

# **MÉTODOS DE ELIMINACIÓN DEL COLOR EN EFLUENTES DE TINTURA TEXTIL**

Mercè Vilaseca, Víctor López-Grimau\*, Carmen Gutiérrez-Bouzán, Martí Crespi

Laboratorio de Control de la Contaminación Ambiental del Instituto de Investigación Textil (INTEXTER). Universitat Politècnica de Catalunya (UPC). C/ Colon, 15, 08222 Terrassa.

\*correspondencia: victor.lopez-grimau@upc.edu

## **1. Introducción**

La industria textil por vía húmeda genera grandes cantidades de agua residual en sus procesos productivos, principalmente en las operaciones de ennoblecimiento (preparación, tintura y acabado) [1].

El sector textil precisa de tratamientos primarios, secundarios y tratamientos avanzados para eliminar la materia orgánica, sólidos no eliminados anteriormente y el color [2]. En especial, la eliminación de los colorantes en este tipo de efluentes representa un reto tecnológico en los procesos de tratamiento de aguas residuales. Se estima que mundialmente se descargan 280.000 toneladas de colorantes en los efluentes textiles [3]. La compleja mezcla de colorantes y compuestos que se emplean para el acabado, hace que las aguas residuales de la industria textil sean difíciles de tratar sólo por medio de sistemas biológicos o fisicoquímicos convencionales, por lo que se requieren estudios de tecnologías innovadoras para completar la depuración [4].

## **2. Métodos de eliminación del color convencionales**

La respuesta de las diferentes clases de colorantes a los tratamientos de depuración no es uniforme. Los que son insolubles al agua (dispersos, tina, sulfurosos, etc.) se eliminarán en una etapa primaria de coagulación-decantación, mientras los más solubles pasarán al tratamiento biológico. A pesar de no ser biodegradables (aeróbicamente), una parte de estos quedaran retenidos por un mecanismo de "bioeliminación", que consiste en la adsorción del colorante a la biomasa y su posterior eliminación en la deposición del fango.

Algunos tipos de colorantes son muy poco adsorbidos por la biomasa. Así, los colorantes reactivos sólo son retenidos en un 10% de media (llegando a máximos del 30%). En todo caso, una reducción importante del color después de un proceso biológico únicamente es posible si se aplican tratamientos terciarios bastante costosos.

Existe un número importante de técnicas específicas destinadas a la eliminación del color de las aguas residuales. De todas ellas, las que más ampliamente se han utilizado en la industria textil hasta el momento son las siguientes:

- Coagulación-floculación
- Adsorción con carbón activo
- Tecnologías de membrana
- Tratamiento con ozono

Cuando los procesos de **coagulación-floculación** se utilizan como tratamiento terciario para eliminar el color de los efluentes textiles, el coagulante debe ser sobre dosificado para alcanzar la completa eliminación del colorante. Previamente deben realizarse ensayos de laboratorio para determinar las concentraciones apropiadas de coagulante y polielectrolito, y para fijar el pH óptimo de trabajo [5, 6]. Por otro lado, están apareciendo nuevos polímeros floculantes capaces de obtener elevadas decoloraciones a una menor concentración [7]. Sin embargo, esta técnica produce un residuo que requiere un tratamiento adicional para ser destruido, mientras el exceso de sales inorgánicas utilizadas como coagulante incrementa la conductividad del agua.

La **adsorción con carbón activo** ofrece buenos rendimientos de eliminación de colorante (cerca del 95% de decoloración), pero el carbón activo tiene un coste elevado y sólo es reutilizable un cierto número de veces. Las moléculas voluminosas de colorante quedan adsorbidas fácilmente pero su desorción es muy dificultosa y requiere de pirolisis. Existen algunos estudios sobre la regeneración del carbón activo utilizando otras técnicas como la oxidación húmeda o la irradiación de ultrasonidos [8, 9]. Todos estos procesos comportan un elevado consumo energético. De hecho, el uso de carbón activo únicamente es apropiado para el tratamiento de pequeños volúmenes de efluente.

Una alternativa de bajo coste al uso de carbón activo comercial sería la producción de carbón activado a partir de residuos de la propia industria textil. En este sentido el Laboratorio de Control de la Contaminación

Ambiental del INTEXTER, realizó un estudio que dio lugar a la patente: "Perfeccionamiento en la obtención de carbón activado ES-491446".

Respecto a las **tecnologías de membrana**, tanto la nanofiltración como la ósmosis inversa son efectivas en la retención de colorantes y otros productos textiles. Pueden separar todo tipo de colorantes solubles, incluido colorantes reactivos hidrolizados de bajo peso molecular. En general, el tratamiento por nanofiltración de baños agotados de colorantes reactivos es muy eficiente (hasta un 99% de decoloración) [10, 11]. Sin embargo, es necesario un proceso adicional de ósmosis inversa para alcanzar una reducción significativa del contenido de sal en el permeato.

Las principales desventajas de las tecnologías de membrana son su elevado consumo energético y la generación de un nuevo efluente fuertemente coloreado (de menor volumen pero más concentrado) que debe ser tratado por pirolisis. Los procesos de ensuciamiento y colmatación de la membrana también son inconvenientes a tener en cuenta. Para superar estos problemas y alcanzar una mejor calidad de separación, se han aplicado métodos combinados de separación. En este sentido, Alcaina-Miranda et al. [12] combinan ultrafiltración y nanofiltración en el tratamiento de aguas residuales textiles y Bes-Piá et al. [13] proponen un pretratamiento de coagulación-floculación previo a la nanofiltración, obteniendo un efluente apto para su reutilización industrial. Un ejemplo de un módulo de membranas de ultrafiltración se muestra en la Figura 1.



**Figura 1.** Módulo de membranas

El **tratamiento con ozono** de efluentes de tintura se basa en el hecho que el ozono ( $O_3$ ) es uno de los oxidantes más poderosos ( $E^0 = 2,07 V$ ), capaz de oxidar las moléculas de colorante, fragmentando sus enlaces y produciendo especies incoloras, debido a la formación de radicales hidroxilo ( $\cdot OH$ ).

El ozono se obtiene por medio de diferentes sistemas comerciales basados en la acción ionizante de un campo eléctrico en una corriente de aire seco u oxígeno. La ozonización de baños de tintura textil alcanza elevados niveles de decoloración en cortos tiempos de tratamiento, y en un amplio rango de pH (entre 4 y 12), generando especies incoloras y más biodegradables. Sin

embargo, se requieren tiempos de tratamiento mucho mayores para eliminar la DQO adecuadamente, lo que implica unos consumos eléctricos muy elevados [14, 15].

### 3. Nuevas tecnologías de eliminación del color

Las tecnologías comentadas en el apartado anterior ya se están aplicando a escala industrial, ofreciendo buenos niveles de decoloración, pero todas tienen como denominador común, su elevado coste. Junto a éstas, numerosos grupos de investigación de todo el mundo están trabajando a escala de laboratorio y de planta piloto en lo que se pueden denominar como “Nuevas tecnologías de eliminación del color”, aunque algunas de ellas se basan en métodos tradicionales. Estas nuevas tecnologías se pueden dividir en los siguientes grupos:

- Coagulantes naturales
- Nuevos adsorbentes
- Tratamientos enzimáticos
- Reactores anaerobios
- Procesos de oxidación avanzada
- Técnicas electroquímicas

El uso de **coagulantes naturales** tiene como objetivo sustituir los coagulantes químicos tradicionales (sales de hierro y aluminio) por coagulantes de bajo coste obtenidos a partir de un residuo agrícola. Este es el caso de las semillas de Moringa Oleífera, árbol cultivado en zonas semiáridas del planeta que produce unas semillas de las que se obtiene un aceite de alto valor nutricional. El residuo generado después de separar el aceite tiene un alto contenido proteico de carga positiva que puede ser extraído con agua y filtrado. Este filtrado es ampliamente utilizado como coagulante para eliminar la turbidez en aguas potables [16]. Se han efectuado también algunos estudios para eliminar el color de aguas residuales. Este es el caso de Beltrán-Heredia et al. [17] que utiliza el extracto de semillas de Moringa Oleífera para eliminar colorantes ácidos, aprovechando la presencia de cargas negativas. Respecto al uso de sales de aluminio, la Moringa tiene un rango de pH de trabajo más amplio (entre 4 y 8) y no hace aumentar la salinidad del agua. Por el contrario, debe dosificarse adecuadamente para no aumentar excesivamente el contenido de carga orgánica del efluente [18]. En la Figura 2 se presenta un cultivo de Moringa oleífera, vainas y semillas de la misma planta y por último, muestras

de un ensayo de decoloración donde se ha utilizado el extracto de semillas de *Moringa Oleifera* como coagulante.



**Figura 2.** *Moringa Oleifera*: árboles, semillas y ejemplo de coagulación de un efluente coloreado.

Por otra parte, el uso de **nuevos adsorbentes** de origen biológico o naturales es una alternativa de bajo coste al uso de carbono activo convencional [19, 20]. Algunos de estos procesos se llevan a cabo en pequeñas columnas de tratamiento que contienen organismos vivos. Otras columnas contienen diferentes tipos de materiales empaquetados: biopolímeros, tales como la quitina extraída de esqueletos de artrópodos, insectos y crustáceos, y el quitosan derivado de la quitina [21].

La selección de **microorganismos específicos** para la degradación de colorantes es una alternativa al tratamiento biológico convencional que generalmente no es eficiente para eliminar el color. Algunas bacterias y hongos específicos son capaces de degradar compuestos recalcitrantes, como los colorantes reactivos, por acción enzimática [22, 23]. Los enzimas son muy selectivos y pueden verse desestabilizados por cambios en el pH del agua residual o por el aumento de su salinidad. Además en numerosos casos la acción enzimática requiere la adición de un mediador orgánico. En este sentido, en el INTEXTER se ha llevado a cabo un estudio sobre la eliminación del color, sobre aguas con dos colorantes reactivos azoicos (una monoclorotriazina y una vinilsulfona) utilizando el enzima Laccase del hongo Ascomycetes *Myceliophthora Thermophila*. Se obtienen buenos resultados de decoloración por precipitación del colorante basada en la polimerización enzimática, la cual tiene lugar en los grupos fenólicos del colorante. En la Figura 3 se observa una imagen microscópica del enzima y un ensayo de decoloración llevado a cabo con éste.



**Figura 3.** Enzima Laccase.

Los colorantes azoicos pueden ser también degradados en **bioreactores anaerobios** por acción de bacterias metanogénicas, que reducen el doble enlace azo ( $R1-N=N-R2$ ) formando aminas aromáticas ( $R1-NH_2$  and  $R2-NH_2$ ). Debido a la toxicidad potencial de estas aminas se proponen bioreactores combinados o secuenciales anaerobios-aerobios para el tratamiento de aguas residuales con colorantes azoicos [24].

Existen diferentes estudios centrados en la aplicación de **procesos de oxidación avanzada** para eliminar el color. La oxidación avanzada se basa en la generación de radicales  $\cdot OH$ . Además del tratamiento con ozono comentado anteriormente, los procesos de oxidación avanzada incluyen las reacciones de Fenton ( $H_2O_2/Fe^{2+}$ ) y Foto-Fenton ( $UV/H_2O_2/Fe^{2+}$ ) [25, 26], sistemas basados en  $H_2O_2$ /luz UV [27] y fotocatalisis heterogénea ( $UV/TiO_2$ ) [28, 29]. Estos métodos tienen como característica común su elevado coste en reactivos y en energía.

Las **técnicas electroquímicas** son procesos de oxidación avanzada basados en la electrólisis del efluente. Las moléculas son, normalmente, parcialmente oxidadas, ya que su mineralización total implica un excesivo consumo eléctrico. Estos procesos son limpios y operan a condiciones ambientales. En general, la destrucción de compuestos orgánicos del agua tiene lugar por oxidación, que puede ser directa en el ánodo y/o indirecta por especies generadas en el ánodo. La decoloración electroquímica ofrece grandes ventajas en el tratamiento de aguas residuales textiles fuertemente coloreadas, más aún cuando proceden de la tintura con colorantes reactivos que requieren de la adición de sal. Sus principales ventajas son que no requiere de la adición de productos químicos (orgánicos o inorgánicos) y que no genera residuos o fangos. Por el contrario, debe comprobarse que los productos oxidantes generados en el proceso electroquímico no hacen disminuir la biodegradabilidad del efluente, ni dan lugar a fenómenos de inhibición que causarían problemas operacionales en la planta de tratamiento biológico [30].

## Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad su apoyo financiero mediante el proyecto CTM2012-31461.

## Referencias

- [1] Simphiwe P. Buthelezi, Ademola O. Olaniran and Balakrishna Pillay (2012) Textile Dye Removal from Wastewater Effluents Using Biofloculants Produced by Indigenous Bacterial Isolates. *Molecules*, 17, 14260-14274.
- [2] Lu, X., Liu, L., Liu, R. y Chen, J. (2010). Textile wastewater reuse as an alternative water source for dyeing and finishing processes: A case study. *Desalination* 258, 229-232.
- [3] Jin, X.C., Liu, G.Q., Xu, Z.H. y Tao, W.Y. (2007). Decolorization of a dye industry effluent by *Aspergillus fumigatus* XC6. *Applied Microbiology and Biotechnology* 74, 239-243.
- [4] Dolís, M., Gil, J. L., Pérez, H. I., Manjarrez, N., Perdomo, M. (2013) The sedimentation process a simple method to diminish contaminants in textile effluents. *Rev. Mexicana de Ingeniería Química*, 12, 3, 585-594.
- [5] Carvalho, G.; Delée, W.; Novais, J.M.; Pinheiro, H.M. (2002) A factorially-designed study of physicochemical reactive dye colour removal from simulated cotton textile processing wastewaters. *Coloration technology*, 118: 215-219.
- [6] Golob, V.; Vinder, A.; Simonic, M. (2005) Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents. *Dyes and Pigments*, 67 (2): 93-97.
- [7] A.Y. Zahrim, C. Tizaoui, N. Hilal. (2010) Evaluation of several commercial synthetic polymers as flocculant aids for removal of highly concentrated C.I. Acid Black 210 dye. *J Hazard Mater.* 182, 624-630.
- [8] Shende, R.V.; Mahajani, V.V. (2002). Wet oxidative regeneration of activated carbon loaded with reactive dye. *Waste Management*, 22 (1): 73-83.
- [9] Quan, X.; Liu, X.; Bo, L.; Chen, S., Zhao, Y.; Cui, X. (2004). Regeneration of acid orange-7 exhausted granular activated carbons with microwave irradiation. *Water Research*, 38 (20): 4484-4490.

- [10] Qin, J.J.; Oo, M.H.; Kekre, K.A. (2007). Nanofiltration for recovering wastewater from a specific dyeing facility. *Separation and Purification Technology*, 56, 199-203.
- [11] Petrinic, I.; Andersen, N.P.; Sostar-Turk, S.; Le Marechal, A.M. (2007). The removal of reactive dye printing compounds using nanofiltration. *Dyes and Pigments*, 74, 512-518.
- [12] Alcaina-Miranda, M.I., Barredo-Damas S., Bes-Piá A., Iborra-Clar M.I., Iborra-Clar A., Mendoza-Roca J.A. (2009). Nanofiltration as final step towards wastewater reclamation. *Desalination* 240: 290-297.
- [13] Bes-Piá, A.; Iborra-Clar, M.I.; Iborra-Clar, A.; Mendoza-Roca, J.A.; Cuartas-Uribe, B.; Alcaina-Miranda, M.I. (2005) Nanofiltration of textile industry wastewater using a physicochemical process as a pre-treatment. *Desalination*, 178, 343-349.
- [14] De Faria, L. A., Santana, M. H. P., Da Silva, L. M., Freitas, A. C., Boodts, J. F. C., Fernandes, K. C. (2009) Application of electrochemically generated ozone to the discoloration and degradation of solutions containing the dye Reactive Orange 112, *Journal of Hazardous Materials* 164, 10-17.
- [15] Wu, J., Doan, H., Upreti, S. (2008) Decolorization of aqueous textile reactive dye by ozone, *Chemical Engineering Journal* 142, 156-160.
- [16] Pritchard M., Craven T., Mkandawire T., Edmondson A.S. O'Neill J.G. (2010) A comparison between *Moringa oleifera* and chemical coagulants in the purification of drinking water - An alternative sustainable solution for developing countries, *Phys. Chem. Earth* 35, 789-805.
- [17] Beltran-Heredia J., Sanchez-Martin J. (2008) Azo dye removal by *Moringa Oleifera* seed extract coagulation, *Color. Technol.* 124, 310-317.
- [18] M. Vilaseca, V. López-Grimau, C. Gutiérrez-Bouzán (2014) Valorization of waste obtained from oil extraction in *Moringa Oleifera* seeds: Coagulation of reactive dyes in textile effluents, *Materials* 7 (9), 6569-6584 <http://www.mdpi.com/1996-1944/7/9/6569/htm#sthash.MM8RQoHQ.dpuf>.
- [19] Gupta U.K., Suhus. (2009) Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *J. Environ. Manage.* 90, 2313-2342.
- [20] Oliveira E.A., Montanher S.F., Rollemberg M.C. (2011) Removal of textile dyes by sorption on low-cost sorbents. A case study: sorption of reactive dyes onto *Luffa cylindrica*, *Desal. Wat. Treat.*, 25, 54-64.



- [21] Momenzadeh H., Tehrani-Bagha A.R. Koshravi A., Gharanlig K., Holmberg K. (2011) Reactive dye removal from wastewater using a chitosan nonodispersion. *Desalination*, 271, 225-230.
- [22] Shah P.D., Dave S.R., Rao M.S. (2012) Enzymatic degradation of textile dye Reactive Orange 13 by newly isolated bacterial strain *Alcaligenes faecalis* PMS-1. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 69, 41-50.
- [23] Mendoza L., Jonstrup M., Hatti-Kaul R., Mattiasson B. (2011) Azo dye decolorization by laccase/mediator system in a membrane reactor: Enzyme and mediator reusability. *Enzyme Microb. Technol.* 49, 478-484.
- [24] Van der Zee F.P., Villaverde S. (2005) Combined anaerobic–aerobic treatment of azo dyes—A short review of bioreactor studies. *Water Res.* 39, 1425-1440.
- [25] Papic, S., Vujevic, D., Koprivanac, N., Sinko, D. (2009) Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes, *Journal of Hazardous Materials* 164, 1137-1145.
- [26] Li, Y., Zhou, T., Lu, X., Wang, J., Wong, F-S. (2009) Rapid decolorization and mineralization of simulated textile wastewater in a heterogeneous Fenton like system with/without external energy, *Journal of Hazardous Materials* 165, 193-199.
- [27] Aleboyeh, A., Moussa, Y., Aleboyeh, H. (2005) Kinetics of oxidative decolorisation of Acid Orange 7 in water by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide, *Separation and Purification Technology* 43, 143-148.
- [28] Muruganandham, M., Swaminathan, M. (2006) Photocatalytic decolourisation and degradation of Reative Orange 4 by TiO<sub>2</sub>-UV process, *Dyes Pigm.* 68, 133-142.
- [29] Visa, T.; Sanchez, M.; López-Grimau, V.; Navarro, R.; Reche, S.; Gutiérrez-Bouzán, M.C. (2012). Photocatalysis with titanium dioxide to remove colour of exhausted reactive dyebaths without pH modification. *Desalination and Water Treatment*, 45, 91-99.
- [30] Vilaseca, M; Gutiérrez-Bouzán, C; López-Grimau, V; López-Mesas, M; Crespi, M. (2010). Biological treatment of a textile effluent after electrochemical oxidation of reactive dyes. *Water Environmental Reserach*, 82 (2) 176-182.

