

Depuración de las aguas residuales procedentes de la tintura con transportadores

Martín Crespi Rosell

José Cegarra Sánchez

Instituto de Investigación Textil y Cooperación Industrial. Terrassa

Universidad Politécnica de Barcelona

RESUMEN

En este trabajo, se describe la técnica de extracción-cromatografía de gases utilizada para la valoración cuantitativa de los carriers (transportadores de tintura) en las aguas residuales.

A continuación se determinan las cinéticas de biodegradación de seis transportadores de tintura. Utilizando dos de estos carriers se han preparado unos efluentes sintéticos, estudiándose su depuración en una planta piloto de fangos activados y mediante procedimientos fisicoquímicos.

1. INTRODUCCION

Los transportadores «carriers» de tintura, se utilizaron por primera vez después de la introducción de la fibra de poliéster Terylene. Este se hincha menos que el diacetato de celulosa cuando es introducido en el agua, con lo que las moléculas de colorante tienen dificultades para pasar por entre las moléculas de la fibra. Por ello, cuando la tintura se realiza a la temperatura de ebullición del baño, es imposible obtener colores medios y oscuros con la mayoría de colorantes dispersos, a menos que se añada un carrier al baño de tintura. Lo mismo ocurre con el triacetato de celulosa. A medida que la temperatura del baño de tintura aumenta estas fibras aumentan su hinchamiento, así el poliéster a 130°C y el triacetato a 115°C se pueden teñir con la mayoría de colorantes dispersos, con buenos agotamientos y una velocidad de tintura aceptable sin necesidad de añadir ningún transportador. Esto ha motivado la aparición de maquinaria de torniquete, jigers, autoclaves, jets, etc. que pueden trabajar a temperaturas superiores a los 100°C. No obstante, no todas las industrias han renovado aún su maquinaria para teñir a altas temperaturas (H.T.). Además, la tintura de mezclas de poliéster con otras fibras es preferible, en muchos casos, realizarla a ebullición con el empleo de carriers. Por ejemplo, la tintura con carriers de mezclas de poliéster-poliamida y poliéster poliacrilonitrilo, empleando colorantes dispersos seleccionados,

permite obtener efectos de contraste que no pueden ser obtenidos tiñendo a H. T. Las mezclas de poliéster-lana se pueden teñir como máximo a 107° C, pero si se tiñe a ebullición con carriers se suele obtener una mejor reserva de la lana.

Otro de los motivos para que los carriers se continúen empleando, es su acción solubilizante sobre los colorantes dispersos lipofílicos, que los capacita como unos buenos agentes igualadores de tintura. Igualmente pueden emplearse para desmontar parcialmente tinturas que han resultado demasiado intensas, en este caso suelen utilizarse concentraciones de 8-10 ml/l, superiores por tanto a las utilizadas en la tintura.

Los transportadores suelen emplearse en un amplio margen de concentraciones que puede oscilar entre 0,5-8 ml/l de baño de tintura. Después de la tintura, la mayor parte del carrier permanece en el baño de tintura, a menos que se trate de un carrier volátil y se haya efectuado la tintura en un aparato abierto. Por lo tanto, contribuirá a aumentar la carga contaminante de los vertidos en forma considerable.

Los carriers son compuestos relativamente estables, por lo tanto, las reacciones con otros productos, como el oxígeno del agua son muy lentas o inexistentes. Debido a que muchos transportadores son bastante volátiles, su transferencia del agua al aire será importante, por lo tanto deberá tenerse en cuenta su fotodegradación si se quiere predecir su persistencia en el medio ambiente. Su tiempo de vida media en la atmósfera oscila desde unos días a unas pocas semanas, según K. R. Darell (1). Así pues, la eliminación natural de estos productos del medio ambiente se realizará fundamentalmente en las aguas por biodegradación y en el aire por fotodegradación. En la fig. 1 se indican todos los posibles caminos naturales de salida de los carriers del medio ambiente.

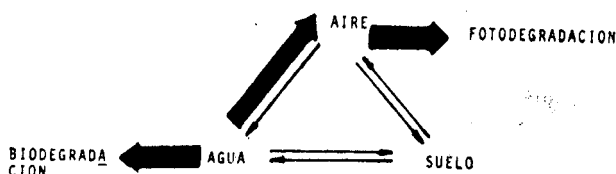


Fig. 1. Posibles salidas de los transportadores del medio ambiente.

2. COMPOSICION QUIMICA DE LOS TRANSPORTADORES DE TINTURA

Entre los carriers que están actualmente en uso se encuentra, con respecto a su composición química una gran variedad de compuestos. Los productos más adecuados para ser utilizados como transportadores, son los siguientes:

- Dicloro y triclorobencenos
- o-, m-, p-, fenilfenol
- Difenilo
- Esteres de los ácidos: benzoico, salicílico, tereftálico o de otros ácidos aromáticos

- Naftaleno y derivados
- Eteres aromáticos
- Alquilamidas del ácido ftálico
- Esteres fenoxietílicos del ácido acético
- Fenoxietanoles

Múltiples son también las mezclas de estos compuestos que se encuentran en el mercado. La mayoría de los transportadores son insolubles en agua, y por tanto deberán ser utilizados en emulsión. Se conocen, no obstante algunos tipos de carrier solubles en agua, pero su actividad resulta notablemente inferior a la de los insolubles.

Entre los carriers más comúnmente utilizados en la tintura del poliéster hay que destacar los siguientes: o-fenilfenol, difenilo, metilnaftaleno, dicloro y triclorobencenos y varios ésteres de ácidos aromáticos (2).

3. CARACTERISTICAS CONTAMINANTES DE ALGUNOS TRANSPORTADORES

Existen pocos datos en la bibliografía sobre la biodegradabilidad de estos productos, además, por lo general no se especifican las condiciones bajo las que se ha llevado a término la biodegradación (3, 4).

Debido a esta escasez de datos sobre las características contaminantes de los transportadores, se decidió determinar, en unas condiciones controladas, la biodegradabilidad de los siguientes carriers, por considerarlos representativos de los utilizados en la tintura del poliéster.

- Benzoato de butilo
- Difenilo
- 1, 2, 3 triclorobenceno
- 1, 2, 4 triclorobenceno
- Ftalato de dimetilo
- Salicilato de metilo

4. BIODEGRADACION

4.1. Técnica de biodegradación empleada

La biodegradación de los productos ensayados en este trabajo, se ha realizado por la técnica del cultivo agitado (Shake Culture Test) (5, 6, 7), empleándose la modificación adoptada por la Soap and Detergent Association (SDA, 1965) (8).

4.1.1. Fundamento

La degradación del tensioactivo se realiza en una disolución de sales minerales y proteínas para favorecer el crecimiento bacteriano. A este medio se le inocula un 1 % de una solución bacteriana, que puede proceder del medio ambiente, del suelo, de efluentes urbanos, de lodos activados de una estación depuradora, etc. Huddleston ha obtenido buenos resultados con cultivos puros (8). La adaptación de las bacterias, se realiza en varias fases

de aclimatación antes del ensayo definitivo. Este inóculo es suficiente para producir un enturbiamiento del medio en 1 ó 2 días y para que se complete la biodegradación en una o dos semanas.

Se utilizan volúmenes de muestra de 100 ml-11, dependiendo de los análisis que posteriormente deban realizarse. El ensayo se realiza a temperatura controlada, y la aireación se efectúa por agitación de los recipientes. Estos se cierran con una torunda de algodón, o una lámina de aluminio, de forma que no se interrumpa la entrada de aire en su interior.

4.1.2. Método operatorio

4.1.2.1. Características de los productos ensayados

Los seis transportadores de los que se ha determinado su biodegradabilidad, no son solubles en agua. Por ello, previamente a cualquier ensayo se ha tenido que hallar un agente emulsionante que, mezclado con estos carriers diera una emulsión O/W lo suficientemente estable para que no se desestabilizara durante las pruebas.

Para la selección del agente emulsionante se ha utilizado el método del HLB, Balance hidrofílico-lipofílico (9, 10, 11). Teniendo en cuenta los siguientes aspectos:

- El agente emulsionante debería ser el mismo para todos los carriers, para que los resultados sean comparativos.
- La emulsión debe ser estable durante todo el tiempo que dure el ensayo.
- El tamaño de la gotita tiene que ser semejante y uniforme, en las seis emulsiones, para que la superficie sobre la que pueden actuar las bacterias sea similar.
- El emulsionante no debe ser tóxico, ni inhibir el crecimiento bacteriano.

Después de varios ensayos con agentes emulsionantes de la serie SPAN y TWEEN, se encontró que una emulsión con TWEEN 80, era la que cumplía mejor las premisas anteriores. Las emulsiones se prepararon con un elevado porcentaje de Tween 80 ya que, como este producto es bastante biodegradable, conviene que haya un exceso del mismo durante los ensayos para que las emulsiones no se rompan. Estas se han preparado con productos de calidad analítica, excepto el Tween 80 que era comercial. En todas las emulsiones se ha obtenido un tamaño de la gotita muy regular, comprendido entre 1-2 μm de diámetro.

La demanda bioquímica de oxígeno DBO_5 y la demanda química de oxígeno DQO de estos productos, se han determinado sobre la emulsión. Los valores correspondientes al carrier se han obtenido en cada caso, utilizando las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} \text{DBO}_5 (\text{carrier}) &= \text{DBO}_5 (\text{emulsión}) - \text{DBO}_5 (\text{Tween 80}) \\ \text{DQO} (\quad » \quad) &= \text{DQO} (\quad » \quad) - \text{DQO} (\quad » \quad) \end{aligned}$$

la validez de estas expresiones se ha comprobado variando las concentraciones de Tween 80 y carrier. En todos los casos se han obtenido los mismos resultados. Los valores de la DBO_5 y DQO que se han obtenido se indican en la tabla I.

TABLA I

PRODUCTO	FORMULA EMPIRICA	PESO MOLECU- LAR g/mol	DQO TEORICA		DQO		DBO ₅		DQO/DBO
			%	g/g pro- ducto	%	g/g pro- ducto	%	g/g pro- ducto	
Tween 80	C ₆₄ H ₁₂₄ O ₂₆	1309,7	200,35	2,00	194,2	1,94	32,9	0,32	5,9
Benzoato de Butilo	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	178,22	242,4	2,42	217,9	2,17	170,1	1,70	1,28
Difenilo	C ₁₂ H ₁₀	154,2	300,9	3,00	267,3	2,67	0	0	-
1,2,3, triclora benceno	C ₆ H ₃ Cl ₃	181,5	119	1,19	90,9	0,90	0	0	-
1,2,4, triclora benceno	C ₆ H ₃ Cl ₃	181,5	119	1,19	94,8	0,94	0	0	-
Falato de dimetilo	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194,18	173	1,73	170,5	1,70	112,2	1,12	1,52
Salicila- to de me- tilo	C ₈ H ₈ O ₃	152,15	178,8	1,78	158,8	1,58	115,5	1,15	1,27

4.1.2.2. *Equipo*

Balanza analítica Mettler H 54 AR.

Agitador orbital con un termostato ROTO STAT.

4.1.2.3. *Técnica operatoria*

En cada cinética de biodegradación, se han utilizado cinco recipientes con el contenido que se indica en la Tabla II,

TABLA II

RECIPIENTE	MEDIO DE CULTIVO	INOCULO	EMULSION DE CARRIER	LAURILSUL- FATO	FORMOL 40%
1	400 ml	-	40 ml.	-	1 ml.
2	400 ml	-	40 ml.	-	1 ml.
3	400 ml.	4	-	40 ml.	-
4	400 ml.	4	40 ml.	-	-
5	400 ml.	4	40 ml.	-	-

Cada una de las emulsiones estudiadas se componía aproximadamente de:

a) Transportador 1.100 mg/l

b) Tween 80-500 mg/l

Los transportadores en estado líquido a la temperatura ambiente (aprox. 20° C), se han mezclado con el Tween 80 y después se han emulsionado en frío. Los transportadores sólidos a 20° C, se han fundido junto con el Tween 80, esta operación se ha realizado sumergiendo parcialmente en un baño maría a 70° C un vasito que contenía el carrier y el Tween 80 correspondiente, una vez fundido, se han mezclado íntimamente. La emulsión se ha obtenido vertiendo esta mezcla fundida sobre agua destilada a 70° C de temperatura, al tiempo que se mezclaba con un agitador magnético.

Antes de empezar la biodegradación definitiva, se han realizado dos fases de aclimatación de 3 días cada una. Para la segunda fase y la degradación definitiva, se ha utilizado como inóculo 40 ml de la solución de la fase anterior.

4.2. Método analítico utilizado

Los transportadores de tintura pueden analizarse cualitativamente y cuantitativamente, utilizando diferentes técnicas instrumentales. Así, la espectrometría ultravioleta podría utilizarse, ya que todos ellos presentan bandas de absorción por tratarse de compuestos aromáticos, no obstante, los metabolitos formados durante la biodegradación y los nutrientes presentes en el medio de cultivo, pueden modificar sus espectros de absorción; lo mismo sucedería con la espectrometría infrarroja. Para evitar estos inconvenientes, deberán utilizarse métodos cromatográficos, siendo la cromatografía en capa fina (12, 13) y la cromatografía de gases las que proporcionan los mejores resultados. En este trabajo se ha utilizado la cromatografía de gases.

4.2.1. Fundamento del método

Antes de proceder al análisis por cromatografía en fase gaseosa, los transportadores de tintura deben ser extraídos del medio acuoso en que se encuentran emulsionados, mediante un disolvente adecuado. Luego se introduce de 1-5 μ l del extracto en el inyector del cromatógrafo, en donde son separados del disolvente y de las demás sustancias arrastradas en la extracción, debido a las diferentes afinidades de los componentes de la mezcla por la fase estacionaria de la columna cromatográfica. A la salida de esta son detectados por un detector de ionización de llama, cuya respuesta en forma de pico gaussiano, queda impresa por un registrador adecuado. El área del pico gaussiano nos indicará su concentración.

4.2.2. Método operatorio

4.2.1.1. Equipo

Las pesadas se han realizado en una balanza METTLER H54 AR, de sensibilidad 0,01 mg. Las separaciones cromatográficas se han efectuado en un cromatógrafo PERKIN ELMER 3920 B provisto de un doble detector de ionización de llama. Los cálculos se han realizado en un ordenador HEWLET PACKARD.

4.2.2.2. Técnica operatoria

Las cinéticas de biodegradación de los transportadores de tintura estudiados, se han obtenido tomando muestras de 15 ml de los recipientes 1, 2, 4 y 5

(ver apartado 4.1.2.3.) a distintos intervalos de tiempo; las muestras 1-2 y la 4-5 se han mezclado y analizado conjuntamente. La concentración de carrier de las muestras 1-2 y 4-5 se ha obtenido extrayendo 25 ml de la emulsión; dos veces con 10 ml de éter etílico y una tercera vez con 5 ml. Para que las capas de agua y éter se separaran con suficiente rapidez, se han disuelto 3 gramos de sulfato sódico y 4 gramos de cloruro sódico en los 15 ml de la muestra, luego se han empezado las extracciones. De lo contrario, la separación en especial en las primeras tomas, puede tardar varias horas. Los tres extractos se han mezclado y a esta mezcla se ha añadido un patrón interno. De la disolución así obtenida se han inyectado por duplicado 5 μ l al cromatógrafo de gases; las áreas de los picos correspondientes al carrier y al patrón interno se han medido por triplicado con un planímetro y su valor se ha utilizado para determinar la concentración de transportador en la emulsión, por comparación con una recta de calibración obtenida previamente:

El porcentaje de transportador biodegradado se ha obtenido por diferencia del porcentaje de carrier desaparecido de los recipientes 4 y 5 y del porcentaje desaparecido de los frascos 1 y 2.

4.2.2.3. *Preservación de las muestras*

Las muestras, inmediatamente después de su extracción del recipiente de biodegradación, se mezclaban íntimamente con éter etílico, efectuándose a continuación las extracciones. Si alguna muestra no se podía extraer inmediatamente, se guardaba refrigerada a 4° C.

5. RESULTADOS DE LAS CINÉTICAS DE BIODEGRADACION

5.1. Benzoato de butilo

Se han realizado dos cinéticas de biodegradación; en las dos se ha obtenido una biodegradabilidad del 100 %. Los resultados se representan en la figura 2.

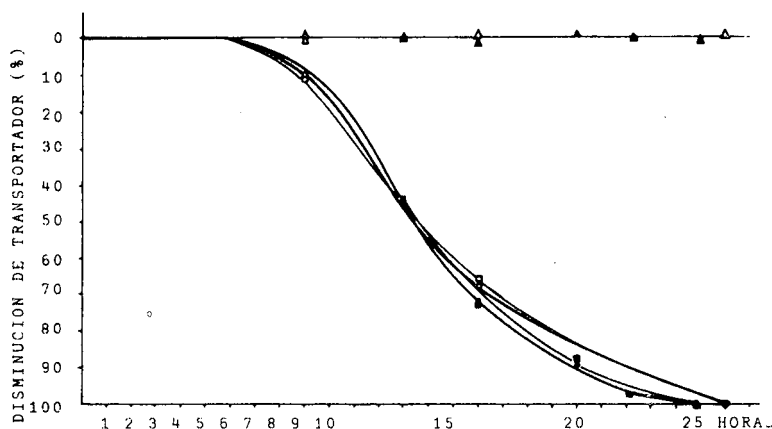


Fig. 2. Cinéticas de biodegradación del benzoato de butilo
 Porcentaje de biodegradación: ○ 1 cinética ● 2 cinética
 Porcentaje de disminución en el frasco con inóculo: □ 1 cinética ■ 2 cinética
 Porcentaje de desaparición en el frasco estéril: △ 1 cinética ▲ 2 cinética

5.2. Difenilo

Se ha efectuado una sola cinética de biodegradación del difenilo; los resultados se representan en la figura 3.

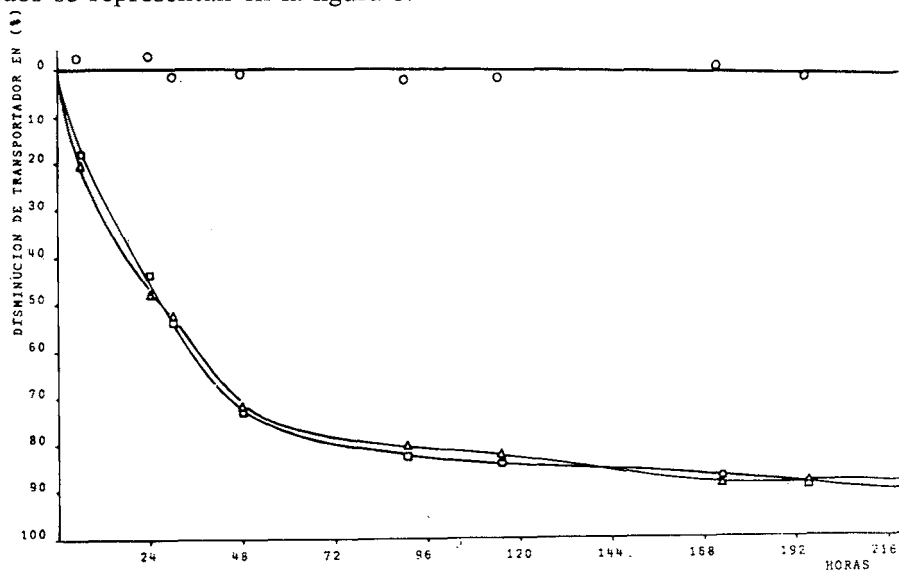


Fig. 3. Cinética de biodegradación de difenilo
 Porcentaje de biodegradación ○
 Porcentaje de disminución en el frasco con inóculo □
 Porcentaje de disminución en el frasco estéril △

5.3. 1, 2, 3 Triclorobenceno

Se han realizado dos cinéticas de biodegradación del 1, 2, 3 triclorobenceno, los resultados se representan en la figura 4.

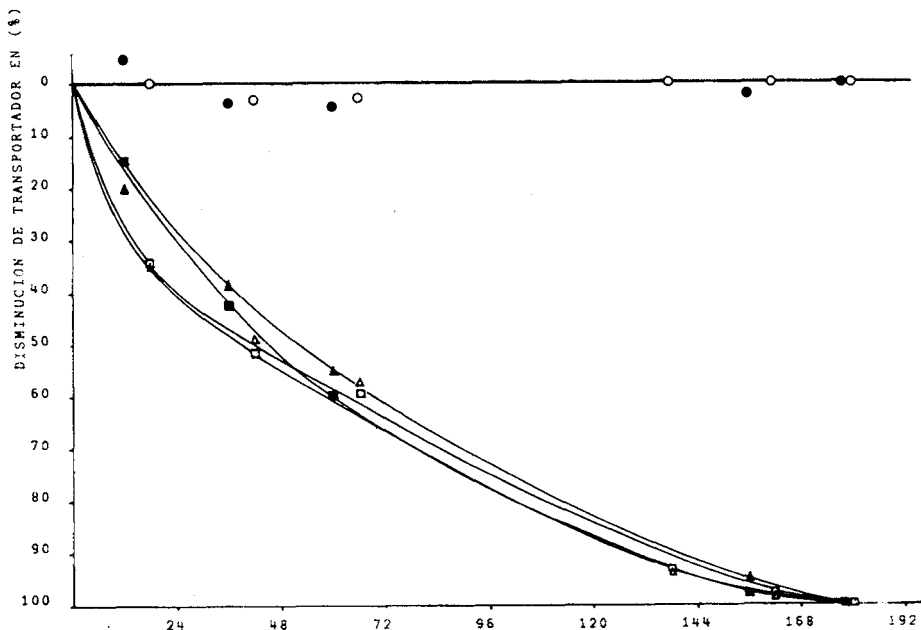


Fig. 4. Cinética de biodegradación del 1, 2, 3 triclorobenceno
 Porcentaje de biodegradación: ○ 1 cinética ● cinética
 Porcentaje de disminución en el frasco con inóculo □ 1 cinética ■ 2 cinética
 Porcentaje de disminución en el frasco estéril: △ 1 cinética ▲ 2 cinética

5.4. 1, 2, 4 Triclorobenceno

Los resultados de las dos cinéticas de biodegradación que se han realizado sobre el 1, 2, 4 triclorobenceno, se representan en la figura 5.

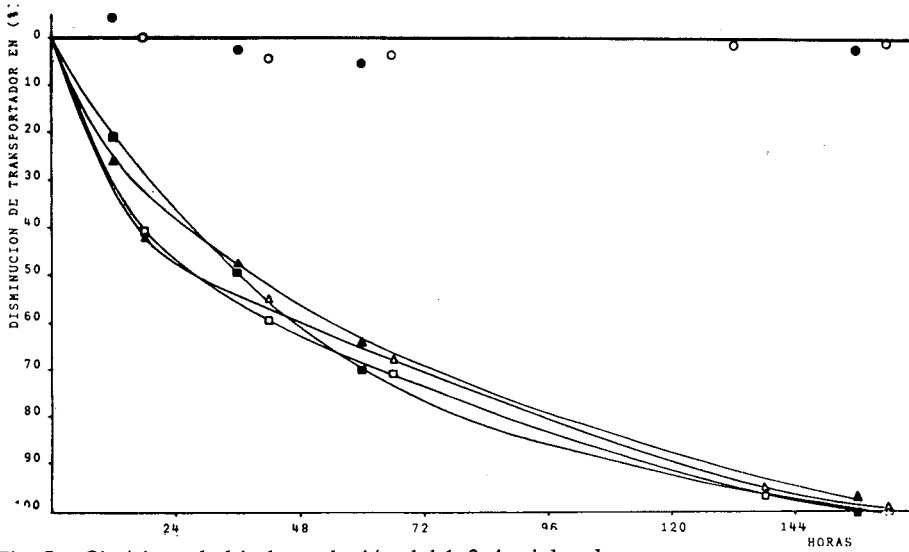


Fig. 5. Cinéticas de biodegradación del 1, 2, 4 triclorobenceno
 Porcentaje de biodegradación: ○ 1 cinética ● 2 cinética
 Porcentaje de disminución en el frasco con inóculo: [] 1 cinética ◻ 2 cinética
 Porcentaje de disminución en el frasco estéril: △ 1 cinética ▲ 2 cinética

5.5. Ftalato de dimetilo

Se han efectuado dos cinéticas de biodegradación de ftalato de dimetilo; los resultados se exponen en la figura 6.

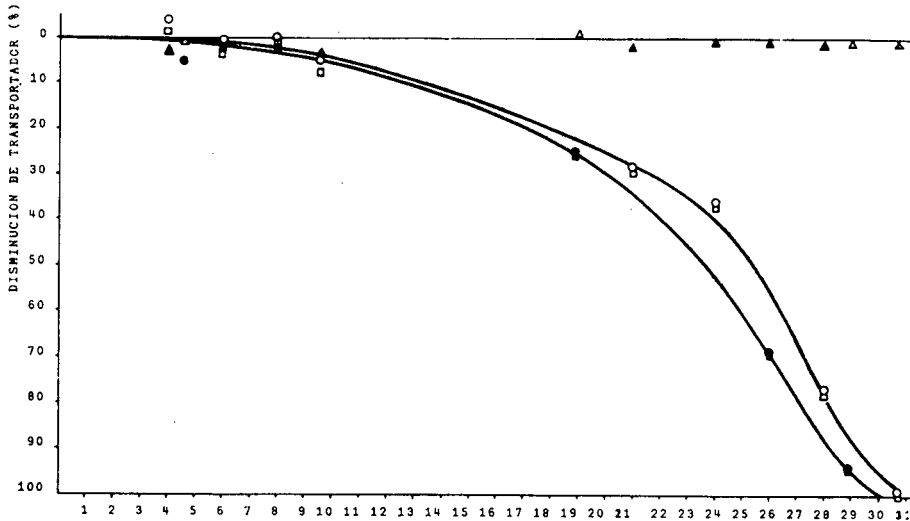


Fig. 6. Cinética de biodegradación del ftalato de dimetilo
 Porcentaje de biodegradación: ○ 1 cinética ● 2 cinética
 Porcentaje de disminución en el frasco inóculo: [] 1 cinética ◻ 2 cinética
 Porcentaje de disminución en el frasco estéril: △ 1 cinética ▲ 2 cinética

5.6. Cinética de biodegradación del salicilato de metilo

Los datos correspondientes a la cinética de biodegradación del salicilato de metilo se representan en la figura 7.

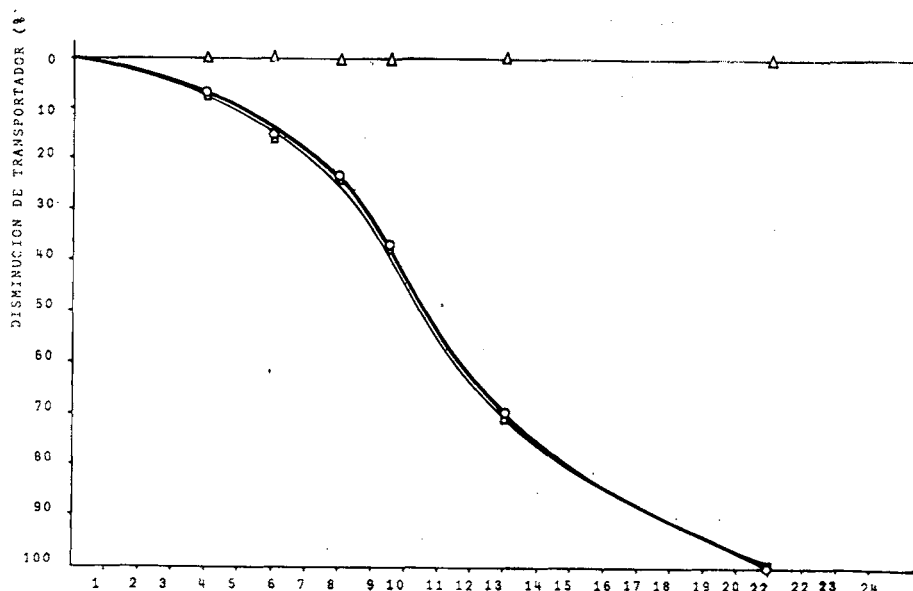


Fig. 7. Cinética de biodegradación del salicilato de metilo

Porcentaje de biodegradación o

Porcentaje de disminución en el frasco con inóculo Δ

Porcentaje de disminución en el frasco estéril []

6. DISCUSION

6.1. Benzoato de butilo

En las dos cinéticas de biodegradación, el benzoato de butilo se ha biodegradado en un 100 % en menos de 26 horas. Esta biodegradación tan rápida y completa concuerda con el elevado valor de la DBO_5 del Benzoato de butilo y de la relación favorable DQO/DBO_5 como se puede observar en la tabla I.

Durante el período de realización del ensayo, la emulsión ha permanecido estable como se puede observar por la línea recta fig. 2 que representa la concentración del benzoato de butilo en el recipiente estéril. No obstante, se ha querido observar el comportamiento de la emulsión en el caso de aplicar una fuerte aeración, como sería el caso en una planta depuradora provista de soplantes centrífugas o aeradoras de superficie. Para ello, se ha insuflado a través de un difusor una corriente de aire de 60/l/h a un litro de una emulsión de 100 ppm de carrier, y se ha determinado la disminución de la concentración de benzoato de butilo con el tiempo. A las 8 h. había desaparecido el 99,1 % de lo que se desprende que el benzoato de butilo es arrastrado de la emulsión muy rápidamente por el aire; esta circunstancia unida a su rápida biodegradación, permiten predecir su rápida eliminación en las plantas biológicas de tratamiento de aguas residuales.

6.2. Difenilo

Mediante el método de biodegradación que se ha utilizado en este trabajo, no se ha conseguido biodegradar al difenilo. Su DBO_5 es también nula, como se indica en la tabla I. Todo lo cual hace pensar que este producto no será eliminado por las bacterias en un tratamiento biológico. Sin embargo, durante la realización del ensayo, se ha observado que en el recipiente estéril disminuía la concentración de difenilo, esto puede atribuirse a que el difenilo tiene un punto de fusión de $70^\circ C$, por lo tanto a la temperatura del ensayo, $40^\circ C$, cristalizará; parte de las pérdidas pueden ser también debidas a una volatilización del difenilo. Para comprobarlo se ha preparado una emulsión de difenilo, una parte de la misma se ha dejado enfriar a temperatura ambiente, la otra parte se ha aerado a través de un difusor con un caudal de 60 l aire/h/l de emulsión. A las 30 h 40' el 93,4 % del difenilo ha desaparecido por cristalización y a las 8 h el 99,6 % se ha volatilizado. Por lo tanto, puede esperarse que sea eliminado casi totalmente en una planta depuradora que está provista de aeradores.

6.3. 1, 2, 3 Triclorobenceno y 1, 2, 4 Triclorobenceno

Tanto en las dos cinéticas de biodegradación realizadas sobre el 1, 2, 3 triclorobenceno como en las realizadas con el 1, 2, 4 triclorobenceno, se ha obtenido una biodegradabilidad nula.

Ambos productos tienen una $DBO_5 = 0$, según se indica en la Tabla I. Todo esto permite predecir su difícil degradación por los microorganismos en una planta biológica de tratamiento de aguas residuales.

Al igual que en la biodegradación del difenilo, la disminución de la concentración de 1, 2, 3 y 1, 2, 4 triclorobenceno en el recipiente estéril, hace presuponer que el 1,2, 3 triclorobenceno puede haber cristalizado, ya que su p.f. es de $53^\circ C$, o que ambos triclorobencenos pueden ser volátiles. Para comprobar estos supuestos, se ha dejado enfriar hasta temperatura ambiente una emulsión de 1, 2, 3 triclorobenceno y se han aerado mediante un difusor dos emulsiones de 1, 2, 3 y 1, 2, 4 triclorobencenos; el caudal de aire a través del difusor ha sido de 60 l de aire/hora/l de emulsión.

El 1, 2, 3, triclorobenceno en 33 h 20' cristaliza el 75 % y en 8 h se volatiliza al 100 %; el 1, 2, 4 triclorobenceno se volatiliza el 100 % en 3 h. Por lo tanto, estos dos carriers serán probablemente eliminados de las aguas residuales textiles si éstas son tratadas en una planta provista de los elementos de aeración adecuados.

6.4. Ftalato de dimetilo

En las cinéticas de biodegradación del ftalato de dimetilo, se ha conseguido su completa degradación en aproximadamente 30 horas. Al igual que el benzoato de butilo, que también se ha biodegradado en un 100 %, su DBO_5 es elevada, 112,2 % y su relación $DQO/DBO_5 = 1,52$ es muy baja. Al igual que con los otros carriers y en las mismas condiciones, se ha determinado su volatilidad. En 8 horas el ftalato de dimetilo no se ha volatilizado en absoluto. De lo anterior se puede afirmar que el ftalato de dimetilo será eliminado de las aguas residuales textiles en una planta de tratamiento biológico,

en cambio, las pérdidas por volatilización serán nulas, no dando lugar a contaminación atmosférica.

6.5. Salicilato de metilo

El salicilato de metilo se ha biodegradado completamente en un espacio de tiempo muy corto, 21 horas. Al igual que los otros carriers que también se han biodegradado, su $DBO_5 = 115,5 \%$ es muy elevada y su relación $DQO/DBO_5 = 1,37$ muy pequeña. Se ha determinado también su volatilidad, en idénticas condiciones a los otros carriers.

En 8 h la concentración de salicilato de metilo ha disminuido el 76,2 %. De los datos indicados, se puede concluir que el salicilato de metilo será eliminado en las plantas de tratamiento, fundamentalmente por biodegradación, aunque en parte se eliminará también por aeración.

7. ENSAYOS DE DEPURACION

7.1. Introducción

Se ha estudiado en una planta piloto de fangos activados, la influencia que la biodegradabilidad de los carriers empleados en la tintura, ejerce sobre la depuración de los vertidos.

Para ello, se han preparado en el laboratorio unas aguas residuales, con unas características contaminantes similares a las que se presentan en la tintura de poliéster con carriers. Además de los carriers, se han empleado como productos auxiliares un dispersante y un igualador biodegradables (14). También se ha efectuado sobre estos mismos efluentes unos ensayos de depuración con productos coagulantes, para comparar los resultados con los rendimientos obtenidos en la planta piloto de fangos activados.

7.2. Planta piloto de fangos activados

7.2.1. Método operatorio

7.2.1.1. Efluentes

Los ensayos de depuración se han efectuado sobre unos efluentes con la composición que se indica en la Tabla III.

TABLA III

Productos	Efluente A	Efluente B
Rojo brillante Foron ERL	2 mg/l	2 mg/l
Dispersante (ácido ricinoleico sulfonado) .	200 mg/l	200 mg/l
Igualador (derivado polioxietilenado de cadena grasa)	200 mg/l	200 mg/l
Acido acético del 99,5 %	0,1 cc/l	0,1 cc/l
Sulfato amónico	200 mg/l	200 mg/l
Benzoato de butilo	—	500 mg/l
Triclorobenceno	500 mg/l	—
Tween 80	250 mg/l	250 mg/l

Además de estos productos se han añadido nitratos y fosfatos, para que los microorganismos presentes en la planta piloto dispongan del nitrógeno y fósforo necesarios para sintetizar sus proteínas. Mitchell (15) indica que la relación N:P:C en el protoplasma bacteriano es de 16:1; 106. Por otra parte, Hatting (16) indica que la relación óptima entre el N:P:DBO₅ debe ser de 5,3: 1,2: 100.

7.2.1.2. Equipo

- Planta piloto de depuración por fangos activados.
- Espectrofotómetro PYE UNICAM 1780.
- Concentración de oxígeno disuelto: 2-4 mg de O₂/l
- Balanza analítica Mettler H54AR.

7.2.1.3. Técnica operatoria

Durante los ensayos de depuración, la planta piloto ha operado bajo las siguientes condiciones:

- Concentración de fangos en la cámara de aeración C:3,5 gr/l
- Cromatógrafo de gases Perkin Elmer 3920 B.
- Régimen de permanencia del agua residual: 12 horas

A distintos intervalos de tiempo se han valorado los parámetros indicados en la tabla IV analizando el efluente a la entrada y salida de la planta piloto. El rendimiento de la depuración ha ido aumentando, hasta alcanzar un valor prácticamente constante al cabo de 20-30 días. Valor que se ha considerado como el óptimo alcanzable en las condiciones bajo las que se ha operado la depuradora.

TABLA IV
Depuración por fangos activados del efluente

DIA	EFLUENTE	DQO mg/l	DBO ₅ mg/l	Disminución en %					
				DQO	DBO ₅	123 124	triclo benceno	dis- per- sante	igua la- ran- dor te
30	ENTRADA	1587,8	298,7						
	SALIDA	413,5	36,2	73,9	87,9	-	-	-	-
30	ENTRADA	1635,4	311,8						
	SALIDA	687,9	90,3	57,9	71,0				
50	ENTRADA	1605,1	285,4						
	SALIDA	531,5	62,9	56,9	78,0				
60	ENTRADA	1640,2	331,9			93,9			
	SALIDA	598,7	55,3	63,5	83,3	96,2	88,6	58,5	75
75	ENTRADA	1645,1	310,8			97,6			
	SALIDA	662,0	70,5	59,7	77,3	98,7	84,4	45,9	72,7
90	ENTRADA	1585,7	280,9			95,2			
	SALIDA	528,1	40,1	66,7	85,7	96,9	85,9	50,8	75

7.2.2. Resultados

En la tabla IV se exponen los resultados obtenidos en la depuración del efluente A y en la tabla V los resultados obtenidos con el efluente B.

TABLA V

DIA	EFLUENTE	DQO mg/l	DBO ₅ mg/l	DISMINUCION EN %				
				DQO	DBO ₅	BENZOATO DE BUTILO	DISPERSANTE	IGUALADOR
15	ENTRADA	402,7	225					
	SALIDA	332,1	177,8	17,5	21,0			
35	ENTRADA	1179,0	680					
	SALIDA	329,2	52,4	72,1	92,3			
45	ENTRADA	1552,9	910					
	SALIDA	475,7	118,3	69,4	87			
55	ENTRADA	2011,5	1128					
	SALIDA	836,9	259,4	58,4	77,0			
60	ENTRADA	2057,5	1200					
	SALIDA	633,1	168,0	69,2	86			
70	ENTRADA	2057,8	1152					
	SALIDA	767,2	188,9	62,7	83,6			
85	ENTRADA	2065,1	1094					
	SALIDA	660,4	87,5	68,0	92,0			
90	ENTRADA	2020,5	1089					
	SALIDA	570	56,9	71,8	94,7	100	97,2	74,4
100	ENTRADA	1888,5	1031,4					
	SALIDA	554,2	70,1	70,6	93,2	100	95,2	72,4
110	ENTRADA	2061,2	1252					
	SALIDA	608	93	70,5	92,5	100	96,0	72,9
								69,6

7.3. Ensayos de coagulación-floculación

7.3.1. Método operatorio

7.3.1.1. Efluentes

Los ensayos se han realizado sobre los mismos efluentes ya indicados en el apartado 7.2.1.1.

7.3.1.2. Técnica operatoria

Se han utilizado como reactivos de coagulación los siguientes productos: Sulfato de aluminio, hidróxido de cal y un polielectrolito catiónico (Praestol 423 k).

Los ensayos se han realizado en un floculador de laboratorio provisto de palas giratorias, se han mantenido durante 3 min una velocidad rápida de 125 rpm, durante este tiempo se añadían los reactivos, luego se mantenía 20 min a velocidad lenta de 25 rpm.

Las concentraciones óptimas de reactivos se han obtenido siguiendo un plan estadístico que se componía de 34 ensayos para cada efluente, utilizando diferentes concentraciones de reactivo.

Los mismos resultados se han obtenido empleando las siguientes condiciones:

pH del efluente aproximadamente	7
Sulfato de aluminio	800 mg/l
Hidróxido de calcio	200 mg/l
Poliectrolito	8 mg/l

7.3.2. Resultados

Las medias de los resultados obtenidos empleando la dosificación indicada, se muestran en la Tabla VI.

TABLA VI

	EFLUENTE B			EFLUENTE A		
DQO mg/l	2199,2	779,0	64,6	1587,8	628,2	60,4
DBO ₅ mg/l	1075,1	340,5	68,3	241,8	183,7	24,0
Dispersante mg/l	200	92,6	53,7	199	85,6	56,9
Igualador mg/l	200	84	58	202	90,3	55,3
Colorante mg/l	2	0	100	2	0	100
Turbidez D.0 a 400 nm	1,020	0,061	94,0	0,719	0,039	94,6

7.4. Discusión

En la depuración por fangos activadores del efluente B conteniendo un carrier biodegradable se ha obtenido una disminución media del 68,1 % de la DQO y del 88,7 % de la DBO₅, y en la depuración del efluente A que contenía un carrier no biodegradable los rendimientos medios han sido del 64,8 % de la DQO y del 80,5 % de la DBO₅. En la depuración por coagulación floculación los resultados han sido una disminución del 64,6 % de la DQO y del 68,3 % de la DBO₅ para el efluente B y del 60,4 % de la DQO y 24 % de la DBO₅ para el efluente A.

Como se observa, los rendimientos conseguidos en la depuración físico-química son inferiores a los de la depuración por fangos activados, excepto en la eliminación del color, a pesar de haber utilizado una concentración de reactivos importante. Además, como era de esperar, en la depuración biológica se realiza una eliminación selectiva, cuanto más biodegradable es un producto mayor es su grado de eliminación.

En la depuración biológica por fangos activados del efluente A conteniendo triclorobenceno se han obtenido resultados algo inferiores a los obtenidos

con el efluente B, esta diferencia ha sido poco acusada probablemente porque el triclorobenceno se ha eliminado en un 96-98 % durante la depuración por volatilización.

8. CONCLUSIONES

1. La biodegradación del benzoato de butilo, ftalato de dimetilo y salicilato de metilo, ha sido completa, por lo tanto, serán fácilmente eliminados de las aguas residuales de tintura mediante una depuración biológica.

2. El difenilo, 1, 2, 3 y 1, 2, 4, triclorobenceno no se han biodegradado en absoluto.

3. El difenilo y el 1, 2, 3 triclorobenceno cristalizan si se deja enfriar la emulsión hasta temperatura ambiente y ambos, junto con el 1, 2, 4 triclorobenceno y benzoato de butilo son volátiles.

4. El difenilo 1, 2, 3 y 1, 2, 4 triclorobenceno, aunque no son biodegradables, podrán eliminarse de las aguas residuales mediante una enérgica aeración, ya que son muy volátiles. Esto implica un traspaso de la contaminación del agua al aire.

5. En las cinéticas de biodegradación se observan tres fases: una de adaptación, otra de degradación y una tercera fase de decrecimiento de la actividad bacteriana. Es en la segunda fase que se elimina la mayor parte del producto.

6. Las bacterias han adaptado sus enzimas en todos los casos, en un tiempo de 4-8 horas y en la repetición de las cinéticas se ha obtenido una buena reproductibilidad.

7. Se ha observado que el valor de la relación DQO/DBO_5 es un índice muy adecuado para predecir si un producto será rápidamente biodegradado o no. Así, cuanto más pequeña sea esta relación, tanto más aumentan las posibilidades de que el producto sea biodegradable. Se podría decir que con una relación $DQO/DBO_5 \leq 5$, el producto será biodegradado rápidamente, con una $10 DQO/DBO_5 \leq 5$ el producto será probablemente biodegradable y con un $DQO/DBO_5 10$ será difícilmente biodegradado o no lo será en absoluto.

8. Las aguas residuales procedentes de la tintura del poliéster con transportadores pueden depurarse en una planta biológica de fangos activados con buenos resultados, si los transportadores son biodegradables o muy volátiles.

9. Los rendimientos de depuración conseguidos en una planta de fangos activados son superiores a los obtenidos por coagulación-floculación, en especial en la DBO_5 .

10. En la depuración biológica se eliminan en mayor proporción los productos biodegradables, mientras en la depuración por coagulación-floculación el rendimiento es independiente de la biodegradabilidad.

11. Cuando los carriers biodegradables ofrezcan las mismas garantías de calidad y precio en el proceso tintóreo, deberían emplearse con preferencia en lugar de los no biodegradables.

9. BIBLIOGRAFIA

1. Darell, K. R.; Lloyd, A. C.; Winer, A. M.; Pitts, J. N. — Environmental Science and Technology, **10** (p. 692), (1976).
2. Murray, A. y Mortimer, K. — Dye Auxiliares in the Application of disperse Dyes to man-made fibres. Journal of the Society of Dyers and Colourists, **87** (p. 173-181) (1971).
3. Haas, J. M.; Earhart, H. W. y Todd, A. S. — Environmental guide to dye carrier seelction American Dyestuff Reporter (p. 34-49) (Marzo 1975).
4. Simmons, P. B.; Branson, D. R.; Moolenaar, R. J. y Bailey, R. E. — Environmental properties of dye carriers. American Dyestuff Reporter (p. 21-48) (Agosto 1977).
5. Connay, R. A. y Waggy, G. T. — Biodegradation testing of typical surfactants in industrial sewage American Dyestuff Reporter (p. 38-39) (Agosto 1966).
6. Swisher, R. D. — Surfactant biodegradation-Marcel Dekker, New York (p. 151-153) (1970).
7. Ruiz, J.; Heredia Moreno, A. y Dobarganes García, M. C. — Contaminación de los cursos de agua naturales por los detergentes sintéticos. V. Determinación de la biodegradabilidad de estas sustancias. Grasas y aceites vol. **23** (Fac. 56 (p. 445-446) (1972).
8. Soap and Detergent Association: Biodegradation Test Subcommitec. J. Am. Oil Chemist's Soc. **42** (p. 986) (1965).
9. Griffin, W. C. — Journal of the Society of Cosmetic Chemist's **1** (p. 311) (1949).
10. Becher, P. — Emulsiones teoría y práctica. Editorial Blume (p. 203-239) (1972).
11. Atlas Chem. Ind. — The Atlas HLB System. Atlas Chemical Industries. Inc. 3 Edition (1963).
12. Perry, R. S. y Shah, R. P. — Separation and identification of Dye carriers by thin Layer Chromatography. Textile Chemist and colorist. V. **8** n-6 (p. 95-99) (mayo 1976).
13. Perry, R. S. y Landers, R. — Separation and identification of Dye carriers by Thin Layer Chromatography. Textile Chemist and colorist. V. **9** n-5 (p. 90-95) (Mayo 1977).
14. Crespi, M. y Simó, M. — Algunos aspectos sobre la contaminación debida a la tintura del poliéster a H. T. Química textil, n.º **47** (1977).
15. Mitchell, R. — Water Pollution Microbiology Wiley-Interscience (14-15) (1972).
16. Hatting, H. J. — Activited Sludge Studies I. The notrogen and phosphorus requeriments of the respiratory rate of the microorganismus III. Influence of nutrition on bulking Water waste Tread J. **9** (p. 380-386, 424-426, 476-480) (1963).