

# COMPARACIÓN DE PROCESOS DE TRATAMIENTO PARA EFLUENTES TEXTILES MEDIANTE TÉCNICAS DE OXIDACIÓN AVANZADA (OZONO Y FOTO-FENTON)

S. D. Hanela<sup>\*1</sup>, S. Fantoni<sup>2</sup>, V. Cainzos<sup>2</sup>, S. N. Diaz<sup>1</sup>, E. A. Romero<sup>1</sup>, J. I. Ávalos<sup>1</sup>, A. I. Vezzoni<sup>1</sup> y R. J. <sup>2</sup> Candal

<sup>1</sup> Centro de Tecnología del Uso del Agua (Instituto Nacional del Agua)

Au. Ezeiza-Cañuelas km. 1,62 (1804) Ezeiza, Pcia. de Buenos Aires, Argentina

<sup>2</sup> Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental (IIIA), CONICET, UNSAM, 3iA, Av. 25 de Mayo y Francia, 1650 Gral. San Martín, Provincia de Buenos Aires,

E-mail: [shanela@ina.gob.ar](mailto:shanela@ina.gob.ar)

**Resumen.** Las tecnologías de oxidación avanzada (TAOs) presentan una alternativa prometedora para el tratamiento de efluentes complejos y se basan en la generación de radicales HO<sup>•</sup>, de gran poder oxidante. Las TAOs basadas en ozono y los procesos foto-Fenton (fF) resultan promisorias para procesar efluentes textiles. Las elevadas concentraciones de sales y materia orgánica presentes en estos líquidos pueden disminuir la efectividad del tratamiento. Con el objetivo de comparar las TAOs mencionadas en diferentes matrices, estas fueron aplicadas sobre una solución acuosa y sobre un efluente textil modelo (ETM), conteniendo en ambos casos el colorante Reactive Black 5 (RB5). Se estudiaron dos concentraciones de RB5: Alta (A): 300 a 400 mg/l, próxima al efluente compensado de un proceso de teñido y Baja (B): 20 mg/l, cercana a las concentraciones de un enjuague puntual del proceso. Se comparó la eficiencia de ambas técnicas analizando la absorbancia (590 nm), el índice Pt-Co, el Carbono Orgánico Total (TOC) y el pH. Ambas técnicas permitieron alcanzar eficiencias de remoción de color (a 455 y 590 nm) superiores al 95%. La remoción de TOC fue superior con el fF, (80%) pero la presencia de sales y aditivos en el líquido la redujo al 60%. Para la ozonización esta fue del orden del 50% y también disminuyó notablemente por la presencia de sales y aditivos. Respecto a la eficiencia de decoloración, también se vio afectada por sales y aditivos en el proceso fF pero este efecto no fue significativo en eficiencia ni velocidad para la ozonización.

**Palabras clave:** Oxidación Avanzada, Efluentes Líquidos, Textil, foto Fenton, Ozono

## 1. Introducción

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

\* A quien debe enviarse toda la correspondencia

sobre soluciones relativamente simples, obtenidas por dilución del colorante en agua (Gutowska et al., 2007; Sarayu et al., 2007; Arslan-Alaton et al., 2008) 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). En el otro extremo, otros trabajos presentan ensayos de tratabilidad realizados sobre efluentes reales que suelen contener mezclas de diferentes corrientes residuales generadas en las plantas industriales, además de las propias del teñido (Somensi et al., 2010; Arslan-Alaton y Balcioglu, 2000; Constapel et al., 2009). Estos trabajos no 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 una elevada variabilidad temporal (Yonar, 2011; Savin et al., 2008; Uygur, 1997) debido a que muchos procesos operan por lotes, pudiendo cambiar la formulación de los baños de teñido no solo en forma estacional sino también en función del color y tipo de tela que deben teñir o por cambios en la marca y proveedor de sus materias primas en función de las condiciones dinámicas del mercado. Consecuentemente, se torna dificultoso obtener efluentes reales cuya composición sea repetible en el tiempo y proporcione una base comparativa uniforme para el estudio de técnicas de tratamiento. En el presente trabajo, se “fabricó” un efluente textil modelo (ETM) de procesos de teñido, mediante la simulación de las etapas industriales bajo condiciones controladas en laboratorio siguiendo la metodología descrita en un trabajo previo (Hanela et al., 2018). El ETM obtenido se ensayó mediante dos tecnologías de oxidación avanzada (foto Fenton y ozonización) a fin de comparar las eficiencias de tratamiento. Adicionalmente, los resultados fueron comparados con los obtenidos al procesar muestras de colorante (RB5) disuelto en agua a fin de analizar el efecto de los aditivos presentes en el ETM.

Se seleccionaron dos Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) dado que constituyen una alternativa prometedora para la depuración de efluentes difíciles de tratar por los métodos tradicionales. (Pera-Titus et al., 2004, Litter y Quici, 2010, Oller et al., 2011) Los mismos se basan en la generación in-situ de radicales hidroxilo ( $\text{OH}\bullet$ ), cuyo potencial de oxidación es superior al de otros oxidantes como el ozono o incluso el oxígeno atómico. (Legrini et al., 1993) Los PAOs han demostrado ser eficaces para la destrucción de diversos contaminantes. (Pera-Titus et al., 2004, Legrini et al., 1993, Haponiemi y Lassi, 2012, Ikehata et al., 2006) Los procesos Fenton están basados en la descomposición catalítica del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en presencia de  $\text{Fe(II)}$ . Como consecuencia de esta reacción se producen  $\text{HO}\bullet$  y  $\text{Fe(III)}$ , el cual puede ser reducido por el  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $\text{Fe(II)}$ , completando el ciclo catalítico. La velocidad de este proceso está limitada por la regeneración de  $\text{Fe(II)}$ , necesario para la continuidad del ciclo. La producción de  $\text{HO}\bullet$  y la regeneración  $\text{Fe(II)}$  puede ser acelerada por la fotodescomposición de  $\text{Fe(OH)}^{2+}$  que se produce por la hidrólisis de  $\text{Fe(III)}$  en agua. Este proceso es llamado foto Fenton (fF) y se produce bajo iluminación en el intervalo de 365-420 nm. Por otra parte, el ozono es eficaz para decolorar efluentes debido a su capacidad para atacar los dobles enlaces, generalmente responsables de las propiedades cromóforas de los compuestos. El ozono puede generarse in situ por aplicación de descargas eléctricas al oxígeno del aire y tiene la capacidad de descomponerse originando radicales oxidrilos ( $\text{OH}\bullet$ ) en medios acuosos, dando así lugar a PAOs. [23, 53] con un incremento notable de su capacidad de oxidación. Esta descomposición se encuentra especialmente favorecida en medios alcalinos o ante la presencia de radiación UV o catalizadores pero, en mayor o menor grado ocurre en otros casos también.

En el presente trabajo se analiza comparativamente la respuesta de las dos tecnologías de tratamiento mencionadas frente a soluciones de ETM y RB5 disuelto en agua, en dos rangos de concentración denominados alta (A) y baja (B) a fin de identificar ventajas y limitaciones de las técnicas en estos casos.

## 2. Materiales y Métodos

Para el presente trabajo, 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 desionizada conductividad  $< 5 \text{ uS/cm}$ . Se emplearon reactivos de grado analítico, excepto para el proceso de fabricación del ETM.

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. Las determinaciones colorimétricas directas fueron medidos mediante Espectrofotómetros Shimadzu UV-2450 y Hach 9100. Se analizó el Carbono Orgánico Total (TOC) mediante equipos TOC-5000<sup>a</sup> y TOC-L, marca Shimadzu. El color se determinó por el índice de platino cobalto técnica 8025 “Color verdadero y aparente” en el espectrofotómetro HACH DR

900. El color se determinó por el índice de platino cobalto técnica 8025 “Color verdadero y aparente” en el espectrofotómetro HACH DR 900 para las muestras de ensayos fF y mediante la equivalencia determinada entre la absorbancia a 455 nm y el mencionado índice para las muestras de ensayos de ozonización.

Se estudiaron dos rangos de concentraciones de RB5: Alta (A): 300 a 500 mg/l, próxima al efluente final obtenido al mezclar las corrientes residuales de un proceso de teñido y Baja (B): 20 mg/l, cercana a las concentraciones que tendría un enjuague puntual del proceso. Las soluciones de RB5 en agua se referirán como RB5(A) y RB5(B) respectivamente.

### 2.1. Generación del Efluente Textil Modelo (ETM)

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. Durante el teñido se incorporaron, por cada litro de baño, 100 gramos de tela de algodón, previamente descruada, 80 g de cloruro de sodio, 5 gramos de RB5, 3 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 1 g de NaOH, 1 ml de humectante (Tensia NG3) y 1 ml de detergente (Heptol NWS). Posteriormente, se realizan varios enjuagues a fin de eliminar restos de colorante, sales y otros aditivos. Algunos de estos enjuagues, contienen aditivos como ácido acético, suavizante o tensioactivos. Para la preparación de las soluciones 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. El proceso detallado de fabricación fue presentado en un trabajo previo (Hanela et al., 2018).

En los 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.

El ETM utilizado consistió en la mezcla obtenida de tres lotes generados independientemente. La caracterización de los líquidos ensayados se presenta en la Tabla 1. Para los ensayos con fF el ETM (B) se elaboró diluyendo 66,6:1000 el líquido original y para el caso de ozonización se usó una dilución 53:1000. Los ensayos con RB5 se realizaron con concentraciones de 20 mg/l (B) en ambos casos, y de 300 y 380 mg/l para rango alto (A) para fF y ozono respectivamente.

**Tabla 1.** Caracterización inicial de los líquidos ensayados (valores medios)

	Pt-Co	Concentración de RB5 (mg/L)	TOC (mg/L)	pH
RB5 (A)	5546	340	82,7	5,45
RB5 (B)	347	20	10,1	6,16
ETM (A)	7465	520	137,9	5,79
ETM (B)	333	24	8,5	5,86

### 2.2. Sistema de tratamiento foto Fenton

Para los ensayos de fF se utilizó un reactor (200 ml) de doble camisa termostatizado (25°C) irradiado por una lámpara Osram Ultravitalux 300 W UV simulación solar. El peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) se incorporó en una única dosis (50mM) junto a Cloruro Férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) 2.5 mM y se controló su consumo mediante el método colorimétrico con metavanadato de amonio. El experimento se dió por finalizado al consumirse todo el  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Para los líquidos de menor concentración de colorante la dosis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  fue 5mM. Además se realizaron controles sin  $\text{FeCl}_3$  y sin luz para los casos (A) con 50mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### 2.3. Sistema de tratamiento por ozonización

El proceso de ozonización, se llevó a cabo en un reactor cilíndrico, perfectamente agitado, que se cargó con 4 litros de la solución a ensayar. Se inyectó en forma continua durante el ensayo, una corriente de oxígeno ozonizado (1 l/min; 2,5 g de O<sub>3</sub>/h). La corriente gaseosa remanente fue colectada en una serie de recipientes con ioduro de potasio a fin de neutralizar el ozono remanente. Las muestras extraídas durante el ensayo no superaron el 20% del volumen original de líquido. Inmediatamente luego de la recolección, las muestras fueron separadas y se mezclaron en partes iguales con soluciones de inhibidores (quenchers) para interrumpir la reacción. Para el caso de mediciones por espectrometría directa, se usó acetonitrilo y para otros parámetros, sulfito de sodio 0,02M. Previamente se verificó que dichos compuestos no interfirieran con las determinaciones. Los ensayos de se extendieron hasta absorbancias invariables a 590 nm, resultando tiempos de 80 (RB-A), 20 (RB-B), 120 (ETM-A) y 16 (ETM-B) minutos.

## 3. Resultados y discusión

### 3.1 Resultados comparados entre ambos métodos de tratamiento

Ambos métodos de tratamiento presentaron buenas eficiencias de remoción de color a 455 nm, proporcional al índice de Pt-Co, y 590 nm con ligeras disminuciones para el caso de fF con ETM (B) atribuibles a la incerteza analítica y experimental. La decoloración a las dos absorbancias analizadas fue similar, observándose ligeras variaciones en los ensayos con ETM. El tiempo para lograr un índice Pt-Co < 100 fue inferior a 3 minutos empleando ozonización en las soluciones diluidas (RB5(B) y ETM(B)) y ligeramente superior (5 minutos) empleando fF. Para el RB5(A) la ozonización requirió más tiempo que el fF para decolorar. Para el caso de ozonización en ETM(A), el valor final fue de 168 unidades por lo que no se graficó (Fig. 1.b). A través de fF se alcanzó mayor remoción de TOC que por ozonización. La presencia de aditivos (ETM) disminuyó considerablemente la eliminación de TOC (Figura 1d).

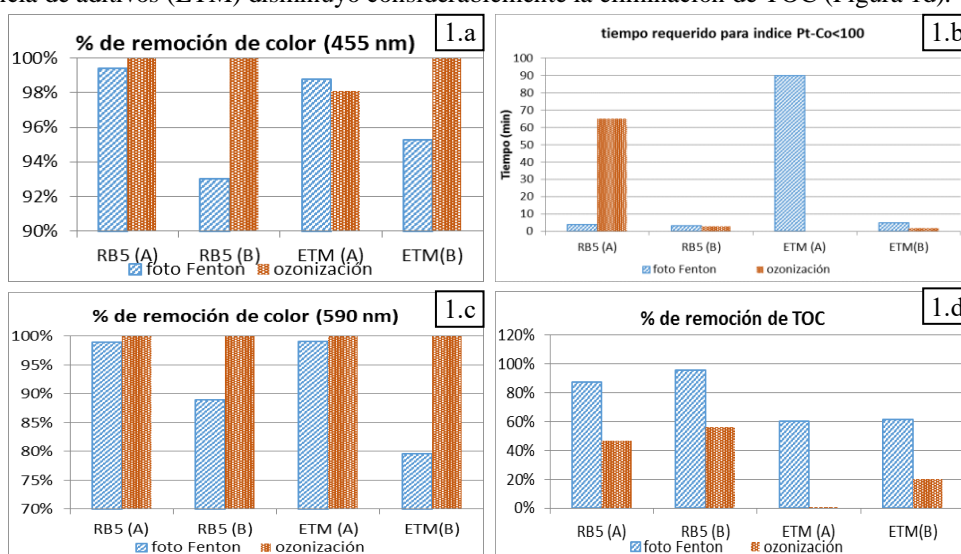


Fig. 1. Remociones de color y TOC obtenidas por fF u ozonización

### 3.2 Resultados complementarios con foto Fenton

En la Figura 2 se presenta la evolución del color medido con Pt-Co y el TOC, normalizados respecto a sus valores iniciales, para los ensayos y controles de fF se realizados con 50mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Se observó que la presencia de aditivos y la gran concentración de sales en ETM afectaron la cinética de decoloración y la remoción de TOC. En los casos de control sin luz (fenton térmico) se determinó que la disminución de TOC ocurre de manera más lenta para el RB5, en cambio en el ETM no presentó variaciones significativas respecto al experimento realizado bajo iluminación.

En la Figura 3 se muestra el porcentaje de TOC removido y el tiempo para lograr un índice Pt-Co < 100 con distintas dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Para el caso de ETM(A) con 10mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se alcanzó un valor final de 520 unidades por lo que no se incluyó el dato en la Figura 3.b. Este gráfico muestra que en las soluciones acuosas de RB5 el color se elimina aún con bajas concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

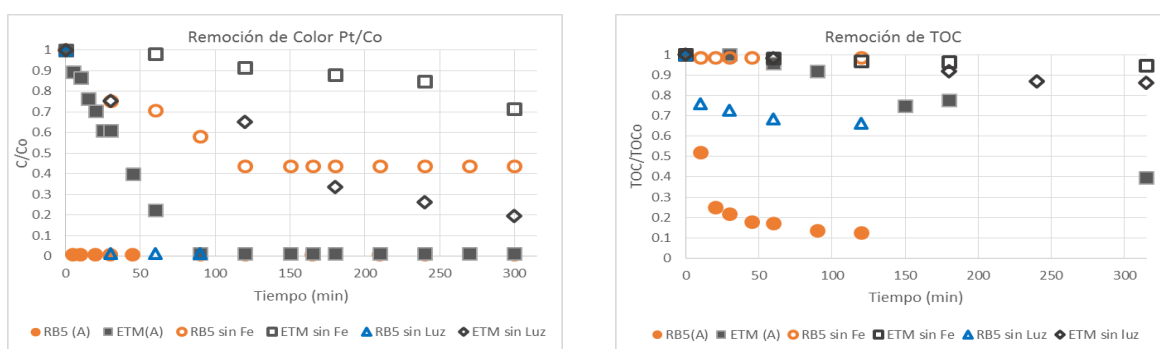


Fig. 2. Remociones de color y TOC con fF

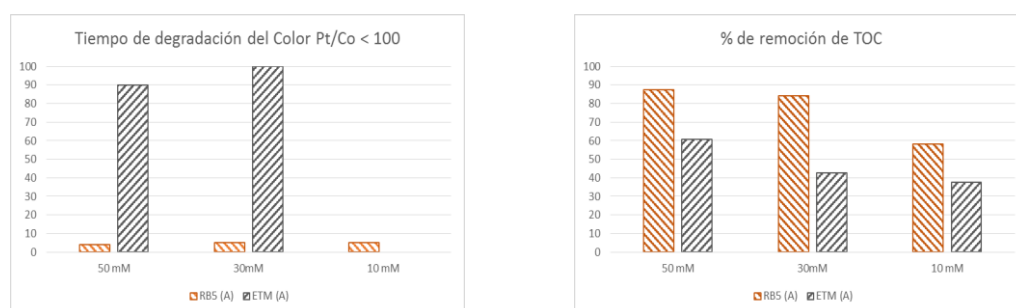


Fig. 3. Porcentaje de degradación de TOC y tiempo de degradación del color.

### 3.3 Resultados complementarios con ozonización

En la Figura 4 se presenta la evolución del color medido a 590 nm y el TOC, normalizados respecto a sus valores iniciales, para los ensayos de ozonización. Puede apreciarse que los aditivos presentes en ETM no afectaron la cinética de decoloración, al compararse con las muestras de RB5 en el mismo rango de concentración. Para la remoción de TOC, la presencia de sales y aditivos en el ETM redujo notablemente la eficiencia de remoción, siendo prácticamente nula para la muestra de ETM concentrado (ETM A). Si bien se observó una tendencia a la reducción de TOC en los ensayos con RB5, el ensayo fue interrumpido al lograr la decoloración, por lo que la posibilidad de la técnica para mejorar la remoción con mayores tiempos de tratamiento deberá ser estudiada en el futuro. Esto podría deberse al efecto de altas concentraciones de aniones, tales como Cloruros o Carbonatos, que se encuentran reportados en la bibliografía como captadores (scavengers) de radicales libres (como los  $OH\bullet$ ) generados por descomposición del ozono en agua.

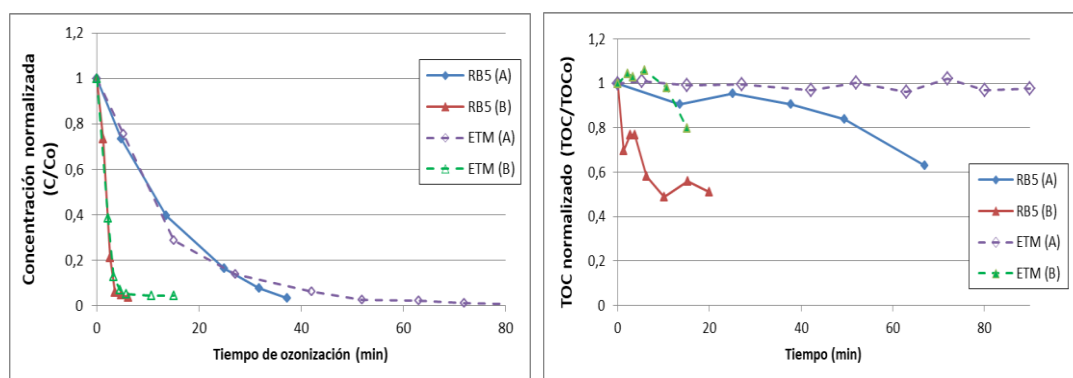


Fig. 4. Remociones de color (a 590 nm) y TOC obtenidas por ozonización (valores normalizados)

## 4. Conclusiones

La presencia de sales y aditivos empleados en los procesos industriales de teñido pueden afectar significativamente la eficiencia de los sistemas de tratamiento de efluentes. Tanto el tratamiento fF como

la ozonización lograron buenas eficiencias de remoción de color en el líquido, siendo ligeramente superiores las alcanzadas con este último método. Ambos métodos permitieron alcanzar remociones parciales del TOC, lográndose mayores eficiencias con el fF. La ozonización demostró ser afectada negativamente por la presencia de sales y aditivos en términos de remoción de TOC, pero no así para la capacidad de remover color.

## 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*
- 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*
- Arslan-Alaton I., Balcioglu I.A., Bahnemann, D.W. (2002). Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C and TiO<sub>2</sub>/UV-A processes. *Water Research, 36*
- 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*
- Bisschops I. y Spanjers H. (2003). Literature review on textile wastewater characterisation. *Environmental Technology, 24*
- 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*,
- Forgacs E., Cserhatia T., Oros G. (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International, 37*
- Gutowska A., Kaluzna-Czaplinska J., Jozwiak W.K. (2007). Degradation mechanism of Reactive Orange 113 dye by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> and ozone in aqueous solution. *Dyes and Pigments, 74*
- Hanela S., Fantoni S., Romero E., Díaz S.N., Cainzos, V., Polla, G., Panebianco, V. y Candal, R. (2018) Procedimiento de elaboración y caracterización de un efluente textil sintético para el estudio comparativo de técnicas de tratamiento *Cuarto Encuentro de Investigadores en Formación en Recursos Hídricos, IFRH 2018*.
- Heponiemi A., Lassi U. (2012). Advanced Oxidation Processes in Food Industry Wastewater Treatment – A Review Food Industrial Processes *Methods and Equipment, ed. by Benjamin Valdez, Intech2*
- Legrini O., Oliveros E., and Braun A. M. (1993). Photochemical Processes for Water Treatment, *Chemical Reviews, 93*
- Litter M.I., Quici N. (2010) Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, *Recent Patents on Engineering 4*
- Pera-Titus M., García-Molina V., Baños M.A., Giménez J., Esplugas S. (2004) Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Applied Catalysis B: Environmental 47*
- Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J.A. (2011) Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination. A review, *Science of the Total Environment 409*
- Savin I.I., Butnaru R., 2008. Wastewater characteristics in textile finishing mills. *Environmental Engineering and Management Journal, 7(6)*
- 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*
- Senthilkumar M., Muthukumar M., (2007). Studies on the possibility of recycling reactive dye bath effluent after decolouration using ozone. *Dyes and Pigments, 72*
- Somensi C., Simionatto E., Bertoli S., 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*
- Uygur A., (1997). An overview of oxidative and photooxidative decolorisation treatments of textile waste water. *Journal of the Society of Dyers and Colourists, 113*
- 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/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process by *Journal of Environmental management, 127* .