

Aplicación de procesos electroquímicos para el reúso de efluentes textiles: estudio preliminar con colorantes.

Pablo César Vicente Sánchez^{a*}, Noelia Yael Vera^a, Gladys Natalia Miranda Ruíz^a, María Elena Aristi^a, Bettina Laura Marchisio^a, Jorge Martín Meichtry^b, Elizabeth Graciela De Seta^{a,b}

^a UDB Química, UTN-FRBA, Mozart 2300, C1407IVT, CABA, Argentina.;

^b Centro de Tecnologías Químicas, UTN-FRBA, Medrano 951, C1179AAQ, CABA. Argentina.

*Tel. 54 9 11 6467 0501

pcvsanchez@frba.utn.edu.ar

RESUMEN

La industria textil tiene una demanda intensiva de agua y sus vertidos se caracterizan por ser altamente contaminantes, principalmente debido a la presencia de colorantes sintéticos. La electrocoagulación sola (EC) o con adición de H₂O₂ (peroxicoagulación, PC) son tratamientos de aguas, simples y eficientes, posibilitando la descarga segura de los efluentes, pero también su reúso. En este trabajo se estudió el tratamiento de dos colorantes textiles, Negro reactivo 5 (RB5, un colorante reactivo) y Rojo Dianix (RD, un colorante disperso), y un agua real (AR) contaminada con colorantes, mediante EC y PC empleando ánodos de hierro; se analizó el tiempo de reacción (t_r), el consumo eléctrico (CE) y el potencial reúso a partir de los requisitos de los distintos procesos textiles. Los resultados mostraron que PC es más eficiente para RB5 ($t_r = 1,5$ min, CE ≈ 0.005 kWh m⁻³) y EC para RD ($t_r = 13$ min, CE ≈ 0.5 kWh m⁻³), lográndose en ambos casos remociones $\geq 95\%$; por su parte, en el tratamiento de AR mediante PC se lograron remociones de 70% en turbidez y DQO ($t_r = 8$ min, CE ≈ 0.31 kWh m⁻³). Se concluye que la elección de EC o PC depende de la naturaleza del contaminante, y que estos tratamientos posibilitarían el reúso parcial de agua en el proceso textil.

PALABRAS CLAVE: electrocoagulación, negro reactivo 5, peroxicoagulación, reúso, rojo dianix

1. INTRODUCCIÓN

Según datos de Naciones Unidas, la industria de la moda produce más del 20% de las aguas residuales al año. Se necesitan unos 7500 litros de agua para fabricar un pantalón vaquero desde la producción del algodón hasta la entrega del producto final a la tienda. Se utilizan al año unos 93.000 millones de metros cúbicos de agua. El cuidado del medioambiente, la adecuación a las normas y los costos inducen a considerar la economía circular para los efluentes textiles (Hua Yin et al., 2019; Rodríguez et al., 2020).

Estos efluentes son altamente contaminantes debido a la presencia de elevadas concentraciones de sales, surfactantes y colorantes, siendo estos últimos los componentes más peligrosos por su toxicidad, sus escasa o nula biodegradabilidad y por ser bioacumulables (Erkanli et al., 2017; Soares et al., 2017; Kaur et al., 2018). Por estos motivos, los tratamientos biológicos convencionales suelen ser poco eficientes para estos efluentes, por lo que resultan de interés procesos electroquímicos como la EC con ánodos de hierro (Ecs. (1) – (5)), donde la remoción se produce mediante su adsorción/precipitación en los oxo-hidróxidos generados (FeOx).



La peroxicoagulación (PC) propone la combinación de la EC con ánodo de hierro con la adición de H_2O_2 , dando lugar a la reacción de Fenton (Ecs. (6) y (7)), un Proceso Avanzado de Oxidación (PAO) que genera el radical hidroxilo (HO^\bullet), especie virtualmente capaz de mineralizar sustancias orgánicas (Ec. (8)) (Nidheesh et al., 2018).



Debe destacarse que tanto EC como PC no alteran, de forma significativa, la conductividad del agua tratada, lo cual suele ser un limitante para los potenciales reúsos en la industria textil. Este trabajo estudia la eficiencia de la electrocoagulación (EC) y la peroxicoagulación (PC) con ánodos de hierro para degradar los colorantes RB5, y RD y un AR contaminada con colorantes.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Se emplearon electrodos de hierro SAE 1010, y H_2SO_4 (pH), Na_2SO_4 (conductividad, κ) y H_2O_2 de calidad analítica. Los colorantes utilizados fueron Negro reactivo 5 IB 150 (RB5) y Rojo Dianix AC-E (RD), ambos de calidad técnica, y se cuantificaron por espectrofotometría directa a 574 y 582 nm, respectivamente; las muestras se analizaron sin dilución, previa centrifugación (3000 rpm, 15 minutos).

La muestra de agua real, contaminada con colorantes (AR) fue tomada en la desembocadura del arroyo Medrano, Ciudad de Buenos Aires, Argentina (Figura 1) en abril del 2023, y se caracterizó mediante análisis de color, turbidimetría y DQO.



Figura 1. Georreferenciación Arroyo Medrano, con su ampliación. <https://unidadesterritoriales.obraspublicas.gob.ar>

Los experimentos se realizaron por triplicado en una celda de 300 mL, con agitación magnética (250 rpm) y un volumen V de 250 mL de solución a tratar. La superficie de los electrodos fue de $19,5 \text{ cm}^2$, con una distancia interelectródica de 9 cm; la intensidad de corriente (I) varió entre 0,01 y 0,10 A aplicando una tensión (τ) entre 2,5 y 10 V. El consumo eléctrico (CE) se calculó según la Ec. (9), siendo t el tiempo de reacción.

$$CE = \frac{I * t * \tau}{V} \quad (9)$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Experimentos con colorantes

Los resultados y condiciones de la remoción de RB5 y RD con EC se muestran en la Figura 2. Para RB5 se observan tres períodos diferenciados: un período de inducción hasta los 6 minutos, seguido de una etapa de remoción lenta entre los 6 y 12 minutos, y finalmente una etapa de remoción rápida ($12 \leq t \leq 16 \text{ min}$). Para RD se observa un período de inducción menor (4 minutos), seguido de un descenso a una velocidad intermedia entre los procesos lento y rápido de RB5, completándose la remoción a los 13 minutos.

La cinética de remoción puede aproximarse a un pseudo-orden cero; el período de inducción observado en ambos casos puede asociarse al complejamiento de los iones Fe(II) y/o Fe(III) por los colorantes (Sengil y Ozacar, 2009).

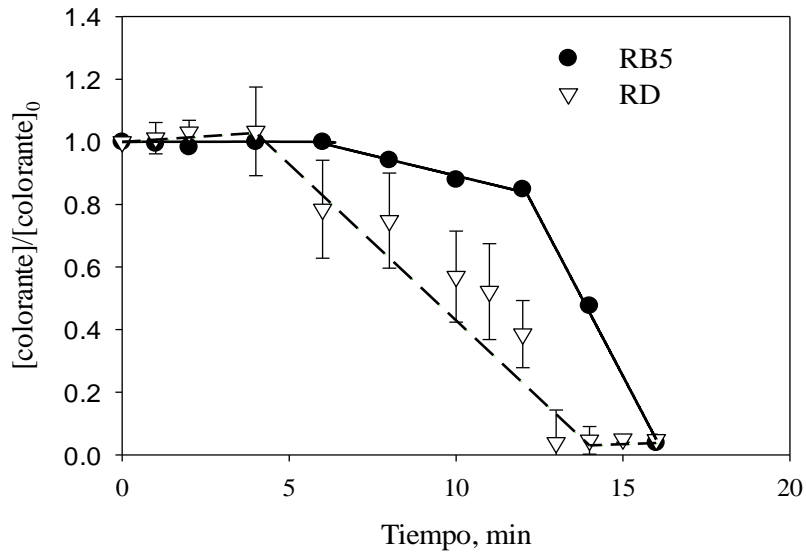


Figura 2. Remoción de RB5 y RD por EC. Condiciones: $[RB5]_0$ o $[RD]_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = 6$, $\kappa = 1 \text{ mS cm}^{-1}$, $I = 0,05 \text{ A}$, $\tau = 10 \pm 2 \text{ V}$, $T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$.

Los experimentos de remoción mediante PC se realizaron a $\text{pH} 3$, óptimo de la reacción de Fenton (Nidheesh et al., 2018). Para RB5 se analizó el efecto de la concentración inicial de H_2O_2 en la velocidad de reacción (Figura 3). Para RD se aumentó I y la dosis de H_2O_2 debido a la baja velocidad de remoción encontrada (Figura 4).

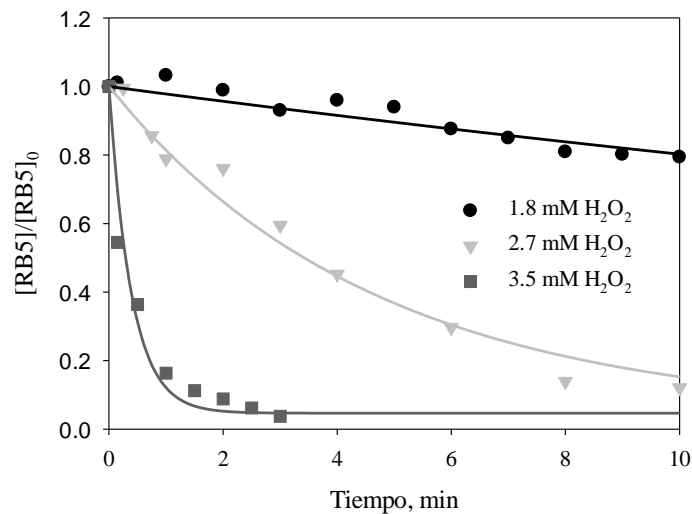


Figura 3. Concentración normalizada de RB5 durante PC bajo diferentes concentraciones de H_2O_2 . Condiciones: $[RB5]_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} 3$, $\kappa = 3,5 \text{ mS cm}^{-1}$, $I = 0,01 \text{ A}$, $T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 2,5 \text{ V}$

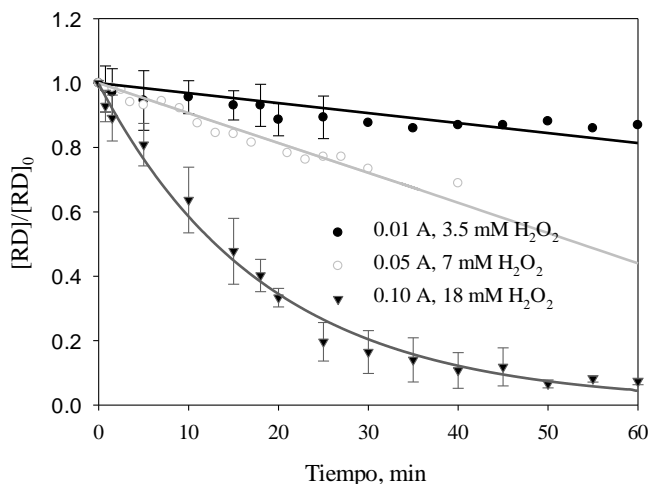


Figura 4. Concentración normalizada de RD durante PC bajo diferentes I y concentraciones de H_2O_2 . Condiciones: $[\text{RD}]_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH } 3$, $\kappa = 3,5 \text{ mS cm}^{-1}$, $T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$, $2,5 \text{ V} \leq \tau \leq 7,9 \text{ V}$.

Las Figuras 3 y 4 muestran que la remoción de RB5 y RD mediante PC tienen una fuerte dependencia de $[\text{H}_2\text{O}_2]$, siendo el tratamiento más efectivo para RB5, cuya remoción es completa a los 3 minutos (Figura 3) con $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3.5 \text{ mM}$, con una cinética de pseudo-primer orden. La degradación de RD demandó condiciones más exigentes, alcanzándose una remoción de $\approx 95\%$ al cabo de 36 minutos con $I = 0,1 \text{ A}$ y $[\text{H}_2\text{O}_2] = 18 \text{ mM}$, con una cinética de orden cero, sin alcanzar un 100% de remoción aún a $t \geq 60$ minutos. La menor remoción de RD puede atribuirse a su naturaleza dispersa, que dificulta la degradación del colorante por los HO^\bullet .

En la Tabla 1 se muestran los valores de CE para los experimentos de las Figuras 2, 3 y 4.

Tabla 1. Valores de CE para EC y PC de RB5 y RD, calculados con la Ec. (9) en las condiciones óptimas de cada proceso.

Experimento	EC	PC
RB5	$0,53 \text{ kWh m}^{-3}$	$0,005 \text{ kWh m}^{-3}$
RD	$0,43 \text{ kWh m}^{-3}$	$1,76 \text{ kWh m}^{-3}$

Excepto para el tratamiento PC de RD, los valores de CE calculados son inferiores a 1 kWh m^{-3} , consumo máximo para un proceso económicamente eficiente (Miklos et al., 2018). Para RB5 la adición de una dosis de H_2O_2 (3,8 mM) resulta en un gasto eléctrico 100 veces inferior respecto de la EC; para RD la adición de H_2O_2 resulta contraproducente. Estos resultados permiten concluir que el proceso más eficiente depende de la naturaleza del contaminante.

Se realizaron además determinaciones DQO y DBO para distintas concentraciones de colorantes con el objeto de comparar con los límites de vertido según la normativa vigente (Tabla 2).

Tabla 2. Límites admisibles de vertido de efluentes líquidos. Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sustentable-Autoridad de Cuenca Matanza Riachuelo (ACUMAR)- República Argentina, Resolución N° 283/2019, Anexo I.

Límites de vertido (ACUMAR)			
	Colectora cloacal	Pluvial/Cuerpo superficial	Absorción suelo
DQO mg O₂ L⁻¹	≤ 700	≤ 125	≤ 500
DBO mg O₂ L⁻¹	≤ 200	≤ 30	≤ 200

Los resultados mostraron que se requieren más de 110 y 140 mg L⁻¹ de RB5 y RD respectivamente, para superar el límite de vertido de DQO en cuerpo superficial. Los valores obtenidos para DBO en esas concentraciones no superan el límite.

3.2 Experimentos con aguas reales

Se realizaron experimentos de PC con AR en condiciones similares a las óptimas determinadas para RB5. Los resultados se muestran en la Tabla 3, donde puede apreciarse que en solo 8 minutos de reacción se logra una completa remoción del color, junto con reducciones DQO y turbidez mayores al 70 %, con un CE de tan solo 0,31 kWh m⁻³.

Tabla 3. Parámetros obtenidos para agua real antes y después del tratamiento por PC, $t = 8$ min, $CE \approx 0,31$ kWh m⁻³.

Parámetro	Antes del Tratamiento	PC
DQO mg O₂ L⁻¹	110 - 145	30
Turbidez (NTU)	12	4
Color	Azul/ violáceo	No visible

3.3 Potencial aplicación de los resultados obtenidos al reúso de agua en la industria textil

La mayoría de las industrias no dispone de conocimientos sobre el efecto de la calidad del agua en el proceso, en el producto y en la salud. El proyecto AquaFit4Use (7° Programa Marco de la Comisión Europea), establece requerimientos de calidad de agua apta para el uso textil, resumidos en la Tabla 4.

La aplicación de PAOs para el reúso de efluentes textiles registra como antecedentes: 1) El proceso ECUVAL System, de oxidación fotoelectroquímica con electrodos de Ti recubierto con óxidos de iridio y rutenio con irradiación UV, donde se logra un 70% de reúso de los efluentes pero sin que se reporte el CE (Buscio et al., 2019), y 2) la reacción Fenton combinada con intercambio catiónico, donde evaluaron la reutilización en procesos de blanqueo y teñido (Ulson de Souza et al., 2010), sin que se reporten % de reúso de agua ni CE. La eficiencia mostrada por el proceso PC para tratar RB5 y AR, con valores de CE notoriamente inferiores a 1 kWh m⁻³, y el hecho de que

no incrementa la conductividad del agua tratada, indican que tiene un gran potencial para permitir el reúso de agua en la industria textil.

Tabla 4. Requerimiento para el reúso de agua en la industria textil – Aquafit4Use

PARAMETRO	VALOR
Color	No visible
DQO (mg L ⁻¹)	60
pH	6,5 – 8,0
Conductividad (mS cm ⁻¹)	1,5
Sólidos suspendidos (mg L ⁻¹)	10
Fe (hierro) total	< 0,1

4. CONCLUSIONES

Los resultados muestran que los procesos electroquímicos son eficientes para remover RB5 y RD, con valores $CE \leq 1 \text{ kWh m}^{-3}$, excepto para RD mediante PC. Para RB5 el proceso más eficiente es PC, logándose una remoción completa en 3 min, $I = 0,01 \text{ A}$ y 3,8 mM de H_2O_2 , siendo $CE = 0,005 \text{ kWh m}^{-3}$, indicativo de la viabilidad económica de este proceso. Por otro lado, para RD el proceso más conveniente es EC, con remoción completa en 13 min a $I = 0,05 \text{ A}$ y $CE = 0,43 \text{ kWh m}^{-3}$. El tratamiento por EC muestra una etapa de inducción para ambos colorantes, y PC muestra una fuerte dependencia con $[\text{H}_2\text{O}_2]$. La completa degradación de estos colorantes permite considerar el eventual acoplamiento de estos procesos a un tratamiento biológico para disminuir la DQO y lograr así un agua de calidad suficiente para su reúso en el proceso textil. Si bien las determinaciones de DQO y DBO sobre las soluciones de colorantes mostraron que, para concentraciones inferiores a 110 y 140 mg L⁻¹ de RB5 y RD respectivamente, no se superan los límites de vertidos se debe considerar que los efluentes reales contienen sales, surfactantes y aditivos que inciden en estos parámetros. Los resultados obtenidos mediante PC para el tratamiento de aguas reales muestran la desaparición del color y la reducción en más de un 70% para DQO y turbidez, indicando su efectividad.

Referencias

Buscio V., López-Grimau V., Álvarez M.D., Gutiérrez-Bouzán C., (2019) *Reducing the environmental impact of textile industry by reusing residual salts and water: ECUVal system*. Chemical Engineering Journal 373 161-170.

Erkanli M., Yilmaz L., Çulfaz-Emecen P.Z., Yetis U. (2017). *Brackish water recovery from reactive dyeing wastewater via ultrafiltration*. J. Clean. Prod. 165, 1204–1214

H. Yin, P. Qiu, Y. Qian, Z. Kong, X. Zheng, Z. Tang, H. Guo (2019). *Textile Wastewater Treatment for Water Reuse: A Case Study*. Processes, 7(1), 34.

Kaur, P., Kushwaha, J. P. and Sangal, V. K. (2018). *Transformation products and degradation pathway of textile industry wastewater pollutants in Electro-Fenton process*. Chemosphere 207, 690–698

Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E., Hübner, U. (2018). *Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment-A critical review*. Water Research 139, 118–131.

P. Nidheesh, M. Zhou, M. A. Oturan (2018). *An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes*, Chemosphere 197, 210–227.

Rodríguez, D. J.; Serrano, H. A.; Delgado, A.; Nolasco, D. y Saltiel, G. (2020). *De residuo a recurso: Cambiando paradigmas para intervenciones más inteligentes para la gestión de aguas residuales en América Latina y el Caribe*. Banco Mundial, Washington, DC

Sengil, I.A., and Ozacar, M. (2009). *The decolorization of C.I. Reactive Black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrodes*. J. Hazard. Mater. 161, 1369–1376.

Soares P.A., Souza R., Soler J., Silva T.F.C.V., Guelli S.M.A., Boaventura R.A.R., Vilar V.J.P. (2017). *Remediation of a synthetic textile wastewater from polyester-cotton dyeing combining biological and photochemical oxidation processes*. Sep. Purif. Technol. 172, 450–462

Ulson de Souza A.A., Resmini Melo A., Pellegrini Pessoa F.L., Ulson de Souza S.M. (2010) *The modified water source diagram method applied to reuse of textile industry continuous washing water*. Resources, Conservation and Recycling 54 1405-1411.