6.2], because of their solidity and brilliant colour. Their structure consists on a *reactive group* (which reacts with the fibre), and a *chromophore group* (which gives the colour). The most common chromophore group is the “azo” (R-N=N-R’), followed by the anthraquinone group [6.3]. Azo group constitute more than half of worldwide production [6.4], approximately 65% [6.5-6.7]. Moreover, this kind of dyes produces toxic aromatic products in their degradation.

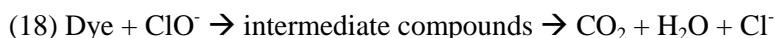
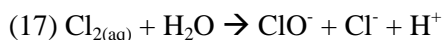
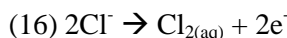
The conventional biological plant treatments are not effective in colour removal because dyes have aromatic rings in their large molecules that provide them chemical stability and resistance to the microbiological attack [6.8]. Although the effluent colour regulations are very variable and depend on the Country, the biological treatments are generally insufficient to remove colour and to accomplish with current regulations and the use of tertiary treatments is required. In addition, surfactants can cause operational difficulties in biological plants due to their foam.

Several methods are used for the colour removal from wastewaters. The current physico-chemical methods, based on the separation between dye and effluents, produce a residue which requires an additional treatment to be destroyed. Also, the absorbent materials (as active carbon, silica gel or alumina) require their regeneration after several treatments [6.9]. The filtration and membranes methods need cleaning treatments. Chemical oxidation methods are rather expensive and involve some operational difficulties [6.10, 6.11]. Enzymatic decomposition requires further investigation in order to know which enzymatic process takes place [6.12]; moreover, temperature and pressure have to be controlled to avoid enzymes denaturalization. For these reasons, the electrochemical methods are nowadays the subject of a wide range of investigations at laboratory and pilot plant scale. The advantage of these electrochemical techniques is that electron is a clean reagent. They

also have good versatility and high energy efficiency. They are easy for automation and save because it is possible to operate at smooth conditions [6.13].

As some industrial wastewaters contain large amounts of chloride, the indirect electrochemical oxidation method with active chlorine is the most suitable technique to treat this kind of effluents. In this case, the addition of any chemical product is not required because chloride is already contained in the effluent. In contrast, the combination of electrochemistry and chloride can produce haloforms such as chloroform, but it is not an inconvenience if the treated water is degraded later in a biological plant until mineralization. In fact, in previous works, it was verified that the concentration of generated haloforms is very low and they do not show any toxic effect on the plant microorganisms [6.14].

The indirect electro-oxidation with active chlorine [6.15, 6.16] occurs when strong oxidants which are generated in situ during the electrolysis (such as hypochlorous acid (HClO) or hypochlorite ions (ClO⁻) depending on the pH) oxidise the organic matter present in the effluents, according to the reactions 16-18:



In that situation, the formation of haloforms or other halogenated compounds could also be observed due to the reaction between the chloride oxidant species and the organic matter. The concentration of generated haloform depends on the current density applied during the electrochemical treatment. For this reason, in this work the combination of UV irradiation with the electrochemistry is also studied. The aim of UV irradiation is the catalysis of the dyes degradation [6.17] to achieve the halogenated compounds decomposition.

The electrochemistry method using chlorine as indirect oxidant has been studied by different authors. This technique has demonstrated to be effective in several kinds of dyes, such as azo dyes [6.18], acid dyes [6.19] or disperse dyes [6.20]. Moreover, Osugi et al [6.21] found that photoelectrochemistry provided good results for phthalocyanine dyes degradation. However, little attention has been paid to possibility of apply electrochemical technology to the degradation of surfactants. An interesting study on the electrochemical degradation of sodium dodecylbenzene sulphonate was published by Kong et al. [6.22]. But, as far as we know, the treatment of effluents containing mixtures of dyes and surfactants has not been reported.

The present work is focused on the application of electrochemical and photoelectrochemical techniques to the treatment of dyeing and washing textile effluents (dyes and surfactant mixture). Many studies can be found on electrochemical removal of dyes, but under our knowledge, no papers have been published on photoelectrochemical

surfactant removal and only a few studies can be found about their electrochemical degradation.

6.2. Materials and methods

6.2.1. Dyes and reagents

Two reactive dyes, kindly provided by DyStar, were selected. Their name and functional groups are listed in table 15.

The surfactant used was COTEMOLL TLTR supplied by Color Center SA. It is a mixture of surfactants and polymers in water and iso-propanol (10%) solution, and it has an anionic-non ionic character.

Table 15. Description of selected reactive dyes.

| Abbr. | Commercial name | C.I. Name | C.I. number | CAS number | Chromophore | Reactive group | λ_{\max} (nm) |
|------------|-------------------------|------------------|-------------|------------|---------------|-----------------------|-----------------------|
| RB5 | Remazol Black 133B | Reactive Black 5 | 20505 | 12225-25-1 | Diazo | Sulphato-ethylsulfone | 583 |
| CT | Cibacron Turquoise Blue | Reactive Blue 7 | 74460 | 12238-09-4 | Phtalocyanine | Triazine | 617 |

The chemical products used in effluents preparation (NaOH, Na₂SO₄, and NaCl) were supplied by Merck and Fluka (analysis quality). P-Bromofluorobenzene used as Internal Standard in the gas chromatography was provided by AccuStandard (chromatography grade).

6.2.2. Effluent preparation

Simulated dyebath effluents were prepared in the laboratory to simulate an industrial effluent after the dyeing process with reactive dyes. During the dyeing process, the dye which not reacts with the fibre remains hydrolyzed in the bath solution, in this situation substituent atoms from the dye molecule, are replaced by two OH groups. These hydrolyzed reactive dyes are the responsible of the colour in the textile effluents.

The solutions were hydrolyzed previous the electrochemical treatment, with the addition of NaOH solution, and there were heated at 80°C for 2h. The final pH was approximately 12.

Different concentrations of dyes, surfactant, sodium chloride and sodium sulphate were studied, as it is showed in table 16. These concentrations values were selected according to a previous study on reactive dyeing and washing effluents characterisation (section 6.3.1).

Table 16. Components of synthetic effluents and their concentrations.

| | Dye effluent (Section 6.3.2) | Surfactant effluent (Section 6.3.2) | Dye&surfactant effluent (Section 6.3.4) |
|-------------------------------------|---------------------------------|--|--|
| | Conc. (g/L) | Conc. (g/L) | Conc. (g/L) |
| NaCl | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| Na₂SO₄ | 35 | 35 | 35 |
| Dye | 0.15 | 0 | 0.15 |
| Surfactant | 0 | 2 | 0.4 |

To simulate the chloride concentration in the tap water, 0.3g/L of NaCl was added and also, 35g/L of Na₂SO₄ was required to achieve the conductivity of industrial effluents (35mS/cm).

6.2.3. Electrochemical treatment

The synthetic effluents were treated in a 2L undividable electrolytic cell (Simple Batch Cell), under galvanostatic conditions with a power supply (Grelco GVD310 0-30Vcc / 0-10A).

Intensities of 2A and 10A were applied. In order to evaluate the most efficient treatment conditions, the results were referred both to the intensity and to the specific applied charge (Q) as it is a normalised parameter expressed in $A \cdot h \cdot L^{-1}$.

The cathode was made of stainless steel and the anode was a Ti/Pt electrode, with 59.32cm² of active surface. The UV lamp (Philips TUV, PL-S, and UV-C) irradiates at 254nm and 9watts.

6.2.4. Dyeing and washing methods

The DyStar “all in” dyeing method was selected [6.23]. The dye, the total electrolyte and the alkali were added at the begging.

In order to remove the unfixed dye, the fabric is submitted to a washing process constituted by 9 successive washing baths. All washing steps are carried out at 50°C with tap water (10min), except for the 4th and 6th which are the soaping steps with 2g/L of COTEMOLL TLTR at 95°C (15min). All baths were performed at liquor ratio 1:10.

6.2.5. Analytical methods

6.2.5.1. UV-visible spectroscopic analysis

The decolouration process was studied by UV-visible spectroscopic analysis (Shimadzu UV-2401 PC). Samples were collected each 5min during the electrochemical treatment and their absorbance values (Abs_t) were compared with the untreated solution absorbance value (Abs_0). The decolouration was reported in % (equation 14). The absorbance was measured at the visible maximum dye absorption wavelength (583 nm for RB5 and 617 nm for CT).

$$(14) D(\%) = \frac{(Abs_0 - Abs_t) \times 100}{Abs_0}$$

Into the working range, the dye absorbance has a linear behaviour versus the dye concentration following Lambert Beer equation (15).

$$(15) Abs = l \times \varepsilon \times conc$$

The absorbance equations for each dye are:

$$RB: Abs = 31.618 \cdot conc + 0.0088 \text{ and } R^2 = 0.9999$$

$$CT: Abs = 17.308 \cdot conc + 0.0254 \text{ and } R^2 = 0.9991$$

6.2.5.2. Kinetic evolution

In accordance to previous studies [17] and the results obtained in Chapter 5, the dye degradation follows a first-order reaction with an electrochemical treatment. The decolouration rate constants (K_d) were calculated from the slope of semilogarithmic absorbance versus exposition time (t) in accordance with the kinetic equation (16).

$$(16) -\ln \frac{Abs_t}{Abs_0} = k_d \times t$$

6.2.5.3. TOC removal

The Total Organic Carbon was determined with a Shimadzu TOC5050A analyser. The % degradation was calculated according to equation 17.

$$(17) TOC \text{ removal}(\%) = \frac{(TOC_0 - TOC_t) \times 100}{TOC_0}$$

6.2.5.4. CGMS analysis

In order to evaluate the possible generation of volatile halogenated compounds, a GCMS analysis of 23 halogenated compounds was carried out (0.2mg/mL standard solution constituted by a mixture of 22 compounds and p-bromofluorobenzene as Internal Standard

(IS)). These compounds were selected according to EPA-624 method. All standards were purchased in AccuStandard.

The chromatographic analyses were carried out with a Shimadzu QP 2010 CGMS. The sample injection was carried out by mean of a headspace technique: 15mL of the sample was placed in a 20mL vial and sealed with silicone/PFTE septum; the vial was heated to 80°C for 45min and 1mL of the head space gas was injected into the CGMS. The injection temperature was 200°C. The chromatography program started at 35°C during 10min; the gradient rate was increased in 4°C/min until the final temperature at 150°C, remaining at this temperature for 10min. The column used was TRB-624 of 30m and 0.25mm of internal diameter, with 1.4µm package. The carrier gas was Helium at a flow rate of 0.95mL/min.

The identification of halogenated compounds was performed using Nist 147, Nist 27 and Wiley 229 as reference libraries.

The quantitative analysis is carried out by using the equation 18.

$$(18) \text{Concentration}_c = \frac{\text{Area}_c \times \text{Concentration}_{IS}}{\text{Area}_{IS} \times R_f}$$

Where R_f is the response factor which is specific for each compound. It corresponds to the area and concentration rates for the analysed compound versus the IS.

6.3. Results and discussion

6.3.1 Textile effluents characterization

The first part of this study consists on the characterisation of the textile effluents after the dyeing process (table 17-18). These effluents contain hydrolysed dyes (from the dyeing and washings) and surfactants (from the soaping). According to these results, dyes and soap concentrations will be determined for the different studies performed. Two reactive dyes with different chromophore group (RB5 as an azo dye and CT as a phtalocyanine dye) were studied in order to know if they presented differences in the further electrochemical treatment.

Table 16 (section 6.2.2) summarizes the effluent preparation taking into account these results. In the dyes degradation study, the dye concentration corresponded to the average of mixture of five residual baths (0.15g/L, from exhausting dyeing effluent to 4th washing) without surfactant. When the surfactant degradation was studied, the concentration of surfactant was the concentration added in the soaping step (2g/L) and no dye was added. Finally, in the study carried out with the mixture of dyes and surfactants, the dye concentration also was the average of the five residual baths (0.15g/L), and the surfactant concentration was 0.4g/L which corresponded to the concentration of surfactant in the mixture of five baths (one bath containing surfactant 2g/L and four baths without surfactant).

Table 17. RB5 effluents characterization. Mean of selected effluent (exhausted dyeing effluent, 1st, 2nd, 3rd and 4th washing).

| | Dye concentration (g/L) | Conductivity (μS/cm) | pH | TOC (ppm) |
|----------------------------------|-------------------------|----------------------|-------|-----------|
| Initial dyeing bath | 3.0000 | 40000 | 12.04 | 684.8 |
| Exhausted dyeing effluent | 0.2200 | 42800 | 9.67 | 206.0 |
| 1st washing | 0.3500 | 66.0 | 7.40 | 610.4 |
| 2nd washing | 0.0450 | 28.9 | 6.90 | 10.4 |
| 3rd washing | 0.0141 | 32.8 | 7.12 | 9.8 |
| 4th washing* | 0.0120 | 44.2 | 7.00 | 165.7 |
| 5th washing | 0.0020 | 35.8 | 6.46 | 24.2 |
| 6th washing* | 0.0094 | 61.0 | 7.08 | 145.5 |
| 7th washing | 0.0008 | 35.2 | 7.22 | 16.1 |
| 8th washing | 0.0005 | 28.9 | 6.30 | 11.9 |
| 9th washing | 0.0004 | 29.1 | 6.95 | 6.7 |

*washings containing COTEMOLL TRTL (2g/L)

Table 18. CT effluents characterization. Mean of selected effluent (exhausted dyeing effluent, 1st, 2nd, 3rd and 4th washing).

| | Dye concentration (g/L) | Conductivity (μS/cm) | pH | TOC (ppm) |
|----------------------------------|-------------------------|----------------------|-------|-----------|
| Initial dyeing bath | 3.0000 | 40200 | 12.02 | 884.8 |
| Exhausted dyeing effluent | 0.2300 | 42800 | 10.75 | 474.2 |
| 1st washing | 0.5000 | 174.1 | 8.19 | 126.6 |
| 2nd washing | 0.0520 | 64.4 | 6.91 | 24.4 |
| 3rd washing | 0.0260 | 38.2 | 7.07 | 12.7 |
| 4th washing* | 0.0150 | 53.1 | 6.87 | 176.8 |
| 5th washing | 0.0058 | 39.4 | 6.67 | 30.2 |
| 6th washing* | 0.0140 | 60.8 | 6.97 | 166.5 |
| 7th washing | 0.0012 | 40.5 | 7.15 | 17.2 |
| 8th washing | 0.0008 | 35.1 | 6.36 | 12.7 |
| 9th washing | 0.0003 | 24.5 | 70.4 | 7.1 |

*washings containing COTEMOLL TRTL (2g/L)

6.3.2 Electrochemical treatment

Dyes and surfactant degradation was studied at two intensities (2A and 10A). The decolouration evolution for the two selected dyes is shown in figure 24.

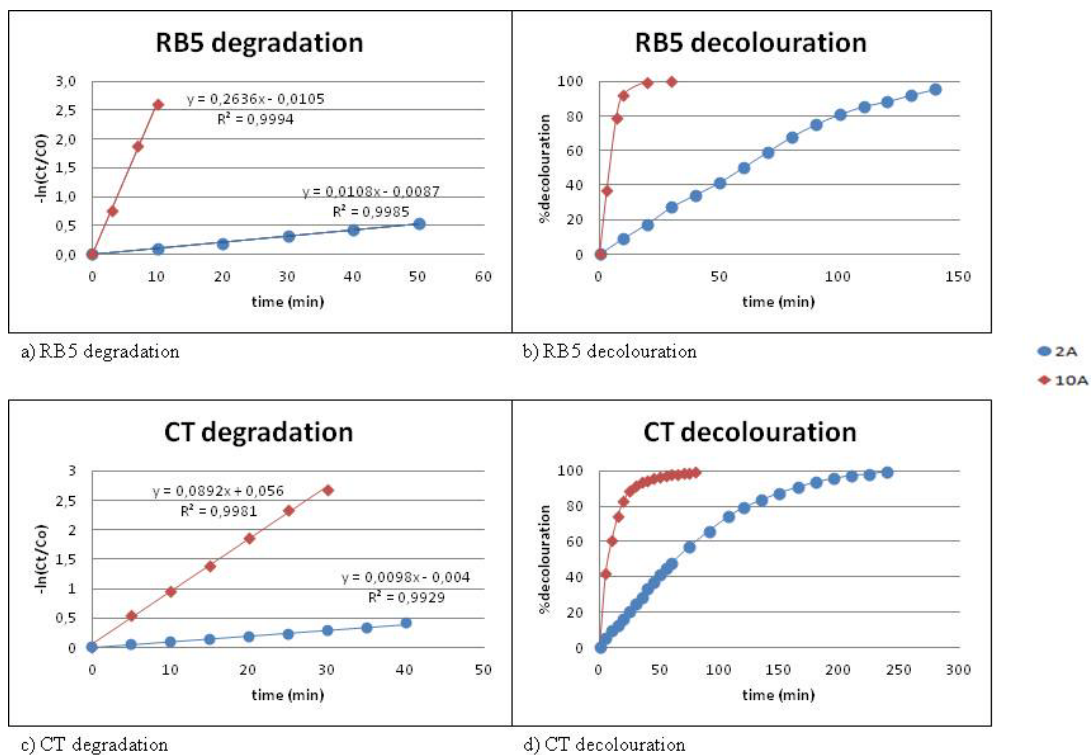


Figure 24. Evolution of reactive dyes degradation (RB5 as azo dye and CT as phthalocyanine dye), by an electrochemical treatment at 2A and 10A.

The two intensities applied showed decolourations higher than 90%, as represented in figures 24b and 24d, so both intensities provided similar decolouration results. Taking into account the kinetic rate results (figure 24a and 24c), the low intensity (2A) required longer treatment time to achieve the same decolouration than the treatment at high intensity (10A), as expected. In fact, when the intensity is increased 5 times, the treatment time becomes 6 and 13 times lower (CT and RB5 respectively). For that reason, results were also referred to the specific applied charge (Q) which is a normalised parameter. The Q values (table 19) were calculated at 90% decolouration (dyes) and when no foam was observed (surfactant). In all studied cases pseudo-first order kinetics was observed.

Taking into account that the surfactant has no colour, a degradation study was necessary. The mineralisation kinetic rates were also studied for both dyes and surfactant. The final decolouration, TOC removal, decolouration and mineralisation kinetic rate and the specific

applied charge (Q) (to achieve 90% decolouration or total foam removal) were determined for the two reactive dyes and the surfactant (table 19).

Table 19. Effluents characterization: treatment of reactive dyes and the surfactant at two intensities (2A and 10A).

| Compound | Intensity | Decolouration (%) | Decolouration kinetic rate ($\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) | TOC removal (%) | Mineralisation kinetic rate ($\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) | Q (A·h/L) |
|-------------------|-----------|-------------------|--|-----------------|---|-----------|
| RB5 | 2A | 95 | 10.8 | 6.7 | 0.4 | 2.1 |
| | 10A | 99 | 263.6 | 28.0 | 5.9 | 0.8 |
| CT | 2A | 93 | 9.8 | 5.4 | 0.3 | 2.8 |
| | 10A | 99 | 89.2 | 19.4 | 2.7 | 2.5 |
| Surfactant | 2A | Uncoloured | Uncoloured | 13.8 | 1.4 | 2.5 |
| | 10A | Uncoloured | Uncoloured | 36.2 | 10.4 | 1.5 |

The decolouration kinetic rates were determined with the absorbance data for dyes, and the mineralisation kinetic rates were determined with TOC results for both dyes and surfactant. As expected the decolouration kinetic rates were higher than the mineralisation kinetic rates, because in the first case the kinetic rate corresponds to the chromophore group degradation and in the second case the kinetic rate was for the total organic matter degradation.

According to the mineralisation kinetic rates and TOC removal results, the surfactant was seen to be more degradable than dyes. Their kinetic rate values were the highest for both intensities studied. These differences were produced by the aromatic structure of dyes rather than the linear or branched structure of surfactant.

Moreover, a difference between the two reactive dyes was also noted. The azo group (of RB5 dye) showed itself to be more easily degradable than the phtalocyanine group (of CT dye) in accordance with both kinetic rate and TOC removal results. Therefore, RB5 had higher kinetic rates and TOC removals than the obtained with the CT for the two intensities studied.

According to Q results, the treatment at 10A was the most efficient, as indicated previously, due to the lower specific applied charge to achieve the same degradation. This can be attributed to the higher rate of oxidants generation which enhances the dyes decolouration.

The electrochemical treatment was seen to be effective for the degradation of both dyes and surfactants, because neither colour nor foam were observed respectively when the treatment was finished. For that reason the electrochemical technique could be applied in those textile effluents which come from dyeing and soaping processes. A further study (section 6.3.4) was carried out with a mixture of dyes and surfactants (washing effluents) with the aim to

optimise the treatment of these effluents and discovering how a mixture of them influences on their own degradation.

6.3.3 Determination of volatile halogenated compounds

As the combination of chloride and electrochemistry can generate halogenated volatile compounds, such as haloforms, a sample was collected after each treatment and analyzed by GCMS with HS injection. The CGMS results plotted in figure 25 show the gas chromatogram for RB5 reactive dye. Similar chromatograms were obtained for CT and surfactant.

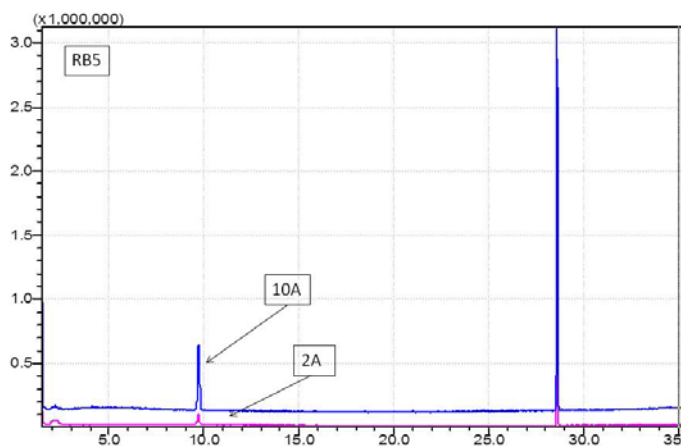


Figure 25. GCMS chromatogram corresponding to RB5 with HS injection (the chromatographic conditions are described in section 6.2.5.4). Detected compounds: chloroform (retention time 9.7min) and p-bromofluorobenzene (internal standard, retention time 28.6min).

All the chromatograms exhibit two peaks. The first one is a volatile compound generated as a result of the electrochemical treatment (9.69min), and the second one belongs to the Internal Standard p-bromofluorobenzene (28.61min). The first peak corresponds to chloroform (trichloromethane), identified with a 94% similarity according to the instrument library Wiley 229 (figure 26).

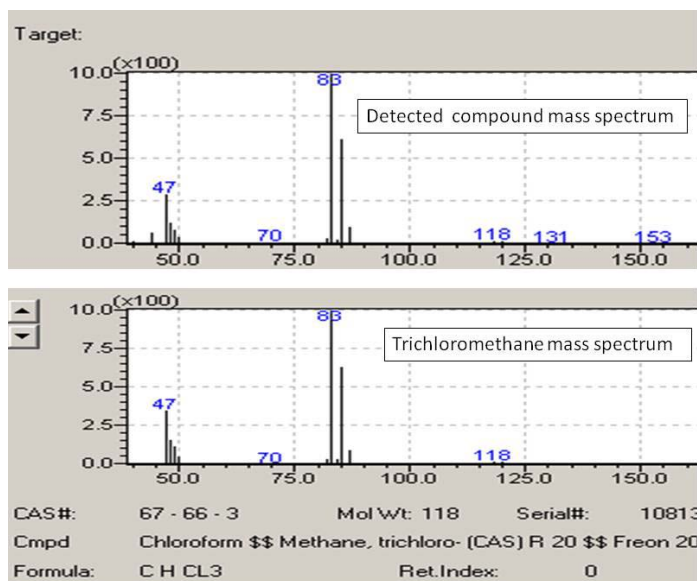


Figure 26. Mass Spectrum of the compound detected at retention time 9.7min, and the chloroform Mass Spectrum according to Wiley 229.

The amount of chloroform generated in each experiment was calculated from the equation 18 (section 6.2.5.4), with 1ppm of Internal Standard and 0.9594 as R_f for trichloromethane. In all the cases studied, the treatment carried out at high intensity (10A) showed higher pollutant concentrations than the treatment at 2A (table 20) which generated values lower than 0.5ppm.

Table 20. Trichloromethane concentrations generated during the EC treatment for the reactive dyes and the surfactant at both intensities studied (2A and 10A).

| Treatment intensity | RB5 | CT | Surfactant |
|---------------------|---------|---------|------------|
| 2A | 0.2ppm | 0.36ppm | 0.14ppm |
| 10A | 1.35ppm | 1.1ppm | 0.3ppm |

Moreover, the study carried out with the surfactant also showed two additional peaks. The first one at retention time 4.1min belongs to acetone, and the second peak at 4.5min corresponds to iso-propanol according to the instrument library.

The initial soaping effluent only showed the iso-propanol peak that coincides with the surfactant chemical safety card, indicating that this surfactant contains 10% iso-propanol. When the electrochemical treatment was applied the iso-propanol peak decreased in the same proportion that acetone increases. So the main conclusion was that the surfactant auxiliaries were degraded during the electrochemical treatment, because the iso-propanol was oxidised to acetone (figure 27). The rest of surfactant intermediates generated during

the electrolysis were not detected in the CG analysis because they were not volatile compounds.

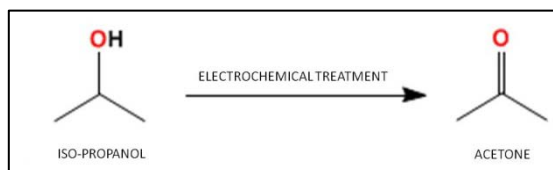


Figure 27. Oxidation reaction of iso-propanol to acetone.

6.3.4 *Electrochemical and photoelectrochemical treatment applied to combined effluents, which contains dyes and surfactants.*

Recent studies have shown that the combination of electrochemistry with UV radiation improves the dyes degradation [6.17, 6.18] and decreases haloforms generation [Chapter 5 of this Thesis]. Therefore the two treatments (EC and UVEC) were studied in this part. The UVEC method was selected instead the EC+UV method (considered as the best option in Chapter 5) in order to obtain higher differences in TOC and decolouration results along the whole treatment. For this study, the selected intensity was 10A due to its higher efficiency.

First of all, the two treatments were applied to the dyeing effluents which contained reactive dyes. The degradation results are shown in table 21. The aim of this study was to decrease the concentration of the trichloromethane generated in values lower than 1ppm (in Catalonia, the decree 130/2003 establishes in 1ppm the maximum of chloroform allowed to be discharged; this limit can vary depending on the country and even on the region). Due to the low generation of chloroform in the surfactant degradation (0.3ppm), the UVEC study was only performed with dyes.

Table 21. Characterization of the treated effluents (RB5 and CT) by electrochemical and photoelectrochemical method: decolouration, TOC removal, chloroform generated and kinetic rate.

| Compound | Treatment | Decolouration (%) | Decolouration kinetic rate (min ⁻¹) | TOC removal (%) | Chloroform (ppm) |
|------------|-----------|-------------------|---|-----------------|------------------|
| RB5 | EC | 99 | 0.2636 | 28.03 | 1.35 |
| | UVEC | 97 | 0.1325 | 24.88 | 0.13 |
| CT | EC | 99 | 0.0892 | 19.40 | 1.1 |
| | UVEC | 94 | 0.0423 | 16.61 | 0.12 |

According to those results, the UV radiation reduced the generation of trichloromethane until values lower than 0.5ppm. In contrast, the degradation runs slower and the TOC removal was inferior, due to the UV irradiation degrading the indirect oxidant species

generated during the electrolysis (such as HClO/ClO⁻). Although the dyes degradation degree was lower, they can be further treated in the biological plant until full mineralisation. The most important results were the reduction of trichloromethane generated and that dyes became decoloured in order to be more biodegradable.

Then the same procedure was carried out to washing effluents, which contained a mixture of dyes and surfactant. The degradation results are shown in table 22.

Table 22. Washing effluents treatment (dyes+surfactant) by electrochemical and photoelectrochemical method. Characterisation of the treated effluents: decolouration, TOC removal, chloroform generated and kinetic rate.

| Compound | Treatment | Decolouration (%) | Decolouration kinetic rate (min ⁻¹) | TOC removal (%) | Chloroform (ppm) |
|-------------------------|-----------|-------------------|---|-----------------|------------------|
| RB5 + Surfactant | EC | 99 | 0.0461 | 17.4 | 0.16 |
| | UVEC | 99 | 0.0471 | 16.5 | 0.14 |
| CT + Surfactant | EC | 99 | 0.0282 | 15.8 | 0.13 |
| | UVEC | 98 | 0.0276 | 15.4 | 0.11 |

According to the results (table 22) 99% decolouration was achieved and no foam was observed after both treatments were applied. The presence of surfactant did not inhibit the dyes decolouration, and either EC or UVEC became efficient methods for the treatment of textile washing effluents. The TOC removal, kinetic rates and chloroform generation were similar in both methods for each dye. This similitude between the results obtained using different treatments was caused by the competitive reaction between the dye and the surfactant, which also produced lower degradation values in comparison to table 21. The oxidant species generated during the electrolysis must degrade at the same time both compounds (dye and surfactant). According to the results obtained in section 6.3.2., the surfactant was easier to degrade than dyes; therefore the oxidant species generated during the electrolysis were focussed on degrading the former. In addition, the phthalocyanine dye (CT) has lower degradation values than the azo dyes (RB5) as was expected according to the results obtained in section 6.3.2. Consequently, in this case, the EC method is the most appropriate for the treatment of washing effluents due to its lower energy consumption with respect to UVEC treatment (which has the UV irradiation as additional power energy).

6.4 Conclusions

An electrochemical treatment was applied to degrade two reactive dyes and a surfactant in an undivided cell at two selected intensities. Moreover the comparison of electrochemical and photoelectrochemical methods was studied. Dyes and surfactant degradations were followed by UV-Vis spectrophotometer as well as TOC removal determination. Kinetic

rates were calculated and CGMS analyses were performed to evaluate the volatile compounds generated during the studied treatments. All of these analytical techniques allow to explain the differences between the two applied intensities, the three studied compounds (surfactant, azo and phthalocyanine reactive dye), and the two studied methods in effluents degradation. The main conclusions are:

- The studied electrochemical technique (based on oxidation-reduction processes) was noted to be an effective method for the treatment of textile effluents which contain reactive dyes, surfactants or mixtures of them, because neither colour nor foam were observed at the end of the treatment.
- The surfactant was shown to be more easily degradable than dyes with the electrochemical techniques. In addition, the azo group was also more degradable than the phthalocyanine group in accordance with both kinetic rates and TOC removal results.
- The two intensities applied showed decolorations higher than 90%, but the treatment performed at 10A obtained higher kinetic rates and TOC removal than the 2A treatment. To achieve the same degradation results, the specific applied charge was lower. Therefore the treatment at 10A was the most efficient.
- The treatment carried out at 10A generated higher amounts of volatile halogenated compounds than the 2A treatment. In order to solve this problem, the UVEC method was proposed for the treatment of textile effluents. The experimental results showed that, when the treated effluents contained dyes, the UVEC treatment decreased the haloform generation.
- Moreover, the CGMS analysis showed the surfactant auxiliary's degradation, according to propanol and acetone peaks.
- In washing effluents (containing dyes and surfactant), the presence of surfactant did not avoid dyes degradation, although the decoloration kinetic rate decreased because of the higher degradable character of surfactant.
- The UVEC treatment showed lower chloroform generation results than the EC treatment in dyeing effluents, but when the treated effluent contained dyes and surfactants (washing effluents) the UVEC treatment did not show any difference in comparison with EC in pollutants degradation. The chloroform concentration was very low in all cases. In that sense, the electrochemical treatment was more effective than the photoelectrochemical treatment because the energy consumption spent in the first method was lower than in the second treatment, which had the extra UV radiation consumption.
- Hence, the UVEC method is proposed for the dyeing effluents treatment (containing dyes), and the EC method is proposed for the washing effluents treatment (containing dyes and surfactants).

6.5 References

- [6.1] Panizza M, Delucchi M, Cerisola G. *J App Electrochem* 35 (2005) 357-361.
- [6.2] Carneiro PA, Osugi ME, Fugivara CS, Boralle N, Furlan M, Zanoni MVB. *Chemosphere* 59 (2005) 431-439.
- [6.3] Lee YH, Pavlostathis SG. *Water Res.* 38 (2004) 1838-1852.
- [6.4] Oliveira GAR, Ferraz ERA, Chequer FMD, Grando MD, Angeli JPF, Tsuboy MS, Marcarini JC, Mantovani MS, Osugi ME, Lizier TM, Zanoni MVB, Oliveira DP. *Mutat. Res.:Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.* (2010) doi:10.1016/j.mrgentox.2010.09.001
- [6.5] Carneiro PA, Umbuzeiro GA, Oliveira DP, Zanoni MVB. *J Hazard Mater.* 174 (2010) 694-699.
- [6.6] Zollinger H. *Color Chemistry. Synthesis, Propierties and Applications of Organic Dyes and Pigments.* V.C.H Publishers, New York, (1991).
- [6.7] Guaratini CCI, Zanoni MVB. *Quim Nova* 23 (2000) 71-78
- [6.8] dos Santos AB, Cervantes FJ, van Lier JB. *Bioresources Tech* 98 (2007) 2369-2385.
- [6.9] Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigman P. *Bioresources Tech* 77 (2001) 247-255.
- [6.10] Gutierrez MC, Crespi M. *J Soc Dyes and Colorants* 115 (1999) 342-345
- [6.11] Naim MM, El Abd YM. *Sep Purif Methods* 31 (2002) 171-228
- [6.12] Forgacs E, Cserhati T, Oros G. *Enviromental Int* 330 (2004) 953-971
- [6.13] Martinez-Huitle CA, Ferro S. *Chem Soc Rev* 35 (2006) 1324-1340.
- [6.14] Vilaseca M, Gutierrez MC, Lopez-Grimau V, Lopez-Mesas M, Crespi M. *Water Environ Res* 82 (2009) 176-182.
- [6.15] Panizza M, Barbucci A, Ricotti R, Cerisola G. *Sep Purif Technol* 54 (2007) 328-387
- [6.16] Daneshvar N, Aber S, Vatanpour V, Rasoulifard MH. *J Electroanal Chem* 615 (2008) 165-174.
- [6.17] Riera-Torres M, Gutierrez MC, Crespi M. *Chem Eng J* 156 (2010) 114-120
- [6.18] Lopez-Grimau V, Gutierrez MC. *Chemosphere* 62 (2006) 106-112.
- [6.19] Oliveira FH, Osugi ME, Paschoal FMM, Profeti D, Olivi P, Zanoni MVB. *J Appl Electrochem* 37 (2007) 583-592.
- [6.20] Osugi ME, Rajeshwar K, Ferraz ERA, Oliveira DP, Araujo AR, Zanoni MVB. *Electrochim. Acta* 54 (2009) 2086-2093.

[6.21] Osugi ME, Umbuzeiro GA, de Castro FJV, Zanoni MVB. J Hazard Mater 137 (2006) 871-877.

[6.22] Kong W, Wang B, Hongzhu M, Lin G. J Haz Mater 137 (2006) 1532-1537.

[6.23] DyStar, Inc. Work procedures. Industrial Washing Procedure, Excel Washing, 36.

CAPITOL 7:
**Influence of cell design and electrode materials on the
decolouration of dyeing effluents**

7. Influence of cell design and electrode materials on the decolouration of dyeing effluents

The work presented in this chapter was partially performed during a staying (March 2010) at the Universitat Politècnica de Valencia (Spain), under the supervision of Dr. Francisco Javier Cases Iborra, responsible of the Electrocatalysis and Electrochemical research group.

SUMMARY

Electrochemical techniques are applied in different textile processes, including wastewater treatment, as they are clean and generally operate at room temperature. The electrochemical cell design and the electrode material are two important factors related directly to the electrochemical treatment.

In the current work, doped SnO₂ electrodes (Ti/SnO₂-Sb-Pt) were synthesised. They were used as anodes in two electrochemical cells which differ in their stirring mode (simple batch mode and recirculation batch mode). Decolouration efficiency of two reactive azo dyes (Remazol Black 133B, Procion Yellow H-EXL) in synthetic dyeing effluents was studied with the two cell designs in order to evaluate the influence of the cell design on the decontamination of these kinds of wastewaters. According to the results obtained, no relevant differences were noted between the studied cells. Therefore both of them are efficient to decolour effluents containing this kind of reactive dyes.

The simple batch cell was selected, due to its simplicity, to carry out the study of the electrode material influence. The doped SnO₂ electrodes and other electrodes made of Ti/Pt were applied to the treatment of four synthetic effluents containing one of the following reactive azo dyes: Remazol Black 133B, Procion Yellow H-EXL, Procion Crimson H-EXL, and Procion Navy H-EXL. The influence of electrode material on the decolouration of these effluents was studied. It was stated that the Ti/Pt anodes, in chloride solutions, are faster than the doped SnO₂ ones, but these last electrodes are more suitable from the environmental point of view, due to their lower halogenated compounds generation.

The dye degradation was followed by mean of a HPLC and UV-Visible spectrophotometer, by recording the absorbance decrease at its maximum wavelength. CGMS analyses were carried out on the final treated samples in order to evaluate the generation of volatile halogenated compounds during the electrolysis.

7.1 Introduction

Traditionally, the electrochemical techniques were used for the synthesis of compounds or for metal recovery treatments. But more recently, a wide range of other applications have been proposed, some of them including the textile industry. It is possible to find the application of these techniques in several textile processes [7.1] like bleaching of fabrics (indigo denims or fibres), sulphur and vat dyeing, even in manufacturing of polymers and there are also some increasing tendencies in producing smart textiles using conductive polymers to obtain a textile with specific property, but the wider range of applications is related to colour removal in wastewater treatments.

In textile industry, coloured wastewaters are produced in dyeing and finishing processes. Reactive dyes are commonly used in cotton industry. Their low degree of exhaustion increases the problem of the high coloured effluents. Moreover these kinds of dyes are only partially removed under aerobic conditions in the biological plants. The application of additional treatments to remove colour in this type of wastewater is required in order to accomplish with current regulations.

Different methods are used to achieve effective colour removal of wastewaters. Physico-chemical methods are based on the dye separation from the solution, which involve a tertiary treatment to destroy the concentrated dye. In addition, adsorbents materials (active carbon [7.2-7.4], silica gel and alumina) have to be regenerated after some treatments [7.5]. Filtration and the use of membranes (mainly nano-membranes [7.6-7.7]) require cleaning treatments, whereas flocculation-coagulation methods [7.8] produce sludge. The dye degradation by an enzymatic method requires further investigation in order to know which enzymatic process takes place [7.9], also both temperature and pressure parameters have to be controlled to avoid enzyme denaturalization. Chemical oxidation methods such as ozonation [7.10, 7.11] or Fenton processes [7.12, 7.13] are quite expensive and the addition of auxiliary chemicals is necessary which can involve operational difficulties [7.14, 7.15]. Biological treatments are the simplest methods but do not supply efficient decolouration results because of their chemical stability and resistance to microbiological attack [7.16]. Consequently, nowadays electrochemical methods are being the focus of different research studies on the wastewater decolouration treatments [7.5, 7.9, 7.14, 7.16-7.18]. The advantages of these techniques are that operation at smooth conditions is possible and they use electron as a clean reagent. They also provide versatility, high energy efficiency, safety and ease for automation [7.17].

A.I. del Río et, al. studied the efficiency of electrochemical treatment with DSA both a divided cell (for oxidation and reductions processes separately) [7.19] and an undivided cell (oxido-reduction processes). The highest decolouration rates were obtained with the second process [7.20]. According to those results, the studies carried out in the current work were focused on an oxido-reduction process in an undivided cell.

In this work, the Ti/SnO₂-Sb-Pt synthesised electrodes demonstrated to be useful for dyeing wastewater treatments. According to A.I. del Río et al. studies [7.21], they have higher electroactivity and service life than Ti/SnO₂ and Ti/SnO₂-Sb electrodes. The synthesized Ti/SnO₂-Sb-Pt electrodes were used as anode in two electrochemical cells for the treatment of synthetic coloured effluents containing two reactive dyes to achieve their colour removal. Decolouration efficiency with the two cell designs was studied to evaluate the influence of the cell design in the decontamination of these kinds of effluents. Then, the comparative study between the two electrode materials was performed with four reactive dyes.

Reactive azo dyes were selected for the study because they represent about 20-30% of the total market [7.22] and more than 50% of the cotton market. They contain in their structure a reactive group which reacts with the fibre and a chromophore group which causes the colour. The chromophore group azo (-N=N-) represents about the 65% of worldwide dye production [7.23-7.26].

7.2 Experimental

7.2.1 Preparation of the doped SnO₂ electrodes (Ti/SnO₂-Sb-Pt).

The doped SnO₂ electrodes (Ti/SnO₂-Sb-Pt) were synthesized by a thermal decomposition method of the precursor solution in a titanium substrate [7.27-7.31]. The initial titanium electrodes with an area of 48.8cm² approximately, were pre-treated with acetone in the ultrasounds bath for 10min. This treatment is based in the elimination of the superficial layer of TiO₂ (an electric semiconductor) which gives to the electrodes a higher roughness that improves the electrocatalytic oxide adherence. Then the titanium supports were treated in a boiling solution of oxalic acid (10%) for 1 hour. Subsequently the supports were washed up with ultrapure water and the precursor solution was applied with a brush (the precursor solution is a mixture of: 10% SnCl₄·5H₂O, provided by Aldrich + 1% SbCl₃, from Fluka + 0.252% H₂PtCl₆·6H₂O, supplied by Merck; in a dilution of ethanol + HCl provided by Panreac and Merck, respectively). After that, the electrodes were placed into an oven at 400°C for 10min. This action is repeated successively until a 2mg/cm² of weight increment was obtained. During this treatment the precursor salt solution was decomposed and the metal oxide was formed. Finally, a thermal treatment at 600°C was applied for 1hour.

7.2.2 Dyes and dyeing reagents

Four reactive dyes, kindly provided by DyStar, were selected. Their name and functional groups are listed in table 23. As can be seen, all of them are birreactive due to the high dyeing exhaustion values in comparison with monoreactives dyes.

Table 13. Description of selected reactive dyes

| Abbr. | Commercial Name | C.I. Name | Chromophore | Reactive group | λ_{\max} (nm) |
|------------|----------------------|-----------------------|-------------|----------------------|-----------------------|
| RB5 | Remazol Black 133B | Reactive Black 5 | Diazo | Sulphatoethylsulfone | 600 |
| PY | Procion Yellow HEXL | Reactive Yellow 138:1 | Diazo | Monochlorotriazine | 416 |
| PC | Procion Crimson HEXL | Reactive Red 231 | Diazo | Monochlorotriazine | 545 |
| PN | Procion Navy HEXL | Not registered | Diazo | Monochlorotriazine | 606 |

The chemical products used in the effluents preparation (NaOH, Na₂SO₄, and NaCl) were supplied by Merck and Fluka (analysis quality). The p-bromofluorobenzene used as Internal Standard in the gas chromatography analysis was provided by AccuStandard (chromatography grade).

7.2.3 Effluent preparation

Dyebath effluents with reactive dyes were prepared in the laboratory to simulate the coloured industrial effluents. During the dyeing process, the dye which does not react with the fibre remains hydrolyzed in the bath solution. In this situation, the chlorine atoms of the dye molecule are replaced by two OH groups.

In the first part of the study (cell design comparison), the dye concentration was 0.8g/L, the treated volume was 0.45L for the batch recirculation mode cell and 2L for the simple batch mode cell (the specific volume of each cell). In the second part (electrodes comparison), the dye concentration was 0.1g/L. A small amount of sodium chloride (0.3g/L) was added to obtain the same chloride concentration than the decalcified water (used in the industrial processes). The electrolysis was carried out in the simple batch mode cell with a volume of 2L. Different dye and chloride concentrations were selected for each study. In the first case, slow decolouration rates were required to demonstrate the cell design influence, as it was not expected to be the most determining factor in the decolouration. In the second case, the electrode material was expected to be an important factor in dyes decolouration. Consequently, the treatment was performed at lower dye concentration and in the presence of chloride ion: 0.1g/L dye (which corresponds to the average residual dye in the industrial effluent) and 0.3g/L NaCl (to simulate the tap water content).

In all cases, solutions were hydrolyzed previously to the electrochemical treatment, with the addition of NaOH and the solution was heated at 80°C for 2h. The final pH was

approximately 12. Sodium sulphate was added to achieve the industrial effluents conductivity (35mS/cm).

7.2.4 Electrochemical treatment

The main difference between the two cell designs was the stirring mode, which affected the mass transfer conditions. The recirculation batch mode design (RBC) was a plug-flow reactor while the simple batch mode (SBC) was a simple tank with magnetic stirring. These two designs were selected due to their simplicity and feasible industrial implantation.

7.2.4.1 Recirculation Batch Mode cell design

The electrolysis of hydrolyzed dyes in alkaline aqueous solutions were carried out in a recirculation batch mode cell (RBC) where the electrolysis reactor, separated from the effluent deposit, was fed with a pump. The treated effluent was recirculated to the deposit continuously in a closed circuit as it can be seen in figure 28.

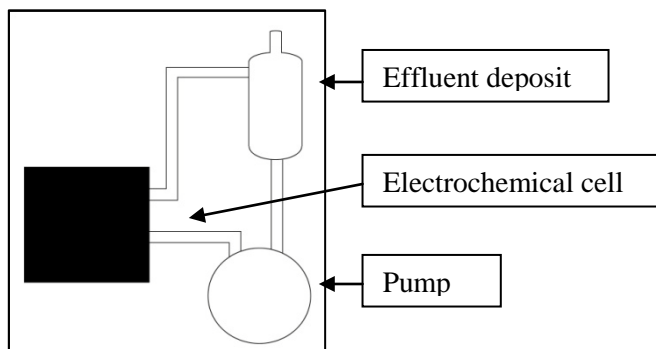


Figure 28. Recirculation Batch Cell

The treated volume was 0.45L in all cases and all the tests were carried out under galvanostatic conditions with a power supply (Grelco GVD310 0-30Vcc / 0-10A). The applied current density was 125mA/cm² until their total decolouration. The doped SnO₂ electrode (Ti/SnO₂-Sb-Pt) was selected for this part of the work. The electrodes area was 48.8cm², and the recirculation flow was 5.6L/min.

7.2.4.2 Simple Batch Mode cell design.

The electrolysis of hydrolyzed dyes in alkaline aqueous solutions was carried out in an undivided electrolytic cell (SBC) where the electrodes and the effluent are in the same deposit, as it can be seen in figure 29.

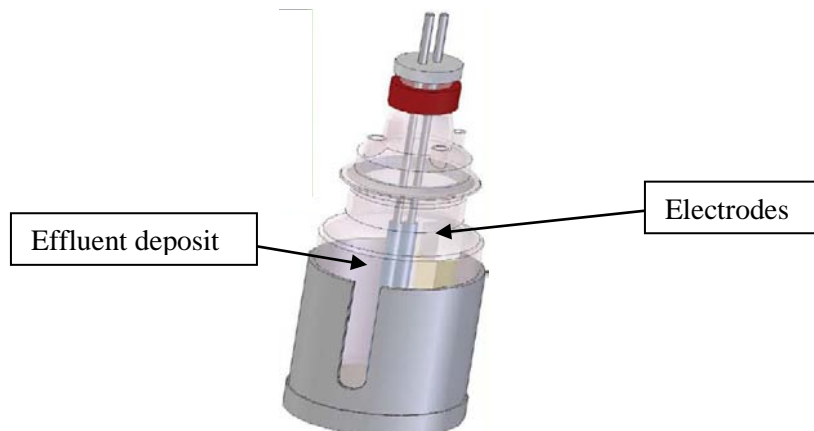


Figure 29. Simple Batch Cell

The volume treated was 2L in all cases and all the tests were also carried out under galvanostatic conditions with a power supply (Grelco GVD310 0-30Vcc / 0-10A). The stirring rate was 300rpm. The applied current density was 125mA/cm² in the cell design study and 169mA/cm² in the electrodes material study. In both cases, the treatment was carried out until the total decolouration of the effluent. The doped SnO₂ electrodes (Ti/SnO₂-Sb-Pt) were used in both studies and the electrode made of Ti/Pt was only used in the second study. The electrode area of Ti/Pt electrode was 59.3cm².

7.2.5 Analyses and instruments

7.2.5.1 Spectroscopy analysis

The decolouration process was studied by UV-visible spectroscopy analysis. The initial dyes absorbance (Abs_0) was compared with the absorbance during the treatment (Abs_t). The absorbance was measured at the visible maximum dye absorption wavelength (600nm for RB5, 416nm for PY, 545nm for PC and 606nm for PN). Samples were analyzed during the electrochemical treatment each 5min and the decolouration evolution was reported in percentage (see equation 19).

$$(19) D(\%) = \frac{(Abs_0 - Abs_t) \times 100}{Abs_0}$$

Absorbance measurements were carried out with a UV-Vis spectrophotometer (Shimadzu UV-2401 PC).

Dye absorbance has a linear behaviour versus the dye concentration as it is showed in Lambert Beer equation (20):

$$(20) Abs = l \times \varepsilon \times conc$$

7.2.5.2 Kinetic evolution

As it is known, the organic pollutant abatement can be treated following pseudo-first order kinetics [7.32]. In accordance to previous studies [7.33], the dyes degradation really follows a pseudo-first order reaction with an electrochemical treatment. The decolouration rate constants (K_d) were calculated from the slope of semilogarithmic absorbance versus exposition time (t) or the specific applied charge (Q), according with the kinetic equations (21-23):

$$(21) -\ln \frac{Abs_t}{Abs_0} = k_d \times t$$

$$(22) -\ln \frac{Abs_t}{Abs_0} = k_{d'} \times Q$$

Where:

$$(23) Q \left(\frac{A \cdot h}{L} \right) = \left(\frac{I \times (t_t - t_{t-1})}{vol} \right)$$

7.2.5.3 HPLC-DAD analyses

The chromatogram and corresponding UV-Vis spectra were obtained using a Hitachi Elite Lachrom Chromatographic System with a diode array detector. The method selected for the separation was based on EN14362-2:2003/AC. The column used was Lichrospher 100 RP-18C with 5 μ m packing. The mobile phase was composed by methanol (eluent A) and aqueous buffer solution NaH₂PO₄-Na₂HPO₄ (eluent B). The flow rate was 1mL·min⁻¹ at 298K and the injection volume was 80 μ L.

Initially, the gradient elution for PY started with 15% A – 85% B, and it was progressively modified to 30% A – 70% B during 10min.

The gradient elution for RB5 was 0% A – 100% B initially (2min), and then it was gradually modified to 100% A – 0% B in 20min.

7.2.5.4 GCMS analysis

In order to evaluate the possible generation of volatile halogenated compounds, a GCMS method was used for the identification of 23 halogenated compounds. An Internal Standard (IS), p-bromofluorobenzene, was selected and used for the quantification of all these compounds.

The gas chromatography analyses were carried out in a Shimadzu QP 2010 (GCMS) system with a Mass Spectrum detector. The sample injection was carried out by a headspace technique, where 15mL of the sample was heated to 80°C for 45min in a 20mL vial, the vial was sealed with silicone/PFTE septum and 1mL of gas was injected to the

CGMS. The injection temperature was 200°C. The chromatography program started at 35°C during 10min, the gradient rate was increased in 4°C/min until the final temperature at 150°C, remaining at this temperature for 10min. The column used was TRB-624 of 30m and 0.25mm of internal diameter, with 1.4µm packing. The carrier gas was Helium with the column flow rate of 0.95mL/min.

The identification of halogenated compounds was performed using Nist 147, Nist 27 and Wiley 229 as reference libraries.

The quantitative analysis is carried out by using the equation 24:

$$(24) \text{Concentration}_c = \frac{\text{Area}_c \times \text{Concentration}_{IS}}{\text{Area}_{IS} \times R_f}$$

Where R_f is the response factor specific for each compound. It corresponds to the rate between the chromatographic response of the Internal Standard (1-bromo, 3-fluorobenzene) and the halogenated compound detected.

7.3 Results and discussion

7.3.1 Influence of the cell design

A comparison of effluents decolouration was carried out using the RBC and SBC cells. In both cases, the effluents were prepared as it is described in section 7.2.3, the concentration of dyes (RB5 and PY) was 0.8g/L and sodium sulphate was added until the conductivity value was 35mS/cm. The treatment was carried out with the doped SnO₂ electrodes (Ti/SnO₂-Sb-Pt) and the current density was 125mA/cm².

7.3.1.1 Dyes decolouration.

The treated volume in the SBC reactor (2L) was higher than in the RBC (0.45L). For that reason, the decolouration studies were plotted as a function of the specific applied charge (Q) which is a normalised parameter respect to the volume. Due to the similar results obtained in both cell designs, the decolouration evolutions of the two selected dyes were represented for the SBC reactor in figure 30. The total decolouration (>95%) was obtained.

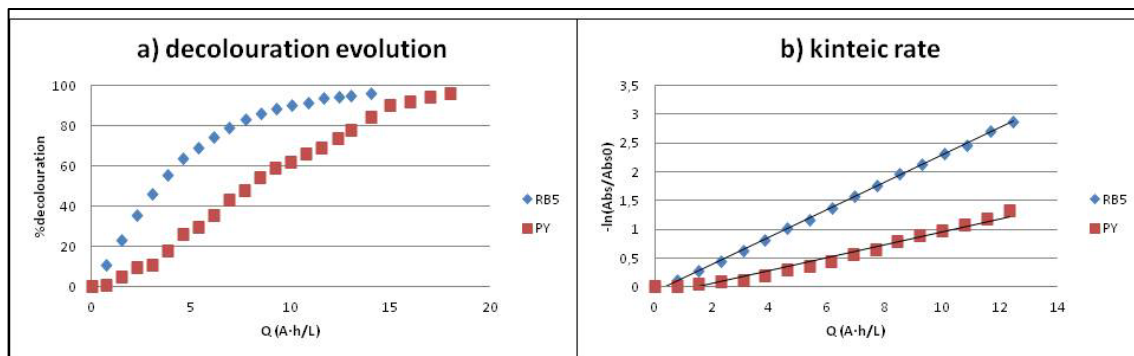


Figure 30. Decolouration of RB5 (in squares) and PY (in diamonds) in the SBC reactor. Electrolysis conditions: 0.8g/L of dye, 15g/L of electrolyte Na₂SO₄, 125mA/cm² of current density. a) Percentage of decolouration vs the specific applied charge. b) Decolouration kinetic rate.

The decolouration kinetic rates values in both cell designs are shown in table 24 for the two studied dyes.

Table 24. decolouration kinetic rate values

| | Kd (A ⁻¹ h ⁻¹ L) recirculation batch cell | R ² | Kd (A ⁻¹ h ⁻¹ L) simple batch cell | R ² |
|------------|---|----------------|--|----------------|
| PY | 0.09 | 0.968 | 0.11 | 0.977 |
| RB5 | 0.24 | 0.997 | 0.24 | 0.999 |

The RB5 kinetics is equal in both cells and PY kinetics was only slightly slower in the BRC. Due to the similar decolouration evolutions in both cell designs for dyes RB5 and PY, it can be concluded that the stirring mode is not a determinant factor on the dyes decolouration results.

Between the two dyes, the differences on their kinetic rates can be attributed to their different molecule structure. The kinetic rate is increased when the molecular structure is simpler. Both dyes have two chromophore azo groups to be degraded, so the difference between their decolouration rates is attributed to the rest of their molecular structure. PY kinetic rate is the slowest because it has more aromatic rings in its structure than RB5.

From the point of view of industrial application, both cells could achieve the full effluent decolouration and the design choice will be more dependent of factors such as cost, effluent volume or available space rather than the colour removal yield.

7.3.1.2 HPLC determination and UV analysis.

The two dyes degradation study was carried out on the samples collected from the RBC and they were analyzed by HPLC-DAD (figure 31). In all graphics, the decreasing peaks with the increasing specific applied charge indicated the dye removal.

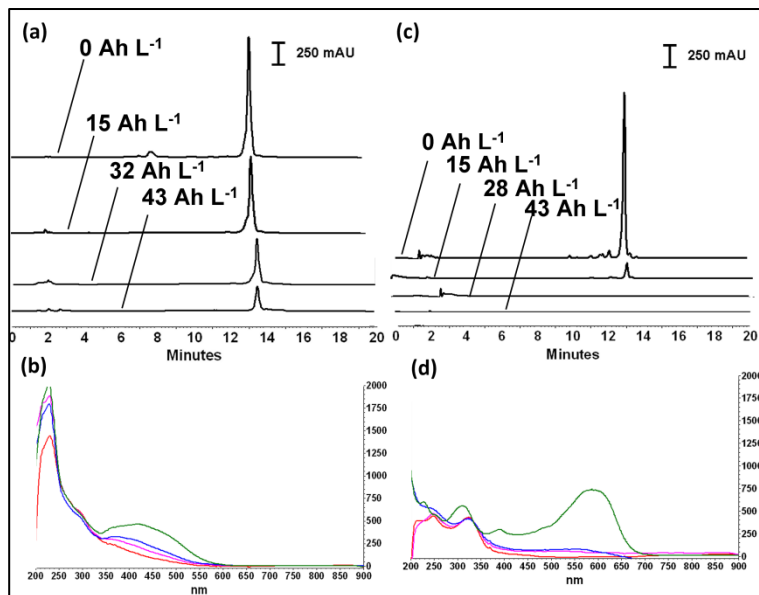


Figure 31. PY and RB5 decolouration evolution with the following electrolysis conditions: 0.8g/L dye, 15g/L Na₂SO₄, and 125mA/cm² of specific applied charge. a) PY chromatogram at different specific applied charges (retention time: 13.9min). c) RB5 chromatogram at different specific applied charges (retention time: 13.5min). b) PY spectrum at different specific applied charges (maximum absorbance wavelength: 416nm). d) RB5 spectrum at different specific applied charges (maximum absorbance wavelength: 600nm).

Figure 31 represents the HPLC-UV analysis for the decolouration of the two dyes. Figures 31a and 31c show the HPLC chromatograms, and in figures 31b and 31d are plotted the UV-Visible spectra. The maximum peaks in the chromatograms with the retention time of 13.9min (31a) and 13.5min (31c) corresponded to the hydrolyzed PY and RB5 dyes respectively. The decreasing area demonstrates that the dye chromophore group (azo group) is being degraded, and no additional peaks are detected at these wavelengths during the electrolysis.

In order to corroborate the dyes decolouration, figures 30b and 30d shows the UV-visible spectra evolution. They were plotted for the two dyes studied at several specific applied charges. The maximum absorbance wavelengths were 416nm and 600nm for PY and RB5 respectively (figures 31b and 31d). These figures confirmed dyes degradation because the absorbance band was decreasing with the specific applied charged.

A.I. del Rio et al. [7.19] carried out a mechanism study with this kind of dyes, and noted that a peak at 250nm was observed after 2min of treatment (in the UV spectrum region) which corresponds to an intermediate generated during the electrochemical treatment with aromatic structure and high oxidation state.

7.3.2 *Influence of the electrode material*

A comparison of effluents decolouration with the doped electrodes made of Ti/SnO₂-Sb-Pt and the electrodes made of Ti/Pt was carried out in the SBC. The effluents studied were prepared as described in section 7.2.3: dyes concentration was 0.1g/L; sodium sulphate was added until 35mS/cm conductivity, and also a 0.3g/L of sodium chloride was added to simulate the industrial conditions. The treatment current density was 169mA/cm².

This study was carried out using the SBC because the electrodes are visible and they are in the same recipient than the whole solution, so their tracing is more feasible. The comparison study was initiated with the two dyes previously studied (RB5 and PY), but due to their different behaviour, the study was extended to two additional dyes (PN and PC).

7.3.2.1 *Dyes decolouration.*

The decolouration evolution of the four studied dyes with the two types of electrodes is represented in figure 32. It can be seen that, in all cases, the 85% decolouration was achieved, although the doped SnO₂ electrode (Ti/SnO₂-Sb-Pt) was slower than the electrode made of Ti/Pt because a higher specific applied charge was required to achieve the same decolouration. The corresponding kinetic rates were listed in table 25.

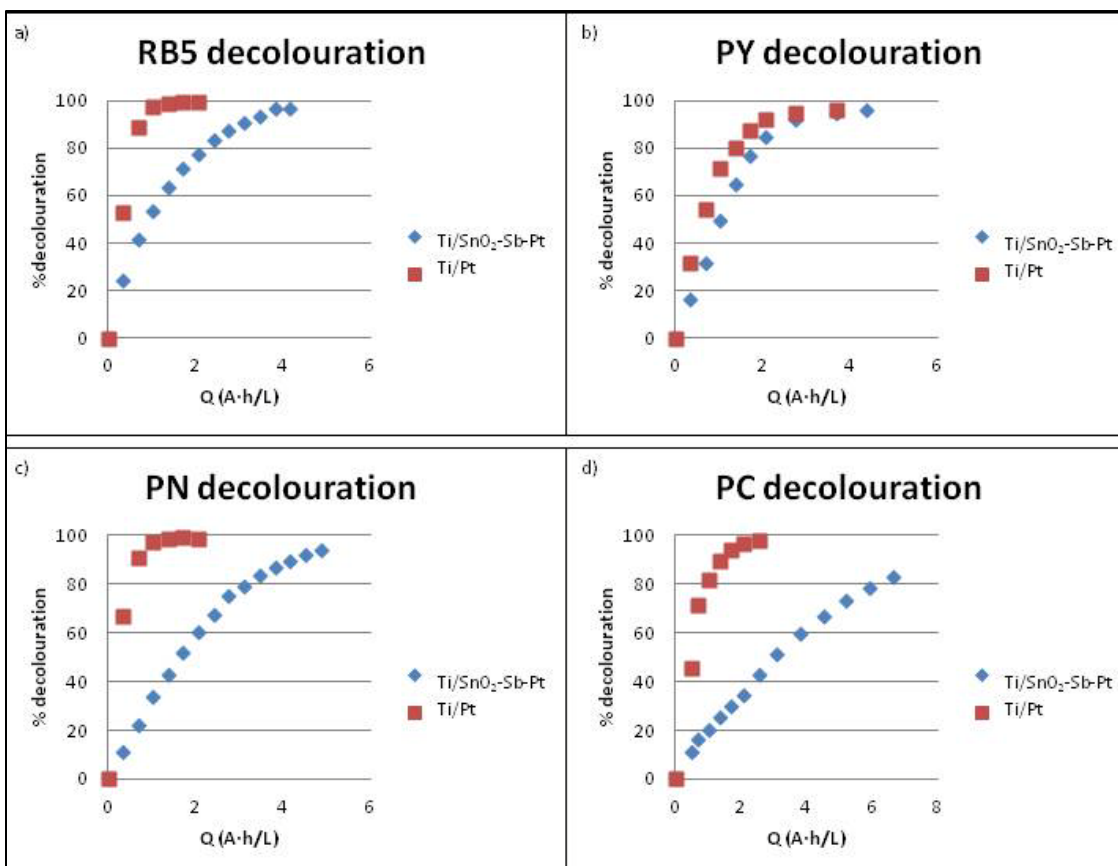


Figure 32. Decolouration evolution of the 4 selected dyes with the two kinds of electrode materials.

Table 25. Kinetic rates of the 4 studied dyes, with the two electrode materials.

| Dye | K_1 : {Ti/Pt} Kinetic rate ($A^{-1}h^{-1}L$) | R^2 | K_2 : {Ti/SnO ₂ -Sb-Pt} Kinetic rate ($A^{-1}h^{-1}L$) | R^2 | K_1/K_2 | K_1/K_2 Average |
|-----|---|--------|--|--------|-----------|----------------------|
| RB5 | 2.94 | 0.9927 | 0.77 | 0.9971 | 3.81 | 4.49 |
| PY | 1.04 | 0.9984 | 1.02 | 0.9938 | 1.02* | |
| PN | 3.01 | 0.9943 | 0.68 | 0.9985 | 4.46 | |
| PC | 1.38 | 0.9998 | 0.27 | 0.9962 | 5.19 | |

*The PY K_1/K_2 value has not been considered in the K_1/K_2 average due to its different behaviour with respect to the other dyes.

According to Table 25, the decolouration rate with the Ti/Pt electrode is about 4.5 times higher than with the Ti/SnO₂-Sb-Pt electrode in the presence of NaCl as electrolyte. The different trends observed in Table 25 can be attributed to the different nature of the electrodes surface, and therefore, to the different mechanism for OH⁻ radicals generation.

Regarding to the different mechanism for $\cdot\text{OH}$ radicals generation in the absence of chloride, it is known, from the data previously published [7.34, 7.35] that Pt behaves as an active anode due to its high electrocatalytic activity towards the oxygen evolution reaction (OER). Taking into account the model proposed by Comninellis et al. [7.36-7.40], the dye and its intermediates undergo a selective degradation. This is the result of the low concentration of adsorbed $\cdot\text{OH}$ radicals (that is, oxygen active sites) on the surface of Pt, which implies a low oxidation power towards the dyes/intermediates and, in consequence, gives a partial oxidation of these compounds. On the contrary, the nature of the non-active Ti/SnO₂-Sb-Pt anodes makes them prone to present a high concentration of $\cdot\text{OH}$ radicals on its surface. In this case, the electrode must comply with an essential condition: the rate of $\cdot\text{OH}$ formation must be far much faster than the rate of oxygen transition into the oxide lattice (since this oxygen transition corresponds to active oxide film anodes behaviour). Consequently, the electrochemical behaviour of Ti/SnO₂-Sb-Pt and Ti/Pt electrodes differs quite a lot.

However, in the presence of chloride the behaviour of both anodes (Ti/SnO₂-Sb-Pt and Ti/Pt) is clearly modified. If we compare the results showed in Table 24 (without chloride) with the ones displayed in Table 25 (with chloride), it is obvious that the dyes degradation is strongly improved by using an inorganic mediator like “active chlorine”.

In fact, the amount of $\cdot\text{OH}$ radicals play an important role on the generation of active chlorine during the electrolyses. Different mechanisms of chlorine generation have been proposed by several authors. Some of them were chronologically reviewed by S. Trasatti [7.41] who concluded that the most realistic mechanism was based on the adsorption of oxychloro-radicals.

Taking into account these considerations, the higher decolourisation rate of Ti/Pt electrodes against the Ti/SnO₂-Sb-Pt electrode shown in Table 26 could be attributed to their different electrocatalytic activity towards the reaction of chlorine generation. In this sense, different works from literature have demonstrated that the formation of chlorine is far much catalyzed by Ti/Pt electrodes than by Ti/SnO₂-Sb-Pt ones [7.42, 7.43]. Moreover, Bonfatti et al. confirmed the great dependence of the degradation process on chloride concentration when Ti/Pt was used as anode [7.44, 7.45]. According to their work, the presence of a relatively small amount of chloride ions seems to inhibit the OER, causing an increase of the anode potential and, therefore, a higher reactivity of adsorbed hydroxyl and oxychloro radicals. The concentration of NaCl employed in this chapter was 0.3gL⁻¹ which could be considered a low value. In addition to this, Panizza et al. demonstrated that the presence of chloride avoided the formation of a polymeric film on the Ti/Pt anode surface. Obviously, this fact improved the performance of these electrodes for the treatment of industrial effluents containing several polyaromatic compounds [7.46]. Furthermore, with regard to this film appeared on the Pt surface, Martínez-Huitle et al. [7.47] have also stated that the use of chlorides for the degradation of organic compounds changes the stoichiometry and

microstructure of this film which inhibits the OER and favours the degradation process. Moreover, the electrogeneration of strong oxidants such as HClO, ClO⁻ and oxychloro compounds is also a key factor. Therefore, it is obvious from the above considerations that the performance of Ti/Pt electrodes can be significantly improved in the presence of NaCl. On the contrary, the Ti/SnO₂-Sb-Pt electrodes are affected by the presence of chloride to a certain extent. In this sense, it should be taken into account that chloride ions are contained in all the industrial wastewater, and its effect should be taken under consideration.

According to these deliberations, several papers have been published where different substrates were investigated in the presence of NaCl as electrolyte and Ti/Pt as anode [7.34, 7.44, 7.45, 7.47-7.51]. On the other hand, there are also several works where anodes like Ti/SnO₂-Sb-Pt have been employed in the presence of NaCl in order to degrade organic compounds [7.52-7.58].

Finally, it must be underlined that PY had a different behaviour. In this particular case, the same decolouration rate was observed using both electrodes, therefore its value of K₁/K₂ has not been included in the average. This could be associated to the influence of the chemical structure on the degradation process. As reported by Martínez-Huitle and Brillas [7.18], the dependence of dyes degradation on their own chemical structure is not still well known. From Sanromán et al. investigations [7.59], it could be concluded that not only the chemical structure influences the degradation process. The different substituents and their position also strongly affect the decolourisation process due to the different stereochemical and resonance inductive effects [7.51]. The response of the dyes to the active chlorine mediated electrolyses is strongly affected by several variables such as pH or temperature which reflects the complexity of the degradation process. Therefore, more investigations are currently in progress in order to explain this behaviour in detail.

7.3.2.2 CGMS determination.

Some electrode materials can catalyse the generation of halogenated volatile compounds, such as haloforms. For this reason, a sample was collected after each treatment and analyzed by GCMS with HS injection.

All the chromatograms exhibited two peaks. The first one corresponded to a volatile compound generated as a result of the electrochemical treatment (9.69min), and the second one was the Internal Standard p-bromofluorobenzene (28.61min). In all the studied cases, the treatment performed with the electrode made of Ti/Pt showed higher pollutant concentrations than the treatment carried out with the doped electrodes (Ti/SnO₂-Sb-Pt). This difference is appreciated in the table 26. This values were calculated from the equation 24 (section 7.2.5.4), taking into account that the Internal Standard concentration was 1ppm and the R_f for the trichloromethane is 0.9594.

The first peak corresponded to the chloroform (trichloromethane), identified with a 94% similarity, according to the instrument library Wiley 229.

Table 26. Concentration of the trichloromethane generated during the treatment with the two electrode materials, for the 4 studied dyes.

| Trichloromethane concentration (ppm) to achieve 90% of decolouration. | | |
|---|-------|----------------------------|
| DYE | Ti/Pt | Ti/SnO ₂ -Sb-Pt |
| RB5 | 0.78 | 0.12 |
| PY | 0.65 | 0.25 |
| PC | 1.66 | 0.24 |
| PN | 0.70 | 0.29 |

The only halogenated compound generated during the electrochemical treatment was trichloromethane. Its concentration is higher in the treatment with Ti/Pt electrode for each dye studied than in the treatment with doped SnO₂ electrode, with a maximum concentration of 1.66ppm for the dye PC. This amount could be considered negligible taking into account that the dyeing effluents correspond only to the 10% of the total mill wastewater. Therefore, the values showed in table 26 are diluted 10 times, and all of them will be lower than 1ppm. In Catalonia, the decree 130/2003 establishes in 1ppm the maximum of chloroform allowed to be discharged. This limit can be different depending on the country and even, on the region.

In order to explain the differences on chloroform generation, the amount of active oxygen sites on the electrode surface prior to Cl₂ discharge should be taken into account. On Ti/SnO₂-Sb-Pt surface there is a higher accumulation of [•]OH radicals which entails a higher reactivity. As a consequence of this, the dyes/intermediates suffer a non-selective transformation into CO₂ which can reasonably explain the lower concentration of chlorocompounds obtained in this case. The results showed in Table 26 are in accordance with previous findings: Stucki et al. [7.42, 7.43] reported that the use of SnO₂-based anodes requires the use of about 5 times higher chloride concentrations to observe the same chlorination problems than with Pt electrodes. However, the formation of chlorinated compounds when the SnO₂-based electrodes are used should not be excluded. In this respect, it must be also indicated that some authors have demonstrated the formation of chlorinated compounds during the electrochemical treatment with non-active electrode as anode [7.60].

In summary, it can be stated that the doped SnO₂ material electrode required a longer treatment time than the Titanium palatinate electrode to achieve the same decolouration level, which implied higher energy consumption. In contrast, the doped SnO₂ electrode generated a lower amount of volatile halogenated compounds (trichloromethane) than Ti/Pt electrode, which made them more suitable from the environmental point of view. Consequently, in the presence of low amounts of chloride, if the effluent is directly

discharged to a river bed, the doped electrodes could be a better option, whereas Ti/Pt are more suitable when the dyeing effluent is further reused or treated in a biological plant.

7.4 Conclusions

An electrochemical treatment was applied in two undivided cells to decolourise four reactive dyes. Moreover two electrode materials were studied. The dyes degradation was followed by UV-Vis spectrophotometer determination and HPLC-DAD. CGMS analyses were also performed to identify and quantify the volatile compounds generated during the electrochemical treatment. From these results, the following differences between the two cell designs and the two electrode materials were established:

- The selected electrochemical technique (oxidation-reduction) demonstrated to be an effective method for the treatment of textile effluents (those which contains reactive dyes). All the cases studied achieved up to 90% effluents decolouration.
- All the decolouration reactions followed a pseudo-first order kinetic.
- When comparing kinetic rates obtained in both cell designs, the two dyes studied presented similar decolouration evolutions. Therefore, the stirring mode is not a determinant factor in dyes decolouration results.
- The differences between the two dyes in their decolouration behaviour are attributed to their molecular structure. The dye with a simpler structure exhibited a higher decolouration kinetic rate.
- As expected, the electrode material was found to be an important factor on dyes degradation. In presence of chloride, the active anode of Ti/Pt exhibit dyes degradation kinetic rates higher than the doped SnO₂ electrodes (Ti/SnO₂-Sb-Pt).
- In contrast, the CGMS analysis showed that lower amounts of volatile halogenated compounds were generated when the doped SnO₂ electrode (Ti/SnO₂-Sb-Pt) was used.

7.5 References

- [7.1] Sala M, Gutierrez MC. Congress TexTehII, Bucharest (2009).
- [7.2] Roessler A, Crettenand D. Dyes and Pigments 63 (2004) 29-37.
- [7.3] Weiss M. Am Dyest Rep 67 (1978) 35–38.
- [7.4] Marte E. Text. Praxis Int. 44 (1989) 737.
- [7.5] Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigam P. Bioresour Technol 77 (2001) 247.
- [7.6] Meksi N, Kechida M, Mhenni F. Chem Eng J 131 (2007) 187-193.
- [7.7] Thetford D, Chorlton AP. Dyes and Pigments 61 (2004) 49–62.
- [7.8] Baumgarte U. Melliand Textilber 68 (1987) 189.
- [7.9] Foracs E, Cserhati T, Oros G. Environ Int 30 (2004) 953-971.
- [7.10] Burkinshaw SM, Chevli SN, Marfell DJ. Dyes and Pigments 45 (2000) 65-74.
- [7.11] Burkinshaw SM, Lagonika K, Marfell DJ. Dyes and Pigments 58 (2003) 157–170.
- [7.12] Burkinshaw SM, Lagonika K. Dyes and Pigments 69 (2006) 185-191.
- [7.13] Bozic M, Kokol M. Dyes and Pigments 76 (2008) 299-309.
- [7.14] Gutierrez MC, Crespi M. J Soc Dyes Colorants 115 (1999) 342-245.
- [7.15] Naim MM, El Abd YM. Sep Purif Methods 31 (2002) 171-228.
- [7.16] dos Santos AB, Cervantes FJ, van Lier JB. Bioresour Technol 98 (2007) 2369-2385.
- [7.17] Martinez-Huitle CA, Ferro S. Chem Soc Rev 35 (2006) 1324-1340.
- [7.18] Martinez-Huitle CA, Brillas E. Appl Catal B 87 (2009) 105-145.
- [7.19] del Río AI, Molina J, Bonastre J, Cases F. J Hazard Mater 172 (2009) 187-195.
- [7.20] del Río AI, Molina J, Bonastre J, Cases F. Chemosphere 75 (2009) 1329-1337.
- [7.21] del Río AI, Fernández J, Molina J, Bonastre J, Cases F. Electrochem Acta 55 (2010) 7282-7289.
- [7.22] Carneiro PA, Osugi ME, Fugivara CS, Boralle N, Furlan M, Zanoni MVB. Chemosphere 59 (2005) 431-439.
- [7.23] Oliveira GAR, Ferraz ERA, Chequer FMD, Grando MD, Angeli JPF, Tsuboy MS, Marcarini JC, Mantovani MS, Osugi ME, Lizier TM, Zanoni MVB, Oliveira DP. Mutat. Res.:Genet. Toxicol. Environ. Mutagen. (2010) doi:10.1016/j.mrgentox.2010.09.001
- [7.24] Carneiro PA, Umbuzeiro GA, Oliveira DP, Zanoni MVB. J Hazard Mater. 174 (2010) 694-699.

- [7.25] Zollinger H. Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments. V.C.H Publishers, New York, (1991).
- [7.26] Guaratini CCI, Zanoni MVB. Quim Nova 23 (2000) 71-78.
- [7.27] Vicent F, Morallón E, Quijada C, Vázquez JL, Aldaz A, Cases F. J Appl Electrochem 28 (1998) 607.
- [7.28] Montilla F, Morallón E, de Battisti A, Barison S, Daolio S, Vázquez JL. J Phys Chem B 108 (2004) 5036.
- [7.29] Montilla F, Morallón E, de Battisti A, Benedetti A, Yamashita H, Vázquez JL. J Phys Chem B 108 (2004) 5044.
- [7.30] Montilla F, Morallón E, de Battisti A, Vázquez JL. J Phys Chem B 108 (2004) 15976.
- [7.31] del Río AI, Fernández J, Molina J, Bonastre J, Cases F. Desalination 273 (2010) 428-435.
- [7.32] Torrades F, Garcia-Hortal JA, Núñez L. Coloration Tech 124 (2008) 370.
- [7.33] Riera-Torres M, Gutierrez MC, Crespi M. Chem Eng J 156 (2010) 114-120.
- [7.34] Lopez-Grimau V, Gutierrez MC. Chemosphere (2006) 106-112.
- [7.35] Hattori S, Doi M, Takahashi E, Kurosu T, Nara M, Nakamatsu S, Nishiki Y, Furuta T, Iida M. J Appl Electrochem 33 (2003) 85-91.
- [7.36] Comninellis C. Electrochim Acta 39 (1994) 1857-1862.
- [7.37] Comninellis C, Plattner E. Chimia 42(1988) 250.
- [7.38] Comninellis C, Pulgarin C. J Appl Electrochem 21 (1991) 1403.
- [7.39] Comninellis C. Gas, Wasser, Abwasser 11 (1992) 792.
- [7.40] Comninellis C, Pulgarin C. J Appl Electrochem 23 (1993) 108-112.
- [7.41] Trasatti S. Electrochim. Acta 32 (1987) 369-382.
- [7.42] Stucki S, Kötz R, Carcer, Suter W. J Appl Electrochem 21 (1991) 99-104.
- [7.43] Stucki S, Kötz R, Carcer B. J Appl Electrochem 21 (1991) 14-20.
- [7.44] Bonfatti F, Ferro S, Lavezzo F, Malacarne M, Lodi G, de Battisti A. J Electrochem Soc 147 (2000) 592-596.
- [7.45] Bonfatti F, de Battisti A, Ferro S, Lodi G, Osti S. Electrochim Acta 46 (2000) 305-314.
- [7.46] Panizza M, Bocca C, Cerisola G. Water Research 34 (2000) 2601-2605.

- [7.47] Martínez-Huitle CA, Ferro S, de Battisti A. *Electrochem Solid State Letters* 8 (2005) 35-39.
- [7.48] Vlyssides AG, Isreilides CJ. *Environ Pollut* 97 (1997) 147-152.
- [7.49] Szpyrkowicz L, Juzzolino C, Daniele S, Dante De Faveri M. *Catal Today* 66 (2001) 519-527.
- [7.50] Vlyssides AG, Loizidou M, Karlis PK, Zorpas AA, Papaioannou D. *J Hazard Mater B* 70 (1999) 41-52.
- [7.51] Sakalis A, Mpoulmpasakos K, Nickel U, Fytianos K, Voulgaropoulos A. *Chem Eng J* 111 (2005) 63-70.
- [7.52] Polcaro AM, Palmas S, Renoldi F, Mascia F. *J Appl Electrochem* 29 (1999) 147-151.
- [7.53] Zhou M, Dai Q, Lei L, Ma C, Wang D. *Environ Sci Technol* 39 (2005) 363-370
- [7.54] Chen X, Gao F, Chen G. *J Appl Electrochem* 35 (2005) 185-191.
- [7.55] Panizza M, Cerisola G. *Environ Sci Techol* 38 (2004) 5470-5475.
- [7.56] Szpyrkowicz L, Kaul SN, Neti RN, Satyanarayan S. *Water Research* 39 (2005) 1601-1613.
- [7.57] Andrade LS, Ruotolo LAM, Rocha-Filho RC, Bocchi N, Biaggio SR, Iniesta J, García-García V, Montiel V. *Chemosphere* 66 (2007) 2035-2043.
- [7.58] Mohan N, Balasubramanian N, Ahmed Basha C. *J Hazard Mater* 147 (2007) 644–651.
- [7.59] Sanromán MA, Pazos M, Ricart MT, Cameselle C. *Chemosphere* 57 (2004) 233–239.
- [7.60] Panizza M, Delucchi M, Cerisola G. *J Appl Electrochem* 35 (2005) 357-361.

CAPITOL 8:
Electrochemical treatment applied to industrial
wastewaters for effluents reuse with laboratory and
industrial pilots

8. Electrochemical treatment applied to industrial wastewaters for effluents reuse with laboratory and industrial pilots.

SUMMARY

The main goal of this study is the optimisation of an electrochemical method for the treatment of dyeing effluents which contain reactive dyes and the reuse of the treated effluent in a new dyeing process, with the aim to reduce the water consumption and the salts discharge of the industrial effluents. This study was carried out with the support and assistance of the mill Hidrocolor SA.

The study started with the treatment of synthetic effluents which contain three individual dyes (those which are involved of the majority trichromies used by Hidrocolor SA: Yellow, Ruby and Deepnight) in a laboratory pilot. The dyes degradation was followed by means of a UV-Visible spectrophotometer, by recording the absorbance at the corresponding maximum wavelength. All dyes follow a pseudo-first order reaction.

Subsequently, several industrial effluents collected from the exhausted dyebath and the first washing baths were treated in the laboratory pilot. These effluents correspond to trichromies which contained different rates of the selected dyes. The electrochemical conditions were optimised for the further effluent reuse in a new dyeing process. Two methods were studied depending on the effluent carbonate concentration. The method 1 was based on applying the electrochemical treatment followed by an acidification and a stripping step to remove the carbonate. The method 2 was focused on the acidification of the effluent previously to the electrochemical treatment in order to remove the CO₂ simultaneously to the decolouration.

Finally, the industrial dyeing effluents were treated in a 400L semi-industrial pilot according to the procedure previously optimised with the laboratory pilot. The colour differences of fabrics obtained with the effluents treated both at industrial and laboratory scale were compared and no significant differences were observed. Therefore, it can be concluded that the results obtained at laboratory are extrapolated to industrial scale.

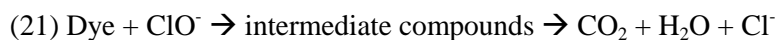
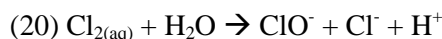
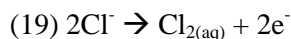
The dyeing effluent reuse allows saving 70% water and 60% electrolyte in the new dyeing processes. The washing effluent reuse allows saving 100% water and 15% electrolyte in the new dyeing processes.

8.1 Introduction

The textile industry produces large volumes of wastewater in its dyeing and finishing processes. These effluents have as common characteristic their high colouration and salinity, which implies an environmental and aesthetic problem. This work is focused on reactive dyes effluents, especially on the spent dyeing and first washing baths because they contain higher amount of residual dyes and salts. Reactive dyes were selected because of their high worldwide consumption: they represent about 20-30% of the total market [8.1]. They are extensively used in the cotton industry due to their washing fastness and brilliant colour. In their structure, they contain one or several *reactive groups* (able to react with the fibre) and a *chromophore group* (which is the main responsible of the colour). The most extensive chromophore group is the azo (R-N=N-R'), followed by the anthraquinone group [8.2]. The azo group constitute more than half of worldwide dyes production [8.3], approximately 65% [8.4-8.6].

The conventional biological treatments are not effective in reactive effluents colour removal because this type of dyes have aromatic rings in their large molecules that provide them chemical stability and resistance to the microorganisms attack [8.7]. Although the effluent colour regulations are very variable depending on the country, the biological treatments are always insufficient to remove colour and to accomplish with current regulations. Consequently, in all cases, the application of tertiary treatments is required.

As some industrial wastewaters contain large amounts of chloride ions, the indirect electrochemical oxidation method with active chlorine is the most suitable technique to treat this kind of effluents. The indirect electro-oxidation occurs when strong oxidants are generated in situ during the electrolysis and react with the organic pollutants such as dyestuffs, producing its total or partial degradation, according to the reactions 19-21:



In the case of reactive dyes effluents, the addition of any chemical product in the electrolysis is not required because the chloride ion contained in the effluents acts as electrolyte. The electrochemistry method using chlorine as indirect oxidant has noted to be effective in several kind of dyes, such as azo dyes [8.8], acid dyes [8.9] or disperse dyes [8.10] and combined with photoelectrochemistry has also provided good results for phtalocyanine dyes degradation [8.11], but in this case, the metal ions liberated (i.e. copper) have to be removed.

A.I. del Rio et al. studied the efficiency of electrochemical treatment with DSA, both in a divided cell (for oxidation and reductions processes separately) [8.12] and in an undivided cell (oxido-reduction processes). The greatest decolouration rates were obtained with the

second process [8.13]. According to those results, the studies carried out in the current chapter were focused on an oxido-reduction process in an undivided cell.

Moreover, the current policies concerning water and energy consumption conduce to recycling and reuse treatments. In this sense, recent studies [8.14, 8.15] demonstrate the possibility of reusing these discoloured effluents for new dyeing processes. The reuse of 70% discoloured dyebaths after the electrochemical treatment assisted by UV irradiation provides, in most of cases, acceptable colour differences (limit of acceptance in the textile industry: $DE_{CMC(2:1)} \leq 1$) with respect to the original dyeing with decalcified tap water.

The study presented in this chapter was carried out with the support and assistance of Hidrocolor S.A. (Llinars del Vallès, Spain). This company was founded in 1978 and it is focussed on dyeing and finishing processes of knitwear (as cotton, polyester, polyamides, acrylics, acetates, tencel and mixtures of them, and also their combinations with elastomers and other fibres...). This mill also produces a wide range of finished products with treatments such as anti-pillings, anti-bacteria, smoothed, etc. All of these articles are produced according to the Öko-Tex standard 100 policies. The company compromise with the environment allows them to obtain the Certificate “Sistema de Gestion Medioambiental ISO 14001:1996”.

The main interest of this enterprise was to reduce the salts content in their wastewater. In this sense, the electrochemical treatment-reuse system was a promising alternative to avoid the discharge of the reactive dyeing effluents due to their high salinity.

The main goal of this study is to optimise the electrochemical method for the treatment of dyeing effluents (dyeing and first washing effluents) and their reuse in a new dyeing process, with the aim to reduce the water consumption and the salts discharge in the industrial effluents.

8.2 Experimental

8.2.1. Dyes and reagents

Three reactive dyes, kindly provided by Hidrocolor SA, were selected. Their name and functional groups are listed in table 27. Their colour index number is not available.

Table 27. Description of the selected reactive dyes

| Abbr | Commercial name | Chromophore | Reactive group | λ_{max} (nm) |
|------|--------------------|-------------|----------------|----------------------|
| ND | Novacron Deepnight | Azo | Trirreactive | 583 |
| NR | Novacron Ruby | Azo | Trirreactive | 543 |
| NY | Novacron Yellow | Azo | Trirreactive | 417 |

These three dyes, used at different rates, are the basis of many industrial trichromies as they allow obtaining a wide range of colour shades.

The chemical reagents used for the effluents and the dyebath preparation (Na_2CO_3 and NaCl) were of analysis quality supplied by Merck and Fluka respectively.

Dyeing was performed on 100% cotton fabrics, kindly provided by TIPSA and Hidrocolor SA.

The industrial effluents studied in this Chapter correspond to 3 trichromies, namely: Purple (PpT), Violet (ViT) and Midnight Blue MbT). They were supplied by the mill Hidrocolor and their dyeing formula was not specified.

8.2.2 *Electrochemical treatment*

The industrial effluents were treated in the undividable electrolytic cells shown in figure 33.

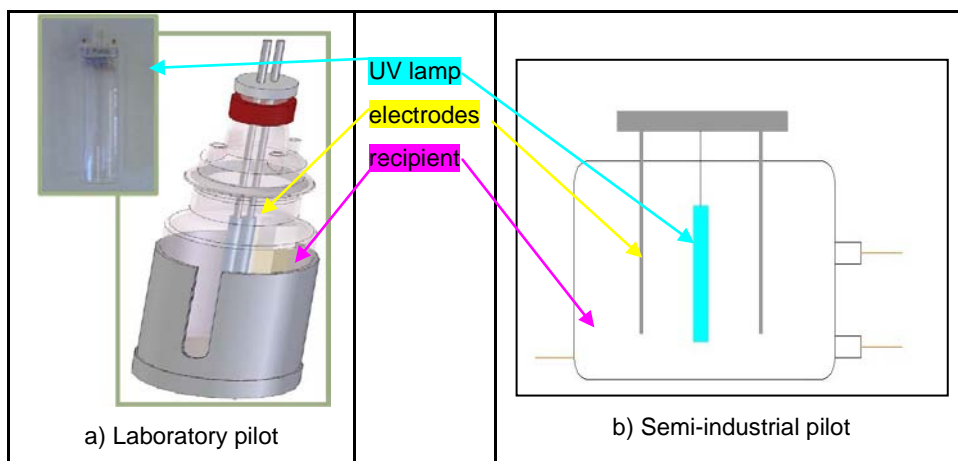


Figure 33. electrolytic cells.

In the laboratory pilot (figure 33.a), the treated volume was 2L and studies were carried out under galvanostatic conditions (power supply: Grelco GVD310 0-30Vcc / 0-10A) at 10A. The cathode was made of stainless steel and the anode was a made of Ti/Pt, both of them with 59.32cm^2 of active surface.

In the semi-industrial pilot (figure 33.b), the treated volume was 400L and the experimental studies were also carried out under galvanostatic conditions, by mean of a power supply provided by the mill. The intensity applied was 72A. The electrodes were made of Ti/PtO_x , with 486cm^2 of active surface.

8.2.3 Effluent reuse

Dyeing tests were performed in TICOLOR washing machine under the following conditions: 10g of cotton fabric, dyestuff concentration 3% o.w.f (over weight fibre), liquor ratio 1:10, 80g/L of salt (NaCl) and 16g/L of alkali (Na₂CO₃) for monochromies: ND, NY or NR.

In the case of dyeing with a trichromie (DyT) the total dye concentration was 4.5% o.w.f (3% ND, 0.7% NY and 0.8% NR), 100g/L of salt (NaCl) and 25g/L of alkali (Na₂CO₃) for 10g of cotton fabric and a liquor ratio 1:10.

According to the information supplied by Hidrocolor, the dyeing method was “by steps” (figure 34).

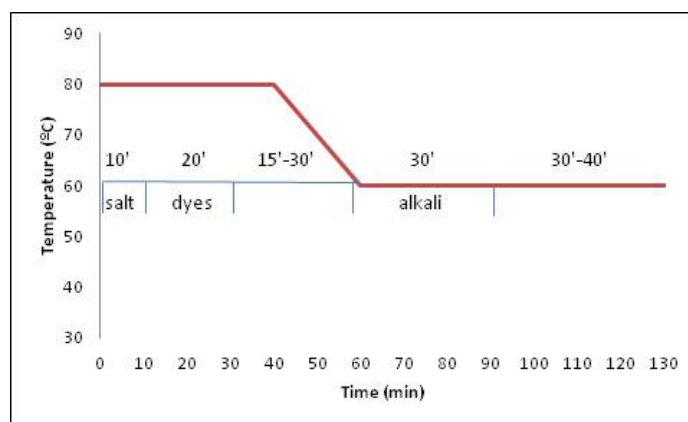


Figure 34. Dyeing method

After the dyeing process, the cotton dyed fabrics were washed to remove the unfixed dye. This process is constituted by five successive washings at different temperatures. The first one was performed at 50°C with tap water during 10min, then a neutralizing step with acetic acid at 50°C was carried out during 10min followed by a soaping step with 1.5g/L COTEMOLL TLTR at 95°C during 15min. Finally two additional tap water washings were conducted at 50°C and cold water, successively during 10min. All steps were performed at liquor ratio 1:10 and all the experiments were run in triplicate.

8.2.4 Analyses and instruments

8.2.4.1 Spectroscopic analysis

The decolouration process was followed by spectroscopic analysis, where the initial dyes absorbance (Abs₀) was compared with the absorbance of the samples collected during the treatment (Abs_t). Absorbance measurements were carried out with a UV-Vis spectrophotometer (Shimadzu UV-2401 PC). The absorbance was measured at the visible maximum dye absorption wavelength (583nm for ND, 543nm for NR and 417nm for NY).

The dye absorbance has a linear behaviour versus the dye concentration into the working range, according to Lambert Beer equation (25).

$$(25) Abs = l \times \varepsilon \times conc$$

The absorbance equations for each individual dye are:

$$ND: Abs=34.837 \cdot conc + 0.0157 \text{ and } R^2= 0.9999$$

$$NR: Abs=23.629 \cdot conc + 0.0051 \text{ and } R^2= 0.9998$$

$$NA: Abs=18.686 \cdot conc + 0.0004 \text{ and } R^2= 0.9999$$

The absorbance in the industrial effluents (trichromies) was measured at the maximum absorption wavelength of the trichromie (PpT: 529nm; MbT 554nm; ViT: 606nm and 555nm). Their absorbance visible spectrum is represented in figure 35.

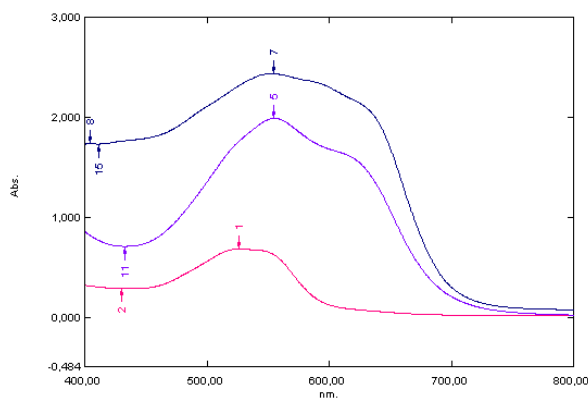


Figure 35. Absorbance spectra of the three trichromies (MbT: Blue, ViT: Violet and PpT: pink)

In the laboratory pilot, samples were collected each 5min during the electrochemical treatment whereas in the industrial pilot, they were collect each 30min. The decolouration was reported in % according to equation 26.

$$(26) D(\%) = \frac{(Abs_0 - Abs_t) \times 100}{Abs_0}$$

8.2.4.2 TOC analyses

The Total Organic Carbon was determined with a Shimadzu TOC5050A instrument. The working range was 20-80 ppm.

8.2.4.3 CI analyses

Before the effluent reuse step, it is very important to establish the chloride concentration in order to know the amount to be added to perform the new dyeing process.

An Ionic Chromatograph Dionex ICS-1000 with conductivity detector was used to determine the chloride ion concentration. The column was IonPac AS23 4mm for anions determination and the eluent was a $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ buffer solution.

8.2.3 Colour evaluation

The final dyed fabric colour was measured by mean of a spectrophotometer Macbeth Color Eye 7000, with illuminate D65 and 10° standard observers. The chromatic coordinates of each dyed fabric were evaluated. These coordinates are defined by three parameters (Lightness DL_{cmc} ; Chrome DC_{cmc} , and Hue DH_{cmc}) which establish the colour difference between the standard fabrics and the fabrics dyed with the reused effluent. According to UNE-EN ISO 105-J03: 1997 [8.16], the colour difference was calculated from the $\text{DE}_{\text{CMC}(2:1)}$ formula, which is indicated in the equation 27:

$$(27) \text{DE}_{\text{CMC}(2:1)} = [(\text{DL}^*/2\text{S}_L)^2 + (\text{DC}^*_{\text{ab}}/\text{S}_c)^2 + (\text{DH}^*_{\text{ab}}/\text{S}_H)^2]^{1/2}$$

In general, the acceptance limit for colour differences in the textile industry is one unit ($\text{DE}_{\text{CMC}(2:1)} \leq 1$). This criterion is widely used in dyeing quality control to compare the colour differences between two fabric samples [8.15].

8.3 Results and discussion

8.3.1 Study of dyes behaviour with the laboratory cell

Previous to the trichromies study, it is important to know thoroughly the behaviour of each dye versus the photoelectrochemical treatment. For that reason, three synthetic effluents which contain the reactive dyes frequently used in industrial mills to make trichromies were selected, with each dye, a cotton fabric was dyed.

The decolouration evolution of the three selected dyes (ND, NR and NY) is represented in figure 36. In all cases, decolourations upper 90% were achieved at 10A. These results are in accordance to the previous studies performed with mono and bireactive dyes. Moreover, the exhaustion percentage and the exhausted dyebath decolouration kinetic rate towards the photoelectrochemical treatment are plotted in table 28. The colour differences of fabrics dyed with the reused effluent versus reference dyeing are also included.

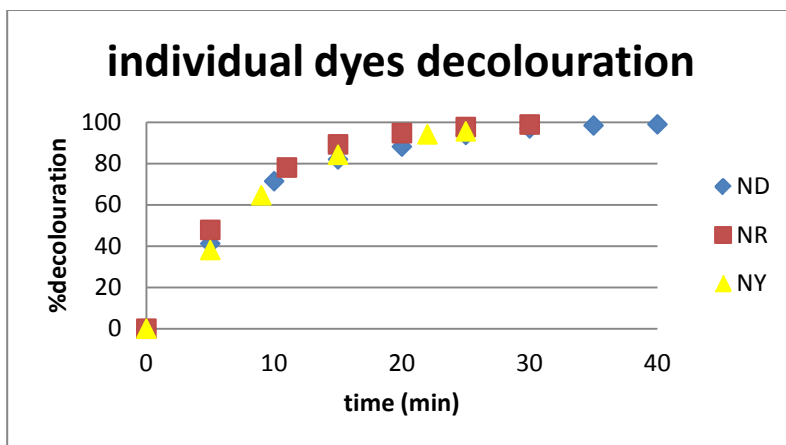


Figure 36. Decolouration evolution of the three trireactive dyes (ND, NR, NY) with an electrochemical treatment at 10A.

Table 28. Monochromies: dyeing parameters, decolouration kinetic rates and colour differences.

| Dye | Dyeing effluent | Electrochemical treatment | | Effluent reuse |
|-----|-----------------|---------------------------|----------------|-------------------------------|
| | Exhausting bath | Kinetic rate | R ² | Colour difference |
| ND | 84.36% | 0.1301min ⁻¹ | 0.9885 | DE _(CMC 2:1) =0.38 |
| NR | 91.79% | 0.1593min ⁻¹ | 0.9975 | DE _(CMC 2:1) =0.25 |
| NY | 92.55% | 0.1295min ⁻¹ | 0.9973 | DE _(CMC 2:1) =0.22 |

As it can be seen in table 28, trireactive dyes can reach exhaustion ratios around 90% whereas it is well-known that the mono and bireactive dyes could give exhaustion of the order of 60-80%.

As it is known, the organic pollutant abatement can be treated following pseudo-first order kinetics [8.17]. In accordance to previous studies [8.18], the dyes degradation really follows a pseudo-first order reaction with an electrochemical treatment. The decolouration rate constants (K_d) were calculated from the slope of semilogarithmic absorbance versus exposition time (t), in accordance with the kinetic equation (28). The decolouration kinetic rates values of trireactive dyes are in accordance to this literature and the previous studies carried out with mono and bireactive dyes.

$$(28) - \ln \frac{Abs_t}{Abs_0} = k_d \times t$$

Finally, the decoloured effluents were reused to perform a new dyeing. The colour differences (table 28) were determined in $DE_{(CMC 2:1)}$ and in all cases, the values are lower than 1, which is the industrial tolerance limit. Consequently, it can be concluded that the

selected conditions are appropriate for the treatment and reuse of the mill effluents in new dyeing processes.

8.3.2 Industrial effluents characterisation

Six industrial effluents from Hidrocolor were analyzed. They correspond to the exhausted dyebath and the first washing effluents of three trichromie dyeing. Their pH, conductivity, TOC and maximum wavelength absorbance were determined. These results are shown in table 29. All of them contained mixtures of three dyes but their composition was not specified. For that reason, their UV-visible absorbance spectra were plotted and the decoloration was measured at the maximum absorbance wavelength of each effluent. Therefore, this maximum can correspond to the absorbance of one, two or three dyes.

Table 29. Industrial effluents characterisation: exhausted dyeing bath and first washing effluent.

| | PpT | | MbT | | ViT | |
|-------------------------------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|
| | Dyeing bath | 1rst washing | Dyeing bath | 1rst washing | Dyeing bath | 1rst washing |
| pH | 10.46 | 10.62 | 10.54 | 10.76 | 10.57 | 10.78 |
| Conductivity (mS/cm) | 79.3 | 26.8 | 92.7 | 24.8 | 71.9 | 17.28 |
| TOC (ppm) | 120.44 | 117.42 | 166.76 | 74.32 | 290.72 | 74.52 |
| λ max. abs (nm) | 529 | 529 | 554 | 554 | 555 | 555 |
| Absorbance (UA) | 0.675 | 0.436 | 2.608 | 0.939 | 2.014 | 0.838 |
| Additional λ max. abs. (nm) | -- | -- | -- | -- | 606 | 606 |
| Absorbance (UA) | -- | -- | -- | -- | 1.71 | 0.9 |

According to the industrial interest, the remaining 4 washing steps effluents are not studied. They are not relevant due to their low dyes and salts content (Chapter 6).

As it is obvious, dyeing bath effluents always contain higher amount of dyes, salts and alkalis than the first washing effluents. Therefore, their photoelectrochemical treatment and further reuse were carried out separately. Initially two treatments applied to exhausted dyebath were studied (8.3.3-8.3.4). Finally the first washing effluents study was carried out (8.3.6).

8.3.3 Exhausted dyebath reuse: Photoelectrochemical treatment followed by carbonate removal (METHOD 1)

The method 1 was based on an initial photoelectrochemical treatment followed by an acidification step to remove carbonate. Then, the effluent was reconstituted and finally reused in a new dyeing process.

The exhausted dyebaths were treated at 10A with the laboratory pilot. The decolouration evolution of three industrial dyeing effluents was represented in figure 37.

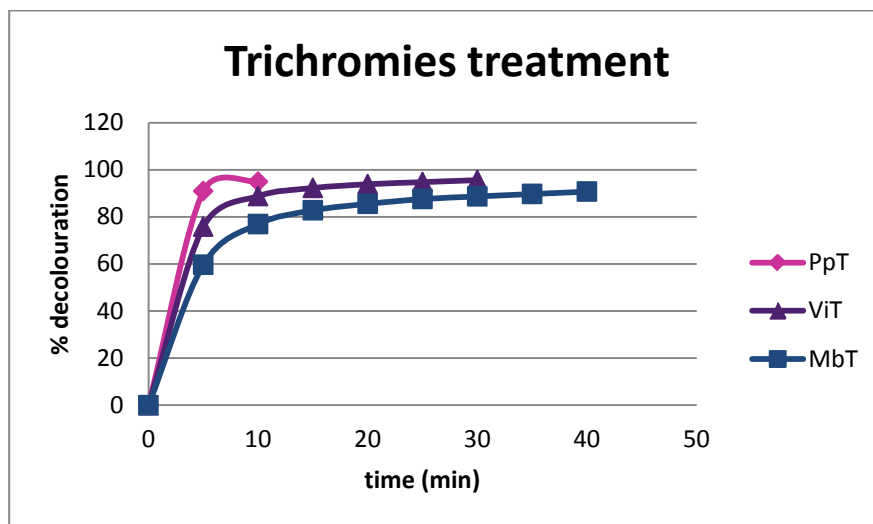


Figure 37. Decolouration evolution of three industrial effluents (dyeing baths containing trichromies) by a photoelectrochemical treatment at 10A with the laboratory pilot.

According to these results, the decolouration runs faster (PpT>ViT>MbT) when the amount of blue dye (probably ND) was lower (PpT<ViT<MbT). In all dyeing bath effluents, decolouration higher than 90% was achieved. Consequently, the photoelectrochemical treatment has shown to be an effective method for the colour removal of industrial effluents containing trichromies of reactive dyes.

Electrochemical decolouration kinetic rates and power consumption were determined for the three industrial effluents. These results are shown in table 30. Power consumption values (C , expressed in $W \cdot h/L$ or $kW \cdot h/m^3$) were calculated according to the equations 29-30 and correspond to 86-91% decolouration.

$$(29) P = V \times I$$

$$(30) C = \frac{P \times t}{vol}$$

Where P is the Power (W), V the Voltage (V), I the Intensity (A), t the time (h) and vol the volume (m^3)

Table 30. Trichromies decolouration kinetic rates and power consumption

| Trichromie | Kinetic rate (min ⁻¹) | R ² | Power consumption (kW·h/ m ³) |
|------------|-----------------------------------|----------------|---|
| PpT | 2.793 | 0.9985 | 3.8 |
| ViT | 0.376 | 0.9957 | 4.2 |
| MbT | 0.099 | 0.9917 | 6.2 |

In all cases, the decolouration kinetic rates were adjusted to a second order reaction (equation 31).

$$(31) \frac{1}{Abs_t} - \frac{1}{Abs_0} = k_d \times t$$

Taking into account the results in section 8.3.1 and other studies on organic pollutant electrochemical degradation [8.17, 8.18], each dye should follow a pseudo-first order reaction. For this reason, it can be stated that a second order reaction for the industrial effluents indicates that their maximum absorbance wavelength corresponds to the contribution of two dyes. The third dye of the trichromie probably has a negligible absorbance at this wavelength. The reaction order with respect to each dye can only be establish when the effluent composition is known.

In some cases, the total power consumed could be considered a low value comparing with the general industry power consumption. Therefore, this treatment can be considered as a low cost for the industry.

After the photoelectrochemical treatment, the treated effluents must be prepared for a new dyeing process. This step was based on the addition of an acid to remove the carbonate ions contained in the effluent (used as dyeing alkali). Then, the chloride content was analysed and finally, the oxidant species were removed with a reducing agent. After that, 30% decalcified water was added to the effluent, as this amount remains on the fibre after the dyeing process. Finally, the effluent was reconstituted with the dye (ND in all cases), the electrolyte and the alkali according to the dyeing method.

Two reuse tests were performed with ViT trichromie. Different amount of acid was added in order to eliminate the carbonate. The first one at pH8 and the other one was decreased to pH3 followed by a stripping. After the carbonate elimination, the effluents were reconstituted and new dyeings were performed. The corresponding colour differences with respect to a reference dyeing are shown in table 31. A colour difference higher than 1 ($DE_{CMC(2:1)} > 1$) is unacceptable.

Table 31. Colour differences, expressed in $DE_{CMC(2:1)}$, of the dyeings performed with the treated and reused effluents (method 1)

| ViT trichromie | $DE_{CMC(2:1)}$ | Acceptance |
|----------------------|-----------------|------------|
| Dyeing effluent pH 8 | 9.87 | No |
| Dyeing effluent pH 3 | 0.56 | Yes |

As it can be seen in table 31, the pH decrease provides better dyeing results. The colour differences obtained with the treated dyeing effluent at initial pH3 were into the industrial acceptance limits whereas, the dyeing carried out at initial pH8 shown significantly colour differences with respect to a reference. This situation implies that the carbonates were not properly removed. When the effluent was reconstituted in a new dyeing process, the remaining carbonates result in a buffered solution (according to figure 38) which give unacceptable dyeing results.

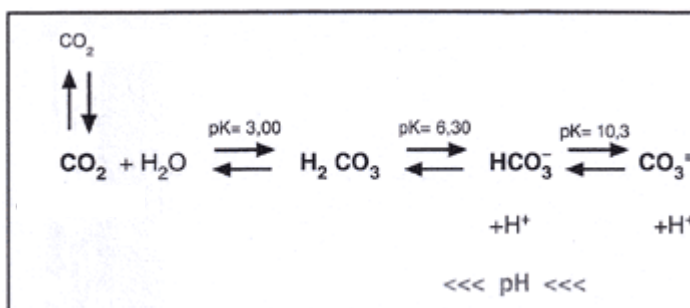


Figure 38. Acid carbonic dissociation. Source: <http://www.horticom.com> [8.19]

Consequently, to obtain adequate dyeings with the method 1, the effluent should be previously decoloured, then it must be acidified until pH3 and the CO_2 generated should be removed by mean of a short stripping step. To achieve this pH, the addition of a high amount of acid is required. In order to reduce the acid addition, an alternative is to treat the effluent only until pH5 and to carry out a very extensive stripping taking into account the acid carbonic/bicarbonate equilibrium (figure 39). For this reason, a new method to avoid the stripping step was studied (method 2).

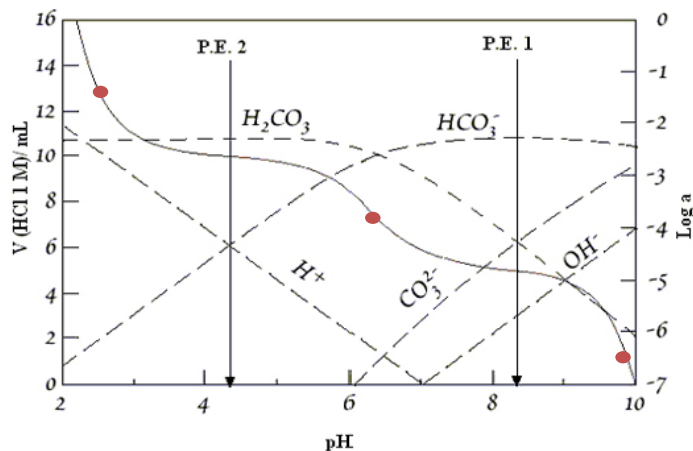


Figure 39. Acid carbonic titration.

Source: http://aulavirtual.usal.es/aulavirtual/Demos/Quimica/modulos/curso/uni_02 [8.20]

8.3.4 Exhausted dyebath reuse: Photoelectrochemical treatment with simultaneous carbonate removal METHOD 2.

The second method studied was also carried out in the laboratory pilot. It was based on the pH adjustment previous to the photoelectrochemical treatment, with the aim to remove the CO_2 during the electrochemical treatment, by aeration or mechanical stirring and also by mean of the hydrogen bubbles generated during the electrolyses.

The carbonate initially present in the effluent was removed during the electrochemical treatment, at pH 6 and 5.5 (trials A and B respectively). A new trichromie (NT) was collected in the mill to carry out these experiments which maximum absorbance wavelength was 565nm. The electrochemical treatment was applied at 10A of intensity until 85% decolouration with further UV irradiation. In this case, the consumption of the electrochemical treatment required to achieve this decoloration is 5.7W·h/L. After the treatment, the effluent was characterised. According to the CI results, 60% of initial chloride is recovered in the treated effluent, therefore only 40% chloride must be added to perform the new dyeing.

The next step is the preparation of the treated effluent for the new dyeing process. The pH was already adjusted at the beginning of the photoelectrochemical treatment. Then, the effluent reconstitution consists only of removing the oxidant species with a chemical reducing agent followed by the addition of 30% water, the total amount of dye (ND in all cases), the electrolyte and the alkali, according to the dyeing method and the effluent analysis.

The colour differences obtained by comparing the dyed fabrics with the reference are shown in table 32. These results indicate that this method (2) is effective for the treatment

and reuse of the dyeing effluents in a new dyeing process (with one dye: ND) because all the dyed fabrics are in the limit of acceptance for the industry: the colour differences are lower than 1 ($DE_{CMC(2:1)} < 1$).

Table 22. Colour differences, expressed in $DE_{CMC(2:1)}$, of the dyeings performed with the treated and reused effluents (method 2)

| ViT trichromie | $DE_{CMC(2:1)}$ | Acceptance |
|-------------------------|-----------------|------------|
| Dyeing effluent trial A | 0.41 | Yes |
| Dyeing effluent trial B | 0.26 | Yes |

In conclusion, when carbonate is used as alkali, it must be removed before the new dyeing process with the aim to obtain appropriate dyed fabrics. For this purpose, the two studied methods are effective. In the first method, the pH adjustment and the bath reconstitution was performed at the end of the photoelectrochemical treatment. In the second method, the pH adjustment was done at the beginning of the photoelectrochemical treatment, and then, the bath reconstitution was carried out.

8.3.5 Industrial effluents treatment and reuse with the semi-industrial pilot.

The semi-industrial pilot, built as described in section 8.2.2., was applied to treat 400L of an industrial effluent (NT effluent studied in section 8.3.4) following the reuse method 2: simultaneous photoelectrochemical treatment and carbonate removal. Previously, the amount of acid necessary to reach pH5.5 was added and then, the treatment was performed at 72A. The decolouration evolution until the total effluent decolouration is represented in figure 40. The power consumption to achieve 85% effluent decolouration was $5.4W \cdot h/L$. This value is in accordance with the obtained in the laboratory pilot ($5.7W \cdot h/L$). The photoelectrochemical treatment could be considered slightly expensive due to UV lamp power consumption which is not considered before. In any case the whole treatment will be interesting from economic point of view. In addition, this technique allows saving water and salts. It also reduces the effluent discharge cost due to the lower salinity of mill effluents, and specially, to accomplish with the discharge limits, because in our knowledge, the photoelectrochemical treatment is the unique colour removal method which allows reducing the mill effluents salinity at the same time.

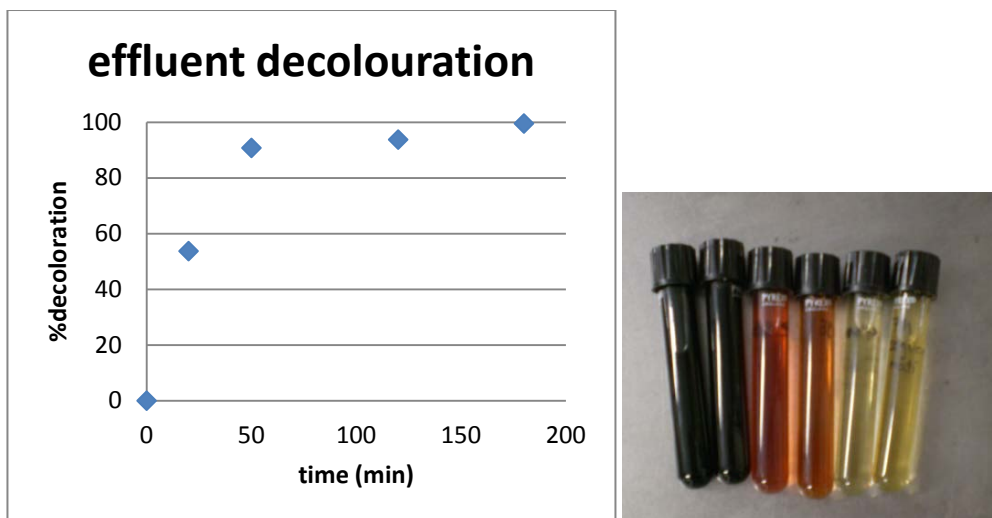


Figure 40. Decolouration evolution of the industrial effluent treated with the semi-industrial pilot.

In order to evaluate the differences between the laboratory and the industrial pilot treatments, 2L of the same industrial effluent were treated in the laboratory pilot. In this case, effluent decolouration higher than 90% was also achieved.

Finally both semi-industrial and laboratory treated effluents, once decoloured, were reconstituted to be used in a new dyeing (with a trichromie: DyT, and individual dyes: NY, NR, ND). Their colour differences with respect to a reference dyeing are shown in table 33.

Table 33. Colour differences, expressed in DE_{CMC(2:1)}, of the dyeings performed with the treated and reused effluents (method 2) with the semi-industrial and laboratory pilots. The new dyeings were performed with individual dyes and trichromies.

| New dyeing | DE _{CMC(2:1)} Lab | DE _{CMC(2:1)} Semi-ind |
|-------------------------|----------------------------|---------------------------------|
| Trichromie (DyT) | 1.23* | 1.36* |
| Monochromie (ND) | 0.79 | 0.65 |
| Monochromie (NR) | 0.49 | - |
| Monochromie (NA) | 0.57 | - |

(*) In some special cases, i.e. zippers or shoelaces, the acceptance limit is 1.5 or even 2.

When comparing the DE of both trichromies, it can be seen that the industrial results are in accordance with the laboratory results. Also the monochromie ND provides similar results with both pilots.

According to that, the treatment has demonstrated to be effective for dyeing effluents decolouration. In addition, the reuse of the treated effluents has shown to be a very promising way to reduce the wastewater salinity and to save water and salts. It is especially

interesting in the case of monochromies, and in some special cases, it can also be applied for trichromies (when the DE acceptance limit is 1.5 or higher).

8.3.6. First washing effluents treatment and reuse.

The first washing effluents contain lower concentration of dyes, electrolyte and alkali than the corresponding exhausted dyebath. Consequently, their behaviour with respect to the treatment and reuse is expected to be different due to the carbonate-bicarbonate buffer effect. This behaviour was evaluated for ViT first washing effluent.

Taking into account the low carbonate concentration, the method 1 was selected for the treatment (pH adjustment at the end of the decolouration treatment). According to this method, when the electrochemical treatment was applied at 10A, 90% decolouration was achieved in 10min. The decolouration kinetic rate also follows a second order reaction (kinetic rate value: 2.42min^{-1}) which implies, as in the case of exhausted baths treatment, the contribution of two dyes at the maximum absorbance wavelength.

The power consumption to reach 90% decolouration is $10.9\text{W}\cdot\text{h/L}$. This value is higher than the obtained with the exhausted dyebath because the effluent conductivity is much lower and consequently, higher voltage is required.

After the decolouration, the pH was adjusted to 8 and then the effluent was reconstituted to perform a new dyeing with a monochromie ND and a trichromie DyT. The colour differences of fabrics dyed with the treated washing effluent versus the reference dyeing are indicated in table 34. Both values are into the limits of industrial acceptance.

Table 34. Colour differences, expressed in DE_{CMC(2:1)}, of the dyeings performed with the treated and reused effluents (method 1) with the laboratory pilot. The new dyeings were performed with an individual dye (ND) and a trichromie (DyT).

| New dyeing | DE _{CMC(2:1)} | Acceptance |
|------------------|------------------------|------------|
| Monochromie (ND) | 0.58 | Yes |
| Trichromie (DyT) | 0.70 | Yes |

Therefore, the acidification until pH3 and the stripping step are not necessary due to the lower concentration of residual carbonate ion which does not influence in dyeing quality. Consequently, in this case, the method 2 was not considered.

In this situation all the colour differences (DE_{CMC(2:1)}) are lower than 1, therefore, the photoelectrochemical treatment was demonstrated to be useful for washing effluents decolouration and their further reuse in new dyeing processes, with both monochromies and trichromies.

In summary, the photoelectrochemical treatment has demonstrated to be effective to remove colour of both dyeing and washing effluents containing reactive dyes trichromies. In the case of washing effluents which contains lower amounts of carbonate, the first studied method was the most appropriate due to low amount of acid to be added. But with the dyeing effluents (which contains much higher carbonate amount), the second method was considered as the best option because it is not necessary to reach pH3 and the additional stripping step can be avoided.

The dyeing spent bath can be reused for monochromies and it allows saving 70% water and 60% electrolyte in the new dyeing processes. The washing effluent reuse is possible for both monochromies and trichromies. It allows saving 100% water and 15% electrolyte in the new dyeing processes. In any case, the reuse procedure implies saving a high amount of the dyeing water and leads a considerable reduction of industrial effluents salinity.

Consequently the method 1 is suitable for the washing effluents when the industry has to perform trichromies whereas the method 2 is more appropriate for the dyeing effluents when the industry has to carry out monochromies.

8.4 Conclusions

- Two photoelectrochemical methods were developed for the treatment and reuse of industrial reactive dyeing effluents. Both methods have shown to be effective: the method 1 (further pH adjustment) was the best option for the treatment of washing effluents instead of the method 2 (previous pH adjustment) for the treatment of dyeing effluents.
- The colour differences of dyeing performed with the treated and reused effluents versus a reference dyeing are into the acceptance limit.
- The laboratory and the semi-industrial pilot provide high dyeing effluents decolouration rate. In both cases, laboratory and semi-industrial pilots, similar dyeing results are obtained. Therefore the two pilots can be considered that operate similarly.
- The dyeing effluent treatment and reuse is effective for new monochromie dyeing processes saving 70% water and 60% electrolyte.
- The first washing effluent treatment and reuse is effective for both monochromies and trichromies dyeings. That procedure allows savings 100% water and 15% electrolyte.

8.5 References

- [8.1] Carneiro PA, Osugi ME, Fugivara CS, Boralle N, Furlan M, Zanoni MVB. *Chemosphere* 59 (2005) 431-439.
- [8.2] Lee YH, Pavlostathis SG. *Water Res.* 38 (2004) 1838-1852.
- [8.3] Oliveira GAR, Ferraz ERA, Chequer FMD, Grando MD, Angeli JPF, Tsuboy MS, Marcarini JC, Mantovani MS, Osugi ME, Lizier TM, Zanoni MVB, Oliveira DP. *Mutat. Res.:Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.* (2010) doi:10.1016/j.mrgentox.2010.09.001
- [8.4] Carneiro PA, Umbuzeiro GA, Oliveira DP, Zanoni MVB. *J Hazard Mater.* 174 (2010) 694-699.
- [8.5] Zollinger H. *Color Chemistry. Synthesis, Propierties and Applications of Organic Dyes and Pigments.* V.C.H Publishers, New York, (1991).
- [8.6] Guaratini CCI, Zanoni MVB. *Quim Nova* 23 (2000) 71-78
- [8.7] dos Santos AB, Cervantes FJ, van Lier JB. *Bioresources Tech* 98 (2007) 2369-2385.
- [8.8] Lopez-Grimau V, Gutierrez MC. *Chemosphere* 62 (2006) 106-112.
- [8.9] Oliveira FH, Osugi ME, Paschoal FMM, Profeti D, Olivi P, Zanoni MVB. *J Appl Electrochem* 37 (2007) 583-592.
- [8.10] Osugi ME, Rajeshwar K, Ferraz ERA, Oliveira DP, Araujo AR, Zanoni MVB. *Electrochim. Acta* 54 (2009) 2086-2093.
- [8.11] Osugi ME, Umbuzeiro GA, de Castro FJV, Zanoni MVB. *J Hazard Mater* 137 (2006) 871-877.
- [8.12] del Río AI, Molina J, Bonastre J, Cases F. *J Hazard Mater* 172 (2009) 187-195.
- [8.13] del Río AI, Molina J, Bonastre J, Cases F. *Chemosphere* 75 (2009) 1329-1337.
- [8.14] Riera-Torres M, Gutierrez MC, Valldeperas, J, Lis M, Crespi M. *Textile Res J* 81 (2011) 1926-1939.
- [8.15] López-Grimau V, Gutiérrez MC, Valldeperas J, Lis M, Crespi M. *Color Technol* 128 (2011) 36-43.
- [8.16] AENOR. UNE-EN ISO105-J03. Ensayos de solidez del color: cálculo de las difernecias de color. Madrid: Asociación Española de Normalización y Certificación, 1997.
- [8.17] Torrades F, Garcia-Hortal JA, Núñez L. *Coloration Tech* 124 (2008) 370.
- [8.18] Riera-Torres M, Gutierrez MC, Crespi M. *Chem Eng J* 156 (2010) 114-120.
- [8.19]
- [8.20] http://aulavirtual.usal.es/aulavirtual/Demos/Quimica/modulos/cursos/uni_02

CAPITOL 9:
Procedimiento de tratamiento y reutilización de efluentes
textiles por técnicas electroquímicas

9. Procedimiento de tratamiento y reutilización de efluentes textiles por técnicas electroquímicas

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en todos los capítulos anteriores, la posibilidad de aplicar la tecnología descrita a escala industrial ha sido demostrada, proporcionando resultados aceptables tanto en la decoloración como en la reutilización de efluentes con colorantes reactivos. Por tal motivo, se procedió a realizar la solicitud de una patente con el fin de proteger dicha tecnología, el modelo de reactor y su procedimiento de aplicación. Para su redacción, se contó con el asesoramiento de la “Oficina de Patents” de la UPC. Dicha patente constituye la base de este capítulo.

Considerando la posible transferencia del Know-How de la patente, se realizaron dos estudios complementarios. El primero de ellos consiste en la elaboración de un Informe de Inteligencia de la Tecnología y se muestra en el Anexo 2. Éste se realizó con la colaboración de Clarke, Modet & C^o (Propiedad Industrial e Intelectual) y su unidad de inteligencia tecnológica, gracias a la financiación obtenida en el proyecto VALTEC (valorización tecnológica: J-04015, ACC10 CIDEM/COPCA). Este estudio se basa en la recopilación de más de 100 patentes relacionadas con la tecnología, permitiendo conocer su situación actual frente las demás tecnologías emergentes y los países que más han desarrollado el tema.

El segundo estudio consiste en un Plan de Comercialización de la tecnología (Anexo 3) que se realizó posteriormente al Informe de Inteligencia de la Tecnología. En dicho plan se muestra la vía a seguir para la comercialización de la tecnología descrita. Teniendo en cuenta sus principales competidores, se realizó un estudio inicial de mercado, se consideraron los usuarios de la tecnología, los mecanismos de divulgación y el plan económico-financiero entre otros. Este estudio se llevó a cabo gracias al curso impartido por ACC10 a los 10 finalistas en el concurso VALORTEC 2011.

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de tratamiento y reutilización de efluentes textiles por técnicas electroquímicas

Solicitud de patente española:

Numero solicitud: P201131159

Fecha solicitud: 7 julio 2011

9.1 Objeto de la invención

La presente invención trata de un procedimiento de tratamiento y reutilización de efluentes textiles por técnicas electroquímicas, donde en primer lugar se almacenan los efluentes en una célula electroquímica, luego se produce la decoloración, se irradian preferentemente con luz ultravioleta, y a través de una reconstitución del baño residual se eliminan los compuestos oxidantes residuales, siendo finalmente reutilizada el agua tratada en un nuevo proceso de tintura.

Se consigue de este modo ahorrar un 60-70% del agua y del electrolito de tintura, y alcanzar una intensidad de las tinturas igual a la obtenida con agua de red y superior a la obtenida por otros procedimientos existentes.

9.2 Antecedentes de la invención

Las actuales demandas industriales de aguas naturales dan lugar a una escasez cada vez mayor de recursos hídricos, los cuales están cada vez más contaminados, lo que conlleva a la necesidad del control y disminución del consumo de agua.

En el ámbito que nos ocupa, la industria textil es uno de los grandes consumidores de estos recursos hídricos, principalmente en tinturas, lavados y enjuagues. Además, tiene un gran consumo de sales, como cloruro sódico o sulfato sódico, que se emplean como electrolitos de tintura, lo cual causa problemas en los vertidos debido a su alta salinidad. Como consecuencia, muchas empresas se están planteando la posibilidad de reciclar el agua evacuada en los procesos de tintura, con elevado contenido de sales. Por ello resulta muy beneficioso reutilizar los efluentes de tintura que contienen estas sales en un nuevo proceso para disminuir tanto el consumo de reactivos como la contaminación de los vertidos. Sin embargo, estos efluentes se encuentran coloreados, por lo que deben someterse a un proceso de decoloración antes de utilizarse de nuevo en el proceso. Además, la mayoría de colorantes, aunque no son tóxicos, su presencia en el medio acuático impide que parte de la luz solar llegue al fondo del mismo, poniendo en peligro la subsistencia de especies animales y vegetales de la zona. E incluso provoca un desagradable efecto visual en los ríos.

Se conocen diferentes métodos de decoloración de las aguas residuales de tinturas, como floculación-coagulación, adsorción con carbón activo, ozonización, tecnologías de membrana, adsorbentes biológicos, etc. Uno de los procesos aplicados en los últimos años con grandes resultados es la decoloración electroquímica. El tratamiento se lleva a cabo en células electroquímicas y se basa en provocar reacciones químicas de oxidación y de reducción en la disolución a tratar hasta obtener su decoloración. Resulta mucho más ventajoso económicamente cuando los efluentes contienen cloruros, ya que las especies químicas obtenidas por oxidación del cloruro producen después una oxidación indirecta del colorante.

La patente US 3915820, por ejemplo, muestra un proceso de purificación de aguas residuales por electrolisis en dos etapas, una de electrolisis de las aguas residuales a un pH inferior a 7 por inmersión de un ánodo de hierro y cátodo de aluminio o cátodo base de aluminio en las aguas residuales para la purificación y la aplicación de un voltaje de CC a los electrodos, y una segunda etapa de electrolisis a un pH superior a 7 por inmersión de un ánodo de hierro y un cátodo de carbono en las aguas residuales.

También se conoce la patente US 20030201159, que trata de un proceso para el tratamiento de aguas coloreadas, a través de electrolisis de una solución acuosa de un electrolito bajo radiación ultravioleta, para decolorarla con una baja cromaticidad.

La patente ES 2238933, del mismo titular que la presente solicitud, describe un proceso de tratamiento y reutilización de efluentes textiles mediante la decoloración por técnicas electroquímicas, la posterior irradiación opcional con luz ultravioleta y la reutilización del agua decolorada y del electrolito y otros auxiliares que ésta contiene en nuevos procesos de tintura. Este procedimiento, sin embargo, proporciona una intensidad baja de las tinturas, ya que debe añadirse del orden de un 20-50% de colorante adicional para obtener una intensidad similar a las tinturas con agua de red. Esto es debido a que el agua a reutilizar contiene determinados compuestos que deberían eliminarse antes de empezar un nuevo proceso.

9.3 Descripción de la invención

La invención que se propone resuelve de forma plenamente satisfactoria la problemática anteriormente expuesta. Se trata de un procedimiento de tratamiento de tinturas y reutilización de efluentes textiles por técnicas electroquímicas, que comprende las etapas comunes al proceso anteriormente descrito y conocido en la patente ES 2238933, que consisten en:

- Decoloración de los efluentes empleando técnicas electroquímicas para destruir total o parcialmente los colorantes residuales que contienen.
- Almacenamiento en un depósito o tanque donde se irradian con luz ultravioleta para aumentar su velocidad de decoloración.
- Reutilización del agua decolorada y del electrolito que ésta contiene en un nuevo proceso de tintura.

Como se ha comentado, el proceso no consigue la intensidad de tinturas deseada, ya que no se han eliminado los compuestos residuales interferentes. Por tanto, en la invención que aquí se propone pretende introducir una etapa de recomposición del baño de tintura, en el que se determinan los oxidantes residuales, principalmente cloro e hipoclorito, para poderlos eliminar con un reactivo reductor antes de la tintura.

En la etapa de decoloración de los efluentes, dicha decoloración se lleva a cabo mediante el empleo de una célula electrolítica en batch capaz de degradar los colorantes. Se fija la intensidad de la corriente eléctrica en función de los colorantes empleados en el proceso y de la materia orgánica que contenga el efluente, de forma que al finalizar esta etapa se aprecie a simple vista una elevada decoloración del agua residual.

Así, en la segunda etapa del procedimiento, se irradia con luz ultravioleta que actúa como catalizador para acelerar la decoloración de los efluentes parcialmente decolorados por el tratamiento electroquímico en el tanque o depósito, donde ha tenido lugar el tratamiento electroquímico. Aunque la decoloración puede llevarse a cabo únicamente con el tratamiento electroquímico, se ha comprobado que la aplicación de la luz ultravioleta aumenta en gran medida la decoloración y destruye los compuestos halogenados formados durante el tratamiento.

De este modo, estas dos etapas se encuentran unificadas en un mismo depósito, que forma parte de la célula electroquímica, y opera de forma discontinua, en batch.

Antes de la reutilización del agua decolorada y del electrolito que ésta contiene, se va a realizar la etapa de reconstitución del baño de tintura, con el objeto de conseguir una intensidad de las tinturas similar obtenida en agua de red, así como eliminar los compuestos interferentes de dichas aguas residuales. Para ello se requiere la determinación de oxidantes residuales, como cloro e hipoclorito, siendo eliminados con un reactivo reductor adecuado antes de la posterior tintura.

Para la reconstitución del baño se procede del siguiente modo:

- Se ajusta el pH adicionando HCl o H₂SO₄, según el electrolito de tintura que contenga el baño hasta llegar a un pH inferior a 5.
- Medición del cloro total disuelto y adición de reactivo reductor para eliminarlo.
- Determinación y valoración de la concentración de cloruros.
- Se reajusta la cantidad de colorante, electrolito, álcali y agua perdida en el proceso de tintura, siguiendo el orden establecido en el método de tintura habitual.

En el caso de que el efluente a reutilizar contenga Na₂CO₃ como álcali, la reconstitución del baño se llevará a cabo siguiendo uno de los dos métodos que se describen a continuación:

- a) la etapa de reconstitución se dividirá en dos subetapas: la acidificación a pH inferior a 5 antes del tratamiento electroquímico, y la eliminación de compuestos oxidantes después del tratamiento electroquímico y después de aplicar la luz ultravioleta.

- b) La acidificación hasta pH 3 después del tratamiento electroquímico y la radiación ultravioleta, y eliminación del exceso de CO₂ con una corriente de vapor o corriente de aire.

Una vez preparado de nuevo el baño, se procede a realizar una nueva tintura, es decir, la reutilización en las condiciones fijadas. Se reutiliza aproximadamente el 70% del agua limpia y el 60-70% de electrolito. El resto de elementos, álcali y colorantes, debe añadirse al 100%.

El sistema para llevar a cabo el proceso de decoloración comprende un depósito donde se almacena el baño residual de tintura y contiene los electrodos y demás accesorios necesarios para llevar a cabo las etapas posteriores. Es decir, la célula electroquímica es el propio depósito donde se lleva a cabo la decoloración. En este depósito o célula electroquímica, mediante la aplicación de corriente eléctrica, se lleva a cabo la decoloración del agua residual por degradación del colorante que contiene. Una vez finalizado el tratamiento electroquímico se irradia el agua con luz ultravioleta. El agua residual tratada, se ha de reconstituir según las etapas definidas anteriormente, antes de introducirse de nuevo en la máquina de tintura. Para la reconstitución, el sistema dispone de un pHmetro y un dosificador de ácido, para ajustar el pH, así como un electrodo selectivo de cloro total y un dosificador del reactivo reductor.

9.4 Descripción de los dibujos

Para completar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características del invento, de acuerdo con un ejemplo preferente de la realización práctica del mismo, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, un dibujo (figura 41) en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

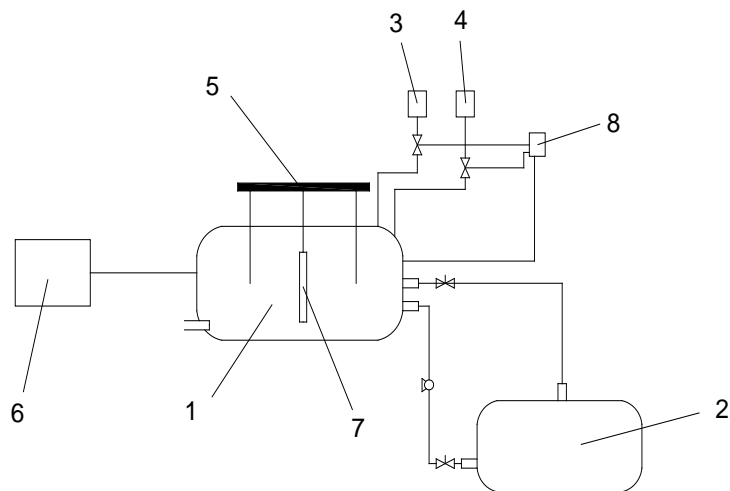


Figura 41. Esquema del procedimiento de la invención

9.5 Realización preferente de la invención

La presente invención describe un procedimiento de tratamiento y reutilización de efluentes textiles por técnicas electroquímicas. El baño residual de tinte procedente de la máquina de tinte (2), se recoge en una célula electroquímica (1), que comprende un depósito a la salida de la máquina de tinte con los electrodos (5), y se llevan a cabo las siguientes etapas:

- Tratamiento del baño residual en la célula electroquímica (1) para eliminar los colorantes. Una fuente de alimentación (6) permitirá fijar la intensidad y el voltaje requeridos.
- Esta agua residual, una vez finalizado el tratamiento en la célula electroquímica (1) se irradia con luz ultravioleta (7), con el fin de aumentar su decoloración. La irradiación ultravioleta (7) consigue además destruir compuestos halogenados formados durante el tratamiento.
- Reconstitución del baño de tinte. Antes de la reutilización del agua decolorada en el proceso de tinte, es imprescindible realizar una reconstitución del baño, que consiste en la eliminación de todo el cloro disuelto y otros oxidantes residuales, con el fin de conseguir una mayor intensidad en las tinturas, reponiendo finalmente la cantidad de colorante, electrolito, álcali y agua necesarios para realizar nuevamente el proceso de tinte. Para ello, dispone de un sistema de control (8) y los dosificadores (3, 4) correspondientes.
- Finalmente se lleva a cabo la reutilización del agua decolorada y del electrolito que ésta contiene en un nuevo proceso de tinte.

En determinados casos, antes de la decoloración del baño residual en la célula electroquímica (1), se ha de realizar un ajuste de pH inferior a 5, mediante la adición de HCl o H₂SO₄. También podría realizarse este ajuste de pH después del tratamiento en la célula electroquímica (1) y la radiación ultravioleta (7).

Para la reconstitución del baño de tintura, como se ha comentado, se determina el cloro total disuelto y se añade un reactivo reductor para su eliminación. Finalmente se agita mediante aireación así como se determina la concentración de cloruros, añadiendo finalmente la cantidad de colorante, electrolito, álcali y agua requeridos según método de tintura. Se reutiliza aproximadamente el 70% del agua limpia y el 60-70% de electrolito. El colorante y álcali iniciales se tienen que añadir al 100%.

Para llevar a cabo el procedimiento de tratamiento y reutilización de efluentes textiles por técnicas electroquímicas, el agua residual se almacena en el depósito que constituye la célula electroquímica (1). En esta célula electroquímica (1), mediante la aplicación de corriente eléctrica, se lleva a cabo la decoloración del agua residual por degradación del colorante que contiene. Una vez finalizado el tratamiento electroquímico el agua se irradia con luz ultravioleta (7). El agua residual tratada, se ha de reconstituir según las etapas definidas anteriormente, antes de introducirse de nuevo en una máquina de tintura (2). Para la reconstitución, el sistema dispone de un pHmetro, y un dosificador (3) de ácido, para ajustar el pH, así como un electrodo selectivo de cloro total y un dosificador (4) del reactivo reductor.

En el caso de que el efluente a reutilizar contenga Na₂CO₃ como álcali la reconstitución del baño se llevará a cabo siguiendo uno de los dos métodos que se describen a continuación:

- a) La etapa de reconstitución se dividirá en dos subetapas: la acidificación a pH inferior a 5 antes del tratamiento electroquímico y la eliminación de compuestos oxidantes después del tratamiento electroquímico y después de aplicar la luz ultravioleta.
- b) La acidificación hasta pH 3 después del tratamiento electroquímico y radiación ultravioleta, y eliminación del exceso de CO₂ con una corriente de vapor o corriente de aire.

9.6 Reivindicaciones

1.- Procedimiento de tratamiento y reutilización de efluentes textiles por técnicas electroquímicas, donde se recoge el baño residual de tintura en una célula electroquímica (1), y se llevan a cabo las siguientes etapas:

(a) tratamiento del baño residual en la célula electroquímica (1),

(b) irradiación con luz ultravioleta (7),

(c) reutilización del agua decolorada y del electrolito que ésta contiene en un nuevo proceso de tintura,

Caracterizado porque antes de la etapa (a) o después de la etapa (b) del procedimiento se realiza un ajuste a pH menor que 5, mediante adición de HCl o H₂SO₄ en función del electrolito de tintura, mientras que entre la etapa (b) y la (c) del procedimiento, después del ajuste del pH, se realiza una etapa intermedia de reconstitución del baño de tintura para su reutilización posterior en un nuevo proceso de tintura.

2.- Procedimiento de tratamiento y reutilización de efluentes textiles por técnicas electroquímicas, según reivindicación 1, **caracterizado porque** para la reconstitución del baño de tintura se determina el cloro total disuelto y se añade un reactivo reductor para su eliminación, así como se determina la concentración de cloruros o sulfatos, en función del electrolito de tintura, añadiendo finalmente el 100% de colorantes y álcali iniciales, requeridos según el método de tintura, así como el agua y electrolito que falta reponer para el nuevo proceso de tintura.

3.- Procedimiento de tratamiento y reutilización de efluentes textiles por técnicas electroquímicas, según reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** antes de la reutilización del agua en el nuevo proceso, cuando el agua a reutilizar contenga Na₂CO₃ como álcali, se acidifica hasta pH 3 y se elimina el exceso de CO₂ con una corriente de vapor o corriente de aire.

9.7 Resumen

Procedimiento de tratamiento y reutilización de efluentes textiles por técnicas electroquímicas, donde se recoge el baño residual de tintura en una célula electroquímica (1), y se llevan a cabo las siguientes etapas:

- (a) tratamiento del baño residual en la célula electroquímica (1),
- (b) irradiación con luz ultravioleta (7),
- (c) reutilización del agua decolorada y del electrolito que ésta contiene en un nuevo proceso de tintura,

donde antes de la etapa (a) o después de la etapa (b) del procedimiento se realiza un ajuste a pH menor que 5, mediante adición de HCl o H₂SO₄ en función del electrolito de tintura, mientras que entre la etapa (b) y la (c) del procedimiento, después del ajuste del pH, se realiza una etapa intermedia de reconstitución del baño de tintura para su reutilización posterior en un nuevo proceso de tintura.

CAPÍTOL 10:
Conclusions generals

10 Conclusions generals

Amb la consecució dels objectius de la present Tesi Doctoral, a continuació s'exposen les conclusions generals obtingudes de l'anàlisi dels resultants de totes les experiències realitzades:

- I. En l'estudi de decoloració d'efluents sintètics, el tractament electroquímic assoleix decoloracions superiors al 99% per totes les intensitats estudiades, seguint en tots els casos, cinètiques de decoloració de pseudo-primer ordre en monocromies.
- II. L'estudi del tractament a diferents intensitats, juntament amb els valors de càrrega específica aplicada (Q) han permès afirmar que el tractament a 10A és el més eficient. Considerant el mateix volum de mostra, la relació inversament proporcional entre la intensitat i el temps només es compleix per les intensitats baixes (2A i 5A), és a dir, en aquest cas, quan s'augmenta la intensitat, el temps de tractament es redueix en la mateixa proporció. Aquesta relació no es manté pel tractament a 10A, ja que el temps necessari per assolir la decoloració és molt menor que l'esperat, de manera que la càrrega específica aplicada també és menor. Per tant, a aquesta intensitat es generen més espècies oxidants que incrementen la decoloració/degradació dels colorants via oxidació indirecta, esdevenint així la intensitat de 10A la més eficient.
- III. A l'estudi de diferents combinacions de tractament electroquímic (EC) amb radiació ultraviolada (UV) s'ha comprovat que la radiació UV afecta al procés de decoloració/degradació electroquímic. Si aquesta radiació s'aplica posteriorment al tractament EC, la decoloració de l'efluent millora, això significa que en medi de clorurs, la radiació UV afavoreix l'oxidació d'aquests per obtenir hipoclorit (i altres espècies oxidants). Però quan la radiació UV s'aplica simultàniament al tractament electroquímic, les cinètiques de decoloració de l'efluent disminueixen (respecte al tractament EC). Per tant, la combinació simultània dels dos tractaments (que aïlladament afavoreixen la decoloració), no és un procés additiu de decoloracions, sinó que la decoloració és inferior a l'esperada. Possiblement, en aquesta situació la radiació UV provoca la degradació de les espècies oxidants generades durant l'electròlisi.
- IV. A més, en el mateix estudi s'ha comprovat que la radiació UV també intervé en el procés de degradació dels compostos halogenats volàtils. La radiació UV redueix considerablement la concentració de compostos halogenats volàtils en qualsevol dels casos (durant o posterior al tractament EC).
- V. D'acord amb els dos punts anteriors (III i IV), el mètode òptim per la decoloració/degradació dels colorants reactius presents als efluents tèxtils consisteix en realitzar un tractament electroquímic fins assolir el 80% de la

decoloració de l'efluent, i a partir d'aquest punt, aplicar la radiació UV. De manera que el percentatge de decoloració augmenta i la concentració de compostos halogenats volàtils (cloroform) disminueix.

- VI. L'aplicació del mètode fotoelectroquímic optimitzat pel tractament dels efluent sintètics de tintura tèxtils, permet obtenir efluent amb característiques idònies per ser reutilitzats en un altre procés de tintura. El seu aprofitament permet estalviar un 70% de l'aigua de tintura i un 60% de l'electròlit.
- VII. La quantitat de matèria orgànica de l'efluent tractat influeix en la seva posterior reutilització per un nou procés de tintura. S'ha comprovat que quanta més matèria orgànica tingui l'efluent, majors són les diferències de color observades entre una tintura de referència i una tintura amb l'efluent reutilitzat. En el cas d'obtenir efluent molt carregats de matèria orgànica, el tractament electroquímic s'hauria d'allargar, per tal d'assolir no sols la decoloració dels colorants, sinó també la seva mineralització total o parcial.
- VIII. El tractament fotoelectroquímic ha demostrat ser una tècnica eficient pel tractament de diferents compostos orgànics poc biodegradables. D'una banda els colorants reactius, tant els de grup cromòfor azo com els ftalocianina, i d'altra banda els tensioactius. Al finalitzar el tractament dels efluent que contenen aquests compostos, no s'observa color ni espuma.
- IX. El tensioactiu ha demostrat ser més fàcilment degradable mitjançant la tècnica fotoelectroquímica que els colorants reactius, i dins d'aquest grup, els colorants amb grup cromòfor azo han manifestat ser més degradables que els de grup cromòfor ftalocianina. Així doncs, també s'ha comprovat que els compostos amb estructura molecular més simple són els que es degraden més fàcilment amb aquestes tècniques.
- X. En el cas de l'estudi de mescles de colorants i tensioactius, els tractaments electroquímic i el fotoelectroquímic han mostrat resultats diferents que als obtinguts amb el tractament d'efluent amb els compostos individuals. Les interaccions entre els compostos presents a l'efluent sintètic i la millor degradabilitat d'aquests compostos fan que les característiques del tractament es vegin modificades. Així doncs, les millores observades en el tractament fotoelectroquímic respecte l'electroquímic (dels tractaments dels compostos individuals) ja no es manifesten, essent en aquesta situació (tractament de mescles) ambdós tècniques iguals.
- XI. Existeix una reacció competitiva entre la degradació del tensioactiu i el colorant. Com que el primer és més biodegradable, la reacció d'oxidació d'aquest predomina sobre l'oxidació del colorant, per això els dos mètodes donen lloc a constants

cinètiques de decoloració similars. De totes maneres, malgrat que el tensioactiu és més degradable, la seva presència no impedeix la degradació dels colorants.

- XII. Tenint en compte les conclusions anteriors (VIII i XI) els mètodes electroquímics i el fotoelectroquímics han demostrat ser eficaços tant pel tractament d'efluents tèxtils de tintura (que contenen colorants reactius), com pel tractament d'efluents procedents de les etapes de rentat (que contenen colorants reactius i tensioactius). Així doncs, l'aplicació d'aquests tractaments s'amplia a varis efluents tèxtils procedents de les tintoreries. El mètode fotoelectroquímics esdevé més convenient pel tractament d'efluents de tintura, i l'electroquímics pels efluents d'ensabonat, ja que en aquest últim cas les dos tècniques s'han mostrat igual d'eficients i per tant, és preferible estalviar el cost energètic addicional que suposaria la radiació UV.
- XIII. Tenint en compte l'estudi dels diferents dissenys de cel·les electroquímiques, s'ha comprovat que el mode d'agitació (sigui simple o per reflux) no és un factor determinant.
- XIV. Ara bé, en l'estudi de diferent tipus d'ànodes, el material electròdic sí que ha demostrat ser un factor molt important en la decoloració dels efluents tèxtils que contenen colorants reactius. Els ànodes de Ti/Pt, en presència de clorurs, són els més efectius per la decoloració d'aquests efluents. Per contra, aquests ànodes també han confirmat ser els que generen més quantitats de compostos orgànics volàtils (cloroform). Així doncs, els ànodes sintetitzats de Ti/SnO₂-Sb-Pt són més idonis des d'un punt de vista ambiental, encara que aquests ànodes, en presència de clorurs, redueixen notablement la seva vida útil.
- XV. Tenint en compte l'estudi realitzat amb els efluents industrials, s'ha dissenyat un pilot semi-industrial pel tractament de 400L de bany residual de tintura, amb el qual també s'ha obtingut la decoloració dels efluents. Per tant, els resultats obtinguts amb el pilot de laboratori són extrapolables a nivell industrial.
- XVI. En funció de l'àlcali utilitzat a la tintura (NaOH o Na₂CO₃), el mètode operatiu per dur a terme la decoloració i la reutilització de l'efluent és diferent. Quan l'àlcali és NaOH, el procediment és el més senzill: l'efluent decolorat s'ajusta a pH 8, s'eliminen els agents oxidants residuals i es procedeix a la reconstitució del bany per a la seva reutilització. En canvi, quan s'ha emprat Na₂CO₃ com a àlcali, cal eliminar els carbonats del bany residual de tintura per tal d'evitar la formació d'una solució tamponada quan s'ajusta el pH de la nova tintura. Si es tracta d'efluents de rentat, en els quals la concentració de carbonat és baixa, no és necessària la seva eliminació.
- XVII. Per eliminar el carbonat de l'efluent residual de tintura, s'han estudiat dos mètodes. El primer consisteix en l'acidificació a pH 3 de l'efluent un cop decolorat (igual que el procediment anterior: mètode 1), i la posterior eliminació del CO₂ amb una

corrent d'aire o vapor. El mètode 2 es basa en acidificar a pH 5 abans del tractament electroquímic, de manera que l'eliminació del CO₂ es produeix durant l'electròlisi. Seguidament, es procedeix a l'eliminació d'oxidants residuals i la reconstitució del bany.

- XVIII. La reutilització dels efluent de tintura és factible industrialment per monocromies, estalviant el 70% de l'aigua i el 60% de l'electròlit de tintura. La reutilització de l'efluent del primer rentat és factible tant per tricromies com per monocromies, estalviant el 100% de l'aigua i el 15% de l'electròlit de tintura. Per tant, en el cas de tenir carbonats als efluent, el primer mètode de reutilització descrit a l'apartat anterior (XVI) s'aplicaria als efluent de rentat quan la indústria estigués interessada en fer tricromies. Ara bé, quan l'interés industrial fos les monocromies, es proposa l'aplicació dels segon mètode (XVII) als efluent de tintura.
- XIX. Mitjançant el tractament fotoelectroquímic i tenint en compte les anteriors consideracions (XVI, XVII i XVIII) es poden tractar i reutilitzar els efluent de tintura i els de primer rentat eficientment produint reduccions de costos considerables a la indústria, tant a nivell d'aigua com d'electròlit.
- XX. D'acord amb els informes tecnològics i el pla de comercialització de la tecnologia, i considerant que el tractament fotoelectroquímic ha demostrat ser eficient tant a escala de laboratori com industrial, aquesta tecnologia pot considerar-se apropiada pel tractament dels efluent de tintura tèxtils i implantar-se industrialment aportant tots els beneficis descrits en la present Tesi Doctoral.

CAPÍTOL 11:
Experiències futures i noves línies d'investigació

11 Experiències futures i noves línies d'investigació

En base als resultats obtinguts durant el desenvolupament de la present Tesi Doctoral i a les investigacions anteriors, es proposen diferents temes d'estudi com a futures línies d'investigació, indicant prèviament el punt de partida en el que es sustenten les investigacions proposades.

1. La combinació d'electroquímica amb radiació UV redueix notablement la quantitat d'haloforms dels efluents tractats. El tractament fotoelectroquímic permet decolorar i degradar dissolucions de colorants reactius (tant de grup cromòfor azo com ftalocianina, amb un, dos o tres grups reactius):
 - Ampliar l'estudi actual als colorants reactius amb grup cromòfor antraquinona i a altres grups tintoris de colorants.
2. Amb els ànodes de Ti/Pt i Ti/SnO₂-Sb-Pt es poden oxidar els colorants reactius en presència de clorurs. Els primers són els més eficients i els de Ti/SnO₂ dopat són els que formen menys quantitats d'haloforms però pateixen una certa inestabilitat:
 - Buscar materials anòdics alternatius que permetin mineralitzar dissolucions aquoses de colorants reactius en condicions d'oxidoreducció, tals com Ti/PbO₂ o diamant dopat amb bor [BDD], per minimitzar la generació d'haloforms i aconseguir una bona estabilitat als clorurs. També han de ser eficients en presència de tensioactius i compostos orgànics extrets del teixit.
3. L'efluent decolorat procedent de tintures amb Na₂CO₃ com àlcali i NaCl com a electròlit, es pot reutilitzar si s'eliminen els carbonats presents (acidificant el medi). El procés d'oxidació i reducció per separat permet obtenir resultats acceptables en la decoloració dels efluents. L'oxidació en compartiments separats produeix un pH fortament àcid.
 - Amb una cel·la electroquímica amb compartiments separats, optimitzar l'oxidació dels banys de tintura sintètics i industrials que continguin colorants reactius.
 - Aprofitar la pròpia disminució del pH originada per l'oxidació electroquímica per eliminar els carbonats presents en la tintura.
 - Utilitzar el primer bany de rentat com catòlit per aconseguir la decoloració del colorant residual a partir de seva reducció.

4. La reutilització dels efluent és eficaç en les tintures realitzades amb un sol tipus de colorant (monocromies), però presenten diferències significatives de color quan es reutilitza l'efluent en tintures amb mescles de tres colorants (tricromies).
 - Estudiar el tractament i la reutilització dels banys tractats per obtenir noves tintures sense diferències de color apreciables comparant-los amb les tintures d'aigua neta, inclús en el cas de mescles de colorants (dicromies i tricromies).

5. El tractament fotoelectroquímic ha demostrat ser eficient tant a nivell de laboratori com industrial pel tractament de compostos poc biodegradables com són els colorants reactius. És previsible que aquesta tècnica també sigui aplicable a altres sectors industrials que generin compostos poc biodegradables.
 - Avaluar noves alternatives per aplicar els tractaments fotoelectroquímics: aigües d'indústries farmacèutiques, químiques, alimentàries, pintura... per eliminar tant els colorants residuals com altres compostos orgànics de difícil biodegradació.
 - Combinar la tècnica fotoelectroquímica amb altres mètodes de tractament d'efluents per tal d'ampliar el seu ús a altres famílies de colorants. Es proposa utilitzar les membranes de nanofiltració (NF) i les d'ultrafiltració (UF) per retenir els colorants residuals i obtenir concentrats (NF: reactius, UF: tina, dispersos i sulfurosos).
 - Mineralitzar els concentrats dels colorants reactius i dispersos per oxidoreducció pel seu posterior abocament i reduir electroquímicament els concentrats dels colorants tina i sulfurosos per poder-los reutilitzar en noves tintures.
 - Estudiar mitjançant tècniques analítiques instrumentals (com HPLC i CGMS) els productes de la degradació electroquímica dels colorants comercials, tensioactius i altres productes auxiliars que es poden trobar a les tintoreries amb la finalitat d'avaluar la possible generació d'intermedis tòxics durant el tractament electroquímic.
 - Mitjançant aquestes mateixes tècniques, estudiar la determinació dels compostos tòxics que poden estar ja presents als articles tèxtils i passar tant a les aigües residuals, a l'aire o a la pell del consumidor.

CAPÍTOL 12:
Bibliografia general

12 Bibliografía general

- 1) Adams CD, Grog S. *J Environ Eng* 128 (2002) 293.
- 2) AENOR. UNE-EN ISO105-J03. Ensayos de solidez del color: cálculo de las diferencias de color. Madrid: Asociación Española de Normalización y Certificación, 1997.
- 3) Agarwal S, Cluxton P, Kemper M, Dionysiou DD, Al-Abed SR. *Chemosphere* 73 (2008) 837.
- 4) Agudelo CA, Lis MJ, Valldeperas J, Navarro JA. *Boletín INTEXTER* 129 (2006).
- 5) Akbarov D, Baymuratov B, Westbroek P, Akbarov R, Declerck K, Kiekens P. *J Appl Electrochem* (2006) DOI 10.1007/s10800-005-9085-8.
- 6) Aleboye A, Moussa Y, Aleboye H. *Sep Purif Technol* 43 (2005) 143.
- 7) Alenka MM, Kurbus T, Voncina DB. *Dyes & Pigments* 58 (2003) 245-252.
- 8) Allègre C, Moulin P, Maisseu M, Charbit F. *J Membrane Sci* 269 (2006) 15.
- 9) Amano Y, Tanaka Y. JP02074686 (1990).
- 10) Andrade LS, Ruotolo LAM, Rocha-Filho RC, Bocchi N, Biaggio SR, Iniesta J, García-García V, Montiel V. *Chemosphere* 66 (2007) 2035-2043.
- 11) Anjaneyulu Y, Sreedhara Chary N, Suman Raj DS. *Reviews Environ Sci Biotechnol* 4 (2005) 245.
- 12) Bandara J, Wansapura PT, Jayathilaka SPB. *Electrochim Acta* 52 (2007) 4161.
- 13) Baumgarte U. *Melliand Textilber* 68 (1987) 189.
- 14) Baurley SL. *Institution of Electrical Engineers* (2003) 73-75.
- 15) Baurley SL. *Pers Ubiquit Comput* 8 (2004) 274-281.
- 16) Beaupre S, Dumas J, Leclerc M. *Chem Mater* 18 (2006) 4011-4018.
- 17) Bechtold T, Burtscher E, Turcanu A. *J Appl Electrochem* 28 (1998) 1243-1250.
- 18) Bechtold T, Mader C, Mader J. *J Appl Electrochem* 32 (2002) 943-950.
- 19) Bechtold T, Maier P, Schrott W. *Color Technol* (2004).
- 20) Bechtold T, Maier P, Schrott W. *Color Technol* 121 (2005) 64-68.
- 21) Bechtold T, Maier P, Schrott W. DE10161265 (DyStar; 2003).
- 22) Bechtold T, Turcanu A. *J Electroanal Chem* 591 (2006) 118-126.

- 23) Bechtold T, Turcanu A, Campese R, Maier P, Schrott W. *J Appl Electrochem* 36 (2006) 287–293.
- 24) Bechtold T, Turcanu A, Schrott W. *Diamond & Related Mater* (2006) 1513–1519.
- 25) Bechtold T, Burtscher E, Turcanu A. *Text. Res. J.* 71 (2001) 870-877.
- 26) Bergenthal JF, Eapeb J, Hendriks RV, Tawa AJ, Tincher WC. *Proceedings of the Industrial Waste Conference*, ISSN: 00737682, 165-171 (1985).
- 27) Bessette RR, Medeiros MG, Patrissi CJ, Deschenes CM, LaFratta CN. *J Power Sources* 96 (2001) 240-244.
- 28) Bhadabi SN, Sen Gupta SK, Gupta MK. *Indian J Fibre Text Res* 18 (1993) 46-47.
- 29) Bonfatti F, Ferro S, Lavezzo F, Malacarne M, Lodi G, de Battisti A. *J Electrochem Soc* 147 (2000) 592-596.
- 30) Bonfatti F, de Battisti A, Ferro S, Lodi G, Osti S. *Electrochim Acta* 46 (2000) 305-314.
- 31) Bozic M, Kokol M. *Dyes and Pigments* 76 (2008) 299-309.
- 32) Brillas E, Cabot PL, Casado J. *Chemical degradation methods of wastes and pollutants environmental and industrial applications*. Marcel Dekker, New York (2003).
- 33) Brown PR, Hartwick RA, *High Performance Liquid Chromatography*, Wiley, New York (1989).
- 34) Burkinshaw SM, Chevli SN, Marfell DJ. *Dyes and Pigments* 45 (2000) 65-74.
- 35) Burkinshaw SM, Graham C. *Dyes and Pigments* 28 (1995) 193-206.
- 36) Burkinshaw SM, Lagonika K. *Dyes and Pigments* 69 (2006) 185-191.
- 37) Burkinshaw SM, Lagonika K, Marfell DJ. *Dyes and Pigments* 58 (2003) 157–170.
- 38) Burkinshaw SM, Maseka KD. *Dyes and Pigments* 30 (1996) 21-42.
- 39) Campillo N, Viñas P, López-Gracia I, Aguinaga N, Hernández-Córdoba M. *Talanta* 64 (2004) 584-589.
- 40) Cannizares P, Diaz M, Dominguez JA, Garcia-Gomez J, Rodrigo MA. *Ind Eng Chem Res* 41 (2002) 4187-4194.
- 41) Carneiro PA, Osugi ME, Fugivara CS, Boralle N, Furlan M, Zanoni MVB. *Chemosphere* 59 (2005) 431-439.
- 42) Carneiro PA, Umbuzeiro GA, Oliveira DP, Zanoni MVB. *J Hazard Mater.* 174 (2010) 694-699.

- 43) Cases F, Huerta F, Lapuente R, Quijada C, Morallon E, Vazquez JL. *J Electroanal Chem* 529 (2002) 59-65.
- 44) Chackraborty M, Sharma DK. *AATCC Review* 1 (2001) 43-45.
- 45) Chao YC, Chung YL, Lai CC, Liao SK, Chin JC. *Dyes and Pigments* 40 (1998) 59-71.
- 46) Chen G. *Sep Purif Technol* 38 (2004) 11.
- 47) Chen X, Gao F, Chen G. *J Appl Electrochem* 35 (2005) 185-191
- 48) Chong C, Chu P. *Am Dyest Rep* (1998) 13-19.
- 49) Christie RM. *Colour Chemistry*, The Royal Society Chemistry (RSC), Cambridge (2001).
- 50) Chu P. *American Dyestuff Reporter* (1998) 13-19.
- 51) Ciardelli G, Ranieri N. *Water Res* 35 (2000) 256.
- 52) Ciríaco L, Anjo C, Correia J, Pacheco MJ, Lopes A. *Electrochim Acta* 54 (2009) 1464.
- 53) Comninellis C. *Electrochim Acta* 39 (1994) 1857-1862.
- 54) Comninellis C. *Gas, Wasser, Abwasser* 11 (1992) 792.
- 55) Comninellis C, Nerini A. *J Appl Electrochem* 25 (1995) 23.
- 56) Comninellis C, Plattner E. *Chimia* 42(1988) 250.
- 57) Comninellis C, Pulgarin C. *J Appl Electrochem* 21 (1991) 1403.
- 58) Comninellis C, Pulgarin C. *J Appl Electrochem* 23 (1993) 108-112.
- 59) Comninellis C, Verseci GP. *J Appl Electrochem* 21 (2001) 335.
- 60) Constapel M, Schellenträger M, Marzinkowski JM, Gäb S. *Water Res* 43 (2009) 733.
- 61) Cook FL. *Textile World* 133 (1983) 144-147.
- 62) Cook FL, Tincher WC. *ACS Symposium Series*, ISSN: 00976156, 201-241 (1978).
- 63) Cook FL, Tincher WC. *Text Chem Color* 10 (1978) 21-25.
- 64) Cook FL, Tincher WC. *Textile Chemist and Colorist* 10 (1978) 21-25.
- 65) Cook FL, Tincher WC, Carr WW. DOE-EY-76-S-05-5099.
- 66) Cook FL, Tincher WC, Carr WW, Olson LH, Averette M. *Textile Chemist and Colorist* 12 (1980) 1-10.
- 67) Cooper P. *J Soc Dyers Colour* 109 (1993) 97.

- 68) Correa-Lozano B, Comminellis Ch, de Battisti A. *J Appl Electrochem* 26 (1996) 683.
- 69) Cotarelo MA, Huerta F, Quijada C, Cases F, Vázquez JL. *Synthetic Met* 148 (2005) 81-85.
- 70) Crespi M. *Revista de Química Textil* 117 (1994) 36-44.
- 71) Daneshvar N, Aber S, Vatanpour V, Rasoulifard MH. *J Electroanal Chem* 615 (2008) 165–174.
- 72) Daneshvar N, Khataee AR, Amani Ghadim AR, Rasoulifard MH. *J Hazard Mater* 148 (2007) 566–572.
- 73) Dávila-Jiménez MM, Elizalde-González MP, Gutiérrez-González A, Peláez-Cid AA. *J Chromatogr a* 889 (2000) 409.
- 74) del Río AI. Tesis Doctoral: Estudio de la reducción, oxidación y oxido-reducción electroquímica aplicado a la decoloración/degradación de aguas de tintura textiles que contienen colorantes reactivos con grupos azo como cromóforo. UPV, Octubre 2011
- 75) del Río AI, Fernández J, Molina J, Bonastre J, Cases F. *Desalination* 273 (2010) 428-435.
- 76) del Río AI, Fernández J, Molina J, Bonastre J, Cases F. *Electrochem Acta* 55 (2010) 7282-7289.
- 77) del Río AI, Molina J, Bonastre J, Cases F. *Chemosphere* 75 (2009) 1329-1337.
- 78) del Río AI, Molina J, Bonastre J, Cases F. *J Hazard Mater* 172 (2009) 187-195.
- 79) del Río AI, Molina J, Bonastre J, Cases F. Estudio voltamétrico del colorante C.I. Reactive Orange 4 hidrolizado. *Avances en desarrollo sostenible y medioambiente*. Ed. Marfil, ISBN 978-84-268-1444-9 (2008) 33-45.
- 80) Dewulf J, Huybrechts T, van Langenhove H. *Trends Anal Chem* 25 (2006) 300-309.
- 81) Domínguez JR, Beltrán J, Rodríguez O. *Catal Today* 101 (2005) 389.
- 82) Dong Y, He K, Zhao B, Yin Y, Yin L, Zhang A. *Catal Commun* 8 (2007) 1599.
- 83) Doskey PV, Costanza MS, Hansen MC, Kickets WT. *J Chrom A* 738 (1996) 73-81.
- 84) dos Santos AB, Cervantes FJ, van Lier JB. *Bioresources Tech* 98 (2007) 2369-2385.
- 85) Dupaz ML, Rouger J. *Cellulose Chem and Tech* 7 (1973) 63-76.
- 86) Duran A, Monteagudo JM, Amores E. *Appl Catal B: Environ* 80 (2008) 42–50.
- 87) DyStar, Inc. Work procedures. *Industrial Washing Procedure, Excel Washing*, 36.
- 88) El-Ashtoukhy ESZ, Amin NK, Abdelwahab O. *Chem Eng J* 146 (2009) 205.
- 89) Engstrom RC. *Anal Chem* 54 (1982) 2310.

- 90) Erenburg RG. *Elektrokhimiya* 20 (1984) 1602.
- 91) Fan L, Zhou Y, Yang W, Chenc G, Yang F. *J Hazard Mater B* 137 (2006) 1182.
- 92) Feng J, Houk LL, Johnson DC, Lowery SN, Carey JJ. *J Electrochem Soc* 142 (1995) 3626-3631.
- 93) Fernandes A, Morão M, Magrinho M, Lopes A, Gonçalves I. *Dyes Pigments* 61 (2004) 287.
- 94) Figueroa S, Vazquez L, Alvarez-Gallegos A. *Water Research* 43 (2009) 283–294.
- 95) Forgacs E, Cserhati T, Oros G. *Environmental Int* 330 (2004) 953-971.
- 96) Friday JI. US5310409 (1994).
- 97) Galindo C, Jacques P, Kalt A. *Chemosphere* 45 (2001) 997.
- 98) Gandini D, Mahe E, Michaud PA, Haenni W, Comninellis C. *J Appl Electrochem* 30 (2000) 1345-1350.
- 99) Genders D, Weinberg Y. *Electrochemistry for Cleaner Environment*, The Electrosynthesis Company Inc, New York (1992).
- 100) Gherardini L, Michaud PA, Panniza M, Comninellis C, Vatisstas N. *J Electrochem Soc* 148 (2001) 78-82.
- 101) Gimpel S, Mohring U, Muller H, Neudeck A, Scheibner W. *Textile-Based Electronic Substrate Technology*. *Journal of Industrial Textiles* (2004) DOI: 10.1177/1528083704039828.
- 102) Guaratini CCI, Zanoni MVB. *Quim Nova* 23 (2000) 71-78.
- 103) Guía de Mejoras Técnicas Disponibles en España en el Sector de la Química Orgánica Fina, Ministerio de Medio Ambiente (2006).
- 104) Guillard C, Disdier J, Monnet C, Dussaud J, Malato S, Blanco J, Maldonado MI, Herrmann JM. *Appl Catal B* 46 (2003) 319.
- 105) Gutierrez MC, Crespi M. *J Soc Dyes and Colorants* 115 (1999) 342-345.
- 106) Gutiérrez MC, López-Grimau, V. *Chem Eng Technol* (2003) 4.
- 107) Gutierrez MC, Lopez-Grimau V, Riera-Torres M, Vilaseca M, Crespi M. *Revista de Química Textil* 191 (2009) 40-46.
- 108) Gutiérrez MC, Pepió M, Crespi M. *Color Technol* 118 (2002) 1.
- 109) Gomathi L, Girish S, Mohan K, Munikrishnappa C. *J Hazard Mater* 164 (2009) 459–467.
- 110) Hamza M, Abdelhedi R, Brillas E, Sirés I. *J Electroanal Chem* 627 (2009) 41.

- 111) Hastie J, Bejan D, Teutli-León M, Bunce NJ. *Ind Eng Chem Res* 45 (2006) 4898.
- 112) Hattori S, Doi M, Takahashi E, Kurosu T, Nara M, Nakamatsu S, Nishiki Y, Furuta T, Iida M. *J Appl Electrochem* 33 (2003) 85–91.
- 113) Hernandez A. *Depuración y desinfección de aguas residuales* (2001), Ed Thomson Learning Parafino, 5a edición, ISBN: 84-380-0190-4.
- 114) Huang C-W, Chuang C-M, Ting J-M, Teng H. *J Power Sources* 183 (2008) 406–410.
- 115) Ince NH, Tezcanli-Güyer G. *Ultrasonics* 42 (2004) 603.
- 116) *Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference Document on Best Available Techniques for the Textile Industry.* European Commission (2004).
- 117) Jain R, Varshney S, Sikarwar S. *J Colloid Interf Sci* 313 (2007) 248.
- 118) Jakubowska N, Zygmunt B, Polkowska Z, Zabiegala B, Namiéńnik J. *J Chom A* 1216 (2009) 422-441.
- 119) Jhonson SK, Houk LL, Feng J, Houk RS, Jhonson DC. *Environ Sci Technol* 33 (1999) 2638.
- 120) Ji L, Zhang X. *Electrochem Commun* 11 (2009) 684–687.
- 121) Kaeriyama K, Sato M, Tanaka S. *Synthetic Metals* 18 (1987) 233-236.
- 122) Karr R. *Industrial reuses and recycles of wastewaters* Environmental Research Laboratory, EPA-600/2-80-183 (1980).
- 123) Kong W, Wang B, Hongzhu M, Lin G. *J Haz Mater* 137 (2006) 1532-1537.
- 124) Konstantinou IK, Albanis TA. *Appl Catal B* 49 (2004) 1.
- 125) Koparal AS, Yavuz Y, Gürel C, Ögütveren ÜB. *J Hazard Mater* 145 (2007) 100.
- 126) Kraft A. *Int J electrochem Sci* 2 (2007) 355.
- 127) Kuhn AT. *J Appl Chem Biotechnol* 21 (1971) 29.
- 128) Kulandainathan MA, Kiruthika K, Christopher G, Firoz K, Muthukumaran A, Noel M. *Mater Chemi and Physics* 112 (2008) 478–484.
- 129) Kulandainathan MA, Muthukumaran A, Patil K, Chavan RB. *Dyes and Pigments* 73 (2007) 47-54.
- 130) Laborde H, Léger JM, Lamy C. *J Appl Electrochem* 24 (1994) 219-226.
- 131) Lee YH, Pavlostathis SG. *Water Res.* 38 (2004) 1838-1852.
- 132) Liao H, Stenman D, Jonsson M. *J Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 202 (2009) 86–91.

- 133) Lin J-H, Chen W-H, Su S-H, Liao Y-K, Ko T-H. *J Power Sources* 184 (2008) 38–43.
- 134) Lopes A, Martins S, Moraö A, Magrinho M, Gonçalves I. *Portugaliae Electrochim Acta* (2004) 279–294.
- 135) Lopez-Grimau V. *Tesi Doctoral. Decoloració electroquímica i reutilització d'efluents de tintura amb colorants reactius*. UPC, 2007.
- 136) Lopez-Grimau V, Gutierrez MC. *Chemosphere* 62 (2006) 106-112.
- 137) López-Grimau V, Gutiérrez MC, Valldeperas J, Lis M, Crespi M. *Color Technol* 128 (2011) 36-43.
- 138) Lopez-Grimau V, Amante B, Gutierrez MC. *Afinidad* 547 (2010) 182-186.
- 139) Louh R-F, Chang A, Chen V, Wong D. *Inter J Hydrogen Energy* 33 (2008) 5199–5204.
- 140) Lower S. In: *General Chemistry Virtual Textbook*. Simon Fraser University. (2007).
- 141) Maier P, Schrott W, Bechtold T, Campese R. *Melliand Textilberichte* 85 (2004) 880-884.
- 142) Majcen-Le Marechal A, Slokar YM, Taufer T. *Dyes Pigments* 33 (1997) 281.
- 143) Majcen-Le Marechal A, Kurbs T, Voncina DB. *Dyes Pigments* 58 (2003) 245.
- 144) Makarov DA, Kuznetsova NA, Kaliya OL. *Russ J Phys Chem A* 80 (2006) 268.
- 145) Manahan SE. *Environmental Science and technology* (1997) Ed Lewis ISBN: 1-56670-213-5.
- 146) Marte E. *Text. Praxis Int.* 44 (1989) 737.
- 147) Martínez-Huitle CA, Brillas E. *Appl Catal B: Environ* 87 (2009) 105–145.
- 148) Martinez-Huitle CA, Ferro S. *Chem Soc Rev* 35 (2006) 1324-1340.
- 149) Martínez-Huitle CA, Ferro S, de Battisti A. *Electrochem Solid State Letters* 8 (2005) 35-39.
- 150) McCreery RL. *Electroanal Chem* 17 (1991) 221.
- 151) Meksi N, Kechida M, Mhenni F. *Chem Eng J* 131 (2007) 187-193.
- 152) Metcalf i Eddy, *Wastewater engineering. Treatment, Disposal and Reuse*, McGraw-Hill, New York (2003).
- 153) Mohan N, Balasubramanian N. *J Hazard Mater B* 136 (2006) 239.

- 154) Mohan N, Balasubramanian N, Ahmed Basha C. *J Hazard Mater* 147 (2007) 644–651.
- 155) Molina J, del Río AI, Bonastre J, Cases F. *European Polymer J* 44 (2008) 2087–2098.
- 156) Molina J, del Río AI, Bonastre J, Cases F. *European Polymer J* 45 (2009) 1302–1315.
- 157) Montilla F, Morallón E, de Battisti A, Barison S, Daolio S, Vázquez JL. *J Phys Chem B* 108 (2004) 5036.
- 158) Montilla F, Morallón E, de Battisti A, Benedetti A, Yamashita H, Vázquez JL. *J Phys Chem B* 108 (2004) 5044.
- 159) Montilla F, Morallón E, de Battisti A, Vázquez JL. *J Phys Chem B* 108 (2004) 15976.
- 160) Mubarakshin GM, Vrevskii BM, Volf LA. *J Appl Chem USSR* 59 (1986) 1122–1125.
- 161) Muthukumar M, Karuppiyah MT, Raju GB. *Sep Purif Technol* 55 (2009) 205.
- 162) Naim MM, El Abd YM. *Sep Purif Methods* 31 (2002) 171-228.
- 163) Oguz E, Keskinler B. *Dyes Pigments* 74 (2007) 329.
- 164) Oliveira GAR, Ferraz ERA, Chequer FMD, Grando MD, Angeli JPF, Tsuboy MS, Marcarini JC, Mantovani MS, Osugi ME, Lizier TM, Zanoni MVB, Oliveira DP. *Mutat. Res.:Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.* (2010) doi:10.1016/j.mrgentox.2010.09.001
- 165) Oliveira FH, Osugi ME, Paschoal FMM, Profeti D, Olivi P, Zanoni MVB. *J Appl Electrochem* 37 (2007) 583-592.
- 166) Omura T. *Dyes Pigments* 26 (1994) 33.
- 167) O'Neill C, Hawkes FR, Hawkes DL, Lourenço ND, Pinheiro HM, Deleé W. *J Chem Technol Biotechnol* 74 (1999) 1009.
- 168) Orozco C, Perez A, Gonzalez MN, Rodriguez FJ, Alfayate JM. *Contaminación ambiental. Una visión desde la química.* Thompson, Madrid (2002).
- 169) Osugi ME, Rajeshwar K, Ferraz ERA, Oliveira DP, Araujo AR, Zanoni MVB. *Electrochim. Acta* 54 (2009) 2086-2093.
- 170) Osugi ME, Umbuzeiro GA, de Castro FJV, Zanoni MVB. *J Hazard Mater* 137 (2006) 871-877.

- 171) Panizza M, Barbucci A, Ricotti R, Cerisola G. *Sep Purif Technol* 54 (2007) 328-387.
- 172) Panizza M, Bocca C, Cerisola G. *Water Teseach* 34 (2000) 2601-2605.
- 173) Panizza M, Delucchi M, Cerisola G. *J App Electrochem* 35 (2005) 357-361.
- 174) Panizza M, Cerisola G. *Electrochem Acta* 27 (2005) 970-974.
- 175) Panizza M, Cerisola G. *Environ Sci Technol* 38 (2004) 5470-5475.
- 176) Panizza M, Cerisola G. *Water Res* 43 (2009) 339-344.
- 177) Panizza M, Michaud PA, Cerisola G, Comninellis C. *Electrochem Commun* 3 (2001) 336-339.
- 178) Park YH, Shin HC, Lee Y, Son Y. *Macromolecules* 32 (1999) 4615-4618.
- 179) Paul C, de Burca GP, Craig P. *Treaty of Maastricht on European Union, Activities od the European Union* (2006) Ed Oxford University Press, 4a edició, ISBN: 978-0-19-927389-8.
- 180) Peralta-Hernandez JM, Meas-Vong Y, Rodríguez FJ, Chapman TW, Maldonado MI, Godínez MA. *Water Res* 40 (2006) 1754-1762.
- 181) Peralta-Zamora P, Kunz A, Gomes de Moraes S, Pelegrini R, de Campos Moleiro P, Reyes J, Durán N. *Chemosphere* 38 (1999) 835.
- 182) Pereira MFR, Soares OS, Órfao JJM, Portela D, Vieira A. *J Hazard Mater B* 137 (2006) 1664.
- 183) Pelegrini R, Peralta-Zamora P, de Andrade A, Reyes J, Durán N. *Appl Catal B-Environ* 22 (1999) 83-90.
- 184) Pinto A. *Tesis Doctoral: Contribución al estudio de la descomposición electroquímica del nitrobenceno*. UB, 2006.
- 185) Pletcher D, Walsh FC. *Industrial Electrochemistry*, Blackie Academic & Professional, London (1993).
- 186) Pepio M, Gutierrez MC. *Ind Eng Chem Res* 50 (2011) 8965-8972.
- 187) Polcaro AM, Mascia M, Palmas S, Vacca A. *Electrochem Acta* 49 (2004) 649-656.
- 188) Polcaro AM, Palmas S, Renoldi F, Mascia M. *J Appl Electrochem* 29 (1999) 147-151.
- 189) Posadas D. *Introducción a la electroquímica*. Washington, D.C. Secretaría General de la Organización de Estados Americanos. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico. (1980)
- 190) Puttaswamy, Mahadevappa DS, Made Gowda NM (1991) 27.

- 191) Raghu S, Ahmed Basha C. *J Hazard Mater* 149 (2007) 324–330.
- 192) Raheel M, Edgcomb PL. *Boletin INTEXTER* 112 (1997).
- 193) Rajeshwar K, Ibanez JG, *Fundamentals and Application in Polluton Abatement*, Academic Press, San Diego (1997).
- 194) Rajeshwar K, Osugi ME, Chanmanee W, Chenthamarakshan CR, Zaroni MVB. *J Photochem Photobiol C: Photochemi Reviwes* 9 (2008)171-192.
- 195) Rajkumar D, Joo Song B, Guk Kim J. *Dyes Pigments* 72 (2007) 1.
- 196) Ratel J, Engel E. *J Chrom A* 1216 (2009) 7889-7898.
- 197) Riera-Torres M, Gutierrez MC, Crespi M. *Chem Eng J* 156 (2010) 114-120.
- 198) Riera-Torres M, Gutierrez MC, Crespi M. *Desalination* 252 (2010) 53-59.
- 199) Riera-Torres M, Gutierrez MC, Valdeperas, J, Lis M, Crespi M. *Textile Res J* 81 (2011) 1926-1939.
- 200) Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigman P. *Bioresources Tech* 77 (2001) 247-255.
- 201) Roessler A, Crettenand D. *Dyes and Pigments* 63 (2004) 29-37.
- 202) Roessler A, Crettenand D, Dossenbach O, Marte W, Rys P. *Electrochim Acta* 47 (2002) 1989-1995.
- 203) Roessler A, Crettenand D, Dossenbach O, Rys P. *J Appl Electrochem* 33 (2003) 901–908.
- 204) Roessler A, Dossenbach O, Marte W, Rys P. *Dyes and Pigments* 54 (2002) 141–146.
- 205) Roessler A, Jin X. *Dyes and Pigments* 59 (2003) 223–235.
- 206) Sakalis A, Mpoulmpasakos K, Nickel U, Fytianos K, Voulgaropoulos A. *Chem Eng J* 111 (2005) 63-70.
- 207) Sakalis A, Vanerková D, Holcapek M, Jandera P, Voulgaropoulos A. *Chemosphere* 67 (2007) 1940.
- 208) Sala M, Gutierrez MC. *Congress TexTehII, Bucharest* (2009).
- 209) Sameiro M, Gonçalves T, Pinto EMS, Nkeonye P, Oliveira-Campos AMF. *Dyes Pigments* 64 (2005) 135.
- 210) Sanromán MA, Pazos M, Ricart MT, Cameselle C. *Chemosphere* 57 (2004) 233–239.
- 211) Sato M, Tanaka S, Kaeriyama K. *Synthetic Met* 18 (1987) 229-232.

- 212) Sawada K, Ueda M. *Dyes and Pigments* 74 (2007) 81-84.
- 213) Scheyer LE, Rai V, Chiweshe A. *Text Res J* 70 (2000) 59.
- 214) Schrank SG, Ribeiro dos Santos JN, Santos Souza D, Santos Souza EE. *J Photochem Photobiol A* 186 (2007) 125.
- 215) Schrott W *Textile Asia* 35 (2004) 45-47.
- 216) Shen Z, Wang W, Jia J, Feng X, Hu W, Peng A. *Water Environ Res* 74 (2002) 117-121.
- 217) Sienko MJ, Plane RA, Portillo F (traductor), Rodríguez C (traductor) *Química teórica y descriptiva*. Aguilar. Madrid (1980).
- 218) Singh V, Toor A.P, Verma A, Jotshi CK, Bajpai PK. *Dyes & Pigments* 68 (2006) 53-60.
- 219) Skwarsky T, Mikolajczyk T, Krasinka A. *Polimery/Polymers* 13 (1968) 301-304.
- 220) Skwarsky T, Mikolajczyk T, Krasinka A. *Polimery/Polymers* 13 (1968) 407-410.
- 221) Smith B. *American Dyestuff Reporter* 78 (1989) 3.
- 222) Smith B. *American Dyestuff Reporter* 78 (1989) 5.
- 223) Snyder JF, Wong EL, Hubbard CW. *J Electrochem Soc* 156 (2009) 215-224.
- 224) Snyder LR, Hoboken NJ, John Wiley & Sons, *Introduction to modern liquid chromatography*, 3rd Ed (2009).
- 225) Stoyanova M, Christoskava St G, Georgieva M. *Appl Catal A* 248 (2003) 249.
- 226) Stucki S, Kotz R, Carcer B, Suter W. *J Appl Electrochem* 21 (1991) 99-104.
- 227) Szpyrkowicz L, Juzzolino C, Daniele S, Dante De Faveri M. *Catal Today* 66 (2001) 519-527.
- 228) Szpyrkowicz L, Kaul SN, Neti RN, Satyanarayan S. *Water Research* 39 (2005) 1601-1613.
- 229) Tahar NB, Savall A. *J Appl Electrochem* 29 (1999) 277-283.
- 230) Tanaka S, Sato M, Kaeriyama K. *J Macromolecular Sci* (1987) 749-761.
- 231) Tanaka S, Sato M, Kaeriyama K. *Polymer Commun Guildford* 26 (2006) 303-306.
- 232) Tarábek J, Jähne E, Rapta P, Ferse D, Adler HJ, Dunsch L. *Russian J Electrochemi* 42 (2006) 1169-1176.
- 233) Teli MD, Rohera P, Sheikh J, Singhal R. *Carbohydrate Polymers* 76 (2009) 460-463.

- 234) Thetford D, Chorlton AP. *Dyes and Pigments* 61 (2004) 49–62.
- 235) Thurhan K, Turgut Z. *Desalination* 242 (2009) 256.
- 236) Tincher WC. *American Dyestuff Reporter* 66 (1977) 36-44.
- 237) Tincher WC. *Environmental Resources Center* 7 (1977) 77.
- 238) Tincher WC, Cook FL, Barch LA. *Book of Papers, National Technical Conference-AATCC* (1981) 271-276.
- 239) Torrades F, Garcia-Hortal JA, Núñez L. *Coloration Tech* 124 (2008) 370.
- 240) Trasatti S. *Electrochim. Acta* 32 (1987) 369-382.
- 241) U.S Department of Energy, by the National Renewable Energy Laboratory, DOE/CH-10093-235.
- 242) U.S Department of Energy, by the National Renewable Energy Laboratory, DOE/GO-10099-89.
- 243) Vanerkova D, Sakalis A, Holcapek M, Jandera P, Voulgaropoulos A. *Commun Mass Spectrom* (2006) DOI: 10.1002/rcm.2656.
- 244) Verseci GP, Rolewicz J, Comninellis Ch, Hinden J. *Thermochim Acta* 176 (1991) 31.
- 245) Vlyssides AG, Isreilides CJ. *Environ Pollut* 97 (1997) 147-152.
- 246) Vlyssides AG, Loizidou M, Karlis PK, Zorpas AA, Papaioannou D. *J Hazard Mater B* 70 (1999) 41-52.
- 247) Vicent F, Morallón E, Quijada C, Vázquez JL, Aldaz A, Cases F. *J Appl Electrochem* 28 (1998) 607.
- 248) Vilaseca M, Gutierrez MC, Lopez-Grimau V, Lopez-Mesas M, Crespi M. *Water Environ Res* 82 (2009) 176-182.
- 249) Visa T, Sánchez M, López-Grimau V, Navarro R, Reche S, Gutiérrez MC. *Desalination Water Treat* (2012) doi: 10/5004/dwt.2012.3187.
- 250) Wang C, Yediler A, Lienert D, Wang Z, Kettrup A. *Chemosphere* 52 (2003) 1225.
- 251) Watanabe M. *Synthetic Met* 156 (2006) 597–601.
- 252) Weiss M. *Am Dyest Rep* 67 (1978) 35–38.
- 253) White B, Tincher WC, Clark JL. *Textile Chemist and Colorist* 30 (1998) 25-30.
- 254) World Commission of Environment and Development. *Our Common Future*. Oxford University Press, Oxford (1987).
- 255) Wu J, Doan H, Upreti S. *Chem Eng J* 142 (2008) 156.

- 256) Wu M, Zhao G, Li M, Liu L, Li D. *J Hazard Mater* 163 (2009) 26.
- 257) Xie YB, Li XZ. *Mater Chem Phys* 95 (2006) 39–50.
- 258) Yang Y, Wyatt DT, Bahorsky M. *Text Chem Color* 30 (1998) 27.
- 259) Yoshida Y, Ogata S, Nakamatsu S, Shimamune T, Kikawa K, Inoue H, Iwakura C. *Electrochim Acta* 45 (1999) 409.
- 260) Zanoni MVB, Fogg AG, Barek J, Zima J. *Analytica Chimica Acta* 349 (1997) 101-109.
- 261) Zhang Q, Zhang Z. *J Dispersion Sci Technol* 30 (2009) 110–114.
- 262) Zhang X, Wang , Wang Z, Wang S. *Synthetic Metals* 155 (2005) 95-99.
- 263) Zhou M, He J. *J Haz Mat* 153 (2007) 357-363.
- 264) Zhou M, Dai Q, Lei L, Ma C, Wang D. *Environ Sci Technol* 39 (2005) 363-370.
- 265) Zollinger H. *Color Chemistry. Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, Weinheim: VCH, Weinheim (1987).
- 266) Zollinger H. *Color Chemistry. Synthesis, Propierties and Applications of Organic Dyes and Pigments*. V.C.H Publishers, New York, (1991).
- 267) Zollinger H. *Color Chemistry. Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, Wiley-VCH, 3rd revised edition (2003).

Pàgines web d'interès:

- 268) <http://www.magrama.es>. INE (Instituto Nacional de Estadística)
- 269) <http://www.hispagua.cedex.es>. Sistema Español de Información sobre el Agua
- 270) <http://www.chem1.com/acad/webtext/elchem/index.html>.
- 271) <http://www.unesco.org/water> (2003). 1r informe de les Nacions Unides sobre el desenvolupament dels recursos hídrics al món. Water for People, Water for Life.
- 272) <http://www.regional.org.au> (2012). Coordenades cromàtiques
- 273) <http://www.horticom.com>
- 274) http://aulavirtual.usal.es/aulavirtual/Demos/Quimica/modulos/curso/uni_02.

Annex 1
Substàncies prohibides i límits d'emissió

I) Substàncies prohibides

- Materials sòlids o viscosos, que en quantitats o mides (per sí sols o per integració amb d'altres) puguin produir obstruccions o sediments que impedeixin el correcte funcionament dels sistema, o que puguin dificultar les feines de manteniment dels mateixos.
- Dissolvents o líquids orgànics immiscibles amb l'aigua, així com els combustibles i líquids inflamables.
- Olis i greixos flotants.
- Substàncies sòlides potencialment perilloses.
- Gasos o vapors combustibles inflamables, explosius o tòxics procedents de motors de combustió.
- Materials que per la seva naturalesa, propietats i quantitats, (per sí soles o per integració amb altres) puguin produir:
 - Qualsevol tipus de molèstia pública.
 - La formació de mescles inflamables o explosives amb l'aire.
 - La creació d'atmosfera tòxiques o perilloses que impedeixin o dificultin el treball del personal encarregat del manteniment del sistema públic de sanejament.
- Materials que per sí sols, o com a conseqüència de processos o reaccions que puguin tenir lloc dins la red, tinguin o adquireixin qualsevol propietat corrosiva capaç de deteriorar el sistema públic de sanejament, o perjudicar al personal encarregat de la seva neteja i conservació.
- Residus de naturalesa radioactiva.
- Residus industrials o comercials que per les seves característiques tòxiques o perilloses necessitin un tractament específic o un control periòdic dels seus efectes nocius.
- Materials que per sí sols, o com a conseqüència transformacions químiques o biològiques que puguin tenir lloc dins la red de sanejament, puguin donar concentracions de gasos nocius a l'atmosfera.
- Residus sanitaris definits al Decret 21/1999 de 9 de febrer, referents a la gestió dels residus sanitaris.
- Residus procedents de sistemes de pretractament, i tractament d'aigües residuals (siguin quines siguin les seves característiques).
- Residus d'origen pecuari.

II) Límits d'emissió dels paràmetres contaminants difícilment tractables per les EDAR i que tenen un impacte significatiu sobre la qualitat del medi receptor i els usos potencials de les aigües depurades

Taula 34. Paràmetres i límits dels contaminants difícilment tractables per les EDAR (1)

| Paràmetre | Valor límit |
|------------------------|--------------------|
| Cinaurs | 1 ppm |
| Índex de fenols | 2 ppm |
| Florurs | 12 ppm |
| Alumini | 20 ppm |
| Arsènic | 1 ppm |
| Bari | 10 ppm |
| Bor | 3 ppm |
| Cadmi | 0.5 ppm |
| Coure | 3 ppm |
| Crom 6+ | 0.5 ppm |
| Crom total | 3 ppm |
| Estany | 5 ppm |
| Ferro | 10 ppm |
| Manganès | 2 ppm |
| Mercuri | 0.1 ppm |
| Níquel | 5 ppm |
| Plom | 1 ppm |
| Seleni | 0.5 ppm |

Taula 35. Paràmetres i límits dels contaminants difícilment tractables per les EDAR (2)

| Paràmetre | Valor límit |
|---|-------------------------------|
| Zinc | 10 ppm |
| Matèries inhibidores | 25 Equitox |
| Color | Inapreciable amb dilució 1/30 |
| Nonilfenol | 1 ppm |
| Tensioactius aniònics | 6 ppm |
| Plaguicides totals | 0.10 ppm |
| Hidrocarburs aromàtics policíclics | 0.2 ppm |
| BTEX | 5 ppm |
| Triazines totals | 0.3 ppm |
| Hidrocarburs | 15 ppm |
| AOX | 2 ppm |
| Cloroform | 1 ppm |
| 1,2-dicloroetà | 0.4 ppm |
| Tricloetilè | 0.4 ppm |
| Percloretilè | 0.4 ppm |
| Triclorobenzè | 0.2 ppm |
| Tetraclorur de carboni | 1 ppm |
| Tributilestany | 0.10 ppm |

Annex 2
Informe de la tecnologia



INFORME DE INTELIGENCIA TECNOLÓGICA

Tratamiento y reutilización de efluentes textiles.



Unidad de Inteligencia Tecnológica

www.clarkemodet.com

1. Resumen ejecutivo

Para establecer el estado del arte del tratamiento y la reutilización de los efluentes de la industria textil con contenido en tintes en los últimos 20 años, se han realizado búsquedas en las bases de datos internacionales de patentes. Mediante una metodología de trabajo de filtrado, síntesis y análisis bibliométrico de la información recopilada. A continuación se mencionan algunos de los resultados relevantes sobre las tendencias, los países o regiones generadores de innovación, líderes tecnológicos y áreas tecnológicas de interés.

Se ha recopilado un conjunto de **100 patentes** relacionadas con la depuración, tratamiento o reutilización de aguas residuales provenientes de la industria textil, más concretamente aquellas tecnologías enfocadas a la eliminación o reducción de su contenido en tintes. A pesar de que la tecnología desarrollada por INTEXTER – UPC se basa en procesos electroquímicos apoyados por la irradiación de rayos ultravioleta, de cara a obtener un estado del arte más amplio y poder llevar a cabo un análisis con una muestra suficientemente grande, se ha ampliado el abanico de posibles soluciones para abarcar todos los desarrollos tecnológicos de los últimos 20 años, encaminados al tratamiento de efluentes de la industria textil con contenido en tintas por cualquiera de las vías posibles.

Entre los resultados que arroja el análisis de los documentos de patentes recopilados, se observa un crecimiento del número de patentes solicitadas hacia el final del periodo de estudio (1990- 2010). En líneas generales el crecimiento en estas dos décadas ha sido sostenido y se extrapola un **crecimiento moderado** en el número de patentes para el futuro cercano.

Así mismo resulta reseñable la presencia de varios países con economías emergentes como **Brasil, Rusia, China e India**. Existe un claro dominio de los países orientales, destacando entre ellos **China** con un 25% del total de solicitudes presentadas. En Europa destaca **Alemania** como el principal país generador, ocupando la cuarta posición en el análisis. Mientras que **España** se sitúa en el mapa gracias a dos desarrollos, siendo uno de ellos el correspondiente a INTEXTER – UPC, y el otro el generado desde la Universidad de Salamanca referido a una cepa bacteriana capaz de metabolizar colorantes textiles. En América destaca **Estados Unidos y Brasil**.

Las empresas destacan con el 51% de las solicitudes, lo cual indica que la tecnología que está asentada en el ámbito industrial. Sin embargo, encontramos también una **relevante presencia de entidades de investigación** como centros, institutos y universidades, que parece indicar que este campo tecnológico sigue estando en desarrollo.

No hay un líder claro, las patentes aparecen muy repartidas, por lo que la competencia es mayor por la existencia de muchos solicitantes, pero ésta es de una intensidad baja puesto que la mayoría de ellos poseen una sola solicitud. Entre los solicitantes más prolíficos destaca **UNICAMP** - Universidad Estadual Campinas de Brasil y la empresa **CANON**,

seguidos de **KITECH** (Instituto Coreano de Tecnología Industrial), la **UNIVERSIDAD DE TURÍN**, el **STFI** (Instituto Textil de Sajonia) y la **UNIVERSIDAD DE KURSK**.

En cuanto a los campos de aplicación de las tecnologías recogidas cabe señalar que entre los distintos métodos propuestos en las patentes el más numeroso es precisamente el **electroquímico**, aunque también aparecen otros métodos que utilizan tecnologías de adsorción o absorción, de floculación o el uso de microorganismos.

2. Introducción

La industria textil consume grandes cantidades de agua en sus procesos productivos, principalmente en las operaciones de ennoblecimiento (preparación, tintura y acabado). Por este motivo, dicho sector se conoce como “Ramo del Agua”. Uno de las principales características de las aguas residuales textiles es su elevada coloración. Por lo tanto, una de las principales preocupaciones de la industria textil en materia medioambiental son las grandes cantidades de agua que son requeridas para llevar a cabo los procesos de acabado, y consecuentemente las grandes cantidades de agua residual que se generan, con una alta carga contaminante derivada del uso de todo tipo de productos auxiliares, tintes y aguas de lavado de las fibras textiles.¹

Específicamente, los tintes textiles tienen gran persistencia e impacto en el ambiente, y los métodos clásicos de eliminación no son eficientes debido a que oxidaciones o reducciones parciales pueden generar subproductos altamente tóxicos. Por otra parte, una gran proporción de los tintes no son directamente tóxicos para los organismos vivos, pero su presencia en el medio acuático impide que parte de la luz solar llegue al fondo del mismo, poniendo en peligro la subsistencia de las especies animales y vegetales de la zona. Es decir, la fuerte coloración que proporciona la descarga de los mismos puede llegar a suprimir los procesos fotosintéticos en los cursos de agua, por lo que su presencia debe ser controlada.²



Debido a ello las distintas administraciones con responsabilidades en el control de vertidos, imponen limitaciones a la descarga de efluentes con color. En España, el Reglamento del Dominio Público Hidráulico (Real Decreto 849/1986) permite el vertido de efluentes coloreados si al diluirlos 20 veces no se aprecia visualmente el color. Los procesos convencionales de depuración biológica por fangos activados no eliminan el color de forma satisfactoria debido a que los colorantes son poco biodegradables. Así, que es necesario aplicar tratamientos terciarios para decolorar los efluentes textiles, entre los que destacan:

¹ Revista Toldo. “Minimización de residuos en la industria textil”

<http://www.revistatoldo.com/noticia.php?id=248>

² “Tratamiento de residuos líquidos de la industria de celulosa y textil”. Héctor D. Mansilla, Cristian Lizama, Abel Gutarra y Juan Rodríguez <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/20cap13.pdf>

A) Métodos físico-químicos:

- Procesos de coagulación-floculación.
- Adición de carbón activo.
- Procesos de membrana.

B) Métodos químicos

- Tratamiento con ozono.
- Tratamiento con Hipoclorito.

Los métodos físico-químicos permiten una buena decoloración del agua residual, sin embargo, poseen una gran desventaja; dan lugar a una gran cantidad de lodos que requieren un tratamiento adicional para destruir los tintes adsorbidos. Además algunos necesitan la regeneración del material absorbente. Los métodos químicos son bastante caros e implican algunas dificultades técnicas.

En los últimos años han surgido nuevas tecnologías destinadas a la eliminación del color, entre las que destaca la decoloración electroquímica, que se basa en la fragmentación de la molécula de colorante. La patente US3915820 presenta un proceso para depurar aguas residuales de tintura por electrolisis del colorante. La decoloración electroquímica tiene la ventaja de ser un método fácilmente controlable, cuyas condiciones de operación se realiza a Temperatura y Presión ambiental y que no añade productos químicos al agua tratada. Las técnicas electroquímicas están especialmente indicadas para tratar efluentes residuales con colorantes reactivos.

Los colorantes son muy utilizados en el sector textil, pero su utilización genera un importante problema medioambiental, debido a que tienen un grado de agotamiento bajo (70%-90%). El colorante que no se fija en la fibra queda hidrolizado en el baño, de manera que ya no se puede reutilizar y su degradación por tratamientos de depuración biológica es escasa, ya que como ya se ha mencionado son muy poco biodegradables.

El aumento continuado del consumo de colorantes reactivos, principalmente en el sector algodonero, para producir tinturas más brillantes y de mayor solidez, produce un importante remanente de colorante utilizado en la tintura que no queda fijado al sustrato, dejando los efluentes de tintura y lavado con mucha coloración. Además, este tipo de colorantes necesitan de la adición de una gran concentración de electrolito para llevar a cabo la tintura. Como consecuencia, la tintura de colorantes reactivos genera grandes volúmenes de agua residual muy coloreada y de elevada salinidad.

La sal que contienen los efluentes puede servir como electrolito en un nuevo proceso de decoloración electroquímica. Los efluentes decolorados son susceptibles de ser reutilizados en nuevas tinturas con colorantes reactivos. La reutilización de los efluentes constituye una gran ventaja en el proceso de decoloración desde el punto de vista económico, ya que

supone un enorme ahorro de agua y de electrólito, y desde el punto de vista medioambiental, por la reducción de la descarga de sal en los ríos y acuíferos, y el ahorro en el consumo de agua.

En este marco, la Universidad Politécnica de Cataluña (UPC), a través del Instituto de Investigación Textil y Cooperación Industrial de Terrassa (INTEXTER), ha desarrollado un método de tratamiento y reutilización de aguas residuales o efluentes procedentes de la tintura de fibras textiles individuales o en mezclas, mediante la decoloración por técnicas electroquímicas, la posterior irradiación opcional con luz ultravioleta y la reutilización del agua decolorada y del electrolito y otros auxiliares que ésta contiene en nuevos procesos de tintura.

A continuación se describe en las siguientes secciones la tecnología a evaluar presentando una breve descripción de la misma, destacando sus características funcionales y sus formas de uso, así como también señalando sus ventajas diferenciales relativas a los aspectos del medioambiente, económicas y legales.

Posteriormente se explica la metodología de trabajo, señalando la estrategia de búsqueda y los indicadores utilizados para el análisis de la tecnología e inferir entre otros aspectos, la tendencia en el área, los países y regiones más innovadores y su estrategia de protección, las principales empresas, universidades e institutos líderes, el grado de novedad, innovación y relevancia de la tecnología propuesta, y su posible aplicación o utilidad en otros sectores industriales como los sectores industriales que trabajan con colorantes (pintura, cosmética, impresoras), y aquellas que producen compuestos poco biodegradables: farmacéuticas, cosmética, química y explotaciones agrícolas.

3. Objetivos

Partiendo del documento facilitado por el cliente con la descripción del producto, la Unidad de Inteligencia Tecnológica de Clarke, Modet & C^o ha realizado este Informe de Inteligencia Tecnológica con el propósito de poner a disposición de INTEXTER - UPC una fotografía inicial del análisis de los principales documentos patentes en el área de estudio en los últimos veinte años que permita:

- Evitar la 'intoxicación informativa' a la que toda entidad está sometida, mediante la elección de aquellas fuentes concretas de información útil, la selección de los temas de interés para la empresa y el filtrado de la cantidad y la calidad de la información.
- Evaluar las tecnologías disponibles en el campo del tratamiento y reutilización de efluentes textiles por técnicas o métodos electroquímicas, y validar los desarrollos más notables, relevantes, recientes, etc.
- Mantener al cliente a la vanguardia en el ámbito nivel mundial en las principales líneas de investigación en el área de estudio.
- Soportar el proceso de toma de decisiones basada en datos reales gracias a la información puntual y precisa que proporcionará el informe sobre: competidores o posibles socios, nichos tecnológicos y de mercado, evolución del interés por el campo en estudio, etc.
- Disminuir la incertidumbre sobre el área de estudio y por ende disminuir el riesgo inherente a la toma de decisiones relativas a la orientación de la actividad investigadora del INTEXTER de la UPC, y la dirección de sus estrategias de investigación, desarrollo e innovación.

4. Descripción de la tecnología

La tecnología concedida a INTEXTER – UPC en la patente consiste en una célula electroquímica con radiación simultánea de luz ultravioleta. En la patente se propone el uso de este equipo en el tratamiento de aguas residuales de tintura textil para eliminar la coloración del agua residual con la finalidad de poder reutilizar dicha agua en otro proceso de tintura, o bien como tratamiento previo a la depuración biológica, dado que ésta es insuficiente para degradar el color residual.

Específicamente, la técnica electroquímica, sin la lámpara de luz ultravioleta, ya es utilizada en la desinfección de aguas de piscinas, las cuales contienen muy poca materia orgánica. Sin embargo no está explotada, ni adaptada, a nivel de tratamiento de aguas residuales industriales. Se considera conveniente utilizar la presente tecnología en caso de darse una o más de las siguientes situaciones:

- La depuración biológica no es factible (compuestos poco biodegradables, con color...),
- No se dispone de espacio necesario para instalar una balsa biológica,
- El volumen de las aguas residuales a tratar es pequeño.

Las principales ventajas del sistema descrito por INTEXTER – UPC frente a los tratamientos de efluentes tradicionales, son un mantenimiento sencillo y económico, que no da lugar a gran cantidad de lodos con el consiguiente tratamiento adicional para destruirlos, que no requiere la regeneración del material absorbente, y que no es caro ni implica dificultades técnicas en su aplicación. De hecho, la tecnología aquí descrita ha demostrado sus beneficios potenciales a escala de laboratorio en su aplicación de reutilización de aguas residuales textiles.

4.1. Características funcionales:

La tecnología consiste en un equipo constituido por una célula electroquímica con radiación simultánea de luz ultravioleta. Dicho equipo elimina el color presente en el agua residual debida a la presencia de colorantes hidrolizados no biodegradables. El agua residual decolorada puede reutilizarse en un nuevo proceso de tintura.

En el proceso de tratamiento se dan las siguientes fases:

- A. Decoloración electroquímica.** La aplicación de determinadas densidades de corriente mediante electrodos provoca una serie de reacciones químicas de oxidación – reducción que provocan un cambio estructural de las moléculas de colorante hidrolizado. El resultado es la destrucción total o parcial de los colorantes residuales contenidos en el agua residual y la desaparición del color. Este cambio

en la estructura química del colorante incrementa enormemente su biodegradabilidad.

- B. Irradiación con luz ultravioleta.** Aumenta la velocidad de decoloración. Esta fase puede ser simultánea a la decoloración o llevarse a cabo por separado. En su caso y dependiendo del colorante puede no ser necesaria.
- C. Almacenamiento.** El agua decolorada es depositada en un tanque.
- D. Acondicionamiento del agua decolorada.** Antes de pasar a la fase de reutilización es necesario crear las condiciones químicas que requiere el colorante para conseguir una tintura eficaz. Para ello debe reponerse la cantidad de agua y de electrolito que se pierde durante el primer proceso de tintura (alrededor de un 30% de la cantidad inicial), y ajustar el pH.
- E. Reutilización.** El agua decolorada que contiene gran cantidad de electrolito es incorporada a un nuevo proceso de tintura, por lo que se añade el colorante necesario y en su caso, los productos auxiliares pertinentes.

La tecnología puede utilizarse de dos maneras:

- **Sistema dinámico:** la decoloración de los efluentes se realiza de manera continua, es decir, el efluente fluye a través de la célula electroquímica constantemente con un caudal determinado y es almacenado en un tanque donde, si es necesario, se irradian con luz ultravioleta.
- **Sistema estático.** Un volumen determinado de efluente se almacena en un tanque donde es decolorado. El propio tanque contiene la célula electrolítica y las lámparas ultravioleta. Tras la decoloración el tanque es vaciado, y se inicia un nuevo proceso de decoloración.

Las fases A y B del tratamiento pueden unificarse, por tanto, en el sistema estático, utilizando el depósito para formar una célula electroquímica. En este caso, se introducen los electrodos dentro del depósito y se conectan a una fuente de alimentación, con lo que la decoloración se efectúa en el mismo tanque de almacenamiento.

4.2. Ventajas diferenciales de la tecnología

En primer lugar, este proceso de tratamiento y reutilización de efluentes textiles posee las ventajas generales que los procesos electroquímicos aportan, y que son principalmente los elevados rendimientos de eliminación/degradación de sustancias contaminantes con aprovechamiento máximo de la energía consumida, su aplicación a temperatura y presión atmosférica, facilidad y precisión en el control del avance del proceso electroquímico (la

dosificación del reactivo básico, el electrón, es simple) y diseño compacto. Además permitiría obtener, tras la reutilización del efluente tratado, un color final de los tejidos teñidos sea comparable con el que se obtendría si el agua utilizada para hacer la tintura fuera agua recién sacada del suministro urbano o propio, es decir, agua nueva o fresca.

Asimismo, respecto a otro tipo de tecnologías existentes en el tratamiento de aguas, como los métodos físico – químicos, los procesos avanzados de oxidación (AOP,s), y los tratamientos biológicos y enzimáticos, el presente proceso tiene la ventaja de destruir los productos contaminantes *in situ*, no son requeridos la adición de otros productos para su tratamiento, y el hecho de no utilizar superficies absorbentes (carbón activado, resinas, etc..) evita la formación de residuos y su posterior tratamiento (regeneración de resinas, eliminación de concentrados de colorante, etc.).

En consecuencia esta tecnología podría aplicarse como sustituta de las existentes, o incluso como complementaria de esas otras técnicas (enzimáticas, químicas, biológicas y físico – químicas), lo cual le daría la posibilidad de expandirse a otras áreas de aplicación distintas a la industria textil, como los sectores industriales que trabajan con colorantes (pintura, cosmética, impresoras...) y aquellas que producen compuestos poco biodegradables: farmacéuticas, cosmética, química, explotaciones agrícolas. En segundo lugar, el tratamiento presenta las siguientes ventajas específicas del mismo:

- ***Ventajas medioambientales.*** El uso de este equipo en el tratamiento de las aguas residuales de la industria textil permitiría eliminar el color, con la finalidad de poder reutilizar esta agua en un proceso posterior de teñido o bien como tratamiento previo a la depuración biológica, ya que ésta es insuficiente a la hora de degradar el color residual). Además, la implantación de esta tecnología evitaría el vertido de efluentes con elevada concentración de sales. En este sentido debe tenerse en cuenta que la salinidad de los cauces es un grave problema en los ríos poco caudalosos, como son los de la cuenca mediterránea, ya que los métodos de depuración tradicionales no eliminan las sales.
- ***Ventajas económico - industriales.*** El efluente con elevada concentración de sales y colorante residual no se sometería a un tratamiento para su vertido posterior, sino que se trataría para después aprovechar tanto el agua como el electrolito de tintura (cloruro sódico o sulfato potásico), lo cual supone un incentivo económico para la industria. Además se lleva a cabo una actividad de reciclado industrial rentable, con un período de retorno de la inversión de 2 a 9 años, dependiendo del tamaño de la industria, y es una tecnología aplicable a las aguas residuales producidas en otros sectores industriales que generen contaminantes no biodegradables.
- ***Ventajas competitivas.*** El uso de estos sistemas conlleva una producción más ecológica que puede ser publicitada para conseguir una mayor cuota de mercado. Con la adopción de esta tecnología se suministra a la industria una ventaja

competitiva, como es el ahorro de costes por vertidos, tan necesaria actualmente debido a la entrada en los mercados de productos manufacturados producidos a menor coste en países con economías emergentes (China, India, Sureste asiático).

- ***Ventaja legal.*** La reutilización de las aguas residuales con la nueva tecnología permite resolver problemas técnicos referentes a las normativas de vertidos de aguas, tanto en cauce público como en sistemas de saneamiento, ya que se disminuye tanto el volumen de agua residual vertida como el de sal, siendo éste último uno de los parámetros más controlados de los vertidos.

5. Estrategia de búsqueda

En este punto se describe los criterios empleados para estructurar la estrategia de búsqueda en las bases de datos de patentes en el ámbito mundial de tecnologías similares a la descrita por INTEXTER - UPC. Una vez recopilado el conjunto de patentes, se procederá a un análisis cuantitativo de la información de cara a establecer una visión global del estado de la técnica en el área tecnológica referente al tratamiento y la reutilización de efluentes de la industria textil.

Se han realizado varias pruebas de búsqueda atendiendo a distintos criterios. Para ello, se ha tenido en cuenta la información facilitada por INTEXTER - UPC, así como distinto material documental obtenido durante el proceso de documentación previo a la definición de la estrategia de búsqueda. De tal forma, que para la realización del presente informe se siguieron las siguientes metodologías de búsqueda:

- **Búsqueda conceptual mediante palabras y conceptos claves.** En la Tabla 1 se muestran las Palabras claves utilizadas en la elaboración de la estrategia de búsqueda.

Tabla 1: Palabras claves

| Palabras claves | | |
|--|--|---|
| Efluent OR liquid OR (waste ADJ water) OR liquor OR sewage | Reuse OR reutili?ation OR oxidation OR recycl* OR treat* OR remov* | (dye OR color* OR colour* OR tint OR dyestuff) |
| textile OR fabric OR apparel OR garment OR clothe OR material OR yarn OR fiber | Electrochemic* OR electrolysis | Radiation |
| Ultra violet OR (ultra ADJ violet) OR UV OR UVA | Organic ADJ matter | (non ADJ biodegradable) ADJ (organic ADJ matter*) |
| (Hydrolized OR hydrolyzed) ADJ (dye OR color* OR colour* OR tint) | non biodegradable(dye OR color* OR colour* OR tint) | Electrochemical ADJ decolour* |

- **Búsqueda a través de la Clasificación Internacional de Patentes (CIP).** Esta clasificación es un sistema jerárquico donde el ámbito de la tecnología se divide en una serie de secciones, clases, subclases y grupos. Este sistema es indispensable para recuperar documentos de patente en la búsqueda para establecer la novedad de una invención o determinar el estado de la técnica en un ámbito específico de la tecnología. El esquema de la clasificación contiene aproximadamente más de

70.000 entradas. Específicamente, se buscan las patentes relacionadas con el ámbito temático de interés. En este caso estamos hablando de tratamiento de efluentes y de la industria textil, por lo que acudiremos, entre otros, a diferentes subgrupos pertenecientes a la subclase **IPC C02F** referente a tratamiento de aguas residuales.

Se han rastreado las bases de datos internacionales de patentes tomando como referencia temporal: 1990 - 2010 (últimos 20 años), es decir, 1990 (inclusive) y la actualidad (mayo de 2010). Se han combinado las dos metodologías de búsquedas previamente mencionadas, utilizando motores de búsqueda específicos. Una vez realizadas estas búsquedas, se procedió a refinar las mismas mediante sub-búsquedas con conceptos y palabras claves más específicas y de mayor relevancia para el objeto de estudio.

La consulta se realizó en las bases de datos internacionales de patentes que abarcan las oficinas de Estados Unidos (USPTO), Europa (EPO), Mundial (WIPO), y las nacionales de Francia, Alemania, Reino Unido, China, Corea, Japón y España.



Finalmente y tras la combinación de los criterios de búsqueda expuestos con anterioridad se han recopilado **100 patentes** que se entiende pueden resultar de interés para la INTEXTER – UPC, bien porque atañen directamente a la tecnología de estudio, bien porque lo hacen de una forma más tangencial aunque relevante.

6. Indicadores de evaluación tecnológica

En la siguiente sección se muestra el análisis de los datos bibliográficos de los 100 documentos de patentes obtenidos tras el proceso de búsqueda y filtrado, referentes a la evolución, es decir el número de solicitudes de patentes anualmente para inferir la tendencia en el área, los países y regiones más innovadores y su estrategia de protección, las principales empresas, universidades e institutos líderes, y por último las áreas tecnológicas de interés según la CIP.

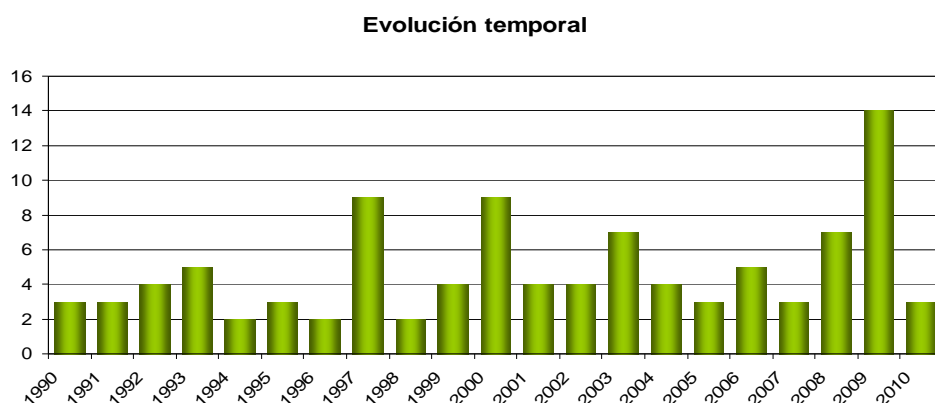
Específicamente para elaborar el análisis se han estructurado los resultados en base a los siguientes indicadores que se describen y se explican a detalle en las siguientes secciones:

- ***Evolución Tecnológica:*** determina el interés en una tecnología a lo largo del tiempo, presentando gráficas que permiten ver la evolución de los desarrollos en una secuencia temporal en el horizonte de tiempo considerado para el estudio.
- ***Indicador geográfico:*** El indicador de análisis geográfico intentará contestar a la pregunta de la concentración o dispersión de la protección, y a la existencia de competencia, y por consiguiente la detección de ‘nichos’ geográficos, basado en el país de origen de una patente y en sus sucesivas extensiones.
- ***Potencial tecnológico:*** establece una primera panorámica de la actividad investigadora: número y calidad de las patentes concedidas. El indicador de potencial tecnológico supone un primer acercamiento al conjunto de la tecnología. Mediante este indicador se observa qué otras entidades tienen desarrollos en este campo, si existen o no líderes y qué fuerza tiene ese líder en caso de haberlo.
- ***Grado de novedad*** de una tecnología. Si es nueva, es decir, qué es lo que existía previamente. El Grado de novedad de una tecnología establece el nivel de actualidad de una patente según el tiempo que lleva publicada. De esta forma, se busca valorar la vigencia de las patentes a la hora de evaluar el estado de la tecnología.
- ***Grado de innovación y análisis de relevancia:*** a través del análisis de citas se pueden determinar las patentes más relevantes, porque han sido citadas por otras patentes, pero también las patentes más innovadoras, es decir, aquellas que han supuesto una mayor ruptura en el estado de la técnica y que, por tanto, serán más interesantes.
- ***Grado de aplicabilidad*** de una tecnología: determinar la versatilidad de una tecnología (campos de utilización). Se filtran todas las clases en las que están registrados los documentos para a continuación dar especial relevancia a aquella clase en la que se han producido mayores registros. Este indicador muestra cómo son ubicadas las distintas tecnologías, y qué tendencias se siguen en un determinado sector tecnológico.

6.1. Evolución tecnológica

Este indicador determina el interés a lo largo del tiempo en la tecnología de estudio, mediante la evaluación del número de patentes publicadas en cada año para el horizonte de tiempo considerado: 1990 -2010 (Mayo).

En el gráfico 1, se puede observar un crecimiento del número de patentes solicitadas hacia el final del periodo de estudio, el año 2009 destaca con el mayor número de solicitudes publicadas, antes de lo cual se destacan picos esporádicos. En lo año 2010, se observa un descenso del número de solicitudes no definitivo, ya que aun no ha concluido el año, y a su vez durante los próximos meses también pueden seguir publicándose patentes solicitadas en los años 2009 y 2010, que aún no habían sido publicadas por las diferentes oficinas en la que se hayan solicitado.



Gráfico

1: Evolución tecnológica 1990 – 2010

Fuente: Elaboración propia a partir de bases de datos de patentes.

En resumen se puede asegurar que en los últimos años los sistemas de tratamiento y reutilización de efluentes de la industria textil han suscitado interés, y el número de solicitudes de patentes se ha visto incrementado notablemente en el pasado reciente. Por otro lado, se puede observar en la siguiente figura el comportamiento a lo largo del tiempo del acumulado de solicitudes en los últimos veinte años.

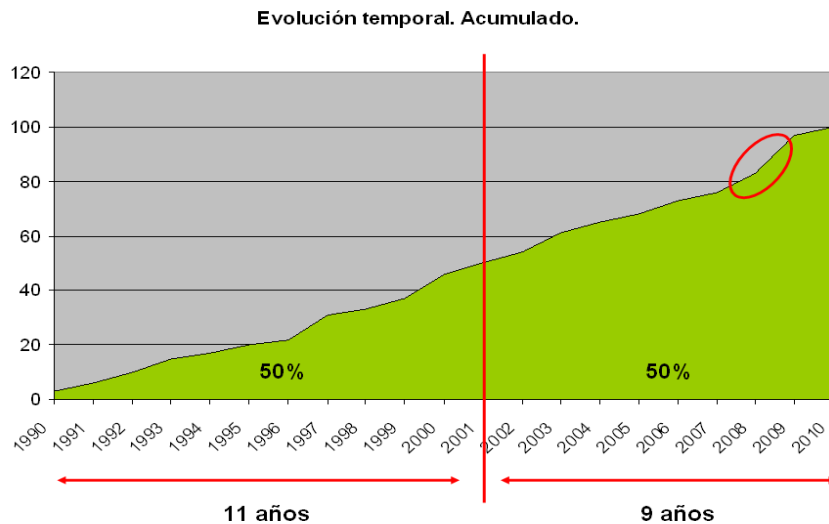


Gráfico 2: Evolución tecnológica 1990 – 2010. Acumulado.

Fuente: Elaboración propia a partir de bases de datos de patentes.

Una vez más, a la vista del acumulado de patentes publicadas, se puede apreciar en el gráfico 2 un aumento de la pendiente (señalado con una elipse de color rojo en la misma) que refleja el crecimiento registrado en los últimos años. Aunque en líneas generales el crecimiento ha sido bastante sostenido. Concretamente, se observa cómo el 50% de las solicitudes tardó 11 años en alcanzarse, mientras que el restante 50% se alcanzó en nueve años. Este dato nos muestra como la velocidad del crecimiento del número de solicitudes se ha visto ligeramente incrementada hacia el final de la última década.

Aplicando técnicas de inferencia estadística se puede realizar un pequeño ejercicio de extrapolación, y predecir el comportamiento futuro de la tecnología. En el gráfico 3 se aprecia cómo la curva de acumulado de solicitudes por año, en rojo, puede aproximarse a una línea de tendencia de segundo grado con un ajuste “R” superior al 99%.

Evolución temporal. Acumulado.

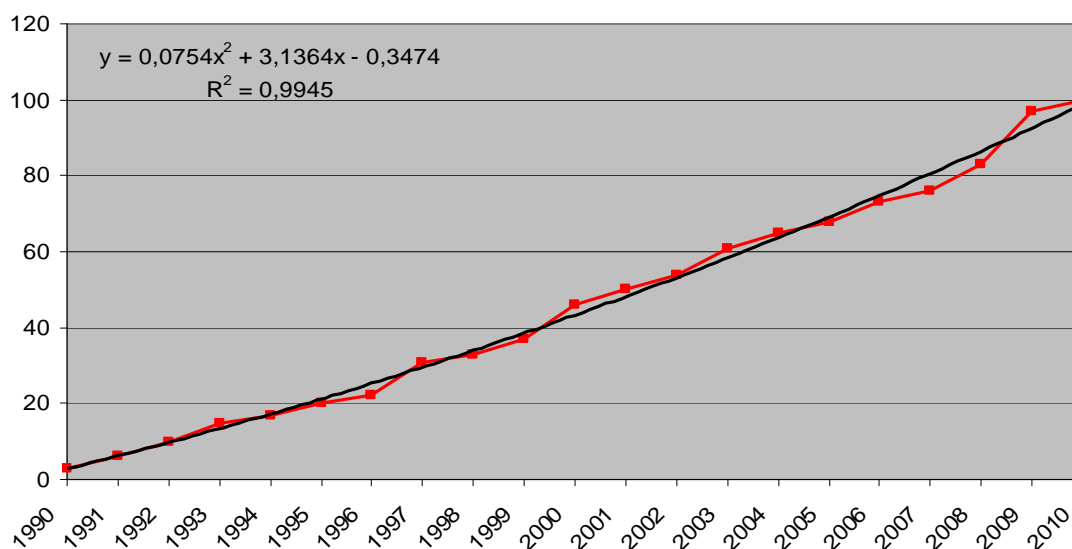


Gráfico 3: Evolución acumulada, 1990 – 2010. Línea de tendencia.

Fuente: Elaboración propia a partir de bases de datos de patentes.

A través de la ecuación que describe el comportamiento de la gráfica $y = 0,0754x^2 + 3,1364x - 0,3474$ se puede extrapolar la aparición de **una media de 5 patentes por año** en un futuro próximo. Es decir, el número de patentes va a presentar un crecimiento moderado.

6.2. Indicador geográfico

Analizando la extensión geográfica de las patentes, se determinará el impacto que tienen estas tecnologías, mediante un doble análisis geográfico que va desde una aproximación a las regiones generadoras de las innovaciones, hasta las regiones de publicación de esas patentes.

Regiones generadoras:

En primer lugar, se analizarán las regiones generadoras de las patentes solicitadas, es decir, los países en los que se ha solicitado el mencionado derecho de prioridad de las patentes extraídas (véase gráfica 4).

Regiones generadoras

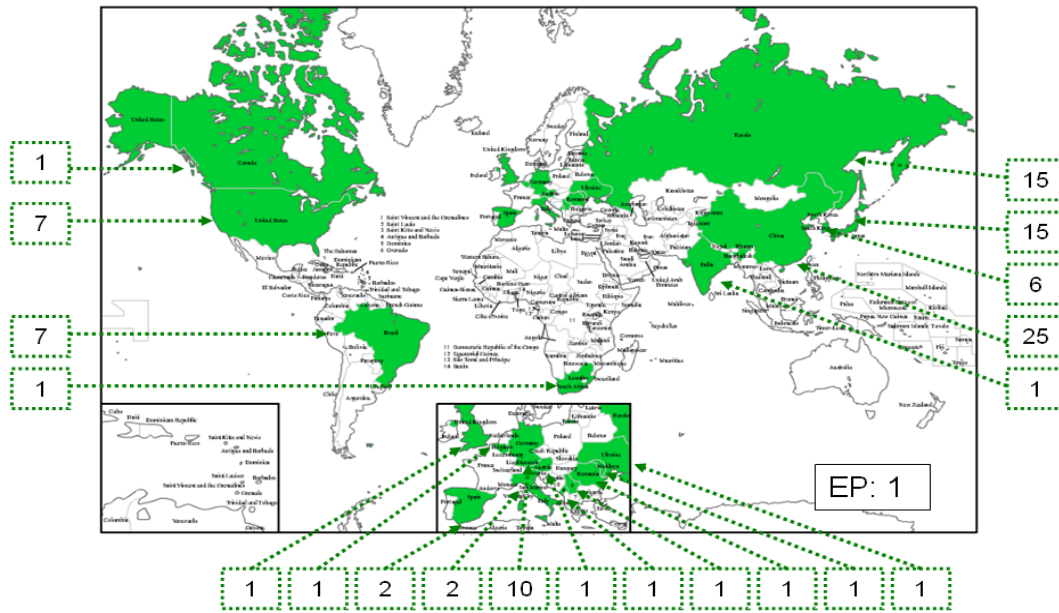


Gráfico 4. Regiones generadoras.

Fuente: Elaboración propia a partir de bases de datos de patentes.

En el mapa se observa de una manera general la amplia extensión geográfica de los desarrollos tecnológicos enfocados al tratamiento y reutilización de efluentes de la industria textil. Se observa que las solicitudes de patentes recopiladas en el área se han generado en diversos lugares del mundo. Existe un claro dominio de los países orientales, destacando entre ellos China por haber generado hasta 25 desarrollos, los que constituye un cuarto del total de solicitudes presentadas. Seguido por Rusia y Japón con 15 solicitudes cada uno. En este continente también encontramos a Corea del Sur con 6 solicitudes presentadas en sus oficinas nacionales.

En Europa destaca Alemania con 10 solicitudes como principal país generador de innovaciones en este campo y cuarto a nivel mundial, mientras que España se sitúa en el mapa gracias a dos desarrollos, siendo uno de ellos el correspondiente a INTEXTER – UPC, y el otro el generado desde la Universidad de Salamanca referido a una cepa bacteriana capaz de metabolizar colorantes textiles. También cabe señalar la existencia de una solicitud presentada directamente a través de la Oficina Europea de Patentes (EPO).

En América destaca Estados Unidos y Brasil con 7 desarrollos cada uno, lo que les otorga la quinta posición en el ámbito mundial.

Resulta interesante de mencionar la presencia de varios países de las economías emergentes como Brasil, Rusia, China e India, llamados países BRIC que tienen en común una gran

población, un enorme territorio y una gigantesca cantidad de recursos naturales, todo ello combinado con un destacado crecimiento de su PIB y de su participación en el comercio mundial.

Así mismo, también destacan países que habitualmente se prodigan poco en la protección de sus desarrollos tecnológicos como son Moldavia, Ucrania y Rumanía además de Serbia y Montenegro en Europa o Sudáfrica en el continente africano, en este caso con una solicitud generada por cada uno.

Específicamente en la gráfica 5 se muestra la distribución porcentual de las solicitudes de patentes recopiladas en el área según los diversos países del mundo donde se han generado. El 85% de las solicitudes se concentra en siete países, resaltando la región asiática (China, Japón y Corea del Sur) con un 46 %.

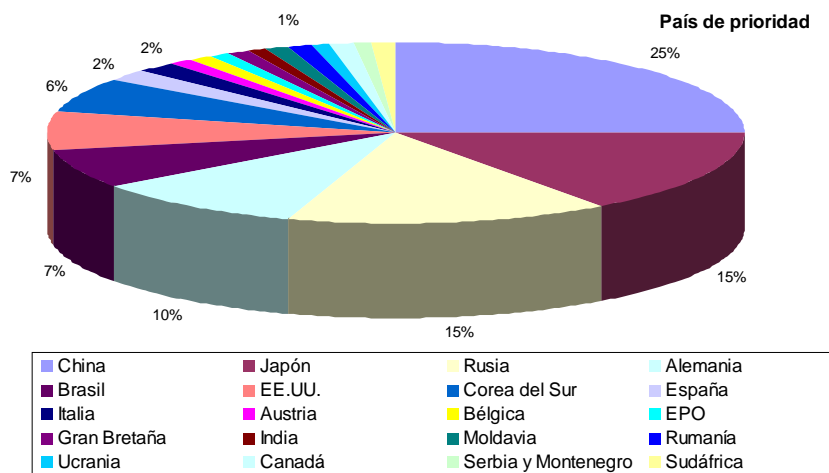


Gráfico 5. Regiones generadoras. Porcentajes.

Fuente: Elaboración propia a partir de bases de datos de patentes.

Regiones de publicación:

A continuación se analiza a qué países se han extendido las 100 patentes detectadas en la búsqueda. De esta forma, se puede determinar los países que poseen un mayor interés comercial para los solicitantes de las patentes recuperadas.

En este caso se tomará como dato para la elaboración del mapa los países en los que se han publicado las patentes, y por lo tanto aquéllos en los que los solicitantes demuestran interés en tener protegido su desarrollo (véase gráfica 6).

Los solicitantes han focalizado más sus intereses publicando sus patentes bien a través de la oficina europea, bien a través de la oficina mundial por la vía PCT con 4 y 8 solicitudes

respectivamente. De hecho, comparar este mapa con el anterior se observa que algunos países han desaparecido, siendo el caso de Italia, por ejemplo, que a pesar de haber generado dos patentes, ha decidido publicarlas a través de otras vías diferentes a la nacional. Ocurre lo mismo, con Serbia, Montenegro o India. Alemania y Brasil, por su parte también han publicado alguna solicitud menos a través de sus oficinas nacionales para decantarse por una protección geográficamente más amplia. En el otro lado encontramos a Corea del Sur, que ha visto aumentado su número de solicitudes en dos unidades seguramente debido a la publicación a través de su oficina nacional de algún desarrollo generado en un país vecino.

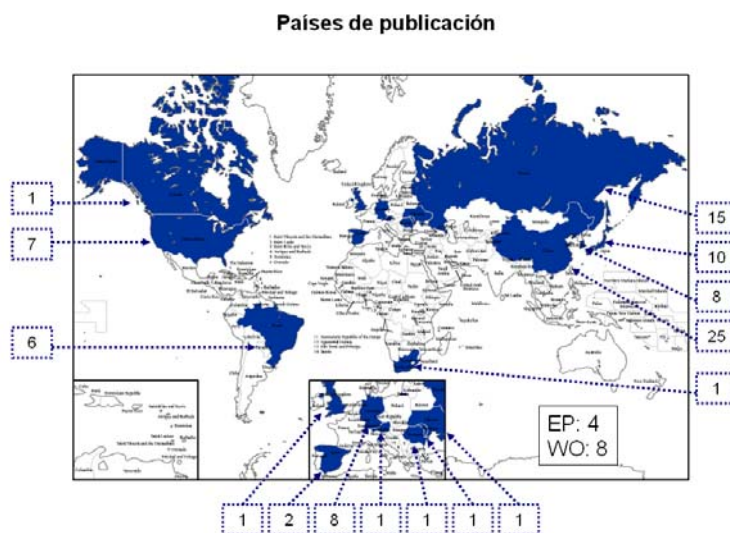


Gráfico 6: Países de publicación.

Fuente: Elaboración propia a partir de bases de datos de patentes.

Del mismo modo, podemos comparar el número de solicitudes publicadas por cada país en función del año en que se han publicado para ver cuál ha sido la evolución de cada país (véase gráfica 7). Por un lado, se observa como Rusia tuvo una mayor relevancia en la primera década del periodo de estudio, mientras que China ha destacado con un crecimiento continuado desde el año 2006.

Otros países como Alemania, Estados Unidos o Corea han publicado patentes de forma discontinua pero a lo largo de prácticamente las dos décadas analizadas. Con respecto a las oficinas de patentes Europeas registra mayor actividad en la primera década versus las patentes PCT publicadas principalmente en la última década.

Nº de Pat. publicadas por año y país

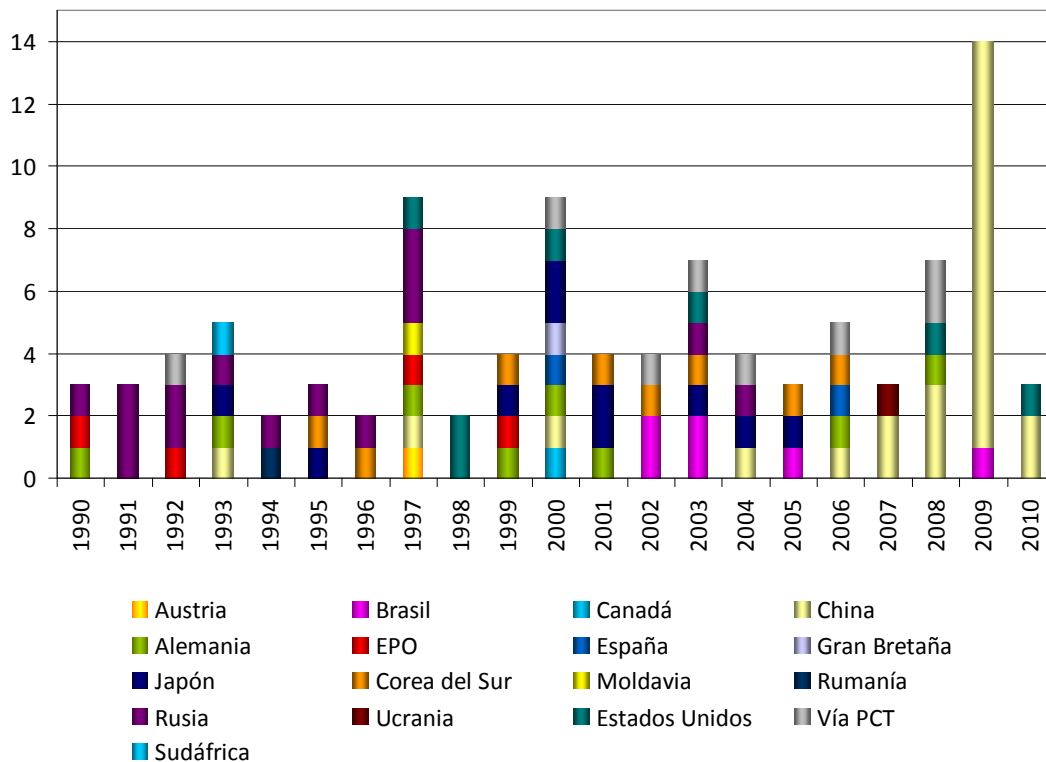


Gráfico 7: Evolución de las patentes por países de publicación.

Fuente: Elaboración propia a partir de bases de datos de patentes.

6.3. Potencial tecnológico

En este punto se estudiarán a las principales entidades implicadas en el desarrollo de nuevas soluciones para el tratamiento y la reutilización de los efluentes de la industria textil, concretamente aquellos que contienen tintes. También se analizará la naturaleza de los mencionados solicitantes y la distribución de las solicitudes entre éstos.

Naturaleza de los solicitantes:

El analizar la naturaleza de los solicitantes puede permitir extraer conclusiones acerca de en manos de quién se encuentra el desarrollo de la tecnología, y cómo de cerca se halla del mercado. En la gráfica 8 se muestra la distribución de solicitudes de patentes según el tipo de solicitante, estableciendo como tipología: empresas, entidades de investigación o inventores particulares.

En la gráfica destaca con un 51% las empresas, lo que indica que es una tecnología que está asentada en el ámbito industrial. Sin embargo, también es relevante el porcentaje de entidades de investigación involucradas en el desarrollo de nuevas soluciones para el tratamiento y la reutilización de efluentes de la industria textil. Este porcentaje de entidades significa que, a pesar de tratarse de una tecnología estudiada desde hace años, sigue estando en desarrollo y es esperable la aparición de nuevos desarrollos innovadores en el futuro cercano.

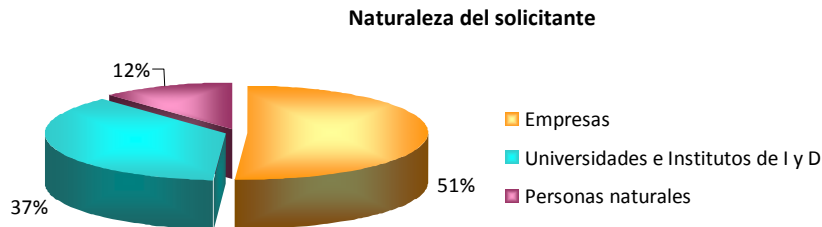


Gráfico 8: Naturaleza de los solicitantes

Fuente: Elaboración propia a partir de bases de datos de patentes.

Específicamente, se observa la presencia de varias entidades de investigación como universidades, centros e institutos. Entre ellos destaca UNICAMP, pero también resalta el KITECH (Instituto Coreano de Tecnología Industrial), la UNIVERSIDAD DE TURÍN, el STFI (Instituto Textil de Sajonia) y la UNIVERSIDAD DE KURSK.

Principales solicitantes:

A continuación se señalan en la tabla 2 los principales solicitantes de patentes en el ámbito tecnológico de interés en los últimos 20 años, según el número de solicitudes. Entre los principales solicitantes destaca **UNICAMP** - Universidad Estadual Campinas ubicada en el estado de Sao Paulo, en Brasil con 5 solicitudes. Justo detrás la empresa japonesa **CANON** con 3 solicitudes, y varias empresas e instituciones generalmente de origen alemán u oriental con dos solicitudes cada una.

Tabla 2: Principales solicitantes de patentes.

| Principales solicitantes | Solicitudes | % |
|---|--------------------|-------------|
| UNIV ESTADUAL CAMPINAS | 5 | 5,0 |
| CANON INC | 3 | 3,0 |
| BAYER AG | 2 | 2,0 |
| E-BIOTECH | 2 | 2,0 |
| HOECHST CELANESE CORP | 2 | 2,0 |
| KITECH – Korea Institute Of Industrial Technology | 2 | 2,0 |
| MARCOPOLO ENG SPA UNIV TORINO | 2 | 2,0 |
| STFI - Saechsische Textil Forschungs Institut Ev | 2 | 2,0 |
| SANDO IRON WORKS CO | 2 | 2,0 |
| UNIV KURSK TECH | 2 | 2,0 |
| Total principales solicitantes | 25 | 25,0 |
| Total solicitantes | 100 | 100 |

Fuente: Elaboración propia a partir de bases de datos de patentes.

Distribución de las solicitudes:

En la tabla 2 se muestran aquellos solicitantes que poseen a su nombre más de una solicitud de patente. Entre todos ellos se puede apreciar que únicamente cubren una cuarta parte del total de las solicitudes. Es decir, el 12% de los solicitantes se reparten el 25% de las solicitudes (véase gráfica 9).

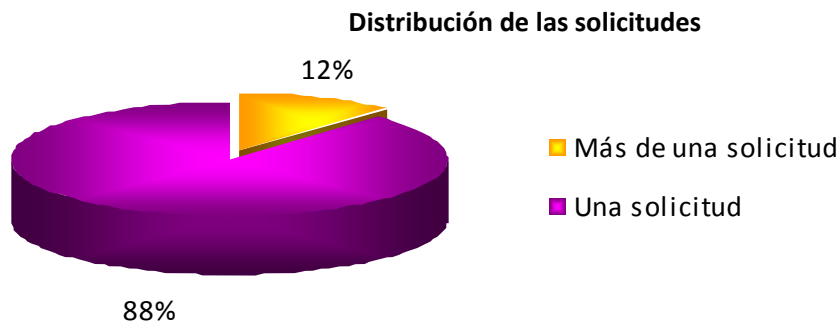


Gráfico 9: Distribución de las solicitudes entre el total de solicitantes.

Fuente: Elaboración propia a partir de bases de datos de patentes.

En la gráfica 10 se muestra distribución de las solicitudes en cuartos, agrupando los solicitantes en cuatro grupos. De esta forma se delimita el primer cuarto como el grupo de referencia en este campo tecnológico, en el que se encuentran los líderes tecnológicos, mientras que el resto de cuartos estaría integrado por los denominados “seguidores” dada la distribución tan uniforme que se da en este caso, donde la gran mayoría de las empresas tienen un solo desarrollo.

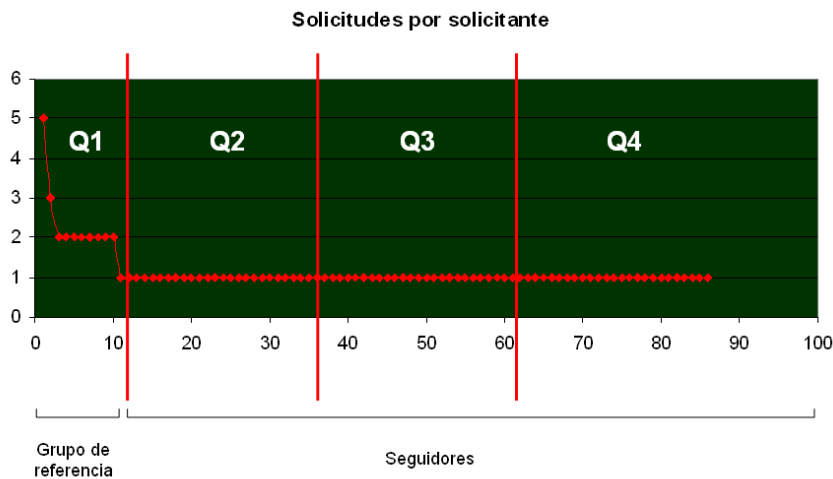


Gráfico 10: Distribución de las solicitudes entre el total de solicitantes. Cuartos.

Fuente: Elaboración propia a partir de bases de datos de patentes.

Tanto de las gráficas 9 y 10 se concluye que este grupo de solicitantes más prolíficos lo componen tan solo diez solicitantes, de los cuales ninguno puede ser considerado un líder fuerte, ya que no hay un único solicitante que acumule un número destacado de patentes por encima del resto. El resto de cuartos en los que hemos dividido a los solicitantes se

distribuyen de manera prácticamente homogénea, agrupando a todos aquellos con una sola patente.

Esto significa que si bien la competencia es mayor por la existencia de muchos solicitantes, ésta es de una baja intensidad puesto que la mayoría de ellos poseen una sola solicitud. Expresado de otra forma, existen varias entidades participando de esta tecnología, pero ninguno con la estructura necesaria para controlar la situación de mercado respecto a los demás.

6.4. Grado de Novedad

El Grado de Novedad de una tecnología establece el nivel de actualidad de una patente según el tiempo transcurrido desde su primera fecha de prioridad. De esta forma se busca valorar la vigencia de la patentes a la hora de evaluar el estado del campo tecnológico. La patente de INTEXTER - UPC tiene como fecha de prioridad febrero de 2004, por lo que su vigencia es de algo menos de 14 años, lo que la convierte en una solicitud con un buen grado de novedad (véase gráfica 11).

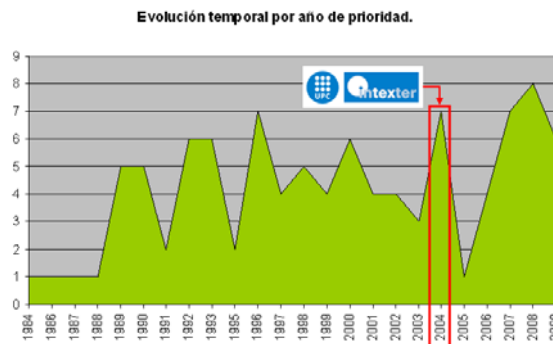


Gráfico 4: Evolución temporal de las solicitudes por año de prioridad.

Fuente: Elaboración propia a partir de bases de datos de patentes.

Como se ha reflejado en la figura anterior, la patente de INTEXTER – UPC se sitúa en el segundo periodo de mayor generación de desarrollos tras los años 2007 – 2008 – 2009. Esto significa que aunque existen patentes más recientes posee un buen grado de novedad.

A continuación se muestran en la Tabla 3, las patentes más novedosas del listado obtenido con el fin de establecer en que línea tecnológica se mueven los últimos desarrollos patentados en el campo del tratamiento de efluentes de la industria textil. Se observan diferentes enfoques, la primera de ellas aborda el problema planteando un proceso de tratamiento electroquímico con el uso de microondas para fortalecer la degradación electroquímica, y las siguientes patentes presentan alternativas biológicas, incluyendo una de ellas el uso de hongos.

Tabla 3: Patentes más recientes.

| Patente | Solicitante | Fecha Sol. | Fecha Pub. | IPC | País de prioridad |
|--|-------------------------------------|------------|------------|------------|-------------------|
| CN101671085A | UNIV TONGJI | 2009-10-15 | 2010-03-17 | C02F000908 | CN |
| Microwave electrochemical method for treating wastewater and device thereof | | | | | |
| Microwave electrochemical wastewater treatment comprises sending sewage to a reactor using a peristaltic pump controlling flowrate using a flow meter, and applying voltage between an anode and a cathode to degrade at constant current; starting a microwave oven, and applying microwave to strength electrochemical degradation; and regulating actual working area of the electrode immersed in the water. | | | | | |
| CN101659500A | BEIJING GAIA TECHNOLOGY CENT CO LTD | 2009-09-07 | 2010-03-03 | C02F000914 | CN |
| A dye wastewater processing system | | | | | |
| A dye wastewater processing system comprises an anaerobic tank and an aerobic tank which are arranged sequentially. The wastewater is discharged into the anaerobic tank to perform anaerobic reaction, then into the aerobic tank to perform aerobic reaction. The system further comprises a materialization pre-treatment system and an advanced oxidation treatment system. The materialization pre-treatment system eliminates part of chromaticity, sulfate and chemical oxygen demand (COD) of dye water to ensure the pH value, alkalinity and appropriate concentration of sulfate. | | | | | |
| US7658849B2 | MARCOPOLO ENG SPA UNIV TORINO | 2007-11-08 | 2010-02-09 | C02F000300 | IT US |
| Use of Rhizopus stolonifer (Ehrenberg) Vuillemin in methods for treating industrial wastewaters containing dyes | | | | | |
| Treating industrial wastewaters containing dye(s), involves preparing a fungal biomass comprising at least the fungal species Rhizopus stolonifer Treating industrial wastewaters containing at least one dye, involves preparing a fungal biomass comprising at least the fungal species Rhizopus stolonifer For treating industrial wastewaters containing dyes, such as azo dyes, anthraquinone dyes and phthalocyanine dyes (claimed); useful for treating industrial wastewaters produced during cotton or wool textile dyeing processes. The fungal biomasses, both living and deactivated, of Rhizopus stolonifer Rhizopus stolonifer The salt in the culture medium is an ammonium salt (preferably ammonium tartrate); or salt of potassium, magnesium, calcium, sodium, manganese, iron, cobalt, zinc, copper, aluminum, boron or molybdenum. The dye is selected from class of azo dyes, anthraquinone dyes or phthalocyanine dyes. | | | | | |

Fuente: Elaboración propia a partir de bases de datos de patentes.

6.5. Grado de innovación y Análisis de relevancia

A través del análisis de citas se pueden determinar las patentes más relevantes, porque han sido citadas por otras patentes, pero también las patentes más innovadoras, es decir, aquéllas que han supuesto una mayor ruptura en el estado de la técnica y que, por tanto, serán más interesantes.

Para determinar el mencionado grado de innovación de las patentes del conjunto se ha definido un indicador “i” que establece una comparación entre las citas recibidas y las citas emitidas en una patente, utilizando además un criterio de ponderación de las mismas en función del tiempo transcurrido desde su publicación. De esta manera se establece una puntuación de patentes según su grado de innovación “i” en el que las de mejor posición son aquéllas en las que el indicador definido tiene el valor positivo más elevado. Por ejemplo, la mejor puntuación o valoración se asignara aquellas patentes que hayan realizado pocas citas, hayan recibido muchas citas y tengan una menor antigüedad.

Específicamente, la patente de INTEXTER – UPC, debido a su publicación relativamente reciente (diciembre de 2006), no ha recibido aún citas, aunque sí hace referencia a otros dos documentos anteriores que por alguna u otra razón se han citado en la patente.

En la Tabla 4 se muestran las once patentes más citadas ordenadas de mayor a menor en función del indicador de innovación “i”. Específicamente, la patente más citada es la alemana **DE4001139A1** que ha recibido desde el día de su publicación 16 citas de otras patentes, habiendo realizado tan solo tres, lo que la convierte a pesar de sus 20 años de antigüedad en la patente con mayor grado de innovación. En concreto esta patente se refiere a la separación de los tintes en un efluente líquido mediante el uso de oligómeros cíclicos de urea o tiourea. Si bien la patente ya es de dominio público puesto que su periodo de explotación en exclusiva ha concluido, se infiere que ha sido un desarrollo relevante en el estado del arte, puesto que más de quince nuevos desarrollos la han citado en la descripción de su patente.

Tabla 4. Patentes innovadoras.

| Documento | Título | Solicitante | Citas recib. | Citas realiz. | Dif. | Año Pub. | t | i |
|---|---|---------------------------------------|--------------|---------------|------|----------|----|------|
| DE4001139A1 | Organic cpds. isolation from aq. medium using cyclic oligomer - of urea, thiourea or deriv. di:aldehyde and formaldehyde, esp. for dyestuff sepn. | DEUTSCHES TEXTIL FORSCH ZENTRUM | 16 | 3 | 13 | 1990 | 20 | 0,65 |
| DE19610345C1 | Catalysts used with peracid(s or hydrogen peroxide to remove dyes from textile effluent | KRUPP VDM GMBH | 5 | 1 | 4 | 1997 | 13 | 0,31 |
| JP2003326263A | Treatment method for water by concentration electrolysis | EBARA JITSUGYO CO LTD | 2 | 0 | 2 | 2003 | 7 | 0,29 |
| ZA199303155A | A process for treating an aqueous medium | EXPLOCHEM WATER TREATMENT PTY LTD | 4 | 0 | 4 | 1993 | 17 | 0,24 |
| KR2001096471A | Bioelectrochemical treatment of dyeing wastewater | E-BIOTECH | 2 | 0 | 2 | 2001 | 9 | 0,22 |
| WO1992000919A1 | Process for color removal and detoxification of waste water | PURE 1998 AG | 3 | 2 | 1 | 1992 | 18 | 0,06 |
| DE19951117A1 | High voltage direct current corona discharge in gas parallel to liquid surface breaks down organic impurities such as textile dye in waste water | Härtel, Georg Mayer, Roland | 4 | 7 | -3 | 2001 | 9 | 0,33 |
| US6093325A | Method of dye removal for the textile industry | BECHTEL BWXT IDAHO LLC | 4 | 10 | -6 | 2000 | 10 | 0,60 |
| WO2004083516A1 | Oxidation system containing a macrocyclic metal complex, the production thereof and its use | BAYER AG | 2 | 7 | -5 | 2004 | 6 | 0,83 |
| US5639379A | Process for removing color and odor from aqueous effluent contaminated with textile dye | ENVIRONMENTAL WASTEWATER SERVICES INC | 4 | 28 | -24 | 1997 | 13 | 1,85 |
| US20030201159A1 | Method for treating colored liquid and apparatus for treating colored liquid | CANON INC | 2 | 17 | -15 | 2003 | 7 | 2,14 |
| Nº de Citaciones de los documentos más citados | | | | 48 | | | | |
| Nº Total de citaciones | | | | 62 | | | | |
| Nº Total de documentos | | | | 100 | | | | |

Fuente: Elaboración propia a partir de bases de datos de patentes.

Entre las patentes con mayor grado de innovación se puede resaltar también la patente japonesa **JP2003326263A** de EBARA publicada en 2003, que nos presenta un proceso de concentración por electrolisis para el tratamiento de aguas. Concretamente alude a un método para concentrar el efluente antes de tratarlo mediante electrolisis.

Otra patente destacable podría ser la coreana **KR2001096471A** de la empresa E-BIOTECH publicada en 2001, y que hace referencia a un sistema de tratamiento bioelectroquímico de aguas residuales conteniendo tintes. De forma más específica, la patente hace referencia al uso de este proceso para el tratamiento de compuestos no biodegradables como los alcoholes de polivinilo de una forma medioambientalmente más sostenible.

6.6. Grado de aplicabilidad

Resulta interesante también conocer la evolución de las aplicaciones que se ha dado a las patentes publicadas durante las dos últimas décadas. Del grupo de solicitudes recopiladas en este informe es posible extraer bajo qué subgrupos y clases de la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) han quedado clasificadas según el campo tecnológico que abarcan.

Principales subclases:

Un punto de vista general, el análisis de las principales subclases se obtiene análisis genérico, donde la subclase C02F sobre tratamiento de aguas residuales, resalta como dominante para el conjunto de patentes analizada con el 84% del total. Seguida de otras subclases diferentes pero igualmente relacionadas con los procesos de depuración de aguas como pueden ser procesos físico – químicos y microorganismos. Otras subclases hacen referencia a los propios colorantes o al proceso de teñido directamente, aunque como vemos ostentan porcentajes residuales. En la gráfica 12 se muestra la magnitud de las principales subclases y en la tabla 5 los detalles de las principales subclases.

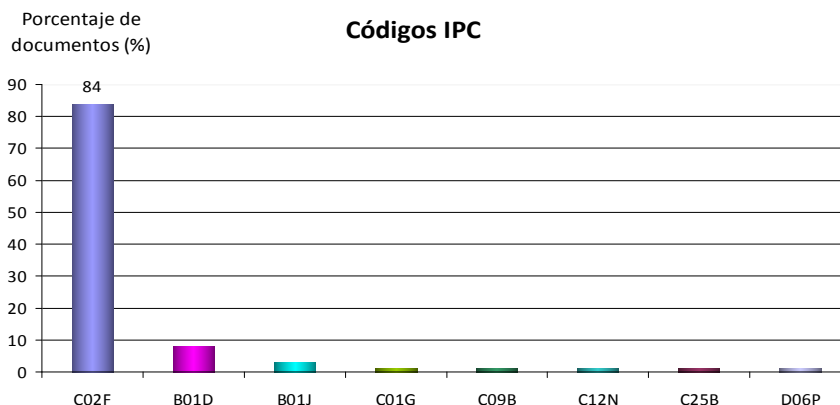


Gráfico 5: Códigos CIP

Fuente: Elaboración propia a partir de bases de datos de patentes.

Tabla 5. Principales subclases.

| Subclases | Solicitudes | % |
|--|-------------|-------------|
| C02F | 84 | 84% |
| Tratamiento del agua, agua residual, de alcantarilla o fangos | | |
| B01D | 8 | 8% |
| Separación | | |
| B01J | 3 | 3% |
| Procedimientos químicos o físicos, p. Ej. Catálisis, química de los coloides | | |
| C01G | 1 | 1% |
| Compuestos que contienen metales no cubiertos por las subclases C01d o C01f | | |
| C09B | 1 | 1% |
| Colorantes orgánicos o compuestos estrechamente relacionados para producir colorantes; mordientes; lacas | | |
| C12N | 1 | 1% |
| Microorganismos o enzimas; composiciones que los contienen | | |
| C25B | 1 | 1% |
| Procesos electrolíticos o electroforéticos para la producción de compuestos orgánicos o inorgánicos, o de no metales; sus aparatos | | |
| D06P | 1 | 1% |
| Teñido o impresión de textiles; teñido de cuero, de pieles o de sustancias macromoleculares sólidas de cualquier forma | | |
| Total solicitudes | 100 | 100% |

Fuente: Elaboración propia a partir de bases de datos de patentes.

Principales subgrupos:

En la estrategia de búsqueda se ha obtenido un estado del arte de las tecnologías desarrolladas para el tratamiento y reutilización de aguas residuales conteniendo tintes de manera general, lo que nos ha dejado un conjunto de CIPs que hacen referencia a los distintos métodos utilizados por estas patentes para lograr el fin mencionado. Entre los distintos métodos podemos ver que el más numeroso es precisamente el electroquímico, ya que aparece distribuido en dos grupos, uno general relativo al tratamiento electroquímico (C02F 0001/46) y otro más concreto que menciona la electrolisis de manera específica (C02F 0001/461).

A parte de estos dos subgrupos referentes a la electroquímica, encontramos otros métodos que utilizan tecnologías de adsorción o absorción, de floculación o el uso de microorganismos, siempre buscando la eliminación de los tintes contenidos en las aguas residuales. En la tabla 6 se muestran los principales subgrupos mencionados previamente.

Tabla 6. Principales subgrupos.

| Principales Subgrupos | N ^a Solicitudes | % |
|---|----------------------------|------------|
| C02F 0001/28 | 9 | 9% |
| Tratamiento del agua, agua residual o de alcantarilla por absorción o adsorción | | |
| C02F 0001/52 | 9 | 9% |
| Tratamiento del agua, agua residual o de alcantarilla por floculación o precipitación de las impurezas en suspensión | | |
| C02F 0001/46 | 8 | 8% |
| Tratamiento del agua, agua residual o de alcantarilla por procesos electroquímicos | | |
| C02F 0009/14 | 8 | 8% |
| Tratamiento en varias etapas del agua, agua residual o de alcantarilla siendo por lo menos una de las etapas un tratamiento biológico | | |
| C02F 0001/461 | 7 | 7% |
| Tratamiento del agua, agua residual o de alcantarilla por procesos electroquímicos por electrólisis | | |
| C02F 0003/34 | 5 | 5% |
| Tratamiento biológico del agua, agua residual o de alcantarilla caracterizado por los microorganismos utilizados | | |
| B01D 0015/00 | 4 | 4% |
| Procedimientos de separación que implican el tratamientos de líquidos con absorbentes sólidos; Aparatos para ello. | | |
| Total principales subgrupos | 50 | 50% |

Fuente: Elaboración propia a partir de bases de datos de patentes.

Caso de estudio:

Otro instrumento que nos puede servir para extraer información relevante es realizar un árbol tecnológico: a partir del análisis de citas realizado anteriormente, se puede elaborar

un árbol tecnológico, es decir, un mapa de patentes que se citan las unas a las otras y que permite saber si una tecnología tiene varias aplicaciones o líneas de investigación relacionadas. Los árboles tecnológicos indican cómo evoluciona un determinado campo tecnológico en el tiempo, y cómo las distintas empresas del sector se apoyan en sus propias tecnologías para mejorarlas o basan sus invenciones o parte de ellas en los resultados obtenidos en otras patentes de la competencia.

A continuación se ha escogido la patente **DE19610345C1** de la empresa alemana **KRUPP VDM GMBH** (actualmente ThyssenKrupp VDM) titulada **“Catalysts used with peracids or hydrogen peroxide to remove dyes from textile effluent”** por ser una de las solicitudes con mejor índice de innovación “i”. Con el fin de visualizar hacia dónde se dirige el desarrollo de nuevas tecnologías en el campo del tratamiento de efluentes de la industria textil se elegirá una *trayectoria tecnológica* para ilustrar el desarrollo de la tecnología a lo largo de los años. Para ello se muestra sus ramificaciones *hacia atrás*, para estudiar las patentes en las que se ha apoyado este desarrollo, así como sus ramificaciones *hacia delante* con las que podremos observar a qué nuevos desarrollos ha dado pie esta patente en concreto, y por tanto hacia dónde se dirige la investigación en este campo.

A continuación en la gráfica 13 se muestra el árbol tecnológico y la trayectoria para la patente con mayor índice de innovación según los datos presentados en la tabla 4 referidas a la lista de patentes más innovadoras.

En el gráfico podemos ver la trayectoria tecnológica que hemos escogido para ilustrar la evolución del campo tecnológico de interés. Partimos de la patente **DE2057521A1** de la multinacional petrolera **SHELL** publicada en 1971, en la que se observa la descripción de un proceso para el uso de ácidos carboxílicos y derivados para el lavado.

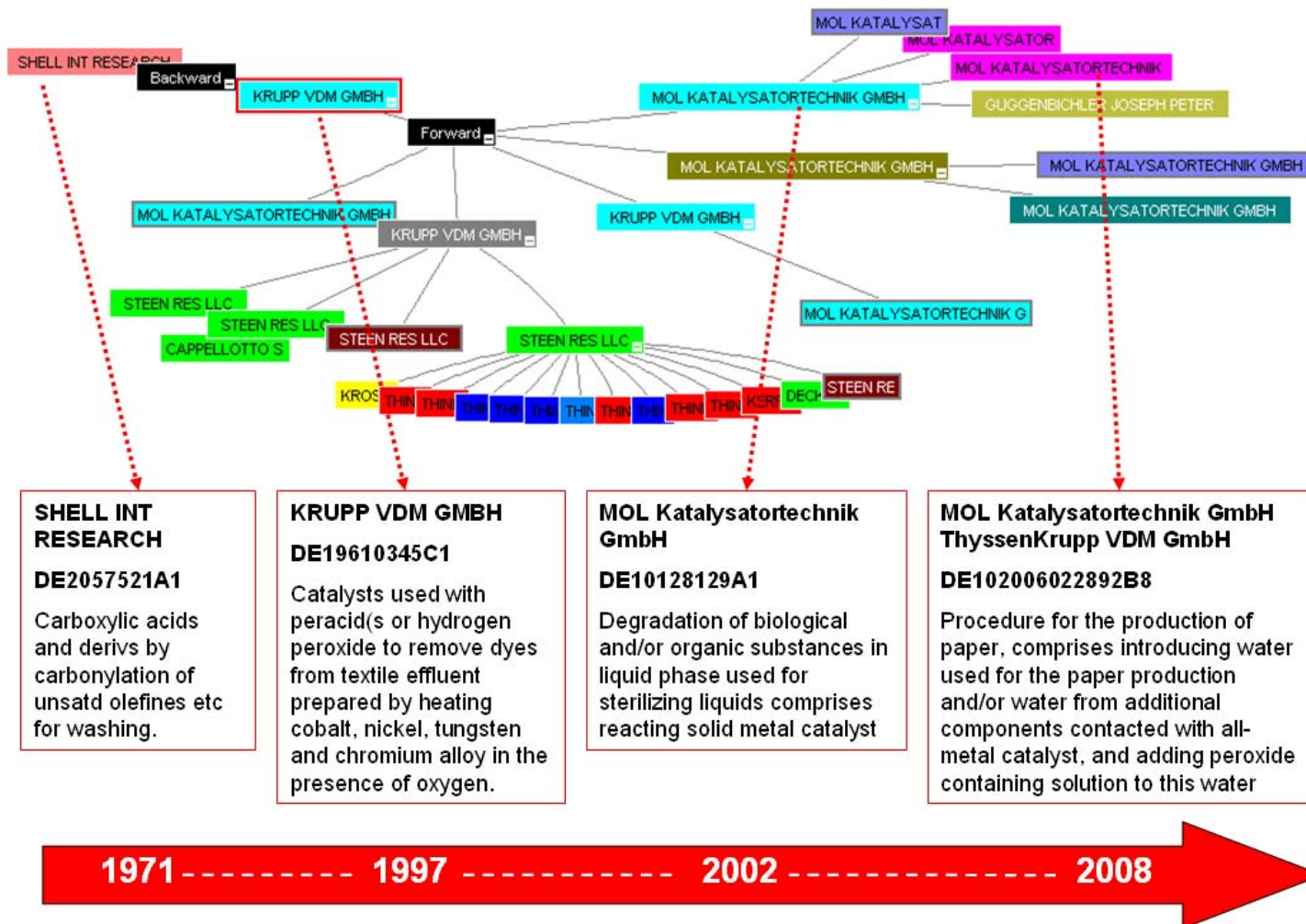


Gráfico 6: Árbol tecnológico para la patente DE19610345C1.

Fuente: Elaboración propia a partir de bases de datos de patentes.

Esa misma patente ha sido citada por la patente de la empresa **KRUPP VDM** que hemos tomado como punto de referencia en 1997 para la elaboración del árbol tecnológico y que alude a un proceso de catálisis de efluentes de la industria textil para la eliminación de los tintes mediante el uso de perácidos o peróxidos.

La siguiente patente de la trayectoria tecnológica, **DE10128129A1**, fue publicada en 2002 por la empresa alemana **MOL Katalysatortechnik GMBH** (asociada a ThyssenKrupp VDM) y menciona el proceso para la degradación de sustancias biológicas u orgánicas en fase líquida. Finalmente, esta misma empresa, y como colofón a la trayectoria tecnológica descrita, desarrolla en 2008 una nueva patente, **DE102006022892B8**, en la que describe el proceso de reutilización en la fabricación de papel de aguas residuales tratadas por catálisis metálica y la adición de una solución con contenido en peróxidos.

De esta forma, hemos podido comprobar como la tecnología ha evolucionado en los últimos cuarenta años, pudiéndose observar además la transferencia tecnológica realizada desde un proceso de tratamiento de aguas fundamentado en tratamiento de aguas residuales de la industria petrolera a los procesos procedentes de la industria textil hacia la industria de la producción de papel.

7. Listado de patentes.

A continuación en la tabla 7 se muestran las **100 patentes** en un listado con sus datos básicos, ordenadas por fecha de publicación de más reciente a más antigua. Se han destacado en color azul claro aquellas patentes más específicamente enfocadas a métodos electroquímicos y en color amarillo las patentes que además utilizan rayos ultravioleta. Un listado más ampliado de las patentes puede consultarse en los anexos.

Tabla 5. Tabla de patentes representativas del estado del arte. 1990 – 2010.

| | Patente | Título | Solicitante | Fecha Sol. | Fecha Pub. | País Prioridad |
|---|--------------|---|---|------------|------------|----------------|
| 1 | CN101671085A | Microwave electrochemical method for treating wastewater and device thereof | UNIV TONGJI | 2009-10-15 | 2010-03-17 | CN |
| 2 | CN101659500A | A dye wastewater processing system | BEIJING GAIA TECHNOLOGY CENT CO LTD | 2009-09-07 | 2010-03-03 | CN |
| 3 | US7658849B2 | Use of Rhizopus stolonifer (Ehrenberg) Vuillemin in methods for treating industrial wastewaters containing dyes | MARCOPOLO ENG SPA UNIV TORINO | 2007-11-08 | 2010-02-09 | IT US |
| 4 | CN201343478Y | UASB-MBR integrated system for treating dyeing wastewater | UNIV QINGHUA | 2009-01-20 | 2009-11-11 | CN |
| 5 | CN101549940A | Technique of treating textile dyeing waste water | DONGHAIXIANG GROUP CO LTD | 2009-05-18 | 2009-10-07 | CN |
| 6 | CN201317695Y | Garbage percolate electrolysis decolorization processing equipment | SHANGHAI DOCTOR HIGH ENVIRONMENTAL FRIENDLY EQUIP ENG LTD | 2008-12-23 | 2009-09-30 | CN |
| 7 | CN101531398A | Method for preparing tio2 sol for dual treatment of textile printing and dyeing wastewater | WUXI TAIDA SPINNING SCI&TECHNOLOGY CO | 2009-04-08 | 2009-09-16 | CN |

| | Patente | Título | Solicitante | Fecha Sol. | Fecha Pub. | País Prioridad |
|----|---------------|--|--|------------|------------|----------------|
| 8 | CN100537463C | Textile printing and dyeing wastewater advanced treatment method | JIANGSU ENVIRONMENTAL SCI RES INST | 2007-08-23 | 2009-09-09 | CN |
| 9 | CN101514057A | Method for recycling textile, printing and dyeing wastewater | ZHEJIANG MIZUDA PRINTING&DYEING GROUP CO LTD | 2008-11-26 | 2009-08-26 | CN |
| 10 | CN101508477A | Electrochemical oxidation processing method for wastewater containing anthraquinone dye | UNIV YANGZHOU | 2009-03-19 | 2009-08-19 | CN |
| 11 | BRPI0704324A2 | Processo de utilização da quitosana do bicho-da-seda (bombyx mori) na remoção de corantes têxteis de efluentes industriais | UNIV FUNDACAO ESTADUAL MARINGA | 2007-11-21 | 2009-07-21 | BR |
| 12 | CN201254506Y | Continuous internal electrolytic apparatus for dyeing wastewater treatment | Qiang, Guang-chu | 2008-06-11 | 2009-06-10 | CN |
| 13 | CN101392463A | Soaping processing and dyeing waste water decoloring after instead of reactive dyes dyeing by using Fenton method | UNIV DONGHUA | 2008-11-07 | 2009-03-25 | CN |
| 14 | CN101381114A | Processing method of dyeing mercerizing waste water | JIANGSU LIANFA TEXTILE CO LTD | 2008-10-17 | 2009-03-11 | CN |
| 15 | CN101376747A | Method for recycling bipseudoindoxyl dye from indigo dyeing waste water | JIANGSU POLYTECHNIC COLLEGE | 2008-10-10 | 2009-03-04 | CN |
| 16 | CN101362079A | Preparation method of titanium dioxide sol for catalyzing the dye decolouration | UNIV JIANGNAN | 2008-09-26 | 2009-02-11 | CN |
| 17 | CN101343131A | Multi-stage combined degradation and recycle method for printing and dyeing wastewater | JIAXING COLLEGE | 2008-06-13 | 2009-01-14 | CN |
| 18 | CN100447100C | Biological electrochemical combined system for treating dye waste water and method thereof | ECOLOGICAL ENVIRONMENT RES CT | 2006-02-21 | 2008-12-31 | CN |

| | Patente | Título | Solicitante | Fecha Sol. | Fecha | País |
|----|------------------|--|--|------------|------------|---------|
| 19 | WO2008129595A1 | Method of decolorizing colored wastewater | SYNTROPY CO LTD | 2007-04-04 | 2008-10-30 | JP |
| 20 | DE102007017540A1 | Procedure for de-coloring wastewater containing dye, comprises bringing the wastewater having brown coal granules, which is loaded with microorganisms and/or fungus and is used as substrate for the growth of the microorganisms or fungus | UNIV DRESDEN TECH UNIV FREIBERG TECH BERGAKADEMIE VATTENFALL EURO MINING AG | 2007-04-04 | 2008-10-09 | DE |
| 21 | CN101249992A | Technology for high-activity treatment of textile dye waste | SHENGHONG GROUP CO LTD | 2007-11-28 | 2008-08-27 | CN |
| 22 | WO2008089529A1 | Process and apparatus for reuse of liquid effluents generated in the textile finishing, laundering, dyeing and stamping process | ENGELTEC EQUIP LTDA | 2007-09-21 | 2008-07-31 | BR |
| 23 | US20080110824A1 | Use of cunninghamella elegans lendner in methods for treating industrial wastewaters containing dyes | MARCOPOLO ENG SPA UNIV TORINO | 2007-11-08 | 2008-05-15 | IT US |
| 24 | CN100368318C | Biological anaerobic reactor of textile printing dyeing waste water | UNIV NANJING | 2005-12-15 | 2008-02-13 | CN |
| 25 | CN101041532A | Printing and dyeing waste water treatment method based on film technology | SANDA MEMBRANE SCI & TECHNOLOGY XIAMEN C SINOMEM TECHNOLOGY LTD SUNTAR XIAMEN ENVIRONMENTAL ENG CO LTD | 2007-02-15 | 2007-09-26 | CN |
| 26 | UA78546C2 | Method for purification of waste from dye-stuffs | DUMANSKYI INST OF COLLOID CHEM | 2004-09-15 | 2007-04-10 | UA |
| 27 | CN1301920C | Method for treating dyeing and finishingw aste water using diatomaceous earth and active carbon and its special equipment | FENGZHU TEXTILE SCI & TECH CO LTD | 2004-03-29 | 2007-02-28 | CN |

| | Patente | Título | Solicitante | Fecha Sol. | Fecha | País |
|----|------------------|--|---|------------|------------|---------|
| 28 | ES2238933B1 | Proceso de tratamiento y reutilización de efluentes textiles por técnicas electroquímicas. | UNIV CATALUNYA POLITECNICA | 2004-02-19 | 2006-12-01 | ES |
| 29 | CN1830823A | Treatment agent for textile dyeing waste water | Gu, Jinlong | 2006-03-29 | 2006-09-13 | CN |
| 30 | WO2006059348A1 | A novel process for decolorization of colored effluents | COUNCIL OF SCIENTIFIC & INDUSTRIAL RESEARCH | 2005-12-02 | 2006-06-08 | IN |
| 31 | DE102004040353A1 | Decolorizing process solutions and waste waters from textile and dye industries, by electrolysis in cell with diamond-coated anodes in presence of sulfate, forming peroxodisulfate causing further decolorization | EILENBURGER ELEKTROLYSE & UMWELTECHNIK | 2004-08-20 | 2006-02-23 | DE |
| 32 | KR541844B1 | The processing method of textile-waste water by the combined process | KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY | 2004-01-31 | 2006-01-10 | KR |
| 33 | JP2005254037A | Decolorizing and detoxifying treatment system and closed system for treating exhaust gas incidental to it | CANON INC | 2004-03-09 | 2005-09-22 | JP |
| 34 | BR200303983A | Tratamento de efluentes têxteis por insolubilização dos corantes através de processos eletroquímicos | UNIV ESTADUAL CAMPINAS | 2003-10-10 | 2005-06-14 | BR |
| 35 | KR2005014457A | Mixed strains of bacillus cereus kwlc1 and bacillus cereus kwlc2 for treating textile wastewater containing azo disperse dye and method for biological treatment of textile wastewater | KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY | 2003-07-31 | 2005-02-07 | KR |
| 36 | JP03588544B2 | Dyestuff remover e.g. For textile industry contains condensate of glycolylil and precursor | HAKUTO KK | 1998-02-02 | 2004-11-10 | JP |
| 37 | WO2004083516A1 | Oxidation system containing a macrocyclic metal complex, the production thereof and its use | BAYER AG | 2004-03-05 | 2004-09-30 | DE EP |
| 38 | CN1140461C | Electrochemical process for treating waste dye liquid | UNIV FUJIAN | 2000-11-09 | 2004-03-03 | CN |
| 39 | RU2222499C1 | Method of cleaning waste waters of dyes | AS SIBE BAIKAL NATURE UTILISATION INST | 2002-07-03 | 2004-01-27 | RU |

| | Patente | Título | Solicitante | Fecha Sol. | Fecha Pub. | País |
|----|-----------------|---|--|------------|------------|---------|
| 40 | RU2216522C2 | Method of sewage water purification from dyestuffs | UNIV DAGESTAN | 2001-10-03 | 2003-11-20 | RU |
| 41 | JP2003326263A | Treatment method for water by concentration electrolysis | EBARA JITSUGYO CO LTD | 2002-05-07 | 2003-11-18 | JP |
| 42 | US20030201159A1 | Method for treating colored liquid and apparatus for treating colored liquid | CANON INC | 2003-04-09 | 2003-10-30 | JP US |
| 43 | BR200201376A | Degradação de corantes através de processo eletrolítico | UNIV ESTADUAL CAMPINAS | 2002-02-28 | 2003-10-14 | BR |
| 44 | BR200200354A | Material poroso bidimensional para a descoloração de efluentes têxteis contendo corantes aniênicos e sua reciclagem | UNIV ESTADUAL CAMPINAS | 2002-01-30 | 2003-10-07 | BR |
| 45 | WO2003024875A3 | Method for the biological and chemical/oxidative treatment of waste water containing dye | Diering Bernd Diering Andreas Metzen Peter | 2002-08-27 | 2003-07-03 | DE |
| 46 | KR2003052790A | Method for treating dyeing wastewater by electrochemical oxidation-reduction reaction and reactor therefor | E-BIOTECH | 2001-12-21 | 2003-06-27 | KR |
| 47 | KR2002075513A | Dyeing wastewater treatment method using electrolysis | Jo, Yong Deok | 2001-03-24 | 2002-10-05 | KR |
| 48 | BR200004988A | Degradação de corantes reativos por meio de processos fotoeletroquímicos | UNIV ESTADUAL CAMPINAS | 2000-10-17 | 2002-06-04 | BR |
| 49 | BR200004986A | Processos fotoeletroquímicos para tratamento de chorume | UNIV ESTADUAL CAMPINAS | 2000-10-17 | 2002-06-04 | BR |
| 50 | WO2002042228A1 | Bioadsorption process for the removal of colour from textile effluent | QUESTOR TECHNOLOGIES LIMITED | 2001-11-23 | 2002-05-30 | GB |
| 51 | JP2001334261A | Filter for treating colored water and apparatus for treating colored water | SUZUKI SANGYO KK | 2000-05-29 | 2001-12-04 | JP |
| 52 | KR2001096471A | Bioelectrochemical treatment of dyeing wastewater | E-BIOTECH | 2000-09-04 | 2001-11-07 | KR |

| | Patente | Título | Solicitante | Fecha Sol. | Fecha Pub. | País Prioridad |
|----|----------------|---|--|------------|------------|-------------------|
| 53 | DE19951117A1 | High voltage direct current corona discharge in gas parallel to liquid surface breaks down organic impurities such as textile dye in waste water | Härtel, Georg Mayer, Roland | 1999-10-23 | 2001-04-26 | DE |
| 54 | JP2001058185A | Sewage cleaning apparatus | NIKOO ALUMINUM KOGYO KK BENISAN KK NISHIKI ENGINEERING KK NASU CORPORATION KK SANKYO SYSTEM KK | 1999-08-24 | 2001-03-06 | JP |
| 55 | GB2319769B | Process for the decoloration and detoxification of aqueous effluents | SOLVAY | 1997-11-28 | 2000-11-15 | BE GB |
| 56 | CA2191825C | Process for dye removal | HOECHST CELANESE CORP | 1996-12-02 | 2000-10-24 | US CA |
| 57 | DE19913280A1 | Re-use of waste water, especially from textile finishing, involves decolorization coupled with dyeing process and uses process heat for activation of e.g. Persulfate | SAECHSISCHES TEXTIL FORSCHUNGS INSTITUT EV | 1999-03-24 | 2000-09-28 | DE |
| 58 | JP2000245468A | New enzyme having decoloring activity and decolorization of dye using the same | MEIJI SEIKA KAISHA LTD | 1999-02-26 | 2000-09-12 | JP |
| 59 | US6093325A | Method of dye removal for the textile industry | BECHTEL BWXT IDAHO LLC | 1997-08-05 | 2000-07-25 | US |
| 60 | JP2000140830A | Fibrous structure for treating dye-containing waste water | NIPPON FELT CO LTD FUJI SPINNING CO LTD | 1998-11-13 | 2000-05-23 | JP |
| 61 | WO2000026142A1 | Influent water treatment for textile dye processes | BETZDEARBORN INC. | 1999-10-26 | 2000-05-11 | US |
| 62 | ES2127703B1 | Cepa bacteriana capaz de metabolizar colorantes textiles. | UNIV SALAMANCA | 1997-06-16 | 2000-04-01 | ES |
| 63 | CN1247166A | Biological treatment process and unit for wate water containing dye in textile and leather industry | Beidem, Dielin | 1998-10-22 | 2000-03-15 | CN |
| 64 | JP11179365A | Method and apparatus for treating colored solution | CANON INC | 1997-12-24 | 1999-07-06 | JP |
| 65 | KR201172B1 | Dye waste water disposal method using electrolysis and heating energy | BONG SHIN CO LTD | 1997-05-22 | 1999-06-15 | KR |

| | Patente | Título | Solicitante | Fecha Sol. | Fecha Pub. | País Prioridad |
|----|--------------|--|--|------------|------------|-------------------|
| 66 | EP618176B1 | Process for color reduction of dye wastewater | CROMPTON & KNOWLES CORP | 1994-03-31 | 1999-06-09 | US EP |
| 67 | DE19725096A1 | Removing reactive dyes from highly colored waste water by adding water soluble polyampholye, then membrane filtering | SAECHSISCHES TEXTIL FORSCHUNGS INSTITUT EV | 1997-06-13 | 1999-03-25 | DE |
| 68 | US5846431A | Method for removing dyestuff in dyeing waste and a dyeing stuff removing preparation | NBL KK | 1997-06-18 | 1998-12-08 | JP US |
| 69 | US5750035A | Process for dye removal | HOECHST CELANESE CORP | 1996-09-20 | 1998-05-12 | US |
| 70 | DE19610345C1 | Catalysts used with peracid(s) or hydrogen peroxide to remove dyes from textile effluent | KRUPP VDM GMBH | 1996-03-18 | 1997-11-20 | DE |
| 71 | CN1164513A | Sewage treatment method for paper-making and textile, printing and dyeing industry | Li, Changchun | 1996-05-06 | 1997-11-12 | CN |
| 72 | RU2085498C1 | Waste water treatment plant | ULYAN MILITARY TECH COLLEGE | 1990-12-13 | 1997-07-27 | SU |
| 73 | US5639379A | Process for removing color and odor from aqueous effluent contaminated with textile dye | ENVIRONMENTAL WASTEWATER SERVICES INC | 1996-07-08 | 1997-06-17 | US |
| 74 | MD726F1 | Process for purification of waste waters from the dyes | UNIV DE STAT DIN MOLDOVA | 1996-06-04 | 1997-05-31 | MD |
| 75 | EP580275B1 | Method and apparatus for reducing coloration in water | Ibbott, Jack Kenneth | 1993-01-11 | 1997-05-07 | US EP |
| 76 | RU2074123C1 | Method of electrochemically cleaning waste water from dye-finishing enterprises | UNIV KURSK TECH | 1993-03-26 | 1997-02-27 | RU |
| 77 | AT199301814A | Electrolytic cell used, e.g. For mfr. Of iron (II) complexes comprises electrolyte, partial electrodes of different potential, and antipolar counter electrode | VER FOERDERUNG FORSCHUNG & ENT | 1993-09-08 | 1997-02-15 | AT |

| | Patente | Título | Solicitante | Fecha Sol. | Fecha Pub. | País Prioridad |
|----|----------------|--|---|------------|------------|-------------------|
| 78 | RU2071952C1 | Method of purifying waste water from dyeing and finishing enterprises | UNIV KURSK TECH | 1993-03-26 | 1997-01-20 | RU |
| 79 | KR199613331B1 | Dyeing waste water treatment method | SANDO IRON WORKS CO | 1993-09-09 | 1996-10-04 | JP KR |
| 80 | RU2065404C1 | Method for purification of sewage of dye works | KEMER ORTON STOCK CO | 1992-01-28 | 1996-08-20 | SU |
| 81 | RU2046762C1 | Method for purification of tannery die-work sewage waters | MEMBRANNAYA TEKHN ENTERP | 1993-01-11 | 1995-10-27 | RU |
| 82 | JP7124569A | Decoloration treatment of printing/dyeing waste water | WASEN KOGYO KK | 1993-11-08 | 1995-05-16 | JP |
| 83 | KR199500468B1 | Waste water decolorization method | SANDO IRON WORKS CO | 1991-11-13 | 1995-01-20 | JP KR |
| 84 | RU2021977C1 | Method of sewage treatment from dyes | UNIV SIMF | 1991-03-26 | 1994-10-30 | SU |
| 85 | RO107923B1 | Process of treatment of residual waters, resulted from the polyesteric fibres dyeing | COMB FIBRE SINTETICE IASI SC TEROM SA | 1990-02-21 | 1994-01-31 | RO |
| 86 | ZA199303155A | A process for treating an aqueous medium | EXPLOCHEM WATER TREATMENT PTY LTD | 1993-05-05 | 1993-12-30 | ZA |
| 87 | JP5277466A | Dye removing method from dye wastewater and dye removing material | JAPAN VILENE CO LTD | 1992-03-31 | 1993-10-26 | JP |
| 88 | CN1073663A | Washing and dyeing wastewater treatment and renovation | JINGWEI KNITTING MILL | 1992-10-15 | 1993-06-30 | CN |
| 89 | SU1799363A3 | Method for treatment of wastewater from dyeing shops | MOSC EKOLOGIYA-2000 RES PRODN COOP | 1990-11-16 | 1993-02-28 | SU |
| 90 | DE4125665A1 | Removing coloured components from water - by extn. With water immiscible prim. Amine, esp. From textile, leather or paper dyeing, or from paper mfr. | BAYER AG | 1991-08-02 | 1993-02-04 | DE |
| 91 | SU1763378A1 | Method of sewage purification from dyes | AS UZB CHEM INST | 1989-04-25 | 1992-09-23 | SU |
| 92 | SU1742217A1 | Method for purification sewage against dyes | Klygin, Aleksandr | 1989-03-03 | 1992-06-23 | SU |
| 93 | WO1992000919A1 | Process for color removal and detoxification of waste water | PURE 1998 AG | 1990-07-05 | 1992-01-23 | EP |

| | Patente | Título | Solicitante | Fecha Sol. | Fecha Pub. | País Prioridad |
|-----|-------------|---|-------------------------------------|------------|------------|----------------|
| 94 | EP295696B1 | Method for removing organic dye stuffs and heavy metals from wastewater | ANDCO ENVIRONMENTAL PROCESSES INC. | 1988-06-16 | 1992-01-02 | US EP |
| 95 | SU1698191A1 | Method of cleaning sewage water from organic matter | STYAUA ROSHE PRODN ASSOC | 1989-04-18 | 1991-12-15 | SU |
| 96 | SU1662945A1 | Method of decolorizing sewage water | DOMESTIC SERVICES RES TECHN | 1989-03-22 | 1991-07-15 | SU |
| 97 | SU1662949A1 | Method for sewage purification against organic dyes | KIEV CIVIL ENG INST | 1988-05-31 | 1991-07-15 | SU |
| 98 | DE4001139A1 | Organic cpds. Isolation from aq. Medium using cyclic oligomer - of urea, thiourea or deriv. Di:aldehyde and formaldehyde, esp. For dyestuff sepn. | DEUTSCHES TEXTIL FORSCH ZENTRUM | 1990-01-17 | 1990-10-25 | DE |
| 99 | SU1548158A | Method of purifying waste water from dyes | UNIV BELORUSSIAN LENIN | 1986-02-18 | 1990-03-07 | SU |
| 100 | EP169430B1 | Process for the clarification of coloured waste water | Smolcic, Vladislav Mimica, Planko | 1985-07-08 | 1990-01-03 | YU EP |

Fuente: Elaboración propia a partir de bases de datos de patentes.

8. Conclusiones

A continuación se resumen las principales conclusiones extraídas del análisis de indicadores realizado para el conjunto de patentes recopiladas que representan el estado de la técnica en el campo del tratamiento y reutilización de efluentes de la industria textil con contenido en tintes.

8.1. Resumen de indicadores

- **Evolución de la tecnología:** se puede observar un **crecimiento** del número de patentes solicitadas hacia el final del periodo de estudio. En los últimos años los sistemas de tratamiento y reutilización de efluentes de la industria textil han suscitado interés.
- **Evolución esperada:** el acumulado de patentes publicadas permite inferir el aumento de la pendiente que refleja el crecimiento registrado en los últimos años, aunque en líneas generales el crecimiento ha sido bastante sostenido. Se puede extrapolar la aparición de **una media de 5 patentes por año** en un futuro próximo. Es decir, el número de patentes va a presentar un **crecimiento moderado**.
- **Extensión geográfica:** Existe un claro dominio de los países orientales, destacando entre ellos **China** con un 25% del total de solicitudes presentadas. En Europa encontramos a **Alemania** con 10 solicitudes como principal país generador, ocupando la cuarta posición. En América destacan **Estados Unidos** y **Brasil** con 7 desarrollos cada uno, lo que les otorga la quinta posición. Resulta reseñable la presencia de Rusia en la tercera posición siendo una de las economías emergentes. Específicamente **España** se sitúa en el mapa gracias a dos desarrollos, siendo uno de ellos el correspondiente a INTEXTER – UPC, y el otro el generado desde la Universidad de Salamanca referido a una cepa bacteriana capaz de metabolizar colorantes textiles.
- **Naturaleza de los solicitantes:** el 51% de las corresponden a **empresas privadas**, lo que indica una tecnología que está asentada en el ámbito industrial. Sin embargo, la presencia de Institutos de investigación y universidades indica que sigue estando en desarrollo y es esperable la aparición de nuevos desarrollos innovadores en el futuro cercano.
- **Principales solicitantes:** entre los principales solicitantes destaca **UNICAMP** - Universidad Estadual Campinas de Brasil y la empresa **CANON**. También se observa la presencia de otras entidades de investigación como el **KITECH** (Instituto Coreano de Tecnología Industrial), la **UNIVERSIDAD DE TURÍN**, el **STFI** (Instituto Textil de Sajonia) y la **UNIVERSIDAD DE KURSK**.
- **Liderazgo:** no hay un líder claro, es decir, un único solicitante que acumule un número destacado de patentes por encima del resto. La **competencia** es mayor por la existencia

de muchos solicitantes, pero ésta es de una **intensidad baja** puesto que la mayoría de ellos poseen una sola solicitud.

- **Novedad:** La patente de INTEXTER - UPC tiene como fecha de prioridad febrero de 2004, por lo que su vigencia es de algo menos de 14 años, lo que la convierte en una solicitud con un **buen grado de novedad**. Entre las patentes más recientes encontramos diferentes enfoques para la depuración y tratamiento de las aguas residuales con contenidos en tintes: tratamiento electroquímico con el uso de microondas para fortalecer la degradación electroquímica u otras alternativas biológicas, incluyendo una de ellas el uso de hongos.
- **Innovación:** las patentes más innovadoras son la **DE4001139A1** presentada en 1990, referida a la separación de los tintes en un efluente líquido mediante el uso de oligómeros cíclicos de urea o tiourea. La **JP2003326263A** de EBARA publicada en 2003, que presenta un proceso de concentración por electrolisis para el tratamiento de aguas. Y la **KR2001096471A** de la empresa E-BIOTECH publicada en 2001, la cual hace referencia a un sistema de tratamiento bioelectroquímico.
- **Aplicabilidad:** entre los distintos métodos podemos ver que el más numeroso es precisamente el **electroquímico**, otros métodos que utilizan tecnologías de adsorción o absorción, de floculación o el uso de microorganismos. La subclase dominante con un 84% de las patentes solicitadas, es la **C02F**.

8.2. Predicción de la evolución

Una vez conocidos los indicadores anteriormente resumidos, es factible hacer un bosquejo de un escenario futuro posible. Para ello tomaremos datos del entorno que nos ayuden a definir un poco más la imagen del escenario futuro a corto plazo, como por ejemplo el país de prioridad designado en las patentes solicitadas, la subclase IPC, o la tipología de los solicitantes. Finalmente, conjugando todos estos elementos se puede establecer una visión de cómo podría ser el escenario de aquí a unos años y se ilustra a continuación en la gráfica 14 con la siguiente imagen.

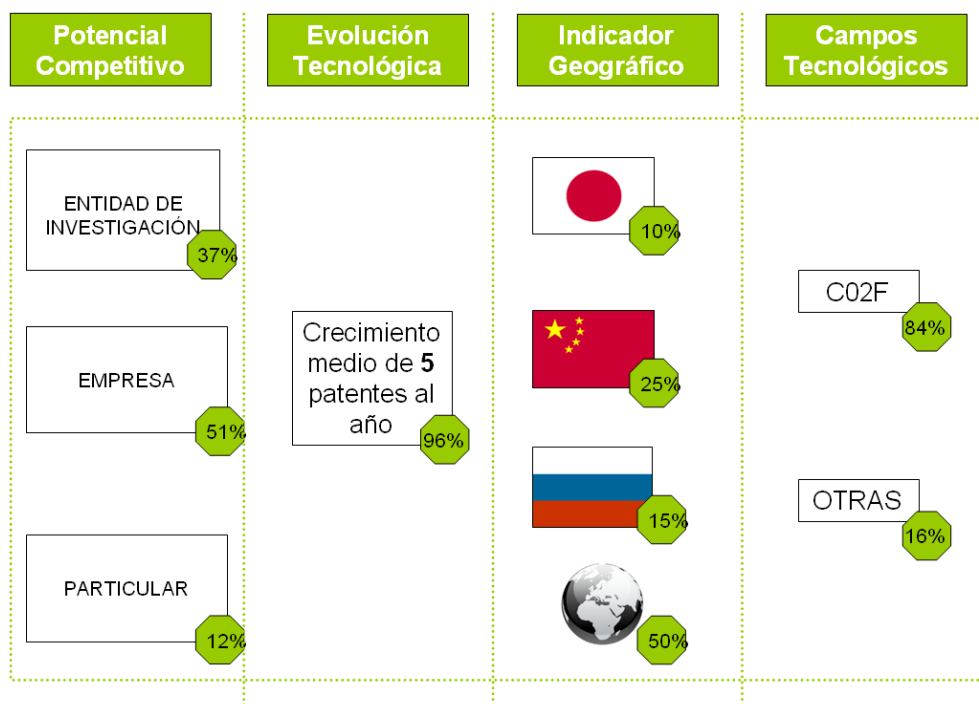


Gráfico 7: Extrapolación. Futuro posible.

Fuente: Elaboración propia a partir de bases de datos de patentes.

Podemos además establecer una trayectoria posible combinando las diferentes columnas de la imagen anterior. Por ejemplo, conociendo que en los próximos años aparecerán de media anualmente 5 nuevas solicitudes de patente en el campo tecnológico de estudio, podemos aventurar que al menos dos de ellas lo harán desde una empresa privada, posiblemente en Asia y con mucha probabilidad será dentro de la subclase IPC C02F relativo al “tratamiento del agua, agua residual o de alcantarilla”. Este es sólo un ejemplo ilustrativo de la extrapolación que hemos llevado a cabo y que pretende únicamente dar una idea aproximada de un escenario posible para el futuro a corto plazo.

Además la prospectiva de la tecnología de tratamiento y reutilización de efluentes textiles mediante técnica electroquímica indica los siguientes puntos fuertes de la tecnología:

- El coste de vertido de los residuos tiende claramente al alza en los países industrializados.
- La legislación se hace cada vez más restrictiva en la concesión de permisos para vertido de residuos especialmente cuando es posible recuperar materias primas o energía de los mismos.
- Tecnológicamente, la tendencia es a utilizar sistemas de depuración que permitan la reutilización del agua.

- La disponibilidad del agua en determinadas regiones, como la mediterránea, tiende a la baja debido a recurrentes sequías con el consiguiente problema socioeconómico.

8.3. Potencial de explotación

Durante la fase de investigación y desarrollo de llevada a cabo durante los últimos 15 años, se ha trabajado en colaboración con varias industrias del sector textil (ARETEX, Font Vergés, Tints Valls, TIVISA, Vincolor proporcionando las aguas residuales; TIPSA facilitando los tejidos; DYSTAR y Colorcenter suministrando los colorantes...). También se ha realizado el tratamiento de decoloración de estas aguas en el laboratorio obteniendo resultados satisfactorios; por tanto, con una planta piloto se podría trabajar directamente sobre la industria (evitando el transporte de las aguas al laboratorio y, en consecuencia, la posible modificación de sus propiedades), y los resultados obtenidos serían 100% fiables.

Se considera que la aplicación de esta tecnología en el ámbito textil es viable porque actualmente ya está siendo utilizada en aguas que contienen materia orgánica, como por ejemplo, en el tratamiento de aguas de piscinas. A partir de los estudios realizados en el laboratorio sobre aguas procedentes de las industrias textiles citadas anteriormente (que contienen mucha más materia orgánica que el aguas de piscinas) se concluye que su aplicación industrial es factible, ya que se han solucionado los problemas observados.

Inicialmente la tecnología descrita se pretende dirigir a las industrias textiles catalanas con las que ya se ha trabajado anteriormente y que producen efluentes con color: Tipsa, Aretex, Vincolor, Escolor, Tinfer, C.Valls, Hidrocolor, Colortex, Apreslan, Mafintex, Bosser, Grau, Unitex, Dogi, Estampados Litoral, y otras. El buen funcionamiento en éstas servirá de base para la posterior expansión a nivel español (Textil Santanderina, TAVEX) y europeo o de la zona Euromed (Berlaine, Sotap Carol, TAVEX).

La continua investigación en la aplicación en otros sectores industriales, también permite expandir el mercado a aquellas empresas receptoras de esta tecnología de tratamiento de agua, que pueden ser empresas que traten con colorantes: Automovilística (Toyota, General Motors Company y Volkswagen son las tres empresas automovilísticas mejor valoradas por tener cuidado con el medio ambiente), Cosmética e Impresoras. Las que generen compuestos no biodegradables: pesticidas, fertilizantes y farmacéutica (como Boehringer Ingelheim, empresa alemana que se encarga de la producción de principios activos farmacéuticos con sede en Malgrat de Mar y St. Cugat del Vallès, que ha obtenido el certificado ISO14001 debido a su compromiso con el medio ambiente).

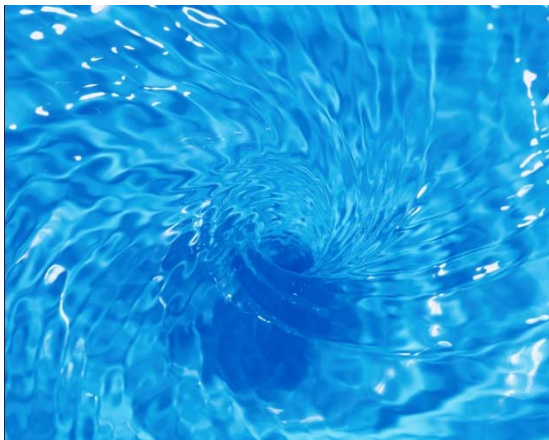
9. Disclaimer

Se desea indicar que la clasificación internacional de las patentes se realiza en base a criterios objetivos. No obstante, la interpretación de documentos siempre implica un cierto grado de subjetividad, y el hecho de que la clasificación la realicen distintos Examinadores, procedentes de diferentes sectores técnicos y países de origen (y, por tanto, diferentes idiomas), deja un cierto margen a la subjetividad e interpretación de algunos conceptos. Por ello, siempre se debe tener en cuenta que hay que aceptar cierto margen de error.

Durante las investigaciones sólo se pueden detectar aquellos expedientes (sea patentes o modelos de utilidad) que ya han sido publicados. En España (como en la mayoría de los países), las solicitudes de modelos de utilidad no se publican hasta un mínimo de 6 meses desde la fecha de solicitud, y las patentes hasta un mínimo de 18 meses desde la fecha de solicitud. Por ello, las solicitudes de modelo de utilidad presentadas en los últimos 6 meses y las de patente de los últimos 18 meses no son "detectables" durante las investigaciones. En algunos países, las solicitudes de patente no se publican hasta que no se conceden, por lo que en tales casos, el periodo durante el cual no son detectables es de 2-3 años o incluso más. En otros países, como Italia (y algunos países de América Latina), existe un retraso enorme en la Oficina de Patentes, y las solicitudes de patente pueden tardar varios años en publicarse. De cualquier forma, se debe señalar que es conveniente tener en cuenta que las solicitudes de patente no se publican, en la mayoría de los casos, hasta pasados 18 meses desde la fecha de solicitud o de la fecha de prioridad (si se reivindica).

Por otro lado, es conveniente indicar que muchas empresas no solicitan las patentes y/o modelos de utilidad a su nombre, sino que utilizan otras empresas o personas físicas para hacer las solicitudes.

Annex 3
Pla de comercialització



PLA DE COMERCIALIZACIÓ

Cel·la UVEC per la depuració d'aigües



**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH**

**Institut d'Investigació Tèxtil
i Cooperació Industrial de Terrassa**

CONCURS VALORTEC (2011)

1. Presentació general del projecte

- Descripció de la tecnologia.

El grup de recerca d'enginyeria ambiental que du a terme aquest projecte està constituït majoritàriament per investigadors de l'Institut d'Investigació Tèxtil i Cooperació Industrial de Terrassa (INTEXTER); els estudis s'han dut a terme al Laboratori de Control de la Contaminació de l'Intexter, fundat l'any 1972 va ser un dels pioners en el tractament d'aigües residuals a Espanya. Està reconegut com a Laboratori Auxiliar de l'Agència Catalana de l'Aigua (ACA) per a la realització d'anàlisis i informes relatius als controls i tractaments d'aigües residuals des de 1987 (anteriorment, per la Junta de Sanejament).

Com a grup de recerca consolidat, es coneix àmpliament la problemàtica dels efluent industrials tèxtils, procedents dels processos de tintura, aquests efluent tenen una elevada coloració i salinitat, i requereixen tractaments terciaris abans d'abocar-se a una depuradora biològica, ja que contenen colorants que són compostos poc biodegradables. La tecnologia que proposa el nostre grup de recerca consisteix en una cel·la electroquímica juntament amb una font de radiació ultraviolada, per tal de poder tractar aquest tipus d'efluent. Amb aquest nou sistema es soluciona el problema de la coloració de les aigües, i a més, també es permet reutilitzar el 70% de l'aigua en un nou procés de tintura, el que també implica un aprofitament del 60% de l'electròlit. Per tant, la reducció de la salinitat també es un avantatge.

Si es compara la tecnologia proposada amb altres mètodes existents, es pot concloure que aquesta és més neta, ja que no requereix l'addició de cap reactiu químic, i tampoc produeix residus.

- Estat de protecció de la tecnologia. Titularitat i acords entre propietaris.

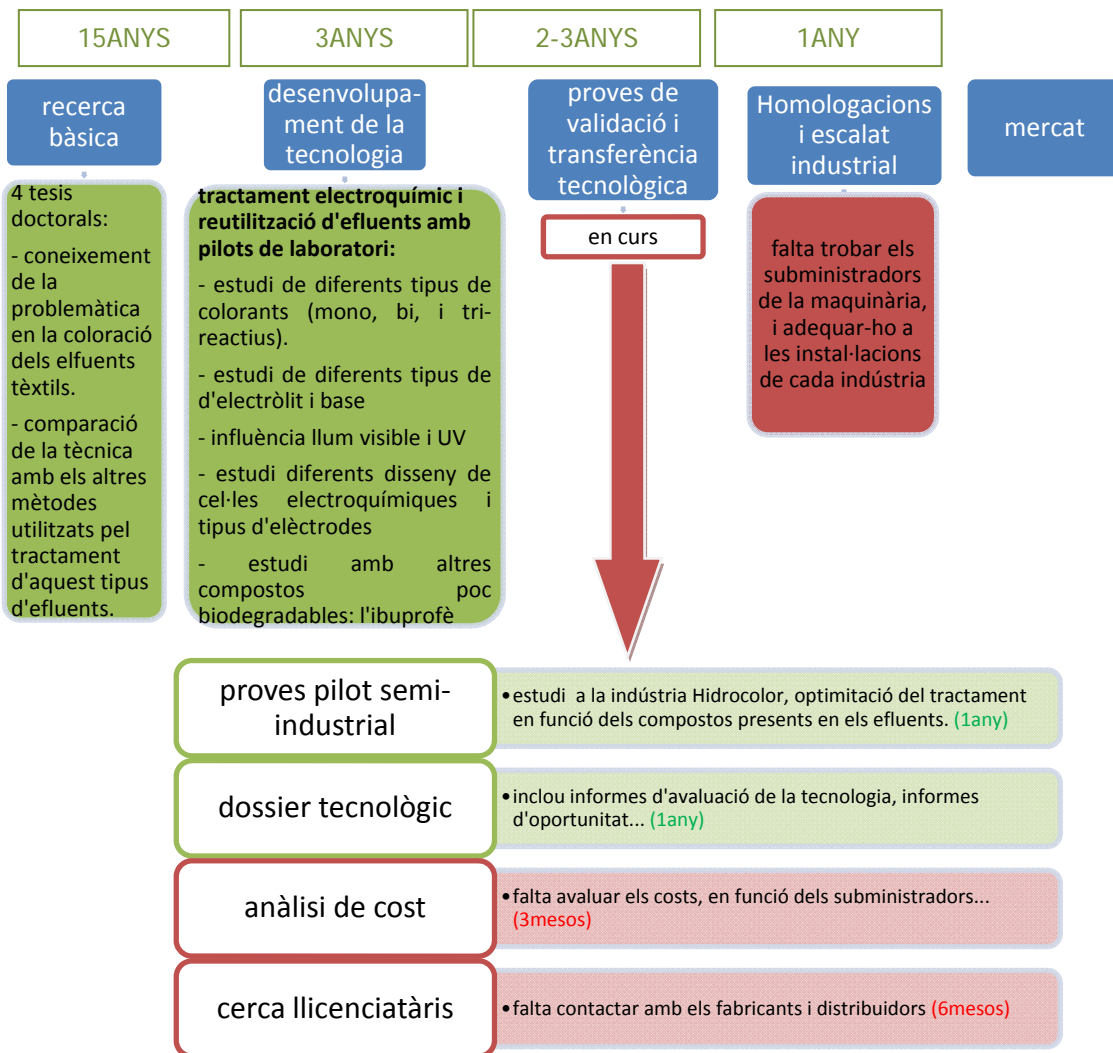
El nostre grup de recerca va sol·licitar la patent N°2238933 l'any 2004, que té per títol "Método de tratamiento y reutilización de efluentes de tintura con colorantes reactivos por técnicas electroquímicas". Actualment s'està redactant una patent de millora d'aquesta, i es preveu que s'envii la sol·licitud en un període de 2mesos .

La propietat de la patent és de la UPC, i tots els drets d'explotació són exclusius de la Universitat, ja que aquesta s'ha pogut redactar gràcies a la recerca duta a terme a partir de la subvenció de varis projectes del Ministeri.

- Anàlisi DAFO

| | Positius per arribar a l'objectiu | Negatius per arribar a l'objectiu |
|-----------------------|--|--|
| | Fortaleses | Debilitats |
| Anàlisi Intern | <ul style="list-style-type: none"> • Know how, grup de recerca validat per ACA • Degrada compostos poc biodegradables • Tecnologia neta, es treballa a condicions ambientals, no es requereix l'addició d'altres agents químics i no produeix residus que requereixin un altre tractament. • Permet reutilitzar l'aigua en altres processos (70%), i també electròlit (60%). | <ul style="list-style-type: none"> • Crisi econòmica, dificultats per finançar el projecte per part de la indústria |
| | Oportunitats | Amenaces |
| Anàlisi Extern | <ul style="list-style-type: none"> • La combinació d'electroquímica amb radiació UV és una novetat que presenta avantatges respecte les tecnologies actuals. • Pot substituir a les tècniques de floculació, coagulació, carbó actiu i resines, ja que totes aquestes generen residus. • Complementaria o substituïda de les tècniques de membrana. | <ul style="list-style-type: none"> • Díficil protecció legal de la tecnologia. • Descentralització del sector tèxtil: aquesta indústria s'està situant cap a altres països on les normatives ambientals són menys restrictives i la mà d'obra més econòmica. |

Situació actual del projecte. Passos realitzats.



2. Descripció del grup de recerca

El grup de recerca en Enginyeria Ambiental que du a terme aquest projecte està constituït majorment per investigadors assignats o adscrits a l'Institut d'Investigació Tèxtil i Cooperació Industrial de Terrassa (INTEXTER), el qual pertany a la Universitat Politècnica de Catalunya. Des de 2005, l'Institut està acreditat per ENAC (norma UNE 17025) per a la realització d'assaigs de productes tèxtils i d'assaigs d'aigües (num. 443/LE737 i 443/LE1016, respectivament). A l'any 2010 va obtenir també la certificació ISO 9001. A més, és una entitat col·laboradora amb la Generalitat de Catalunya per la concessió de l'etiqueta ecològica Ecolabel (resolució 20/XII/96) a productes tèxtils i a detergents per al rentat domèstic.

Els estudis que han donat lloc a aquest projecte s'han portat a terme al Laboratori de Control de la Contaminació de l'Intexter, fundat a l'any 1972 sota la direcció del Prof. Crespi va ser un dels pioners en el tractament d'aigües residuals a Espanya. Està reconegut com a Laboratori Auxiliar de l'Agència Catalana de l'Aigua (ACA) per a la realització d'anàlisis i informes relatius als controls i tractaments d'aigües residuals des de 1987 (anteriorment, per la Junta de Sanejament).

El laboratori de Control de la Contaminació Ambiental de l'Intexter té un gran contacte amb la indústria des de els seus inicis i ha realitzat molt nombrosos estudis d'aigües residuals, principalment tèxtils i d'indústries del sector químic i farmacèutic, tals com KAO Corporation, Henkel, Ajuntament de Terrassa, Agència Catalana de l'Aigua, Tipsa, Tavex, Sara Lee, Clariant, Unión Química Farmacéutica, Tintes y Acabados S.A., Taicolor, Recasens, Golden Quimica do Brasil, etc., principalment dirigits pel Prof. Crespi.

Tant mateix, té un ampli historial en projectes d'investigació, principalment en el tractament d'aigües residuals, en tècniques de depuració, tècniques analítiques de control i tecnologies avançades.

S'han realitzat diversos projectes europeus (PROFIT), d'aplicació industrial (CDTI) i d'intercanvi d'informació (Transpirineus),) Gràcies a la coordinació amb un altre grup d'investigació de la Universitat Politècnica de Valencia, s'han realitzat 4 projectes finançats pel "Ministerio de Ciencia y Tecnología" (REN2001-2304-C02; CTM2004-05774-C02; CTM2007-66570-C02; CTM2010-66570-C02) basats en el tractament electroquímic de colorants reactius i la recuperació dels banys de tintura decolorats, cobrint les etapes prèvies d'investigació bàsica i aplicada del procés I+D+i en el tema que es proposa. L'etapa d'Innovació, que el nostre grup de recerca està desenvolupant actualment, ha estat finançada mitjançant un projecte VALTEC (ACC10, CIDEM) i un projecte INNOCAH (INC-0365, FEICYT).

Com a conseqüència dels estudis realitzats durant aquest anys en el tractament d'aigües residuals, han estat sol·licitades i acceptades 2 patents, la primera de les quals està en fase de revisió i serà millorada i ampliada en una nova patent en el transcurs del primer semestre de 2011.

- 1) N°2238933: Método de tratamiento y reutilización de efluentes de tintura con colorantes reactivos por técnicas electroquímicas; M. Crespi, M.C. Gutiérrez, V. López-Grimau, J. Valldeperas (UPC) 2006.

2) N°P201000011: Procedimiento para obtención de nanocápsulas que contienen hipoclorito y cápsulas obtenidas por dicho procedimiento. M.Riera-Torres, K.Tauer, M.C.Gutiérrez-Bouzán (UPC) 2009.

Prèviament, el grup havia sol·licitat una altra patent sobre carbó activat, mètode que també es fa servir per l'eliminació del color de les aigües residuals.

3) N°P491446: Perfeccionamientos en la obtención de carbón activado. M.Crespi, M.M.Vilaseca (UPC), 1981.

A més, el grup té altres dues patents sobre temes relacionats amb colorants:

4) N°PCT/ES2008/0701632: Tinta curable y aplicación en procedimientos de estampación. T. Visa, A. Manic, M. D. de Castellar, 2008.

5) N°:200702282. Tinta inkjet y tinta para serigrafía semiacuosa curable por radiación UV para algodón, COT-PES, poliéster y papel fotográf. T.Visa, A.Manic, M.D.de Castellar, 2007.

A més, és important destacar que Mireia Sala, actualment realitzant la tesi doctoral en el marc del projecte, va realitzar un curs "Exploring value market of sustainability research" a la TU/ d'Eindhoven (juny 2009) i va obtenir el premi al millor treball amb el projecte presentat.

L'estat de recerca actual s'ha assolit gràcies a l'aportació de 7 investigadors següents, dels qual, els 3 primers (M.Carmen Gutiérrez, M.Sala i M.Crespi) son els més directament implicats en el desenvolupament de l'actual projecte:

- M. Carmen Gutiérrez, doctora en Química, directora d'investigació i responsable del projecte. Es va incorporar al laboratori de control de contaminació ambiental d'INTEXTER al 1981. Actualment, és sotsdirectora d'investigació d'aquest centre. Inicialment va treballar en anàlisis instrumental i més tard va desenvolupar la seva tesi doctoral sobre decoloració d'aigües residuals utilitzant mètodes electroquímics.
- Mireia Sala, llicenciada en Química al 2008 a la Universitat Autònoma de Barcelona, està realitzant la tesi doctoral en aquest grup de recerca sobre l'aplicació de tècniques electroquímiques per a l'eliminació de color de les aigües residuals tèxtils.
- Martí Crespi, Doctor Enginyer Industrial, responsable del laboratori de Control de la Contaminació Ambiental i Sotsdirector de Promoció de l'INTEXTER. Catedràtic del departament d'Enginyeria Tèxtil i Paperera de la UPC. Responsable del grup recerca "Enginyeria del medi ambient" (ENMA), reconegut com a consolidat per la Generalitat de Catalunya, al qual pertanyen tots els membres de l'equip sol·licitant.
- Victor López, professor lector del Departament de Projectes d'Enginyeria de la Universitat Politècnica de Catalunya. Segona tesi doctoral en tractaments electroquímics.
- Mercè Vilaseca, llicenciada en biologia, especialitzada en l'àrea de microbiologia, toxicitat i biodegradació dels tractaments de depuració d'aigües residuals.
- Teresa Visa, catedràtica de la ETEIB (adscribita a la UPC), especialitzada en Química Tèxtil i Tintorera.

- Miquel Antoni Riera, professor ajudant del Departament d'Enginyeria Tèxtil i Paperera de la UPC, tercera tesi doctoral en diferents tractaments d'eliminació de color.

3. Descripció tècnica de la tecnologia

- Descripció de la tecnologia. Trets diferencials respecte a l'estat de l'art actual.

La indústria tèxtil genera grans quantitats d'aigua en els processos de tintura i acabat, donant lloc generalment a efluent colorejats. La problemàtica sorgeix en el tractament d'aquestes aigües residuals quan s'utilitzen colorants reactius, els quals no són eliminats en processos de depuració biològica convencionals; actualment la depuració d'aquests efluent requereix l'aplicació d'un tractament específic (anomenat *tractament terciari*) previ a l'etapa biològica. Els mètodes més utilitzats són resines, carbó actiu i coagulació-floculació. Els tres mètodes mencionats es basen en separar el colorant de la resta de l'aigua generant un residu on el colorant queda concentrat. Conseqüentment es requereix un altre tractament sobre aquests residus per tal de produir la degradació del colorant i altres compostos no biodegradables.

La tecnologia proposada consisteix en una cel·la electroquímica amb radiació simultània/posterior de llum ultraviolada. La figura 1 és una representació gràfica del pilot utilitzat al laboratori.

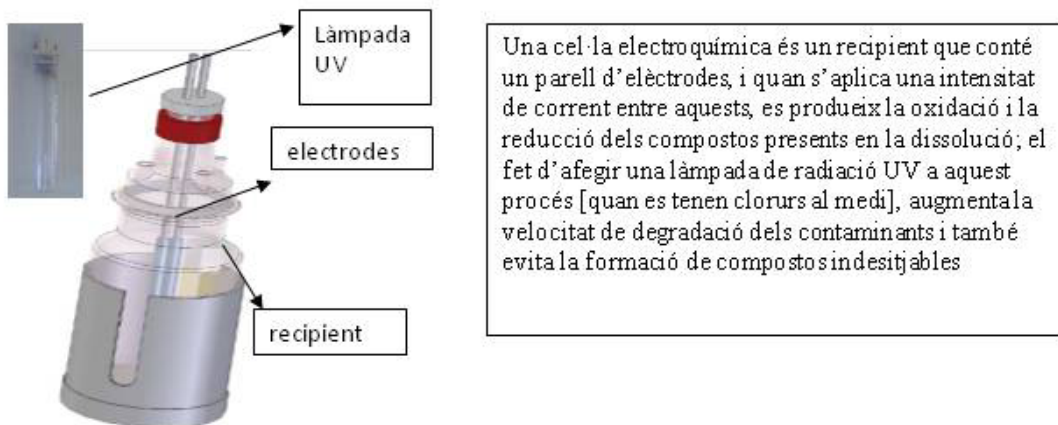


Figura 1. Cel·la electroquímica.

L'aplicació de l'electroquímica juntament amb una font de llum UV solucionaria el problema de la generació de residus i el tractament posterior d'aquests, ja que permet degradar el colorant en el mateix bany, evitant la formació d'altres residus. Per tant, la nostra tecnologia és superior a les altres anomenades perquè la degradació dels colorants és directa, sense addició de reactius i a més no genera residus.

D'altra banda, les membranes són una altra tècnica utilitzada en el tractament d'aigües, i de la mateixa manera que les anteriors, també es basa en la separació dels contaminants de l'aigua, en aquest cas, produint un efluent molt més concentrat de productes indesitjables, el qual també requereix un tractament posterior per la seva degradació. La tècnica proposada també és una bona alternativa pel tractament d'aquests concentrats, amb la qual cosa, el tractament electroquímic no tant sols pot ser un substitut als mètodes convencionals sinó que també podria ser utilitzat com a complement de la tecnologia de membranes.

Es proposa l'ús d'aquest equip en el tractament d'aigües residuals de tintura tèxtil (amb colorants reactius), de manera que se n'elimina el color, amb la finalitat de poder reutilitzar aquesta aigua en un altre procés de tintura o bé com a tractament previ a la depuració biològica (ja que aquest tipus de colorants són molt poc biodegradables i el tractament biològic resulta insuficient a l'hora de degradar el color residual).

La tècnica electroquímica (sense la làmpada de llum UV) ja és utilitzada en la desinfecció d'aigües de piscines, les quals contenen molt poca matèria orgànica; però no està explotada, ni adaptada, a nivell de tractament d'aigües residuals industrials. Es considera convenient utilitzar aquesta tecnologia quan es compleixi una d'aquestes condicions:

- Quan la depuració biològica (que és una tecnologia més barata) no és factible: presència de compostos poc biodegradables tals com els colorants, o
- Quan no es disposa de l'espai necessari per instal·lar una bassa biològica, o
- Quan el volum de les aigües residuals a tractar és petit.

Un exemple d'indústries que requereixen aquestes necessitats serien les del sector tèxtil, farmacèutic, automació... ja que majoritàriament són generadores de compostos poc biodegradables, durant els processos de fabricació dels seus productes.

Així doncs, la novetat que es proposa és aplicar aquesta tecnologia en aigües residuals industrials per eliminar el seu contingut de la matèria orgànica no biodegradable (colorants reactius, alguns medicaments com l'ibuprofè...), ja que els compostos biodegradables ja es poden eliminar per altres vies més econòmiques. En el tractament de compostos no biodegradables, la tecnologia proposada ja ha demostrat ser eficient a escala de laboratori. Tanmateix l'addició de la làmpada UV (per tal d'optimitzar el rendiment i la qualitat de l'aigua tractada, veure resultats a la taula 1, on la concentració de cloroform generat disminueix significativament si s'irradia llum ultraviolada) permet a aquest mètode

aconseguir un millor rendiment i un major nombre d'aplicacions en indústries contaminants.

Taula 1. Resultats de la concentració de cloroform generat, en funció del tractament electroquímic realitzat.

| concentració cloroform generat (ppm) | | | |
|--------------------------------------|------|--------------------------------------|------|
| colorant reactiu <i>azo</i> | | colorant reactiu <i>ftalocianina</i> | |
| EC | 0,71 | EC | 1,1 |
| UVEC | 0,13 | UVEC | 0,36 |
| 10min EC + UV | 0,06 | 30min EC + UVEC | 0,12 |

D'altra banda, les pressions ambientals actuals en el consum d'aigua i energia, inciten a plantejar tractaments on es reciclin o reutilitzin part dels components presents en els efluents.

En aquest sentit, el nostre equip investigador ha demostrat poder reutilitzar aquests efluents decolorats en altres processos de tintura amb colorants reactius, i el color resultant de les tintures no mostra diferències significatives respecte una referència, tal i com es pot observar en la figura 2, on el valor $DE_{(CMC\ 2:1)}$ és inferior a 1 en tots els casos estudiats [aquest paràmetre és el que avalua les diferències de color entre mostres, i el valor de 1 és límit acceptable per la indústria, ja que a partir d'aquí l'ull humà es capaç d'apreciar les diferències].

A més, tenint en compte que aquest tipus de colorants necessiten una gran concentració d'electròlit per portar a terme la tintura, es generen grans volums d'aigua molt colorejats i amb una salinitat elevada.

Aquesta sal també es pot reutilitzar en el nou procés de tintura. Així doncs, la reutilització dels efluents és un gran avantatge des del punt de vista econòmic (ja que suposa un gran estalvi d'aigua i electròlit) i des del punt de vista ambiental, degut a la reducció de l'abocament de sals als rius i aqüífers i a l'estalvi en el consum d'aigua.

Amb tot això, es contribuiria a fer més fàcil i econòmica l'eliminació de colorants reactius de les aigües residuals tèxtils. A més, també es podria extrapolar a altres tipus de colorants utilitzats en altres sectors industrials. El fet d'eliminar també matèria orgànica i compostos

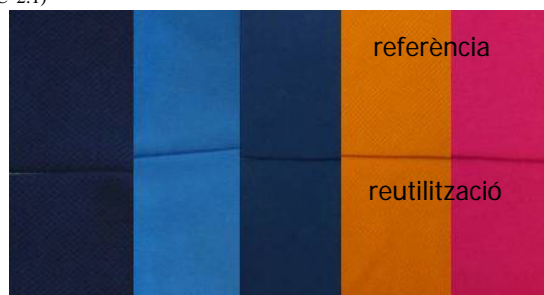


Figura 2. Comparació entre tintures realitzades amb aigua neta (referència) i amb efluent tractat i reutilitzat (reutilització).

poc biodegradables fa més interessant la tecnologia ja que es pot arribar a aplicar en camps com seria la indústria farmacèutica, química, agrícola, etc.

S'ha realitzat una cerca bibliogràfica sobre la reutilització d'efluents de tintura tèxtil, i del resultat de 15 estudis realitzats a planta pilot, es pot concloure que els colorants reactius i els dispersos són els més estudiats, veure figura 3.

Del resultat de la cerca, també es va obtenir 3 resultats de reutilització a escala industrial, però cap d'ells era amb colorants reactius i fibres de cotó.

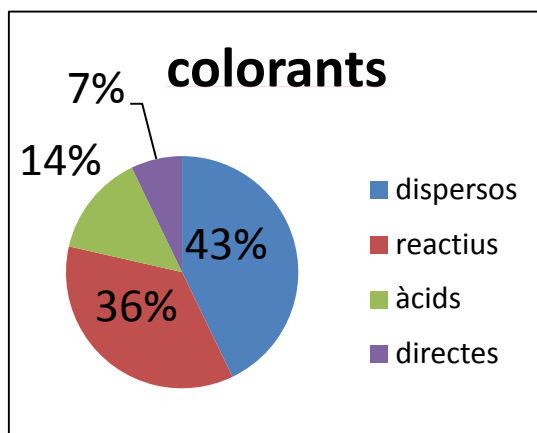
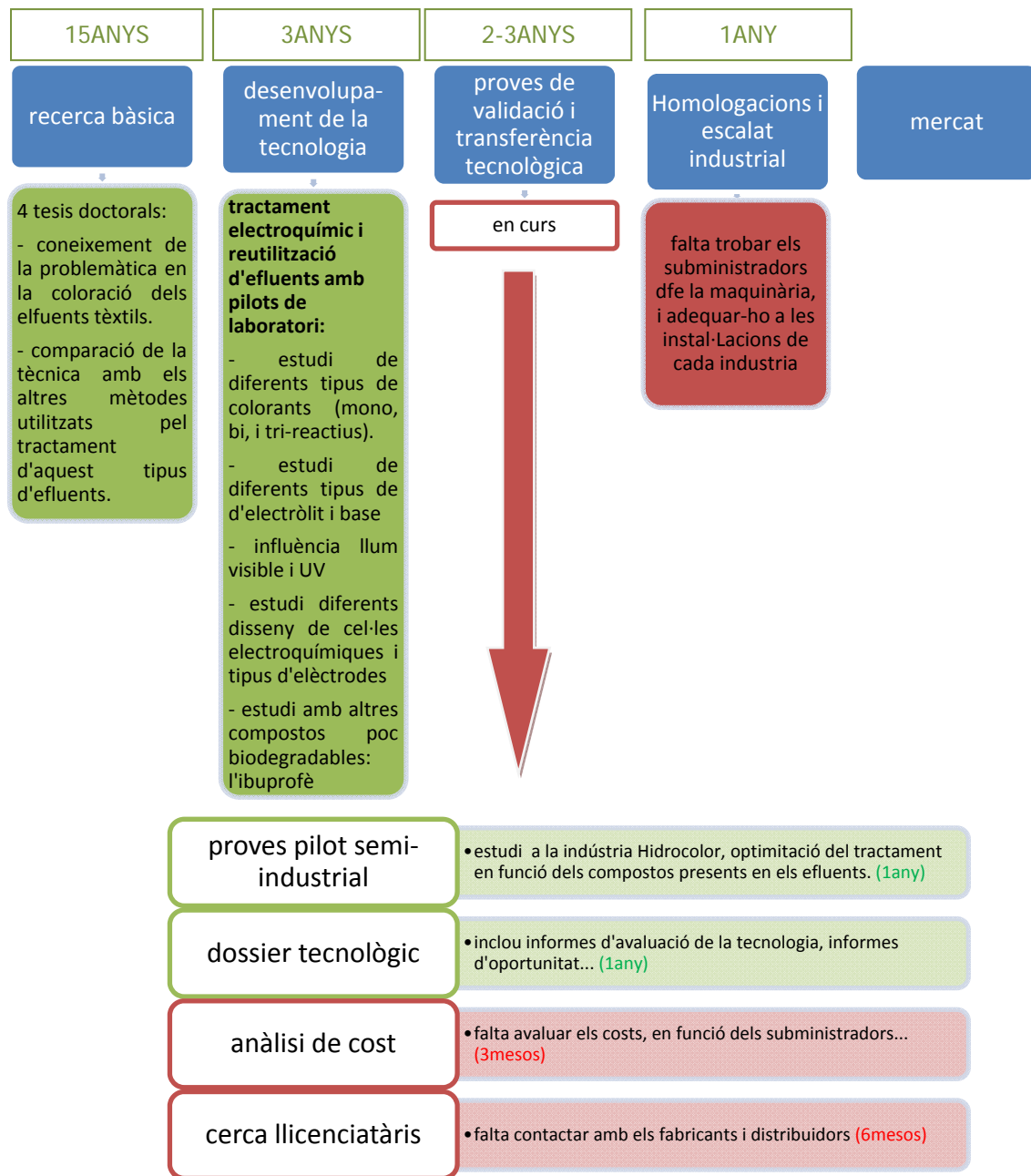


Figura 3. Distribució dels colorants més estudiats en la reutilització d'efluents.

El nostre equip investigador està realitzant proves de reutilització d'efluents després del tractament fotoelectroquímic a una indústria tèxtil tenyeix cotó i viscosa amb colorants reactius, per tant, si els resultats obtinguts són favorables, es podria aplicar la tecnologia en altres tintorereries i repetir la situació d'innovació de la tecnologia.

• Etapes i temps de desenvolupament de la tecnologia fins a un producte comercial



Per tant, en un termini aproximat de 2 anys, la tecnologia proposada estaria llesta per ser transferida, i en un període d'1 any podria sortir al mercat. A més, també es proposa:

- Realitzar l'assessorament (estudi + adaptació disseny) per la implantació de la cel·la a la indústria corresponent.
- Realitzar el seguiment i control de les aigües tractades.

- Necessitats d'altres tecnologies.

Per poder desenvolupar la nostra tecnologia, es requereixen una sèrie de components materials ja existents, els més simples són el dipòsit, les bombes de pressió, suports, elèctrodes, fonts d'alimentació... però també es necessiten petits dispositius com per exemple la làmpada de radiació UV, i els sensors de control (elèctrode pH, conductivitat i clorurs), i en algun casos també s'hauria d'incloure un sistema de "stripping". El conjunt de tots aquest aparells juntament amb la seva aplicació (per degradar compostos poc biodegradables) és la innovació que proposem. En un principi, creiem que no serà necessari arribar a un acord de llicència amb cap altre empresa, doncs simplement serien compres directes.

- Riscos associats al desenvolupament de la tecnologia, especialment important l'aspecte regulatori.

El principal risc de la tecnologia presentada és l'actualització de la patent sol·licitada al 2004. En aquesta millora de la patent s'hauria d'incloure la *descripció d'un aparell* (que és el conjunt d'altres estris ja patentats, com són el tanc, bombes d'aigua, elèctrodes, làmpades d'UV...) i el *procediment d'utilització* de la maquinaria en sí (tenint en compte els diferents tipus d'efluents en que ens podem trobar: tipus d'electròlit i base). Segons les proves realitzades al laboratori i actualment a l'empresa HIDROCOLOR, existeixen diferents procediments per tractar un mateix efluent. El principal risc és que ens trobem davant d'una tecnologia de difícil protecció, ja que els instruments utilitzats ja estan al mercat, i per tant, un petit canvi en el disseny global, o en el material utilitzat, ja podrien constituir una nova patent.

Per tot això, existeix la possibilitat de fer una llicència de Know How enlloc de sol·licitar una patent, quedant així protegit el coneixement.

Un segon risc seria que algun dels mètodes proposats pel tractament dels efluent no fos escalable. El problema sorgeixi quan es necessita instal·lar un sistema de "stripping" a continuació de l'electroquímic per tal d'eliminar el CO₂ generat. Aquest aparell és més voluminós i pel que hem consultat a dia d'avui amb l'empresa que estem fent les proves industrials, això és un impediment. Faltaria comprovar si les altres empreses del sector

comparteixen la mateixa opinió. En el cas de que totes creguessin que addicionar el sistema de “stripping” és contraproductiu, s’exclouria aquest mètode de tractament de la patent, ja que no seria escalable. A dia ja s’ha trobat un altre sistema per l’eliminació de CO₂ durant el tractament electroquímic, que substituiria el sistema de *stripping* .

El sector tèxtil espanyol ha experimentat un gran auge a nivell mundial, malgrat que la premsa està donant contínuament notícies negatives sobre el sector. Així, mentre el sector de la producció tèxtil ha experimentat una crisi considerable, hi ha grans firmes com Inditex (Zara), Inditex (el Corte Inglés), Mango, Adolfo Domínguez de reconegut prestigi internacional que estan clarament en expansió. El gran èxit d’aquestes empreses es degut a la deslocalització de la seva producció. La part que necessita més mà d’obra (teixiduria, tintura, confecció) s’ha traslladat a països del tercer món i emergents, mentre que a Espanya es manté la part de disseny i logística.

4. El mercat

4.1. Descripció del principal mercat objectiu de la tecnologia

La majoria d'estudis realitzats a escala de laboratori estan enfocats al tractament d'efluents tèxtils, concretament aquells que procedeixen de les tintures amb colorants reactius, ja que el grup de recerca està especialitzat en el tractament d'aigües residuals. De totes maneres, com ja s'ha indicat en l'apartat de descripció de la tecnologia, aquest mètode es podria aplicar per la degradació d'altres compostos poc biodegradables. Per tot això, s'han realitzat alguns estudis amb altres tipus de contaminants, tals com l'ibuprofè, i també un tensioactiu (emprat en el processos de rentat tèxtil); en ambdós casos la degradació dels compostos va ser satisfactòria. Per tant, el sector principal on va dirigida la nostra tecnologia és la indústria tèxtil, encara que també es podria extrapolar a altres sectors com les indústries farmacèutica i química. Caldria estudiar també altres mercats, com podrien ser la indústria de l'automòbil o la cosmètica, però es considera més apropiat centrar-se inicialment en la tèxtil, ja que és la coneguda pels investigadors del grup, i posteriorment, plantejar-se l'ampliació a altres sectors en funció de l'evolució observada.

En general la nostra tecnologia aniria dirigida als sectors industrials que generin compostos poc biodegradables (com és el cas de la indústria tèxtil, la farmacèutica, l'automoció...) i també aquells que siguin receptors de tecnologies que impliquen un aprofitament de l'aigua (tecnologies verdes).

Segons dades obtingudes a partir de l'Institut Català de l'Energia (ICAEN) i dades aportades per INTEXTER, el consum d'aigua mitjà es situa al voltant dels 125L/Kg de producte acabat, a part de l'aigua, tenyir 1Kg de cotó amb colorants reactius implica un consum de 0.6kg de NaCl i 40g de colorant. El 73% de l'aigua emprada pel sector d'ennobliment del tèxtil s'utilitza en les operacions de procés: preparació, tintura i acabats, aquesta última opció en menor mesura. La figura 4 mostra la distribució del consum d'aigua en funció dels sectors industrials a Espanya.

Encara que la indústria tèxtil és suficient madura i fins i tot està en fase de recessió en alguns països d'Europa, hi continua havent un mercat creixent per aquesta tecnologia. El creixement potencial d'aquesta tecnologia seria previsible als països emergents on la indústria tèxtil hagi assolit una elevada implantació, i a més, hi hagi pressions

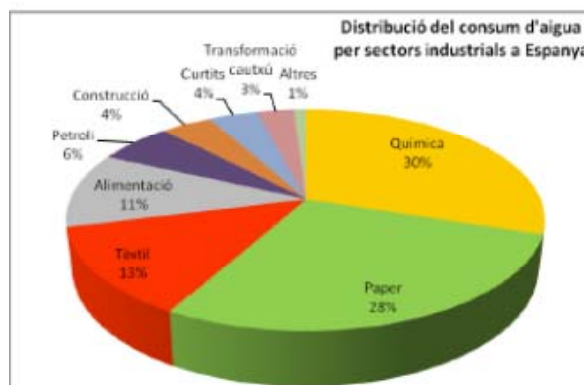


Figura 4. Distribució del consum d'aigua per sectors industrials a Espanya.

socials en l'ús d'aigua i en les polítiques ambientals. A la figura 5.a es mostra un esquema mundial elaborat a partir de bases de dades de patents, on s'indiquen les regions amb més sol·licitud de patents enfocades al tractament i a la reutilització d'efluents procedents de la indústria tèxtil (incloent altres mètodes de degradació diferents a la electroquímica). A la figura 5.b, s'observa la distribució amb percentatges de les sol·licituds de patents recopilades en funció de l'àrea, ressaltant la regió asiàtica (Xina, Japó i Corea del Sud) amb un 46%.

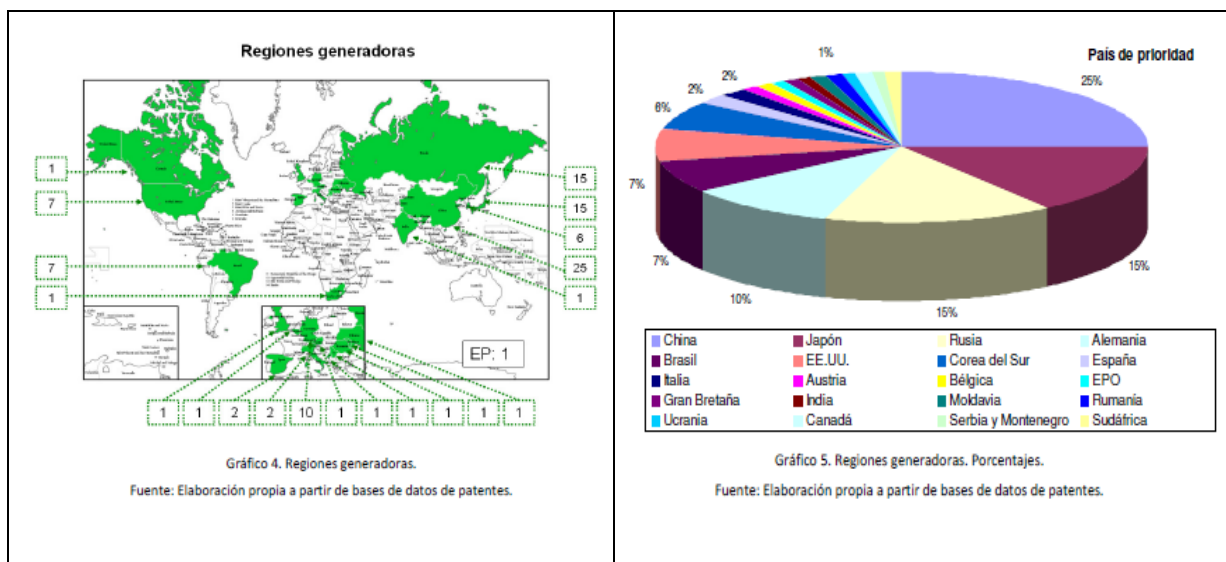


Figura 5. a) Regiones generadoras. b) Distribución en porcentajes de las sol·licituds de patents.

Amb aquestes dades, Xina demostra que no només produeix productes tèxtils a baix cost, sinó que també es preocupa pels efluents generats, i per això investiguen i publiquen patents de tecnologies menys dràstiques amb el medi ambient. Això pot ser degut a que estan canviant les normatives i regulacions ambientals del país, concretament aquelles relacionades amb l'abocament dels efluents a rius.

La legislació referent als límits de color dels efluents és molt variada d'un país a un altre. Així, mentre a Anglaterra la coloració es calcula mitjançant una fórmula basada en un conjunt de mesures d'absorbència. A Espanya, el Reglament del Domini Públic Hidràulic (Real Decreto 849/1986) permet l'abocament d'efluents amb color, sempre hi quan al diluir-los 20 vegades no s'apreciï visualment el color. A part d'això, les governs autonòmics poden restringir aquest límit. Els abocaments d'aigua residuals requereixen l'autorització administrativa, la qual s'ha de sol·licitar a l'organisme competent. En el cas de les conques de Catalunya, correspon a l'Agència Catalana de l'Aigua (ACA), la qual estableix que els abocaments a les conques amb un cabal baix, tals com la conca del Tordera, demanen fins i tot que el color no sigui apreciable a dilució 1/10.

A part de la coloració, un altre problema greu a les conques amb poc cabal d'aigua és la salinitat. Aquest paràmetre es controla principalment a través de la “conductivitat” que és proporcional a les sals solubles. És un paràmetre de primordial importància i els límits són més restrictius quan l'aigua ha de tenir posteriorment un ús agrícola o per consum humà (bany). A títol d'exemple, el límit de conductivitat establert per a l'empresa Hidrocolor a Llinars del Vallès és de 7000µS/cm ja que es troba pròxima a un camp de golf. Està prohibit reduir la salinitat dels efluent per dilució amb aigua neta i l'eliminació de les sals per osmosi inversa és un procés car. Per tant, una aportació addicional de la nostra tecnologia, a més de l'eliminació del color, és la possibilitat de reduir la salinitat (i per tant la conductivitat) dels efluent mitjançant la reutilització de l'aigua amb sals residuals.

Si es té en compte les aplicacions que han donat les patents publicades durant les dos últimes dècades, es pot preveure la tendència i les tecnologies emergents del sectors.

La figura 6 mostra que la subclasse C02F, segons la Classificació Internacional de Patents (CIP), que fa referència al tractament d'aigua, aigua residual, clavegueram i fangs, ressalta com a dominant pel conjunt de patents analitzades amb un 84% del total.

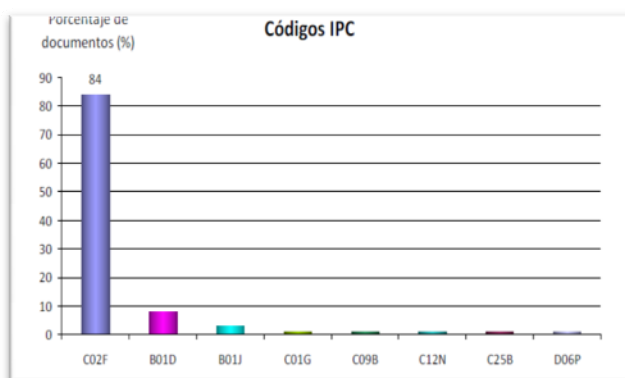


Figura 6. Classificació segons codis ICP

Dins d'aquest grup C02F, també existeixen diferents mètodes per aconseguir la fita mencionada, i el més nombrós és precisament l'electroquímic, ja que apareix distribuït en dos grups: C02F 0001/46 i C02F 0001/461, tal i com es mostra en la taula 2.

Taula 2. Distribució de les patents del grup C02F.

| Principals subgrups | Percentatge publicacions (%) |
|--|-------------------------------------|
| C02F 0001/28: tractament per absorció o adsorció | 9 |
| C02F 0001/28: tractament per floculació o precipitació de les impureses en suspensió | 9 |
| C02F 0001/46: tractament per processos electroquímics | 8 |
| C02F 0001/14: almenys un tractament per procés biològic | 8 |
| C02F 0001/461: tractament per processos electroquímics per electròlisi | 7 |
| C02F 0003/34: tractaments caracteritzats pels microorganismes utilitzats | 5 |
| Total principals subgrups | 46% |

Per tant, la nostra tecnologia estaria dins de les tecnologies emergents.

4.2. Descripció de la competència

Els processos convencionals de depuració biològica no eliminen els color de manera satisfactòria, ja que els colorants reactius són poc biodegradables, per tant, és necessari aplicar *tractaments terciaris* per poder decolorar aquests efluents tèxtils.

La figura 7 mostra els principals competidors de la tecnologia, i seguidament es descriu un anàlisi comparatiu entre ells:

Els mètodes fisico-químics, es basen en la separació del colorant de l'aigua residual, obtenint una bona decoloració però requereixen tractaments addicionals per tal d'eliminar el colorants concentrat. A més, els mètodes de coagulació i floculació produeixen fangs, els materials absorbents (carbó actiu, sílica gel o alúmina) han de ser regenerats després de varis tractaments, i la filtració i l'ús de membranes necessiten tractaments de neteja.

Els mètodes d'oxidació química, són cars, és necessari addicionar altres reactius i impliquen algunes dificultats tècniques.

Els tractaments biològics són mètodes molt simples i eficaços per compostos biodegradables, però donen resultats poc efectius amb els no biodegradables. Aquest és del cas dels colorants reactius, que tenen estructures moleculars grans amb anells aromàtics, el que implica una bona estabilitat química i resistència en front als atacs microbiològics.

Els mètodes enzimàtics encara estan en fase d'investigació, a més la temperatura i la pressió han d'estar molt controlats per tal d'evitar la desnaturalització dels enzims.

Per tot això, els mètodes electroquímics actualment són el tema de varies investigacions, tant a nivell de laboratori com industrial. El seu principal avantatge és que són fàcils d'automatitzar i segurs, es pot treballar a condicions ambientals, i a més, l'electró és un reactiu net, són versàtils i tenen una alta eficiència energètica.

A més, el tractaments electroquímics també poden ser utilitzats com a mètodes complementaris a algunes de les tecnologies descrites anteriorment, com seria el cas dels tractaments biològics (com a tractament terciari, electroquímic previ biològic, aplicat només per destruir els compostos no biodegradables) o bé per tractar els concentrats

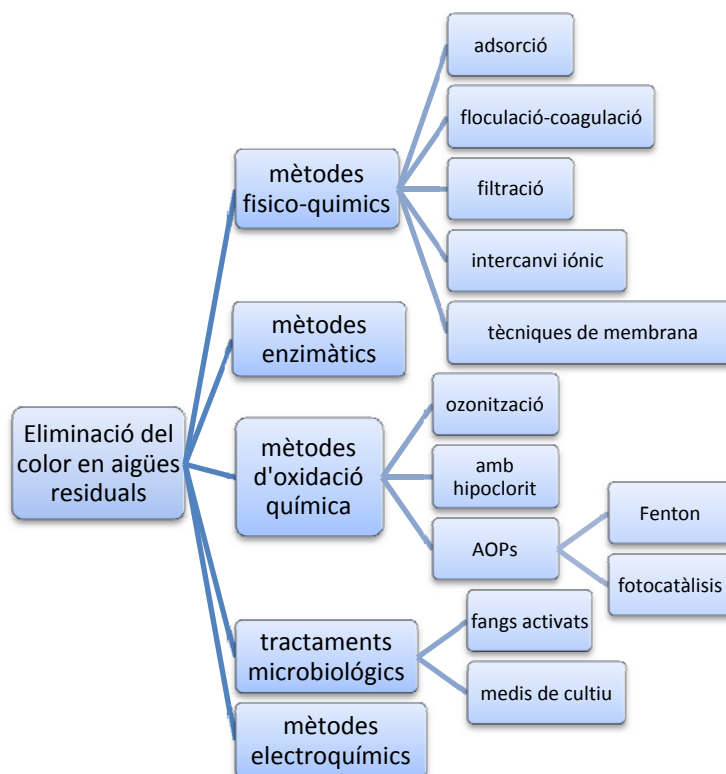


Figura 7. Mètodes per l'eliminació del color en les aigües residuals.

generats durant el tractaments amb membranes. Així doncs, ens trobem amb una tecnologia que a part de ser substitutiva d'altres, també pot ser complementària.

Dins dels tractaments electroquímics, també existeixen varis mètodes per degradar contaminants a l'aigua, aquests estan resumits en la figura 8, senyalant amb color vermell on està situada la nostra tecnologia:

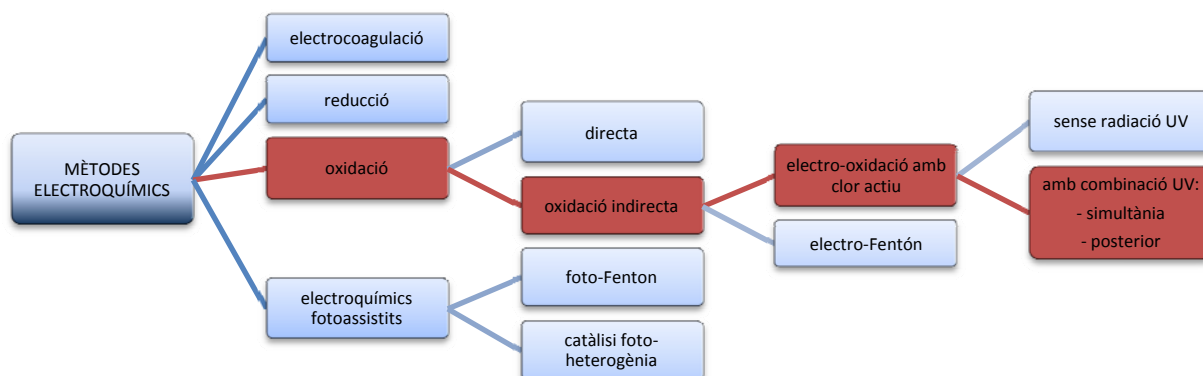


Figura 8. Mètodes electroquímics

Tenint en compte que els efluents de tintura tèxtil tenen grans quantitats de sals, es considera que el mètode d'oxidació indirecta (electro-oxidació amb clor actiu) és el més apropiat per tractar aquest tipus d'efluents, ja que a partir de l'oxidació dels clorurs presents al bany es formen espècies clorades molt oxidants (com ClO^- i HClO), i aquestes són les que oxiden als contaminants (colorants...). Per tant, no s'ha d'afegir cap altre reactiu perquè tingui lloc la decoloració.

La resta de tractaments queden descartats pels següents motius: addició d'altres reactius pels mètodes fotoassistits (reactiu Fenton pel foto-Fenton i TiO_2 en el cas de catàlisi foto-heterogènia) i per l'electro-Fenton (reactiu Fenton); poca efectivitat en el cas dels mètodes de reducció; la formació d'un agregat que posteriorment haurà de ser separat i tractat el cas de l'electrocoagulació.

Actualment el tractament d'aquests efluents requereix l'aplicació d'un *tractament terciari* previ a l'etapa biològica. Els mètodes més utilitzats són les resines (intercanvi iònic), el carbó actiu (adsorció) i els mètodes de coagulació-floculació. Els tres mètodes mencionats es basen en separar el colorant de la resta de l'aigua generant un residu on el colorant queda concentrat, i posteriorment aquest residu també s'ha de tractar.

La empresa Golden, amb el procés Dyeclean, recentment patentat, podria ser un dels principals competidors de la tecnologia proposada. Aquest es basa en la comercialització d'una gama de colorants reactius que permeten la reutilització del bany residual de la tintura sense cap tractament previ. En aquest cas, per tintures monocromàtiques, seria necessària una despesa de l'ordre del 30% de colorant addicional per tal de compensar la hidròlisi del colorant. A més, aquest procés és complicat d'aplicar en el cas de bicromies i tricromies, degut a la dificultat per establir la quantitat necessària de cada colorant. D'altra part, la despesa de colorant addicional produeix problemes de coloració a la depuradora biològica (provocats per la part d'efluent que no es reutilitza), mentre el tractament amb la cel·la UVEC permet obtenir banys residuals totalment decolorats.

El sistema electroquímic s'està utilitzant actualment per la cloració d'aigües, és el cas de la cloració de piscines, i a gran escala s'utilitza al Consorci d'Aigües de Tarragona (CAT); ambdós tipus d'aigües tenen la característica comuna de ser aigües força netes i contenir poca matèria orgànica. Ara bé, també existeixen altres casos industrials on s'ha intentat aplicar aquesta tecnologia, aquests efluentes ja són més similars als que nosaltres proposem tractar. D'una banda Aretex, que és una indústria tèxtil catalana, va instal·lar una cel·la electroquímica (sense la radiació) per decolorar els seus efluentes, però tractaven el conjunt de tots els banys residuals de l'empresa, per tant el temps del tractament electroquímic era molt gran i produïa AOX. A la farmacèutica BASF de Suïssa també van utilitzar aquest sistema per tractar els seus efluentes, en aquest cas el problema el tenien amb els elèctrodes, que després del tractament quedaven molt bruts. El que nosaltres proposem és el sistema electroquímic juntament amb la radiació UV, per tractar solament els efluentes procedents de la tintura (o del procés concret que general els compostos poc biodegradables, no pel conjunt de totes les aigües brutes), per tant no hi hauria el problema d'embrutament dels elèctrodes, a més, el fet d'irradiar llum UV degrada els compostos AOX que s'hagin pogut generar durant el tractament, per tant, també quedarien solucionats els problemes mencionats.

4.3. Usuaris potencials

Inicialment es dirigirà la tecnologia a les indústries tèxtils catalanes (seguint un criteri de proximitat geogràfica, ja que així és més fàcil mantenir contacte...), com per exemple la empresa Hidrocolor (ubicada a Llinars del Vallès) i amb la qual ja s'han realitzat alguns estudis de tractament dels seus efluentes. Després s'intentarà ampliar cap a altres indústries catalanes com: Tipsa, Aretex, Vicolor, Colortex... El bon funcionament a aquestes ens servirà de base per a la posterior expansió a nivell espanyol (Textil Santanderina, TAVEX...), i europeu o de la zona Euromed (Berlaine, Sotap Carol...). Tenint en compte els altres sectors industrials on es podria aplicar la nostra tecnologia, destaquem la Boehringer

Ingelheim (farmacèutica), és una empresa alemanya que s'encarrega de la producció de principis actius farmacèutics, i té una seu a Malgrat de Mar i Sant Cugat del Vallès, a més cal destacar que ha obtingut el certificat ISO14001 degut al seu compromís amb el medi ambient.

Els usuaris potencials de la tecnologia descrita serien principalment les indústries tèxtils, centrades en els processos d'acabat (tintura dels teixits de cotó amb colorants reactius, veure figura 9). Tot i que es podria extrapolar a altres sectors que generin compostos poc biodegradables i estiguin interessats en poder reutilitzar aquests efluents tractats. Així doncs, el tractament s'inclouria com a etapa prèvia a la depuració biològica, o bé al final del procés que genera els compostos poc biodegradables (sent un procés terciari).

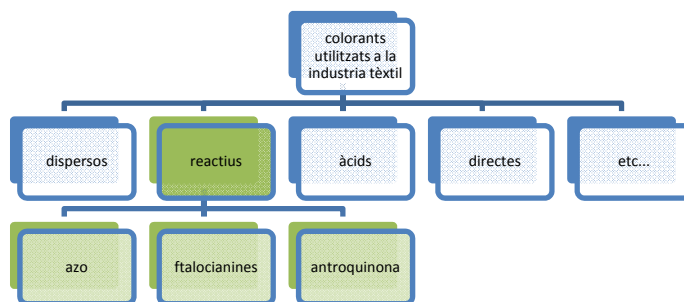


Figura 9. Colorants utilitzats a la indústria tèxtil

La indústria tèxtil consumeix grans quantitats d'aigua en els seus processos, principalment en els processos d'ennobliment (preparació, tintura i acabat). Per aquest motiu, aquest sector és conegut com "Ram de l'aigua". Una de les principals característiques de les aigües residuals tèxtils és la seva elevada coloració. Per tant, una de les principals preocupacions d'aquest sector en matèria de medi ambient són les grans quantitats d'aigua necessàries per dur a terme els processos d'acabat, i conseqüentment les grans quantitats d'aigua residuals que generen, amb una elevada carga contaminant derivada de l'ús de colorants, productes auxiliars (com serien els electròlits) i fibres tèxtils.

Especialment, els colorants tèxtils tenen una gran persistència i impacte ambiental, ja que la seva presència en el medi aquàtic impedeix que arribi part de la llum solar i això afecta als processos fotosintètics de les plantes/algues, i conseqüentment també posen en perill la subsistència de les espècies animals de la zona.

La característica principal de l'ús de tècniques electroquímiques pel tractament d'efluents és que permet la degradació de compostos poc biodegradables. Centrant-nos en el sector tèxtil, a part de poder degradar els colorants reactius, cal destacar que s'aprofiten els electròlits (sals) presents en el bany de tintura com a oxidants de la matèria orgànica, per tant és una tecnologia molt neta, ja que s'utilitzen els compostos de mateix bany residual sense haver d'afegir cap altre reactiu, només energia elèctrica. A més, una vegada s'ha tractat aquest efluent, s'obté una aigua decolorada i amb un 60% de l'electròlit inicial, per

tant aquesta és adequada per tornar-se a utilitzar en un nou procés de tintura, estalviant un 70% d'aigua i el 60% de la sal.

Així doncs, aquest tractament electroquímnic permetria cobrir varies necessitats:

- Tractament dels colorants reactius, ja que són poc biodegradables i constitueixen el grup més important de colorants per fibres de cotó.
- Aprofitament dels compostos presents al bany per dur a terme el tractament.
- Reutilització del 70% de l'aigua, i 60% de sal per una nova tintura.

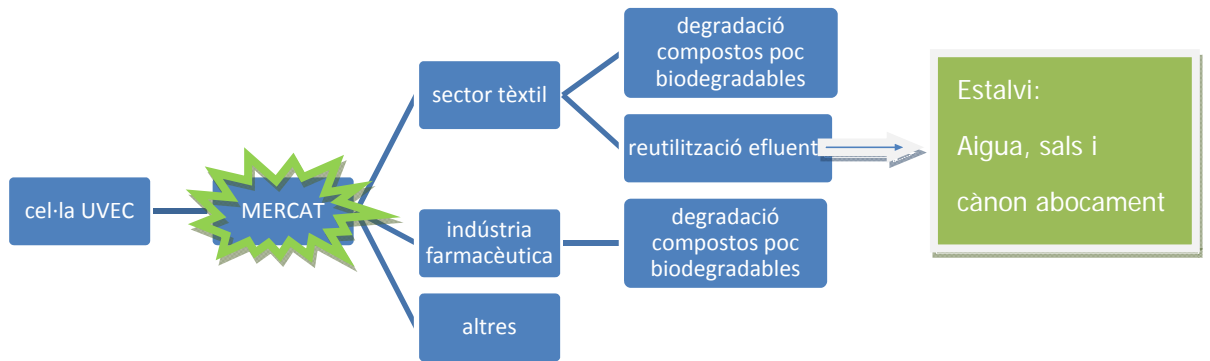


Figura 10. Tipus de mercat, tractament i avantatges principals

La figura 11 mostra la CADENA DE VALOR de la tecnologia

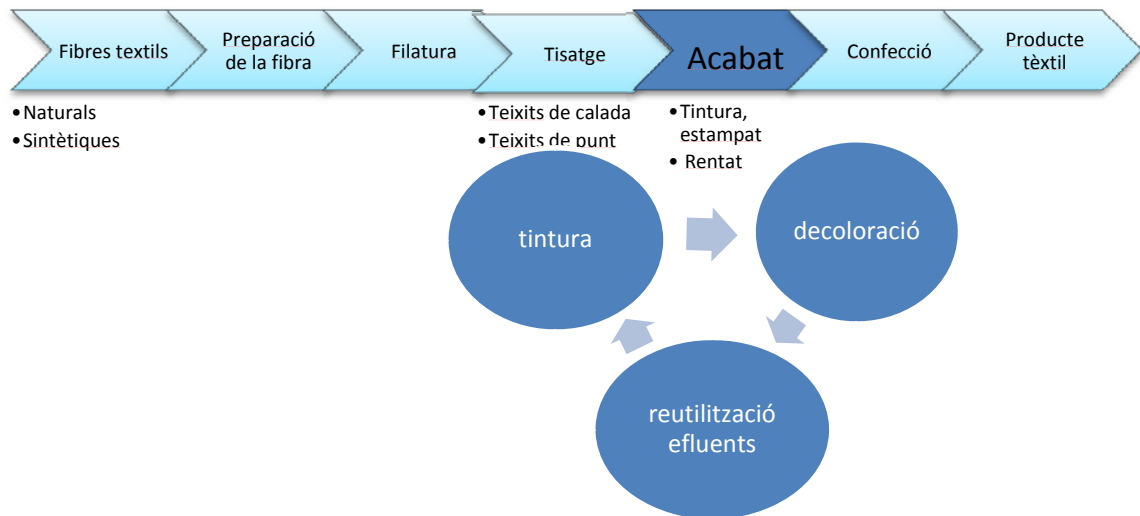


Figura 11. Procés tèxtil i reutilització dels eflents

4.4. Usuaris de transferència (A qui es podria llicenciar la tecnologia?; Descripció dels clients tipus. Necessitat que tenen per a estar interessats en la tecnologia; En quin punt se'ls llicenciaria la tecnologia i quins desenvolupaments haurien de fer els usuaris de transferència?. Quantificar la despesa associada).

La nostra tecnologia va dirigida principalment al sector tèxtil, ja que la majoria de proves s'han realitzat amb efluent procedents d'aquesta indústria. Per tant, a l'hora de llicenciar la tecnologia, aquesta aniria dirigida o bé als fabricants de cel·les electroquímiques tals com: ID Electroquímica SL o Elchem; o bé, als fabricants de maquinària tèxtil com DARBRA SL. A més, també es tindran en compte els fabricants de membranes, actuant com a tecnologia complementària.

En el primer cas, els fabricants de cel·les electroquímiques, tindrien un nou producte al mercat que permetria degradar compostos poc biodegradables, amb millors prestacions, ja que inclourien el control de paràmetres (com la temperatura, pH, conductivitat i concentració clorurs) dels efluent tractats. D'aquesta manera que els seus clients (indústries tèxtils de tintura...) obtindrien un producte que a part de degradar els compostos poc biodegradables, també indicaria si l'efluent té les característiques idònies per reutilitzar-se, o abocar-se i continuar amb altres processos de depuració.

En el cas dels fabricants de màquines de tintures, aquests haurien d'incloure el sistema electroquímic a continuació del de tintura, i vendre-ho com un conjunt. Així els seus clients (que són les indústries de tintura tèxtil) cobririen la necessitat de poder reutilitzar part dels efluent i reduir costos (tal i com s'ha explicat en apartats anteriors). D'aquesta manera, el tractament dels efluent de tintura i la seva reutilització passaria a formar part d'una altra etapa dins del procés tèxtil, tal i com es mostra en la següent figura 11.

En l'últim cas, com a complementaris dels fabricants de membranes, els hi solucionaríem el tractament del concentrat generat, disposant d'un recipient de volum més petit i per tant, de menor temps de tractament. Aquest concentrat tractat es podria tornar a mesclar amb la resta d'efluent de la indústria, i així la indústria en qüestió s'estalviaria el tractament d'aquest per les plantes tractadores de residus.

En breu s'iniciarà les proves d'escalatge, per tal de comprovar la viabilitat de la tecnologia a gran escala (dimensió cel·la, connexions dins la indústria...). Paral·lelament a la finalització dels estudis pilot a nivell de laboratori i industrial, es treballarà per presentar una sol·licitud de patent que cobreixi legalment tota la tecnologia. Una vegada, es tinguin ambdues fites assolides, es procedirà a la llicència de la tecnologia.

Una vegada transferida la tecnologia, les empreses llicenciàries hauran de finalitzar la industrialització i la construcció del prototip a mida real.

5. Pla de comercialització

- Productes i/o serveis associats a la tecnologia:

Primer de tot es pretén sol·licitar la patent de millora de la ES2238933B1, i també protegir el Know-How.

Una vegada assolit aquest primer objectiu, es contactarà amb Hidrocolor, que és la indústria tèxtil a la qual ja s'han realitzat proves; i també ens posarem amb contacte amb varies associacions tèxtils, pretenent que ens serveixin com a punt d'inici per establir un canal de distribució d'informació cap a altres indústries tèxtils, i cap a fabricants i distribuïdors de maquinaria tèxtil. D'altra banda, també es pretén establir contactes amb fabricants de sistemes electroquímics.

Arribat a aquest moment és quan es vendrà la llicència, a tots aquells contactes que hi estiguin interessats (tant a indústries i fabricants tèxtils, com a fabricants de cel·les electroquímiques), per tant, es tractarà d'una llicència no exclusiva.

Finalment donarem a conèixer un servei de seguiment del tractament electroquímic, i control i anàlisi dels efluent tractats. Aquest servei es durà a terme des del laboratori de l'INTEXTER, es realitzaran anàlisis trimestrals (o amb la periodicitat que es consideri convenient) dels efluent tractats amb la tecnologia descrita, i es redactaran els informes tècnics corresponents, avaluant el funcionament d'aquesta i preveient el seu manteniment (tal com recanvis dels elèctrodes...)

Associacions tèxtils tals com:

- Consejo Intertextil Español (CIE): www.consejointertextil.com
- Asociación Industrial Textil del Proceso Algodonera (AITPA): www.aitpa.es
- Asociación de Empresarios Textiles de la Comunidad Valenciana (ATEVAL): www.ateval.com
- Federación Nacional de Acabadores, Estampadores y Tintoreros Textiles (FNAETT): www.fnaett.es

Indústries tèxtils amb problemes als seus efluent:

- Hidrocolor (elevada salinitat)
- Aretex

Associacions d'empreses de fabricació de maquinària tèxtil:

- CEMATEX (European Textile Machinery Manufacturers Association): www.cematex.com
- AMEC AMTEX (Asociación Española de Constructores de Maquinaria Textil y Confección): www.amec.es

Empreses de fabricació de sistemes electroquímics:

- I D Electroquímica SL (Alacant)
- Elchem (Alemanya)

Altres sectors:

- Indústria farmacèutica → Boehringer Ingelheim: www.boehringer-ingenelheim.com
- Posicionament envers la competència (preu, més qualitat, millor productivitat, etc.).

Les principals tècniques competidores de la tecnologia estan descrites en l'apartat 5 (el Mercat), tenint en compte la descripció de cada una d'elles, s'ha elaborat una taula comparativa (taula 3), només tenint en compte aquells mètodes més competitius.

Taula 3: Comparació de la eficiència dels mètodes.

| Mètode | Eliminació del color | Velocitat | Cost | Altres característiques |
|-------------------------|----------------------|------------------|--------------|-------------------------|
| Carbó actiu | Molt bona | Lenta | Elevat | Regeneració |
| Membranes | Bona | Ràpida | Elevat | Manteniment i neteja |
| Ozonització | Bona | Mitjana | Molt elevat | Subproductes |
| Coagulació i floculació | Bona | Mitjana – ràpida | Mitjà | Producció de fangs |
| Electroquímics | Bona | Ràpida | Mitjà-elevat | Bona afinitat |

Fent un resum del que mostra la taula 3. Els principals competidors serien les tècniques de membranes, i les de coagulació i floculació. El problema d'aquests dos casos és que en cap d'ells es destrueix el colorant, són tècniques de separació, la primera genera una solució

LXXXIII

molt més concentrada de colorant (quedant la major part de l'aigua neta), i en el segon cas, hi ha una producció de fangs on els colorants hi son presents. Per tant en aquest dos casos, es necessitaria un altre tractament addicional per poder eliminar els colorants. En canvi, els mètodes electroquímics (per oxidació indirecta) en aquest sentit són més nets, ja que és la degradació del colorant el que elimina el color residual de l'aigua. Per tant, és un tractament que destrueix el problema (color) enlloc de separar-lo.

A més, com ja s'ha comentat anteriorment, la tecnologia proposada també podria ser complementaria a les tècniques de membranes, utilitzant-la per tractar el concentrat generat. Així doncs, els fabricants de membranes també podrien estar interessats en utilitzar la nostra tecnologia.

- Estimació del preu de venda dels productes i/o serveis vinculats a la tecnologia.

D'una banda es comptabilitza el preu del producte, i es compara amb els preu d'altres tecnologies existents, i d'altra banda el servei ofert pel nostre laboratori.

Producte:

La figura 12 mostra un esquema del que seria afegir el reactor electroquímico després de la màquina de tintura (en color blau es senyalen les noves connexions). La taula 4 indica el cost estimat del producte considerant que es realitzin tintures amb colorants reactius 1 de cada 3 dies de l'any (365 dies / 3 = 120 dies aprox.). La taula 5 fa referència al cost de venda del producte, comparant-lo amb el preu de les tecnologies competidores.

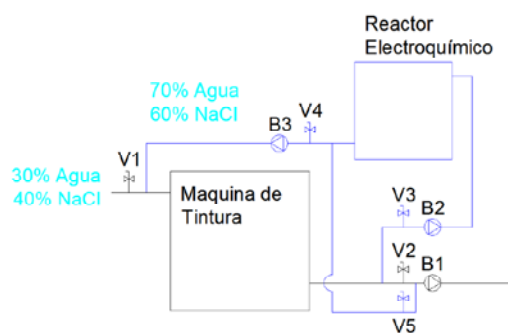


Figura 12. Representació gràfica del procés de tintura i tractament dels efluent.

Taula 4. Cost estimat del producte

| | Assumpte | unitats | cost per unitat (€/unitat) | cost total (€) |
|-------------------------|---|----------------------------|----------------------------|----------------|
| inversió inicial | instal·lar bombes baix cabal | 2 | 280,42 | 560,84 |
| | instal·lar dipòsit (3000L) | 1 | 939,95 | 939,95 |
| | instal·lar vàlvules | 3 | 125,59 | 376,77 |
| | instal·lar control vàlvules | 1 | 244,99 | 244,99 |
| | instal·lar tubs | 15 | 6,86 | 102,9 |
| | instal·lar UVEC 1000cm2 | 1 | 6960,1 | 6960,1 |
| | Conductímetre | 1 | 600 | 600 |
| | pH-metre | 1 | 600 | 600 |
| | elèctrode clorurs | 1 | 1500 | 1500 |
| | TOTAL | | | |
| costs variables | consum tractament UVEC (Na ₂ SO ₄) 2m ³ /dia i 120dies/any | 6,4 kW·h/m ³ | 0,11 €/kW·h | 168,96 |
| | consum tractament UVEC (NaCl) 2m ³ /dia i 120dies/any | 5,4 kW·h/m ³ | 0,11 €/kW·h | 142,56 |

Taula 5. Cost i posicionament envers la competència.

| electroquímica en piscines | tècniques de membrana | mètodes de floculació-coagulació | sistema UVEC | |
|----------------------------|-------------------------|----------------------------------|-----------------|----------|
| | | | 15.000 € | producte |
| 12.000 € | 100.000-200.000€ | 90.000-120.000€ | 15.000 € | |

Servei:

Taula 6. Costos de l'anàlisi dels paràmetres indicats, considerant que el seguiment és trimestral

| | DQO | TOC | Cond | pH | Clorurs | Volàtils | Informe | Total | Total/any |
|----------|-----|-----|------|----|---------|----------|---------|------------|-------------|
| Cost (€) | 20 | 20 | 10 | 5 | 15 | 150 | 50 | 270 | 1080 |

- Estratègia d'exploació de la tecnologia. A qui es podria llicenciar la tecnologia?. Es vol crear una EBT?.

Després de protegir la tecnologia, ens posarem amb contacte amb varies Associacions tèxtils i alguns fabricants de cel·les electroquímiques per tal de donar a conèixer la nostra tecnologia, els avantatges que té respecte les existents i els beneficis per la indústria el fet de poder reutilitzar part dels seus efluentes. Per mostrar tot això, se'ls proporcionarà el Dossier Tecnològic i l'informe d'Intel·ligència Tecnològica, redactats a gràcies a la subvenció de dos projectes (INNOCASH i VALTEC respectivament).

Una vegada les associacions tèxtils disposin d'aquesta informació seran elles les que ens posaran en contacte amb varies de les indústries del sector, específicament aquelles que s'ajustin més a les necessitats de la nostra tecnologia. A continuació el nostre equip investigador es desplaçarà a cada una d'aquestes indústries interessades, per tal d'exposar el producte. Es seguirà el mateix procediment en el cas dels fabricants de cel·les electroquímiques, amb qui es negociaran els acords de llicència.

En l'acord de la llicència s'intentarà negociar una clàusula on s'especificarà que tots aquells usuaris de la nostra tecnologia han de contractar el servei de seguiment, anàlisi i control dels efluentes tractats, es proposarà el nostre laboratori (INTEXTER) com a referent degut al coneixement dels processos que tenen lloc.

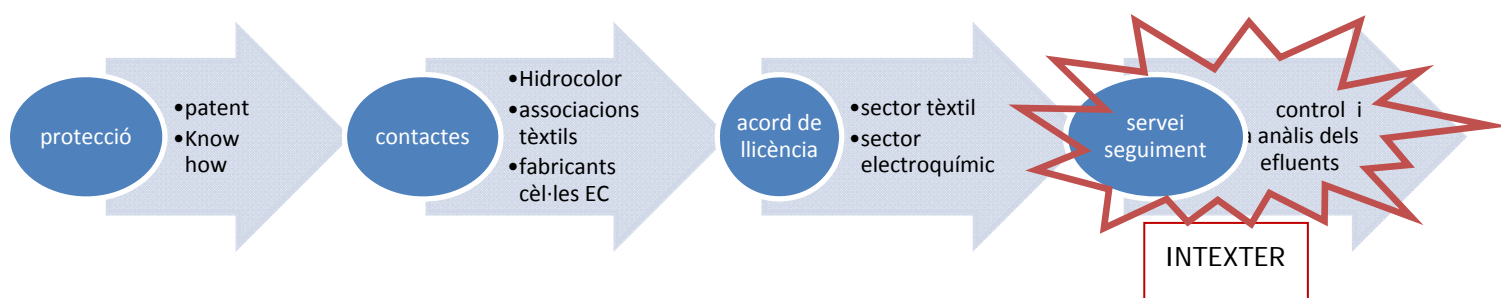


Figura 13. Exploació de la tecnologia

La figura 13 mostra el procés d'exploració de la tecnologia.

Com a grup investigador no es pretén crear cap ETB, es llicenciarà la patent i després els membres del grup que formen part del Laboratori de Control de la Contaminació Ambiental s'encarregarà de realitzar els informes de seguiment dels efluent tractats.

- Estratègia per a presentar la tecnologia als usuaris de transferència.

Una vegada establert el contacte amb els possibles compradors de la llicència, se'ls visitarà personalment per tal d'explicar en què consisteix la nostra tecnologia, també se'ls facilitarà tota la informació que desitgin, ja sigui el Dossier Tecnològic, l'informe d'Intel·ligència Tecnològica, la Patent o resultats experimentals duts a terme en la fase de recerca.

Aquests si ho creuen convenient compraran la llicència i hauran de buscar-se els clients (indústries) interessats en el tema. Aquests clients seran principalment indústries tèxtils centrades en els processos de tintura de colorants reactius, que són els principals beneficiaris, ja que a part de solucionar el problema de tractament dels efluent amb color, també es pot reutilitzar l'aigua en un altre procés de tintura, aprofitant un 70% de l'aigua i 60% de l'electròlit. Per tant, amb la reutilització, també redueixen la salinitat dels seus efluent. Raonant tots aquests avantatges en front altres tecnologies, i fent un anàlisi d'estalvi de cost, es quan decidiran si estan interessats en comprar el producte.

En el cas de les indústries d'altres sectors, els usuaris de la tecnologia seran aquells que generin compostos poc biodegradables en els seu processos, i que necessitin tractar els seus efluent per tal de poder complir amb les normatives d'abocament. Considerem que quan la nostra tecnologia hagi començat a ser coneguda en el sector tèxtil, serà més fàcil poder-la ampliar cap a d'altres sectors, així que el bon funcionament en un sector serà el canal de difusió cap als altres.

- Accions de difusió, publicitat i comunicació.

Fires:

- ITMA: 22-29 setembre 2010 (Fira Barcelona). International Textile Machinery Platform, fira europea cada 4 anys, des de 1951 en un país diferent, per primer cop a Espanya. A aquesta FIRA, l'INTEXTER tindrà un estand, del qual disposarem d'una part per exposar el pilot model, penjar un pòster i proporcionar informació.
- Expoquímia.

Aparador tecnològic del INNOCASH.

Articles a revistes indexades: medi ambient, tèxtils i d'electroquímica:

- Water Environment Research
- Chemosphere
- Chemical Engineering Journal
- Textile Research Journal
- Dyes and Pigments
- Industrial and Engineering Chemistry Research

Actes a congressos:

- International Federation of Associations of Textile Chemist and Colourist (IFATCC)
- International Interdisciplinary Technical Conference of young scientist (InterTech)
- World Congress of Chemical Engineering

Dossier Tecnològic (INNOCASH) i informe d'Intel·ligència Tecnològica (VALTEC).

6. Pla econòmic – financer

- Previsió d'ingressos: quota del mercat que es pretén assolir. Estimació de les inversions necessàries per a arribar a desenvolupar un producte comercial. Pla de finançament de la tecnologia fins al punt de llicència. Pla de valor de la tecnologia en funció de la seva situació a la *pipeline* de nous productes.

Tal i com s'ha anat comentant en apartats anteriors, els principals llicenciataris de la tecnologia serien les empreses de fabricació de cel·les electroquímiques, i els principals usuaris de la tecnologia les indústries tèxtils que utilitzen colorants reactius en els seus processos de tintura. S'ha de tenir en compte també la possible expansió cap a la indústria farmacèutica i d'altres que generen compostos poc biodegradables en els seus efluents.

L'equip investigador i el laboratori al qual treballen, serà recomanat a les indústries usuàries de la tecnologia per tal de dur a terme les anàlisis de qualitat periòdiques dels efluents.

Per tant, la previsió d'ingressos vindrà per:

- L'acord de llicència firmat amb l'empresa de fabricació de cel·les electroquímiques
- Prestació de serveis: indústria tèxtil, tintura amb colorants reactius; possiblement ampliable a altres sectors industrials.

Durant aquests anys d'investigació i recerca, s'han anat sol·licitant i obtenint diversos projectes amb finançament destinat a desenvolupar aquesta tecnologia. Actualment ens trobem en la fase d'aplicació industrial, obtenint molts bons resultats, i per tant, només ens faltaria construir el pilot a gran escala. Abans d'aquesta construcció es pretén sol·licitar la patent de millora, per tal de poder protegir millor la tecnologia. Trobant-nos en aquest punt, la inversió necessària per poder afrontar aquesta construcció és aproximadament d'uns 100.000€ contemplant la fabricació del pilot en sí, instal·lar-lo a la indústria corresponent i realitzar les proves de comprovació (per un dels nostres tècnics).

A continuació, la figura 14 mostra la quantia de les subvencions atorgades per diferents entitats, amb la finalitat d'avançar en el desenvolupament del nostre tema d'estudi. Gràcies a tots aquests projectes, s'ha pogut finançar el desenvolupament de la tecnologia i arribar al punt on ens trobem

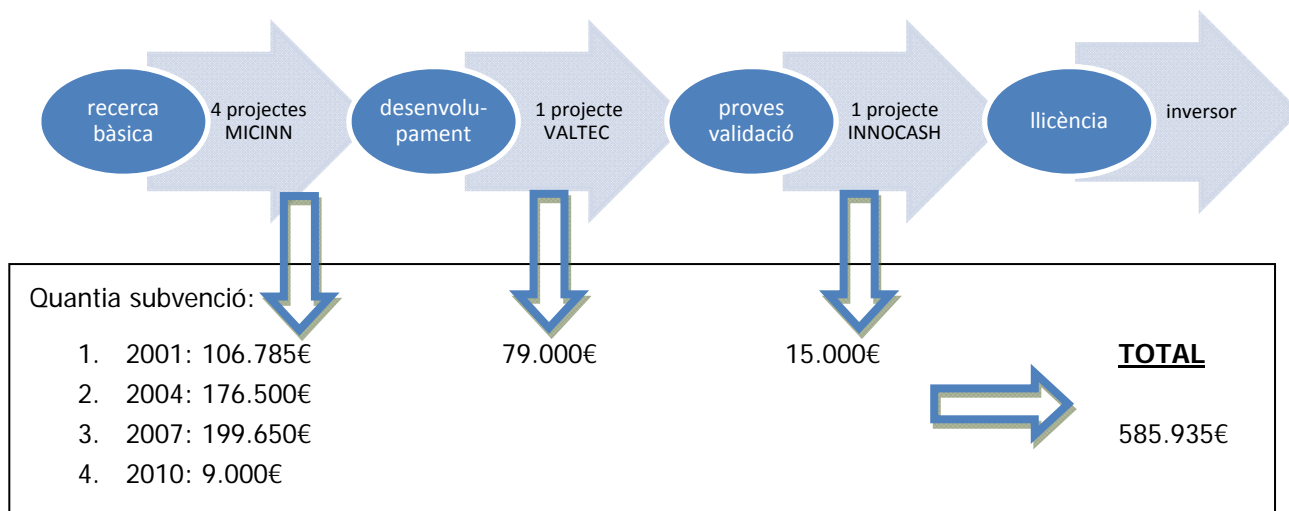


Figura 14. Finançament de la tecnologia

La taula 7 mostra el pla econòmic-financer en els propers anys:

Taula 7. Pla Econòmic-financer

| | | 2011 | 2012 | 2013 | 2014 | 2015 |
|------------------------|---|---|--|---|---|--|
| Activitat | Grup de Recerca | Acabar amb les proves pilot. Redactar la Patent. Disseny i cerca comercialització i cerca | Contracte R+D amb l'empresa per optimitzar el producte | Servei Anàlisi | Servei Anàlisi | Servei Anàlisi |
| | Empresa llicenciària | Negociacions amb el grup de recerca per la transfència | Inici escalat industrial, col·laboració R+D amb el grup de recerca | Venta producte | Venta producte | Venta producte |
| Estimació Inversions | Grup de Recerca | 30.000,00 € | 25.000 € | 270 €anàlisi trimestral =1080 €anàlisi client | 270 €anàlisi trimestral =1080 €anàlisi client | 270 €anàlisi trimestral =1080 €anàlisi client |
| | Empresa llicenciària | | 60.000,00 € | 15,000/producte | 15,000/producte | 15,000/producte |
| Previsió Ingressos | Grup de Recerca | Ingressos per llicència | 50000 (Pgament Inicial) | | 5% ventes=13500€ | 5% ventes= 20250€ |
| | | Ingressos per R+D | | 25.000 € | | |
| | Empresa llicenciària (Previsió venta productes) | | | Preu estimat venta/servei=300€ 3 serveis /any. Total= 3600€ | Preu estimat venta/servei=300€ 6 serveis /any. Total= 3600€ | Preu estimat venta/servei=300€ 9 serveis /any. Total= 10800€ |
| Estratègia finançament | Grup de Recerca | Projecte Valtec. Projecte Valortec | Innocash. Ajuts finançament recerca col·laborativa ACCIO, CDTI... | | | |
| | | | | Preu estimat producte= 45000€ 3 productes= 135000€ | Preu estimat producte= 45000€ 6 productes= 270000€ | Preu estimat producte= 45000€ 9 productes= 405000€ |

La figura 15 mostra la situació actual del desenvolupament de la tecnologia en la *pipeline* de nous productes, tenint en compte aquesta posició considerem que la nostra tecnologia està força avançada dins d'aquest procés i falta poc perquè pugui sortir al mercat el nou producte, ja que les proves experimentals estan realitzades tant a nivell de laboratori com

industrialment (optimitzant el tractament per diferents tipus d'electròlit...), faltant per finalitzar la sol·licitud d'una nova patent i construir la cel·la a gran escala.

Per tot això, el valor de la tecnologia ha anat augmentant i situant-se actualment sobre uns 50.000€

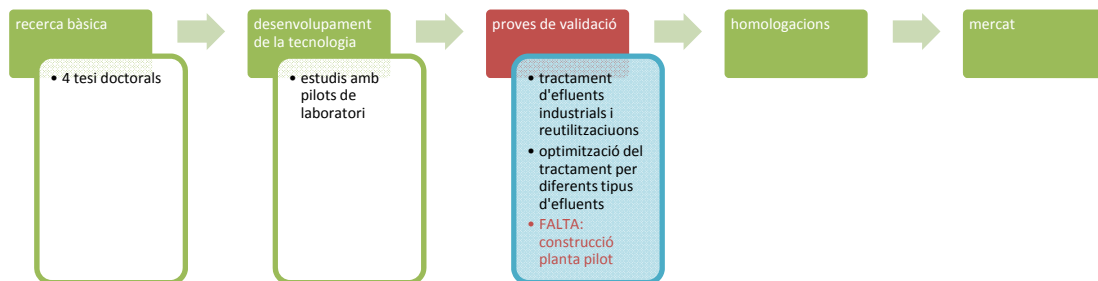


Figura 15. Pipeline de nous productes

7. Amortització de la tecnologia

A la taula 8 i juntament amb les dades de la taula 4, es pot veure una aproximació dels costos que haurien d'assumir els compradors de la llicència, a l'hora de construir a escala industrial el nostre disseny de cel·la electroquímica.

Taula 8. Estudi econòmic aproximat.

| concepte d'estalvi | €/kg | m3 | Kg | €/any (120dies) |
|--|------|------|--------|-----------------|
| aigua tintura (€/m3) | 0,33 | 1440 | | 156,230137 |
| canon abocament (€/m3) | 0,43 | 1440 | | 203,572603 |
| NaCl (€/kg) | 0,04 | | 115200 | 1514,9589 |
| Na2SO4 (€/kg) | 0,09 | | 115200 | 3408,65753 |
| estalvi total en funció de l'electrolit | | | | |
| NaCl | | | | 1874,76 |
| Na2SO4 | | | | 3768,46 |

| avaluació de la inversio | € |
|--|----------|
| inversió inicial (dacrod amb taula 4) | 11885,55 |
| pagaments anuals (dacrod amb taula 4) (NaCl) | 142,56 |
| pagaments anuals (dacrod amb taula 4) (Na2SO4) | 168,96 |
| estalvi (NaCl) anual | 1874,76 |
| estalvi (Na2SO4) anuals | 3768,46 |

A la taula 9 s'indiquen els beneficis acumulats de la indústria segons operi amb clorur o sulfat com electròlit. Es ressalta en color verd, l'any a partir del qual la indústria comença a generar beneficis.

Taula 9. Període d'amortització de la tecnologia en funció de l'electròlit utilitzat.

| Any | beneficis acumulats anualment (€) [NaCl] | beneficis acumulats anualment (€) [Na ₂ SO ₄] |
|-----|---|---|
| 1 | -10153,35 | -8286,05 |
| 2 | -8421,15 | -4686,55 |
| 3 | -6688,95 | -1087,05 |
| 4 | -4956,75 | 2512,45 |
| 5 | -3224,55 | 6111,95 |
| 6 | -1492,35 | 9711,45 |
| 7 | 239,85 | 13310,95 |
| 8 | 1972,05 | 16910,45 |
| 9 | 3704,25 | 20509,95 |
| 10 | 5436,45 | 24109,45 |