

Procedimiento de elaboración y caracterización de un efluente textil sintético para el estudio comparativo de técnicas de tratamiento

Sergio Hanela¹, Sofía Fantoni², Estefanía Romero¹, Samuel N. Díaz¹, Verónica Cainzos², Griselda Polla², Victoria Panebianco² y Roberto Candal²

¹ Centro de Tecnología del Uso del Agua (CTUA), Instituto Nacional del Agua (INA)

² Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental (3iA), Universidad Nacional de San Martín (UNSAM),

E-mail: shanela@ina.gob.ar

RESUMEN:

La industria textil genera una importante cantidad de efluentes líquidos que requieren un tratamiento adecuado previamente a su descarga. Debido a la gran estabilidad de los colorantes empleados en los procesos de teñido, su eliminación completa es difícil de alcanzar. En la bibliografía científica, en general se realizan ensayos de tratabilidad empleando soluciones relativamente simples que contienen el colorante pero no el resto de las sustancias presentes en un efluente real y los resultados pueden ser muy diferentes entre un caso y otro. En los casos donde se ensaya el tratamiento de líquidos reales de origen industrial, la composición de los mismos no resulta constante en el tiempo y a menudo estos consisten en la mezcla de corrientes residuales de diferentes procesos, adicionales al teñido. Con el fin de proponer un efluente modelo útil para estudiar y comparar la eficiencia de procesos de tratamiento, se desarrolló una metodología consistente en el teñido de una tela de algodón con Negro Reactivo 5 (Rb5), siguiendo los protocolos típicos de una industria textil. En el presente trabajo se presenta la caracterización de los aportes individuales de cada etapa del teñido y se analiza la repetibilidad del efluente generado durante el proceso .

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La industria textil genera una importante cantidad de efluentes que requieren tratamiento para alcanzar los límites de vertido exigidos por la normativa vigente y eliminar la coloración de los vertidos. Los colorantes textiles están especialmente diseñados para resistir la biodegradación y la luz solar por lo que la mayoría de ellos son persistentes (Forgacs et al., 2004; Arlstan-Alaton et al., 2008; Zuorro et al., 2013; Bisschops y Spanjers, 2003) y no siempre resultan fáciles de remover por métodos de tratamiento convencionales. (Forgacs et al., 2004; Alvares et al., 2001; Senthilkumar et al., 2007) conllevando al estudio y desarrollo de numerosas técnicas de tratamiento para lograr soluciones viables técnica y económicamente. En la bibliografía científica es muy común encontrar ensayos de tratabilidad realizados sobre soluciones relativamente simples, obtenidas por dilución del colorante en agua (Tinoco Gómez et al., 2011; Wang et al.,

2003; Gutowska et al., 2007; Sarayu et al., 2007; Mahmoodi et al., 2006; Arslan-Alaton et al., 2008), con el eventual agregado de alguna sal o álcali (Kurbus et al., 2003; Sundrarajan et al., 2007; Tabrizi et al., 2011), pero que no contienen el resto de las sustancias presentes en un efluente real. Las eficiencias de tratamiento sobre estos líquidos, pueden diferir significativamente de las correspondientes a los efluentes reales (Arslan-Alaton et al., 2000). Algunos otros trabajos presentan ensayos de tratabilidad realizados sobre efluentes reales que suelen contener mezclas de diferentes corrientes residuales generadas en las industrias textiles, aun excediendo las operaciones exclusivas de teñido (Somensi et al., 2010; Arslan-Alaton y Balcioglu, 2000; Constapel et al., 2009; Sundrarajan et al., 2007). Estos trabajos tampoco suelen especificar los tipos procesos que originaron los líquidos careciendo de información suficiente para su adecuada caracterización (Bisschops y Spanjers, 2003). Los efluentes reales de procesos textiles presentan además elevada variabilidad temporal (Yonar, 2011; Savin et al., 2008; Uygur, 1997) por los siguientes motivos:

- **Los procesos industriales operan por lotes**, pudiendo cambiar varias veces el tipo de colorantes y aditivos empleados durante una misma jornada laboral en función de los productos que se procesen.
- Frecuentemente las empresas **cambian de marca y proveedor de materias primas** en función de la disponibilidad comercial, precio, stock u otros motivos. Las materias primas de grado industrial, presentan grados de pureza relativamente bajos que pueden llegar al orden del 50% para el caso de los colorantes, especialmente cuando no son de primeras marcas. En cada cambio de lote o proveedor, la composición de las cargas o aditivos pueden modificarse sustancialmente. El mismo tipo de variaciones puede observarse cuando las empresas cambian de suavizantes, tensioactivos, sales y hasta cuando sufren variaciones en la calidad de agua empleada en los procesos.
- La formulación de los baños de teñido presenta **fuertes variaciones estacionales**. Para prendas de uso invernal, se tiñen colores más oscuros mientras que la ropa para verano se tiñe habitualmente de colores claros, cambiando sustancialmente la composición de los baños y procesos.
- El porcentaje del **colorante incorporado al género textil (% de agotamiento) varía** en función del tipo de tela y las condiciones del baño.
- Existe una gran **diversidad de metodologías operativas entre las empresas** del rubro textil. Cada una tiene su “receta” para la formulación de baños de teñido.

Cuando las muestras incluyen descargas de otros puntos de la industria, además del proceso de teñido, se adicionan también las variaciones propias de dichas operaciones. Consecuentemente, los líquidos recibidos en los sistemas de tratamiento, además de ser variables, presentan características propias para cada industria. Consecuentemente, se torna dificultoso obtener muestras de efluentes reales, cuya composición sea repetible en el tiempo y proporcione una base comparativa uniforme para el estudio de técnicas de tratamiento y la definición de sus condiciones óptimas. Como contraposición, un efluente obtenido simplemente por dilución de los colorantes en agua, dista significativamente de la composición real de los efluentes reales al no contemplar los diferentes compuestos adicionales presentes durante el proceso de teñido.

Algunos autores (Arslan-Alaton et al., 2000; Constapel et al., 2009; Alvares et al., 2001; Ince et al., 2001; Arslan-Alaton et al., 2001) emplearon procedimientos para hidrolizar los colorantes previamente a los ensayos de tratamiento basados en disolverlos en medios alcalinizados con hidróxido de sodio y someterlos a calentamiento (entre 60 y 100°C) durante períodos de entre una y seis horas, sin otros aditivos. Otro avance fue presentado por O’Niell et al. (1999) quienes propusieron la simulación del color de un efluente real, empleando mezclas de colorantes individuales, pero sin aditivos adicionales. Este último trabajo revela una discrepancia respecto a los valores medios de concentración de colorantes reactivos presentes en efluentes de baños reactivos que diferentes autores reportaron en valores que van de 60 a 7.000 mg/l.

En el presente trabajo, se propone una metodología de “fabricación” de efluentes sintéticos de procesos de teñido, mediante la simulación de las etapas industriales, bajo condiciones controladas en laboratorio, procurando el uso de marcas reconocidas a nivel internacional, a fin de obtener efluentes similares a los reales que puedan repetirse para el ensayo de procesos de tratamiento. Se espera que este análisis, resulte de utilidad para sentar una base comparativa para el desarrollo de ensayos de tratabilidad y también para identificar los aportes individuales de cada etapa del proceso de teñido al efluente y permitir la evaluación de medidas de segregación, minimización y eventual reuso de las corrientes generadas. (Bisschops et al., 2003) Con el fin de proponer un procedimiento repetible para obtener un efluente modelo que sirva para analizar comparativamente la eficiencia de procesos de tratamiento, se desarrolló una metodología consistente en el teñido de un género de algodón con Negro Reactivo 5 (RB5, por sus siglas en inglés), que es un colorante sumamente estudiado en la bibliografía y empleado actualmente en la industria Argentina. A partir de entrevistas con especialistas del sector textil, se relevaron y se procuraron reproducir las etapas típicas de las operaciones de teñido. En el presente trabajo se presentan los resultados obtenidos en diferentes ensayos de teñido, una discusión de la repetibilidad de los resultados obtenidos en distintos ensayos y el análisis del aporte de parámetros de relevancia ambiental en cada una de las etapas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Metodología de Ensayo de teñido

Para obtener información sobre la formulación industrial de baños de teñido se mantuvieron reuniones con siete consultores, proveedores y especialistas con amplia experiencia en el rubro textil. A partir de la información recabada, se establecieron las condiciones a emplear en el ensayo de Teñido. Si bien, cada industria tiene su “receta” para los baños de teñido, se buscó elaborar un único procedimiento “tipo”, que establezca condiciones únicas, similares a la mayoría de los casos relevados.

El proceso realizado puede dividirse en tres etapas: El descruce, el teñido y los enjuagues. El descruce tiene como principal objetivo eliminar las impurezas del género y dejar su superficie óptimamente preparada para

la adhesión posterior del colorante pero no integra el proceso de teñido propiamente dicho. En la etapa de teñido, el sistema se somete a una serie de variaciones de temperatura, pH y salinidad a fin de favorecer la fijación del colorante sobre la tela. Posteriormente, se realizan varios enjuagues a fin de eliminar restos de colorante, sales y otros aditivos. Algunos de estos enjuagues, contienen aditivos como ácidos, suavizante o tensioactivos. En dichos enjuagues se remueven los restos del colorante que no hubiesen sido descartados junto al baño agotado, junto a fracciones residuales de los aditivos. Para el RB5, la fracción de colorante no fijada suele rondar el 20% (Arslan-Alaton, 2002 y relevamiento de los autores). Al terminar cada etapa, el líquido es descartado y el textil escurrido. Para cada una de las etapas se adiciona el mismo volumen de líquido. A escala industrial, las operaciones se realizan en equipos similares a un “lavarropas” pero en el laboratorio se realizó en ollas metálicas, manteniendo agitación manual. A fin de caracterizar el líquido descargado, se tomaron muestras puntuales del efluente generado en cada una de las etapas a partir del teñido. No se analizaron en detalle las muestras de la etapa de descruce por considerarse una operación independiente.

La composición de los baños de teñido varía estacionalmente en función del tipo de colores finales a obtener, siendo generalmente suaves en prendas para verano e intensos para invierno. Por ejemplo, para prendas de verano se usan concentraciones inferiores a 0,2 g de RB5/l y salinidades de 10 g de NaCl/l en los baños mientras que en invierno, estos valores pueden llegar a 5 g de RB5/l y 100 g de NaCl/l respectivamente para obtener colores más intensos. Se usó una formulación más próxima al segundo caso, por considerarse una condición más desfavorable para el tratamiento. Un detalle del proceso elaborado, se detalla en la Tabla 1.

Materiales y Métodos analíticos

Para el presente trabajo ensayo, se empleó el producto Remazol Black B 133 de la marca Dystar, lote #902604 que reporta una pureza de entre 70 y 85% en su hoja técnica. Para todos los ensayos, se empleó agua des-ionizada conductividad < 5 uS/cm. Para la preparación de los baños, se empleó cloruro de sodio comercial, de cocina, y el resto de los reactivos de grado analítico. Los humectantes, detergentes y suavizante empleados fueron productos comerciales.

Se determinó pH, conductividad, Demanda Química de Oxígeno (DQO) y Carbono Total (TC) tanto de las muestras efluentes de cada enjuague de teñido en forma individual, como del líquido compensado obtenido por mezcla del baño de teñido y los enjuagues posteriores. La concentración de RB5 se estimó mediante la determinación de absorbancia a 590 nm y su ajuste mediante curvas de calibración con soluciones de colorante en agua. El pH y la conductividad fueron medidos con el equipo Thermo-Orion Versa Star. Los espectros colorimétricos fueron medidos mediante Espectrofotómetros Shimadzu UV-2450 y Hach 9100. Se analizó la DQO mediante método SM-5225 D (APHA 1998) y TC con el equipo Shimadzu TOC-5000 A.

Tabla 1. – Procedimiento de teñido desarrollado

PROCESO DE DESCRUDE (preparación del género textil)						
Etapas	Compuestos por litro de solución			Temperatura	Tiempo	Muestra
Remojo del género con detergente y base	Humectante para descrude (Tensia NG3)	2	g	ambiente		
	Tela	100	g			
	Na ₂ CO ₃ (pH 10,5 - 11)	5	g			
Rampa de Temperatura				rampa a 95°C	45 mins	M1
Enjuagar con agua				ambiente		M1B
PROCESO DE TEÑIDO						
Etapa	Compuestos agregados por litro de solución			Temperatura	Tiempo	Muestra
Remojo del género	Género descrudado	100	g	Ambiente	30 mins	
	Humectante (Tensia NG3)	1	ml			
	Detergente (Heptol NWS)	1	ml			
Adición de sal	NaCl	80	g			
Agregado del colorante, pre-disuelto en agua a 50°C	Remazol Black 133 (RB5)	5	g			
Rampa de temperatura hasta 60°C				rampa a 60°C	60 mins	
Adición de bases predisueltas (primera fracción)	Na ₂ CO ₃	1,5	g			
	NaOH	0,5	g			
Mezcla				60°C	10 mins	
Adición de bases predisueltas (segunda fracción)	Na ₂ CO ₃	1,5	g			
	NaOH	0,5	g			
Mezcla				60°C	10 mins	
Llevar a volumen (1 litro)						
Tintura				60°C	45 mins	
Decantación y escurrido manual						M2
ENJUAGUES POSTERIORES AL TEÑIDO						
Etapas de enjuague	Compuestos agregados por litro de solución			Temperatura	Tiempo	Muestra
Enjuague tibio				40 - 45 °C		M3
Enjuague caliente				70°C		M4
Detergente y temperatura	Detergente (Heptol NWS) 1g	1	g	90 °C		M5
Neutralizado	Ácido acético glacial	0,75	g	60 - 70°C		M6
Enjuague en frío				ambiente		M7
Suavizado	Suavizante Comercial (marca Vívere)	1	g	60 °C		M8
	Ácido acético glacial	0,5				
Enjuague en frío				ambiente		M9

Ensayos de teñido realizados

Se realizaron los ensayos 1, 2 y 3, tomando muestras de los líquidos generados en cada etapa y mezclando luego las fracciones de líquido residual generado en cada una de ellas (de M2 a M9) para realizar posteriores ensayos de tratabilidad. Este líquido se denominó Compensado 123 (C123). En algunos de los ensayos,

también se realizaron determinaciones, a modo exploratorio en las muestras del proceso de descruce (M1 y M1B). Finalmente, se realizó el Ensayo 4 sobre el cual se determinaron DQO y TC en cada una de las muestras de la etapa de teñido. La mezcla del baño agotado y los enjuagues posteriores, obtenidos en el Ensayo 4 se almacenaron aparte constituyendo el compensado denominado C4. Los datos puntuales faltantes en algunos de los parámetros, fueron ocasionados por inconvenientes experimentales y/o analíticos.

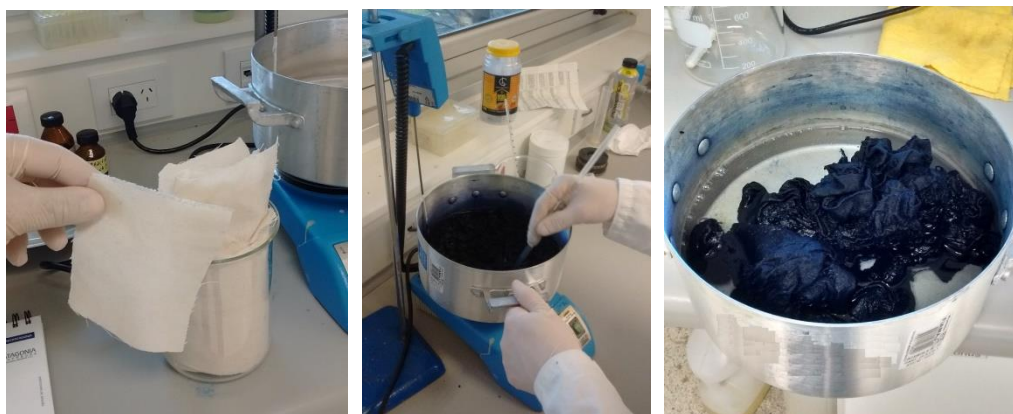


Figura 1.- Imágenes del proceso de teñido a escala laboratorio

Las muestras de efluente compensado se obtuvieron por mezcla de las fracciones M2 a M9 (provenientes del baño agotado y los siete enjuagues posteriores). Dado que el mismo volumen empleado en el baño de teñido, se replica en cada enjuague, por cada litro de baño de teñido, se obtuvieron 8 (ocho) litros de efluente sintético. La Tabla 2 resume los volúmenes de líquido generados en cada uno de los ensayos.

Tabla 2.- Volumen de líquido empleado en cada ensayo

	Volumen de baño de teñido	Volumen total de efluente generado (mezcla M2 a M9)
Ensayo 1 (E1)	1 litro	8 litros
Ensayo 2 (E2)	4 litros	32 litros
Ensayo 3 (E3)	3 litros	24 litros
C123 (Compensado E1, E2, E3)		64 litros
Ensayo 4 (E4)	3 litros	24 litros
C4 (Compensado E4)		24 litros

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Respecto a la calidad del colorante, se analizaron diversos trabajos reportados en la bibliografía para el tratamiento de RB5 empleando técnicas de oxidación avanzada (Colindres et al., 2010; Kurbus et al., 2009; Chen et al., 2010; Mohey El-Dein et al., 2003; Constapel et al., 2009; Alvares et al., 2001; Wang et al., 2003; Arslan-Alaton et al., 2000; Chu et al., 2000; Lucas et al., 2006; Ince et al., 2001; Neamtu et al., 2002). Todos los autores refieren haber usado colorantes de calidad industrial (Dystar, Clariant y Basf). Uno solo

refiere una pureza de 80-85% (Dystar-Hoech, Estambul). Otro refiere > 52% (Dystar) y un tercero (BASF) dice 75% en su formulación comercial Basilen Schwarz FB. El resto, no mencionan detalles sobre marca o calidad. Cabe Mencionar que el RB5 calidad analítica, marca Sigma-Aldrich, reporta una pureza “> 50%”. Lo anterior da cuenta de la dificultad de obtener muestras puras y repetibles de colorante. Los especialistas consultados coincidieron en que las primeras marcas de insumos, suelen guardar composiciones repetibles en el tiempo, mientras que los fabricantes más económicos suelen modificar frecuentemente el origen de sus materias primas y los procedimientos de fabricación, con la consecuente variabilidad en la composición.

A continuación se presentan los resultados de las determinaciones analíticas realizadas sobre los líquidos obtenidos en cada ensayo.

En la Figura 2 se presentan los resultados del análisis de pH en las muestras obtenidas en los ensayos piloto de teñido. Si bien se observa un comportamiento uniforme a lo largo de los ensayos, existen diferencias, que en varios casos resultaron considerables entre ellos. Los Ensayos 2 y 4 mantienen valores de pH superiores al resto, desde el baño (M2) hasta el agregado de ácido en el enjuague (M6). Esta diferencia puede atribuirse a diferencias en los volúmenes de líquido remanente del descruce por efecto del escurrido, errores experimentales y del instrumental, o eventuales modificaciones en la composición de los reactivos (diferencias entre lotes/degradación de alguno de los componentes). El valor de pH decrece levemente con el agregado de tensioactivo (M5) y se torna ácido a partir del agregado del ácido acético (M6). El segundo agregado de ácido, junto al suavizante (M8) no introduce modificaciones importantes en los valores de pH. En E2 se observa un pico fuera de serie en M8, atribuible a un error de la medición. El pH de los líquidos compensados se mantuvo por encima de 8,4 llegando incluso a un valor de 11 para E4, ensayo en cuyas muestras parciales también se observaron valores por encima de la media. Cabe destacar que el compensado C123 fue medido luego de un período considerable a partir de la generación de sus primeras fracciones (E1), pudiendo haber ocurrido una cierta acidificación por biodegradación de algunos compuestos orgánicos. Los valores de pH coincidieron entre muestras filtradas (papel banda negra) y sin filtrar para el Ensayo 1.

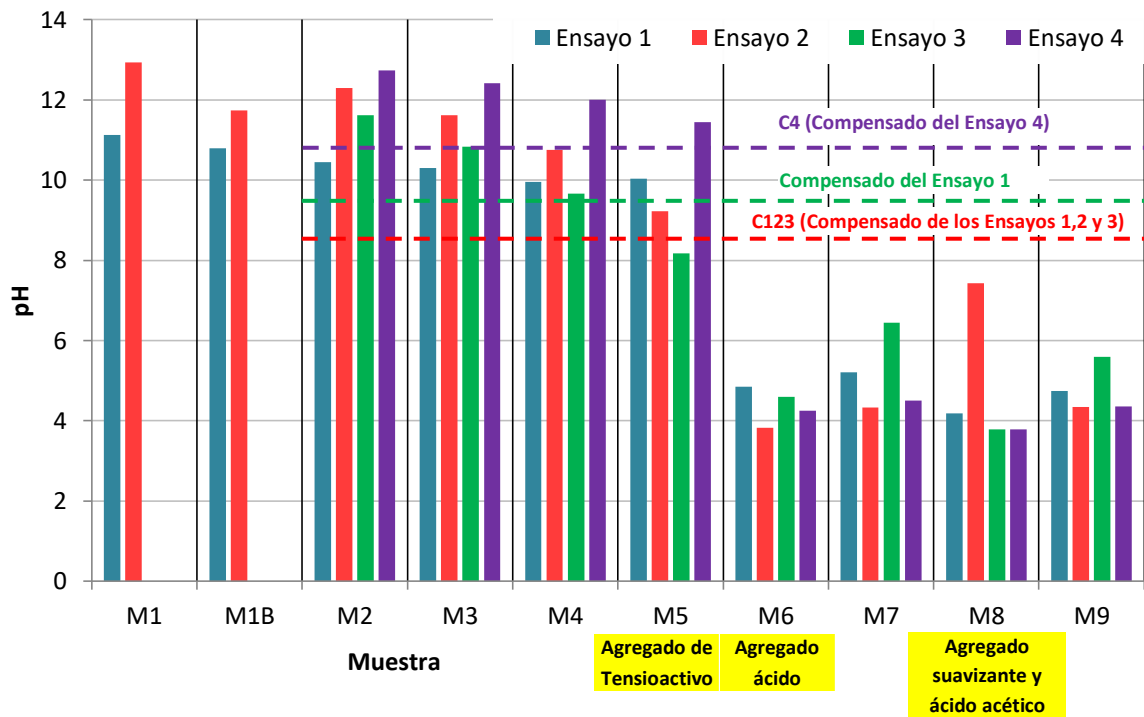


Figura 2.- Resultados de pH obtenidos durante los ensayos de teñido

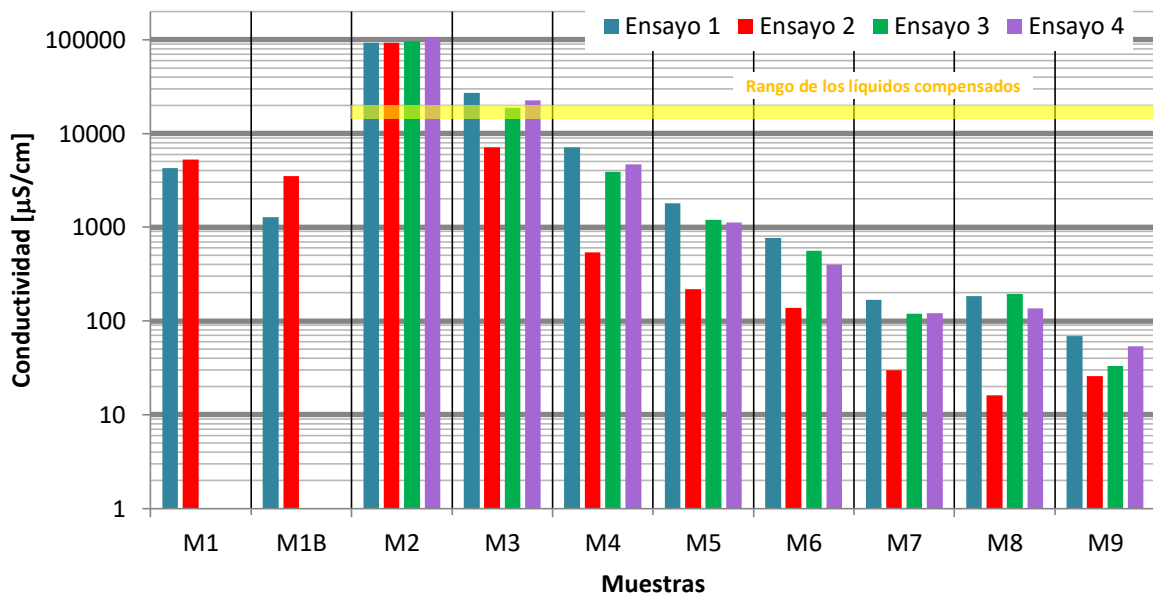


Figura 3.- Resultados de Conductividad obtenidos durante los ensayos de teñido

En la Figura 3 se presentan los valores de conductividad determinados durante el proceso. Puede observarse un comportamiento similar a lo largo de los diferentes ensayos. En el Ensayo 2, se observa una disminución superior al resto entre M2 y M3, lo que podría indicar una mayor eficiencia en el escurrido del género para ese caso. En el Ensayo 1, se midieron pH y conductividad de las muestras filtradas (con papel banda negra) y sin filtrar, obteniendo resultados prácticamente coincidentes. Se midieron muestras almacenadas durante cerca de un año, sin observar diferencias significativas en la conductividad. Todas las muestras compensadas presentaron conductividades en el rango de 18.900 a 20.500 uS/cm indicando que descarte del baño (M2, con

valores cercanos a 100.000 uS/cm) tiene un peso significativo en la salinidad del efluente compensado. Esta apreciación constituye un indicio acerca de las posibilidades de segregar esta corriente permitiendo tanto una menor salinidad en el efluente a tratar, como la reutilización de sales y aditivos en el proceso.

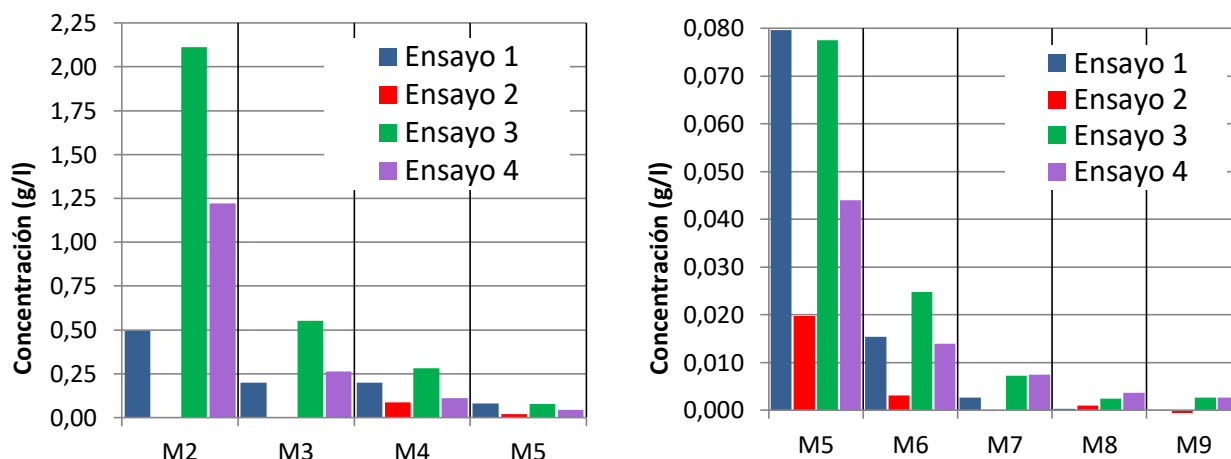


Figura 4.- Resultados de concentración de RB5 obtenidos durante los ensayos de teñido

Tabla 3. – Resultados numéricos de concentración de RB5[g/l]

	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Ensayo 4
M2	0,4926		2,1125	1,2219
M3	0,1996		0,5530	0,2636
M4	0,1999	0,0877	0,2796	0,1095
M5	0,0796	0,0198	0,0775	0,0440
M6	0,0154	0,0031	0,0248	0,0139
M7	0,0027	0	0,0073	0,0074
M8	0,0003	0,0010	0,0024	0,0037
M9	0	0	0,0027	0,0027
Suma	0,9901	(#)	3,0598	1,6668

(#) No aplica la sumatoria, pues no se pudieron cuantificar M2 y M3 por un error procedimental.

La concentración de colorante remanente en el efluente presentó una notoria diferencia entre los ensayos. Cabe destacar que la misma diferencia entre ensayos observada en M2, se mantuvo aproximadamente en los enjuagues posteriores. Este hecho se discutirá en mayor detalle con el análisis de los factores de dilución entre enjuagues. Como se mencionó previamente, la fijación esperada del RB5 en algodón rondaría el 20%. Consecuentemente, de una concentración inicial de 5 g por litro de baño, debiera eliminarse 1 g por litro de baño con los efluentes. La Tabla 3 presenta los resultados numéricos de la Figura 4 y la totalización de masa de RB5 por litro de baño determinada en cada ensayo por la sumatoria de los aportes de cada muestra. Puede apreciarse que en E1 se descargó aproximadamente 1g/l, correspondiente al agotamiento del 80%, mientras que en el E3, este valor fue del 40% y en el E4 cercano al 70%. Posiblemente las diferencias en los valores de pH y en las rampas de temperatura o grados de mezcla durante el agregado de sales hayan ocasionado estas diferencias. Cabe resaltar que el procedimiento se realizó bajo agitación manual y sin control

automático de temperatura, ambos aspectos que a escala industrial pueden ser optimizados para lograr una óptima performance del teñido. En el caso del Ensayo 2, no pudieron medirse las concentraciones de M2 y M3 por un inconveniente operativo.

La evolución de DQO y TC refleja la cantidad de carbono (TC) y compuestos susceptibles de ser oxidados químicamente (DQO), ambos parámetros se incrementan ante la presencia de compuestos orgánicos que se encuentran habitualmente presentes en la formulación de tensioactivos, suavizantes y otros aditivos. El Ácido acético también produce incrementos en ambos parámetros. Cabe destacar que la medición de DQO resultó sumamente dificultosa por la elevada salinidad de las muestras, que interfiere con la determinación de este parámetro. Se encontraron discrepancias significativas entre los valores obtenidos al cuantificar las muestras en curva alto y bajo rango, y debieron realizarse diluciones importantes incrementando la incertidumbre analítica. Por otra parte, los valores de TC resultaron repetibles, aún entre diferentes equipos analíticos. Si bien, la mayoría de las normas de vertido regulan concentraciones límite de DQO, se considera conveniente emplear el TC para un mejor seguimiento de los ensayos de tratabilidad, que facilite la comparación de resultados. Los valores de DQO y TC siguieron tendencias similares durante los ensayos y se vieron incrementados en aquellos enjuagues donde se adicionaron aditivos. (Figura 5). La Tabla 5, presenta los resultados numéricos de todas los los parámetros graficados.

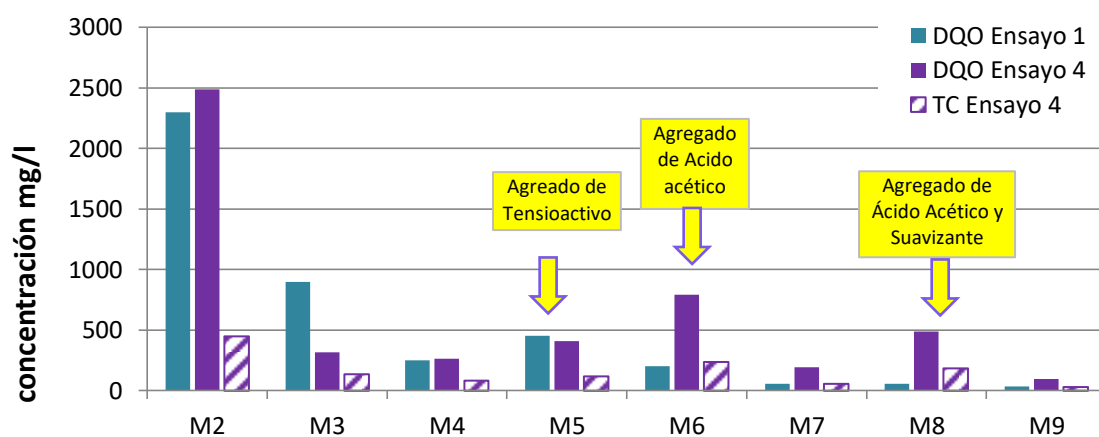


Figura 5.- Resultados de DQO y TC obtenidos durante los ensayos de teñido

Tabla 4.- Determinaciones sobre los líquidos compensados

	Compensado del Ensayo 1	C123	C4
pH	9,6	8,4	11,1
Conductividad [uS/cm]	20.300	18.980	19.670
Concentración [g/l]	0,111 (*)	0,3964	0,2069
DQO [mg/l]	734	162	289
TC [mg/l]		106	142

(*) Valor medido a 600 nm contra curva de calibración a dicha longitud de onda.

Tabla 5.- Resultados numéricos presentados previamente

Muestra	Ensayo 1			Ensayo 2		Ensayo 3		Ensayo 4			
	pH	Conductividad [uS/cm]	DQO [mg/l]	pH	Conductividad [uS/cm]	pH	Conductividad [uS/cm]	pH	Conductividad [uS/cm]	DQO [mg/l]	TOC [mg/l]
M1	11,1	4.290	4140	12,9	5.290						
M1B	10,8	1.275	1100	11,7	3.530						
M2	10,5	93.300	2300	12,3	92.300	11,6	96.300	12,7	104.800	2486	449,2
M3	10,3	26.950	900	11,6	7.100	10,8	18.850	12,4	22.500	318	136,8
M4	10,0	7.110	251	10,8	542	9,7	3.900	12,0	4.670	265	85,0
M5	10,0	1.807	454	9,2	218	8,2	1.194	11,5	1.121	408	118,5
M6	4,9	771	201	3,8	139	4,6	558	4,3	401	794	238,7
M7	5,2	167	55	4,3	30	6,4	119	4,5	121	194	55,8
M8	4,2	185	56	7,4	16	3,8	195	3,8	137	488	183,2
M9	4,7	69	34	4,4	26	5,6	33	4,4	54	98	31,2

En la Figura 6 se grafica la relación entre la concentración de cada muestra, con la de su etapa inmediata anterior. Así, por ejemplo, la relación M3/M2 indica la relación entre los parámetros determinados en el primer enjuague (M3) respecto a los hallados en el baño de teñido (M2). Los puntos señalados con flechas (M5/M4, M6/M5 y M8/M7) son aquellos en los que se incorporaron aditivos, por lo que dichas relaciones no obedecen solamente al efecto de dilución para DQO, TC y Conductividad. En los resultados del Ensayo 4, se observa claramente que los parámetros DQO y TC presentan relaciones mayores a la unidad en estos tres casos, indicando ocasionado por la incorporación de aditivos. Los incrementos relativos, resultan similares para DQO y TOC. En el Ensayo 1, se observa un incremento en la DQO para M5/M4 y M8/M7 y una reducción para M6/M5. Este último dato podría haber sido ocasionado por las dificultades mencionadas para la determinación de este parámetro.

Para el caso de la concentración, las relaciones se mantuvieron en un valor promedio de 0,33 (mediana 0,32, tomando n=17, descartando valores extremos y los correspondientes a M9/M8 por tratarse de concentraciones sumamente bajas en M9 que arrojaban valores relativos muy elevados). La evolución de la conductividad también arrojó una relación inter-enjuague media cercana a 0,3, descartando aquellos puntos con agregado de aditivos. Se concluye que, con el procedimiento de mezcla y decantado empleado, los compuestos de una etapa se diluyen con un factor cercano a 0,3 en el enjuague posterior. Se observó un incremento de la conductividad entre M8 y M7, consistentemente con el agregado de ácido acético y suavizante mientras que entre M6 y M5 (al agregar ácido acético) la relación (M6/M5) se mantuvo debajo de la unidad pero adoptó valores superiores a los correspondientes a la simple dilución entre enjuagues.

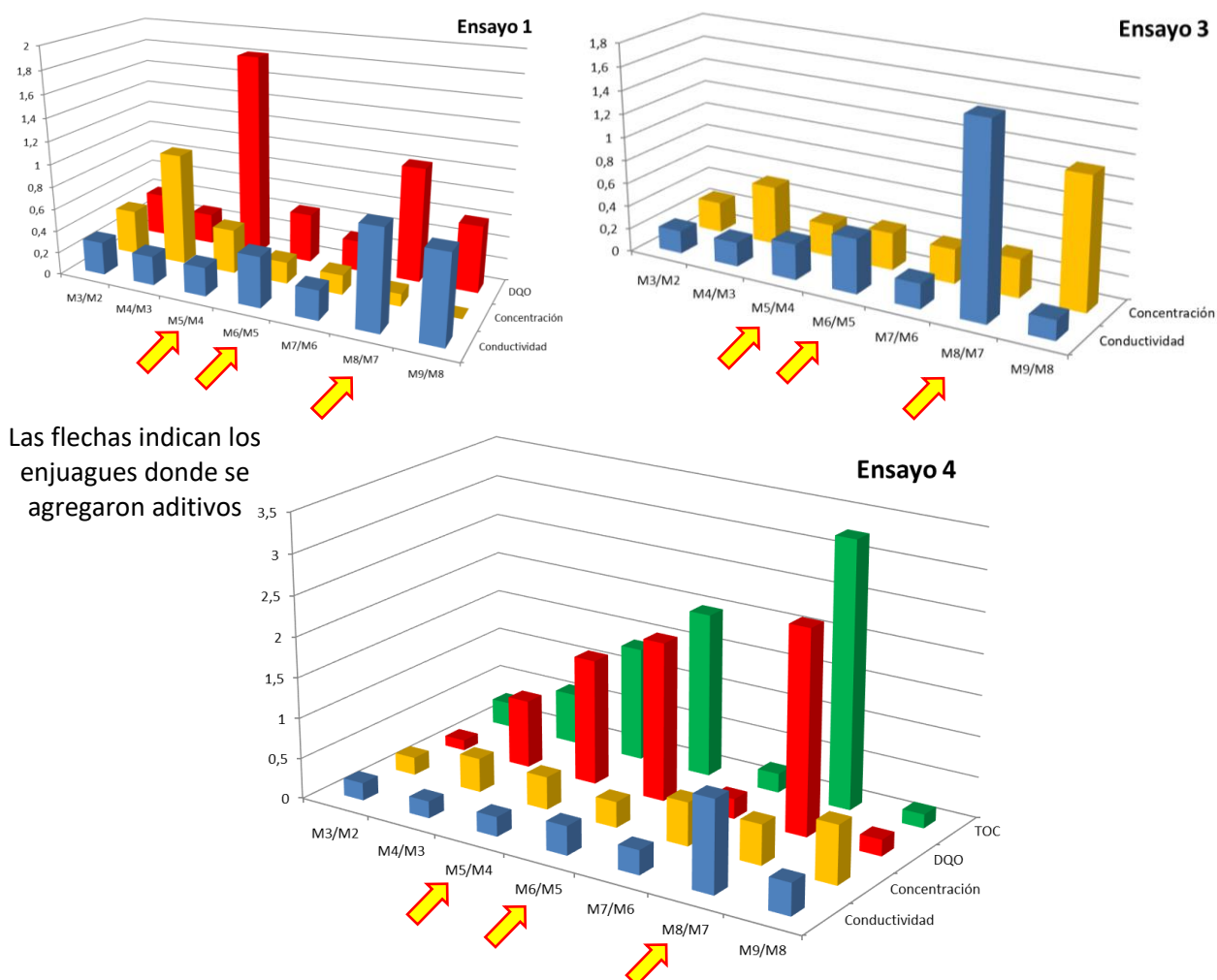


Figura 6.- Gráficos de factores de dilución de los parámetros durante el proceso de teñido

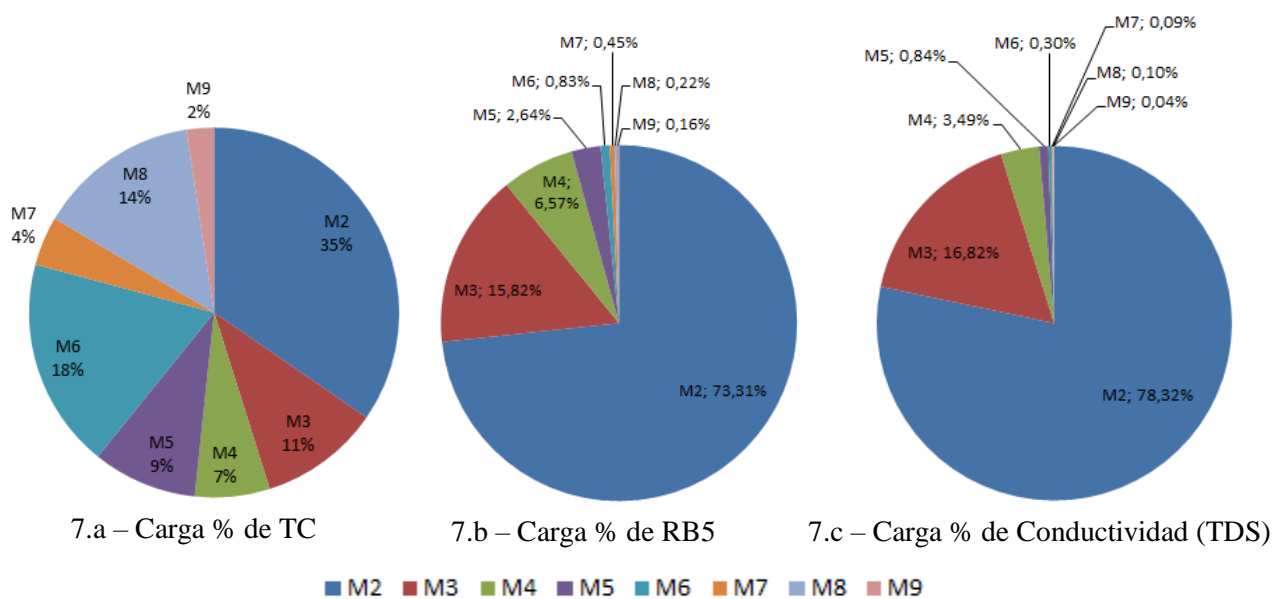


Figura 7.- Aportes porcentuales de carga por cada etapa en el Ensayo 4 (7.a - Carga porcentual de TC, 7.b – Carga porcentual de RB5 y 7.c – Carga Porcentual de Conductividad -o sólidos disueltos totales, TDS-)

Como puede apreciarse en la Figura 7, correspondiente al Ensayo 4, más del 70% del colorante y las sales presentes en los efluentes provienen del baño de teñido agotado. En el caso de la materia orgánica, expresada como TC, este valor se reduce al 35% tomando más peso relativo aquellos enjuagues donde se adicionan tensioactivos, suavizante o ácido acético.

CONCLUSIONES

Se desarrolló un procedimiento para la simulación de un proceso de teñido de algodón bajo condiciones semi-controladas de laboratorio con el objetivo de caracterizar las descargas líquidas de cada etapa del proceso y obtener un líquido, medianamente repetible, para la realización de diferentes ensayos de tratabilidad con una misma base de comparación. Los resultados de los diferentes ensayos no resultaron del todo repetibles y posiblemente deban llevarse a cabo nuevos ensayos, con un control más estricto de ciertas condiciones para incrementar la repetibilidad de los mismos. No obstante, pudieron apreciarse tendencias uniformes y extraerse ciertas conclusiones. La relación de concentraciones entre una etapa y su enjuague inmediato posterior, con el método de escurrido manual empleado, rondó el valor de 0,3. Aquellos casos donde la mencionada proporción resultó superior, se atribuyen al aporte de concentración proveniente de la incorporación de aditivos. Se identificó que el mayor aporte de sales y colorante a los efluentes proviene del descarte del enjuague concentrado. Esta información podría resultar de utilidad para evaluar alternativas de reuso de sales en el proceso industrial. El aporte de carga orgánica se encontró más distribuido entre los enjuagues debido al agregado de aditivos en algunos de ellos. Si bien resulta posible mejorar ciertos aspectos en el futuro, el procedimiento desarrollado se propone como una alternativa para uniformizar las condiciones de líquidos residuales de teñido a emplear para el ajuste y comparación de diferentes métodos de tratamiento.

Agradecimientos. A los especialistas del rubro textil que brindaron información y asesoramiento respecto al proceso industrial y los colorantes: Cristina Zunino, del INTI-textil, a la empresa SANYO-color, a Wenceslao Vega de Surfactan S.A. y a los miembros de la Asociación Argentina de Químicos y Coloristas Textiles (AAQyCT) que fueron entrevistados: Mario Castiglione, Jorge García, Rubén Sosa, y Renato Mentasti.

REFERENCIAS

Alvares A.B.C., Diaper C., Parsons S. A., 2001. Partial oxidation of hydrolysed and unhydrolysed textile azo dyes by ozone and the effect on biodegradability. *Trans IChemE*, 79 Part B, pp. 103-108

Arslan-Alaton I., Balcioglu I.A., 2000. Effect of common reactive dye auxiliaries on the ozonation of dyehouse effluents containing vinylsulphone and aminochlorotriazine dyes. *Desalination*, 130, pp. 61-71

Arslan-Alaton I., Balcioglu I.A., 2001. Photochemical and heterogeneous photocatalytic degradation of waste vinylsulphone dyes: a case study with hydrolysed Reactive Black 5. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 141, pp. 247-254

- Arslan-Alaton I., Balcioglu I.A., Bahnemann, D.W., 2002, Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. *Water Research*, 36, pp. 1143–1154
- Arslan-Alaton I., Hande Gursoy B., Schmidt J.E., 2008. Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. *Dyes and Pigments*, 78, pp. 117-130
- Bisschops I. y Spanjers H., 2003. Literature review on textile wastewater characterisation. *Environmental Technology*, 24, pp. 1399-1411
- Chen H.W., Kuo Y.L., Chiou C.S., You S.W., Ma C.M., Chang C.T., 2010. *Journal of Hazardous Materials*, 174, pp. 795-800
- Colindres P., Yee-Madeira H., Reguera E., 2010. Removal of Reactive Black 5 from aqueous solution by ozone for water reuse in textile dyeing processes. *Desalination*, 258, pp. 154-158
- Constapel M., Schellentrager M., Marzinkowski J.M., Gab S., 2009. Degradation of reactive dyes in wastewater from the textile industry by ozone: Analysis of the products by accurate masses. *Water Research*, 43, pp. 733-743
- Forgacs E., Cserhatia T., Oros G., 2004. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International*, 37, pp. 953- 971
- Gutowska A., Kaluzna-Czaplinska J., Jozwiak W.K., 2007. Degradation mechanism of Reactive Orange 113 dye by H₂O₂/Fe²⁺ and ozone in aqueous solution. *Dyes and Pigments*, 74, pp. 41-46
- Ince N.H., Tezcanlı G., 2001. Reactive dyestuff degradation by combined sonolysis and ozonation. *Dyes and Pigments*, 49, pp. 145-153
- Kurbus T., Le Marechal A.M., Voncina D.B., 2003. Comparison of H₂O₂/UV, H₂O₂/O₃ and H₂O₂/Fe²⁺ processes for the decolorisation of vinylsulphone reactive dyes. *Dyes and Pigments*, 58, pp. 245-252
- Lucas M.S., Peres J.A., 2006. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments*, 71, pp. 236-244
- Mahmoodi N.M., Arami M., Limaee N.Y., Tabrizi N.S., 2006. Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO₂ photocatalytic reactor. *Journal of Colloid and Interface Science*, 295, pp. 159-164
- Mohey El-Dein A., Libra J.A., Wiesmann U., 2003. Mechanism and kinetic model for the decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by hydrogen peroxide and UV radiation. *Chemosphere*, 52, pp.1069-1077
- Neamtu M., Siminiceanu I., Yediler A., Kettrup A., 2002. Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H₂O₂ oxidation. *Dyes and Pigments*, 53, pp. 93-99

- O'Neill C., Hawkes F.R., Hawkes D.L., Lourenço N.D., Pinheiro H.M., Delée W., 1999. Colour in textile effluents – sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74, pp. 1009-1018
- Sarayu K., Swaminathan K., Sandhya S., 2007. Assesment of degradation of eight commercial reactive azo dyes individually and in mixture in aqueous solution by ozonation. *Dyes and Pigments*, 75, pp. 362-368
- Savin I.I., Butnaru R., 2008. Wastewater characteristics in textile finishing mills. *Environmental Engineering and Management Journal*, 7(6), pp. 859-864
- Senthilkumar M., Muthukumar M., 2007. Studies on the possibility of recycling reactive dye bath effluent after decolouration using ozone. *Dyes and Pigments*, 72, pp. 251-255
- Somens C.A., Simionatto E.L., Bertoli S.L., Wisniewski Jr A., Radetski C.M., 2010. Use of ozone in a pilot-scale plant for textile wastewater pre-treatment: Physico-chemical efficiency, degradation by-products identification and environmental toxicity of treated wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 175, pp. 235-240
- Sundrarajan M., Vishnu G., Joseph K., 2007. Ozonation of light-shaded exhausted reactive dye bath for reuse. *Dyes and Pigments*, 75, pp. 273-278
- Tabrizi M.T.F., Glasser D., Hildebrandt D., 2011. Wastewater treatment of reactive dyestuffs by ozonation in a semi-batch reactor. *Chemical Engineering Journal*, 166, pp. 662-668
- Tinoco Gómez O.R., Escudero A.M., Zapata Gamarra H., 2011. Tratamiento de efluentes textiles con luz ultravioleta solar. *Revista de la Facultad de Ingeniería Industrial*, 14(2), pp. 1560-9146
- Uygur A., 1997. An overview of oxidative and photooxidative decolorisation treatments of textile waste water. *JSDC*, 113, pp. 211-217
- Wang C., Yediler A., Lienert D., Wang Z., Kettrup A., 2003. Ozonation of an azo dye C.I. Remazol Black 5 and toxicological assessment of its oxidation products. *Chemosphere*, 52, pp.1225-1232
- Wei Chu, Chi-Wai Ma, 2000. Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics. *Wat. Res.*, 34 (12), pp. 3153-3160
- Yonar T., 2011. Advances in Treating Textile Effluent. *Chap. 1 Decolorisation of Textile Dyeing Effluents Using Advanced Oxidation Processes*, Edited by Peter J. Hauser, Intech.
- Zuorro A., Fidaleo M., Lavecchia R., 2013. Response surface methodology (RSM) analysis of photodegradation of sulfonated diazo dye Reactive Green 19 by UV/H₂O₂ process. *Journal of Environmental Management*, 127, pp. 28-35