



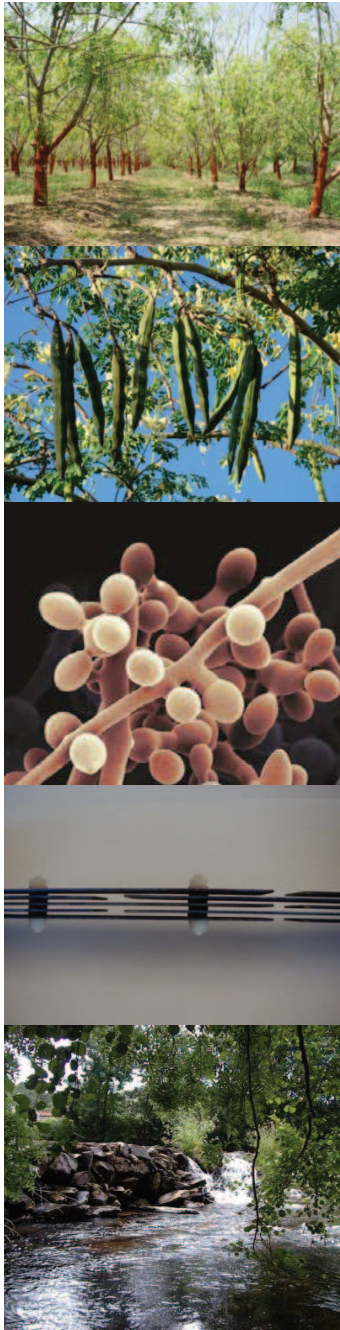
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Institut d'Investigació Tèxtil
i Cooperació Industrial de Terrassa



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Departament d'Enginyeria Tèxtil i Paperera



Eliminación del color de las aguas residuales procedentes de la tintura con colorantes reactivos

M. Mercè Vilaseca Vallvé

Marzo 2015

Eliminación del color de las aguas residuales procedentes de la tintura con colorantes reactivos

**Memoria presentada por
M. Mercè Vilaseca Vallvé
para optar al grado de Doctora por la
Universitat Politècnica de Catalunya**

**Departament d'Enginyeria Tèxtil i Paperera
Universitat Politècnica de Catalunya**

Marzo de 2015



AUTORIZACIÓN DE LOS DIRECTORES / CODIRECTORES / PONENTES DE TESIS PARA LA PRESENTACIÓN DE LA PROPUESTA DE LECTURA

Datos del doctorando / de la doctoranda que presenta la tesis

Nombre y apellidos

M. Mercè Vilaseca Vallvé

Título de la tesis

Eliminación del color de las aguas residuales procedentes de la tintura con colorantes reactivos

Director / directora de tesis

Nombre y apellidos

M^a Carmen Gutiérrez Bouzán

DNI/NIE/ pasaporte

37697269Q

Correo electrónico

gutierrez@intexter.upc.edu

Universidad a la que pertenece y departamento

Universitat Politècnica de Catalunya

Laboratori Control de la Contaminació Ambiental, INTEXTER

Dirección postal completa

Colom, 15, 08222, Terrassa

Codirector 1 / Codirectora 1 (rellenar sólo en el caso de tener un codirector/a)

Nombre y apellidos

Víctor López Grimau

DNI/NIE/ pasaporte

34758607H

Correo electrónico

Victor.lopez-grimau@upc.edu

Universidad a la que pertenece y departamento

Universitat Politècnica de Catalunya

Projectes d'Enginyeria (ETSEIAT)

Dirección postal completa

Colom, 11, 08222, Terrassa

Codirector 2 / Codirectora 2 (rellenar sólo en el caso de tener un codirector/a)

Nombre y apellidos

DNI/NIE/ pasaporte

Correo electrónico

Universidad a la que pertenece y departamento

Dirección postal completa

Ponente (rellenar sólo en el caso de tener ponente, es decir, cuando el director/ la directora de tesis no pertenezca a la UPC)

Nombre y apellidos

DNI/NIE/ pasaporte

Correo electrónico

Universidad a la que pertenece y departamento

Dirección postal completa

El director/ la directora de tesis antes citado autoriza la presentación de la tesis para su admisión a trámite de lectura.

Firma del director / de la directora de tesis

Firma del ponente (si procede)

Firma del codirector 1 / codirectora 1 (si procede)

Firma del codirector 2 / codirectora 2 (si procede)

Lugar y fecha

Terrassa, 3 de març de 2015

La presente Tesis Doctoral se ha realizado con el soporte económico de los siguientes proyectos:

- “Procesos electroquímicos aplicados a la degradación de colorantes reactivos y a la reutilización de las aguas residuales de tintura”. Referencia CTM2007-66570-C02-01/TECNO, financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN).
- “Técnicas electroquímicas fotoeléctricas y membrana aplicadas a la degradación de compuestos poco biodegradables en efluentes industriales”. Referencia CTM2010-18842-C02-01, financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN).
- “Tratamiento electroquímico de colorantes y reutilización de efluentes industriales”. Referencia CTM 2012-31461, financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO).

Agraïments

Els agraïments son més complicats que el que havia pensat, a l'hora de fer-los te n'adones que vols expressar tot el que sens, penses i reflexiones però a l'hora de escriure-ho no saps com començar perquè quedi i s'entengui realment el que vols dir.

Primer de tot el meu agraïment més profund és per la Dra. M^a Carmen Gutiérrez, amiga i directora de la tesis, que va ser qui em va convèncer de que fés la tesis, doncs jo ja no ho tenia "in mente". Més que convencem em va animar i insistir fins al final i sempre al meu costat. Sense ella no estaria en aquests moments escrivint els agraïments, "muchas gracias por todo y más". Al Dr. Victor López-Grimau, com a codirector i amic, també va estar sempre pendent de mi i sobre tot, amb molta il·lusió. D'ells dos podria omplir moltes pàgines i no quedaria reflectit tot el meu agraïment. S'ha de dir que ens ho hem passat molt bé durant tots aquests anys que hem estat i estem junts, treballant, rient, amb dies més bons i d'altres no tant bons. Hem passat molt bones estones junts.

Al Dr. Martí Crespi, responsable del Laboratori de Control de la Contaminació Ambiental de l'INTEXTER, que es on s'ha realitzat la tesis, agrair-li també el haver pogut realitzar els treballs en el laboratori i la seva disponibilitat per resoldre qualsevol dubte.

Realment fa molts anys que ens coneixem tots al Laboratori i sempre hem fet una pinya, juntament amb la Montse Raspall, amiga incondicional per allò que és bo i el que no ho és tant, sempre amb una paraula amable, una rialla i ajudant-te amb el que faci falta. Sense ella, el laboratori crec que no seria el mateix.

A Valentina Buscio, que està fent el doctorat, li vull agrair la seva companyia, alegria, complicitat i especial sentit de l'humor que ens omple el dia a dia, i l'ajut incondicional.

A tots ells moltes gràcies per estar al meu costat i per l'ànim que m'heu transmès.

Per el Laboratori han passat molts professors, estudiants i becaris que sempre ens han enriquit. Amb molts d'ells encara tenim relació i amb d'altres més esporàdicament, però tothom ha deixat la seva empremta. Una d'aquestes persones és Raquel Rodríguez, que amb la seva alegria i caràcter (els "prontos" de la Raquel son memorables) ens va deixar molts bons moments.

Agrair a la meva família i especialment al meu marit Paco, per fer que les coses siguin sempre més fàcils del que semblen i per estar al meu costat incondicionalment.

Moltes gràcies a tots.

***Al meu marit Paco
i als meus fills, Paco, Santi i Nacho***

Resumen

En la sociedad actual, un gran número de compuestos químicos son descargados al ambiente. Muchos de ellos reciben un tratamiento previo ya sea físico, químico o biológico y son degradados fácilmente, sin embargo existen algunos compuestos refractarios difíciles de eliminar, como son los colorantes, los cuales se excluyen de la posibilidad de recibir un tratamiento de tipo convencional, por lo que se requiere el desarrollo de métodos específicos para eliminar estos contaminantes en aguas residuales. Los métodos de eliminación de color aplicados en la actualidad (adsorción en carbono activo, coagulación-floculación con productos químicos y tecnologías de membrana) presentan como características comunes su elevado coste y la generación de un residuo concentrado en color que debe ser tratado.

La industria textil consume grandes cantidades de agua en sus procesos productivos, principalmente en las operaciones de ennoblecimiento (preparación, tintura y acabado). La mayor parte de su carga contaminante está constituida por impurezas inherentes al textil, productos adicionados para facilitar el hilado y el tejido, productos auxiliares y colorantes. La presencia de colorantes en cuerpos de agua reduce el paso de la luz solar, lo que puede generar desequilibrio en los ecosistemas acuáticos y desagradables efectos visuales. Para reducir problemas causados por el color de las aguas de los efluentes textiles, éstas deben someterse a un proceso de eliminación del color antes de ser descargadas, ya sea directamente a medio natural como a sistemas de depuración biológica convencionales.

La presente Tesis Doctoral se basa en el estudio de la eliminación del color de efluentes textiles con colorantes reactivos. Los colorantes reactivos son ampliamente utilizados en la tintura de algodón y otras fibras celulósicas. Sin embargo presentan un grado de agotamiento bajo y son poco biodegradables, por lo que requieren de un tratamiento específico previo a su descarga a la depuradora biológica. Buena parte de los nuevos métodos de eliminación del color pueden ser clasificados en tres grandes grupos: los métodos de oxidación avanzada (MOA), la coagulación con productos naturales y la selección de microorganismos específicos. En esta Tesis Doctoral se ha seleccionado una técnica concreta de cada uno de estos tres

grupos. Para ello se han realizado diferentes estudios mediante tratamiento de oxidación electroquímica, coagulación con un subproducto natural y tratamiento enzimático.

La oxidación electroquímica se ha utilizado en efluentes sintéticos con colorantes reactivos y una vez tratados se ha estudiado su comportamiento antes y después de mezclarse con el resto de aguas residuales textiles, para comprobar si podían repercutir negativamente frente a un tratamiento posterior de depuración biológica con fangos activados. Con este fin, se ha estudiado la biodegradabilidad de estos efluentes decolorados utilizando la técnica de respirometría electrolítica para determinar si existe algún problema de inhibición o toxicidad. Los resultados obtenidos demuestran que el tratamiento electroquímico no presenta problemas de inhibición frente a los microorganismos, si previamente los efluentes han sido aireados durante 24 horas. Este proceso asegura que el agua residual tratada seguidamente en una planta de depuración biológica no causará ningún problema sobre los fangos. Se ha comprobado la influencia de estos productos oxidantes generados durante el tratamiento electroquímico en dos plantas piloto de depuración por fangos activados. Se ha dado importancia al seguimiento de la observación microscópica de fangos activado como bioindicador del buen funcionamiento de las plantas de depuración. Se concluye que el agua residual con colorantes reactivos puede ser tratada mediante un proceso electroquímico para eliminar el color y el efluente resultante puede ser tratado directamente por fangos activados, sin previa eliminación del cloro residual que pueda haberse formado durante la electroquímica, solo se requiere un tiempo de adaptación más largo en la puesta en marcha de la depuradora.

Se ha estudiado un segundo método de decoloración, utilizando un coagulante natural extraído de las semillas del árbol *Moringa oleifera*, para decolorar aguas residuales textiles, en substitución de métodos de mayor coste económico que requieren el uso de reactivos químicos. Se compararon los resultados con los obtenidos usando un coagulante químico y polielectrolito, y se realizaron pruebas de tinte con el agua decolorada comparándola frente a referencias teñidas con agua limpia. Los buenos resultados obtenidos permiten pensar en la utilización de recursos naturales en países con menor poder económico para que puedan llevar a cabo tecnologías de depuración.

Se han tratado dos colorantes con diferentes grupos reactivos (vinilsulfona y clorotriazina) con el enzima laccase para estudiar su aplicabilidad en efluentes textiles para la decoloración, evaluando la influencia de parámetros, tales como la adición de mediador, la concentración de sales y la hidrólisis del colorante. De los resultados obtenidos puede concluirse que no es necesaria la adición de mediador o co-sustrato, que la presencia de sales en el efluente de tintura (NaCl) no inhibe la acción del enzima y que la hidrólisis de los colorantes estudiados no afecta la acción del enzima, obteniéndose decoloraciones del 70-90%, dependiendo del colorante.

Finalmente se realiza un estudio comparativo de los resultados obtenidos de los tres métodos seleccionados para la eliminación del color, llegando a la conclusión de que el tratamiento electroquímico es el más eficiente, con eliminaciones de color del 95-100%, frente al 91-94% en el caso de utilizar coagulante natural extraído de Moringa Oleífera y 70-90% de decoloración con el tratamiento enzimático.

Abstract

In the current society a big number of chemical compounds are released to the environment. Most of them are easily degraded after physical, chemical or biological treatment; nevertheless some compounds are refractory and difficult to degrade, as is the case of the dyes, which cannot be eliminated in a conventional treatment. The development of specific methods is required to degrade this kind of pollutants in wastewater. The methods of dye removal applied at the present (adsorption with active carbon, coagulation-flocculation with chemical products and membrane technologies) show as common characteristic their high cost and the generation of concentrate wastes of high colour which must be treated.

The textile industry consumes large volumes of water in their production processes, mainly in finishing operations (preparation, dyeing and finishing). Most of the pollutants loaded in the wastewater are impurities of the textile fabrics, products added to facilitate the spinning and weaving, auxiliary products and dyes. The presence of dyes in water bodies reduces the cross of solar light, which can generate instability of aquatic systems and disagreeable visual effects. To reduce problems caused by the colour of textile effluents, the water must be treated in a process of colour elimination prior to discharge, either directly to natural environment or to conventional biological treatment systems.

This thesis is based on the study of colour elimination of textile effluents which contain reactive dyes. Reactive dyes are widely used in the dyeing of cotton and other cellulosic fibre. However they exhibit a low degree of exhaustion and low biodegradability, being necessary the application of specific treatments prior to their discharge to the biological treatment. Much of the new methods of colour removal can be classified in three major groups: Advanced oxidation methods (AOM), coagulation with natural products and the selection of specific microorganisms. In this thesis one representative technique of each of these three groups has been selected: treatment by electrochemical oxidation, coagulation with a natural byproduct and enzymatic treatment.

The electrochemical oxidation has been applied to synthetic effluents with reactive dyes. The behaviour of the decoloured effluents has been studied, before and after the mixing with the rest of textile wastewater, in order to

verify if the electrochemical treatment could affect negatively to the subsequent biological treatment with activated sludge. With this aim the biodegradability of the decoloured effluents has been studied by electrolytic respirometric techniques, which can show inhibitory or toxicity phenomena. The results demonstrate that the electrochemical treatment do not cause problems of inhibition of microbial growth, if the effluent is previously been aerate for 24 hours. This process ensures that the decoloured wastewater can be sent to the biological treatment. The influence of oxidant products generated in the electrochemical treatment has been evaluated in two pilot plants of biological treatment by activated sludge. Consideration has been given to monitoring the microscopic observation of activated sludge as bioindicator of the proper functioning of the treatment plants. It is concluded that the wastewater with reactive dyes can be treated by an electrochemical process to remove colour and the resulting effluent can be treated directly by activated sludge without prior removal of the residual chlorine which can be formed during the electrochemical treatment, only a longer time of adaptation is required in the implementation of the sewage system.

A second method of textile wastewater decolourisation has been studied. The use of a natural coagulant extracted from seeds of *Moringa oleifera* tree in substitution of higher cost methods which require the addition of chemical products. The results obtained with *Moringa Oleifera* are compared with those obtained using a chemical coagulant and polyelectrolyte. Furthermore, dyeing tests of cotton fabrics were performed with decoloured water. The quality dyeing was compared respect to reference dyeing carried out with clean water. The promising results obtained in this study suggest the use of natural resources in the wastewater textile treatment, mainly in countries with less economic power.

Two dyes with different reactive groups (vinylsulphone and chlorotriazine) have been treated with the enzyme laccase in order to study its applicability on the decolourisation of textile effluents. The influence of different parameters is studied, such as the addition of mediator, the concentration of salt and the dye hydrolysis. It is concluded that the addition of mediator or co-substrate is not necessary, the presence of salt in the dye effluent (NaCl) does not inhibit the enzymatic activity and the hydrolysis of the studied dyes does not affect the enzymatic action. 70-90% of decolourisation is obtained, depending on the dye.

Finally, it has been carried out the comparative study of the results obtained by the three selected methods of colour removal. It is concluded that the electrochemical treatment is the most efficient, with 95-100% of colour removal, in front of 91-94% obtained by the natural coagulant extracted from *Moringa Oleifera* and 70-90% of decolourisation reached by the enzymatic treatment.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1- Consideraciones iniciales	3
1.2- Tratamiento de aguas residuales	7
1.3- Industria textil	9
1.4- El color de las aguas residuales textiles	11
1.5- Problemática específica de los colorantes reactivos	13
1.6- Métodos de eliminación del color convencionales.....	16
1.7- Nuevas tecnologías de eliminación del color.....	18
1.8- Referencias	22
CAPÍTULO 2: OBJETIVOS	29
CAPÍTULO 3: EXPERIMENTAL.....	33
3.1- Colorantes y reactivos químicos.....	35
3.1.1. Colorantes	35
3.1.2. Reactivos químicos y productos auxiliares.....	38
3.2- Tratamientos de depuración y equipos empleados	40
3.2.1- Tratamiento electroquímico.....	40
3.2.1.1- Celda electroquímica	40
3.2.1.2- Preparación del efluente: hidrólisis de los colorantes	41
3.2.2 Tratamiento biológico con fangos activados	41
3.2.2.1- Planta piloto de fangos activados	41
3.2.2.2- Preparación del agua residual sintética.....	43
3.3 Métodos analíticos.....	43
3.4 Técnicas de análisis instrumental	43
3.4.1- Microtox	43
3.4.2- Respirómetro electrolítico	45

3.4.3- Analizador de carbono	45
3.4.4- Cromatógrafo iónico	46
3.4.5- Espectrofotómetro UV-Visible	46
3.4.6- Determinación de Nitrógeno total Kjeldal	47
3.4.7- JAR-test	48
3.4.8- Métodos de tintura y lavado	48
3.4.9- Observación microscópica de fangos activados	49
3.5- Referencias	50

CAPÍTULO 4: OBSERVACIÓN MICROSCÓPICA DE FANGOS ACTIVADOS EN LOS TRATAMIENTOS DE DEPURACIÓN BIOLÓGICA

Resumen	53
4.1- Introducción	54
4.2- Microorganismos indicadores	54
4.2.1- Bacterias	56
4.2.2- Protozoos	58
4.2.2.1- Flagelados	58
4.2.2.2- Rizópodos	59
4.2.2.3- Ciliados	60
4.2.3 Metazoos	64
4.2.3.1- Rotíferos	64
4.2.3.2- Nematodos	65
4.2.3.3- Oligoquetos	65
4.2.3.4- Gastrotricos	66
4.2.4 Crustáceos	66
4.4- Secuencia de intervención de los microorganismos	66
4.4- Bulking	68
4.5- Conclusiones	70
4.6- Referencias	71

CAPÍTULO 5: RESPIROMETRÍA ELECTROLÍTICA EN EL DISEÑO Y EXPLOTACIÓN DE DEPURADORAS 73

Resumen	75
5.1- Introducción	76
5.2- Respirimetría electrolítica	77
5.3- Aplicación de la respirometría al estudio de aguas residuales industriales: interpretación de las curvas respirométricas	79
5.4- Conclusiones	83
5.5- Referencias	85

CAPÍTULO 6: BIODEGRADABILITY OF EFFLUENTES TREATED BY ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES 87

Abstract	89
6.1- Introduction	90
6.2- Electrochemical treatment	91
6.3- Respirometric biodegradability	92
6.4- Toxicity test	93
6.5- Discussion	99
6.5.1- Electrochemical treatment.....	99
6.5.2- Respirometry.....	100
6.5.3- Toxicity.....	100
6.6- Conclusion.....	100
6.7- References	102

CAPÍTULO 7: BIOLOGICAL TREATMENT OF A TEXTILE EFFLUENT AFTER ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF REACTIVE DYES 103

Abstract	105
7.1- Introduction.....	106
7.2- Material and methods	107

7.2.1- Preparation of the synthetic wastewater	107
7.2.1.1- Effluent 1	108
7.2.1.2- Effluent 2	108
7.2.1.3- Effluent 3	108
7.2.2- Treatment of the dyeing effluent (Effluent 2) to remove color	109
7.2.3- Biological treatment	110
7.2.4- Analytical methods for the wastewater characterization	111
7.2.5- Microscopic observation	112
7.3- Results and discussion	113
7.3.1- Organic matter removal	113
7.3.2- Microscopic observation	116
7.3.3- Respirometric study	116
7.4- References	122

**CAPÍTULO 8: VALORIZACION OF WASTE OBTAINED FROM OIL
EXTRACTION IN MORINGA OLEIFERA SEEDS: COAGULATION OF
REACTIVE DYES IN TEXTILE EFFLUENTS** 125

Abstract	127
8.1- Introduction.....	128
8.2- Experimental section	130
8.2.1- Moringa oleifera oil extraction	130
8.2.2- Preparation of coagulant from Moringa oleifera	131
8.2.3- Preparation of reactive dye solutions	131
8.2.4- Dye removal tests	134
8.2.5- Cotton dyeing with decolorized water	135
8.3- Results and discussion.....	137
8.3.1- Influence of the coagulant solution preparation	137
8.3.2- Influence of dyeing electrolyte	138
8.3.3- Influence of the pH.....	139

8.3.4- Influence of coagulant concentration	140
8.3.5- Efficiency of Moringa oleifera waste versus Ferrous (III) Chloride	141
8.3.6- Reuse of the decolorized effluent for new dyeing process	142
8.4- Conclusions	144
8.5- References and notes	146

**CAPÍTULO 9: ENZYMATIC DECOLORIZATION OF REACTIVE DYES BY
LACCASE. STUDY OF APPLICATION AT INDUSTRIAL**

CONDICTIONS	151
Abstract.....	153
9.1- Introduction.....	154
9.2- Materials and methods	155
9.2.1- Dye solutions.....	155
9.2.2- Enzymatic treatment	156
9.2.3- Color removal measurements	157
9.3- Results.....	157
9.3.1- Optimization of the enzyme dose	157
9.3.2- Influence of dyeing electrolyte.....	159
9.3.3- Influence of dye hydrolysis	161
9.4- Conclusions	163
9.5- References	165

**CAPÍTULO 10: COMPARISON OF NEW WASTEWATER TREATMENTS FOR
COLOUR REMOVAL OF REACTIVE DYE BATHS**

Abstract.....	169
10.1- Introduction.....	170
10.2- Experimental.....	172

10.2.1- Dye solutions.....	172
10.2.2- Electrochemical treatment.....	173
10.2.3- Moringa oleifera coagulation	173
10.2.4- Enzymatic treatment	174
10.2.5- Colour removal measurements	175
10.3- Results and Discussion	175
10.3.1- Electrochemical treatment.....	175
10.3.2- Moringa oleifera coagulation	177
10.3.3- Enzymatic treatment	178
10.3.4- Comparison of the treatment methods	179
10.4- Conclusions	181
10.5- References	182
CAPÍTULO 11: CONCLUSIONES	187
CAPÍTULO 12: RECOMENDACIONES	193
CAPÍTULO 13: BIBLIOGRAFÍA GENERAL.....	197
ANEXO 1: NEW TRENDS IN TEXTILE WASTEWATER	217
ANEXO 2: PATENTE DE INVENCIÓN: PERFECCIONAMIENTO EN LA OBTENCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO	235

Índice de figuras

1.1. Distribución del consumo mundial de colorantes textiles	11
3.1. Colorantes reactivos seleccionados:	36
a) C.I. Reactive Orange 4 (Procion MX-2R)	
b) C.I. Reactive Violet 2 (Cibarron Violet P-2R)	
c) C.I. Reactive Blue 5 (Basilen light Blue P-Br liq)	
d) C.I. Reactive Blue 7 (Cibarron Turquoise G-E)	
e) C.I. Reactive Red 240 (Reactol Red SF-2B)	
3.2. Colorantes reactivos seleccionados:	37
a) C.I. Reactive Black 5 (Remazol Black B-133)	
b) C.I. Reactive Blue 198 (Procion Blue H-EXL)	
c) C. I. Reactive Red 231 (Procion Crimson H-EXL)	
d) Not available (Procion Navy H-EXL)	
3.3. Celda electroquímica ECO 75	40
3.4. Electroodos	41
3.5. Esquema de la depuración con fangos activados:	42
a) - Reactor biológico b) - Decantador	
3.6. Planta piloto de depuración:	42
D - Reactor biológico A – Decantador	
3.7. Microtox M500 de Microbics.	44
3.8. Respirómetro electrolítico BI-200	45
3.9. Analizador de Carbono	45
3.10. Cromatógrafo iónico	46
3.11. Espectrofotómetro UV-VIS	47
3.12. BÜCHI	47
3.13. <i>JAR-test</i>	48
3.14. Aparato de tintura Ti-Color	49

3.15. Microscopio: (a) Olympus. (b) Nikon	49
4.1. Flóculo	57
4.2. Esquema de protozoos flagelados	59
4.3. (a) Ameba desnuda. De forma indefinida sin caparazón o teca. Se alimenta de bacterias y materia orgánica del medio. (b) Arcella. Ameba con teca circular que rodea la célula. Presenta un agujero ventral por el que emite los pseudópodos. se desarrolla donde se producen procesos de nitrificación	59
4.4. (a) <i>Paramecium caudatum</i> . Se alimenta de bacterias y habita en aguas con elevada carga nutritiva. (b) <i>Litonotus sp.</i> Habita en reactores de fangos activados. Se alimenta de pequeños flagelados y ciliados	60
4.5. (a) <i>Aspidisca sp.</i> Habita en reactores biológicos de baja carga. (b) <i>Euplotes sp.</i> Se alimenta de bacterias floculantes y es frecuente en los sistemas de fangos activados.	61
4.6. (a) <i>Vorticella convallaria</i> . Se encuentra en medios con cierta cantidad de materia orgánica y se desarrolla en sistemas de fangos activados cuando su funcionamiento es estable. (b) <i>Opercularia sp.</i> En medios con elevada carga de materia orgánica y baja concentración de oxígeno.	62
4.7. <i>Podophrya fixa</i> . Se encuentra en aguas con presencia de materia orgánica.	62
4.8. Protozoos ciliados más comunes en fangos activados	64
4.9. <i>Phillodina sp.</i>	65
4.10. Nematodo en fangos activados	65
4.11. Metazoos más comunes en fangos activados	66
4.12. Esquema de la secuencia de intervención de los microorganismos en fangos activados.	67
4.13. Fango con filamentos	69

5.1. Reactor del respirómetro electrolítico	79
5.2. Agua residual de efluente entrada de una depuradora correspondiente a una industria químico-farmacéutica. DQO = 24.645 mg/L. Inóculo utilizado: agregados bacterianos Microcat 100 mg/L.	80
5.3. Agua residual, de una industria textil, de salida de un tratamiento físico-químico, que se utiliza de entrada a una depuradora biológica. DQO = 1.300 mg/L. Inóculo utilizado: agregados bacterianos Microcat 100 mg/L.	81
5.4. Utilización de diferentes inóculos. 1. Inóculo: agregados microbianos Microcat. 2. Inóculo: fangos depuradora adaptados a la muestra.	82
5.5. Respirometría de una agua de proceso de una industria química.	83
6.1. The electrochemical cell.	91
6.2. Electrolytic respirometry corresponding to experiment 1.... (a) C. I. Reactive Blue 5. (b) C. I. Reactive Blue 7	95
6.3. Electrolytic respirometry corresponding to experiment 2 ... (a) C. I. Reactive Red 240. (b) C. I. Reactive Violet 2. (c) C. I. Reactive Blue 5.	96
6.4. Electrolytic respirometry corresponding to experiment 3 ... (a) C. I. Reactive Violet 2. (b) C. I. Reactive Blue 5. (c) C. I. Reactive Blue 7.	97
6.5. Electrolytic respirometry corresponding to experiment 4 ... (a) C. I. Reactive Violet 2. (b) C. I. Reactive Blue 7.	98
7.1. Scheme of the biological treatment plants.	110
7.2. a) Scheme of the different mill effluents prepared to feed the plants; b) Scheme of the experimental conditions for the 4 biological pilot plants.	111
7.3. Evolution of COD removal for the 4 biological plants.	114
7.4. Evolution of F/M in the different plants.	115

7.5. Respirometries of the influents ME-A2 and ME-B2 with unadapted inoculum.	117
7.6. Effect of inoculum adaptation on respirometric curves for the chlorine containing influent (ME-B2)	119
7.7. Respirometric study of the industrial scouring effluent (Effluent 3).	120
7.8. Respirometry of influent and effluent of the biological plants (exp.1).	121
8.1. Chemical structures of the selected reactive dyes: (a) Remazol Black B-133 (b) Procion Blue H-EXL (c) Procion Crimson H-EXL (c) and (d) mixture: Procion Navy H-EXL (e) Procion Orange MX-2R.	133
8.2. Dyeing method.	135
8.3. Influence of the preparation conditions of coagulant solution on dye removal efficiency (Dye 0.1 g/L; Moringa oleifera 1000 mg/L and pH 5).	138
8.4. Influence of pH on dye removal efficiency (0.1 g/L dye, 60 g/L NaCl, Moringa oleifera 1000 mg/L).	140
8.5. Influence of Moringa oleifera concentration on dye removal (0.1 g/L dye, 60 g/L NaCl and pH9).	141
9.1. Chemical structures of the two selected dyes: (a) C.I. Reactive Black 5 (RB5), (b) C.I. Reactive Red 231 (RR231).	156
9.2. Influence of Laccase concentration and effect of mediator on effluent decolorization (mediator: ABTS; decolourisation after 24h of treatment; dye: (a) RB5, (b) RR231).	158
9.3. Influence of the dyeing electrolyte on decolorization yield at different reaction time (Laccase concentration: 4 U/mL; dyeing electrolyte concentration: 20 g/L of NaCl; dye: (a) RB5, (b) RR231).	160

9.4. Influence of the dye hydrolysis on the decolorization	162
Yield at different reaction time and laccase concentrations. Dyeing electrolyte concentration: 20 g/L of NaCl; dye: (a) RB5, (b) RR231).	
10.1. Chemical structure of the two selected dyes:	172
(a) C.I. Reactive Black 5 (RB5), (b) C.I. Reactive Red 231 (RR231)	
10.2. Colour removal by electrochemical treatment	175
(0.1 g/L dye, 20 g/L NaCl; Current density 24 mA/cm ²).	
10.3. Optimisation of the electrochemical treatment	176
(0.1 g/L hydrolysed dye, pH9, 20 g/L NaCl).	
10.4. Colour removal by Moringa Oleifera coagulation	177
(0.1 g/L dye, 20 g/L NaCl; Moringa oleifera 1,000 mg/L).	
10.5. Coagulation dose optimisation for Moringa oleifera	178
waste suspensions (0.1 g/L hydrolysed dye, pH9, 20 g/L NaCl).	
10.6. Dye removal by enzymatic treatment	179
(0.1 g/L dye, 20 g/L NaCl, pH fixed at 5, enzyme concentration 4 U/mL)	

Índice de tablas

1.1.	Reparto del agua según la renta per cápita (en porcentaje)...	5
3.1.	Colorantes utilizados	35
3.2.	Productos químicos utilizados para la realización de la presente Tesis Doctoral.	38
6.1.	Experimental conditions for electrochemical treatments.....	92
6.2.	Colour removal and electrical consumption obtained with electrochemical treatments ...	94
6.3.	Toxicity tests corresponding to experiment 2	99
7.1.	Average results of the biological pilot plant studies	113
7.2.	Operational parameters of the two experiments carried out with the two biological pilot plants.	115
7.3.	Respirometric parameters for the different influents AOU: Accumulated Oxygen Uptake	118
8.1.	Characteristics of the five reactive dyes studied	132
8.2.	Influence of dyeing electrolyte on dye removal efficiency (Dye 0.1 g/L, Moringa oleifera 1000 mg/L, pH 5). Dye-s contains also 60 g/L NaCl. ...	139
8.3.	Jar Tests trials with Moringa oleifera waste (750 mg/L) and with FeCl ₃ (750 mg/L) + polyelectrolyte (1 mg/L). Dye 0,1 g/L, NaCl 60 g/L and pH 9. Decantation time: 30 minutes (V30 min) and 24 hours (V24h).	142
8.4.	Color differences of dyeings performed with decolorized water with respect to the corresponding reference dyeing.	143
8.5.	Dyeing color differences and characteristics of the reused water (dye removal rate and TOC content).	144
10.1.	Colour removal yield (%) of the different treatments.	180

CAPÍTULO 1
Introducción

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Consideraciones iniciales

El 2013 fue designado por las Naciones Unidas como el “Año Internacional de la Cooperación en la Esfera del Agua”. Según Naciones Unidas, se prevé una población mundial de 12.000 millones de personas en la mitad del siglo XXI y se necesitará un 20 por ciento más de agua en el año 2025.

La cantidad de agua en nuestro planeta es evidentemente finita. Se calcula que un tercio de la población mundial vive en países con una preocupante escasez de este recurso natural imprescindible para la supervivencia y, en 2025, la cifra podría haber aumentado hasta los dos tercios, tal como se desprende del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA). El uso no sostenible del agua, la mala gestión de este recurso, la contaminación y el rápido crecimiento demográfico, causas de la insuficiencia de agua en el mundo, provocan la carestía alimentaria y el incremento de tensiones y enfrentamientos armados en los países afectados [1.1].

Uno de los mayores desafíos del siglo XXI es asegurar la suficiente energía y agua para el bienestar de la humanidad, manteniendo al mismo tiempo, la salud ecológica, integridad y capacidad de recuperación de las cuencas hidrográficas. La Tierra tiene una cantidad de agua constante pero sufre de estrés hídrico. El estrés hídrico significa que toda el agua disponible per cápita cae por debajo del nivel capaz de satisfacer las necesidades de un país. La ONU ya había calculado que para el año 2025 unos 1.800 millones de personas vivirían en regiones afectadas por la escasez absoluta de agua, debidas entre otras causas, al crecimiento demográfico, la contaminación y las manipulaciones del territorio.

El agua constituye un derecho humano básico.

La Conferencia de Mar del Plata, Argentina, celebrada en 1977, constituye el comienzo de una serie de actividades globales en torno al agua que trataban de contribuir, a nivel mundial, a cambiar nuestras percepciones acerca de este recurso y a salir al paso de un problema grave y creciente que afecta cada vez más a la vida del planeta. Como se señala en el Primer Informe de Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos del Mundo:

“De todas las crisis, ya sean de orden social o relativas a los recursos naturales con las que nos enfrentamos los seres humanos, la crisis del agua es la que se encuentra en el corazón mismo de nuestra supervivencia y la de nuestro planeta”. Es necesario recordar a este respecto que aunque el agua es la sustancia más abundante del planeta, solo el 2,53% del total es agua dulce, el resto agua salada [1.2].

El Foro Mundial del Agua es el mayor acto internacional dedicado al agua y a su depuración. En su segunda edición (Holanda, año 2000), se alertaba de que la agricultura y ganadería consumían el 70-80% del agua dulce utilizada en el mundo, con una responsabilidad muy particular de las técnicas intensivas de los países desarrollados: “para producir un solo huevo en una granja industrial hacen falta 180 litros de agua, esto es 18 veces más de lo que tienen a su disposición cada día gran cantidad de población de la India” [1.3].

Después de cinco Foros de diagnóstico y debate sobre los grandes problemas internacionales relativos al agua, la sexta edición, bajo el lema “Tiempo de soluciones”, está claramente orientada hacia los compromisos y las prioridades de acción: “Garantizar el bienestar de todos”, garantizar el acceso al agua para todos y el derecho al agua, mejorar la higiene y la salud gracias al agua..., “Contribuir al desarrollo económico”, equilibrar los diferentes usos del agua mediante una administración integrada, armonizar agua y energía, “mantener el planeta azul”, mejorar la calidad de los recursos hídricos y ajustar las presiones y las huellas de las actividades humanas en el agua.

Para miles de seres humanos todavía no está garantizado el acceso universal al agua potable y al saneamiento, el agua sigue siendo un reto central del desarrollo sostenible. No existirá el desarrollo sostenible mientras que los problemas del agua no se hayan resuelto. En todas partes del planeta, para todos y todo el mundo, se debe velar por la aplicación del Derecho al Agua, reconocido en 2011 por 189 países en la ONU.

Ha llegado el momento de las estrategias de la demanda, ahorro y mejora del uso, y de la conservación de los ecosistemas acuáticos, cuya gestión como recursos críticos es urgente, antes de que la situación sea irreversible. Una opción es la desalinización, otra es el reciclaje del agua y una tercera es la reducción de la demanda y la redistribución [1.4].

El agua es difícil de depurar, costosa de transportar e imposible de sustituir, el agua es esencial para la producción alimenticia, para el desarrollo económico y para la vida misma.

Según la OMS, a nivel mundial, se extraen actualmente unos $3,6 \times 10^6$ Hm³ de agua dulce para consumo humano, es decir, 1.600 litros/hab-día, de los cuales, aproximadamente la mitad no se consume (se evapora, se infiltra en el suelo o vuelve a algún cauce) y, de la otra mitad, se calcula que el 65% se destina a la agricultura, el 25% a la industria y, tan solo el 10% a consumo doméstico. En la tabla 1.1 se muestra una aproximación de este reparto en función de la renta per cápita [1.5].

Tabla 1.1. Reparto del agua según la renta per cápita (en porcentaje).

	RENDA ALTA	RENDA BAJA	MEDIA MUNDIAL	ESPAÑA
AGRICULTURA	40	80	65	63
INDUSTRIA	45	10	25	25
CONSUMO HUMANO	15	10	10	12

En el 2005, el consumo de agua destinada a uso industrial alcanzó la cifra de $1,17 \times 10^6$ Hm³/año, que en 1995 se situaba en $0,752 \times 10^6$ Hm³/año. El sector productor no sólo es el que más gasta, también es el que más contamina. Más de un 80% de los desechos peligrosos del mundo se producen en los países industrializados, mientras que en las naciones en vías de desarrollo un 70% de los residuos que se generan en las fábricas se vierten al agua sin ningún tipo de tratamiento previo, contaminando así los recursos hídricos disponibles [1.2].

Estos datos aportan una idea de la importancia que tiene el tratamiento y la reutilización de aguas residuales en el sector industrial en el mundo.

No cabe duda de que la industria es motor de crecimiento económico y, por lo tanto, clave del progreso social. Sin embargo, demasiado a menudo la

necesidad de maximizar el proceso productivo excluye de la planificación la protección del Medio Ambiente [1.6].

El adecuado tratamiento de las aguas residuales industriales y su posterior reutilización para múltiples usos contribuye a un consumo sostenible del agua y a la regeneración ambiental del dominio público hidráulico y marítimo y de sus ecosistemas. El agua de calidad es una materia prima crítica para la industria.

La comunidad internacional ha reconocido en múltiples foros el importante papel que juega el agua en un sistema sostenible de desarrollo industrial a largo plazo. La Agenda 21, surgida de las conversaciones de Río 92, concluye en el capítulo 30, que las políticas y operaciones comerciales e industriales pueden desempeñar un papel decisivo en la conservación medioambiental y el mantenimiento de los recursos si se incrementa la eficacia de los procesos de producción y se adoptan tecnologías y procedimientos limpios, reduciendo al mínimo, e incluso evitando, los desechos. Por su parte, el Plan de Aplicación de las Decisiones de la Cumbre Mundial sobre el Desarrollo Sostenible de 2002 [1.6] alienta a la industria a desarrollar su función social estableciendo sistemas de ordenación ambiental, códigos de conducta, medidas de certificación y publicación de informes sobre cuestiones ambientales y sociales. En el ámbito europeo, la Directiva 2000 (Directiva 2000/60/CE, 2000) incorpora la calidad como objetivo de la política general del agua, lo que supone un impulso para las técnicas y tecnologías – presentes y futuras, gracias a la investigación – encaminadas a que el agua retorne a la Tierra, una vez utilizada, en condiciones que no sólo permitan la supervivencia, sino la regeneración de algunos de nuestros ecosistemas.

En la Declaración Ministerial del Tercer Foro Mundial del Agua reunido en Kioto, se propone recaudar fondos siguiendo criterios de recuperación de costes que se adapten a las condiciones climáticas, medioambientales y sociales del lugar, así como el principio de “*el contaminador paga*” (Directiva 2004/35/CE, 2004).

Según el Instituto Nacional de Estadística (INE), en España el volumen de agua residual recogido en 2003 fue de 3.469 Hm³, de los que sólo se reutilizó un 4% (unos 170 Hm³). Aunque es difícil cuantificar el volumen de aguas residuales que pueden reutilizarse para distintos usos, todos los

estudios que se han realizado sobre la materia confirman el enorme potencial de España en este campo. Entre los métodos más rigurosos para determinar la capacidad de reutilización de recursos hídricos se encuentra el elaborado por Hochstrat [1.7]. Según su modelo, España tiene un potencial de reciclado de 1.300 Hm³, un orden de magnitud muy superior al actual.

1.2 Tratamiento de aguas residuales

Una parte de los problemas ambientales relacionados con el agua tienen su origen en el deterioro de su calidad, provocado por la acción humana en el proceso de uso, contaminación y vertido.

Se consideran aguas residuales a todas aquellas procedentes de las actividades humanas. Debido a la utilización masiva del agua y a su contaminación, las autoridades exigen que estas aguas deban ser tratadas antes de su vertido o reutilización.

Las aguas residuales de la industria química, farmacéutica y de colorantes a menudo contienen cantidades significativas de compuestos orgánicos no biodegradables. La eliminación de estos contaminantes tóxicos no biodegradables requiere algún pretratamiento antes del tratamiento biológico, que, en general, es la alternativa más económica de tratamiento en comparación con otros procesos. Las características del agua residual, tales como el pH, la conductividad o la presencia de compuestos inhibitorios, juegan un papel importante en la biodegradación de los contaminantes. La mayoría de moléculas orgánicas son fácilmente biodegradables, aunque algunas moléculas son biorecalcitrantes o resistentes a la biodegradación. Según la naturaleza y nivel de los contaminantes, la destoxificación puede ser difícil y costosa económicamente utilizando medios de tratamiento convencionales. En tales casos, los procesos biológicos solos no son aconsejables y se requieren pretratamientos o post-tratamientos. Escoger la combinación adecuada lleva a considerar diversos aspectos técnicos y económicos.

Hasta hace relativamente pocos años, básicamente se confiaba en la naturaleza como la mejor depuradora y no se era consciente de las consecuencias que a medio y largo plazo han ido apareciendo. Las tecnologías de producción van evolucionando y traspasando a las aguas

residuales compuestos que hasta hace unos años no se conocían, sin saber todavía muy bien cuál puede ser el tratamiento más adecuado y realmente no se ha podido valorar hasta ahora cual puede ser su impacto en el medio natural a medio y largo plazo.

El objetivo de cualquier tratamiento de efluentes es eliminar los contaminantes, de tal manera que el efluente, una vez tratado, cumpla las especificaciones de vertido determinadas por el organismo competente. Cada vez más se están imponiendo los tratamientos de efluentes que permitan el reciclado del agua al proceso productivo. Un efluente industrial puede tener gran variedad de productos químicos contaminantes, que se pueden dividir en dos categorías básicas: inorgánicas y orgánicas.

Los compuestos inorgánicos pueden ser transformados generalmente en compuestos menos peligrosos mediante procesos de oxidación-reducción, o bien separados de los efluentes mediante precipitación, obteniendo lodos o soluciones concentradas en contaminantes.

Los compuestos orgánicos se suelen tratar mediante oxidación biológica, química o térmica, convirtiéndolos en CO₂ y H₂O y otros productos de oxidación. Como ya se ha indicado, suelen clasificarse en biodegradables y persistentes o refractarios.

Los diferentes procesos empleados en la depuración de efluentes industriales se clasifican en tratamientos primarios, secundarios y terciarios. Generalmente, en el tratamiento primario se utilizan operaciones físicas para eliminar los sólidos sedimentables y flotantes presentes en el agua residual. En el tratamiento secundario se emplean procesos biológicos y químicos con el fin de eliminar la materia orgánica y parte de los metales presentes en las aguas. En el tratamiento terciario se utilizan operaciones más sofisticadas para eliminar aquellos contaminantes que no se pueden separar del agua residual mediante los tratamientos convencionales y afinar efluentes que han de cumplir límites de vertido muy estrictos [1.8].

El incremento del conocimiento acerca de las consecuencias de la contaminación del agua, la disminución de los recursos hídricos y el desarrollo industrial han creado la necesidad de la aparición de organismos reguladores como la Agència Catalana de l'Aigua, la Agencia para la Protección del Medioambiente de EEUU (USEPA), etc. La calidad y cantidad de efluentes están sujetas cada vez más a estrictas regulaciones,

por lo tanto el papel de los tratamientos de aguas residuales es cada vez más importante.

1.3 Industria Textil

La industria textil, por el hecho de ser uno de los sectores industriales más antiguos, a menudo se ha conocido como una “industria tradicional”; concepto que ignora el hecho de que la industria textil ha efectuado una labor de reestructuración y de modernización durante los últimos años, mejorando la productividad y reorientando la producción mediante la innovación y la investigación. Cuando se analiza el conjunto del sector textil en términos de productos, aparecen en él tres grandes segmentos estratégicos: el de las prendas de vestir, el de los productos textiles para el hogar y el de los textiles técnicos.

El sector textil en las últimas décadas ha experimentado cambios en su entorno que explican su posición en el mercado tanto nacional como internacional. En Europa, dentro de la industria manufacturera española se integra en 23 tipos de actividades. El sector Textil y de la Confección ocupa el décimo lugar con un valor sobre el total de un 4,2% [1.9]. La industria Textil y Confección de la Unión Europea está muy concentrada siendo los países de referencia: Italia, Alemania, Reino Unido, Francia, España, Bélgica, y Portugal. España ocupa el quinto lugar aportando el 8,6% del valor añadido en textil; en términos de empleo, la posición española es todavía más destacada con un 11,2% en textil situando a España en el segundo lugar en la UE de los 15.

Las actividades textiles de cabecera (materia prima, hilatura, tejeduría, tintura y acabado) se localizan en Cataluña y Comunidad Valenciana, en tanto que, el género de punto y talleres de confección se distribuyen por todo el territorio español con especial presencia en Madrid, Galicia y Castilla-La Mancha. Este modelo perdura de forma fundamental de la misma manera que tuvo lugar su establecimiento en el siglo XIX, en pleno proceso de industrialización.

Según el requerimiento de agua en el proceso podemos clasificar a la industria textil en:

- Industrias con procesos de fabricación en seco, que no producen efluentes industriales.

- Industrias con fabricación por vía húmeda, que se corresponden con los subsectores de tisaje con encolado, lavado de la lana y acabados textiles.

La industria textil por vía húmeda consume grandes cantidades de agua en sus procesos productivos, principalmente en las operaciones de ennoblecimiento (preparación, tintura y acabado) [1.10].

El sector textil precisa de tratamientos primarios, secundarios y tratamientos avanzados para eliminar la materia orgánica, sólidos no eliminados anteriormente y el color [1.11]. 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 [1.12]. 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 [1.13]. Los sistemas biológicos aplicados a la degradación de colorantes se consideran como una alternativa menos costosa y menos agresiva con el ambiente [1.17], pero es ineficiente.

Existen métodos que se utilizan en el tratamiento de aguas residuales con colorantes que pueden aplicarse de manera eficiente y se encuentran disponibles comercialmente. Algunas tecnologías son altamente específicas y con costes elevados, por lo que no se aplican para una amplia variedad de colorantes y no resuelven totalmente el problema de la decoloración [1.14-1.15]. Entre los métodos efectivos usados para eliminar colorantes, podemos citar la adsorción, ozonización y fotocátalisis, aunque estas tecnologías resultan costosas [1.16].

Dado que los efluentes de la industria textil son enormemente variados y complejos, sus principales características y su tratamiento se estudian con más detalle en el Anexo 1 (New trends in textile wastewater treatments, Carmen Gutiérrez-Bouzán, Víctor López-Grimau and Mercè Vilaseca. "Dyeing: Processes, Techniques and Applications" Ed. Nova Science 2013).

1.4 El color de las aguas residuales textiles

En 2007 la producción mundial de colorantes se estimaba en 800.000 toneladas anuales [1.18, 1.19], siendo los colorantes azo más de la mitad de esta producción [1.20, 1.21]. En la Figura 1.1 se observa la distribución del consumo de colorantes textiles en el mundo, donde destaca que los colorantes reactivos representan un 25% del mercado mundial, porcentaje únicamente superado por los colorantes dispersos [1.22].

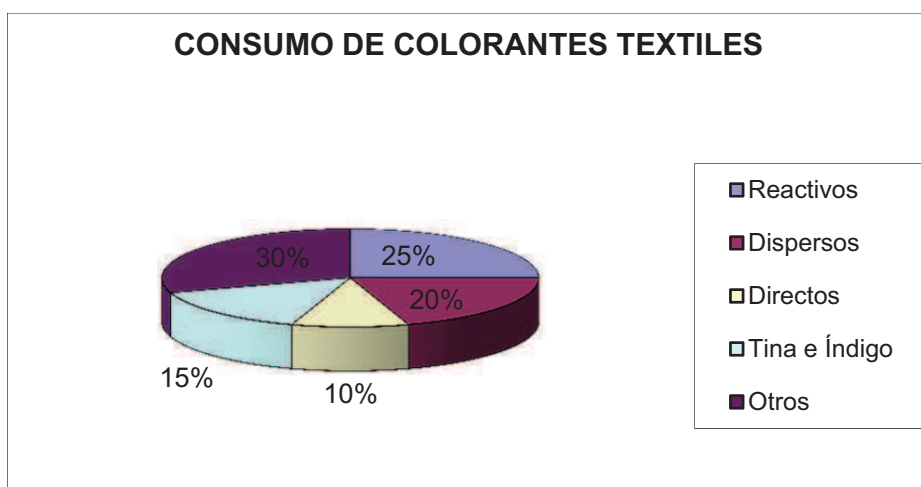


Figura 1.1. Distribución del consumo mundial de colorantes textiles.

(Fuente: López-Grimau, V. (2007) Decoloració electroquímica i reutilització d'efluents de tintura amb colorants reactius. Thesis dissertation, UPC-Barcelona Tech, Barcelona, Spain)

La mayoría de los colorantes tienen un grado de agotamiento limitado, lo que significa que una parte del colorante añadido no queda fijado a la fibra y va a parar a las aguas residuales aportando cierta coloración a las mismas. El porcentaje de fijación depende del tipo de colorante, siendo los colorantes reactivos los que tienen un agotamiento más bajo. La coloración residual de los efluentes es uno de los principales problemas ambientales de la industria textil.

El color de las aguas residuales se puede medir por el método visual del Platino-Cobalto (Standard Methods, section 2120-B) [1.23], basado en la comparación visual de la muestra con diferentes patrones. Los resultados se expresan en mg Pt-Co.L^{-1} . El color también puede medirse por

determinación espectrofotométrica de la absorbancia a una longitud de onda fijada. Este parámetro está directamente relacionado con el tipo de colorante y su concentración residual.

Los colorantes modernos ofrecen una gran resistencia a la degradación química y fotoquímica. Los fabricantes de colorantes investigan constantemente en la obtención de colorantes textiles con matices más brillantes y con mayores solidez a la luz, al agua, al jabón, etc. También intentan formular colorantes más solubles al agua y ajustar la composición de los baños de tinción de forma que, la solubilidad de estos sea máxima. Sin embargo, todos estos esfuerzos destinados a facilitar la aplicación y la conservación de los colorantes sobre el producto textil, dificultan su eliminación de las aguas residuales. La gran estabilidad de los colorantes hace que no sean degradados en las plantas de tratamiento biológico bajo condiciones anaerobias y que los efluentes sigan coloreados al abandonar la depuradora.

La mayoría de colorantes textiles, a excepción de los que tienen complejo metálico, presentan una baja toxicidad sobre mamíferos y organismos acuáticos. Por contra, su presencia en los ríos dificulta el paso de la luz solar hacia el fondo de estos, poniendo en peligro la vida de las especies vegetales y animales que pueblan los acuíferos. Además, presentan el inconveniente de provocar un desagradable efecto visual en los ríos, ya que residuos del orden de mg/L pueden producir una gran coloración. Por ejemplo, el ojo humano puede detectar concentraciones de colorante reactivo del orden de 0,005 ppm en un cauce limpio, particularmente en las zonas del rojo y el rojo-purpura [1.24].

En España la tabla 3 del Reglamento del Dominio Público Hidráulico permite verter aguas coloreadas a cauce público si diluyéndolas 20 veces no se aprecia visualmente el color [1.25]. Si bien, este límite puede ser más restrictivo en algunas cuencas hidrográficas. Por ejemplo, no se permite verter aguas residuales al río Tordera que presenten color en diluciones 1/10. Cuando el vertido se hace a alcantarillado conectado a una estación depuradora de aguas residuales (EDAR) los límites de contaminación son más permisivos, así en Cataluña el *Reglament Guia de l'Ús i els Abocaments d'Aigües Residuals al Clavegueram (Decret 130/2003)* [1.26] exige que el color no sea apreciable al hacer diluciones 1/30, aunque

también deben tenerse en cuenta las regulaciones locales, que pueden ser más restrictivas.

Otros países de la Unión Europea también fijan límites basados en la no apreciación del color a un factor de dilución determinado (1/30 en el caso de Francia y 1/20 en el caso de Italia) [1.27]. En cambio el Reino Unido fija valores más precisos en su legislación. La Environmental Agency establece unos límites para cada área geográfica, según el caudal de los ríos receptores. Estos límites están cuantificados en valores de absorbancia tomados en intervalos de 50 nm. Los valores de absorbancia permitidos van de 0.013 (a 700 nm) hasta 0.115 (a 400 nm) [1.28].

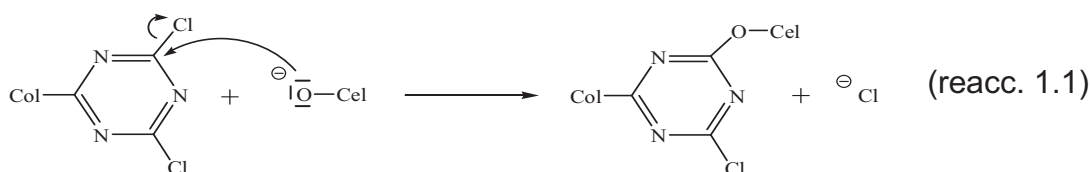
1.5 Problemática específica de los colorantes reactivos

Los colorantes reactivos tienen grupos capaces de reaccionar con otros presentes en las fibras textiles para formar enlaces covalentes. La reacción tiene lugar en medio básico con los grupos hidroxilos ionizados de la celulosa. A parte del algodón y sus mezclas, también pueden teñir la lana (reacción con los grupos amino, hidroxilo y/o mercapto de la fibra proteica) y la poliamida (reacción con los grupos amino). Las tinturas obtenidas con este tipo de colorantes se caracterizan por sus colores brillantes y su elevada solidez [1.29].

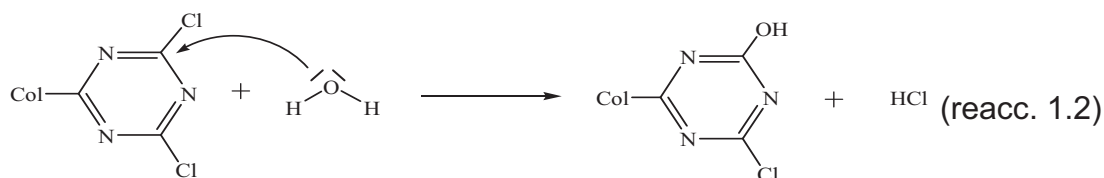
En estos colorantes se distinguen dos partes principales: el cromógeno y el grupo reactivo. Por su lado, el cromógeno está formado por un cromóforo (grupo que le confiere el color) y uno o varios grupos solubilizantes en el agua (generalmente grupos sulfónicos). El cromóforo y el grupo reactivo están unidos por un grupo puente.

Los cromóforos más utilizados son los grupos azo (el 80%), seguidos de los antraquinónicos, las ftalocianinas y los de complejo metálico. Por lo que respecta a grupos reactivos para celulosa se pueden encontrar monoclorotriazinas, diclorotriazinas o vinilsulfónicos como más habituales. Actualmente, también son muy utilizados los colorantes con grupos fluorotriazina y los colorantes con dos y tres grupos reactivos (bi- y trifuncionales) que permiten obtener mayores solidez y aumentar el porcentaje de agotamiento.

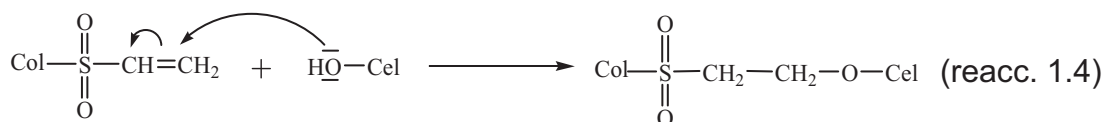
Los colorantes reactivos se enlazan con la celulosa por dos mecanismos de reacción diferentes: sustitución nucleófila y adición nucleófila. En el primer caso, el grupo reactivo está formado por una estructura de anillos N-heterocíclicos con halógenos (halotriazinas). La reacción tiene lugar en medio básico, donde los grupos hidroxilos de la fibra se ionizan y reaccionan con el carbono electrófilo del colorante, con la consiguiente eliminación del halógeno (reacción 1.1):



Como el agua también es un nucleófilo débil, aparece, simultáneamente, una reacción secundaria de hidrólisis del colorante, favorecida por el pH básico del baño de tintura (reacción 1.2).



Los colorantes con grupos reactivos β -sulfato-etil-sulfona (vinilsulfónicos) dan lugar a dobles enlaces C=C (reacción 1.3), que seguidamente por un mecanismo de adición nucleófila reaccionan con la celulosa formando enlaces tipo éter (reacción 1.4). Como en el caso anterior, tiene lugar la reacción secundaria de hidrólisis en medio básico (reacción 1.5).





El colorante que queda hidrolizado pierde la capacidad de formar enlaces covalentes con la fibra, de manera que esta reacción de hidrólisis del colorante reactivo en el baño de tintura compite con la reacción de fijación en el material textil. Este es el motivo que provoca que este tipo de colorantes tengan un agotamiento sobre la celulosa bajo (entre el 70 i el 90%) y que los baños residuales de tintura y lavado tengan una fuerte coloración [1.30].

El algodón supone la segunda fibra textil mundial, con una producción por encima de los 26 millones de toneladas en el año 2012, únicamente superados por los 41,3 millones de toneladas de poliéster [1.31]. El uso de algodón y otras fibras celulósicas está fuertemente relacionado con la generación de efluentes con color por su gran demanda de colorantes reactivos.

En los procesos de tintura de fibras proteicas con colorantes reactivos también tiene lugar la reacción de hidrólisis, aunque ésta es mucho menos importante que en la tintura de fibras celulósicas. El porcentaje de fijación de los colorantes sobre la lana es bastante superior que sobre el algodón, obteniéndose unas aguas residuales con menos color.

Otro inconveniente asociado a la tintura con colorantes reactivos es la generación de efluentes de alta salinidad debida a la concentración de electrolito requerida para incrementar el agotamiento y fijación del colorante. Generalmente, en el proceso de tintura con colorantes reactivos se añaden del orden de 50-80 g/L de NaCl o Na₂SO₄ [1.30]. Esta sal no tiene afinidad por la fibra y es descargada en las aguas residuales. La salinidad de los efluentes industriales supone un problema ambiental en áreas geográficas donde los recursos hídricos son escasos, como las cuencas Mediterráneas.

En España el límite de vertido al medio natural de cloruros y sulfatos está establecido en 2 g/L [1.25]. La descarga de altas concentraciones de sal es muy perjudicial para los ecosistemas acuáticos y causa problemas operacionales en las depuradoras biológicas. Además, la eliminación de la sal solo es posible mediante la aplicación de tratamientos muy costosos como la ósmosis inversa [1.32] o la electrodiálisis [1.33].

1.6 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 [1.34, 1.35]. Por otro lado, están apareciendo nuevos polímeros floculantes capaces de obtener elevadas decoloraciones a una menor concentración [1.36]. 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 [1.37, 1.38]. 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", que se adjunta como Anexo 2 en esta Tesis doctoral.

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) [1.39, 1.40]. 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. [1.41] combinan ultrafiltración y nanofiltración en el tratamiento de aguas residuales textiles y Bes-Piá et al. [1.42] proponen un pretratamiento de

coagulación-floculación previo a la nanofiltración, obteniendo un efluente apto para su reutilización industrial.

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 ($E^\circ = 2,07 \text{ V}$), 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 [1.43, 1.44].

1.7 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 Oleifera*, 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 [1.45]. Se han efectuado también algunos estudios para eliminar el color de aguas residuales. Este es el caso de Beltrán-Heredia et al. [1.46] que utiliza el extracto de semillas de *Moringa Oleifera* 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.

En el Capítulo 8 de esta tesis se presenta un estudio de decoloración con *Moringa Oleifera*.

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 [1.47, 1.48]. 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 quitosán derivado de la quitina [1.49].

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 [1.50, 1.51]. 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 Capítulo 9 de esta tesis se presenta un

estudio de eliminación del color llevado a cabo sobre aguas con dos colorantes reactivos azoicos (una monoclorotriazina y una vinilsulfona) utilizando el enzima Laccase del hongo *Ascomyces 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.

Los colorantes azoicos pueden ser también degradados en **bioreactores anaerobios** por acción de bacterias metanogénicas, que reducen el doble enlace azo ($R_1-N=N-R_2$) formando aminas aromáticas (R_1-NH_2 and R_2-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 [1.52].

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 ($UV/H_2O_2/Fe^{2+}$) [1.53, 1.54], sistemas basados en H_2O_2 /luz UV [1.55] y fotocátalisis heterogénea (UV/TiO_2) [1.56, 1.57]. 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, 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, tal como se presenta en el Capítulo 6 de esta tesis, 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.

1.8 Referencias

- [1.1] http://www.forumlibertas.com/frontend/forumlibertas/noticia.php?id_noticia=4746. Consultado en Marzo 2013.
- [1.2] Primer Informe de Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos del Mundo (<http://www.un.org/esa/sustdev/sdissues/water/WWDR-spanish-129556s.pdf>).
- [1.3] Riechmann, J. (2003) Tres principios básicos de justicia ambiental. Rev. Interuniversitaria de Formación del Profesorado (RIFP) 21 pp. 103-120.
- [1.4] La Vanguardia. Agua. El desafío del siglo XXI.
- [1.5] Rev.Ambientum:
<http://www.ambientum.com/revistanueva/2005-09/aguas.htm>. Consultado en Marzo 2013.
- [1.6] Aguas residuales industriales. Diagnóstico de la situación. Manuel Zahera. Fundación COTEC, Madrid.
- [1.7] Hochstrat R., T. Wintgens, T. Melin, P. Jeffrey. (2005). Wastewater reclamation and reuse in Europe - a model-based potential estimation. Water Supply, 5-1: 67-75.
- [1.8] Rodríguez Fernández-Alba, A., León, P., Rosal, R., Dorado, M., Villar, S., Sanz, J.M. (2006) Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales vt 2. Informe de vigilancia tecnológica. www.madrimasd.org.
- [1.9] Masía Buades, E., Capó Vicedo, J. (2004) Evolución del sector textil en España, el caso del textil hogar. Rev. Economís Industrial, 355, 283-304.
- [1.10] 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.
- [1.11] 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.
- [1.12] 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.

- [1.13] 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.
- [1.14] Kuhad R.C., Sood N., Tripathi K.K., Singh A. and Ward O.P. (2004) Developments in microbial methods for the treatment of dye effluents. *Adv. Appl. Microbiol.*, 56, 185-213.
- [1.15] Anjaneyulu Y., Sreedhara-Chary N. y Suman-Raj S. (2005) Decolourization of industrial effluents – available methods and emerging technologies – a review. *Rev. Environ. Sci. Technol.*, 4, 245-273.
- [1.16] De Moraes S.G., Freire R.S. y Duran N. (2000) Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. *Chemosphere*, 40, 369-373.
- [1.17] Robinson T1, McMullan G, Marchant R, Nigam P. (2001) Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour Technol.*, 77(3), 247-55.
- [1.18] Dos Santos, A.B., Cervantes, F.J. & Van Lier, J.B. (2007). Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology, *Bioresour. Technol.*, 98, 2369-2385.
- [1.19] Zhou, M. & He, J. (2007). Degradation of cationic red X-GRL by electrochemical oxidation on modified PbO₂ electrode, *J. Hazard. Mater.*, 153, 357-363.
- [1.20] Singh, M., Toor, A.P., Verma, A., Jotshi, C.K. & Bajpai, P.K. (2006). Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO₂ in a shallow pond slurry reactor, *Dyes Pigm.*, 68, 53-60.
- [1.21] Carneiro, P.A., Umbuzeiro, G.A., Oliveira D.P. & Zanoni M.V. (2010). Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes. *J. Hazard. Mater.* 174, 694-699.
- [1.22] Carneiro P.A., Osugi M.E., Fugivara C.S., Boralle N., Furlan M. & Zanoni M.V. (2005). Evaluation of different electrochemical methods on the oxidation and degradation of Reactive Blue 4 in aqueous solution. *Chemosphere*, 59, 431-439.

- [1.23] APHA-AWWA-WEF. Method 2120–B (1998) Color. Visual Comparison Method. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th ed. American Public Health Association; Washington, D.C.
- [1.24] Pierce, J. (1994). Colour in textile effluents- the origins of the problem. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 110: 131-133.
- [1.25] Spanish government. (1986) Royal Decree 849/1986. Regulation of the hydraulic public domain.
- [1.26] Generalitat de Catalunya. Decret 130/2003 de 13 de maig. Reglament dels Serveis Públics de Sanejament. DOGC núm. 3894, 19/05/2003.
- [1.27] Hessel, C. Allegre, M. Maisseu, F. Charbit, P. Moulin (2007) Guidelines and legislation for dye house effluents. *Journal of Environmental Management*, 83, 171-180.
- [1.28] O'Neill, C.; Hawkes, F.R.; Hawkes, D.L.; Lourenço, N.D.; Pinheiro, H. (1999) Colour in textile effluents- sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74: 1009-1018.
- [1.29] Zollinger, H. (1987). *Color Chemistry. Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigment*. VCH, Weinheim. pp. 367.
- [1.30] European IPPC Bureau, European Commission (2003) *Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference Document on Best Available Techniques for the Textiles Industry*. Institute for Prospective Technological Studies, Sevilla.
- [1.31] *Textile Magazine* (2013). World fibre production grows to 82 million tonnes in 2012. June 1, 2013.
- [1.32] Greenlee L.F., Lawler D.F., Freeman B.D., Marrot B., Moulin P. (2009) Reverse osmosis desalination: Water sources, technology and today's challenges, *Water Res.*, 43: 2317-2348.
- [1.33] Chao Y.M., Liang T.M., (2008) A feasibility study of industrial wastewater recovery using electrodialysis reversal, *Desalination*, 221: 433-439.
- [1.34] 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.

[1.35] Golob, V.; Vinder, A.; Simonic, M. (2005) Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dye bath effluents. *Dyes and Pigments*, 67 (2): 93-97.

[1.36] 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.

[1.37] Shende, R.V.; Mahajani, V.V. (2002). Wet oxidative regeneration of activated carbon loaded with reactive dye. *Waste Management*, 22 (1): 73-83.

[1.38] 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.

[1.39] 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.

[1.40] 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.

[1.41] 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.

[1.42] 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.

[1.43] 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.

[1.44] Wu, J., Doan, H., Upreti, S. (2008) Decolorization of aqueous textile reactive dye by ozone, *Chemical Engineering Journal* 142, 156-160.

- [1.45] 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.
- [1.46] Beltran-Heredia J., Sanchez-Martin J. (2008) Azo dye removal by *Moringa Oleifera* seed extract coagulation, *Color. Technol.* 124, 310-317.
- [1.47] Gupta U.K., Suhas. (2009) Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *J. Environ. Manage.* 90, 2313-2342.
- [1.48] 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.
- [1.49] 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.
- [1.50] 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.
- [1.51] 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.
- [1.52] 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.
- [1.53] 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.
- [1.54] 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.
- [1.55] 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.

[1.56] Muruganandham, M., Swaminathan, M. (2006) Photocatalytic decolourisation and degradation of Reative Orange 4 by TiO₂-UV process, *Dyes Pigm.* 68, 133-142.

[1.57] 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.

.

CAPÍTULO 2
Objetivos

2. OBJETIVOS

El tratamiento más utilizado para depurar las aguas residuales de la industria textil es la depuración biológica con fangos activados, el cual proporciona buenos rendimientos de eliminación de materia orgánica pero no consigue la eliminación total del color, por lo que se hace imprescindible aplicar tratamientos específicos con este fin.

Esta tesis se basa en el estudio de diversos tratamientos para la eliminación del color que sirvan como complemento a la depuración biológica convencional. En base a los estudios bibliográficos realizados y a nuestra experiencia previa sobre métodos de decoloración, se han seleccionado tres tratamientos muy diferenciados para eliminar colorantes:

- electroquímico
- coagulación con productos naturales
- enzimático.

Con respecto a la clase de colorantes seleccionados, este estudio se centra en el tratamiento de efluentes que contienen colorantes reactivos ya que son los más utilizados en los procesos de tintura de fibras celulósicas y también los que presentan un menor agotamiento.

Por tanto, en base a estas consideraciones, se define como objetivo general de esta tesis:

El estudio de tres métodos distintos (electroquímico, coagulación con productos naturales y enzimático) para la eliminación del colorantes reactivos en efluentes textiles.

Dicho estudio se centrará en evaluar el rendimiento y la viabilidad de los tres tratamientos seleccionados como complemento de la depuración biológica. En base a este objetivo general, los objetivos específicos son los siguientes:

1. Aplicación de la técnica electroquímica a efluentes con colorantes reactivos hasta alcanzar su decoloración. Estudiar la influencia de este tratamiento en la biodegradabilidad mediante respirometría electrolítica. Comprobar que el tratamiento electroquímico no produce problemas de

inhibición en las plantas de fangos activados que contienen efluentes de los diferentes procesos textiles (descrudado, blanqueo y lavado).

2. Reutilización de un subproducto natural para eliminar los colorantes reactivos, concretamente el residuo de las semillas de *Moringa oleifera* después del proceso de extracción del aceite. Evaluar el rendimiento de este coagulante natural con respecto a un coagulante químico. Estudiar el efecto de la salinidad, el pH y determinar la posible reutilización de los efluentes decolorados en nuevas tinturas.

3. Determinar la capacidad de decoloración del enzima Laccase, en efluentes que contienen colorantes reactivos. Estudio de la influencia del mediador del enzima, del electrolito de tintura y de la hidrólisis del colorante sobre el tratamiento enzimático.

4. Comparación de la eficiencia de los 3 métodos utilizados para la decoloración de efluentes que contienen colorantes reactivos.

De acuerdo con los objetivos establecidos, los resultados experimentales de esta tesis han distribuido en 7 artículos, recogidos en los capítulos 4-10, de los cuales 6 ya han sido publicados.

Por otra parte, en base a la recopilación bibliográfica efectuada sobre tratamientos de efluentes textiles, se ha publicado un capítulo de libro, el cual se incluye como Anexo 1.

CAPÍTULO 3
Experimental

3. EXPERIMENTAL

3.1 Colorantes y reactivos químicos

3.1.1 Colorantes

En el estudio de decoloración y degradación se han utilizado colorantes reactivos ya que son los más empleados en los procesos de tintura de algodón y otras fibras celulósicas, tienen un bajo agotamiento y son de difícil eliminación en tratamientos de depuración convencionales con fangos activados.

Los colorantes utilizados en esta tesis, cuyas fórmulas moleculares se muestran en las figuras 3.1 y 3.2, se recogen en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Colorantes utilizados.

Nombre comercial	Nombre C. I.	Grupo cromóforo	Nº grupos react.	Tipo de grupo reactivo
Reactol Red SF-2B	Reactive Red 240	Azo	1	Vinilsulfona
Cibacron Violet P-2R	Reactive Violet 2	Azo	1	-
Basilen light Blue P-Br liq.	Reactive Blue 5	Antraquinona	1	Monocloro-triacina
Cibacron Turquoise G-E	Reactive Blue 7	Ftalocianina	1	Dicloro-triazina
Procion MX-2R	Reactive Orange 4	Azo	1	Dicloro-triazina
Remazol Black B-133	Reactive Black 5	Bis-azo	2	bis-vinyl sulfone
Procion Blue H-EXL	Reactive Blue 198	Bis-oxacine	2	bis-monochloro-triazine
Procion Crimsom H-EXL	Reactive Red 231	Bis-azo	2	Bis-monocloro-triazina
Procion Navy H-EXL	Not available	Bis-azo	2	bis-monochloro-triazine
Procion Orange MX-2R	Reactive Orange 4	Azo	1	dichlorotriazine

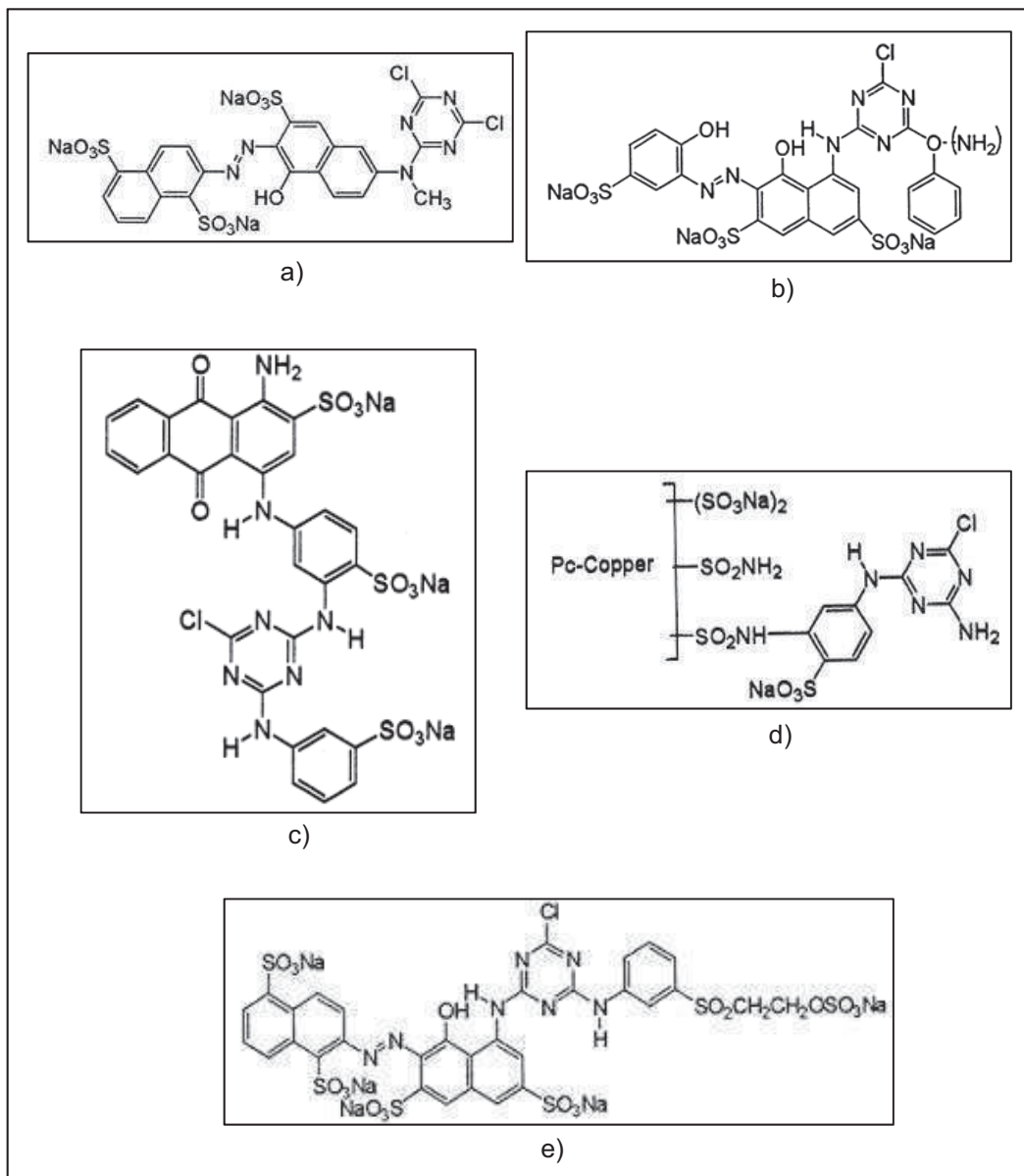


Figura 3.1. Colorantes reactivos seleccionados:

- a) C. I. Reactive Orange 4. (Procion MX-2R)
- b) C. I. Reactive Violet 2. (Cibacron Violet P-2R)
- c) C. I. Reactive Blue 5. (Basilen light Blue P-Br liq)
- d) C. I. Reactive Blue 7. (Cibacron Turquoise G-E)
- e) C. I. Reactive Red 240. (Reactol Red SF-2B)

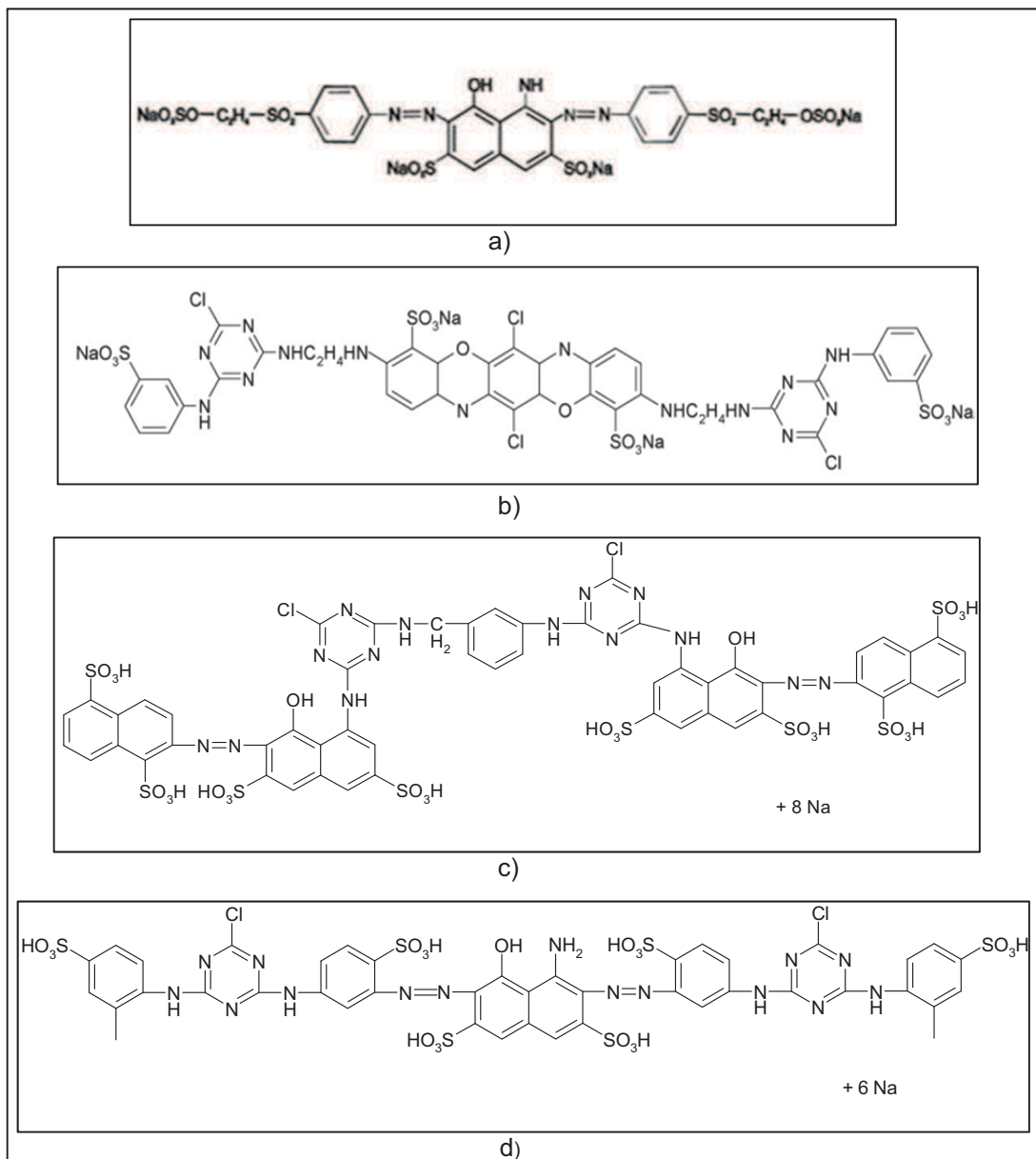


Figura 3.2. Colorantes reactivos seleccionados:

- | | |
|-----------------------------|-------------------------|
| a) C. I. Reactive Black 5. | (Remazol Black B-133) |
| b) C. I. Reactive Blue 198. | (Procion Blue H-EXL) |
| c) C. I. Reactive Red 231. | (Procion Crimson H-EXL) |
| d) Not available | (Procion Navy H-EXL) |

3.1.2 Reactivos químicos y productos auxiliares

Los productos químicos utilizados tanto en la preparación de los efluentes sintéticos como en la realización de los análisis se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Reactivos químicos y productos comerciales utilizados.

Producto	Proveedor	Descripción
Findet 1618 A/72-E	KAO Corp./Spain	Agente dispersante Alcohol graso
Tetranil AHT-1	Color-Center/Spain	Agente suavizante
Amplex CA-ECO	Color-Center/Spain	Detergente aniónico Policarboxilato
Alcohol Polivinilo	Merck and Co, Inc.	Agente encolante
Almidón	Merck and Co, Inc.	Agente encolante
Efluente industrial	TIVISA/Spain	Descrudado
NaOH	Merck	Ajuste pH disoluciones
H₂SO₄	Fluka	Electrolito respirometría
NaCl	Fluka	Preparación efluente sintético

Producto	Proveedor	Descripción
Na₂SO₄	Fluka	Preparación efluente sintético
KOH	Merck	Trampa respirometría
HCl	Merck	Ajuste pH disoluciones
<i>Vibrio fischeri</i> (<i>Photobacterium phosphoreum</i>)	Instrumentación Analítica/Spain	Bacteria luminiscente
Diluyente	Instrumentación Analítica/Spain	Solució de NaCl 2%
OAS (solución de ajuste osmótico)	Instrumentación Analítica/Spain	Solución de NaCl 22%
Solución reconstituyente	Instrumentación Analítica/Spain	Agua bidestilada ultrapura
Etanol	Fluka	Extracciones
Hexano	Fluka	Extracciones
FeCl₃	Panreac	Agente Coagulante tratamiento F/Q
SS 120	Derypol	Polielectrolito tratamiento F/Q

3.2. Tratamientos de depuración y equipos empleados

En este apartado se detalla la metodología seguida en los distintos tratamientos y se describen los equipos o plantas piloto empleados en dichos tratamientos.

3.2.1. Tratamiento electroquímico

Los tratamientos se realizaron mediante la celda descrita a continuación, siguiendo las condiciones que se detallan en los capítulos 6 y 7.

3.2.1.1. Celda electroquímica

El tratamiento electroquímico del efluente estudiado para la eliminación del color se ha realizado en una celda ECO 75 cell (ELCHEM), cuya imagen se muestra en la figura 3.3. La solución de colorante es alimentada mediante una bomba a concentración conocida.



Figura 3.3. Celda electroquímica ECO 75.

Los electrodos utilizados están constituidos por titanio activado con óxidos de platino, figura 3.4. La superficie total de los electrodos es 500 cm².

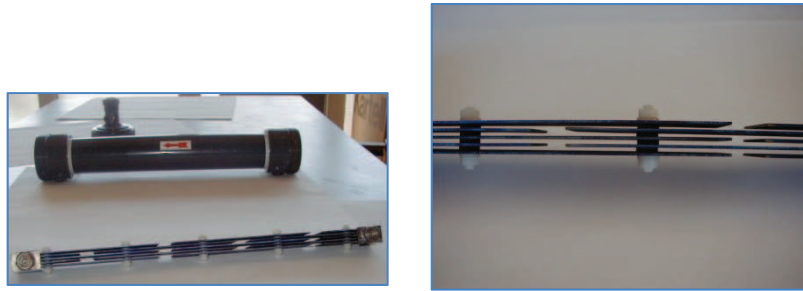


Figura 3.4. Electroodos.

La fuente de alimentación permite la regulación de la diferencia de potencial. Las diferentes condiciones experimentales estudiadas (electrolito, voltaje, intensidad, conductividad de la disolución) se detallan en los capítulos 6 y 7.

3.2.1.2. Preparación del efluente: hidrólisis de los colorantes

Antes de llevar a cabo el tratamiento, se realizó la hidrólisis de los colorantes seleccionados, ya que es la forma en que se encuentran en el agua residual (ver capítulo 6).

3.2.2 Tratamiento biológico con fangos activados

3.2.2.1. Planta piloto de fangos activados

En nuestro estudio se empleó una planta piloto de depuración por fangos activados de mezcla completa de 5 L de capacidad (AFORA 5190) y consta de los siguientes componentes (Figura 3.5 y 3.6):

- Reactor
- Decantador
- Bomba Mamut de recirculación
- Compresor de aire
- Bomba dosificadora Prominent

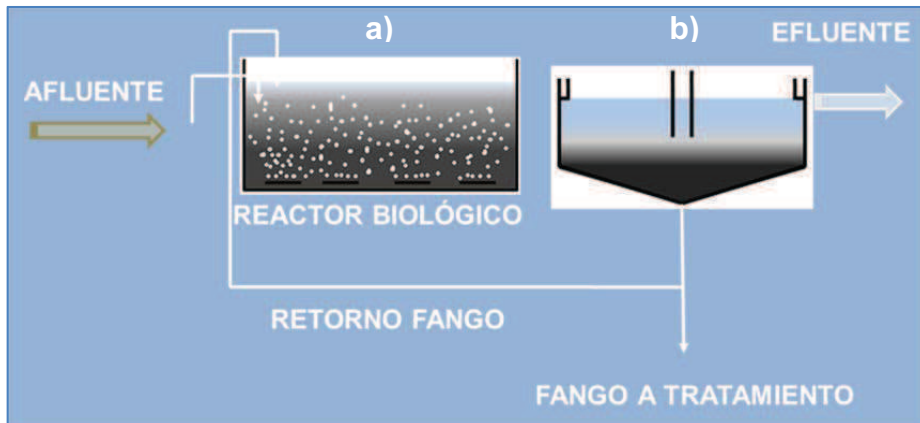


Figura 3.5. Esquema de la depuración con fangos activados:

- a) - Reactor biológico
- b) - Decantador



Figura 3.6. Planta piloto de depuración:

- D - Reactor biológico
- A - Decantador

3.2.2.2. Preparación del agua residual sintética

Las plantas piloto han sido alimentadas con un agua residual sintética preparada para simular un efluente textil típico del lavado del algodón (Capítulo 7). Con este propósito, se emplearon efluentes de lavado de lana (descrudado) proporcionados por TIVISA (que contenían grasa y otros compuestos extraídos) como materia prima para preparar un agua residual representativa de una empresa textil que incluye los procesos de preparación, tintura y acabado (capítulo 7).

3.3. Métodos analíticos

- *pH*. pHmetro CRISON, GLP-21 [3.1].
- *Conductividad*. Conductímetro CRISON, GLP-31 [3.2].
- *DQO*. [3.3]
- *DBO₅*. [3.4].
- *Carbono orgánico total (TOC)*. [3.5].
- *Materias inhibidoras*. Microtox M 500 de Microbics [3.6].
- *Materias en suspensión (MES)* [3.7].
- *Residuo calcinable (550°C)* [3.8]
- *Sólidos volátiles*. [3.8].
- *Color*. El color de las soluciones no tratadas y tratadas era evaluado midiendo la absorbancia a la longitud de onda máxima, y/o mediante el método Pt-Co (APHA-AWWA-WEF, 1997) [3.9].
- *Cloro-hipoclorito*: test kit (Chemets Kit Chlorine K-2502, CHEMetrics, Inc., USA) [3.10].

3.4 Técnicas de análisis instrumental.

A continuación se presenta un resumen de las técnicas de análisis instrumental utilizadas.

3.4.1 Microtox

Microtox M 500 de Microbics, figura 3.7, es utilizado para la determinación de la toxicidad o materias inhibidoras mediante el test de inhibición de la luminiscencia de la bacteria *Vibrio fischeri* (*Photobacterium phosphoreum*)

[3.6]. Es un bioensayo que determina la toxicidad aguda de muestras medioambientales y de compuestos químicos, basándose en la reducción de la bioluminiscencia de la bacteria *Vibrio fischeri*, en presencia de agentes contaminantes.

El organismo Microtox, *Vibrio fischeri* (*Photobacterium phosphoreum*) es ampliamente utilizado por haber demostrado tener la sensibilidad más alta entre una amplia gama de sustancias tóxicas. Esta bacteria produce luz como un subproducto del metabolismo normal. Nivel de toxicidad igual a la inhibición de la producción de luz.

La toxicidad se expresa como la EC50 o concentración de la muestra a analizar que produce la reducción del 50% de la luminiscencia inicial [3.11]. En aguas residuales se utiliza como unidad de toxicidad el Equitox/m³, que se define como la inversa de la EC50.

Microtox es el ensayo que ha mostrado mayor sensibilidad y correlación con los resultados obtenidos en peces y en *Daphnia*, siendo desde 1984 una de las pruebas recomendadas por la EPA (Environmental Protection Agency), junto con pruebas en dáfnidos, en la evaluación de la toxicidad aguda de muestras de agua.



Figura 3.7. Microtox M500 de Microbics.

3.4.2 Respirómetro electrolítico

La respirometría electrolítica determina la biodegradabilidad y la presencia de compuestos tóxicos en muestras de agua. Esta técnica proporciona una medida continua del oxígeno consumido de la muestra debido a la actividad de los microorganismos. Los respirómetros utilizados han sido BI-1000 y BI-2000 de Bioscience, USA, figura 3.8.



Figura 3.8. Respirómetro electrolítico BI-2000.

En el capítulo 5 se describe con más detalle el fundamento de esta técnica, ilustrándolo con ejemplos de la interpretación de las curvas respirométricas.

3.4.3 Analizador de carbono

Para la determinación del Carbono Orgánico Total (TOC) se empleó un equipo TOC-5050A de Shimadzu, que está basado en la oxidación catalítica por combustión a 680°C y detección por infrarrojo [3.5], figura 3.9.



Figura 3.9. Analizador de Carbono.

3.4.4 Cromatógrafo iónico

Es una técnica de separación en fase líquida para la determinación de iones basada en la utilización de resinas de intercambio iónico. La muestra pasa a través de una columna, fase estacionaria, y los iones presentes se separan en función de la retención en la columna, una vez separados los distintos iones llegan al detector donde se registra la señal según su tiempo de retención. De esta forma se obtiene un cromatograma donde la posición del pico máximo nos indica el ión que está presente y el área del pico nos indica su concentración.

Se ha empleado un cromatógrafo iónico DIONEX ICS-1000, figura 3.10, la columna utilizada es IonPac AS23 4mm para la determinación de aniones y la fase móvil es una solución tampón de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$. Se ha utilizado para la determinación del ión cloro, Cl^- .



Figura 3.10. Cromatógrafo iónico.

3.4.5 Espectrofotómetro UV-Visible

Para la determinación del color se ha utilizado un espectrofotómetro Shimadzu UV-2401 PC, figura 3.11.



Figura 3.11. Espectrofotómetro UV-VIS.

Se ha determinado el porcentaje de decoloración a partir de la absorbancia de las muestras antes y después del tratamiento de decoloración utilizado. La absorbancia se determinó a la longitud de onda máxima de absorción de cada colorante o muestra estudiada.

3.4.6 Determinación de Nitrógeno total Kjeldal

Se ha utilizado BÜCHI Distillation Unit B-324 previa digestión ácida de las muestras [3.12], figura 3.12.



Figura 3.12. BÜCHI.

3.4.7 JAR-test

Se ha utilizado para la realización del tratamiento físico-químico de depuración y eliminación de color. Este ensayo consiste en la coagulación y floculación de los sólidos coloidales y en suspensión contenidos en las aguas residuales, tales como colorantes, proteínas, minerales, aceites y grasas, etc, con la consiguiente eliminación o reducción de DQO y DBO. Se adiciona una dosis de coagulante y si procede de floculante al agua a ensayar, determinando los parámetros que permiten establecer las dosis óptimas de coagulante y floculante a añadir, figura 3.13.



Figura 3.13. *JAR-test.*

3.4.8. Métodos de tintura y lavado

Las tinturas se han realizado en un aparato Ti-Color OTX 200, detallado en la figura 3.14, equipado con 10 recipientes tubulares de acero inoxidable de 100 mL, siguiendo las siguientes condiciones:

- 10 g de tejido de algodón.
- Concentración de colorante 3% sobre peso de tejido.
- Relación de baño 1/10.



Figura 3.14. Aparato de tincura Ti-Color.

El método de tincura utilizada es “all in”, donde el colorante, el electrolito y el álcali se adicionan al inicio de acuerdo con el fabricante DyStar, Inc. [3.13].

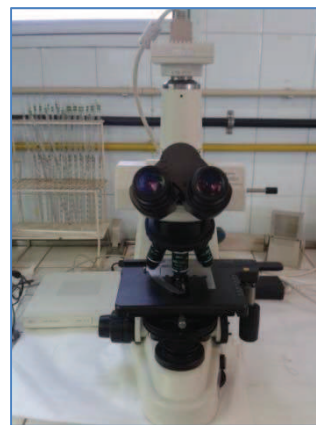
En el capítulo 8 se explica detalladamente la metodología empleada.

3.4.9. Observación microscópica de fangos activados

Se ha realizado con un microscopio Olympus BH-2, Japan y con el microscopio con cámara fotográfica acoplado a un ordenador, Nikon D5-Fi 1, Japan. Figura 3.15.



(a)



(b)

Figura 3.15. Microscopio: (a) Olympus. (b) Nikon.

3.5. Referencias

- [3.1] Standard Methods 21th edition 4500 H⁺B.
- [3.2] Standard Methods 21th edition 2501B.
- [3.3] UNE 77004:2002.
- [3.4] Standard Methods 22nd ed 5210-B.
- [3.5] UNE-EN 1484-98.
- [3.6] EN-ISO 11348-3.
- [3.7] UNE-EN 872:2006.
- [3.8] Standard Methods 22nd edition 2540.
- [3.9] Standard Methods 22nd edition 2120 B.
- [3.10] Standard Methods 21th edition 4500Cl⁻B.
- [3.11] Onorati F. et al. (2004) Perioperative enoximone infusion improves cardiac enzyme release after CABG. J. Cardiothorac Vasc. Anesth. 18, 409-414.
- [3.12] UNE-EN 25663-94.
- [3.13] DyStar, Inc. Work procedures. Industrial Washing Procedure, Excel Washing, 36.

CAPÍTULO 4

Observación microscópica de fangos activados en los tratamientos de depuración biológica

4. OBSERVACIÓN MICROSCÓPICA DE FANGOS ACTIVADOS EN LOS TRATAMIENTOS DE DEPURACIÓN BIOLÓGICA

La interdependencia existente entre las diferentes especies que forman parte del sistema microbiológico de los fangos activados nos permite estudiar y utilizar como bioindicadores de las diferentes situaciones del proceso a los distintos tipos de microorganismos presentes. La caracterización de estos microorganismos en las distintas etapas de la depuración, nos indicará el estado de funcionamiento de la planta.

- Publicado en Boletín INTEXTER (U.P.C.) 2001. N° 119, 67-72.

OBSERVACIÓN MICROSCÓPICA DE FANGOS ACTIVADOS EN LOS TRATAMIENTOS DE DEPURACIÓN BIOLÓGICA

M. Vilaseca

Resumen

El sistema de depuración por fangos activados es en realidad un ecosistema artificial en donde los organismos vivos (biocenosis) están representados con mayor o menor abundancia, por grupos de microorganismos que constituyen comunidades biológicas complejas interrelacionadas entre sí y con el medio físico que les rodea en la planta depuradora (biotopo).

El objetivo es reconocer e identificar los distintos tipos de microorganismos más característicos que pueden encontrarse en los fangos activados y que son indicadores del estado de tratamiento de depuración.

Palabras clave: Depuración biológica, fangos activados, microorganismos.

4.1 Introducción

Los procesos de fangos activados se basan en aprovechar las funciones de ciertos microorganismos, en su mayor parte bacterias, para eliminar la contaminación orgánica e inorgánica producida por la actividad humana. Las depuradoras de fangos activados son un sistema artificial construido con el objetivo de maximizar las capacidades naturales de algunos microorganismos. Están formadas fundamentalmente por dos unidades, el reactor biológico o tanque de aireación y el decantador secundario. En el reactor biológico se procuran condiciones adecuadas para que los fangos activados eliminen del agua residual el carbono orgánico y los sólidos en suspensión. En el decantador secundario se realiza el proceso de separación del agua tratada y del fango.

La depuración biológica la llevan a cabo grandes cantidades de microorganismos, en su mayor parte bacterias, que utilizan la carga orgánica del efluente para formar biomasa celular y para reproducirse. Estos microorganismos tienen dos características básicas e imprescindibles:

- Son capaces de vivir, crecer y reproducirse a costa de los constituyentes biodegradables.
- La mayoría son capaces de agruparse formando agregados llamados flóculos que pueden separarse del agua mediante decantación.

La interdependencia existente entre las diferentes especies que forman parte del sistema microbiológico de los fangos activados nos permite estudiar y utilizar como bioindicadores de las diferentes situaciones del proceso a los distintos tipos de microorganismos presentes, éste es el caso de los protozoos y metazoos.

La caracterización de estos microorganismos en las distintas etapas de la depuración, nos indicará el estado de funcionamiento de la planta.

4.2 Microorganismos Indicadores

La observación microscópica de fangos es un buen indicador para conocer el estado y el funcionamiento de las plantas de depuración por fangos activados.

Los microorganismos de las aguas y los suelos son los mismos que actúan en las depuradoras biológicas, constituyendo lo que se denomina fangos biológicos o fangos activados.

Los microorganismos que intervienen en la depuración son aquellos que ejercen una cierta acción sobre los contaminantes del agua residual a tratar, dependiendo de varios factores que favorecerán unas u otras especies. Entre estos factores, cabe destacar:

- La composición del agua residual (contenido en materia orgánica, temperatura, sales,...).
- Las características de la planta y su dimensionamiento (tipo de tratamiento, tiempo de retención, aireación, tratamiento aerobio o anaerobio,...).
- Las características climáticas. La temperatura influye en las velocidades de reacción de los procesos de fangos activados, aumentando hasta un límite de 37°C y a partir de ésta decrece bruscamente al sobrepasar la temperatura máxima de trabajo de las bacterias mesófilas.
- La estacionalidad de los vertidos y volúmenes.
- La toxicidad. Los procesos biológicos son muy sensibles a los tóxicos que actúan sobre ellos por inhibición parcial o incluso por destrucción de parte de la biomasa.

De todo ello dependerá el que existan unos u otros tipos de microorganismos.

Los principales microorganismos que se encuentran en los tratamientos biológicos de depuración son:

- Bacterias
- Protozoos
- Hongos
- Algas
- Rotíferos
- Nematodos
- Pequeños Invertebrados inferiores

Las bacterias, hongos y algunos protozoos flagelados son microorganismos descomponedores. Los protozoos y metazoos son microorganismos consumidores.

4.2.1 Bacterias

Constituyen la población mayoritaria y más importante en los sistemas de tratamiento de aguas residuales. Las distintas actividades bioquímicas de las bacterias como grupo, les permiten metabolizar la mayor parte de los compuestos orgánicos que se encuentran en las aguas residuales. Son microorganismos heterótrofos, es decir, utilizan la materia orgánica como fuente de carbono. En los tratamientos aerobios encontraremos bacterias aerobias y facultativas, mientras que en los tratamientos anaerobios encontraremos bacterias anaerobias y facultativas. Su tamaño oscila entre 0,5 y 5 μm .

Una característica importante de algunas bacterias es su capacidad de flocular. Los flóculos que se forman están constituidos por bacterias unidas unas a otras y también por partículas orgánicas e inorgánicas. Gracias a la formación de estos flóculos, los fangos sedimentarán mejor y producirán un efluente final más transparente y de mejor calidad. La calidad del efluente viene determinada por una correcta separación sólido-líquido en la etapa de sedimentación, por tanto, la gran mayoría de problemas de separación de sólidos vienen provocados por una deficiencia en la formación del flóculo.

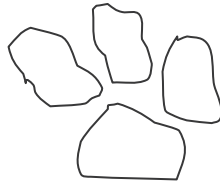
El flóculo está formado básicamente por dos tipos de componentes:

- Un componente biológico formado por gran variedad de bacterias, hongos, protozoos y metazoos.
- Un componente no biológico formado por partículas orgánicas e inorgánicas.

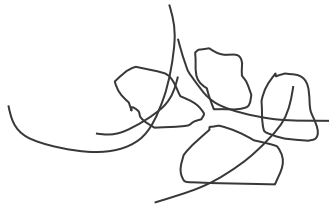
Así pues, el flóculo está constituido por una gran cantidad de bacterias heterótrofas, partículas orgánicas e inorgánicas. Las bacterias heterótrofas segregan un polímero extracelular, glycolax, de carbohidratos. A partir de aquí existen dos niveles en el flóculo:

- La microestructura. Es el resultado de los procesos de adhesión, agregación y biofloculación de los microorganismos formadores de flóculo con las partículas orgánicas e inorgánicas mediante la segregación del

glycolax. Este grupo de microorganismos es la base de la formación de los flóculos. La microestructura puede proporcionar al flóculo un tamaño aproximado de 30 a 100 mm.



- La macroestructura. Comprende la microestructura y la aparición de bacterias filamentosas que forman un esqueleto dando mayor consistencia y tamaño al flóculo.



La correcta formación del flóculo viene dado al principio del proceso por la aparición y dominancia de gran cantidad de bacterias dispersas y las partículas orgánicas e inorgánicas en suspensión, seguidamente empiezan a proliferar las bacterias formadoras de flóculos. Las bacterias filamentosas sirven de columna vertebral de la estructura definitiva del flóculo y por tanto de la creación de macroestructuras. En la figura 4.1 se muestra un ejemplo de flóculos.

Las bacterias que forman los fangos activados las podemos dividir en dos grandes grupos según la macroestructura de los flóculos:

- Formadoras de flóculos
- Filamentosas



Figura 4.1. Flóculo.

4.2.2 Protozoos

Son organismos unicelulares que pueden metabolizar tanto alimentos solubles como insolubles. Reducen la concentración de bacterias y materia orgánica particular y ayudan a que el efluente sea más claro y de mejor calidad. Son los organismos más abundantes de la microfauna en los fangos activados, y pueden llegar a alcanzar valores medios de 5.000 individuos/ml en los reactores biológicos, constituyendo aproximadamente el 5% del peso seco de los sólidos en suspensión del licor mezcla.

La mayoría son heterótrofos aerobios, existiendo algunos pocos anaerobios. Básicamente tienen dos funciones:

- Actúan eliminando el exceso de bacterias no floculadas, es decir, consumen bacterias que son libres o no formadoras de flóculos (bacterias dispersas).
- Son un buen indicador directo de toxicidad, ya que son más sensibles a los tóxicos y a los cambios de oxígeno por lo que se utilizan como indicadores del funcionamiento de la planta.

Los grupos básicos que pueden observarse en los fangos activados son: Flagelados, Rizópodos (amebas) y Ciliados (nadadores libres y pedunculados).

Cada uno de estos grupos desempeña una función concreta en el sistema y su aparición y abundancia reflejan las distintas condiciones físico-químicas existentes en los tanques de aeración, por lo que resulta ser un índice muy útil para valorar la eficacia del proceso de depuración.

Para determinar el estado de tratamiento de depuración la identificación hasta especie no es necesaria, es suficiente reconocerlos por grupos.

4.2.2.1 Flagelados

Son pequeños (5-20 μm) de forma oval o alargados, activamente móviles por uno o más flagelos, figura 4.2. Su presencia puede indicar niveles de DBO soluble altos. Los flagelados no son abundantes cuando el proceso de depuración funciona adecuadamente. Su elevada densidad en los reactores se relaciona con las primeras etapas de la puesta en marcha de la instalación, cuando las poblaciones estables de los protozoos ciliados no se

han desarrollado todavía. La presencia excesiva en un fango estable indica una baja oxigenación del mismo o un exceso de carga orgánica.

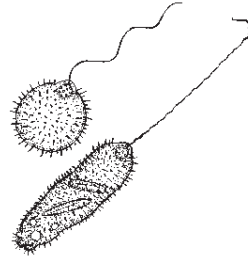
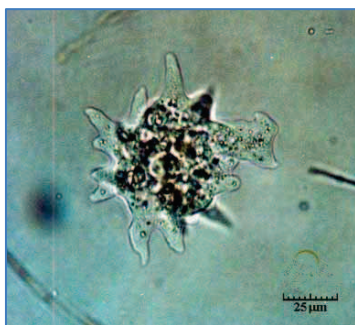


Figura 4.2. Esquema de protozoos flagelados.

4.2.2.2 Rizópodos

Varían de forma y tamaño (10-200 μm) y se mueven mediante pseudópodos o falsos pies, figura 4.3. Crecen bien sobre materia orgánica particulada y toleran medias de oxígeno disuelto bajo. Dentro de las amebas podemos distinguir las amebas desnudas o gimnamebas, que suelen estar relacionadas con cargas de entrada en la estación depuradora de aguas residuales (EDAR) alta, y las amebas testáceas o tecamebas que pueden aparecer en instalaciones con buena nitrificación y carga orgánica baja.

Las gimnamebas pequeñas indican cargas elevadas y oxigenación deficiente. Las de mayor tamaño (50-70 μm) aparecen en cargas másicas inferiores y en general con buen rendimiento del proceso.



(a)



(b)

Figura 4.3. (a) Ameba desnuda. De forma indefinida sin caparazón o teca. Se alimenta de bacterias y materia orgánica del medio. (b) Arcella. Ameba con teca circular que rodea la célula. Presenta un agujero ventral por el que emite los pseudópodos, se desarrolla donde se producen procesos de nitrificación.

4.2.2.3. Ciliados

La presencia de protozoos ciliados en los fangos activos es de gran importancia en el proceso, ya que contribuyen directamente a la clarificación del efluente a través de dos actividades, que son la floculación y la depredación, siendo esta última la más importante. Existen diversos estudios que han demostrado experimentalmente que la presencia de protozoos ciliados en estaciones depuradoras mejora la calidad del efluente.

Cuando hay un número elevado de protozoos ciliados, el efluente de salida de la depuradora tiene menor turbidez y menor DBO que cuando no los hay.

Los ciliados se alimentan también de bacterias patógenas, por lo que contribuyen a la reducción de sus niveles. Los ciliados presentes en el licor mezcla se pueden clasificar en dos grandes categorías en función de su relación con el flóculo:

- Ciliados asociados al flóculo: Los pedunculados y los reptantes.
- Ciliados no asociados al flóculo: Los nadadores.

Ciliados nadadores libres: Tienen formas ovals, redondeadas, alargadas (20-400 μm) y se mueven mediante cilios. Generalmente están presentes bajo condiciones de formación de flóculos e indican un buen proceso de fangos activados.

Ejemplo de protozoos nadadores libres: Paramecio, Blepharisma, Litonotus.

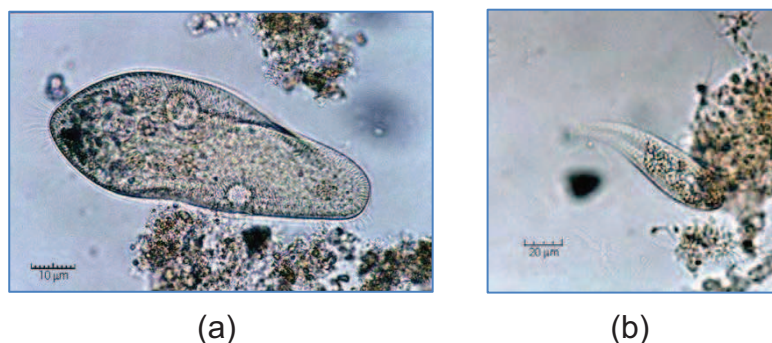


Figura 4.4. (a) *Paramecium caudatum*. Se alimenta de bacterias y habita en aguas con elevada carga nutritiva. (b) *Litonotus sp.* Habita en reactores de fangos activados. Se alimenta de pequeños flagelados y ciliados.

Ciliados reptantes: Hipotricos. Algunas especies reptan sobre el fango alimentándose de las bacterias que encuentran a su paso, estos presentan estructuras ciliares llamados cirros y también se desplazan libremente a través del agua libre, (Ej. *Aspidisca*), estos indican un lodo de buena calidad.



(a)



(b)

Figura 4.5. (a) *Aspidisca* sp. Habita en reactores biológicos de baja carga. (b) *Euplotes* sp. Se alimenta de bacterias flocculantes y es frecuente en los sistemas de fangos activados.

Ciliados Pedunculados: Pertenecen a este grupo los peritricos y los suctores.

Peritricos. Están asociados al fango. Tienen un pedúnculo que puede ser fijo o contráctil, con el cual se fijan a los flóculos. Tienen generalmente formas campaniformes invertidas. Algunos están solos y otros forman colonias, se alimentan de bacterias libres. Generalmente son signo de un fango activado estable y las especies encontradas pueden utilizarse como indicadores aproximados del tiempo de retención medio de la planta. Los formadores de colonias aparecen en sistemas con altos tiempos de retención medio.

Ej.: *Vorticella*, *Opercularia*, *Epystilis*.

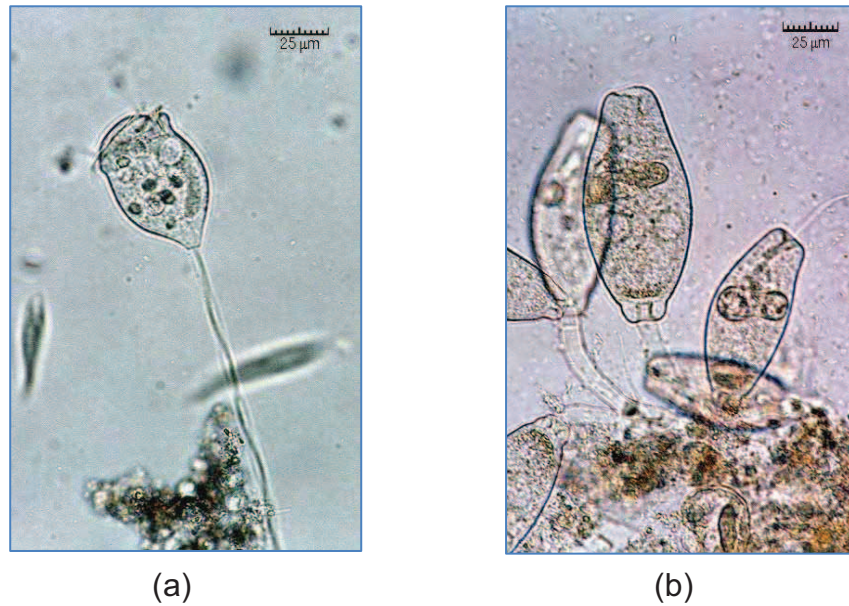


Figura 4.6. (a) *Vorticella convallaria*. Se encuentra en medios con cierta cantidad de materia orgánica y se desarrolla en sistemas de fangos activados cuando su funcionamiento es estable. (b) *Opercularia sp.* En medios con elevada carga de materia orgánica y baja concentración de oxígeno.

Suctorias: De cuerpo redondeado con o sin pedúnculo. Están provistos de unos tentáculos, que rodean su cuerpo, al final de los cuales se hallan unos botones que se fijan a otros protozoos, disuelven la membrana y los vacían.



Figura 4.7. *Podophrya fixa*. Se encuentra en aguas con presencia de materia orgánica.

Los ciliados pedunculados y reptantes son los más frecuentes cuando el tratamiento funciona correctamente, ya que el sistema está especialmente diseñado para la creación de flóculos, que son utilizados como sustrato de fijación por estos microorganismos. Su capacidad de fijación o relación con el flóculo supone una ventaja adaptativa en este sistema y los que no la poseen son eliminados en el efluente. La recirculación de los fangos permite retornar al tanque de aireación las especies asociadas a éstos, al contrario de los ciliados nadadores libres que pueden perderse fácilmente con el efluente de salida.

Los ciliados nadadores no son constituyente típicos de las comunidades estables, sino que aparecen durante la fase de colonización del mismo, cuando los flóculos están en vías de formación y no se han establecido aún los ciliados pedunculados y reptantes. En consecuencia la presencia dominante de ciliados nadadores en un lodo bien formado es indicio de anomalías en el proceso, como una carga excesiva o un fango poco oxigenado.

En ocasiones, también puede estar relacionado con la entrada de vertidos tóxicos, ya que se eliminan las comunidades estables del proceso, presentando los reactores una situación semejante a la puesta en marcha.



Figura 4.8. Protozoos ciliados más comunes en fangos activados.

4.2.3 Metazoos

Son animales pluricelulares.

Su presencia en los fangos activados es menor que la de los protozoos y tienen un papel secundario en los fangos activados. En otros tipos de sistemas de depuración biológica con sustrato fijo como filtros percoladores o biodiscos son más abundantes e importantes. Podemos encontrar como más comunes rotíferos y nematodos.

4.2.3.1 Rotíferos

Son organismos pluricelulares. Tienen distintas formas y tamaños, desde 50 a 500 μm y tienen una estructura más compleja que los protozoos. La mayoría son móviles. Se encuentran en sistemas con una estabilización buena y con oxígeno disuelto sobrante. Metabolizan partículas sólidas y se alimentan de protozoos y bacterias. Contribuyen a la clarificación del

efluente. Indican tiempos de retención medio altos. Algunas especies contribuyen a la formación del flóculo por secreción de mucus.

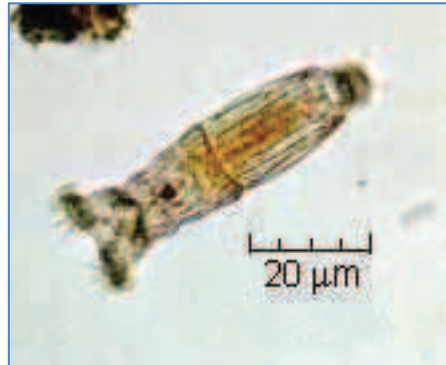


Figura 4.9. *Phillodina* sp.

4.2.3.2 Nematodos

Son vermes cilíndricos con el cuerpo fusiforme. La mayor parte de los que aparecen son predadores de bacterias dispersas y protozoos, pero también pueden aparecer formas saprozoicas capaces de alimentarse de la materia orgánica disuelta e incluso de la materia de los flóculos. En plantas con tiempos de retención medios altos y son muy frecuentes en filtros percoladores.



Figura 4.10. Nematodo en fangos activados.

4.2.3.3 Oligoquetos

Son anélidos vermiformes con un cuerpo blando y segmentado. Son más grandes que los demás organismos típicos de los fangos activados. Son típicos de procesos con elevadas edades de fango y por ello son comunes durante periodos de nitrificación.

4.2.3.4 Gastrotricos

Son pequeños vermes que recuerdan a los ciliados y pueden confundirse. Se les diferencia de los ciliados por poseer el extremo posterior terminado en una furca. Indican edades de fangos superiores a cinco días.

4.2.4 Crustáceos

Se encuentran en sistemas bien estabilizados utilizando organismos pequeños como fuente principal de alimento. Contribuyen a clarificar el efluente e indican efluentes de alta calidad.

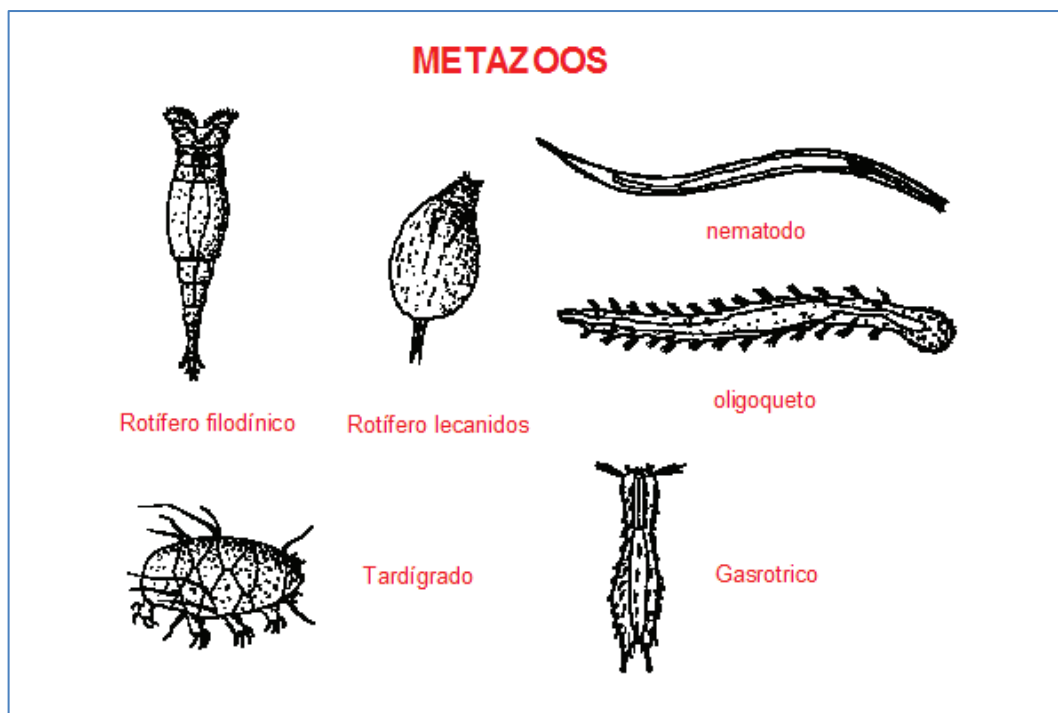


Figura 4.11. Metazoos más comunes en fangos activados.

4.3 Secuencia de intervención de los microorganismos

El buen funcionamiento de un sistema de depuración puede definirse por la presencia o ausencia de determinados tipos de organismos que intervienen. El examen microscópico puede ser útil en la previsión de la calidad del efluente y en la determinación de las causas de un mal funcionamiento.

Los fangos activados son ecosistemas sujetos a una entrada continua de materia orgánica, por lo que el desarrollo normal de la sucesión ecológica no

se lleva a cabo. La sucesión se mantiene en una etapa concreta de régimen estacionario, en la que el rendimiento de depuración sea máximo y exista un equilibrio entre el fango producido, purgado y recirculado.

Entre la puesta en marcha y la estabilización de la estación depuradora se producen sucesiones en las poblaciones de microorganismos. En la fase inicial dominan las bacterias dispersas y los protozoos que entran con el influente. Aumenta el número de bacterias. Aparecen los ciliados nadadores libres. Los flóculos se van formando y disminuye el número de bacterias libres y de protozoos flagelados. Se desarrollan los ciliados pedunculados y reptantes con estructuras bucales eficaces para la captura de alimento, estos acaban por desplazar a los ciliados nadadores. Más tarde, aparecen los metazoos por encontrarse en el final de la cadena.

En la figura 4.12 se muestra la secuencia de aparición de los microorganismos en los fangos activados:

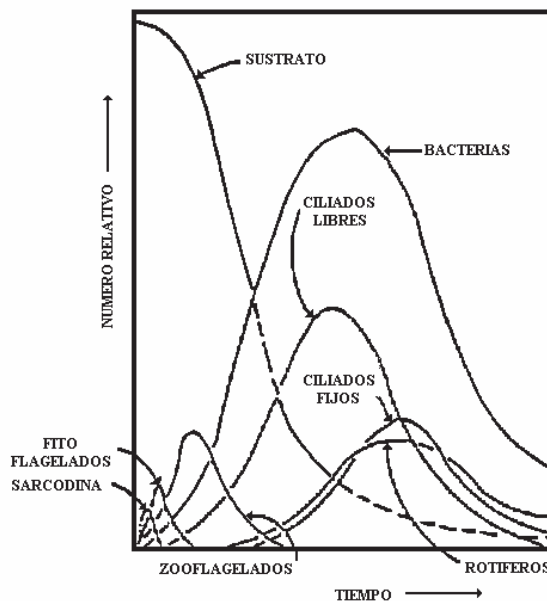


Figura 4.12. Esquema de la secuencia de intervención de los microorganismos en fangos activados.

No obstante, las sucesiones de microorganismos que tienen lugar en el sistema de fangos activados no solo ocurren como resultado de relaciones tróficas, sino que pueden ser debidas también a alteraciones ocasionales pero significativas del proceso de depuración, provocadas a veces para

mejorar el rendimiento como es la actuación sobre el tiempo de retención celular.

En particular, los ciliados y rotíferos son los primeros que se ven afectados por los tóxicos y así ellos nos sirven como bioindicadores frente a los productos tóxicos o a condiciones adversas en los procesos de fangos activados.

El primer signo de toxicidad o estrés es por lo general, la disminución o cese de movimiento en los ciliados. Luego aumenta el número de flagelados y pequeños ciliados móviles. Los flóculos se rompen con lo cual hay un aumento de bacterias dispersas, lo que implica un aumento de la turbidez en el efluente de salida. Estas bacterias dispersas son utilizadas por los flagelados y pequeños ciliados como fuente de alimento. Finalmente, en algunos casos, estos protozoos muertos pueden causar espumas en los fangos activados (espumas blancas que contienen protozoos y fragmentos de protozoos).

Los tóxicos capaces de causar todo esto son principalmente metales pesados y cianuros, también una disminución del oxígeno disuelto, un rango de pH distinto al neutro 6-8 y un aumento de la temperatura.

4.4 Bulking

Si bien la mayor parte de las bacterias que forman la biomasa que depura el agua residual en el tratamiento biológico tiene forma unicelular, hay algunos microorganismos que presentan sucesiones de células, de forma que aparecen filamentos. Si la cantidad de filamentos es alta y el proceso de depuración es por fangos activados podemos encontrarnos con dos tipos de problemas biológicos:

- Esponjamiento filamentoso o "Bulking": los filamentos interfieren en la compactación del flóculo en el decantador secundario.
- Espumamiento biológico o "Foaming": los microorganismos filamentosos producen una espesa espuma coloreada, blanca o marrón, y en muchos casos abundantes flotantes en decantación secundaria.

El bulking es un fenómeno en el cual el fango activado que se separa en el decantador secundario debido a una correcta floculación, pierde esta capacidad de decantar debido a la proliferación excesiva de bacterias

filamentosas, que dan como resultado un incremento en la velocidad de sedimentación (V_{30}) y como consecuencia se produce una pérdida de fango en el decantador secundario, lo que conduce a una disminución de la biomasa en el sistema biológico y como consecuencia una disminución en la eficiencia de la depuración. Los organismos filamentosos que se extienden a través de los flóculos e interfieren en la compactación, sedimentación, espesamiento y concentración de los fangos, produciendo una estructura difusa del flóculo. El sobrenadante es extremadamente claro a causa del gran número de organismos filamentosos que sirven de filtro a las pequeñas partículas causantes de la turbidez. Los motivos de su aparición pueden ser diversos, por ejemplo un mal diseño de la planta, deficiencia de algún nutriente, aeración incorrecta, etc.

Las deficiencias en la decantabilidad de los fangos pueden ser debidas también a un flóculo muy pequeño (pin point flor) que puede acabar en un crecimiento disperso con ausencia de flóculo. En este caso se observa un efluente turbio.

En ocasiones se desarrolla un tipo de microorganismo no filamentoso, *Zooglea ramigera*, que puede dar lugar a formaciones ramificadas que interfieren en la decantación de manera parecida a las bacterias filamentosas. En este caso se observa un fango viscoso.

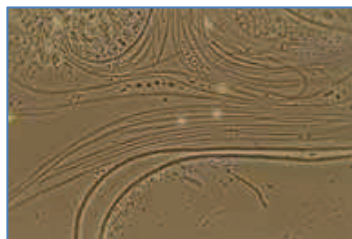


Figura 4.13. Fango con filamentosos.

Algunos microorganismos filamentosos pueden dar lugar a la formación de espumas. En estos casos estos microorganismos tienden a acumularse por flotación en la superficie del reactor biológico empujados por burbujas de aire y favorecidos por la presencia de grasas, dando lugar a unas espumas densas de color marrón, que pueden llegar a tener una gran consistencia. En el caso de la arrancada de la planta o cuando el agua residual tiene un

aporte de detergentes o tensioactivos, pueden formarse espumas de color blanco.

Mediante el empleo del microscopio óptico y una serie de técnicas de cultivo, medición y tinción, podemos identificar los microorganismos filamentosos. Si aplicamos alguna rutina de recuento podemos además cuantificar su presencia y relacionarla con los efectos que producen en el tratamiento biológico.

4.5 Conclusiones

- La observación microscópica de fangos activados en los tratamientos de depuración biológicos se considera como un bioindicador del estado de funcionamiento de la planta, reflejando cualquier anomalía o accidente que se haya producido.
- La identificación de los organismos hasta nivel de especie nos da mayor información, pero ante la dificultad que ello representa, con la observación a nivel de grupos diferenciados es suficiente para realizar un seguimiento de la planta, ya que cada uno de ellos desempeña una función concreta en el sistema.
- Según el tipo de organismo que esté presente se podrán resolver problemas incluso de dimensionamiento de la planta.
- El buen funcionamiento de un sistema de depuración puede definirse por la presencia o la ausencia de los tipos de organismos que intervienen.

4.6 Referencias

- [4.1] Jenkins, D., Richard, M. G., Daigger G. T. (1993) Manual on the Causes and Control of Activated Sludng and Foaming, Lewis Publishers 2nd Edition.
- [4.2] Eikenboom, D. H., Van Buijsen, H. J. J (1981) Microscopic Sludge Investigation Manual, TNO.
- [4.3] Bick, H. (1972) Ciliated Protozoa. World Health Organization, Geneva.
- [4.4] Curds, C. R. (1969) An Illustrated Key to the British Freshwater Ciliated Protozoa commonly found in Activated Sludge. Technical Paper No. 12. Water Pollution Resources, Ministry of Technology, London, UK.
- [4.5] Special publication of Water Pollution Control Federation (1990) Wastewater Biology: The Microlife.
- [4.6] Sharon, G. Berk, Gunderson, John H. (1993) Wastewater Organisms a color atlas. Lewis Publishers, USA.
- [4.7] J. De Dios Trillo, García del Campo, I. (1996) El bulking en sistemas de fangos activados. Tecnología del Agua, 155.
- [4.8] Atlas de microorganismos. Ayma Agua y Medio Ambiente.
- [4.9] Gutiérrez, M. C. (2000) Contribución al estudio de la decoloración electroquímica de colorantes reactivos en aguas residuales textiles. Tesis doctoral. Dpto. Ingeniería química, UB.

CAPÍTULO 5
**Respirometría electrolítica en el diseño y explotación
de depuradoras**

5. RESPIROMETRÍA ELECTROLÍTICA EN EL DISEÑO Y EXPLOTACIÓN DE DEPURADORAS

El respirómetro electrolítico se desarrolló como un medio para proporcionar una medida completa de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) de las aguas residuales. Mediante esta técnica es posible la determinación de multitud de parámetros relacionados con las depuradoras, tales como: toxicidad, toxicidad frente a la nitrificación, biodegradabilidad, demanda de oxígeno, la concentración en la que un agua residual o un compuesto inhiben la degradación biológica.

- Publicado en Boletín INTEXTER (U.P.C.) nº 132 (2007) pp 43-46.

RESPIROMETRÍA ELECTROLÍTICA EN EL DISEÑO Y EXPLOTACIÓN DE DEPURADORAS.

M. Vilaseca

Resumen

La mayoría de sistemas de tratamiento de aguas residuales son procesos con fangos activados. Los tratamientos biológicos con fangos activados eliminan la materia orgánica disuelta y sustancias inorgánicas, sólidos no sedimentables y coloidales. Muchas de estas sustancias, especialmente los xenobióticos, pueden ser muy degradables o ser tóxicas a los microorganismos presentes en las plantas de tratamiento.

Se define "Respirometría" como la determinación experimental, junto con la correspondiente interpretación, de la velocidad de consumo biológico de oxígeno bajo condiciones experimentales bien definidas.

La respirometría constituye una técnica muy útil tanto para el modelado y operación de los procesos de fangos activados como para la caracterización del agua a tratar, ya que el consumo de oxígeno está asociado directamente con el crecimiento de la biomasa y con la degradación del sustrato.

Palabras clave: Tratamiento biológico de depuración. Fangos activados. Respirometría. Respirómetro electrolítico.

5.1 Introducción

En un principio, la aplicación de la respirometría se centró totalmente en la determinación de la demanda bioquímica de oxígeno del agua residual. A partir de mediados de los años ochenta, el uso de respirometrías se ha incrementado en la determinación de las características biocinéticas de los procesos biológicos, de forma que actualmente se considera como la fuente de información más importante en los procesos de depuración de fangos activados.

Para medir la respiración de los fangos activados y las reacciones causadas al añadirles el agua residual, pueden medirse algunos parámetros, como son:

- DBO
- Curva de biodegradación
- Tasa de respiración del sustrato
- Toxicidad del agua residual
- Consumo de oxígeno en la planta

Los métodos respirométricos proporcionan una medida directa de medición del consumo de oxígeno por los microorganismos en un medio enriquecido de oxígeno bajo condiciones de temperatura y agitación constante. Los métodos respirómetros se utilizan para determinar la biodegradación de productos químicos, el comportamiento de residuos industriales, el efecto de compuestos tóxicos del agua residual, la concentración en la que un agua residual o un compuesto inhiben la degradación biológica, etc.

Las técnicas respirométricas son frecuentemente utilizadas para el diseño y para la explotación de depuradoras biológicas. Mediante estas técnicas es posible la determinación de multitud de parámetros relacionados con las depuradoras, tales como: toxicidad, toxicidad frente a la nitrificación, biodegradabilidad o demanda de oxígeno.

Tal como indica su palabra, la respirometría obtiene información de la actividad de un sistema de fangos activos a través de medidas de Tasa de Respiración (R). La Tasa de Respiración, es la velocidad de consumo de oxígeno provocada en el fango activo, bien por respiración endógena de las bacterias contenidas en el mismo o por metabolización.

Se expresa en $\text{mg O}_2/\text{L}\cdot\text{h}$.

Los equipos utilizados para este tipo de técnicas se llaman respirómetros y normalmente basan su principio de funcionamiento en medidas de oxígeno disuelto.

La respirometría parte del principio básico de que un fango activado, con cantidad de nutrientes y oxígeno suficiente, consume oxígeno y que en las mismas condiciones, si en el medio aparece un tóxico, éste afectará negativamente a la actividad bacteriana, disminuyendo el consumo de oxígeno y por lo tanto, disminuyendo la tasa de respiración.

5.2 Respirometría electrolítica

El respirómetro electrolítico proporciona una medida directa y continua del consumo de oxígeno en muestras de aguas, aguas residuales, suelos contaminados, disoluciones de compuestos químicos, etc.

Las técnicas respirométricas son frecuentemente utilizadas para el diseño y para la explotación de depuradoras biológicas. El respirómetro electrolítico se desarrolló como un medio para proporcionar una medida completa de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) de las aguas residuales. Mediante esta técnica es posible la determinación de multitud de parámetros relacionados con las depuradoras, tales como: toxicidad, toxicidad frente a la nitrificación, biodegradabilidad o demanda de oxígeno.

Tiene unas ventajas frente a otros métodos de determinación de DBO_5 , como son:

- Se puede trabajar con mayores cantidades de muestra y realizar diluciones más pequeñas.
- El ensayo puede tener mayor duración.
- El equipo es de fácil manejo.
- Puede medirse la DBO a distintos tiempos.
- Permite determinar las constantes cinéticas.

Un respirómetro electrolítico consta de tres partes:

1. Un vaso de reacción que contiene la muestra y la varilla de agitación magnética.
2. Una unidad que contiene una solución de KOH para absorber el CO₂ producido metabólicamente en la muestra.
3. La célula electrolítica, que contiene el electrolito, H₂SO₄ 1N. La célula electrolítica sirve como un manómetro para detectar los cambios de presión y como un generador de oxígeno para mantener una presión parcial constante.

La presión de oxígeno sobre la muestra es mantenida constante por el suministro continuo de oxígeno. El aporte de oxígeno se realiza mediante una reacción de electrolisis, en la cual el oxígeno es producido en respuesta a los cambios de presión.

Este sistema nos proporciona un registro y ajuste automático y semicontinuo de los cambios de presión que ocurren dentro del vaso de reacción a causa del consumo de oxígeno por los microorganismos.

Dentro del reactor (figura 5.1) se produce el consumo de oxígeno por parte de los microorganismos. Debido a la oxidación de la materia orgánica se desprende CO₂, que es absorbido por una trampa de KOH. Al disminuir el volumen de aire en el reactor se produce una depresión y el nivel del electrolito en la celda electrolítica de la cámara exterior disminuye y deja de tocar el electrodo sensor, generándose O₂ e H₂. El H₂ producido en el cátodo pasa a la atmósfera a través del orificio de entrada de la celda. La cantidad de O₂ producido en el ánodo sigue la ley de Faraday. Se genera O₂ hasta que en el reactor se restablezca la presión inicial.

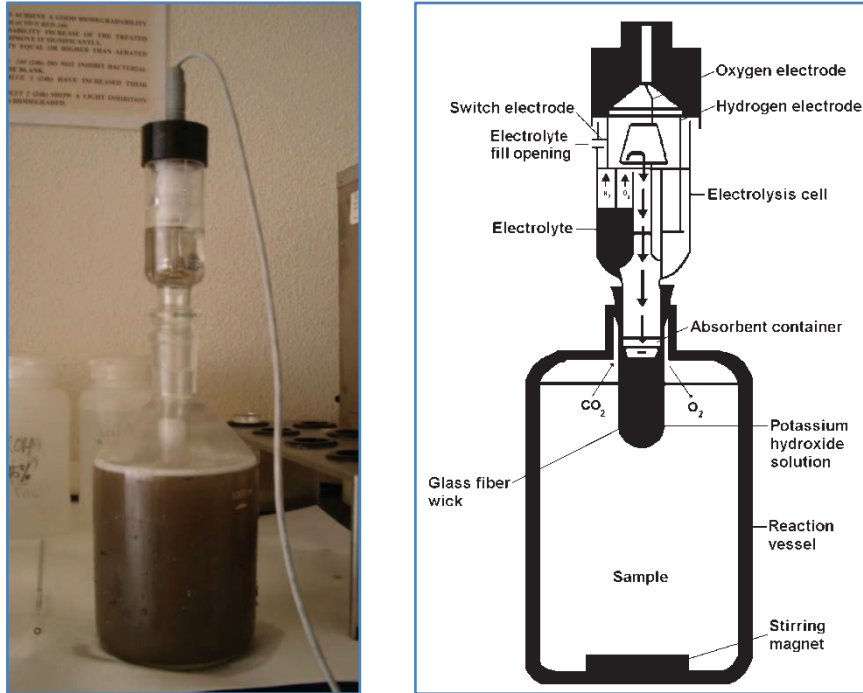


Figura 5.1. Reactor del respirómetro electrolítico.

Las técnicas respirométricas están ganando atención para aplicaciones de diagnóstico para estudios cinéticos.

5.3 Aplicación de la respirometría al estudio de aguas residuales industriales: interpretación de las curvas respirométricas.

Las siguientes figuras representan respirometrías realizadas con aguas residuales industriales de distinta procedencia.

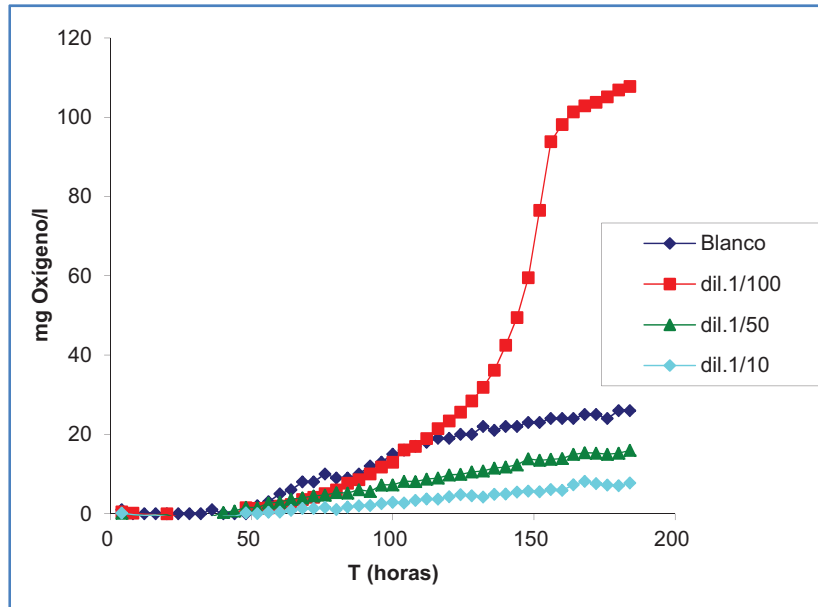


Figura 5.2. Agua residual de efluente entrada de una depuradora correspondiente a una industria químico-farmacéutica.

DQO = 24.645 mg/L.

Inóculo utilizado: agregados bacterianos Microcat 100 mg/L.

En la figura 5.2 puede apreciarse que esta muestra a diluciones 1/10 y 1/50 presenta fenómenos de inhibición frente a los microorganismos, pues tienen una respiración menor que la del blanco.

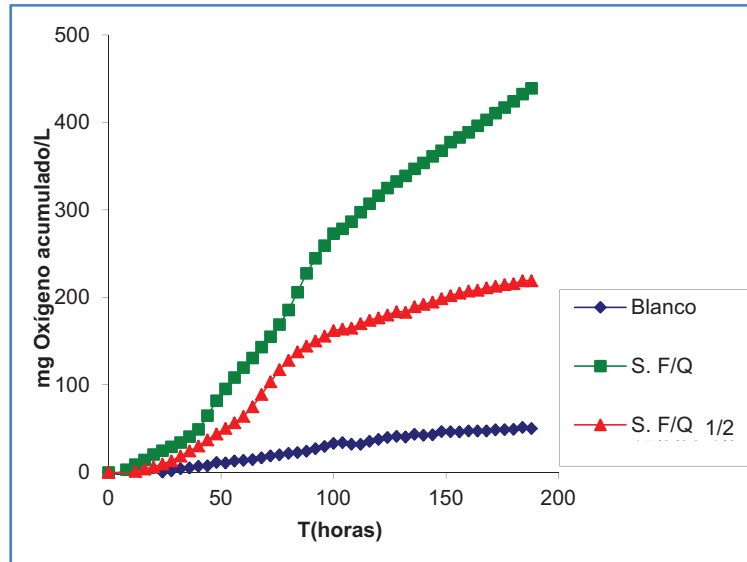


Figura 5.3. Agua residual, de una industria textil, de salida de un tratamiento físico-químico, que se utiliza de entrada a una depuradora biológica.

DQO = 1.300 mg/L.

Inóculo utilizado: agregados bacterianos Microcat 100 mg/L.

En esta figura puede apreciarse que la muestra no presenta ningún tipo de inhibición o toxicidad, la dilución $\frac{1}{2}$ presenta la mitad de respiración que la muestra sin diluir.

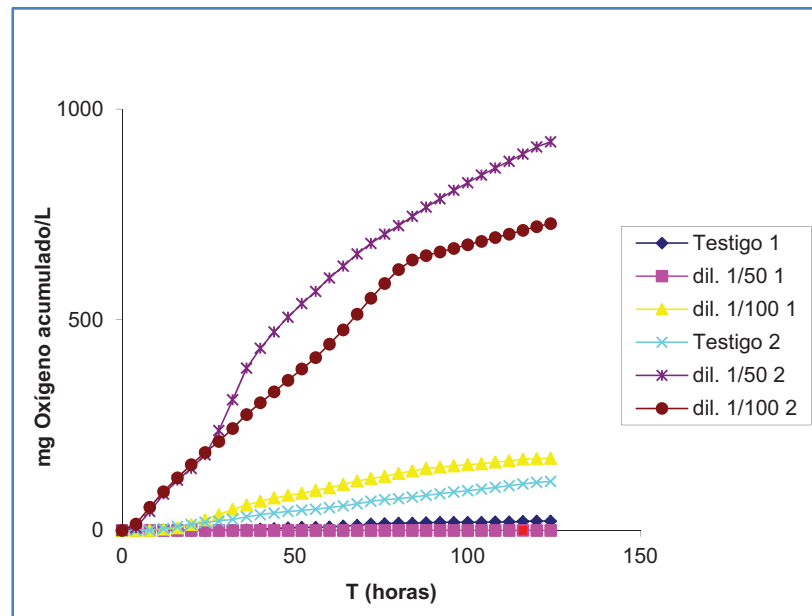


Figura 5.4. Utilización de diferentes inóculos:

1. Inóculo: agregados microbianos Microcat.
2. Inóculo: fangos depuradora adaptados a la muestra.

En esta figura se puede apreciar claramente la diferencia de comportamiento de la muestra según el inóculo que se utilice. El ensayo se llevó a cabo con diluciones de la muestra de 1/50 y 1/100. Las respirometrías Blanco-1, dilución 1/50-1 y dilución 1/100-1 se han realizado con el inóculo Microcat y el Blanco-2, dilución 1/50-2 y dilución 1/100-2 se ha realizado con el inóculo fangos de la depuradora de la empresa, que ya están adaptados a sus aguas residuales. La respirometría correspondiente a la dilución 1/50-1 no tiene ninguna respiración, es un claro ejemplo de que hay un problema de toxicidad a los microorganismos, pues no es que no utilicen el sustrato sino que éste paraliza la actividad del inóculo.

La mezcla de agregados bacterianos especializados en aguas industriales, proporciona en general, una buena indicación de la DBO de la muestra. De todas maneras, los resultados son siempre mucho más efectivos cuando se utiliza un inóculo adaptado al agua residual particular, pero esto no es siempre posible.

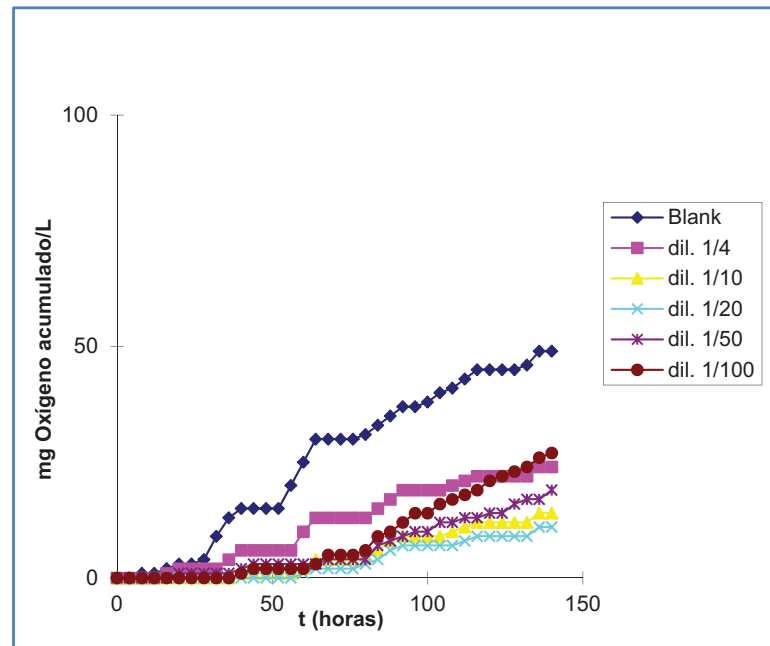


Figura 5.5. Respirometría de una agua de proceso de una industria química.

La figura 5.5 representa las respirometrías de una muestra de agua de producción industrial, es un ejemplo claro de inhibición total hasta la dilución 1/100. A las 140 horas de ensayo, todas las diluciones estudiadas tenían una respiración menor que la del blanco.

5.4 Conclusiones

La técnica de respirometría electrolítica es de gran utilidad para realizar el seguimiento de las curvas de biodegradabilidad de aguas, aguas residuales, suelos contaminados, disoluciones de compuestos químicos, etc. Nos permite conocer si la muestra es biodegradable y si existen fenómenos de inhibición y toxicidad, y hasta que concentración pueden afectar a los microorganismos.

Esta técnica permite trabajar con volúmenes de muestra grandes, a distintas diluciones y a tiempo variable, observando en cada momento la evolución de la respiración de la muestra. Además, según cómo evoluciona la curva de

respiración, podemos alargar o acortar el tiempo de ensayo. Esto nos supone una ventaja frente a otros métodos de determinación de DBO.

Se ha podido comprobar, que el inóculo que se utilice es un factor importante. La mezcla de agregados bacterianos especializados en aguas industriales, proporciona en general, una buena indicación de la DBO de la muestra. De todas maneras, los resultados son siempre mucho más efectivos cuando se utiliza un inóculo adaptado al agua residual particular, pero esto no es siempre posible.

Los resultados obtenidos en este tipo de ensayos, pueden extrapolarse a cualquier tipo de estudio en el que esté involucrado un tratamiento biológico aerobio.

5.5 Referencias

- [5.1] Larson R. J., Perry R. L. (1981) Use of the electrolytic respirometer to measure biodegradation in natural waters. *Water Research* 15, 697-702.
- [5.2] Young J. C., Maumann E. R. (1976) The electrolytic respirometer – II Use in water pollution control plant laboratories. *Water Research* 10, 1141-1149.
- [5.3] Menéndez C., Pérez J. (1993) Determinación de la constante de degradación y respiración endógena mediante técnica respirométrica. *Tecnología del Agua* 113, 32-36.
- [5.4] Young J. C., Baumann E. R. (1976) The electrolytic respirometer – I Factors affecting oxygen uptake measurements. *Water Research* 10, 1031-1040.
- [5.5] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1995) 19 th Edition. American Public Health Association, N. Y.
- [5.6] Ros M. (1993) Respirometry of Activated Fango. Technomic Publishing Company, Inc.
- [5.7] M. M. Vilaseca, M. C. Gutiérrez, M. Crespi (1999). Valoración de toxicidad in effluents treated by electrochemical oxidation. 8º Congreso del Mediterráneo de Ingeniería química. EXPOQUIMIA, 10-12 de Noviembre, Barcelona.
- [5.8] Spencer Davies P., Murdoch F. (2001). The increasing importance of assessing toxicity in determining sludge health and management policy. Presented to BHR Group on “Sludge Management”, Crafield.
- [5.9] Spencer Davies P., Murdoch F. (2001). The role of respirometry in maximising aerobic treatment plant efficiency. Strathkelvin Instruments Ltd, 1.05 Kelvin Campus, W of Scotland Science Park, Glasgow G20 0SP.
- [5.10] Bargalló, J. (2007) Toxicidad y biodegradabilidad en aguas residuales industriales. Gestión de depuradoras biológicas industriales a través del control microbiológico del proceso. 2ª Edición. Terrassa 16-18 de Mayo.

CAPÍTULO 6

Biodegradability of effluents treated by electrochemical techniques

6. BIODEGRADABILITY OF EFFLUENTS TREATED BY ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES

Comparative study of the biodegradability and toxicity between the effluents treated by electrochemical oxidation and untreated, by using an electrolytic respirometer.

- Published in *Melliand Textilberichte* 7-8/2002, 558-560 and *Melliand English* 9/2002, E 131-E 132.

BIODEGRADABILITY OF EFFLUENTS TREATED BY ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES

M.M.Vilaseca, M.C.Gutiérrez, M.Crespi

Abstract

In a previous paper, the electrochemical oxidation of textile effluents was reported on as being an efficient method to remove colour, especially when the wastewater contains reactive dyes. However, before applying this technique industrially, some controls should be carried out in order to verify that excessive amounts of toxic products are not generated during the treatment. In the present work, effluents treated by electrochemical oxidation are the typical textile wastewater containing reactive dyes. Respirometric techniques are employed to evaluate the biodegradability.

6.1 Introduction

Wastewater produced in natural fibre industry is generally characterised by a great variability in its flow and its pollutant content and is usually coloured.

The responses of various types of dyes to biological treatment are not uniform. Most of the dyes are adsorbed in the sludge. However, reactive dyes present a very low adsorption in conventional biomasses. The problem of the elimination of the reactive dyes is also accentuated by their fixation on the fibre.

To achieve a marked colour reduction after a biological process requires the further application of relatively expensive tertiary treatment: adsorption with active carbon, membrane technology (nanofiltration or reverse osmosis), ozonisation with H_2O_2 , photocatalytic degradation, electrochemical techniques, etc).

In the last years, the use of the electrochemical techniques for the industrial effluents treatment has increased quickly. Such processes are clean, operate at low temperatures, and in most cases, do not need the addition of reagents.

Electrochemical techniques are based on effluent electrolysis. The molecules are only partially destroyed to avoid excessive power consumption. In general, the destruction of organic compounds in effluents by electrochemical treatment is achieved by oxidation, which can occur directly at the anode and/or indirectly by species generated by the anode [6.1, 6.2].

On the basis of previous studies, it has been proposed that electrochemical oxidation be carried out prior to the biological treatment, in which only the coloured effluents are treated. Subsequently, these effluents are treated with the rest of wastewater in the biological plant [6.3, 6.4, 6.5].

The application of electrochemical processes on an industrial scale will depend on the cost of the cell and the electric power required. But other important factors also have to be considered, such as the biological quality of the treated water, i. e. before applying this technique industrially, test should be carried out in order to verify that effluent toxicity does not increase after the electrochemical treatment.

The main objective of the present work is to study the biodegradability of effluents treated by electrochemical oxidation by using an electrolytic

respirometer and toxicity test. Results are compared with respirometric values and toxicity corresponding to untreated water.

6.2 Electrochemical treatment

The electrochemical treatment is carried out with an ECO 75 cell (ELCHEM). It is an undivided cell which operates in a continuous way. The electrodes are constituted by activated titanium. The total surface of electrodes is 500 cm². The power source allows the regulation of the potential difference. The dye solution is fed in with a pump (Fig. 6.1) at a flow rate of 25 L/h.

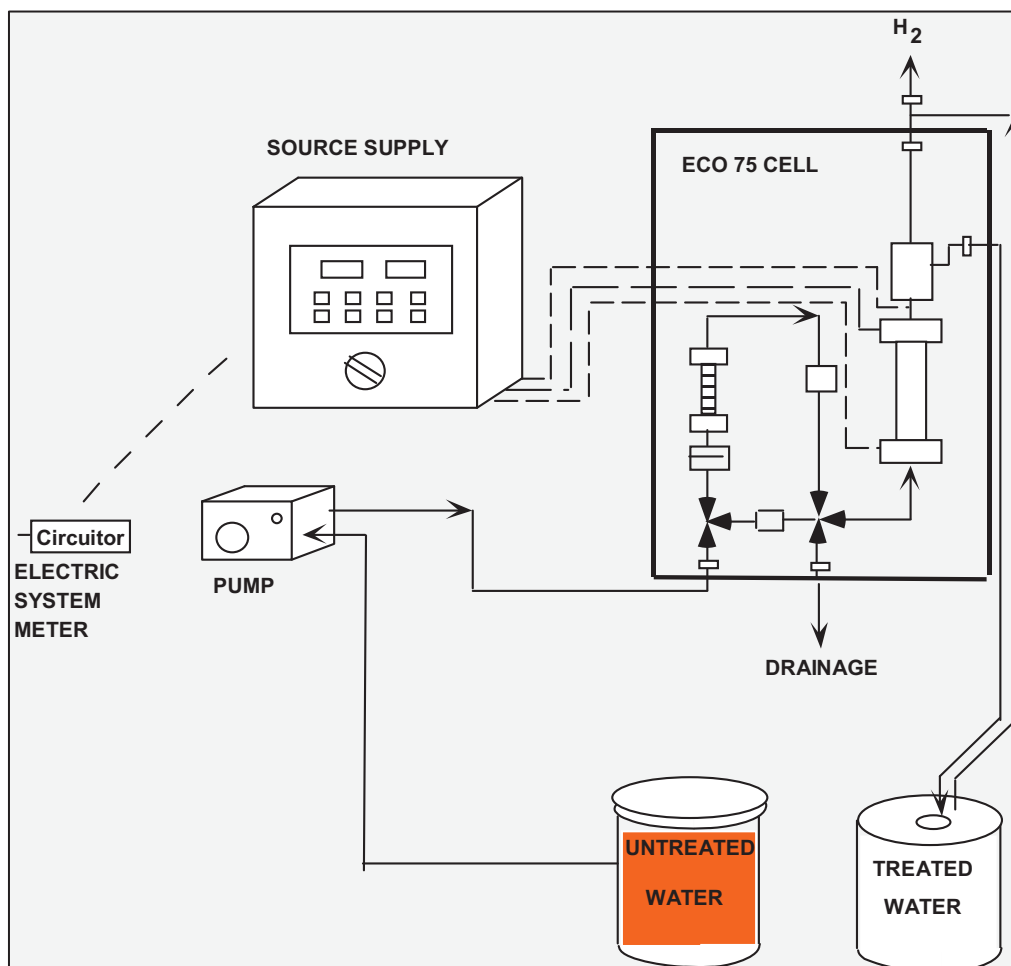


Figure 6.1. The electrochemical cell.

The electrochemical treatment is applied on hydrolysed solutions of the following dyes:

- C. I. Reactive Red 240 (Reactol Red SF-2B)
- C. I. Reactive Violet 2 (Cibacron Violet P-2R)
- C. I. Reactive Blue 5 (Basilen light Blue P-Br liq.)
- C. I. Reactive Blue 7 (Cibacron Turquoise G-E)

The dye concentration is 0,1 g/L. The hydrolysis is carried out by boiling with NaOH at pH 12. Once the dye is hydrolysed, the solution is neutralised with HCl or H₂SO₄, depending on the electrolyte selected (NaCl or Na₂SO₄). Then conductivity is adjusted to 20,000 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ with the same electrolyte.

Four different electrochemical experimental conditions are studied here (Table 6.1). The colour of the treated and untreated solutions is evaluated by the Pt-Co method [6.6].

Table 6.1. Experimental conditions for electrochemical treatments.

Experiment	Dye	Potential difference	Electrolyte
1	C.I. Reactive Blue 5	15 V	NaCl
	C.I. Reactive Blue 7		
2	C.I. Reactive Red 240	10 V	NaCl
	C.I. Reactive Violet 2		
3	C.I. Reactive Blue 5	15 V	Na ₂ SO ₄
	C.I. Reactive Violet 2		
4	C.I. Reactive Blue 5	20 V	Na ₂ SO ₄
	C.I. Reactive Blue 7		

6.3 Respirometric biodegradability

Biodegradability and the inhibitory effects of all dye solutions are studied by means of an electrolytic respirometer, once they have been treated by

electrochemical oxidation for colour removal. The electrolytic respirometry provides a direct and continuous measurement of oxygen uptake in a wastewater sample, to determine the biodegradability and the presence of toxic compounds in the effluent.

An electrolytic respirometer consists of:

- A closed reactor vessel, where the sample is introduced with nutrients and inoculum.
- An alkali container to absorb metabolically produced CO_2 from the decomposition of the organic matter by the micro-organisms.
- An electrolysis cell which contains a weak electrolyte such a H_2SO_4 1N. It serves as a manometer to detected pressure changes and as an oxygen generator to maintain a constant partial pressure in the atmosphere within the sample container. The oxygen is produced as a response to pressure changes by an electrolysis reaction.

An electrolytic respirometer BI-1000 from Bioscience was used, which consists of an 8 reactors module with thermostatic bath, connected to a computer. The respirometric tests were carried out in a time period of 120 h at 20°C, using activated sludge like inoculum. In each test a blank is registered, in the same conditions as the sample.

6.4 Toxicity test

Toxicity is determined by means of the *Photobacterium phosphoreum* luminescence inhibition test, AFNOR T90 320, using a Microtox M 500 (Microbics). The resulting value, EC50, is the effective concentration which affects up to 50 % of the organism population. Samples corresponding to experiment 2 were studied by comparing values of dye solutions before the initial electrochemical treatment. Immediately after this treatment, the samples are finally aerated at 24 and 48 h. Colour removal and electrical consumption obtained with electrochemical treatments are presented in Table 6.2.

Table 6.2. Colour removal and electrical consumption obtained with electrochemical treatments.

Experiment	Dye	Colour Removal (%)	Electrical consumption (Wh/L)
1	C.I. Reactive Blue 5	100	24
	C.I. Reactive Blue 7	100	25
2	C.I. Reactive Red 240	98	4,4
	C.I. Reactive Violet 2	93	4,6
	C.I. Reactive Blue 5	100	4,6
3	C.I. Reactive Violet 2	24	21
	C.I. Reactive Blue 5	27	21
	C.I. Reactive Blue 7	28	22
4	C.I. Reactive Violet 2	48	38
	C.I. Reactive Blue 7	33	39

Results of respirometric test corresponding to the different electrochemical treatments are represented in Fig. 6.2-6.5. Results corresponding to toxicity test are listed in Table 6.3.

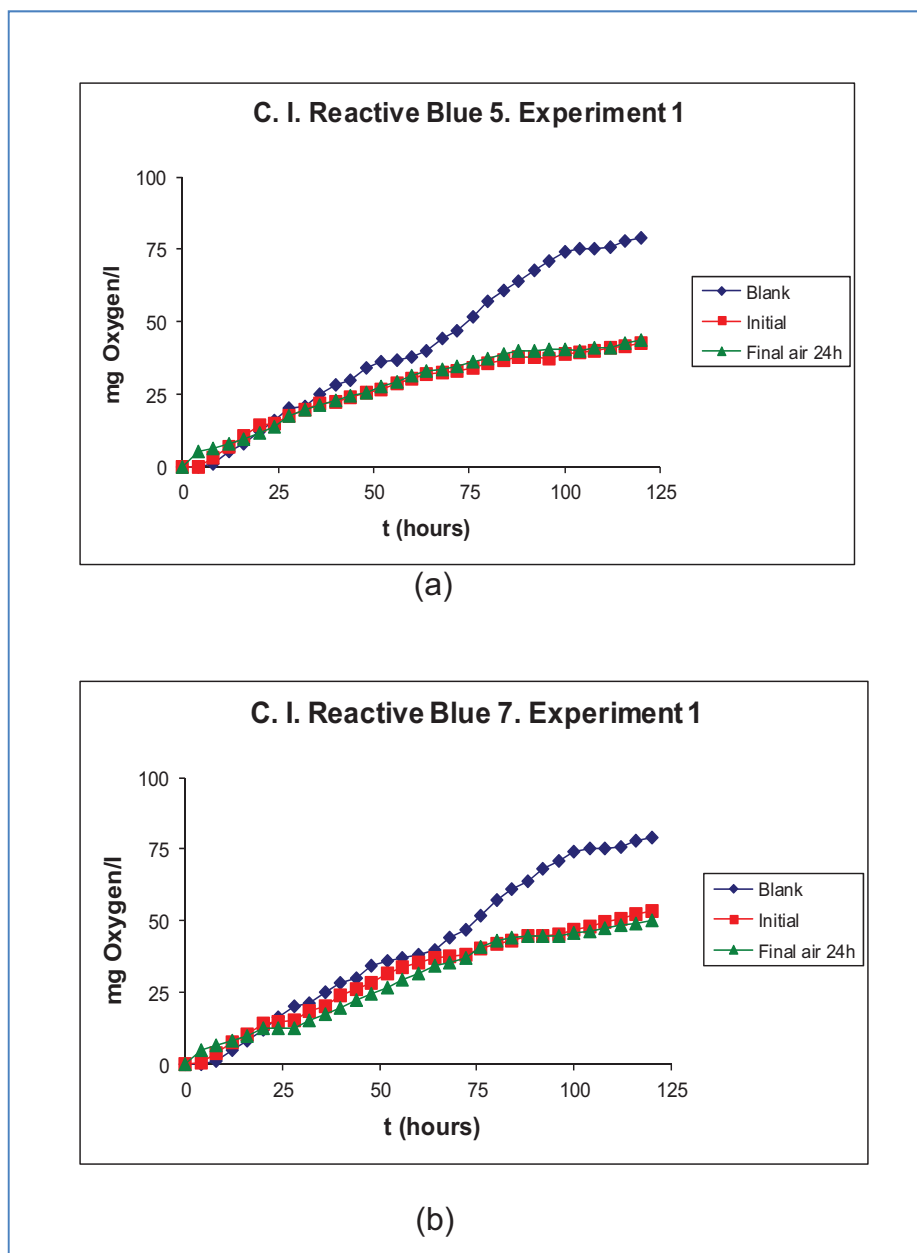


Figure 6.2. Electrolytic respirometry corresponding to experiment 1.

(a) C. I. Reactive Blue 5

(b) C. I. Reactive Blue 7

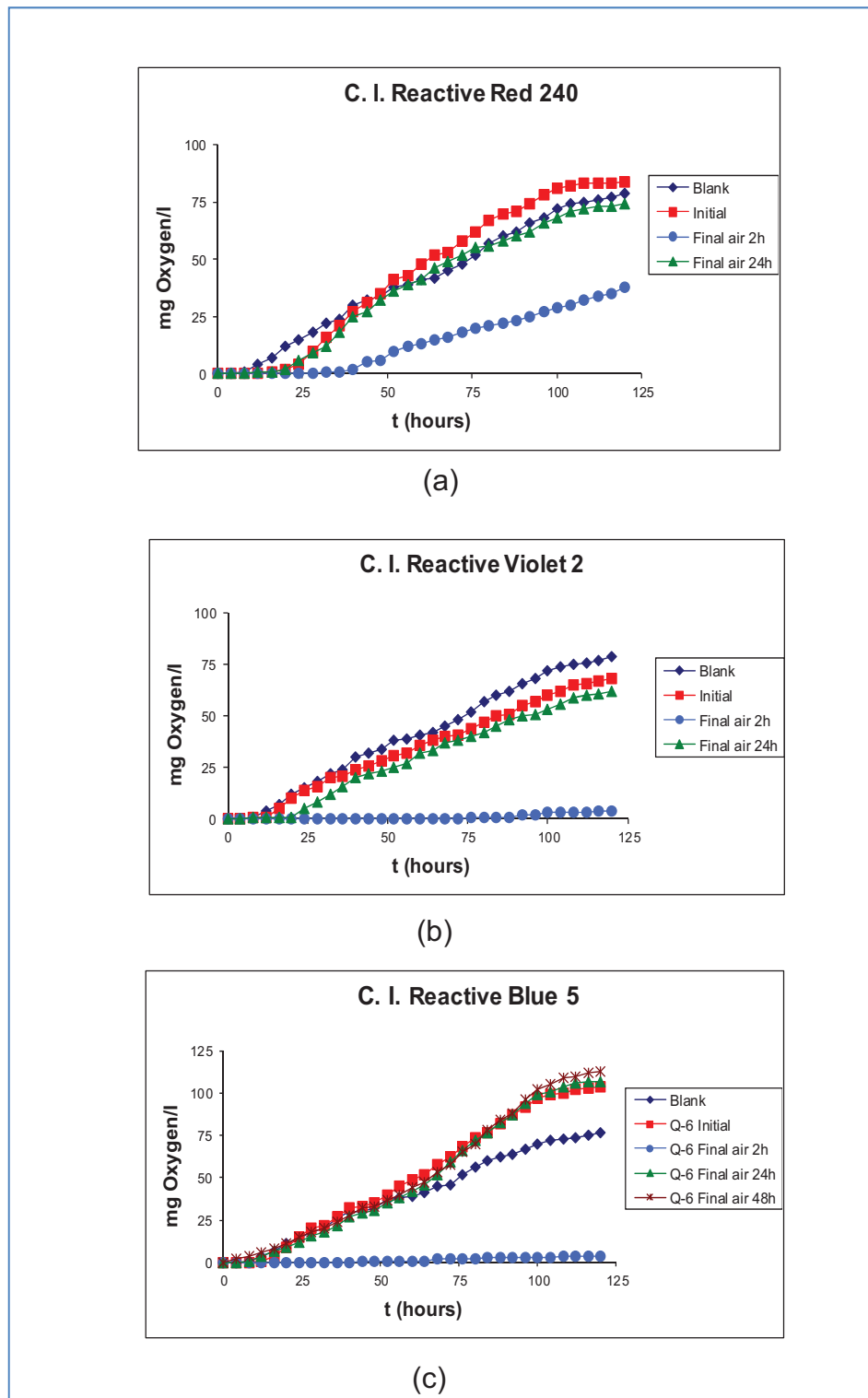


Figure 6.3. Electrolytic respirometry corresponding to experiment 2.

- (a) C. I. Reactive Red 240
- (b) C. I. Reactive Violet 2
- (c) C. I. Reactive Blue 5

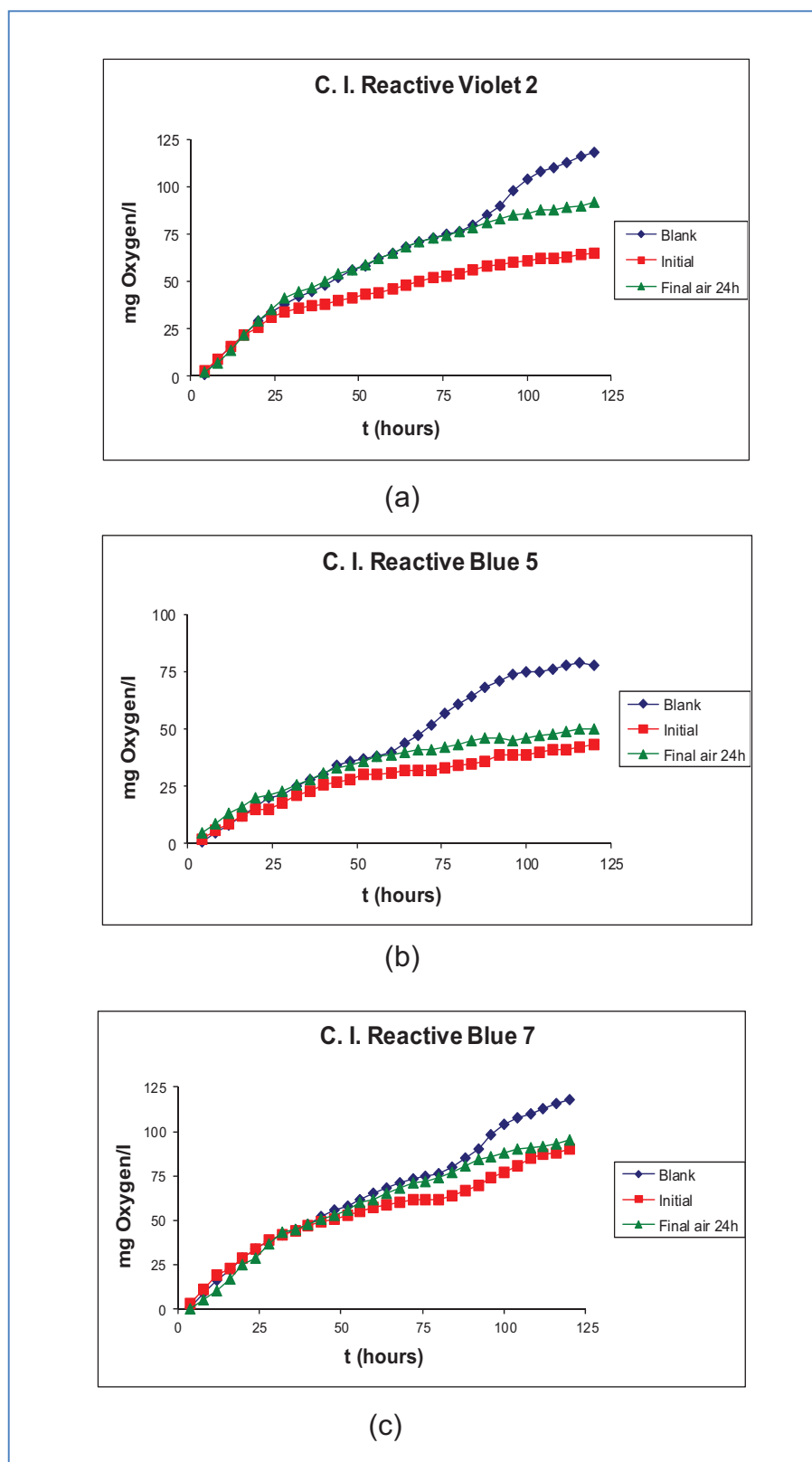


Figure 6.4. Electrolytic respirometry corresponding to experiment 3.

(a) C. I. Reactive Violet 2

(b) C. I. Reactive Blue 5

(c) C. I. Reactive Blue 7

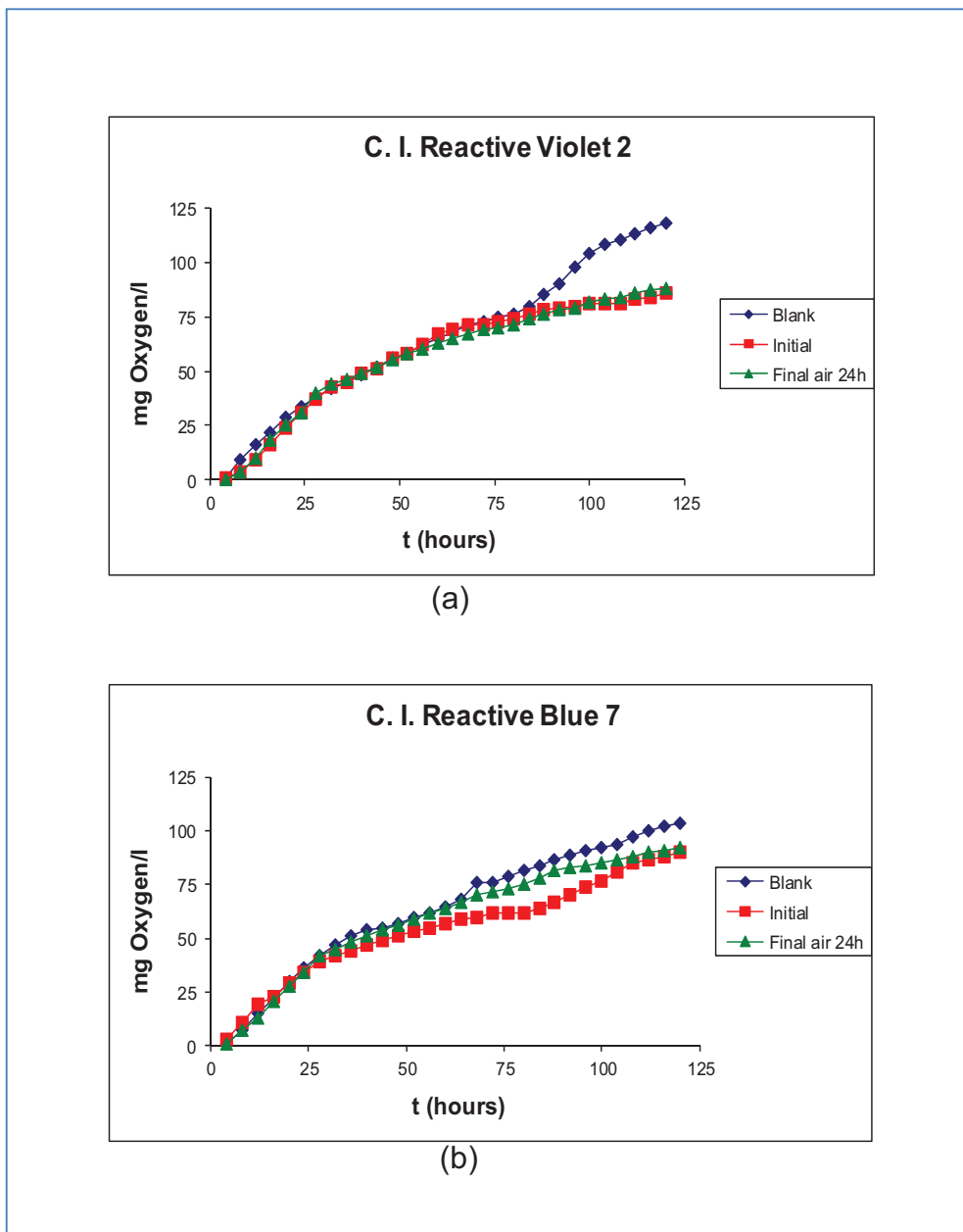


Figure 6.5. Electrolytic respirometry corresponding to experiment 4

(a) C. I. Reactive Violet 2

(b) C. I. Reactive Blue 7

Table 6.3. Toxicity tests corresponding to experiment 2.

SAMPLE	EC50 (%)	TU 50
C. I. Reactive Violet 2 - Inicial	30,2	3,3
C. I. Reactive Violet 2 – Air. 24h	2,1	47,6
C. I. Reactive Violet 2 – Air. 48h	24,6	4,0
C. I. Reactive Violet 2 - Final	38,6	2,6
C. I . Reactive Red 240 - Inicial	38,2	2,6
C. I . Reactive Red 240 - Final	2,8	35,1
C. I . Reactive Red 240 - Air. 24h	8,0	12,4
C. I . Reactive Red 240 - Air. 48h	12,0	8,3
C. I. Reactive Blue 5 – Inicial	-	<1
C. I. Reactive Blue 5 – Final	0,3	393,7
C. I. Reactive Blue 5 – Air. 24h	23,5	4,3
C. I. Reactive Blue 5 – Air. 48h	40,2	2,5

6.5 Discussion

6.5.1 Electrochemical treatment

If NaCl is used as the electrolyte (experiments 1 and 2), in most cases a removal of wastewater colour higher than 98 % is achieved. Then, a very low electric consumption is also obtained (4-5 Wh/L). However, at the intensities applied to the ECO cell, almost all the compounds, which are present in the solution, can give electrochemical reactions. The electrolysis of the solvent (water) will mainly take place. The electrolyte with the higher concentration can react. When the electrolyte is NaCl, the electrochemical oxidation of chloride ions produces chlorine, which reacts (either as free or as monatomic chlorine) with the dissolved organics species or with the intermediates of the oxidation process. To improve wastewater biodegradability, the residual chlorine has to be removed by aeration after the electrochemical treatment.

If the electrolyte is Na_2SO_4 (experiments 3 and 4), the rate of colour removal is much lower, even when working at high potential differences (20 V).

6.5.2 *Respirometry*

In the respirometric test, the oxygen consumption due to micro-organisms (inoculum) is determined. This inoculum degrades the organic matter of the sample. There is a very low consumption because of the low organic load contained in these samples. For that reason the inhibition phenomenon in the behaviour of the samples.

Fig. 6.3 shows the effect of samples aeration from experiment 2. When sample is only aerated for 2 h, inoculum shows inhibition. Whereas when the aeration is carried out for 24 h, this inhibition disappears.

Figures 6.2, 6.4 and 6.5 (samples corresponding to experiments 1, 3 and 4 respectively) indicate that initial samples and those aerated for 24 or 48 h have the same respirometric behaviour, i.e. the electrochemical treatment does not affect to them.

The electrochemical treatment does not present any problem of inhibition for micro-organisms, whenever samples are aerated for at least 24 hours. This process assures that the wastewater treated later in a biological plant will not cause any trouble on activated sludge.

6.5.3 *Toxicity*

Results obtained with the different dyes are presented in table 6.3. The toxicity of non-aerated samples is attributed to the presence of chlorine. In fact, when samples are aerated, toxicity again reaches the initial values.

6.6 Conclusion

When chloride ion are present in dyeing wastewater, an electrochemical treatment can achieve good colour removal of reactive dyes at reasonable cost. Wastewaters containing reactive dyes and NaCl as an electrolyte, keep their biodegradability level after colour removal by electrochemical treatment, whenever this treatment is followed by an aeration to eliminate the chlorine.

Before the electrochemical treatment, the initial samples have a very low toxicity and there is no inhibition effects. In the final treated samples, there is an increase in toxicity and inhibitory phenomena, if aeration is not carried out. When samples are aerated, their toxicity is considerably reduced. If Na_2SO_4

is employed as an electrolyte, samples do not show inhibition phenomena, but colour removal could be insufficient in most cases.

6.7 References

- [6.1] M.C. Gutiérrez, M. Crespi (1999) A review of electrochemical treatments for colour elimination. *J. Society of Dyers and Colourists*, 115 (11), 12-15.
- [6.2] M.C. Gutiérrez, M Crespi. *Revista de la Industria Textil*.
- [6.3] M.C. Gutiérrez, M.Pepió, M. Crespi (1999) Electrochemical continuous decolorization of effluents containing reactive dyes. 18th IFATCC Congress, Copenhagen.
- [6.4] M. Crespi, M.C. Gutiérrez (1996) Colour removal of dyeing and washing effluents by electrochemical treatment. 17 IFATCC Congress, Vienna.
- [6.5] M.C. Gutiérrez, M. Crespi (2000) Congreso WEFTEC.
- [6.6] APHA-AWWA-WEF (1995) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Method 2120B: color)*. Washington, DC.

CAPÍTULO 7

Biological Treatment of a textile effluent after electrochemical oxidation of reactive dyes

7. BIOLOGICAL TREATMENT OF A TEXTILE EFFLUENT AFTER ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF REACTIVE DYES

In the present work a synthetic effluent containing a reactive dye was treated in an electrochemical cell in order to remove color. This effluent was mixed with other textile mill process effluents to evaluate how the presence of these electrochemically generated species influences the biological treatment yield.

- Published in *Water Environmental Research*, volume 82, número 2, 176-182 (2010).

Biological Treatment of a Textile Effluent After Electrochemical Oxidation of Reactive Dyes

Mercè Vilaseca, Maria-Carmen Gutiérrez, Victor López-Grimau, Montserrat López-Mesas, Martí Crespi

Abstract

In this work, a synthetic textile effluent containing a reactive dye (C.I. Reactive Orange 4) was treated in an electrochemical cell with Ti/Pt Oxides electrodes to remove color. The discolored effluent was mixed with other textile mill process effluents (scouring, bleaching, washing, etc), according to the rate of each effluent in the mill, and was submitted to biological treatment (activated sludge plant).

Two biological plants were run simultaneously in order to evaluate the influence of oxidant products generated during the electrochemical treatment. The final Chemical Oxygen Demand (COD) removal in both plants was 65-72%. The yield of the activated sludge plants was not affected by the addition of a 10% of the discolored dyeing effluent (even when oxidants products were not removed) which indicates that the previous electrochemical treatment do not produce inhibition effects on the biological plant. However, in the case of direct addition of the discolored effluent, the biological treatment plant required a longer adaptation period.

In addition, the electrolytic respirometry tests showed that all the biodegradable organic matter was removed, being the yield in organic matter removal the best available for this kind of treatment.

Keywords: Biodegradability, respirometry, reactive dyes, wastewater, electrochemical treatment, oxidation-reduction, color removal, biological treatment.

7.1 Introduction

Textile industry is characterized by the large volume and variability of the wastewater that is generated, being dyeing processes and finishing operations those which produce the larger amounts of wastewater. This kind of effluents typically contains by-products, residual dyes and auxiliary chemicals. In general, textile industry wastewaters are colored, highly alkaline and high in Biological Oxygen Demand (BOD), suspended solids and temperature [7.1, 7.2].

As it is well known, the biological treatment by activated sludge is the most used for municipal and industrial wastewaters. However, biological treatment is generally insufficient to remove the wastewater color. Some kinds of textile dyes, mainly reactive ones, are only partially removed by adsorption in the sludge, as they have a very low degradation ratio. In order to accomplish with current regulations, the application of specific treatments is required.

To achieve a marked color reduction after a biological process a further application of relatively expensive tertiary treatments is required, usually performed by techniques such as adsorption with active carbon [7.3], membrane filtration [7.4, 7.5], ozonisation [7.6, 7.7] coagulation-flocculation [7.8, 7.9], photocatalytic degradation [7.10, 7.11], electrochemical techniques [7.12, 7.13, 7.14, 7.15], etc.

In last years, the use of electrochemical techniques for the industrial effluents treatment has increased quickly. Electrochemical techniques are based on effluent electrolysis. Such processes are clean, operate at low temperatures, and in most cases, do not need the addition of reagents. This is the case of the textile effluents containing reactive dyes, where the required electrolyte is already present in the solution. In last years, the total or partial destruction of organic compounds in effluents by electrochemical treatment is achieved by oxidation, which can occur directly at the anode and/or indirectly by species generated by the anode [7.16], but simultaneously, a reduction can also occur as anode and cathode are not separated.

On the basis of our previous studies [7.17], in this work the electrochemical treatment is proposed to remove color of dyeing effluents before they are treated with the rest of wastewater in the biological plant. Although in the industry the residual color is removed currently after the biological treatment, in this study a color removal step prior to the biological treatment is carried out. The effluents generated in dyeing processes (generally a 10% of the global textile wastewater) were segregated to previously remove color. In this process, the large reactive dye molecules are broken into smaller, uncolored and more biodegradable species. Once discolored, these effluents are incorporated into the biological treatment plant to obtain a further degradation.

In the present work, a synthetic effluent containing a reactive dye was treated in an electrochemical cell with Ti/PtO_x electrodes in order to remove color. This kind of effluents contains chloride ions which are partially converted by the treatment into chlorine or hypochlorite by oxidation in the anode. The main objective of this work is to evaluate how the presence of these electrochemically generated species influences the biological treatment yield.

The discolored effluent was mixed after the electrochemical treatment with other textile mill process effluents coming from different textile processes such as scouring, bleaching, washing, etc. They were mixed according to the rate of each effluent in the mill and submitted to biological treatment by activated sludge plant. The yield to remove the organic matter was evaluated.

7.2 Material and methods

7.2.1 Preparation of the synthetic wastewater

The plants were feed with synthetic wastewater prepared to simulate a representative textile mill effluent (from now on, ME) produced during cotton dyeing processes in textile mills. The ME was prepared weekly in the amount required to feed the biological plants. It was prepared from a mixture of three effluents belonging to different textile industrial processes, as follows:

7.2.1.1 Effluent 1

Was prepared by mixing three surfactants and two sizing agents. The surfactants, kindly supplied by different companies, were as follow: 0.05 g/L of Findet 1618 A/72-E (KAO Corp./Spain: fatty alcohol dispersing agent), 0.007 g/L of Tetranil AHT-1 (KAO Corp./Spain: fabric softener agent) and 0.1 g/L of Amplex CA-ECO (Color-Center/Spain: anionic polycarboxylate surfactant) and finally, the sizing agents were 0.1 g/L of starch and 0.2 g/L of polyvinyl alcohol (Merck and Co, Inc). This synthetic effluent simulated a mixture of a washing, soaping and softening wastewater at a rate of 40%, 30% and 10%, respectively, according to the rate of each process in the mill.

7.2.1.2 Effluent 2

Was a synthetic dyeing effluent prepared at the laboratory with an azo /dichlorotriazine reactive dye (C.I. Reactive Orange 4, Procion MX-2R) kindly supplied by Dystar. (Spain).

To simulate the experimental conditions of the industrial effluents, the dye (0.1g/L) might be hydrolyzed, which was accomplished by heating the solution under alkaline conditions (pH 12 with NaOH 1M, 100°C, 1h). Once the hydrolysis was completed, the most usual parameters of the residual reactive dyeing liquors were established: the final pH was adjusted to 9 with HCl 1M and the conductivity was fixed at 35mS/cm by adding NaCl. This effluent was treated in an electrochemical cell to remove color previously to the mixing step of effluents 1, 2 and 3 (see next section for further description).

After the electrochemical treatment Effluent 2 showed a color concentration of 3,500 mg Pt-Co/L [7.18], a COD of 59 mg/L and a TOC (Total Organic Carbon) of 32 mg/L. After the treatment the color was completely removed and COD and TOC diminished to 46 mg/L and 26 mg/L respectively. A chlorine concentration of 600 mg/L was generated.

7.2.1.3 Effluent 3

Was an industrial effluent directly collected from a Spanish cotton processing mill (TIVISA), which contained grease and other compounds extracted from the fiber during the initial cleaning step (scouring). This effluent can not be

simulated in a laboratory because of its complexity and its composition may vary depending on the kind and origin of the scoured fiber. The average of COD was 13,000 mg/L, the TSS (Total Suspended Solids) was 425 mg/L, the greases concentration was 530 mg/L, the pH value was 11 and the conductivity reached 7 mS/cm.

The rate of each effluent in the mixture was: 80% of effluent 1, 10% of effluent 2 and 10% of effluent 3. The simulated dyeing effluent (or Effluent 2) was not mixed directly with the rest of process effluents (Effluents 1 and 3) because the residual hydrolyzed reactive dye, which is still highly colored, is not removed by the biological treatment needing an additional treatment.

7.2.2. Treatment of the dyeing effluent (Effluent 2) to remove color

For this purpose, the electrochemical treatment was the selected technique. It was carried out in an ECO 75 cell (ELCHEM, Germany). Although electrochemical technique can almost achieve the mineralization of the dyes, in this work they were not mineralized to avoid excessive energy consumption in order to make this process competitive for the textile industry [7.17]. Consequently, during the electrochemical treatment the dye molecules were only partially broken.

As optimized in a previous work [7.17], the experimental conditions were set at $6\text{mA}/\text{cm}^2$ for the current density and 25 L/h for the dye solution flow rate. Under these conditions, a decolorization of 72% was obtained immediately after the treatment and the full decolorization was obtained after storage of the treated effluent under solar light, this procedure has not still used at the textile industry.

Color of treated and untreated solutions was evaluated measuring the absorbance at the maximum of absorption of the dye (488 nm).

The amount of chlorine/hypochlorite generated after the treatment, due to the presence of chloride ion in the effluent, was analyzed by a kit test (Chemets Kit Chlorine K-2502, CHEMetrics, Inc., USA).

To evaluate the influence of chlorine/hypochlorite in the biological treatment, they were removed in one part of the discolored effluent 2 by adding a stoichiometric amount of sodium bisulphite followed by aeration during 2h. In

this way, two types of Effluent 2 were obtained (A: free of chlorine and B: without removal of chlorine).

7.2.3 Biological treatment

The biological activated sludge treatment was carried out in four laboratory pilot plants with capacity of 5 L provided with aerobic reactor vessels and with a settling unit which operated continuously (see scheme in Figure 7.1).

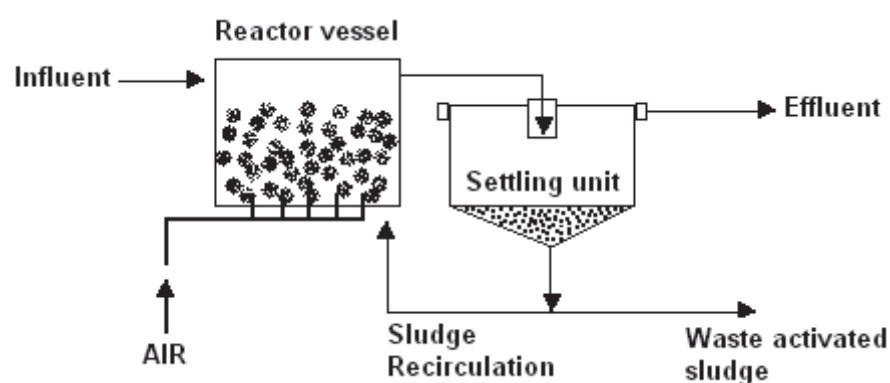


Figure 7.1. Scheme of the biological treatment plants.

The pH of the feeding effluents was adjusted in the range 6.5-7.5 with concentrated sulfuric acid. The biological pilot plants were inoculated with activated sludge from an urban wastewater treatment plant.

The scheme of the mill effluents prepared as it was previously stated is shown in Figure 7.2. The effect of the presence of chlorine was evaluated, as can be seen in Figure 7.2a, by feeding the plants with two different ME effluents (ME-A: free of chlorine and ME-B: without removal of chlorine).

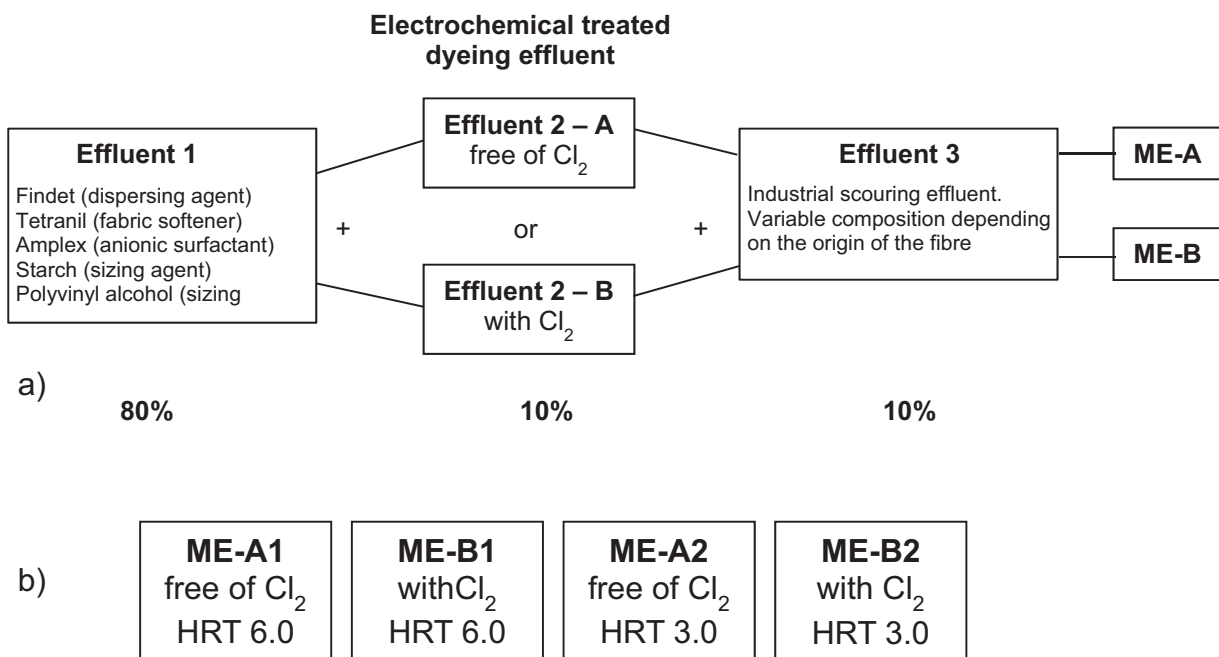


Figure 7.2. a) Scheme of the different mill effluents prepared to feed the plants. b) Scheme of the experimental conditions for the 4 biological pilot plants.

In addition, for each of them, two types of experiments were run by adjusting two different feeding rates (Figure 7.2b) which corresponds to a hydraulic retention time (HRT) of 6 days (plants 1) and 3 days (plants 2).

Thus, the study was carried out on 4 plants: two plants 1 (ME-A1 and ME-B1, without and with chloride respectively), and two plants 2 (plants ME-A2 and ME-B2, without and with chloride respectively). All biological pilot plants were evaluated during 33 days.

7.2.4 Analytical methods for the wastewater characterization

In order to follow the evolution of the biological plants, the following influent and effluent parameters were evaluated regularly: Chemical Oxygen Demand (COD) [7.19]; Conductivity [7.20]; Chlorine (CHEMetris K-2505); Mixed Liquor Suspended Solids (MLSS) and Total Suspended Solids (TSS) [7.21].

The respirometric biodegradability (Resp. BOD) was also evaluated by the use of an electrolytic respirometer BI-1000 of Bioscience, USA. Respirometry

is the measurement of the respiration of microorganisms. Aerobic respiration is the energy production mechanism for most microorganisms. It commonly involves consumption of oxygen and release of CO₂ [7.22]. The electrolytic respirometer provides a direct and continuous measurement of oxygen consumption in samples of water, wastewater, polluted soils, residual liquids and solutions of chemical compounds. Electrolytic respirometers are usually employed in treatment plants for municipal and industrial pollution control and to determine the biodegradability and toxicity of industrial wastewater. Respirometry is based on the measurement and the interpretation of the dissolved oxygen uptake rate by microorganisms in a reactor. The accumulated oxygen uptake (AOU) vs. time has been the most widely used for various applications, including kinetic estimation, respirometric biochemical oxygen demand (Resp. BOD), and toxicity assessment.

The respirometric tests were carried out during at least 5 days at 20°C. For each experiment, a blank test, with distilled water, was also registered. The same nutrient solutions as for the Biological Oxygen Demand (BOD) test were added [7.23]. The pH was verified and adjusted if necessary between 7-7.5.

The samples and blanks were inoculated with activated sludge (30 mg MLSSL/L sample) taken from the corresponding pilot plants right before starting the respirometry or with BOD inoculum if the sludge was not still adapted.

7.2.5

Microscopic observation

Samples of 50 mL of sludge were taken from the reactor and were homogenised to carry out microscopic observations. The observations were weekly performed with an optical microscope (Olympus BH-2, Japan) at magnifications of 40x, 100x and 400x.

7.3 Results and discussion

7.3.1 Organic matter removal

The mean physicochemical parameters evaluated for the different mill effluents are shown in Table 7.1. The different influents (ME-IN) presented a wide range of values, showing the complexity of this kind of effluents. This is due to the variability of the industrial effluent 3, as it was collected at different day.

Table 7.1. Average results of the biological pilot plant studies.

EFFLUENTS	COD mg/L	% COD Removal	TSS mg/L	MLSS g/L	Conduct S/cm	pH	Q L/d	F/M	Chlorine mg/L
ME-A1 IN	1176		67,4		6,04	7,4			-
ME-A1 OUT	424	64,8	23,8	1,1	6,41	8,1	0,78	0,22	-
ME-B1 IN	1201		79,5		5,89	7,5			6
ME-B1 OUT	332	72,4	48,5	1,4	6,17	8,1	0,79	0,24	0,8
ME-A2 IN	2040		195,6		6,66	6,8			-
ME-A2 OUT	718	65,3	137,6	1,9	6,57	8,1	1,63	0,33	-
ME-B2 IN	2788		157,2		6,19	6,9			48
ME-B2 OUT	866	64,9	232,4	2,1	5,9	8,2	1,74	0,46	7

Figure 7.3 shows the evolution of the COD removal for the 4 biological plants evaluated. Comparing plants ME-A1 and ME-B1, the organic matter removal seemed to be better for the second one during the first ten days of the study, although chlorine, which is considered to be an inhibitory factor for microorganisms, was not removed. This contradictory behavior was attributed to a punctual trouble found in the feeding flow rate of ME-A1: it was detected that, during few days, an excess of influent was supplied into the biological plant and the microorganisms were not able to degrade all the organic material causing the lower COD removal yield in this pilot plant. Once

the problem with the pump was solved, the COD removal increased until the same value for plant ME-B1 being similar for both at the end of the study. For the second batch of plants (ME-A2 and ME-B2), the same final result was obtained.

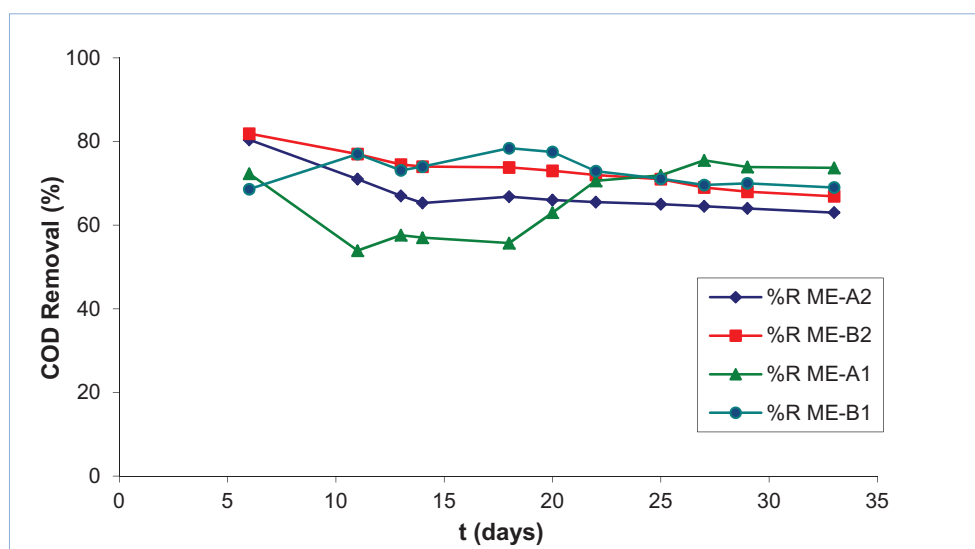


Figure 7.3. Evolution of COD removal for the 4 biological plants.

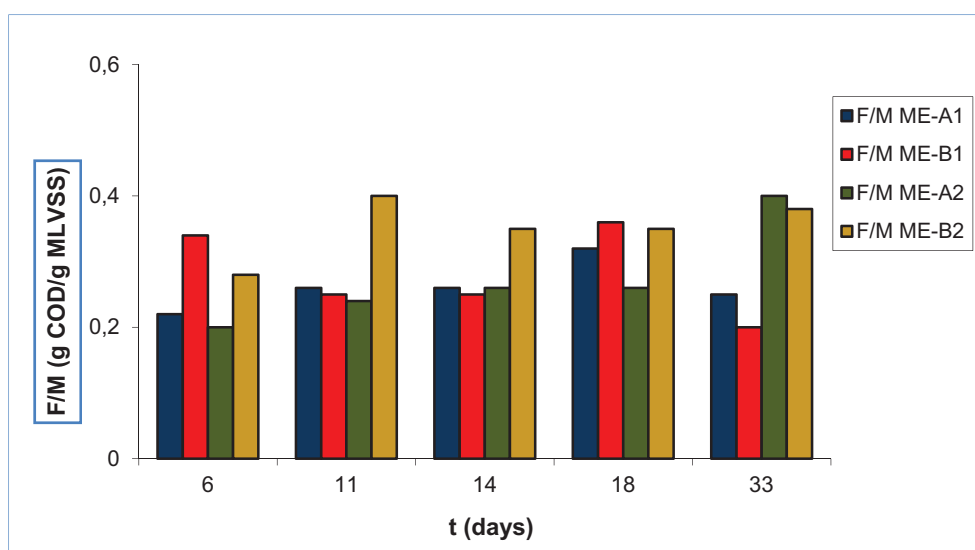
These results indicate that the residual chlorine contained in the Effluents B, produced during the electrochemical decolorization of the dyeing wastewater, do not have any significant influence on the biological treatment efficiency.

Operational parameters of the different experiments carried out with the two biological pilot plants are presented in Table 7.2. SRT (Solids retention time), F/M (Food/Microorganisms), DO (Dissolved Oxygen), Volumetric loading rate and HRT (Hydraulic Retention Time) are calculated as typical design parameters for commonly used activated-sludge processes [7.24]. From the results shown in Table 7.2, it can be said that the plants of the second experiment (ME-A2 and ME-B2) present typical values corresponding to complete mix processes. However, the operational parameters of the plants ME-A1 and ME-B1, where the HRT is doubled, are closer to an extended aeration process.

Table 7.2. Operational parameters of the two experiments carried out with the two biological pilot plants.

Parameter	ME-A1	ME- B1	ME-A2	ME-B2
SRT (days)	47,1	28,7	13,9	8,8
F/M (g COD/g MLSS·d)	0,22	0,24	0,33	0,46
DO (mg O ₂ /L)	2	2	2	2
Volumetric loading (Kg COD/m ³ ·d)	0,19	0,19	0,68	0,85
HRT (days)	6	6	3	3

As it is known, the ratio food/microorganisms (F/M) is an indication of the good performance of the biological plants. F/M values were used to control the process since the sludge was never purged; as its production was very low. As shown in Figure 7.4 the ratio of F/M varied from 0.15 to 0.45 g COD/g MLSS/day, during the operation time (the ratio MLVSS/MLSS was 0.8). These results are according to the literature [7.24], which indicates that for industrial wastewaters containing compounds with low biodegradability, the ratio of food/microorganisms (F/M) is found in the range 0.15 to 0.4.

**Figure 7.4.** Evolution of F/M in the different plants.

Comparing the effects of chlorine in the biological plants, it is observed that the difference of the (F/M) ratio between pilot plant A1 and B1 were not significant (HRT 6 days). For the experiments carried out at a 3 days of HRT, the F/M value for B2 was higher than A2, due to the higher COD of the influent (as indicated in Table 7.1).

7.3.2 Microscopic observation

Biological analysis of activated sludge enable the state of active biomass to be known and to fit the parameters of control in plant, in order to obtain an effective operation and a good maintenance of the system [7.25].

According to the microscopic observations of the sludge along the study, there were no significant differences between the microorganisms found in the four different plants. This indicates that the chlorine contained in influents ME-B1 and ME-B2 did not cause observable effect on the microorganisms. The evolution of the microorganisms on the different plants studied was as expected. From the starting of the plants up to their stabilization the normal succession of microorganisms was found. In an initial phase there was abundance of disperse bacteria, flagellated and small ciliated swimmers as *Colpidium* and *Blepharisme*, which were indicators of a strong charge average. Ten days after the start-up of the plants the growth of flocks implied the substitution of disperse bacteria and flagellated protozous by ciliated of bigger size, as *Paramecium* and *Litonotus*, and crawlers ciliates, as *Aspidisca* and *Euplotes* that indicated a good state of depuration. Also the presence of stalked ciliates as *Opercularia* sp. and *Vorticellas* was observed as an indicator of good performance. After four weeks of study some Nematodes, Actinopodas, Rotifers and Mites appeared in the sludge.

7.3.3 Respirometric study

An electrolytic respirometric study was carried out in order to evaluate the biodegradability and the presence of toxic compounds in wastewater samples. This technique provides a direct and continuous measurement of the oxygen uptake due to the microorganisms activity. Two types of inoculum were employed to evaluate the degradation of the organic matter in the

influent: unadapted (the same as used for BOD₅ experiments) and adapted (activated sludge from plants ME-B1 and ME-B2).

For the unadapted inoculum the results of respirometric studies are shown in Figure 7.5. The study was performed with the influents and their dilution 1/2, in order to determinate a possible inhibition or toxicity effect. As can be seen, the influent ME-A2 did not exhibit any inhibitory effects and showed a high biodegradability level. This is not the case of influent ME-B2, because the adaptation of the microorganisms was not possible due to the presence of the chlorine.

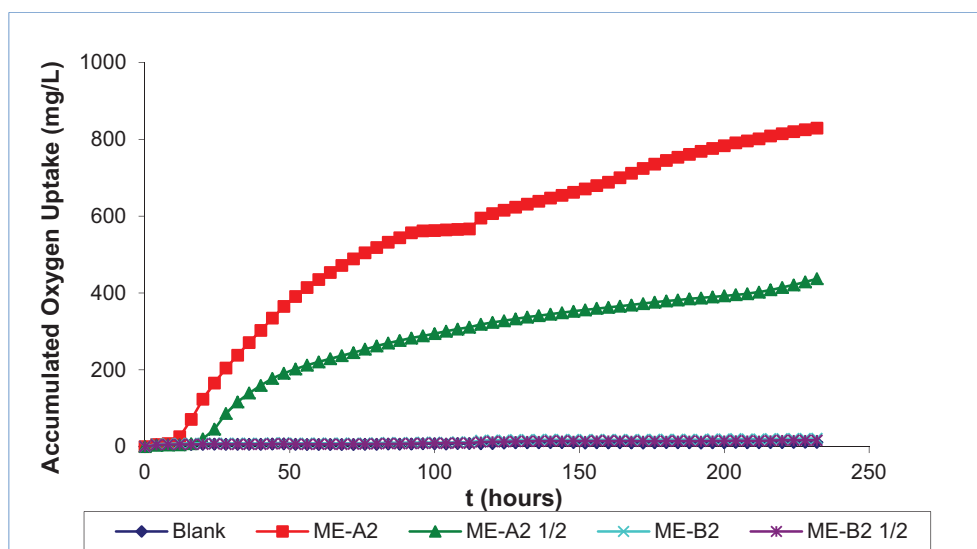


Figure 7.5. Respirometries of the influents ME-A2 and ME-B2 with unadapted inoculum.

The inhibitory effects can be evaluated more in detail in Table 7.3. The relation found between COD/BOD for the influents where the chlorine had been previously removed (ME-A2), shows values consistent with biodegradable effluent. However for the influents with chlorine (ME-B2) the high ratio was representative of non biodegradable effluents, due to the inhibitory effect of chlorine over microorganisms.

Table 7.3. Respirometric parameters for the different influents
 AOU: Accumulated Oxygen Uptake

t = 232 h					
Sample (influent)	COD (mg/L)	Dilution	Inoculum	AOU (mg/L)	COD/BOD
ME-A2	2040	-	No Adapted	818	2.5
		1/2		426	2.4
ME-B2	2488	-	No Adapted	10	249
		1/2		5	249
ME-B2	2488	-	Adapted	289	8.6

The ratio COD/BOD of ME-A2 shown in Table 7.3 was found to be very similar (2.5 and 2.4) when a dilution of the sample was performed, which indicates a high effluent biodegradability. On the other hand, for the chlorine containing influent ME-B2, a total inhibition of the microorganisms activity was seen during the 232 hours of the respirometric study (Figure 7.5). A COD/BOD ratio of 249 corresponds clearly to a non biodegradable influent.

When the respirometric tests were carried out with an adapted inoculum (sludge from plant ME-B2), the respiration rate was only inhibited at the beginning for the chlorine containing influent. After a period of 128 h, that was needed for the adaptation of the microorganisms, the rate increased respect to the blank and to sample with unadapted inoculum, as shown in Figure 7.6. This behavior indicates that a certain adaptation period was required when the effluent contained a residual amount of chlorine, but the biodegradation was also possible with this kind of inoculum. After this adaptation period, the wastewater can be submitted to a biological treatment, as the rate COD/BOD at 232 hours was 8.6 (Table 7.2).

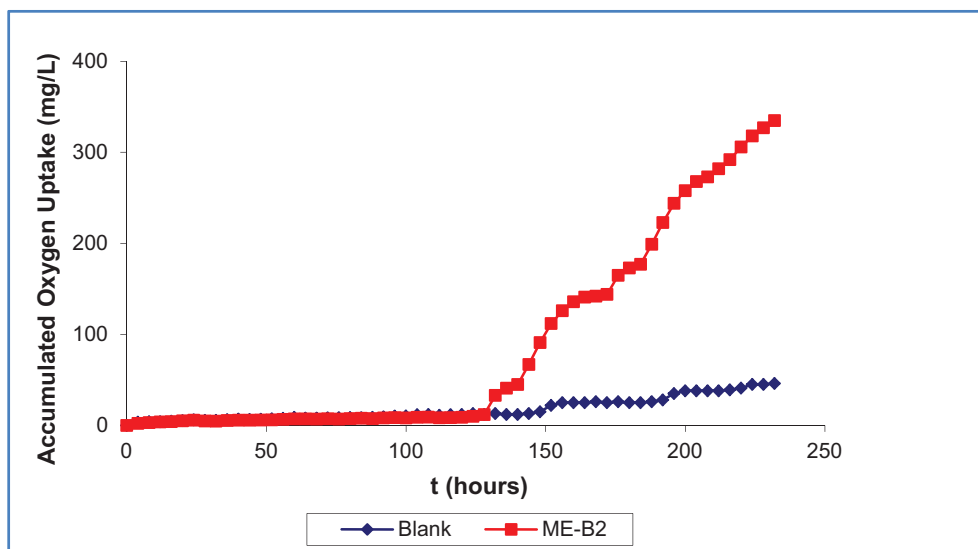


Figure 7.6. Effect of inoculum adaptation on respirometric curves for the chlorine containing influent (ME-B2).

Despite these respirometric results, the yield of the biological treatments were inside the expected range, but values exhibited are not high, what indicates that all organic matter in the wastewater can not be biologically degraded. This fact can be attributed to the presence of recalcitrant compounds in the wastewater which are introduced through the industrial scouring process effluent (effluent 3). This hypothesis was confirmed by an electrolytic respirometric test. As it is shown in Figure 7.7, the two different dilutions carried out for the effluent 3, 1/5 and 1/10, showed the toxic effect of this effluent, as no differences in the final oxygen uptake amount were found.

Consequently, to reach a higher organic matter removal ratio, this kind of textile industry wastewater would need another supporting treatment, i.e. a physico-chemical or membrane bioreactor. In this sense, respirometries of influents (IN) and effluents (OUT) of the biological plants are compared in Figure 7.8. As can be seen, after the biological treatment, the respiration ratio is similar to the blank, which indicates that the biodegradable fraction of the wastewater was already fully degraded and only the recalcitrant compounds remain as residual organic matter.

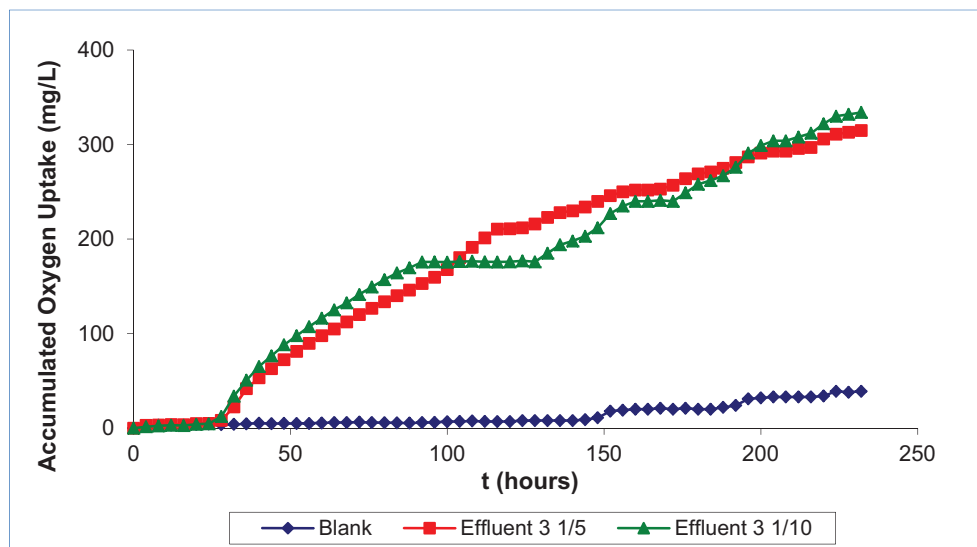


Figure 7.7. Respirometric study of the industrial scouring effluent (Effluent 3).

In summary, the reactive dye wastewater can be treated by means of an electrochemical process to remove color and the discolored effluent can be submitted directly to a biological treatment with the rest of the textile process effluents. It is not necessary to remove previously the residual chlorine as its presence in the discolored effluent did not affect the yield of the biological treatment. The only difference is that a longer adaptation of the sludge in the case of chlorine containing effluents is required at the starting of the biological treatment. In all cases, the conventional activated sludge process provided COD removal values between 65 and 72%. The electrolytic respirometry technique allowed to confirm that the removal of biodegradable organic matter with the biological treatment reached the best yield possible for these kinds of compounds since the degradable organic matter of the effluent (OUT) was totally removed as can be seen in Figure 7.8.

The organic matter remaining in the effluent corresponded to non biodegradable compounds which must be removed by using a tertiary treatment, which is consistent with results found in the literature [7.26,7.27, 7.28]. In such cases, biological processes alone are not able to reach effluent standards for the discharge into municipal sewer or into surface water; therefore, a pretreatment or post-treatment is required. We consider that an appropriate way to increase the yield of the biological plants could be to mix

the scouring recalcitrant effluent with the dyeing effluent (in this work, effluents 3 and 1 respectively) to perform an electrochemical oxidation process of the combined effluent before the biological treatment.

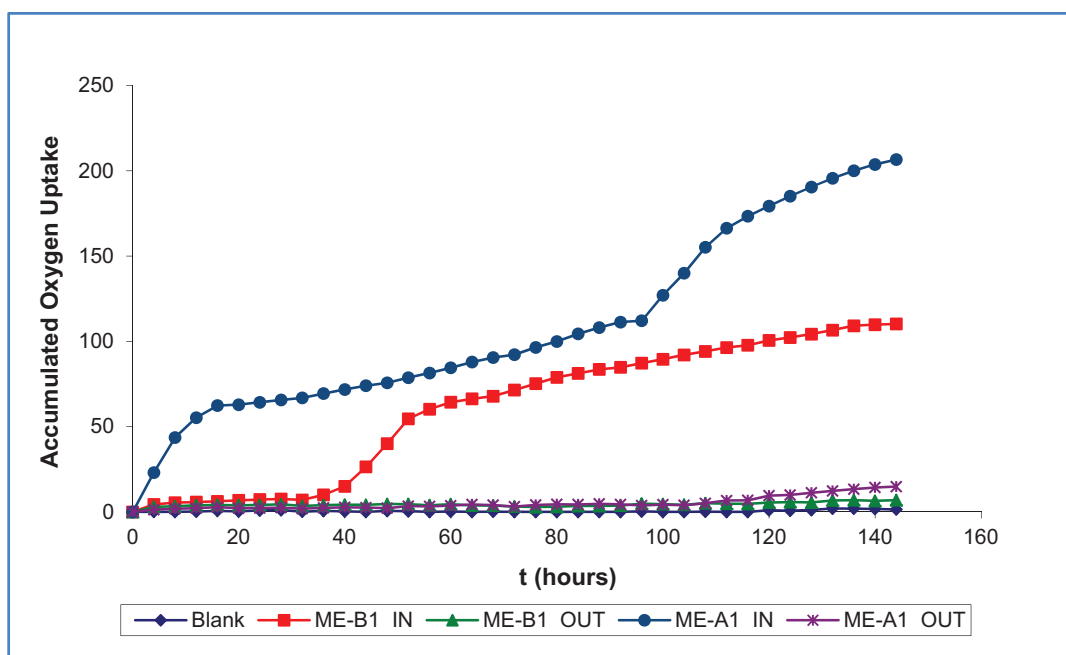


Figure 7.8. Respirometry of influent and effluent of the biological plants (exp.1).

Acknowledgements

This work was supported by the Spanish Ministry of Education (projects CTM2004-05774-C02-01/TECNO and CTM2007-66570-C02-01/TECNO).

7.4 References

- [7.1] EPA (1997) Office of Compliance Sector Notebook Project, Profile of the textile industry, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 40.
- [7.2] Mohan, N., Balasubramanian, N., Ahmed Basha, C. (2007) Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse. *J. Hazard. Mater.*, B147, 644-651.
- [7.3] Malik, P.K. (2004) Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. *J. Hazard. Mater.*, B113, 81-88.
- [7.4] Koyuncu, I. (2002) Reactive dye removal in dye/salt mixtures by nanofiltration membranes containing vinylsulphone dyes: effects of feed concentration and cross flow velocity. *Desalination*, 143, 243-253.
- [7.5] Jhawar, M., Bartels, C., Chilekar, S. (2003) UF technology contributes to the recycling of dye salt solutions. *Filtr. Separat.*, 40, 20-21.
- [7.6] Koch, M., Yediler, A., Lienert, D., Insel, G., Kettrup, A. (2002) Ozonation of hydrolyzed azo dye reactive yellow 84 (CI). *Chemosphere*, 46, 109-113.
- [7.7] Zhao, W., Shi, H., Wang, D. (2004) Ozonation of cationic Red X-GRL in aqueous solution: degradation and mechanism. *Chemosphere*, 57, 1189-1199.
- [7.8] Allegre, C., Maisseu, M., Charbit, F., Moulin, P. (2004) Coagulation-flocculation-decantation of dye house effluents: concentrated effluents. *J. Hazard. Mater.*, B116, 57-64.
- [7.9] Golob, V., Vinder, A., Simonic, M. (2005) Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents. *Dyes Pigm.*, 67 (2), 93-97.
- [7.10] Arslan-Alaton, I., Balcioglu, I.A., Bahnemann, D.W. (2002) Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. *Water Res.*, 36, 1143-1154.
- [7.11] Torrades, F., García-Montaño, J., García-Hortal, J.A., Nuñez, L., Doménech, X., Peral, J. (2004) Decolorisation and mineralisation of homo

and hetero-bireactive dyes under Fenton and Photo-Fenton conditions. *Color. Technol.*, 120, 188-194.

[7.12] Chen, X., Chen, G., Po Lock, Y. (2003) Anodic oxidation of dyes at noble Ti/B-diamond electrodes. *Chem. Eng. Sci.*, 58, 995-1001.

[7.13] Kim, S., Park, C., Kim, T.H., Lee, J.W., Kim, S.W. (2003) COD Reduction and decolorization of textile effluent using a combined process. *J. Biosci. Bioeng.*, 95(1), 102-105.

[7.14] Kim, T.H., Park, C., Lee, J., Shin, E.B., Kim, S. (2002) Pilot scale treatment of textile wastewater by combined process (fluidized biofilm process-chemical coagulation-electrochemical oxidation) *Water Res.*, 36, 3979-3988.

[7.15] Sakakibara, Y., Nakayama, T. (2001) A novel multi-electrode system for electrolytic and biological water treatments: electric charge transfer and application to denitrification. *Water Res.*, 35, 768-778.

[7.16] Gutierrez, M.C., Pepió, M., Crespi, M. (2002) Electrochemical oxidation of reactive dyes: method validation and application. *Color. Technol.*, 118 (1), 1-5.

[7.17] López-Grimau, V., Gutiérrez, M.C. (2006) Decolorisation of simulated reactive dyebath effluents by electrochemical oxidation assisted by UV light. *Chemosphere*, 62, 106-112.

[7.18] APHA-AWWA-WEF (1997) Method 2120(B): Color. Visual Comparison Method. *Standard Methods for the examination of water and wastewater*. 20th Ed, Washington, D.C.

[7.19] AENOR (2002) Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO). Método del Dicromato. UNE 77004-02, Madrid.

[7.20] APHA-AWWA-WEF (1997) Method 2510(B): Conductivity. Laboratory Method. *Standard Methods for the examination of water and wastewater*. 20th Ed, Washington, D.C.

[7.21] AENOR (2006) Determinación de los Sólidos en Suspensión. Método de filtración por filtro de fibra de vidrio. UNE –EN 872:2006, Madrid.

[7.22] Zitrides, T. G., Bleam, R., Hyde, C. (2006) Using Electrolytic Respirometry to Monitor Biotreatment. *Pollution Engineering*, 38, 8.

- [7.23] APHA-AWWA-WEF (1997) Method 5210(B): Biochemical Oxygen Demand (BOD). 5-Day BOD test. Standard Methods for the examination of water and wastewater. 20th Ed, Washington, D.C.
- [7.24] Tchabanoglous, G., Burton, F.L., Stensel, H.D. (2003) Wastewater engineering; treatment and reuse; Metcalf & Eddy. McGraw-Hill, Boston, 1819.
- [7.25] Vilaseca, M. (2001) Microscopic observation of activated sludge in biological treatment plants (in Spanish). Boletín INTEXTER (UPC), 119, 67-73.
- [7.26] Rajkumar, D., Guk-Kim. J. (2006) Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment. J. Hazard. Mater, B136, 203-212.
- [7.27] Bankian, G., Mehrvar, M. (2004) Integration of advanced oxidation technologies and biological processes: recent developments, trends and advances. J. Environ. Sci. Health. Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng., 39 (11-12), 3029-3081.
- [7.28] Vidal, G., Nieto, J., Cooman, K., Gajardo M., Bornhardt, C. (2004) Unhearing effluents treated by an activated sludge system. J. Hazard. Mater., B112, 143-149.

CAPÍTULO 8

Valorization of waste obtained from oil extraction in Moringa Oleifera seeds: coagulation of reactive dyes in textile effluents

8. VALORIZATION OF WASTE OBTAINED FROM OIL EXTRACTION IN Moringa Oleifera SEEDS: COAGULATION OF REACTIVE DYES IN TEXTILE EFFLUENTS

In this work the use of waste from Moringa oleifera oil extraction is proposed for the removal of dyes from textile wastewater in substitution of more expensive decolorization methods which require the use of chemical reagents or a higher operation and maintenance technologies.

Valorization of Moringa oleifera wastes to treat textile wastewater could be of special interest for the Asian, African and American regions where the plant is grown, as there are many countries with a strong textile sector, for example China, India, or Brazil.

- Published in Materials 2014, 7. ISSN 1996-1944.

VALORIZATION OF WASTE OBTAINED FROM OIL EXTRACTION
IN MORINGA OLEIFERA SEEDS: COPAGULATION OF REACTIVE
DYES IN TEXTILE EFFLUENTS.

Mercè Vilaseca ,Víctor López-Grimau and Carmen Gutiérrez-Bouzán

Abstract

Moringa oleifera seeds contain about 40% of highly valued oil due to its wide range of applications, from nutritional issues to cosmetics or biodiesel production. The extraction of Moringa oil generates a waste (65-75% of seeds weight) which contains a water soluble protein able to be used either in drinking water clarification or wastewater treatment. In this paper, the waste of Moringa oleifera extraction was used as coagulant to remove five reactive dyes from synthetic textile effluents. This waste constitutes a natural coagulant which demonstrated to be effective for the treatment of industrial reactive dyestuff effluents, characterized by alkaline pH, high NaCl content and hydrolyzed dyes. The coagulation yield increased at high NaCl concentration, whereas the pH did not show any significant effect on dyes removal. Moringa oleifera showed better results of dye removal than the conventional treatment of coagulation-flocculation with FeCl_3 and

polyelectrolyte. Treated water can be reused in new dyeing processes of cotton fabrics with good quality results.

Keywords: *Moringa oleifera*; natural coagulant; reactive dyes; color removal; textile wastewater; water reuse; cotton dyeing

8.1 Introduction

Moringa oleifera Lam. (synonym *Moringa pterygosperma* Gaertn.) is a tropical multipurpose tree originally growing in India, Pakistan, Asia Minor, Africa and Arabia [8.1] and that has been later distributed to Central America, North and South America, and the Caribbean Islands [8.2]. Almost every part of the plant (leaves, flowers, seeds, roots and bark) can be used as food or with medicinal and therapeutic purposes [8.3].

Interest in the oil extracted from *Moringa oleifera* seeds has grown significantly over the years. This vegetable oil, known commercially as “Ben” or “Behen” oil, is suitable for edible purposes as it contains high levels of oleic acid (closer to 80%) [8.4]. Apart from nutritional purposes, other applications of Ben Oil have been reported as cosmetics, lubricants for fine machinery and lately for biodiesel production [8.5].

The powder of *Moringa oleifera* seeds is also reported as coagulant/flocculant agent for drinking water clarification due to its high content of a water soluble cationic protein able to reduce turbidity [8.6, 8.7]. The defatted residues generated from *Moringa oleifera* oil extraction can be valorized as water treatment agent, not only for drinking water clarification, but also for municipal wastewater treatment [8.8, 8.9]. The use of natural coagulant/flocculant agents is especially indicated in developing countries, in substitution of external chemical coagulants (aluminum sulfate, ferric chloride) [8.10, 8.11]. These natural coagulant/flocculants can also be applied for industrial wastewater treatment, as is in the case of wastewater generated in textile dyeing and finishing processes [8.12]. In recent years, the valorization of natural waste as low-cost materials for the treatment of textile effluents has grown interest [8.13-8.15].

In this work the use of waste from *Moringa oleifera* oil extraction is proposed for the removal of dyes from textile wastewater in substitution of more expensive decolorization methods which require the use of chemical

reagents or a higher operation and maintenance technologies, namely: coagulation/flocculation with Fe or Al salts [8.16, 8.17], adsorption with active carbon [8.18, 8.19], membrane technology [8.20-8.23], and advanced oxidation methods (ozonation [8.24, 8.25], Fenton and Photo-Fenton reactions [8.26, 8.27], heterogeneous photocatalysis [8.28, 8.29] or electrochemical techniques [8.30, 8.31]). In some cases hybrid systems are applied to treat highly concentrated dyebaths, as is the case of combined process of coagulation/flocculation and nanofiltration [8.32].

Valorization of *Moringa oleifera* wastes to treat textile wastewater could be of special interest for the Asian, African and American regions where the plant is grown, as there are many countries with a strong textile sector, for example China, India, or Brazil [8.33].

The textile industry is characterized by the large volume and variability of wastewater produced in their dyeing and finishing processes. Worldwide, 280,000 tons of textile dyes are discharged in industrial effluents every year, being azo dyes the most widely used with more than 60% of the total dye production [8.34]. Azo dyes can be fragmented by reduction reactions of the azo group, generating aromatic amines. The aromatic amines can be harmful and some of them have been classified as carcinogenic and genotoxic by the International Agency for Research on Cancer [8.35]. The presence of toxic and carcinogenic products in textile dyeing effluents is a problem added to the high coloration inherent to this type of effluents [8.36].

Among the different kind of textile dyes, reactive ones are widely used in the dyeing of cotton and other cellulosic fibers since they offer high washing fastness and brilliant colors. Reactive dyes represent the 25% of the total world market [8.37]. In opposite, these dyes have a relatively low degree of exhaustion and fixation, from 70% to 90% [8.38]. The unfixed dyes are hydrolyzed and cannot be reused because they are unable to be covalently fixed to the cellulosic fibers. Consequently substantial amounts of unfixed dyes are released in the wastewater.

Another environmental concern associated to the dyeing with reactive dyes is the generation of highly saline effluents due to the amount of electrolyte, generally NaCl, required to increase the dye exhaustion and fixation. About 50-80 g L⁻¹ of salt is added during the reactive dyeing [8.38] which is almost completely discharged into the wastewater after the dyeing process. The

presence of high concentration of salts is very harmful for the aquatic ecosystems. Moreover, its elimination is only possible through applying costly treatments as reverse osmosis [8.39] or electro dialysis [8.40]. These environmental problems make especially interesting the residual reactive dyebaths discoloration. In addition, the reuse of discolored salt-containing effluents in new dyeing processes can also be considered. This approach entails a significant saving of water and electrolyte.

This work is focused on the use of the waste of oil extraction from *Moringa oleifera* seeds to eliminate five azo reactive dyes from synthetic effluents. In recent years, some studies have been published about the treatment of acid dyes (anionic dyes) with *Moringa oleifera* seeds [8.41, 8.42] but to our knowledge there is no previous literature centered on the use of *Moringa oleifera* to remove reactive dyes, nor on the use of waste from seeds extraction. The effect of pH, dye hydrolysis and salt content in simulated dye baths are studied with the aim to evaluate the viability of *Moringa oleifera* waste to treat industrial reactive dyeing effluents. The efficiency of dye removal with *Moringa oleifera* waste is compared with the use of the chemical coagulation-flocculation. Finally, the feasibility of reusing the treated water to carry out new dyeing of cotton fabrics was verified.

8.2. Experimental section

8.2.1. Moringa oleifera oil extraction

Dry *Moringa oleifera* seeds were supplied by the Centre National de Semences Forestières of Burkina Faso. Shells were removed manually and kernels were reduced to powder using a domestic grinder (Moulinex).

1g of *M. oleifera* crushed seeds fed to a Soxhlet extractor fitted with a 250 mL round-bottom flask and a condenser. The extraction was run for 2 hours in triplicate (n=3) with 100 mL of two different solvents: hexane and ethanol (Sharlab). After the extraction, the solvent was distilled off under vacuum in a rotary evaporator. The extracted oil yield was expressed as percentage in weight (mean \pm standard deviation). Oil yield extraction was higher for ethanol (36.1% \pm 1.83%) than for hexane (24.6% \pm 2.19%). The ethanol extraction yield is in accordance with results of other authors [8.43] whereas

hexane only achieves a partial oil extraction. For this reason, in this work, ethanol was selected as solvent for oil extraction.

Protein content of the *Moringa oleifera* seeds before and after oil extraction was determined by analysis of Nitrogen Kjeldahl (protein= N(%) x 6.25). The protein content of seeds before extraction was 25.0% ± 1.45% (mean ± standard deviation, n=3). The protein content of the defatted residues after extraction with ethanol was 34.38% ± 2.03%. This increase in the protein content should favor the coagulant effect of *Moringa oleifera* solutions.

8.2.2. Preparation of coagulant from Moringa oleifera

Residues obtained after the extraction of oil from the seeds, also called *Moringa oleifera* meal, were dried at 60 °C for 24 hours and latter were kept at room temperature. In order to evaluate the influence of salt on the extraction of the coagulant protein, two different suspensions at 5% (w/v) were prepared by stirring at room temperature (for 2 hours) a portion of the oilseed residue: one with distilled water (referred as Mw) and another one with NaCl 1M (referred as Ms). In order to evaluate the influence of coagulant filtration on dye removal efficiency, each coagulant solution (Mw and Ms) was divided again in two fractions: the first one was kept to be used directly (Mwd and Msd, respectively) and the second one was filtered (Mwf and Msf) with 0.45 µm glass filter (Millipore).

8.2.3. Preparation of reactive dye solutions

Five azo reactive dyes widely used on cotton dyeing industries were selected in this study. They were supplied by DyStar. Their chemical structures are shown in Figure 8.1. In the literature these five dyes have been the target of several studies of elimination by different technologies [8.29-8.30, 8.44].

Table 8.1. Characteristics of the five reactive dyes studied.

Commercial name	C.I. name	Chromophore/ Reactive group	Number of sulfonic groups	λ max (nm)	Chemical structure (Figure 1)
Remazol Black B-133	Reactive Black 5	Bis-azo/ bis-vinyl sulfone	4	599	a
Procion Blue H-EXL	Reactive Blue 198	Bis-oxazine/ bis- monochlorotriazine	4	625	b
Procion Crimson H-EXL	Reactive Red 231	Bis-azo/ bis- monochlorotriazine	8	546	c
Procion Navy H-EXL	Not available	Bis-azo/ bis- monochlorotriazine	8 or 6	606	c and d (mixture)
Procion Orange MX-2R	Reactive Orange 4	Azo/ dichlorotriazine	3	490	e

The Orange Procion MX-2R has the smallest structure with only one azo group as chromophore and one reactive group (dichlorotriazine). All the other dyes have two azo groups and are bi-functional. Procion H-EXL dyes have two monochlorotriazine reactive groups whereas Remazol Black dye has two vinyl sulfone groups. All dyes have several sulfonic groups in their chemical structure to increase their solubility in water. The negative charge of sulfonic groups will probably favor the coagulation of dyes with the positive charged proteins of *Moringa oleifera*.

Simulated dye baths were prepared at a dye concentration of 0.1 g/L in decalcified water. In the textile industry the dyeing process with reactive dyes is carried out with the addition of salt as electrolyte and at alkaline pH. This procedure generates alkaline and saline residual dye baths which contain the reactive dye in its hydrolyzed form.

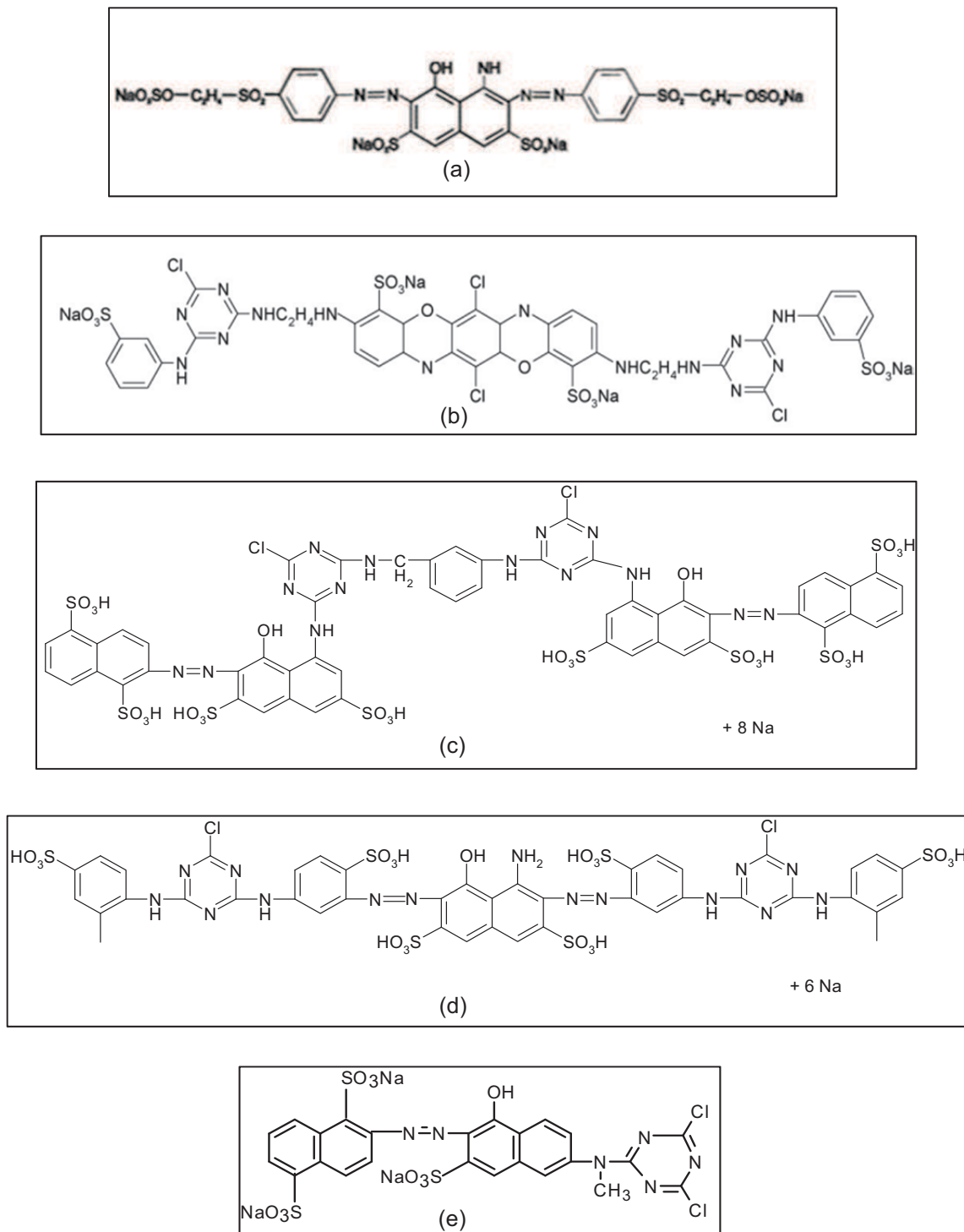


Figure 8.1. Chemical structures of the selected reactive dyes: (a) Remazol Black B-133 (b) Procion Blue H-EXL (c) Procion Crimson H-EXL (c) and (d) mixture: Procion Navy H-EXL (e) Procion Orange MX-2R.

The range of pH was selected from 5 to 11 (5-7-9 and 11) and it was adjusted with HCl 1M or NaOH 1M. The lower pH was established in previous published studies [8.41, 8.42] and the more alkaline corresponds to the usual value in industrial effluents. The NaCl concentration in dye solutions was fixed at 60 g/L (1M), as it is usual in dyeing process with reactive dyes [8.45].

To ensure the dye hydrolysis, all solutions were initially prepared at pH 12, boiled for 2h and settled for 24h. After this process, the solution was adjusted to the corresponding experimental conditions (pH and NaCl concentration).

8.2.4. Dye removal tests

Tests of dye removal were carried out with 50 mL dye solution samples by adding different concentrations of *Moringa oleifera* seed extract at ranging from 1,250 to 250 mg/L of *Moringa oleifera*, in order to optimize this parameter.

Samples were first submitted to a fast stirring at 150 rpm for 10 minutes and subsequently they were stirred slowly at 20 rpm for 30 minutes. Finally the treated samples were allowed to stand 24 hours to promote natural decantation.

Dye removal values were calculated by UV-visible spectrophotometric measurements (Shimadzu UV-2401 PC), from the absorbance values at the maximum dye absorption wavelength (indicated in Table 8.1). For each dye, the interval of linear relationship absorbance vs dye concentration was previously established. All dye removal tests were carried out in quintuplicate.

Once selected the optimal conditions (type of extraction, concentration of *Moringa Oleifera* and pH), trials with 1 liter of dye solution samples were performed in a Jar Test which is designed for the small scale reproduction of industrial coagulation-flocculation treatments.

Conventional coagulation/flocculation tests were also carried out in Jar Test with 750 mg/L Iron (III) chloride solution (10%) and 1mg/L polyelectrolyte TS140 (Deripol) solution (1g/L) as coagulant and flocculant respectively, which are the common values for this type of water.

For Jar test trials, dye removal measurements were performed after 30 minutes (V30 min) and 24 hours (V24h) decantation times in Imhoff cones.

8.2.5. Cotton dyeing with decolorized water

Samples of treated water were used for the dyeing of cotton fabrics (referred hereafter as reused dyeings) with the five selected dyes. Reference dyeings with decalcified tap water were also carried out. Dyeing tests were carried out at a liquor ratio (LR) 1/10 (fibre weight/ water volume) [8.46] in a laboratory batch dyeing machine (Ti-Color OTX 200) equipped with twelve stainless steel drums of 100 mL. Decolorated water was mixed and filtered with glass fiber to eliminate suspended solids. Cotton knitted fabric (Pique), scoured and prepared for dyeing, was selected.

Individual dyeings of 10 g of cotton samples were performed at standard depth with each dye at 3% o.w.f. (over weight fabric), which corresponds to 3 g/L at a LR of 1/10. A dyeing with a mixture of dyes (thricromie: Blue, Crimson and Orange) was also carried out, being the concentration of each dye 1% o.w.f. (1 g/L at LR 1/10). In the case of reference dyeings, 60 g/L NaCl was added as dyeing electrolyte. With the reused water, the addition of NaCl was not necessary. In both cases, 16 g/L Na₂CO₃ was added as dyeing alkali.

According to the information supplied by dye supplier [8.47], a dyeing method “all in” was selected. The dye and the entire electrolyte were included in the initial dyeing bath and the alkali was added when the dyeing process was already started (see Figure 8.2). All the dyeing experiments were run in triplicate.

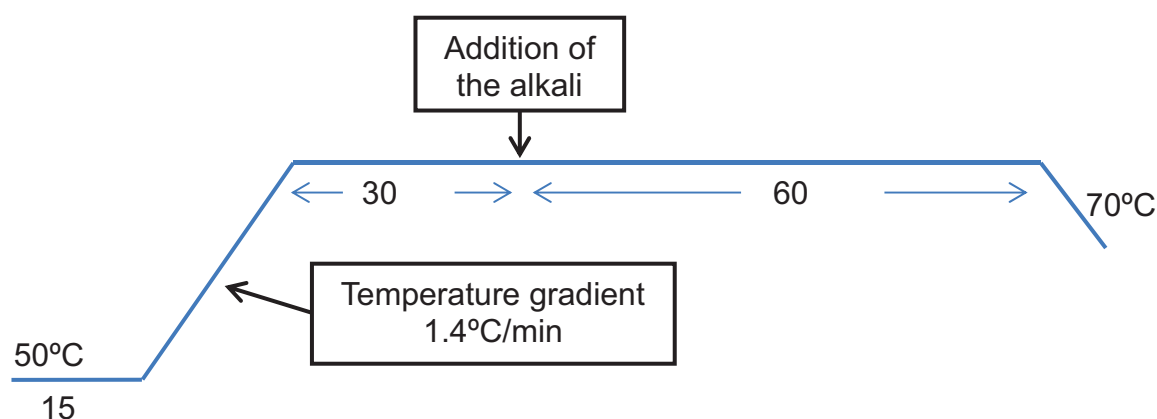


Figure 8.2. Dyeing method.

After the dyeing process, a washing process was applied to eliminate the unfixed dye. This process consists on nine successive washing steps. The first ones (1st-3rd washes) were at 50°C with tap water during 10min, then a soaping step (4th wash) took place with 2g/L of COTEMOLL TLTR at 95°C during 15min. After a tap water step (5th wash) and other soap step (6th wash) were carried out with the same conditions described above. Finally other three washes at 50°C were carried out during 10min (7th-9th washes). All steps were performed at liquor ratio 1:10.

Color differences between reused and reference dyeings were measured to evaluate the viability of reusing the treated effluent. With this purpose, the final dyed fabric colour was measured by a spectrophotometer Macbeth Color Eye 7000, with illuminant D65 and 10° of standard observer. The instrument evaluates the chromatic coordinates of each dyed fabric. These coordinates are defined by three parameters (Lightness L_{cmc} ; Chroma C_{cmc} , and Hue H_{cmc}). According to the standard UNE-EN ISO 105-J03: 1997 [48], the color difference between two samples is calculated with the formula DE CMC(2:1), represented in the equation 1:

$$DE_{CMC(2:1)} = [(\Delta L^*/2S_L)^2 + (\Delta C^*_{ab}/S_C)^2 + (\Delta H^*_{ab}/S_H)^2]^{1/2} \quad (1)$$

Where S_L , S_C and S_H are calculated from the chromatic coordinates of the standard dyeings (L_R , C_R and h_R) as follows:

$$S_L = 0.040975L_R / (1 + 0.01765L_R)$$

$$\text{If } L_R < 16 \quad S_L = 0.511$$

$$S_C = [0.0638C_R / (1 + 0.0131C_R)] + 0.638$$

$$S_H = S_C(Tf + 1 - f)$$

$$f = \{(C_R)^4 / [(C_R)^4 + 1900]\}^{1/2}$$

$$T = 0.36 + |0.4 \cdot \cos(35 + h_R)| \quad \text{if } h_R \geq 345^\circ \text{ or } h_R \leq 164^\circ$$

$$T = 0.56 + |0.2 \cdot \cos(168 + h_R)| \quad \text{if } 164^\circ < h_R < 345^\circ$$

In general, the acceptance limit for colour differences in the textile industry is one unit ($DE_{CMC(2:1)} \leq 1$). This criterion, which is widely used in dyeing quality control to compare the colour differences between two fabric samples, is also applied in this work.

TOC measurements of decolorized water ready to reuse were carried out with a TOC analyzer (Shimadzu TOC-5050A) in order to evaluate the effect of organic matter content on quality dyeing.

8.3. Results and Discussion

8.3.1. Influence of the coagulant solution preparation

Different ways to prepare the coagulant solution from *Moringa oleifera* suspensions were studied and their influence on dye removal efficiency was evaluated (Figure 8.3). These different conditions of preparation were referred as Mwd, Mwf, Msd and Msf, which correspond to the *Moringa* seeds waste (M) stirred in water (w) or in salt solution (s) used either directly (d) or filtered (f), as it is indicated in section 10.2.2 of Experimental.

Figure 8.3 evidences that suspensions with salt (Msd and Msf) provided higher dye removal yields than without salt (Mwd and Mwf). Thus, Msd solutions reached more than 94% of dye removal for all dye solutions, except for Orange dye, whereas Mwd solutions reached 80% of dye removal in the best of cases. The presence of salt promotes the extraction of positive charged proteins, which cause the coagulant effect of *Moringa oleifera*.

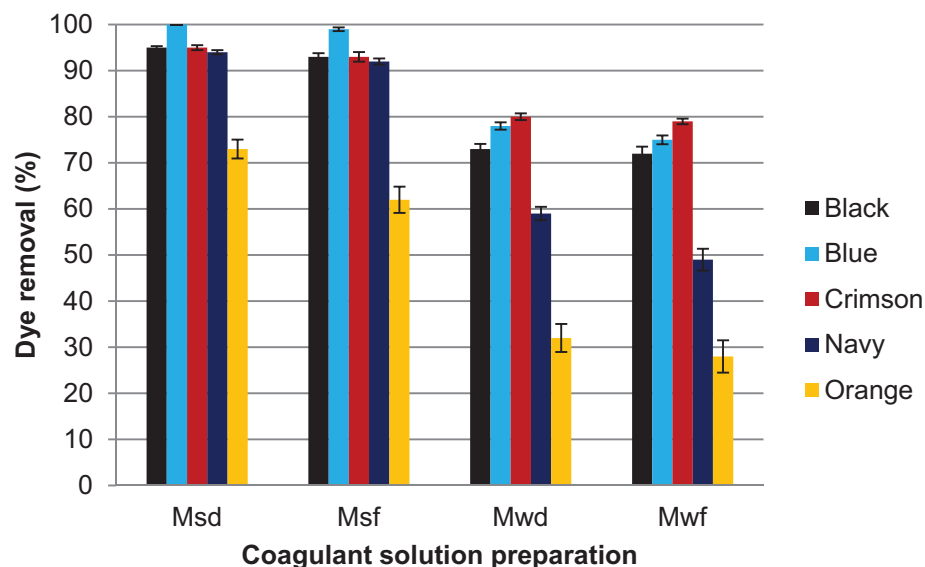


Figure 8.3. Influence of the preparation conditions of coagulant solution on dye removal efficiency (Dye 0.1 g/L; *Moringa oleifera* 1000 mg/L and pH 5).

Also, when comparing the not filtered suspensions and the filtered solutions, it can be seen that the efficiency of the dye removal process is quite similar, although only a slightly increase is appreciated with the not filtered suspensions.

The lower efficiency of *Moringa* to eliminate Orange dye with respect to the other dyes can be attributed to the smaller size of the dye molecule which only contains one reactive group. Also the Orange MX-2R dye has three sulfonic groups whereas the new Procion H-EXL dyes have two reactive groups and 4, 6 or 8 sulfonic solubilizing groups (Table 8.1).

8.3.2. Influence of dyeing electrolyte

According to results of previous section, Msf and Msd were selected to treat dye solutions prepared with distilled water (referred as Dye-w). However, the industrial reactive dyeing effluents are characterized by their high salt content. For this reason, in these cases the addition of salt may be unnecessary. To verify this, simulated industrial effluents were prepared with dye and 60 g/L NaCl (referred as Dye-s). Then, Dye-w solutions were treated

with Moringa extracted with salt (Msf and Msd) whereas Dye-s solutions were treated with Moringa extracted in water (Mwf and Mwd). Results are displayed in Table 8.2.

Table 8.2. Influence of dyeing electrolyte on dye removal efficiency (Dye 0.1 g/L, Moringa oleifera 1000 mg/L, pH 5). Dye-s contains also 60 g/L NaCl.

		Black	Blue	Crimson	Navy	Orange
		Dye removal (%)				
Dye-w	Msf	93	98	93	92	62
	Msd	95	100	95	94	73
Dye-s	Mwf	93	94	91	90	63
	Mwd	95	97	93	95	68

Dye removal results for salt containing simulated industrial effluents were similar to the ones of dye solutions treated with Moringa extracted with salt. This fact implies that in dye solutions which already contain salt (Dye-s), the extraction of Moringa oleifera waste can be performed only with water.

Dye removal yields higher than 90% were achieved for all dyes, except for Orange Procion dye, as expected. By another hand, not filtered suspensions of Moringa oleifera (Msd and Mwd) provided again slightly better results than filtered solutions (Msf and Mwf).

For this reason in the subsequent sections, Moringa oleifera suspensions were prepared only with water and were used directly without filtration (Mwd). Salt was added to the synthetic dye effluent to simulate industrial reactive dyebaths.

8.3.3. Influence of the pH

Different pH values ranging from pH 5 to pH 11 were tested in order to evaluate its influence on the dye removal efficiency (Figure 8.4).

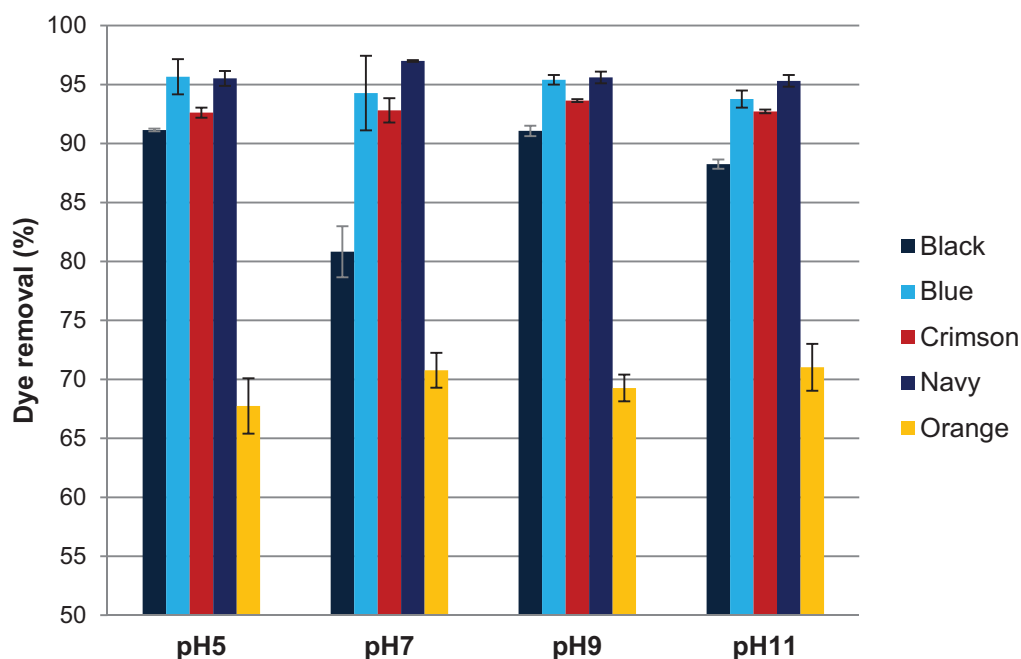


Figure 8.4. Influence of pH on dye removal efficiency (0.1 g/L dye, 60 g/L NaCl, *Moringa oleifera* 1000 mg/L).

As is shown in Figure 8.4, dye removal results were almost independent on pH, being slightly better at pH 9 for Black, Blue and Crimson. At this pH, dye removal values were higher than 90% for all dyes except for the Orange, which in all cases reached lower results (closer to 70% of dye removal).

As reactive dyeing effluents and the subsequent washing baths are alkaline, this fact facilitates the industrial application because pH adjustment is not required.

8.3.4. Influence of coagulant concentration

In order to optimize the addition of coagulant to the dye solutions, several *Moringa oleifera* suspensions were prepared in a range 250 mg/L - 1250 mg/L. Dye removal results obtained are shown in Figure 8.5.

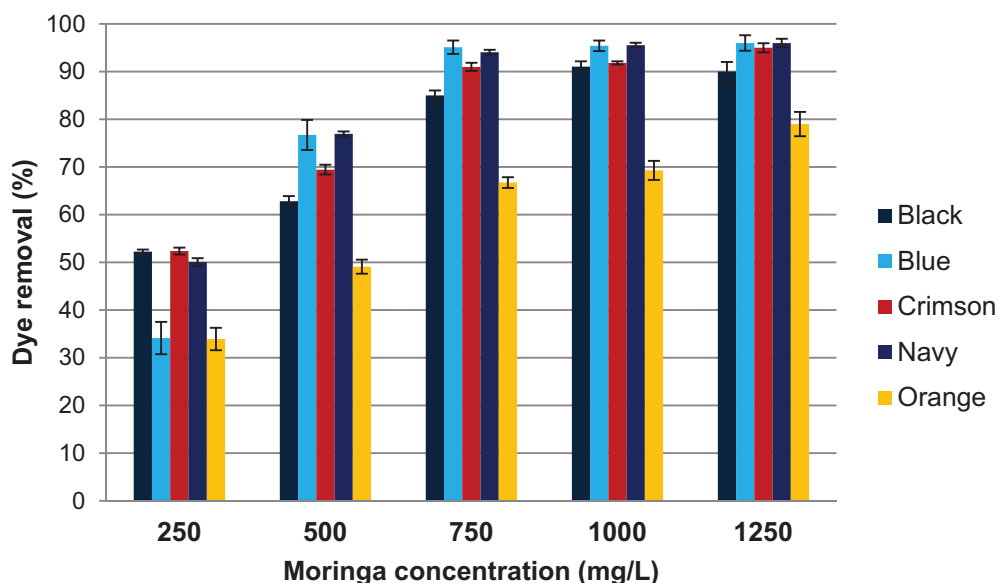


Figure 8.5. Influence of *Moringa oleifera* concentration on dye removal (0.1 g/L dye, 60 g/L NaCl and pH9).

Figure 8.5 evidences the increase of dye removal when *Moringa oleifera* concentration was also increased up to a 750 mg/L. More than 90% of dye removal was achieved with the 750 mg/L solutions for Blue, Crimson and Navy dye solutions and more than 85% for Black dye solution. The Black dye solution reached 90% of dye removal with the addition of 1000 mg/L *Moringa* solutions. Orange dye is the most difficult to be coagulated with *Moringa oleifera*. Nevertheless, the addition of 1250 mg/L *Moringa* solution enabled to obtain Orange dye removal close to 80%.

8.3.5. Efficiency of *Moringa oleifera* waste versus Ferrous (III) Chloride

The dye removal efficiency of *Moringa oleifera* waste was compared respect to the conventional wastewater coagulation-flocculation method with Ferrous (III) Chloride and a polyelectrolyte. In both cases, coagulant concentration was fixed at 750 mg/L. Jar Tests trials were carried out with 1 L samples which were subsequently allowed to settle in Imhoff cones. Dye removal and settled sludge volumes were determined after 30 minutes (V30 min) and 24 hours (V24h) decantation time.

Table 8.3. Jar Tests trials with *Moringa oleifera* waste (750 mg/L) and with FeCl_3 (750 mg/L) + polyelectrolyte (1 mg/L). Dye 0,1 g/L, NaCl 60 g/L and pH 9. Decantation time: 30 minutes (V30 min) and 24 hours (V24h).

		Black	Blue	Crimson	Navy	Orange
		Dye Removal (%)				
Moringa	V30min	83	90	89	96	54
	V24h	85	96	96	97	53
FeCl_3 +poly	V30min	9	56	24	30	3
	V24h	4	53	20	25	0
		Settled sludge volume (mL/L)				
Moringa	V30mn	38	150	100	130	33
	V24h	27	60	40	59	29

As can be seen in Table 8.3, *Moringa oleifera* waste is much more efficient on dye removal than the conventional coagulation/ flocculation treatment with FeCl_3 and polyelectrolyte. *Moringa oleifera* reached 89%-96% removal yield for Blue, Crimson and Navy dyes after 30 minutes decantation and 96-97% after 24h. For the Black dye, the removal yield was 85% and for the Orange it decreased to 53%. In opposite, the dye removal obtained with 750 mg/L FeCl_3 and 1 mg/L polyelectrolyte was very low, ranging from 0 to 56 %. Only the Blue dye surpassed 50% removal yield.

In this way, the promising results obtained with *Moringa oleifera* in the previous sections were corroborated by Jar Tests. Thus, whereas dye removal results with FeCl_3 and polyelectrolyte were very poor, high dye removal rates were obtained with *Moringa oleifera* after 30 minutes decantation, which were even increased after 24 hours decantation.

In addition, it should be highlighted that sludge generated by *Moringa oleifera* waste was easy to be decanted and settled. In fact, high settled sludge volumes (100-150 mL/L) were generated after 30 minutes of decantation in the three dye solutions with almost full dye removal (Blue, Crimson and Navy). These values were significantly decreased to 40-60 ml/L when decantation was extended to 24 hours.

8.3.6. Reuse of the decolorized effluent for new dyeing process

Cotton fabrics were dyed with the five selected dyes with the decolorized water in order to evaluate the feasibility to reuse this high salt containing

effluents. Dyeings were performed with a single dye and also with a trichromie of dyes (mixture of Blue, Crimson and Orange), as trichromies are very common in the textile dyeing process [8.49]. Color differences of each sample were evaluated with respect the corresponding reference dyeing made with clean water (Table 8.4).

Table 8.4. Color differences of dyeings performed with decolorized water with respect to the corresponding reference dyeing.

Dyeing	DL	DC	DH	SL	SC	SH	DE _{CMC(2:1)}
Black	-1.35	-0.59	0.27	0.67	1.79	1.18	1.09
Blue	0.22	0.13	-0.34	0.96	4.04	2.45	0.18
Crimson	0.54	-0.11	-0.66	0.89	6.65	4.52	0.33
Navy	-0.72	0.10	-0.01	0.73	2.02	1.30	0.49
Orange	2.28	-5.40	-1.49	1.15	9.04	3.90	1.22
Trichromie	0.37	-0.15	0.06	0.71	1.79	1.18	0.27

As can be seen in Table 8.4 color differences (DECMC(2:1)) below 0.5 were obtained in dyeings with Blue, Crimson and Navy dyes, as well as for the trichromie, which is an excellent result. In opposite, for Black and Orange dyes color differences were slightly above the limit established in quality dyeing control (DECMC(2:1) ≤ 1).

The dyeing color differences, the dye removal rate and TOC content of the decolorized water reclaimed in the dyeings can be compared in Table 8.5. High quality dyeings with very low color differences were obtained when the residual dye was almost removed. In opposite, color differences were higher if the residual hydrolyzed dye was not properly removed. The residual hydrolyzed dye decreases the fixation of the new dye. Although the former cannot react with the cotton fiber, it can occupy the sites for the fixation of the new dye and in this way, the dye fixation rate is slowed down which implies an increase of new dye hydrolysis.

An important fact to be spotlighted is that the presence of organic matter in the reused water due to *Moringa oleifera* treatment did not cause any effect

on the quality of dyeings. Very small color differences were obtained with reused water which contained 91-97 mg/L of TOC.

Table 8.5. Dyeing color differences and characteristics of the reused water (dye removal rate and TOC content).

	Black	Blue	Crimson	Navy	Orange
Dye Removal (%)	85	96	96	97	53
TOC (mg/L)	101.1	95.9	91.4	97.4	108.0
DE _{CMC(2:1)}	1.09	0.18	0.33	0.49	1.22

8.4. Conclusions

The defatted *Moringa oleifera* wastes can be valorized as coagulant solutions for the removal of dyes from textile wastewater.

The optimal *Moringa oleifera* waste concentration was 750 mg/L. The coagulant effect of *Moringa* solutions/suspensions is enhanced in the presence of NaCl, which is used as dyeing electrolyte. Dye removal results were almost independent on pH, although they were slightly better at pH 9 (the usual pH of reactive dyeing and washing effluents). These conditions provided higher dye removal yield than the use of the conventional coagulation-flocculation with FeCl₃ and polyelectrolyte.

For a typical residual reactive dyebath, more than 95% Blue, Crimson and Navy dyes are removed with *Moringa oleifera* waste, 85% Black dye and almost 80% of Orange dye.

The different behavior of dyes with respect to the *Moringa oleifera* coagulant action can be attributed to their chemical structure, and specifically to the number of sulfonic groups. The Orange dye is the smallest one with only 3 sulfonic groups whereas the rest of dyes have 4, 6 or 8 sulfonic groups in their molecular structure.

Finally, the feasibility of reusing decolorized water in new dyeing processes with reactive dyes was demonstrated. The reuse of decolorized dye baths not only entails water saving but also NaCl saving and the reduction of salinity in the discharged wastewater. Very good quality dyeings with DE_{CMC(2:1)} below 0.5 were obtained for Blue, Crimson and Navy dyes as well as for the

trichromie. For Black and Orange dyes, color differences were slightly above the limit established in quality dyeing control ($\text{DECMC}(2:1) \leq 1$).

Acknowledgments

The authors thank the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) for its financial support (Project CTM 2012-31461).

8.5 References and notes

- [8.1] Mughal, M.H., Ali, G.; Srivastava, P.S., Iqbal, M. (1999) Improvement of drumstick (*Moringa pterygosperma* Gaertn.) a unique source of food and medicine through tissue culture. *Hamdard Med.*, 42 (1), 37-42.
- [8.2] Oliveira, J.T.A., Silveira, S.B., Vasconcelos K.M., Cavada B.S., Moreira, R.A. (1999) Compositional and nutritional attributes of seeds from the multiple purpose tree *Moringa oleifera* Lamarck. *J. Sci. Food Agric.*, 79, 815-820.
- [8.3] Anwar, F., Latif, S., Ashraf, M., Gilani A.H. (2007) *Moringa oleifera*: A food plant with multiple medicinal uses. *Phytother. Res.*, 21, 17-25.
- [8.4] Anwar, F., Bhangar, M.I. (2003) Analytical characterization of *Moringa oleifera* seed oil grown in temperate regions of Pakistan. *J. Agric. Food Chem.*, 51, 6558-6563.
- [8.5] Rashid, U., Anwar, F., Moser, B.R., Knothe, G. (2008) *Moringa Oleifera* oil: A possible source of biodiesel. *Biores. Technol.*, 99, 8175-8179.
- [8.6] Ndabigengesere, A., Narasiah, K.S. (1998) Quality of water treated by coagulation using *Moringa oleifera* seeds. *Water. Res.*, 32, 781-791.
- [8.7] Pritchard, M., Craven, T., Mkandawire, T., Edmondson, A.S., O'Neill, J.G. (2010) A study of the parameters affecting the effectiveness of *Moringa oleifera* in drinking water purification. *Phys. Chem. Earth.*, 35, 791-797.
- [8.8] Yin, C.Y. (2010) Emerging usage of plant-based coagulants for water and wastewater treatment. *Process Biochem.*, 45, 1437-1449.
- [8.9] Bhuptawat, H., Folkard, G.K., Chaudhari, S. (2007) Innovative physico-chemical treatment of wastewater incorporating *Moringa Oleifera* seed coagulant. *J.Hazard. Mat.*, 142, 477-482.
- [8.10] McConnachie, G.L., Folkard, G.K., Mtawali, M.A.; Sutherland, J.P. (1999) Field trials of appropriate hydraulic flocculation processes. *Water Res.*, 33, 1425-1434.
- [8.11] Pritchard, M., Craven, T., Mkandawire, T., Edmondson, A.S., O'Neill, J.G. A. (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, 798-805.

- [8.12] Verma, A.K., Dash, R.D., Bhunia, P. (2012) A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *J. Environ. Manage.*, 93, 154-168.
- [8.13] Kyzas, G.Z. (2012) A decolorization technique with spent "Greek Coffee" grounds as zero-cost adsorbents for industrial textile wastewaters. *Materials*, 5, 2069-2087.
- [8.14] Kyzas, G.Z., Fu, J., Matis, K.A. (2013) The change from past to future for adsorbent materials in treatment of dyeing wastewaters. *Materials*, 6, 5131-5158.
- [8.15] Kyzas, G.Z.; Kostoglou, M. (2014) Green adsorbents for wastewaters: A critical review. *Materials*, 7, 333-364.
- [8.16] 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. *Color. technol.*, 118, 215-219.
- [8.17] Golob, V., Vinder, A., Simoncic, M. (2005) Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents. *Dyes Pigm.*, 67 (2), 93-97.
- [8.18] Shende, R.V., Mahajani, V.V. (2002) Wet oxidative regeneration of activated carbon loaded with reactive dye. *Waste Manage.*, 22 (1), 73-83.
- [8.19] 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 Res.*, 38, 4484-4490.
- [8.20] Qin, J.J., Oo, M.H., Kekre, K.A. (2007) Nanofiltration for recovering wastewater from a specific dyeing facility. *Sep. Purif. Technol.*, 56, 199-203.
- [8.21] Petrinic, I.; Andersen, N.P., Sostar-Turk, S., Le Marechal, A.M. (2007) The removal of reactive dye printing compounds using nanofiltration. *Dyes Pigm.*, 74, 512-518.
- [8.22] Sun, S.P., Hatton, T.A., Chan, S.Y., Chung, T.S. (2012) Novel thin-film composite nanofiltration hollow fiber membranes with double repulsion for effective removal of emerging organic matters from water. *J. Membr. Sci.*, 401-402, 152-162.

- [8.23] Ong, Y.K., Li, F.Y., Sun, S.P., Zhao, B.W., Liang, C.Z., Chung, T.S. (2014) Nanofiltration hollow fiber membranes for textile wastewater treatment: Lab-scale and pilot-scale studies. *Chem. Eng. Sci.*, 114, 51-57.
- [8.24] 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. *J. Hazard. Mater.*, 164, 10-17.
- [8.25] Wu, J., Doan, H., Upreti, S. (2008) Decolorization of aqueous textile reactive dye by ozone. *Chem. Eng. J.*, 142, 156-160.
- [8.26] Papic, S., Vujevic, D., M Koprivanac, N., Sinko, D. (2009) Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes. *J. Hazard. Mater.*, 164, 1137-1145.
- [8.27] 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. *J. Hazard. Mater.*, 165, 193-199.
- [8.28] Muruganandham, M., Swaminathan, M. (2006) Photocatalytic decolourisation and degradation of Reative Orange 4 by TiO₂-UV process. *Dyes Pigm.*, 68, 133-142.
- [8.29] 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. *Desalin. Water Treat.*, 45, 91-99.
- [8.30] Lopez-Grimau, V. Gutierrez M.C. (2006) Decolourisation of simulated reactive dyebath effluents by electrochemical oxidation assisted by UV light. *Chemosphere*, 62,106-112.
- [8.31] Morsi, M.S., Al-Sarawy, A.A., Shehab El-Dein, W.A. (2011) Electrochemical degradation of some organic dyes by electrochemical oxidation on a Pb/PbO₂ electrode. *Desal. Wat. Treat.*, 26, 301-308.
- [8.32] Liang, C.Z., Sun, S.P., Li, F.Y., Ong, Y.K., Chung, T.S. (2014) Treatment of highly concentrated wastewater containing multiple synthetic dyes by a combined process of coagulation/flocculation and nanofiltration. *J. Membr. Sci.*, 469, 306-315.

- [8.33] Chemical Insight & Forecasting: IHS Chemical. Chemical economics handbook: Dyes. (2011) Available on line: <http://www.ihs.com/products/chemical/planning/ceh/dyes.aspx> (accessed on 12th of March 2014).
- [8.34] Solis, M., Solis, A., Perez, H.I., Manjarrez N., Flores, M. (2012) Microbial decolouration of azo dyes: A review. *Process Biochem.*, 47, 1723-1748.
- [8.35] IARC. Overall evaluations of carcinogenicity to humans. (2004) In: IARC monographs Vol. 1-82. (Lyon, France: International Agency for Research on Cancer).
- [8.36] López-Grimau, V., Riera-Torres, M., Lopez-Mesas, M., Gutierrez-Bouzan, C. (2013) Removal of aromatic amines and decolourisation of azo dye baths by electrochemical treatment. *Color. Technol.*, 129, 267-273.
- [8.37] Carneiro P.A., Osugi M.E., Fugivara C.S., Boralle N., Furlan M., Zanoni M.V. (2005) Evaluation of different electrochemical methods on the oxidation and degradation of Reactive Blue 4 in aqueous solution. *Chemosphere*, 59, 431-439.
- [8.38] López-Grimau, V., Gutiérrez-Bouzá, C. (2013). Selection of decolorization methods of reactive dye baths for reuse purposes. In *Dyeing: Processes, techniques and applications*. Jie Fu, Nova Publishers Inc.: New York, USA, Chapter 10, pp. 205-216.
- [8.39] Greenlee L.F., Lawler D.F., Freeman B.D., Marrot B., Moulin P. (2009) Reverse osmosis desalination: Water sources, technology and today's challenges, *Water Res.*, 43, 2317-2348.
- [8.40] Chao Y.M., Liang T.M. (2008) A feasibility study of industrial wastewater recovery using electrodialysis reversal. *Desalination*, 221, 433-439.
- [8.41] Beltran-Heredia, J., Sanchez-Martin, J. (2008) Azo dye removal by Moringa oleífera seed extract coagulant. *Color. Technol.*, 124, 310-317.
- [8.42] Beltran-Heredia, J., Sanchez-Martin, J., Delagado-Regalado, A., Jurado-Bustos, C. (2009) Removal of Alizarin Violet 3R (anthraquinonic dye) from aqueous solutions by natural coagulants. *J. Hazard. Mater.*, 170, 43-50.

[8.43] Ortiz-Palafox, J., Navarrete, A., Sacramento-Rivero, J.C., Rubio-Atocha, C., Acereto-Escoffie, P., Rocha-Uribe, J.A. (2012) Extraction and characterization of oil from *Moringa Oleifera* using supercritical CO₂ and traditional solvents. *Am.J. Anal. Chem.*, 3, 946-949.

[8.44] Kyzas, G.Z., Travlou, N.A., Kalogirou, O., Deliyanni, E.A. (2013) Magnetic graphene oxide: effect of preparation route on Reactive Black 5 adsorption. *Materials*, 6, 1360-1376.

[8.45] European Commission (2003). Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference Document on Best Available Techniques for the Textile Industry. Available on line:
http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/txt_bref_0703.pdf (accessed on 18th of August 2014).

[8.46] Lacasse, K., Baumann, W. (2004) *Textile Chemicals. Environmental Data and Facts*, 1st ed. Springer-Verlag: Heidelberg- Berlin, Germany, pp. 1181.

[8.47] DyStar, Inc. Work procedures. Industrial Washing Procedure, Excel Washing, 36.

[8.48] AENOR (1997). UNE-EN ISO105-J03: 1997. Textiles. Ensayos de solidez del color: Cálculo de las diferencias de color. Madrid: Asociación Española de Normalización y Certificación.

[8.49] Christie, R.M. (2007) *Environmental aspects of textile dyeing*, 1st ed. Woodhead Publishing Limited: Cambridge, England, pp. 238.

© 2014 by the authors; licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>).

CAPÍTULO 9

**Enzymatic decolorization of azo reactive dyes by Laccase.
Study of application at industrial conditions**

9. ENZYMATIC DECOLORIZATION OF AZO REACTIVE DYES BY LACCASE. STUDY OF APPLICATION AT INDUSTRIAL CONDITIONS

In this article, two dyes with different reactive groups (vinylsulphone and chlorotriazine) were treated with Laccase from the Ascomycete *Myceliophthora thermophila*. The influence of different parameters on the decolorization, such as the addition of mediator, the effect of high concentration of salt and the dye hydrolysis was determined in order to evaluate the feasibility of applying the enzymatic treatment to the remediation of dye-containing industrial effluents.

- Manuscript submitted for publication in the JCR indexed Journal *Afinidad*.

ENZYMATIC DECOLORIZATION OF AZO REACTIVE DYES BY LACCASE. STUDY OF APPLICATION AT INDUSTRIAL CONDITIONS

Víctor López-Grimau, Mercè Vilaseca, Carmen Gutiérrez-Bouzán

Abstract

Laccase can be used for the removal of azo reactive dyes from wastewater. In this work two dyes with different reactive groups (vinylsulphone and chlorotriazine) were treated with Laccase from the ascomycete *Myceliophthora thermophila*. The influence of different parameters on the decolorization, such as the addition of mediator, the effect of high concentration of salt and the dye hydrolysis was determined in order to evaluate the feasibility of applying the enzymatic treatment to the remediation of dye-containing industrial effluents. It was concluded that the addition of mediator is not necessary and also that high salt content do not have a significant effect on the decolorization yield. In all cases, enzymatic treatment provided good color removal yield for the chlorotriazine dye (92-96%), whereas for the vinylsulphone dye the efficiency was highly dependent on dye hydrolysis (62-97%), being moderately efficient for the hydrolyzed dye and highly efficient without hydrolysis.

KEYWORDS: Decolorization, Laccase, enzymatic treatment, reactive dyes, azo dyes.

9.1 Introduction

Dyes are an important class of organic macromolecules which are an integral part of our lives and are used in numerous industries, for example, the textile, leather, paper, rubber, plastics, cosmetics, pharmaceutical, and food [9.1]. Molecular structure, source, color and method of application are some of the properties used for the classification of dyes in the Colour Index (CI). According to the structure of their chromophore, dyes can be mainly classified as acridine, azo, arylmethane, anthraquinone, nitro, xanthenes and, quinine–amine [9.2].

Azo dyes are the most widely used dye class, with more than 60% of the total dye production [9.3]. Some azo dyes can be fragmented by reduction reactions of the azo group, generating aromatic amines which can be harmful and some of them have been classified as carcinogenic and genotoxic by the International Agency for Research on Cancer [9.4]. For this reason, in addition to the high coloration inherent to textile dyeing effluents, the presence of toxic and carcinogenic products can also be a problem [9.5].

Among the different textile dye classes (acid, basic, direct, disperse, reactive, sulfur and vat), reactive ones are the most widely used in the dyeing of cotton and other cellulosic fibers since they offer high washing fastness and brilliant colors. Reactive dyes represent the 25% of the total world market [9.6]. In opposite, these dyes have a relatively low degree of exhaustion and fixation, from 70% to 90% [9.7]. The unfixed dyes are hydrolyzed and cannot be reused. Consequently substantial amounts of unfixed dyes are released in the wastewater.

The degradation of residual dyes by conventional biological treatment is very poor, since they have low biodegradability. This has resulted in the research of alternative methods like biotechnological processes. Oxidoreductive enzymes, polyphenol oxidases, and peroxidases are applied in the removal of aromatic pollutants from various contaminated sites [9.8]. The microbial decolorization and degradation of dyes has been of considerable interest due to their inexpensive and eco-friendly nature as well as the property of producing lower amounts of sludge [9.9].

Enzymes of the oxidase type, particularly ligninolytic enzymes (laccase, lignin peroxidase and turnip peroxidase), have been used as an attractive

technology for the development of new methodologies of dye degradation from textile industries [9.10-9.12].

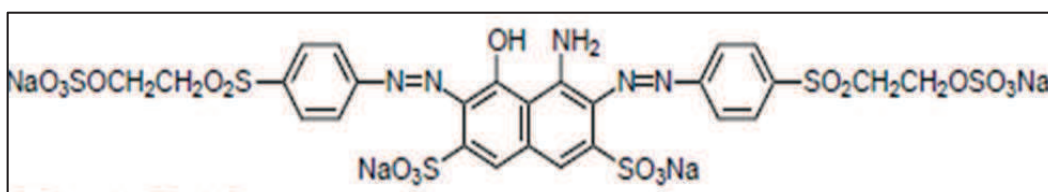
Laccase (EC 1.10.3.2, p-benzenediol:oxygen oxidoreductase) is able to catalyze the oxidation of various aromatic compounds (particularly phenols) with the reduction of oxygen to water. The use of Laccase is particularly interesting since it only needs molecular oxygen (air) as co-substrate, unlikely peroxidase which requires the addition of hydrogen peroxide [9.13]. Furthermore, Laccases are also able to oxidize phenolic substrates in the presence of certain low molecular weight compounds which act as redox intermediary, called mediators [9.14].

In this work the capacity of Laccase enzyme to remove color of simulated dye effluents was investigated. Two reactive azo dyes widely used in the textile industry were selected. Initially, the influence of the addition of mediator was determined. The effect of high amount of salt, characteristic of reactive dye effluents was also evaluated. Finally, the influence of dye hydrolysis on the decolorization yield was studied, taking into account the different reactive groups of the two dyes (vinylsulphone and chlorotriazine).

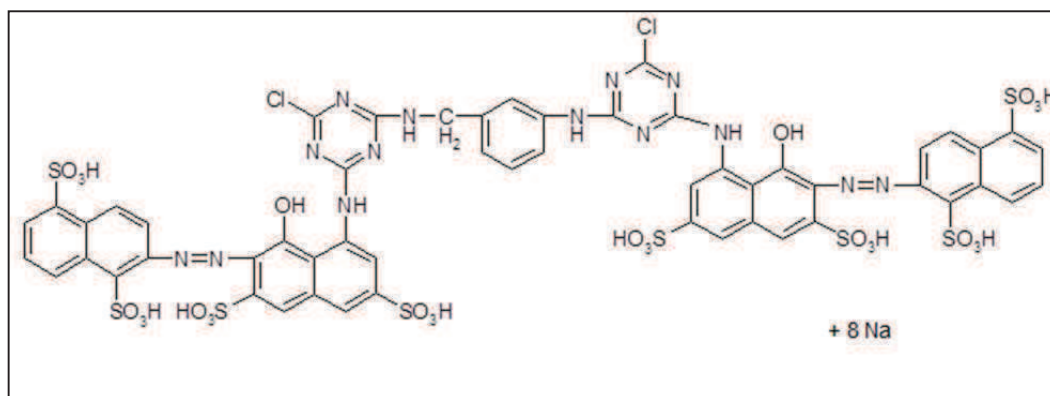
9.2 Materials and methods

9.2.1 Dye solutions

In this work two azo reactive dyes supplied by DyStar Inc and widely consumed in textile mills were selected: Remazol Black B133 (C.I. Reactive Black 5) and Crimson Procion H-EXL (C.I. Reactive Red 231), hereinafter referred as RB-5 and RR231 respectively. Both dyes are bifunctional: RB5 has two vinylsulphonic groups and RR231 two monochlorotriazine groups. The chemical structures of dyes are shown in Figure 9.1.



(a)



(b)

Figure 9.1. Chemical structures of the two selected dyes: (a) C.I. Reactive Black 5 (RB5), (b) C.I. Reactive Red 231 (RR231).

Simulated dye baths were prepared at a 0.1 g/L dye in distilled water. 20 g/L NaCl were added to the solutions in order to study the influence of dyeing electrolyte on the enzymatic treatment efficiency. To ensure the dye hydrolysis, the solutions were initially prepared at pH 12, boiled for 2h and settled for 24h. Finally, the pH of dye solutions was fixed at 5 by addition of 0.1M acetate/acid acetic buffer solution pH5.

ABTS (2, 2'-azino-di-[3-ethyl-benzothiazoline-(6)-sulphonic acid]) supplied by Sigma-Aldrich (Madrid, Spain) was selected as organic mediator. 2 mL of ABTS 0.1 mM were added to 10 mL of 0.1 g/L dye solutions. In experiments carried out without mediator, ABTS solution was substituted by distilled water.

9.2.2 Enzymatic treatment

Laccase from the ascomycete *Myceliophthora thermophila* was selected for the enzymatic treatments. Laccase solutions were supplied by Novozymes (Davis, CA, USA). Commercial solutions were initially filtered with a cartridge Sep-Pack C18 (Waters Associates, Milford, USA). Laccase activity was determined spectrophotometrically by oxidation of ABTS (2, 2'-azino-di-[3-ethyl-benzothiazoline-(6)-sulphonic acid]) supplied by Sigma-Aldrich (Madrid, Spain). The reaction was monitored at room temperature by measuring the change in absorbance at 436 nm for 2 min. One activity unit is defined as the

amount of enzyme that oxidizes 1 μmol of ABTS per minute and the activities were reported as U/mL. The Laccase enzyme solution showed 400 U/mL of activity.

All the experiments were performed at 50 °C with different concentrations of enzyme (range from 2 to 12 U/mL of Laccase solution). The experiments were run for 24-48h at constant agitation.

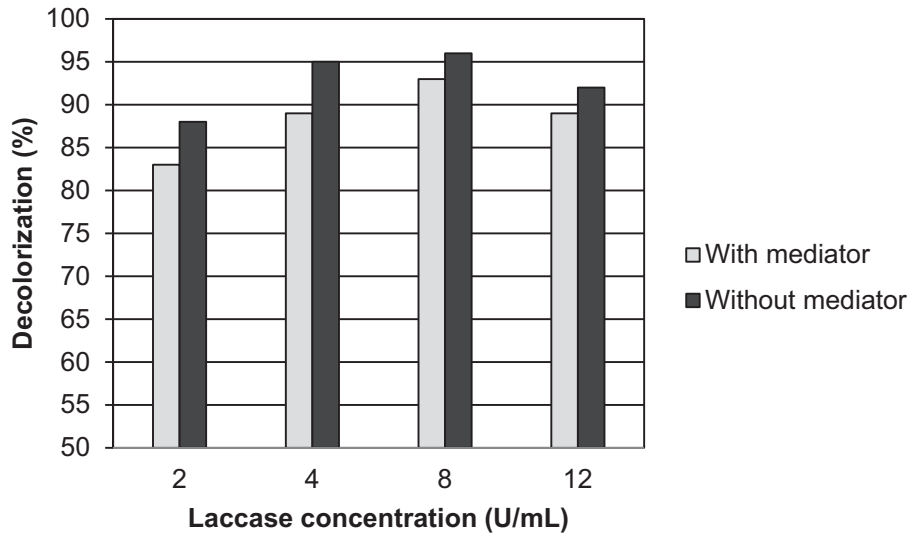
9.2.3 Color removal measurements

After treatments, samples of supernatant were collected and color removal values were calculated from absorbance measurements performed at the maximum absorbance wavelength of each dye (599 for RB5 dye and 522 nm for RR231 dye). The absorbance measurements were carried out with a UV-visible spectrophotometer Shimadzu UV-2401 PC model (Japan). For each dye, the interval of linear relationship absorbance vs. dye concentration was previously established. All dye removal tests were carried out in triplicate.

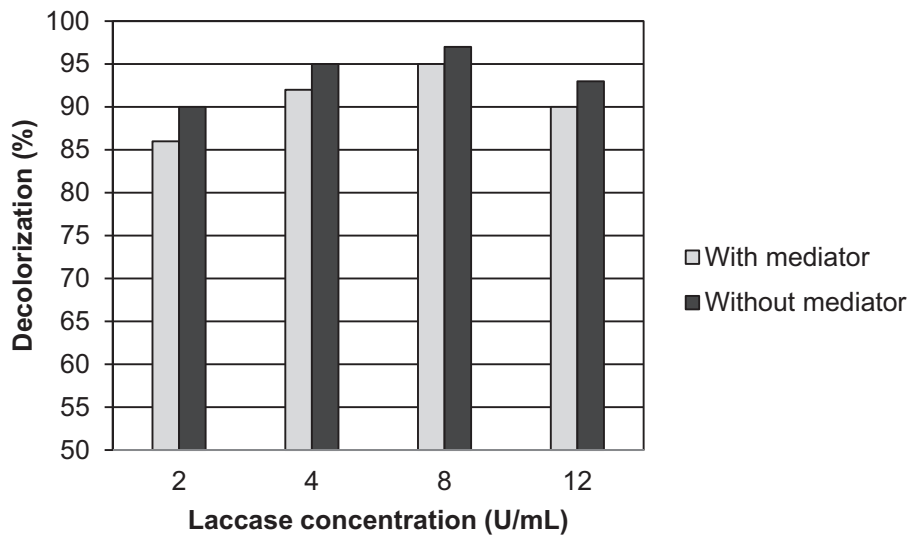
9.3 Results

9.3.1 Optimization of the enzyme dose

In order to optimize the enzyme decolorization dose, Laccase solutions at different concentrations (2-12 U/mL) were added to the simulated dyeing effluents. Experiments were performed to evaluate whether the addition of mediator was required. The color removal results with respect to the addition of mediator at different enzyme concentrations are shown in Figure 9.2.



(a) RB5



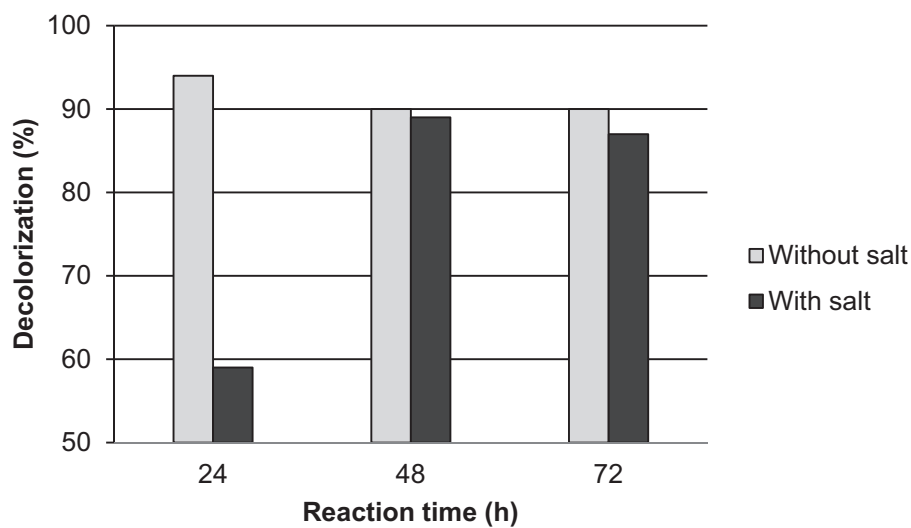
(b) RR231

Figure 9.2. Influence of Laccase concentration and effect of mediator on effluent decolorization (mediator: ABTS; decolorization after 24h of treatment; dye: (a) RB5, (b) RR231).

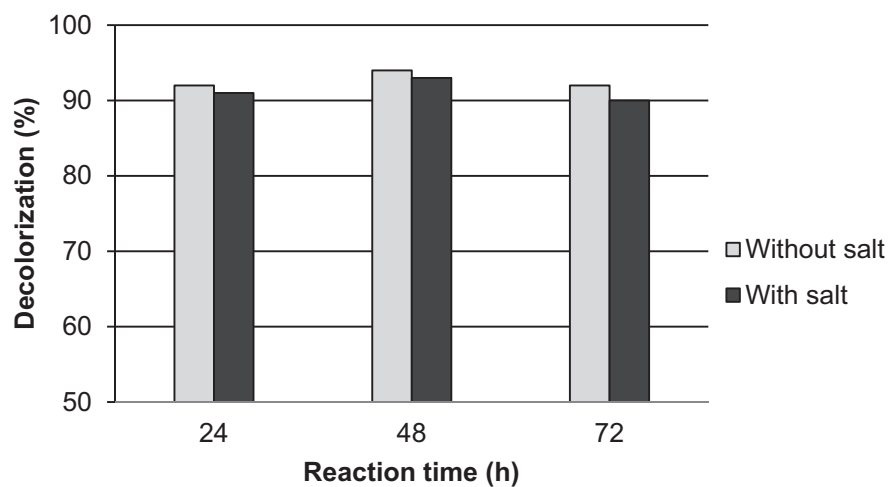
As can be seen in Figure 9.2, in all cases, high decolorization ratio was obtained. The optimum concentration of Laccase was fixed in 4 U/mL as 95% decolorization is achieved with this concentration. The decoloration yield can be increased up to 96%, but this slight increase requires the use of 8 U/mL enzyme. In addition, it was stated that the use of ABTS as mediator was not required as the decoloration yield was reduced when the mediator was added.

9.3.2 Influence of dyeing electrolyte

The industrial reactive dyeing effluents are characterized by their high salt content. This high salinity can cause inhibitory phenomena in the enzymatic treatment. The effect of NaCl, used as dyeing electrolyte, on the decolorization is reported in Figure 9.3.



(a) RB5



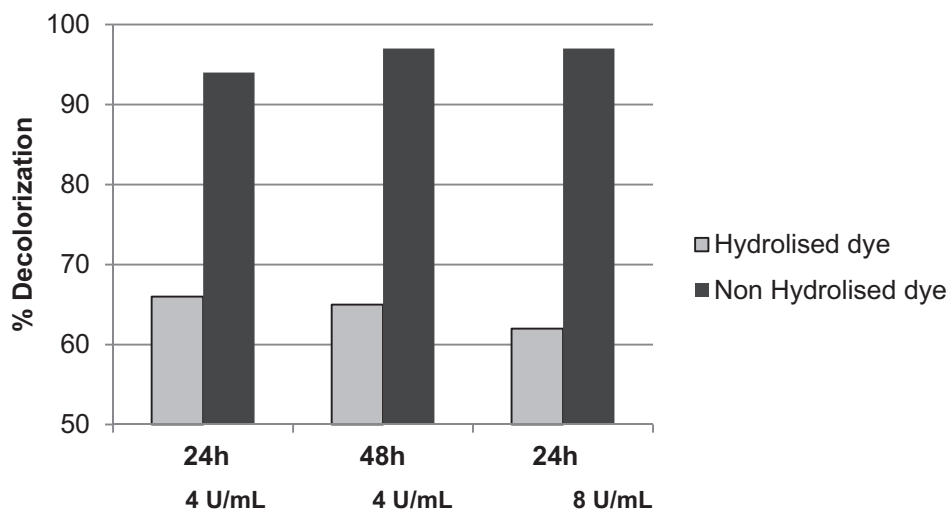
(b) RR231

Figure 9.3. Influence of the dyeing electrolyte on decolorization yield at different reaction time (Laccase concentration: 4 U/mL; dyeing electrolyte concentration: 20 g/L of NaCl; dye: (a) RB5, (b) RR231).

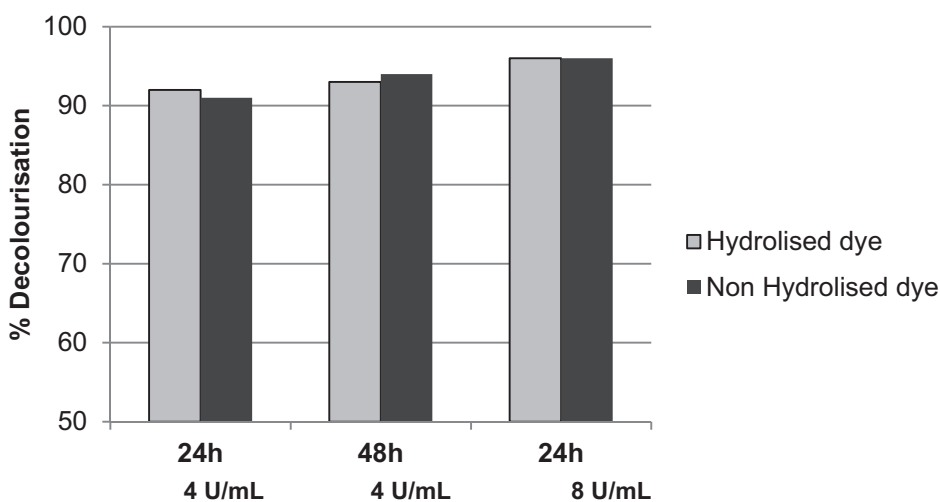
In general, high decolorization yields were obtained in presence of NaCl. The behavior of each dye with respect to the reaction time was different. RB5 with salt required higher reaction time (Figure 9.3a). In presence of NaCl, the reaction time must be increased to 48h in order to achieve 90% decolorization. This value was not increased when the reaction time was longer. In the case of RR231 (Figure 9.3b), no significant change was observed due to the presence of salt in the dyebath, even at a the shorter value of reaction time: 91-92% decolorization yield was obtained after 24h and 94-95% when reaction time was extended to 24h.

9.3.3 Influence of dye hydrolysis

As the industrial reactive dyeing effluents contain the residual dye in its hydrolyzed form, the effect of the dye hydrolysis on the decolorization yield was also evaluated. Results are displayed in Figure 9.4.



(a) RB5



(b) RR231

Figure 9.4. Influence of the dye hydrolysis on the decolorization yield at different reaction time and Laccase concentrations. Dyeing electrolyte concentration: 20 g/L of NaCl; dye: (a) RB5, (b) RR231).

For the two dyes, the increase of reaction time to 48h or the increase of Laccase concentration to 8 U/mL provided slightly better results than 24h or 4 U/mL of laccase concentration.

In addition, in Figure 9.4a it can be seen, that the decolorization efficiency for RB5 was highly dependent on dye hydrolysis at any reaction time and laccase concentration: 62-66 % removal of hydrolyzed dye vs. 94-97% of

non-hydrolyzed one. Nevertheless, in the case of RR231 (Figure 9.4b) laccase provided always good color removal yield (92-96%), independently on dye hydrolysis. The different behavior of the two dyes can be attributed to their reactive groups. In fact, RB5 is a vinylsulphonic dye whereas RR231 is a chlorotriazinic dye. The general reactions of hydrolysis for vinylsulphonic dyes (react. 1) and chlorotriazinic dyes (react. 2) are as follows:



The hydrolysis of chlorotriazinic dyes only implies the substitution of Cl^- by OH^- , whereas the hydrolysis of vinyl sulphonic dyes suppose the loss of a sulphonic group which can affect to the dye removal efficiency. Zille et al. [9.11] stated that Laccase reacts with dyes by electrostatic interaction between negative charged sulphonic groups and amino acids of the enzymes. The hydrolysis of the two vinylsulphonic groups of RB5 implied the loss of two sulphonic groups which did not occur in the case of hydrolysis of the RR231 chlorotriazine groups.

9.4 Conclusions

This work led to four important conclusions that are summarized as follows:

- Effluents containing reactive dyes can be decolorized by enzymatic treatment with Laccase with decoloration yield up to 96%.
- The addition of an electron transfer mediator or co-substrate was not required. Higher decolorization yield was obtained when the mediator ABTS was not added.
- Effluents with high salt content can be treated with Laccase as NaCl did not prevent the action of the enzyme, although the reaction was slower. In all cases, 90% decolorization yield was achieved after 24h to 48h. This fact enables the application of the enzymatic treatment to highly saline industrial dye baths.
- The hydrolysis of the vinylsulphonic reactive groups diminished the decolorization yield of RB-5 dye from 90% to about 70%. In the case of RR-231, the hydrolysis of monochlorotriazine groups did not influence the

enzymatic action and decolorization rate higher than 90% was obtained in all cases.

Acknowledgements

This work was supported by the Spanish Ministry of Science and Innovation (Project CTM2012-31461).

9.5 References

- [9.1] Patel, P. N., Patel, H. S. (2012) Removal and decolorization of dye bearing textile effluents by sulfinated furfural-acetone resin. *Adv. App. Sci. Res.* 3, 2693–2699.
- [9.2] Rauf, M.A., Ashraf, S.S. (2012) Survey of recent trends in biochemically assisted degradation of dyes. *Chem. Eng. J.* 209, 520–530.
- [11.3] Solis, M.; Solis, A., Perez, H.I.; Manjarrez N., Flores, M. (2012) Microbial decolouration of azo dyes: A review. *Process Biochem.* 47, 1723-1748.
- [9.4] IARC. Overall evaluations of carcinogenicity to humans (2004) In: IARC monographs, International Agency for Research on Cancer, Lyon, pp. 1-82.
- [9.5] López-Grimau, V., Riera-Torres, M., Lopez-Mesas, M., Gutierrez-Bouzan, C. (2013) Removal of aromatic amines and decolourisation of azo dye baths by electrochemical treatment. *Color. Technol.* 129, 267-273.
- [9.6] Carneiro P.A., Osugi M.E., Fugivara C.S., Borallo N., Furlan M., Zanoni M.V. (2005) Evaluation of different electrochemical methods on the oxidation and degradation of Reactive Blue 4 in aqueous solution. *Chemosphere* 59, 431-439.
- [9.7] López-Grimau, V., Gutiérrez-Bouzán, C. (2013) Selection of decolorization methods of reactive dye baths for reuse purposes. In *Dyeing: Processes, techniques and applications*. Jie Fu; Nova Publishers Inc.: New York, USA, Chapter 10, pp. 205-216.
- [9.8] Arabaci, G., Usluoglu, A. (2014) The Enzymatic Decolorization of Textile Dyes by the Immobilized Polyphenol Oxidase. *The Scientific World Journal*, <http://dx.doi.org/10.1155/2014/685975>
- [9.9] Ciullini, I., Gullotto, A., Tilli, S., Sannia, G., Basosi, R., Scozzafava, A., Briganti, F. (2012) Enzymatic decolorization of spent textile dyeing baths composed by mixtures of synthetic dyes and additives. *Appl Microbiol Biotechnol* 96, 395–405.
- [9.10] Silva, M.C., Correa, A.D., Amorim, M.T.S.P., Parlot, P., Torres, J.A., Chagas, P.M.B. (2012) Decolorization of the phthalocyanine dye reactive blue 21 by turnip peroxidase and assessment of its oxidation products. *J. Mol. Catal. B: Enzym.* 77, 9-14.

[9.11] Zille, A., Tzanov, T., Gübitz, G.M., Cavaco-Paulo, A. (2003) Immobilized laccase for decolourization of Reactive Black 5 dyeing effluent. *Biotechnol. Lett.* 25, 1473-1477.

[9.12] P.D. Shah, S.R. Dave and M.S. Rao. (2012) Enzymatic degradation of textile dye Reactive Orange 13 by newly isolated bacterial strain *Alcaligenes faecalis* PMS-1. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 69, 41-50.

[9.13] Rosales, E., Pazos, M., Sanromán, M.A. (2011) Comparative efficiencies of the decolourisation of leather dyes by enzymatic and electrochemical treatments. *Desalination.* 278, 312-317.

[9.14] L. Mendoza, M. Jonstrup, R. Hatti-Kaul and B. Mattiasson (2011) Azo dye decolorization by laccase/mediator system in a membrane reactor: Enzyme and mediator reusability. *Enzyme Microb. Technol.* 49 478-484.

CAPÍTULO 10

**Comparison of new wastewater treatments for colour
removal of reactive dye baths**

10. COMPARISON OF NEW WASTEWATER TREATMENTS FOR COLOUR REMOVAL OF REACTIVE DYE BATHS

In this work, three different methods for the removal of reactive dyes were compared: electrochemical treatment, coagulation with *Moringa oleifera* waste and enzymatic treatment with Laccase. This study was presented in the International Congress of Energy, Water and Waste Management of Oporto, Portugal (16-18 July).

- Published in the special issue of the JCR indexed journal *Desalination and Water Treatment* (Impact Factor: 0,988 in 2013).

COMPARISON OF NEW WASTEWATER TREATMENTS FOR COLOUR REMOVAL OF REACTIVE DYE BATHS

Víctor López-Grimau, Mercè Vilaseca, Carmen Gutiérrez-Bouzán

Abstract

The generation of high coloured wastewater is one of the main environmental problems of the textile industry. Reactive dyes are widely used in the dyeing of cellulosic fibres. However, they have low exhaustion degree (70%-90%). The degradation of residual dyes by conventional biological treatment is very poor, being necessary the application of specific treatments. In this work, three different methods for the removal of reactive dyes were compared: electrochemical treatment, coagulation with *Moringa oleifera* waste and enzymatic treatment with Laccase. The influence of pH and dye hydrolysis on the decolourisation yield was studied. The electrochemical treatment was the most efficient, with 95-100% colour removal yield. The coagulation with *Moringa oleifera* waste also achieved high colour removal efficiency (91-94%). Both methods showed an independent behaviour with respect to pH or dye hydrolysis. The enzymatic treatment should be performed at pH 5. This method was suitable to remove the triazine dye (92-93% efficiency) whereas the vinylsulfone one showed a marked dependence on dye hydrolysis: moderately efficient for the hydrolysed dye and highly efficient without hydrolysis. The activity of Laccase was not modified by the salinity of the effluent. This factor enhanced the electrochemical and *Moringa oleifera* treatment yield.

Keywords: Colour removal; Reactive dyes; Electrochemical treatment; *Moringa oleifera*; Natural coagulant; Enzymatic treatment; Laccase.

10.1 Introduction

Worldwide, 280,000 tons of textile dyes are discharged in industrial effluents every year, being azo dyes the most widely used with more than 60% of the total dye production [10.1]. The aromatic amines generated from dyes reduction can be harmful and some of them have been classified as carcinogenic and genotoxic by the International Agency for Research on Cancer [10.2]. The presence of toxic and carcinogenic products in textile dyeing effluents is a problem added to the high coloration inherent to this type of effluents [10.3], mainly taking into account the large volume of wastewater generated by textile industry.

Among the different kind of textile dyes, reactive ones are widely used in the dyeing of cotton and other cellulosic fibres since they offer high washing fastness and brilliant colours. Reactive dyes represent the 25% of the total world market [10.4]. In opposite, these dyes have a low degree of exhaustion and fixation, from 70% to 90% [10.5]. Therefore, an important percentage of dye remains in its hydrolysed and unfixed form in the exhausted dye bath or is removed in the washing liquors.

The degradation of residual dyes by conventional biological treatment is very poor, since they have low biodegradability and they are also poorly adsorbed in the activated sludge. As biological treatments are not able to remove colour properly, the application of specific treatments is required in order to accomplish current regulations. There are different techniques to achieve colour removal, among them, the most used are: activated carbon adsorption [10.6-10.7], membrane filtration [10.8-10.9], coagulation-flocculation processes [10.10-10.11] and treatment with ozone [10.12-10.13].

These technologies have been applied at industrial scale, offering a good colour removal, but they have a high cost of operation and maintenance in the case of membrane technologies and ozonolysis or high cost of chemical products in the case of activated carbon and coagulation-flocculation reagents. Different research groups are working, at laboratory and pilot plant scale, on diverse new methods: low cost adsorbents [10.14-10.15], natural coagulants [10.16-10.17], enzymatic action of specific microorganisms [10.18-10.19], anaerobic bioreactors [10.20] or advanced oxidation methods (Fenton and Photo-Fenton reactions [10.21, 10.22], heterogeneous photocatalysis [10.23, 10.24] or electrochemical oxidation [10.25, 10.26]).

In this work, three different methods for the removal of reactive dyes were compared: electrochemical degradation, coagulation with an agricultural by-product and enzymatic treatment.

The electrochemical oxidation is an advanced oxidation method (AOM) which provides great advantages in the treatment of high coloured textile wastewater: wastes are not generated and the addition of chemical compounds (organic or inorganic) is not required. In fact, the salt added during the dyeing process with reactive dyes acts as support electrolyte during the electrolysis. The only requirement is the power supply which can be minimized by optimizing operational conditions [10.26].

On the other hand, the use of agricultural by-products as coagulants is a low cost alternative to traditional chemical coagulants (aluminum and ferrum salts). This is the case of the residues generated after oil extraction of *Moringa oleifera* seeds. These residues have a high content of positive charged protein which acts as coagulant. *Moringa oleifera* has been widely applied to eliminate turbidity in drinking water [10.27] and more recently to eliminate colour of industrial wastewater [10.28].

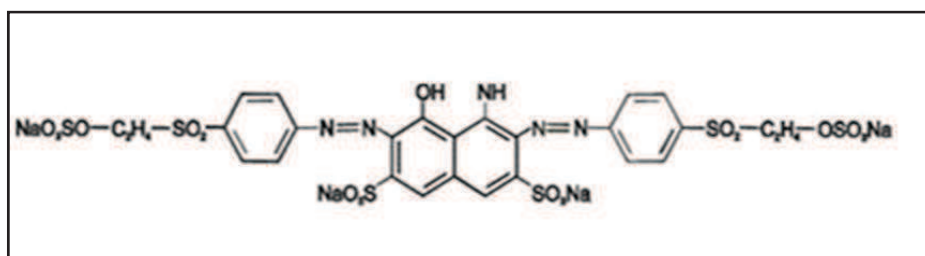
Moreover, some bacteria and fungi are able to degrade recalcitrant compounds such as reactive dyes by enzymatic action [10.29]. This is the case of laccase from the ascomycete *Myceliophthora thermophila* [10.30]. Enzymes are highly selective and may be affected by changes in pH and salinity. Furthermore, in many cases the enzyme action requires the addition of an organic mediator.

In this work, these three methods (electrochemical, *Moringa oleifera* waste and laccase) are applied to the removal of colour from reactive dye baths. Two azo reactive dyes with different reactive groups (vinylsulphone and chlorotriazine) were selected in order to study their influence on the treatment efficiency. The effect of pH and dye hydrolysis on the decolourisation yield was also studied. In addition, the influence of high salt concentration was evaluated, due to the high salinity characteristic of reactive dye effluents.

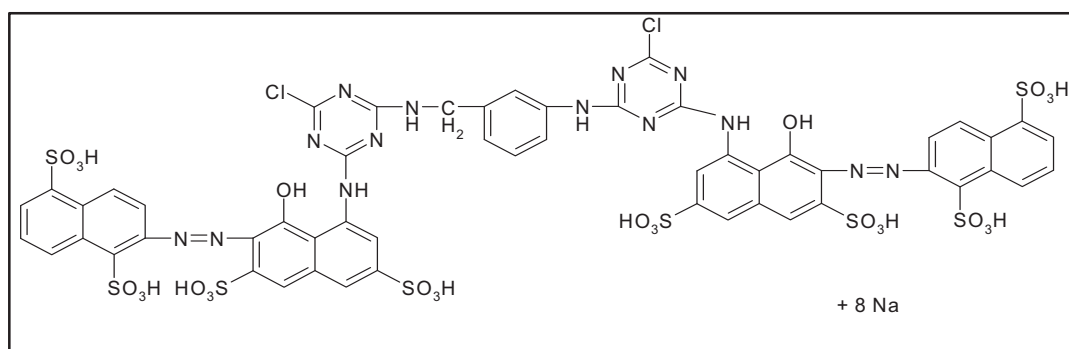
10.2. Experimental

10.2.1 Dye solutions

Two azo reactive dyes widely used on cotton dyeing industries were selected in this study: Colour Index (C.I.) Reactive Black 5 (referred as RB5) and C.I. Reactive Red 231 (RR231). Both are bifunctional: RB5 has two vinylsulphonic groups whereas RR231 has two monochlorotriazinic ones. The chemical structure of dyes is shown in Figure 10.1.



(a)



(b)

Figure 10.1. Chemical structure of the two selected dyes: (a) C.I. Reactive Black 5 (RB5), (b) C.I. Reactive Red 231 (RR231).

Simulated dye baths were prepared at a dye concentration of 0.1 g/L in decalcified water. Decolourisation tests were carried out at pH 5 and 9, adjusted with HCl 1M or NaOH 1M. To simulate a residual reactive dyeing baths, up to 20 g/L NaCl was added to all dye solutions.

The effect of dye hydrolysis on the efficiency of the three decolourisation methods was studied with the two dyes since they contain different reactive groups. The general reactions of hydrolysis for vinylsulphonic dyes (react. 1) and chlorotriazinic dyes (react. 2) are as follows:



The hydrolysis of chlorotriazinic dyes only implies the substitution of Cl⁻ by OH⁻, whereas the hydrolysis of vinyl sulphonic dyes suppose the loss of a sulphonic group which can affect to the dye removal efficiency. Dye hydrolysis was carried out by boiling for 2 h the dye solutions at pH 12.

10.2.2 Electrochemical treatment

Electrochemical treatments were conducted in an electrolytic cell, which was undivided. The cathodes were constituted by titanium and the anodes were made of titanium, covered by platinum oxides (Ti/PtOx anodes). The total surface area of each electrode was 486 cm². The volume of the vessel was 1L.

The experimental plant was completed by a pump to feed the cell and a tank to store the treated wastewater. This plant operated continuously at a flow rate of 20 L/h. The current was regulated by the source supply among 0 and 25 A (current density range: 0- 50 mA/cm²). The electrical consumption was registered during the treatment.

10.2.3 *Moringa oleifera* coagulation

Dry *Moringa oleifera* seeds were supplied by the Centre National de Semences Forestières of Burkina Faso. Shells were removed manually and

kernels were reduced to powder using a domestic grinder (Moulinex). 1g of *M. oleifera* powder fed to a Soxhlet extractor fitted with a 250 mL round-bottom flask and a condenser. The extraction was run for 2 hours with 100 mL of hexane (Sharlab). After the extraction, the solvent was distilled off under vacuum in a rotary evaporator. The oil extraction yield was 36.1%. Protein content of the *Moringa oleifera* seeds was determined by analysis of Nitrogen Kjeldahl (protein = N (%) x 6.25). The protein content of seeds before extraction was 25.0% and after extraction with ethanol was 34.4%. This increase in the protein content should favour the coagulant effect of *Moringa oleifera* solutions.

Oilseed residues were used to prepare a suspension at 5% (w/v) in distilled water by stirring at room temperature for 2 hours. Colour removal tests were carried out with different concentrations of *Moringa oleifera* seed extraction waste, ranging from 250 to 1,250 mg/L. Waste samples were first submitted to a fast stirring at 150 rpm for 10 minutes, subsequently they were stirred slowly at 20 rpm for 30 minutes and finally they were allowed to stand 24 hours to promote natural decantation.

10.2.4 Enzymatic treatment

Laccase from the ascomycete *Myceliophthora thermophila* was selected for the enzymatic treatments. Laccase solutions were supplied by Novozymes (Davis, CA, USA). Commercial solutions were initially filtered with a cartridge Sep-Pack C18 (Waters Associates, Milford, USA). Laccase activity was determined spectrophotometrically by oxidation of ABTS (2, 2'-azino-di-[3-ethyl-benzothiazoline-(6)-sulphonic acid]) supplied by Sigma-Aldrich (Madrid, Spain). The reaction was monitored at room temperature by measuring the change in absorbance at 436 nm for 2 min. One activity unit was defined as the amount of enzyme that oxidized 1 μmol of ABTS per minute and the activities were reported as U/mL. The Laccase enzyme solution showed 400 U/mL of activity.

The pH of dye solutions was fixed at 5 by addition of 0.1M acetate/acetic buffer solution pH 5. According to our previous studies no organic mediator was added to dye solutions and all the experiments were performed at 50 °C for 24-48h with the addition of 4 U/mL of enzyme concentration [10.31].

10.2.5 Colour removal measurements

Colour removal values were calculated from absorbance measurements at the maximum absorbance wavelength of each dye (599 for RB5 dye and 522 nm for RR231 dye). The absorbance measurements were carried out with a UV-visible spectrophotometer Shimadzu UV-2401 PC model (Japan). The linearity interval was previously established. All dye removal tests were carried out in triplicate.

10.3. Results and Discussion

10.3.1 Electrochemical treatment

The results of colour removal obtained in the electrochemical treatment are shown in Figure 10.2. Current density was initially fixed at 24 mA/cm² according to previous studies [10.26]. As can be seen, the same experiments were performed with dyes not hydrolysed and with solutions of dyes previously hydrolysed.

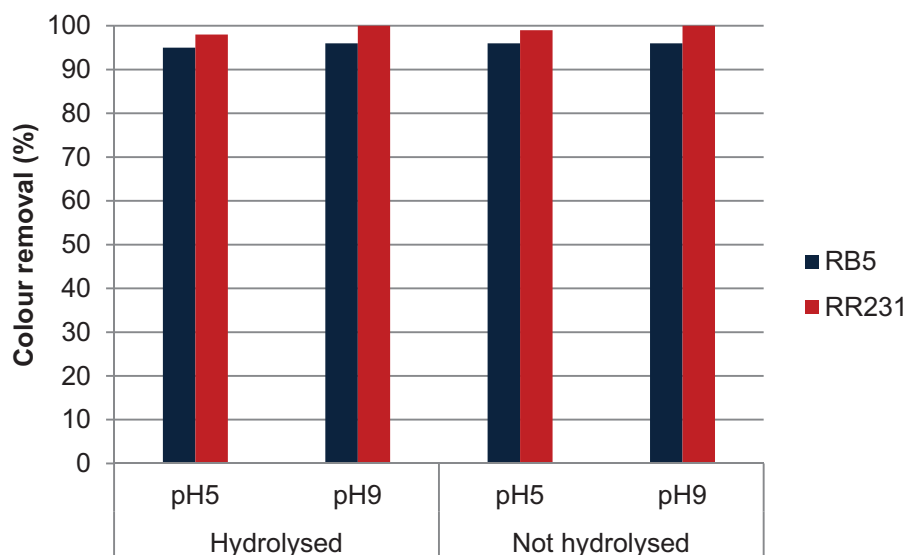


Figure 10.2. Colour removal by electrochemical treatment (0.1 g/L dye, 20 g/L NaCl; Current density 24 mA/cm²).

Figure 10.2 evidences that colour removal results were almost independent on pH, being slightly better at pH 9. At this pH, colour removal values were 100% for RR231 dye and 96% for RB5 dye. On the other hand, the dye hydrolysis did not have any significant effect on the efficiency of the electrochemical treatment.

Consequently, solutions with hydrolysed dye at pH 9 were selected to optimise the current to be applied during the electrochemical treatment, as these conditions are similar to those of industrial residual dye baths. With this purpose, experiments at different current densities were carried out (Figure 10.3).

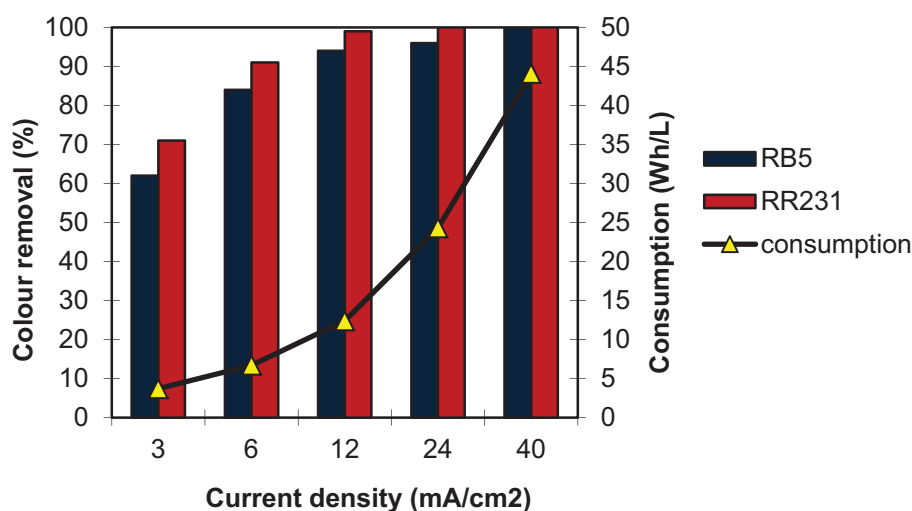


Figure 10.3. Optimisation of the electrochemical treatment (0.1 g/L hydrolysed dye, pH9, 20 g/L NaCl).

As is shown in Figure 10.3, colour removal results were better for RR231 than for RB5. In this sense, almost total decolourisation was obtained for RR231 at 12 mA/cm² and 94% colour removal was reached for RB5, which electrical consumption corresponded to 12.4 Wh/L. However, it can be underlined that in the case of RR231, 6 mA/cm² current density was sufficient to obtain more than 90% colour removal, which implied that the electrical consumption was drastically reduced to 6.7 Wh/L.

10.3.2 *Moringa oleifera* coagulation

Results of coagulation with *Moringa oleifera* suspensions are shown in Figure 10.4. Initially, the concentration of *Moringa oleifera* was fixed at 1,000 mg/L, which is a common concentration of coagulant for this type of industrial wastewater.

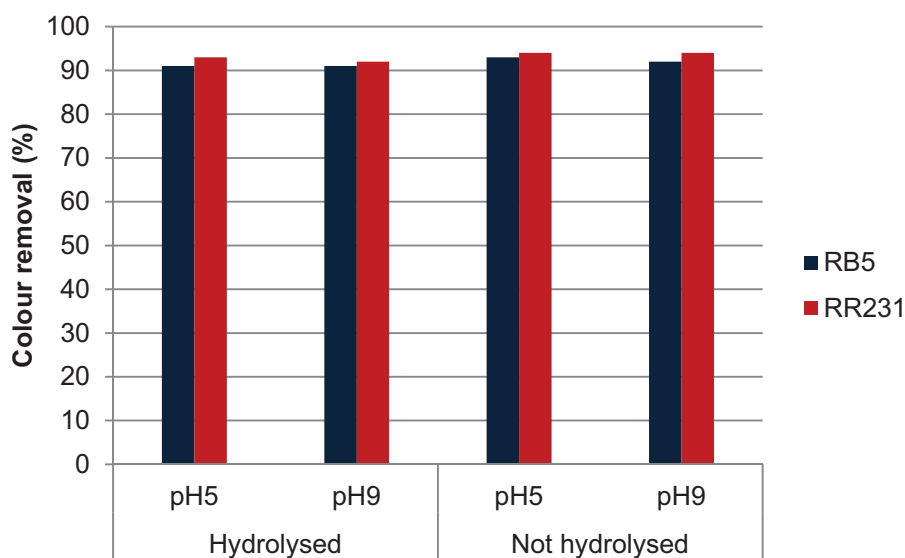


Figure 10.4. Colour removal by *Moringa Oleifera* coagulation (0.1 g/L dye, 20 g/L NaCl; *Moringa oleifera* 1,000 mg/L).

As can be seen in Figure 10.4, *Moringa oleifera* waste had high coagulating action whether or not the dye is hydrolysed for both dyes. The dye molecule size or reactive group do not show any influence on the treatment yield (RB5: smaller molecule and two vinyl sulfone reactive groups; RR231: larger molecule and two monochlorotriazine reactive groups). In this sense, the loss of two sulphonic groups due to the hydrolysis of vinyl sulphonic dyes did not affect the efficiency of the *Moringa oleifera* treatment. Moreover, colour removal yield higher than 90% was achieved for both dyes, independently of the pH.

In order to optimise the addition of coagulant to the dye solutions, decolourisation tests were performed with solutions of hydrolysed dye at pH9 to simulate the industrial reactive dye baths. Several *Moringa oleifera* suspensions were prepared in a range 250 mg/L - 1250 mg/L. Dye removal results are shown in Figure 10.5.

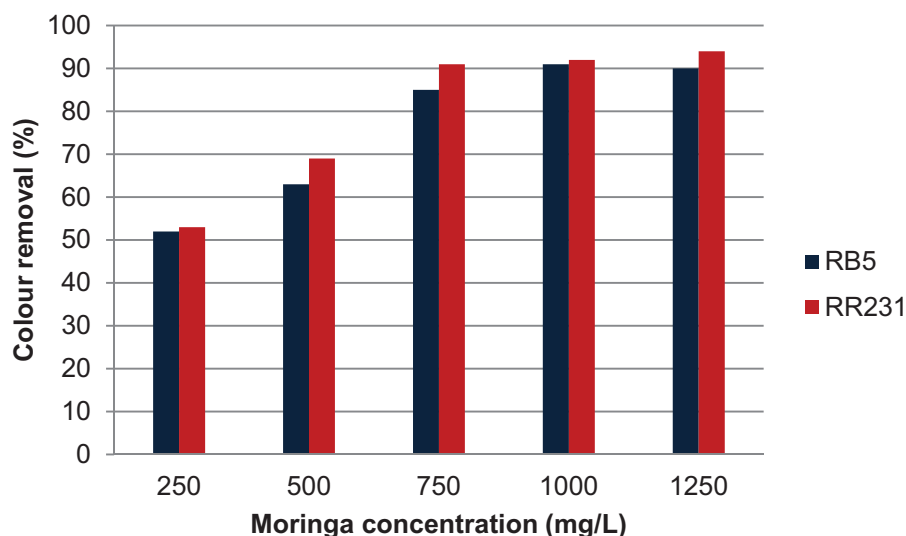


Figure 10.5. Coagulation dose optimisation for *Moringa oleifera* waste suspensions (0.1 g/L hydrolysed dye, pH9, 20 g/L NaCl).

Figure 10.5 evidences slightly better performance of *Moringa oleifera* suspensions to remove RR231 than RB5. More than 90% RR231 removal was achieved with the 750 mg/L *Moringa* solution whereas RB5 required the addition of 1,000 mg/L *Moringa oleifera* to reach the same level of colour removal.

10.3.3 Enzymatic treatment

Results of colour removal obtained by applying enzymatic treatment are shown in Figure 10.6. In any case, Laccase provided good colour removal yield for RR231 dye (88-93%). For RB5 the efficiency was highly dependent on dye hydrolysis (53-61 % vs. 88-91%). This can probably be attributed to the effect of vinylsulfone reactive groups on the enzyme activity. Zille et al. [10.32] stated that Laccase reacts with dyes by electrostatic interaction between negative charged sulfonic groups and amino acids of the enzymes. The hydrolysis of the two vinylsulfone groups of RB5 implied the loss of two sulfonic groups which did not occur in the case of hydrolysis of the RR231 triazine groups. On the other hand, 48h reaction time provided slightly better results than 24h.

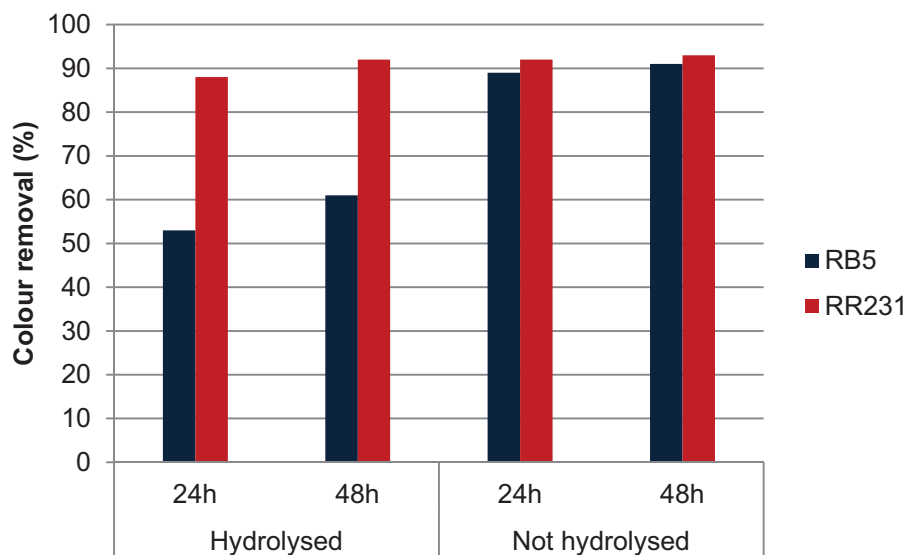


Figure 10.6. Dye removal by enzymatic treatment (0.1 g/L dye, 20 g/L NaCl, pH fixed at 5, enzyme concentration 4 U/mL).

Finally, it is important to underline that inhibitory phenomena were not observed in the enzymatic treatments although all the experiments were carried out in high saline medium. Furthermore, the addition of electron transfer mediator or co-substrate was not necessary; unlike other enzymes reported for decolourisation studies [10.19].

10.3.4 Comparison of the treatment methods

The three technologies studied in this work demonstrated to be effective for the removal of reactive dyes in simulated residual dyebaths. As can be seen in Table 10.1, despite the very different chemical constitution (molecular size and reactive groups) of the two selected dyes, for each type of treatment it was possible to find experimental conditions which enabled to remove at least 90% dye.

Table 10.1. Colour removal yield (%) of the different treatments.

Dye	Electrochemical				Moringa Oleifera				Enzymatic	
	Hydrolysed		Not hydrolysed		Hydrolysed		Not hydrolysed		Hydrolysed	Not hydrolysed
	pH 5	pH 9	pH 5	pH 9	pH 5	pH 9	pH 5	pH 9	pH 5	pH 5
RB5	95	96	96	96	91	91	94	92	61	90
RR231	98	100	99	100	93	92	93	94	92	93

The electrochemical treatment provided excellent results: colour removal in the range 95-100%, almost independent on dye hydrolysis and pH. The characteristic high salinity of the industrial reactive dye effluents is a factor that enhances the performance of the electrochemical treatment and reduces the electrical consumption and consequently, the cost of the treatment. An additional advantage of the electrochemical method is that it can be considered as a clean technology because the addition of chemical reagents is not required, no wastes are generated and dyes are degraded, which enables the reuse of the treated effluent.

The Moringa Oleifera waste applied to the coagulation of reactive dyes has also shown to be an interesting option. Both dyes exhibited removal yield results in the range 91-94 %. As in the previous case, the salinity of the effluent also demonstrated to be a positive factor for the treatment efficiency (see section 10.3.2). In addition, results are also almost independent of the other variables: pH and dye hydrolysis. For these reasons, to the use of Moringa Oleifera waste as reactive dye coagulant constitutes an interesting low-cost and natural alternative to substitute the conventional chemical coagulants-flocculants.

With respect to enzymatic treatment, results can be considered in general very positive because Laccase activity is not influenced by the salinity of the effluent, as it was shown in section 10.3.3. However, the treatment is very sensitive to pH variations: the effluent should be buffered at pH 5. This implies an additional cost and an increase of wastewater salinity as reactive dye effluents which are typically alkaline. In addition, the dye hydrolysis constitutes also an important factor to take into account in the case of vinylsulfonic dyes.

Therefore, both electrochemical and Moringa Oleifera treatments have shown to be attractive as new alternative methods for colour removal,

whereas Laccase can only be applied for the removal of reactive dyes under controlled conditions.

10.4 Conclusions

The comparison of the three decolourisation methods studied in this work leads to the conclusion that the electrochemical treatment was the most efficient (95-100% colour removal yield).

The coagulation with *Moringa oleifera* also achieved high colour removal efficiency for both dyes (91-94%).

Enzymatic treatment provided good colour removal yield for RR231 (92-93%) whereas for RB5 the efficiency was highly dependent on dye hydrolysis (61-90%). That is to say, in the case of the vinylsulfone dye, this treatment showed a marked dependence on dye hydrolysis, being moderately efficient for the hydrolysed dye and highly efficient without hydrolysis. This difference can probably be attributed to the effect of sulfonic groups on the enzyme activity when the vinylsulfone dye is not hydrolysed.

On the other hand, results of electrochemical and *Moringa oleifera* treatments were almost independent on pH whereas in the case of the enzymatic treatment, the pH should be carefully controlled (pH buffered at 5).

In addition, both electrochemical and *Moringa oleifera* treatments promising to remove colour of industrial effluents containing reactive dyes, because they were very efficient independently on pH range and dye hydrolysis conditions and because their yield is enhanced by the effluent salinity.

Acknowledgements

The authors thanks the Spanish Ministry of Economy (MINECO) for its financial support (Project CTM2012-31461).

10.5 References

- [10.1] M. Solis, A. Solis, H.I. Perez, N. Manjarrez and M. Flores (2012) Microbial decolouration of azo dyes: A review, *Process Biochemistry* 47, 1723-1748.
- [10.2] IARC. Overall evaluations of carcinogenicity to humans (2004). In: IARC monographs, International Agency for Research on Cancer, Lyon, pp. 1-82.
- [10.3] V. López-Grimau, M. Riera-Torres, M. Lopez-Mesas and C. Gutierrez-Bouzan (2013) Removal of aromatic amines and decolourisation of azo dye baths by electrochemical treatment, *Color. Technol.* 129, 267-273.
- [10.4] P.A. Carneiro, M.E. Osugi, C.S. Fugivara, N. Boralle, M. Furlan and M.V. Zanoni (2005) Evaluation of different electrochemical methods on the oxidation and degradation of Reactive Blue 4 in aqueous solution, *Chemosphere* 59, 431-439.
- [10.5] V. López-Grimau and C. Gutiérrez-Bouzán (2013) Selection of decolorization methods of reactive dye baths for reuse purposes. In *Dyeing: Processes, techniques and applications*. Jie Fu; Nova Publishers Inc., New York Chapter 10, pp. 205-216.
- [10.6] A. Gurses, Ç. Dogar, S. Karaca, M. Açıkyidiz and R. Bayrak (2006) Production of granular activated carbon from waste *Rosa canina* sp. Seeds and its adsorption characteristics for dye, *J. Hazard. Mater.* 131, 254-259.
- [10.7] S. Wang and Z.H. Zhu (2007) Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption, *Dyes Pigm.* 75, 306-314.
- [10.8] J.J. Qin, M.H. Oo and K.A. Kekre (2007) Nanofiltration for recovering wastewater from a specific dyeing facility. *Sep. Purif. Technol.* 56, 199-203.
- [10.9] I. Petrinic, N.P. Andersen, S. Sostar-Turk and A.M. Le Marechal (2007) The removal of reactive dye printing compounds using nanofiltration, *Dyes Pigm.* 74, 512-518.
- [10.10] V. Golob, A. Vinder and M. Simonic (2005) Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents, *Dyes Pigm.* 67, 93-97.

- [10.11] A.Y. Zahrim, C. Tizaoui and 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.
- [10.12] M. Constapel, M. Schellenträger, J. M. Marzinkowski and S. Gäb (2009) Degradation of reactive dyes in wastewater from textile industry by ozone: analysis of the products by accurate masses, *Water Res.* 43, 733-743.
- [10.13] S. Song, H. Ying, Z. He and J.Chen (2007) Mechanism of decolourization and degradation of CI Direct Red 23 by ozonation combined with sonolysis, *Chemosphere* 66, 1782-1788.
- [10.14] U.K. Gupta, Suhus (2009) Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *J. Environ. Manage.* 90, 2313-2342.
- [10.15] E.A. Oliveira, S.F. Montanher and M.C. Rollemberg (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.
- [10.16] Y. Chun-Yang (2010) Emerging usage of plant-based coagulants for water and wastewater treatment. *Process Biochem.* 45, 1437-1444.
- [10.17] A.K. Verma, R.D. Dash and P. Bhunia (2012) A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *J. Environ. Manage.* 93, 154-168
- [10.18] P.D. Shah, S.R. Dave and M.S. Rao (2012) Enzymatic degradation of textile dye Reactive Orange 13 by newly isolated bacterial strain *Alcaligenes faecalis* PMS-1. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 69, 41-50.
- [10.19] L. Mendoza, M. Jonstrup, R. Hatti-Kaul and B. Mattiasson (2011) Azo dye decolorization by laccase/mediator system in a membrane reactor: Enzyme and mediator reusability. *Enzyme Microb. Technol.* 49, 478-484.
- [10.20] F.P. Van der Zee and S. Villaverde (2005) Combined anaerobic–aerobic treatment of azo dyes—A short review of bioreactor studies. *Water Res.* 39, 1425-1440.
- [10.21] S.Papic, D. Vujevic, N. Koprivanac and D.Sinko (2009) Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes. *J. Hazard. Mater.* 164, 1137-1145.

- [10.22] Y. Li, T. Zhou, X. Lu, J. Wang and F-S. Wong (2009) Rapid decolorization and mineralization of simulated textile wastewater in a heterogeneous Fenton like system with/without external energy. *J. Hazard. Mater.* 165, 193-199.
- [10.23] M. Muruganandham and M. Swaminathan (2006) Photocatalytic decolourisation and degradation of Reative Orange 4 by TiO₂-UV process. *Dyes Pigm.* 68, 133-142.
- [10.24] T. Visa, M. Sanchez, V. López-Grimau, R. Navarro and S. Reche, Gutiérrez-Bouzán, M.C. (2012) Photocatalysis with titanium dioxide to remove colour of exhausted reactive dyebaths without pH modification. *Desal. Water Treat.* 45, 91-99.
- [10.25] M.S. Morsi, A.A. Al-Sarawy and W.A. Shehab El-Dein (2011) Electrochemical degradation of some organic dyes by electrochemical oxidation on a Pb/PbO₂ electrode. *Desal. Wat. Treat.* 26, 301-308.
- [10.26] V. Lopez-Grimau and M.C. Gutierrez (2006) Decolourisation of simulated reactive dyebath effluents by electrochemical oxidation assisted by UV light. *Chemosphere* 62, 106-112.
- [10.27] A. Ndabigengesere and K.S. Narasiah (1998) Quality of water treated by coagulation using Moringa oleifera seeds. *Water. Res.* 32, 781-791.
- [10.28] J. Beltran-Heredia and J. Sanchez-Martin (2008) Azo dye removal by Moringa oleífera seed extract coagulant. *Color. Technol.* 124, 310-317.
- [10.29] P.D. Shah, S.R. Dave and M.S. Rao (2012) Enzymatic degradation of textile dye Reactive Orange 13 by newly isolated bacterial strain *Alcaligenes faecalis* PMS-1. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 69, 41-50.
- [10.30] A. Kunamneni, I. Ghazi, S. Camarero, A. Ballesteros, F.J. Plou and M. Alcalde (2008) Decolorization of synthetic dyes by laccase immobilized on epoxy-activated carriers. *Process Biochem.* 43, 169-178.
- [10.31] Lopez-Grimau, V., Vilaseca, M., Gutierrez-Bouzan, C. (2014) Enzymatic decolorization of azo reactive dyes by laccase from ascomycete *Myceliophthora thermophila*. Study of application at industrial conditions. *Afinidad*, In press.

[10.32] A. Zille, T. Tzankov, G. Gübitz and A. Cavaco-Paulo (2003)
Immobilized laccase for decolourization of Reactive Black 5 dyeing effluent.
Biotechnol. Lett. 25, 1473-1477.

CAPÍTULO 11
Conclusiones

11. CONCLUSIONES

Los estudios llevados a cabo en relación a los tres métodos de decoloración seleccionados, han permitido extraer las conclusiones siguientes:

1. El tratamiento electroquímico en presencia de iones cloruro proporciona un buen rendimiento en la eliminación de colorantes reactivos. Mediante esta técnica pueden obtenerse resultados del 95-100% de decoloración, independientemente de que el colorante esté hidrolizado o no y del pH.

2. El residuo de semillas de Moringa oleífera, una vez extraído el aceite, pueden utilizarse como coagulante para la eliminación de colorantes reactivos, proporcionando un rendimiento entre un 80% y un 95%. Su efecto coagulante mejora en presencia de NaCl y los resultados son ligeramente superiores a pH básico, que es el habitual en este tipo de colorantes.

3. La acción coagulante de la Moringa oleifera varía en función de la estructura química del colorante, y específicamente al número de grupos sulfónicos. Los colorantes con mayor número de grupos sulfónicos presentan una decoloración prácticamente total.

4. El tratamiento enzimático con Laccase proporciona una buena eliminación del color. Sin embargo su eficiencia es muy dependiente del tipo de grupo reactivo del colorante y de su hidrólisis: Se obtienen elevados rendimientos de decoloración del colorante clorotriazínico (92-96%) mientras que, para el colorante vinilsulfónico, la eficiencia del tratamiento depende de si se encuentra hidrolizado o no (62-97%).

5. El uso del enzima Laccase no requiere de la adición de un mediador orgánico. A su vez, se ha comprobado que la salinidad de los efluentes de tintura no afecta significativamente en la actividad del enzima.

6. Comparando los tres métodos de decoloración en las condiciones óptimas de cada uno de ellos, se concluye que la oxidación electroquímica es el más eficiente, ya que permite alcanzar rápidamente el 100% de eliminación de color.

7. Como métodos complementarios aplicados previamente a la depuración biológica, los tratamientos con *Moringa oleífera* i el enzima Laccase no afectarán, previsiblemente, al funcionamiento de las plantas debido a que son sustancias naturales biodegradables. Sin embargo, se consideró necesario estudiar más a fondo el efecto del tratamiento electroquímico.

8. Se comprobó que el efluente decolorado mediante tratamiento electroquímico puede someterse después directamente a un tratamiento biológico junto con el resto de efluentes generados en otros procesos textiles, ya que el cloro residual no tiene una influencia significativa sobre el tratamiento biológico. Por otro lado, debe tenerse en cuenta que el periodo de adaptación de los fangos de la depuradora será más largo.

9. La observación microscópica de fangos activados en los tratamientos de depuración biológicos es un buen bioindicador del estado de funcionamiento de la planta, ya que refleja cualquier anomalía o accidente que se haya producido. La observación a nivel de grupos diferenciados de microorganismos es suficiente para realizar un seguimiento de la planta, sin que sea necesario conocer la especie concreta.

10. La técnica de respirometría electrolítica es de gran utilidad para realizar el seguimiento de las curvas de biodegradabilidad de aguas residuales textiles, ya que permite conocer si la muestra es biodegradable y si existen fenómenos de inhibición y toxicidad, así como la concentración a la cual puede afectar a los microorganismos.

11. Es ventajoso reutilizar el efluente decolorado debido a la gran cantidad de sal que contiene: La reutilización de los baños de tintura decolorados no sólo implican un ahorro de agua, sino también la reducción del consumo de NaCl y por tanto una menor salinidad del agua residual descargada.

12. Los estudios de reutilización de efluentes decolorados con *Moringa oleífera* han permitido concluir que, tanto para colorantes individuales como en tricromía, se obtienen generalmente tinturas de muy buena calidad con agua decolorada, con $DE_{cmc} (2: 1) < 0,5$, valor muy inferior al límite de tolerancia establecido por la industria textil.

CAPÍTULO 12
Recomendaciones

12. RECOMENDACIONES

En base a los resultados obtenidos durante el desarrollo de esta Tesis doctoral y a las investigaciones realizadas anteriormente, se proponen diferentes líneas de investigación para continuar con el estudio de la decoloración de efluentes de tintura textil y su posterior depuración biológica o alternativamente su reutilización para nuevas tinturas.

1. Ampliar el estudio de las tres técnicas de decoloración seleccionadas para tratar otras clases de colorantes.

Además de los colorantes reactivos, que suponen aproximadamente un 25% del mercado mundial de colorantes textiles, las tres técnicas de decoloración descritas en esta Tesis podrían aplicarse a colorantes dispersos, mayoritarios en la tintura de poliéster y colorantes tina y sulfurosos, empleados en la tintura de denim.

2. Estudiar la influencia de los efluentes decolorados con *Moringa Oleifera* y el enzima Laccase en la depuración biológica con fangos activados.

Comprobar el efecto del efluente decolorado mediante estas técnicas en las plantas de tratamiento de depuración biológica posterior y descartar fenómenos de inhibición bacteriana. Mezclar el efluente decolorado con otros efluentes textiles y evaluar su influencia en el tratamiento biológico, de la misma manera que se ha hecho en esta tesis con los efluentes decolorados mediante tratamiento electroquímico.

3. Evaluar la eficiencia de los métodos de decoloración estudiados como tratamientos terciarios.

En esta Tesis los tratamientos de decoloración se han aplicado directamente sobre efluentes simulados de tintura de forma que, una vez decolorados pueden ser mezclados con el resto de aguas residuales de otros procesos textiles, para su posterior tratamiento en la depuradora biológica. Sería conveniente también estudiar si estos métodos de decoloración pueden aplicarse como tratamientos terciarios posteriores al tratamiento secundario por fangos activados.

4. Ampliar el estudio de reutilización de agua y de sal de los efluentes decolorados para realizar nuevas tinturas.

Se comprobó que la reutilización es posible después de un tratamiento con *Moringa oleífera*. Sería conveniente llevar a cabo estudios de reutilización sucesivos de efluentes decolorados con este coagulante. Estudiar como el aumento de la materia orgánica que tiene lugar al reutilizar el agua puede comprometer la calidad de las sucesivas tinturas. Este aumento de materia orgánica se debe tanto a sucesivas adiciones de *Moringa oleífera* como a los compuestos orgánicos que se irán extrayendo del tejido.

5. Aplicación de otros métodos de decoloración enfocados a la reutilización de los efluentes decolorados.

A parte de los estudios de decoloración llevados a cabo con *Moringa oleífera* presentados en esta tesis, en nuestro grupo de investigación se han realizado diversas tesis anteriores donde se utilizaba el tratamiento electroquímico de decoloración previo a la reutilización de los efluentes. Además de estas dos técnicas se podrían aplicar otros métodos con el objetivo de realizar un estudio comparativo y seleccionar el más eficiente para la reutilización del efluente decolorado. A continuación se proponen algunos de ellos:

- Tecnologías de membrana (nanofiltración y osmosis inversa): permiten separar el colorante del agua a la vez que permiten recuperar la sal del efluente que puede ser reutilizada en nuevas tinturas.
- Uso de coagulantes alternativos: siguiendo con la línea de la valorización de residuos, se pueden utilizar otras soluciones coagulantes distintas a la *Moringa oleífera* que no aumenten en excesivo el contenido de materia orgánica del efluente tratado, dado que esto podría causar interferencias en las tinturas con el agua reutilizada.
- Uso de materiales adsorbentes procedentes de la valorización de residuos (orgánicos o inorgánicos) como alternativa al uso de carbón activo convencional.

CAPÍTULO 13
Bibliografía general

13. BIBLIOGRAFÍA GENERAL

- 1) 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.
- 2) AENOR (2002) Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO). Método del Dicromato. UNE 77004-02, Madrid.
- 3) AENOR (2006) Determinación de los Sólidos en Suspensión. Método de filtración por filtro de fibra de vidrio. UNE –EN 872:2006, Madrid.
- 4) AENOR (1997). UNE-EN ISO105-J03: 1997. Textiles. Ensayos de solidez del color: Cálculo de las diferencias de color. Madrid: Asociación Española de Normalización y Certificación,
- 5) Aguas residuales industriales. Diagnóstico de la situación. Manuel Zahera. Fundación COTEC, Madrid.
- 6) Alaboud, TM; Magram SF. (2008) *Res. J. Environ. Sci.*, 2, 445.
- 7) 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.
- 8) 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.
- 9) Allègre, C., Maisseu, M., Charbit, F., Moulin, P. (2004) Coagulation-flocculation-decantation of dye house effluents: concentrated effluents. *J. Hazard. Mater.*, B116, 57-64.
- 10) Allègre, C; Mouli, P; Maisseu, M; Charbit, F. (2004) *Desalination*, 162, 13.
- 11) Allègre, C; Moulin, P; Maisseu, M; Charbit, F. J. (2006) *Membr. Sci.*, 269, 15.
- 12) Anjaneyulu Y., Sreedhara-Chary N. y Suman-Raj S. (2005) Decolourization of industrial effluents – available methods and emerging technologies – a review. *Rev. Environ. Sci. Technol.*, 4, 245-273.

- 13) Anwar, F., Bhangar, M.I. (2003) Analytical characterization of Moringa oleífera seed oil grown in temperate regions of Pakistan. *J. Agric. Food Chem.*, 51, 6558-6563.
- 14) Anwar, F., Latif, S., Ashraf, M., Gilani A.H. (2007) Moringa oleifera: A food plant with multiple medicinal uses. *Phytother. Res.*, 21, 17-25.
- 15) APHA-AWWA-WEF (1995). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Method 2120B: color). Washington, DC
- 16) APHA-AWWA-WEF (1997) Method 2120(B): Color. Visual Comparison Method. Standard Methods for the examination of water and wastewater. 20th Ed, Washigton, D.C.
- 17) APHA-AWWA-WEF (1997) Method 2510(B): Conductivity. Laboratory Method. Standard Methods for the examination of water and wastewater. 20th Ed, Washigton, D.C.
- 18) APHA-AWWA-WEF (1997) Method 5210(B): Biochemical Oxygen Demand (BOD), 5-Day BOD test. Standard Methods for the examination of water and wastewater. 20th Ed, Washigton, D.C.
- 19) APHA-AWWA-WEF (1998). Method 2120–B. Color. Visual Comparison Method. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th ed. American Public Health Association; Washington, D.C.
- 20) Arabaci, G; Usluoglu, A. (2014) The Enzymatic Decolorization of Textile Dyes by the Immobilized Polyphenol Oxidase. *The Scientific World Journal*, <http://dx.doi.org/10.1155/2014/685975>
- 21) Arslan-Alaton, I., Balcioglu, I.A., Bahnemann, D.W. (2002) Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. *Water Res.*, 36, 1143-1154.
- 22) Ayma Agua y Medio Ambiente. “Atlas de microorganismos”. <http://www.ufjf.br/ppgpmi/files/2010/04/atlas-de-microorganismo2.pdf>
- 23) Badani, Z; Ait-Amar, H; Si-Salah, A; Brik, M; Fuchs, W. (2005) *Desalination.*, 185, 411.
- 24) Baker, RW. (2004) *Membrane Technology and Applications*, England: John Wiley & Sons Ltd., UK.

- 25) Bankian, G., Mehrvar, M. (2004) Integration of advanced oxidation technologies and biological processes: recent developments, trends and advances. *J. Environ. Sci. Health. Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.*, 39 (11-12), 3029-3081.
- 26) Bargalló, J. (2007) Toxicidad y biodegradabilidad en aguas residuales industriales. *Gestión de depuradoras biológicas industriales a través del control microbiológico del proceso*. 2ª Edición. Terrassa 16-18 de Mayo.
- 27) Beltran-Heredia, J., Sanchez-Martin, J. (2008) Azo dye removal by Moringa oleífera seed extract coagulant. *Color. Technol.*, 124, 310-317.
- 28) Beltran-Heredia, J., Sanchez-Martin, J., Delagado-Regalado, A., Jurado-Bustos, C. (2009) Removal of Alizarin Violet 3R (anthraquinonic dye) from aqueous solutions by natural coagulants. *J. Hazard. Mater.*, 170, 43-50.
- 29) Bes-Piá, A.; Iborra-Clar, M.I.; Iborra-Clar, A.; Mendoza-Roca, J.A.; Cuartas-Urbe, B.; Alcaina-Miranda, M.I. (2005). Nanofiltration of textile industry wastewater using a physicochemical process as a pre-treatment. *Desalination*, 178, 343-349.
- 30) Bes-Piá, A; Iborra-Clar, MI; Iborra-Clar, A; Mendoza-Roca, JA; Cuartas-Urbe, B; Alcaina-Miranda, MI. (2005) *Desalination*, 178, 343.
- 31) Bhuptawat, H., Folkard, G.K., Chaudhari, S. (2007) Innovative physico-chemical treatment of wastewater incorporating Moringa Oleífera seed coagulant. *J.Hazard. Mat.*, 142, 477-482.
- 32) Bick, H. (1972) "Ciliated Protozoa", World Health Organization, Geneva.
- 33) Brik, M; Chamam, B; Schoberl, P; Braun, R; Fuchs, W. (2004) *Water Sci. Technol.*, 49, 299.
- 34) Brik, M; Schoeberl, P; Chamam, B; Braun, R; Fuchs, W. (2006) *Process Biochem*, 41, 1751.
- 35) Carneiro P.A., Osugi M.E., Fugivara C.S., Boralle N., Furlan M. & Zanoni M.V. (2005). Evaluation of different electrochemical methods on the oxidation and degradation of Reactive Blue 4 in aqueous solution. *Chemosphere*, 59, 431-439.
- 36) Carneiro, P.A., Umbuzeiro, G.A., Oliveira D.P. & Zanoni M.V. (2010). Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile

- effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes. *J. Hazard. Mater.* 174, 694-699.
- 37) 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. *Color. technol.*, 118, 215-219.
- 38) Chao Y.M., Liang T.M. (2008) A feasibility study of industrial wastewater recovery using electro dialysis reversal. *Desalination*, 221, 433-439.
- 39) Chemical Insight & Forecasting: IHS Chemical. Chemical economics handbook: Dyes. (2011) Available on line: <http://www.ihs.com/products/chemical/planning/ceh/dyes.aspx> (accessed on 12th of March 2014).
- 40) Chen, V.; Tang, C. (2002) *Desalination*, 143, 11.
- 41) Chen, X., Chen, G., Po Lock, Y. (2003) Anodic oxidation of dyes at noble Ti/B-diamond electrodes. *Chem. Eng. Sci.*, 58, 995-1001.
- 42) Christie, R.M. (2007) *Environmental aspects of textile dyeing*, 1st ed. Woodhead Publishing Limited: Cambridge, England, pp. 238.
- 43) Cicek, N; Franco, J; Suidan, M; Urbain, V; Manem, J. (1999) *Wat. Environ. Res.*, 71, 64.
- 44) Ciullini, I.; Gullotto, A., Tilli, S.; Sannia, G.; Basosi, R.; Scozzafava, A.; Briganti, F. (2012) Enzymatic decolorization of spent textile dyeing baths composed by mixtures of synthetic dyes and additives. *Appl Microbiol Biotechnol.*, 96 395–405.
- 45) Coughlin, MF; Kinkle, BK; Bishop, PL. (2003) *Water Res.*, 37, 2757.
- 46) Curds, C. R., *An Illustrated Key to the British Freshwater Ciliated Protozoa commonly found in Activated Sludge.*
- 47) DasGupta, S; Chakraborty, S; Purkait, M K; De, S; Basu, JK. (2003) *Sep. Purif. Technol.*, 31, 141.
- 48) 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.
- 49) De Moraes S.G., Freire R.S. y Duran N. (2000) Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. *Chemosphere*, 40, 369-373.
 - 50) Del Río, Al; Fernández, J; Molina, J; Bonastre J; Cases F. (2011) *Desalination*, 273, 428.
 - 51) 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.
 - 52) Dos Santos, A.B., Cervantes, F.J. & Van Lier, J.B. (2007). Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology, *Bioresour. Technol.*, 98, 2369-2385.
 - 53) DyStar, Inc. Work procedures. Industrial Washing Procedure, Excel Washing, 36.
 - 54) Eikenboom, D. H., Van Buijsen, H. J. J. (1981) "Microscopic Sludge Investigation Manual", TNO.
 - 55) EN-ISO 11348-3.
 - 56) EPA (1997) Office of Compliance Sector Notebook Project, Profile of the textile industry, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 40.
 - 57) Ersu, CB; Ong, SK. (2008) *Environ. Technol.*, 29, 225.
 - 58) European Commission (2003) Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference Document on Best Available Techniques for the Textile Industry. Available on line:
http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/txt_bref_0703.pdf
(accessed on 18th of August 2014).
 - 59) Fersi, C; Gzara, L; Dhahbi, M. (2005) *Desalination*, 185, 399.
 - 60) Generalitat de Catalunya. Decret 130/2003 de 13 de maig. Reglament dels Serveis Públics de Sanejament. DOGC núm. 3894, 19/05/2003.

- 61) Golob, V., Vinder, A., Simonic, M. (2005) Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents. *Dyes Pigm.*, 67 (2), 93-97.
- 62) Golob, V; Vinder, A; Simonic, M. (2005) *Dyes Pigm.*, 67, 93.
- 63) Government of Catalonia. (2003). Decree 130/2003.
- 64) Greenlee L.F., Lawler D.F., Freeman B.D., Marrot B., Moulin P. (2009). Reverse osmosis desalination: Water sources, technology and today's challenges, *Water Res.*, 43: 2317-2348.
- 65) Gupta U.K., Suhus. (2009) Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *J. Environ. Manage.* 90, 2313-2342.
- 66) Gutiérrez, M. C. (2000) Contribución al estudio de la decoloración electroquímica de colorantes reactivos en aguas residuales textiles. Tesis doctoral. Dpto. Ingeniería química, UB.
- 67) Gutierrez, M.C., Pepió, M., Crespi, M. (2002) Electrochemical oxidation of reactive dyes: method validation and application. *Color. Technol.*, 118 (1), 1-5.
- 68) Gutierrez, MC; Crespi, M. (1999) *J. Soc. Dyes Colourist.*, 115, 342.
- 69) Gutierrez, MC; Pepio, M; Crespi, (2001) M; Mayor, N. *Color. Technol.*, 117, 356.
- 70) Hai, Fl., Yamamoto, K., Fukushi, K. (2006) *Desalination*, 192, 315.
- 71) Hessel, C. Allegre, M. Maisseu, F. Charbit, P. Moulin (2007). Guidelines and legislation for dye house effluents. *Journal of Environmental Mnagement*, 83, 171-180.
- 72) Hochstrat R., T. Wintgens, T. Melin, P. Jeffrey. (2005). Wastewater reclamation and reuse in Europe - a model-based potential estimation. *Water Supply*, 5-1: 67–75.
- 73) Hogetsu, A; Ishikawa, T; Yoshikawa, M; Tanabe, T; Yudate, S; Sawada, (1992) *J. Water Sci. Technol.*, 25, 341.
- 74) <http://www.ambientum.com/revistanueva/2005-09/aguas.htm>. Consultado en Marzo 2013.
- 75) http://www.forumlibertas.com/frontend/forumlibertas/noticia.php?id_noticia=4746. Consultado en Marzo 2013.

- 76) IARC. Overall evaluations of carcinogenicity to humans (2004). In: IARC monographs, International Agency for Research on Cancer, Lyon, pp. 1-82.
- 77) J. De Dios Trillo, García del Campo, I. (1996) "El bulking en sistemas de fangos activados", *Tecnología del Agua* 155.
- 78) Jenkins, D., Richard, M. G., Daigger G. T. (1993) "Manual on the Causes and Control of Activated Sludng and Foaming", Lewis Publishers 2nd Edition.
- 79) Jhawar, M., Bartels, C., Chilekar, S. (2003) UF technology contributes to the recycling of dye salt solutions. *Filtr. Separat.*, 40, 20-21.
- 80) 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.
- 81) Judd, S. (2010) *The MBR Book. Principles and Applications of Membrane Bioreactors in Water and Wastewater Treatment*. Elviesier, 2nd Ed, London, UK.
- 82) Kim, S., Park, C., Kim, T.H., Lee, J.W., Kim, S.W. (2003) COD Reduction and decolorization of textile effluent using a combined process. *J. Biosci. Bioeng.*, 95(1), 102-105.
- 83) Kim, T.H., Park, C., Lee, J., Shin, E.B., Kim, S. (2002) Pilot scale treatment of textile wastewater by combined process (fluidized biofilm process-chemical coagulation-electrochemical oxidation) *Water Res.*, 36, 3979-3988.
- 84) Kim, TH; Park, C; Kim, S. (2005) *J. Cleaner Prod.*, 13, 779.
- 85) Kim, TH; Park, C; Lee, J, Shin; EB, Kim, S. (2002) *Water Res.*, 36, 3979.
- 86) Koch, M., Yediler, A., Lienert, D., Insel, G., Kettrup, A. (2002) Ozonation of hydrolyzed azo dye reactive yellow 84 (CI). *Chemosphere*, 46, 109-113.
- 87) Koyuncu, I. (2002) Reactive dye removal in dye/salt mixtures by nanofiltration membranes containing vinylsulphone dyes: effects of feed concentration and cross flow velocity. *Desalination*, 143, 243-253.

- 88) Kuhad R.C., Sood N., Tripathi K.K., Singh A. and Ward O.P. (2004) Developments in microbial methods for the treatment of dye effluents. *Adv. Appl. Microbiol.*, 56, 185-213.
- 89) Kuyuncu, I; Topacik, D; Yuksel, E. (2004) *Sep. Purif. Technol.*, 36, 77.
- 90) Kyzas, G.Z. (2012) A decolorization technique with spent “Greek Coffee” grounds as zero-cost adsorbents for industrial textile wastewaters. *Materials*, 5, 2069-2087.
- 91) Kyzas, G.Z., Fu, J., Matis, K.A. (2013) The change from past to future for adsorbent materials in treatment of dyeing wastewaters. *Materials*, 6, 5131-5158.
- 92) Kyzas, G.Z., Travlou, N.A., Kalogirou, O., Deliyanni, E.A. (2013) Magnetic graphene oxide: effect of preparation route on Reactive Black 5 adsorption. *Materials*, 6, 1360-1376.
- 93) Kyzas, G.Z., Kostoglou, M. (2014) Green adsorbents for wastewaters: A critical review. *Materials*, 7, 333-364.
- 94) L. Mendoza, M. Jonstrup, R. Hatti-Kaul and B. Mattiasson (2011) Azo dye decolorization by laccase/mediator system in a membrane reactor: Enzyme and mediator reusability. *Enzyme Microb. Technol.* 49, 478-484.
- 95) La Vanguardia. Agua. El desafío del siglo XXI.
- 96) Lacasse, K., Baumann, W. (2004) *Textile Chemicals. Environmental Data and Facts*, 1st ed. Springer-Verlag: Heidelberg- Berlin, Germany, pp. 1181.
- 97) Larson R. J., Perry R. L. (1981) Use of the electrolytic respirometer to measure biodegradation in natural waters. *Water Research* 15, 697-702.
- 98) 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.
- 99) Liang, C.Z., Sun, S.P., Li, F.Y., Ong, Y.K., Chung, T.S. (2014) Treatment of highly concentrated wastewater containing multiple

- synthetic dyes by a combined process of coagulation/flocculation and nanofiltration. *J. Membr. Sci.*, 469, 306-315.
- 100) Lin, HJ; Gao, WJ; Meng, F; Liao, BQ; Leung, KT; Zhao, L; Chen, J; Hong, H. (2012) *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42, 677.
- 101) Lopez-Grimau, V. Gutierrez M.C. (2006) Decolourisation of simulated reactive dye bath effluents by electrochemical oxidation assisted by UV light. *Chemosphere*, 62, 106-112.
- 102) López-Grimau, V., Gutiérrez-Bouzán, C. (2013). Selection of decolorization methods of reactive dye baths for reuse purposes. In *Dyeing: Processes, techniques and applications*. Jie Fu, Nova Publishers Inc.: New York, USA, Chapter 10, pp. 205-216.
- 103) López-Grimau, V., Riera-Torres, M., Lopez-Mesas, M., Gutierrez-Bouzan, C. (2013) Removal of aromatic amines and decolourisation of azo dye baths by electrochemical treatment. *Color. Technol.*, 129, 267-273.
- 104) López-Grimau, V., Gutiérrez-Bouzán, M.C., Sala, M; Crespi, M. (2013) *Desalin. Water. Treat*, 51, 1527.
- 105) López-Grimau, V., Gutiérrez-Bouzán, MC., Valldeperas, J., Crespi, M. (2012) *Color Technol.*, 128, 36.
- 106) Lopez-Grimau, V., Vilaseca, M., Gutierrez-Bouzan, C. (2014) Enzymatic decolorization of azo reactive dyes by laccase from ascomycete *Myceliophthora thermophila*. Study of application at industrial conditions. *Afinidad*, In press.
- 107) 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.
- 108) Lu, X; Liu, L; Yang, B; Chen, J. (2008) *J. Cleaner Prod.*, 17, 111.
- 109) M. Crespi, M.C. Gutiérrez. (1996) Colour removal of dyeing and washing effluents by electrochemical treatment. 17 IFATCC Congress, Vienna.
- 110) M. M. Vilaseca, M. C. Gutiérrez, M. Crespi (1999). Valoración de toxicidad en efluentes tratados por oxidación electroquímica. 8º Congreso del

- Mediterráneo de Ingeniería química. EXPOQUIMIA, 10-12 de Noviembre, Barcelona.
- 111) M.C. Gutiérrez, M. Crespi. (2000) Congreso WEFTEC
- 112) M.C. Gutiérrez, M. Crespi. Revista de la Industria Textil.
- 113) M.C. Gutiérrez, M. Pepió, M. Crespi. (1999) Electrochemical continuous decolorization of effluents containing reactive dyes. 18th IFATCC Congress, Copenhagen.
- 114) M.C. Gutiérrez, M. Crespi. (1999) A review of electrochemical treatments for colour elimination. J. Society of Dyers and Colourists, 115 (11),12-15.
- 115) Malik, P.K. (2004) Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. J. Hazard. Mater., B113, 81-88.
- 116) Masía Buades, E., Capó Vicedo, J. (2004) Evolución del sector textil en España, el caso del textil hogar. Rev. Economía Industrial, 355, 283-304.
- 117) McConnachie, G.L., Folkard, G.K., Mtawali, M.A; Sutherland, J.P. (1999) Field trials of appropriate hydraulic flocculation processes. Water Res., 33, 1425-1434.
- 118) 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.
- 119) Menéndez C., Pérez J. (1993) Determinación de la constante de degradación y respiración endógena mediante técnica respirométrica. Tecnología del Agua 113, 32-36.
- 120) Mohan, N., Balasubramanian, N., Ahmed Basha, C. (2007) Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse. J. Hazard. Mater., B147, 644-651.
- 121) 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.

- 122) Morsi, M.S., Al-Sarawy, A.A., Shehab El-Dein, W.A. (2011) Electrochemical degradation of some organic dyes by electrochemical oxidation on a Pb/PbO₂ electrode. *Desal. Wat. Treat.*, 26, 301-308.
- 123) Moulin, P; Allègre, C; Maisseu, M; Charbit, F. (2004) *Desalination*, 162, 13.
- 124) Mughal, M.H., Ali, G.; Srivastava, P.S., Iqbal, M. (1999) Improvement of drumstick (*Moringa pterygosperms Gaetn.*) a unique source of food and medicine through tissue culture. *Hamdard Med.*, 42 (1), 37-42.
- 125) Muruganandham, M., Swaminathan, M. (2006) Photocatalytic decolourisation and degradation of Reative Orange 4 by TiO₂-UV process. *Dyes Pigm.* 68, 133-142.
- 126) Naessens, W; Maere, T; Nopens, I. *Bioresour (2012) Technol.*, 122, 95.
- 127) Naim, MM; El Abd, YM. (2002) *Separ Purif Meth.*, 31, 171.
- 128) Ndabigengesere, A., Narasiah, K.S. (1998) Quality of water treated by coagulation using *Moringa oleifera* seeds. *Water. Res.*, 32, 781-791.
- 129) O'Neill, C.; Hawkes, F.R.; Hawkes, D.L.; Lourenço, N.D.; Pinheiro, H. (1999). Colour in textile effluents- sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74: 1009-1018.
- 130) 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.
- 131) Oliveira, J.T.A., Silveira, S.B., Vasconcelos K.M., Cavada B.S., Moreira, R.A. (1999) Compositional and nutritional attributes of sedes from the multiple purpose tree *Moringa oleifera* Lamarck. *J. Sci. Food Agric.*, 79, 815-820.
- 132) Ong, Y.K., Li, F.Y., Sun, S.P., Zhao, B.W., Liang, C.Z., Chung, T.S. (2014) Nanofiltration hollow fiber membranes for textile wastewater treatment: Lab-scale and pilot-scale studies. *Chem. Eng. Sci.*, 114, 51-57.
- 133) Onorati F. et al. (2004) Perioperative enoximone infusion improves cardiac enzyme release after CABG. *J. Cardiothorac Vasc. Anesth.* 18, 409-414.

- 134) Ortiz-Palafox, J., Navarrete, A., Sacramento-Rivero, J.C., Rubio-Atocha, C., Acereto-Escoffie, P., Rocha-Uribe, J.A. (2012) Extraction and characterization of oil from *Moringa Oleifera* using supercritical CO₂ and traditional solvents. *Am.J. Anal. Chem.*, 3, 946-949.
- 135) P.D. Shah, S.R. Dave and M.S. Rao (2012) Enzymatic degradation of textile dye Reactive Orange 13 by newly isolated bacterial strain *Alcaligenes faecalis* PMS-1. *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 69 41-50.
- 136) 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.
- 137) Patel, P. N.; Patel, H. S. (2012) Removal and decolorization of dye bearing textile effluents by sulfinated furfural-acetone resin. *Adv. App. Sci. Res.* 3 2693–2699.
- 138) Paździor, K; Klepacz-Smólka, A; Ledakowicz, S; Sójka-Ledakowicz, J; Mrozińska, Z; Zylla, R. (2009) *Chemosphere*, 75, 250.
- 139) Pearce, CI; Lloyd, JR; Guthrie, JT. (2003) *Dyes Pigm.*, 58, 179.
- 140) Persin, F; Suksaroj, C; Héran, M; Allègre, C. (2005) *Desalination*, 178, 333.
- 141) Petrinic, I., Andersen, N.P., Sostar-Turk, S., Le Marechal, A.M. (2007) The removal of reactive dye printing compounds using nanofiltration. *Dyes Pigm.*, 74, 512-518.
- 142) Pierce, J. (1994). Colour in textile effluents- the origins of the problem. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 110: 131-133.
- 143) Primer Informe de Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos del Mundo.
- 144) 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.
- 145) Pritchard, M., Craven, T., Mkandawire, T., Edmondson, A.S., O'Neill, J.G. (2010) A study of the parameters affecting the effectiveness of

- Moriga oleífera in drinking water purification. *Phys. Chem. Earth.*, 35, 791-797.
- 146) Qin, J.J., Oo, M.H., Kekre, K.A. (2007) Nanofiltration for recovering wastewater from a specific dyeing facility. *Sep. Purif. Technol.*, 56, 199-203.
- 147) 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.
- 148) Rajkumar, D., Guk-Kim. J. (2006) Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment. *J. Hazard. Mater*, B136, 203-212.
- 149) Rashid, U., Anwar, F., Moser, B.R., Knothe, G. (2008) Moringa Oleifera oil: A possible source of biodiesel. *Biores. Technol.*, 99, 8175-8179.
- 150) Rauf, M.A.; Ashraf, S.S. (2012) Survey of recent trends in biochemically assisted degradation of dyes. *Chem. Eng. J.* 209, 520–530.
- 151) *Rev. Ambientum*:
- 152) Riechmann, J. (2003) Tres principios básicos de justicia ambiental. *Rev. Interuniversitaria de Formación del Profesorado (RIFP)* 21 pp. 103-120.
- 153) Riera-Torres, M; Gutierrez, MC. (2010) *Chem. Eng. J.*, 156, 114.
- 154) Robinson T1, McMullan G, Marchant R, Nigam P. (2001) Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour Technol.*, 77(3), 247-55.
- 155) Rodríguez Fernández-Alba, A., León, P., Rosal, R., Dorado, M., Villar, S., Sanz, J.M. (2006) Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales vt2. Informe de vigilancia tecnológica. www.madrimasd.org.
- 156) Ros M. (1993) *Respirometry of Activated Fango*. Technomic Publishing Company, Inc.
- 157) Rosales, E.; Pazos, M.; Sanromán, M.A. (2011) Comparative efficiencies of the decolourisation of leather dyes by enzymatic and electrochemical treatments. *Desalination*. 278 312-317.

- 158) Sakakibara, Y., Nakayama, T. (2001) A novel multi-electrode system for electrolytic and biological water treatments: electric charge transfer and application to denitrification. *Water Res.*, 35, 768-778.
- 159) Salazar, L. (2005). Thesis dissertation, UPC - Barcelona Tech. Barcelona, Spain,
- 160) 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.
- 161) Sharon, G. Berk, Gunderson, John H. (1993) "Wastewater Organisms a color atlas", Lewis Publishers
- 162) Shende, R.V.; Mahajani, V.V. (2002). Wet oxidative regeneration of activated carbon loaded with reactive dye. *Waste Management*, 22 (1): 73-83.
- 163) Shu, L. Waite, TD. Bliss, PJ. Fane, A. Jegatheesan, V. (2005) *Desalination*, 172, 235.
- 164) Silva, M.C., Correa, A.D., Amorim, M.T.S.P., Parlot, P., Torres, J.A., Chagas, P.M.B. (2012) Decolorization of the phthalocyanine dye reactive blue 21 by turnip peroxidase and assessment of its oxidation products. *J. Mol. Catal. B: Enzym.* 77 9-14.
- 165) 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.
- 166) Singh, M., Toor, A.P., Verma, A., Jotshi, C.K. & Bajpai, P.K. (2006). Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO₂ in a shallow pond slurry reactor, *Dyes Pigm.*, 68, 53-60.
- 167) Solis, M., Solis, A., Perez, H.I., Manjarrez N., Flores, M. (2012) Microbial decolouration of azo dyes: A review. *Process Biochem.*, 47, 1723-1748.
- 168) Spanish government. (1986) Royal Decree 849/1986. Regulation of the hydraulic public domain.
- 169) Spanish government (1986) Royal Decree 849/1986. Regulation of the hydraulic public domain.

- 170) Special publication of Water Pollution Control Federation (1990).
“Wastewater Biology: The Microlife”.
- 171) Spencer Davies P., Murdoch F. (2001). The increasing importance of assessing toxicity in determining sludge health and management policy. Presented to BHR Group on “Sludge Management”, Crafield.
- 172) Spencer Davies P., Murdoch F. (2001). The role of respirometry in maximising aerobic treatment plant efficiency. Strathkelvin Instruments Ltd, 1.05 Kelvin Campus, W of Scotland Science Park, Glasgow G20 0SP.
- 173) Standard Methods 21th edition 2501B.
- 174) Standard Methods 21th edition 4500 H+B.
- 175) Standard Methods 21th edition 4500Cl-B.
- 176) Standard Methods 22nd edition 2120 B.
- 177) Standard Methods 22nd edition 2540.
- 178) Standard Methods 22nd edition 5210-B.
- 179) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1995) 19th Edition. American Public Health Association, N. Y.
- 180) Sun, S.P., Hatton, T.A., Chan, S.Y., Chung, T.S. (2012) Novel thin-film composite nanofiltration hollow fiber membranes with double repulsion for effective removal of emerging organic matters from water. *J. Membr. Sci.*, 401-402, 152-162.
- 181) Tahri, N; Masmoudi, G; Ellouze, E; Jrad, A; Drogui, P; Ben Amar, R. J. (2012) *Cleaner Prod.*, 33, 226.
- 182) Tchabanoglous, G., Burton, F.L., Stensel, H.D. (2003) *Wastewater engineering; treatment and reuse*; Metcalf & Eddy. McGraw-Hill, Boston, 1819.
- 183) *Textile Magazine* (2013). World fibre production grows to 82 million tonnes in 2012.
- 184) Torrades, F., García-Montaña, J., García-Hortal, J.A., Nuñez, L., Doménech, X., Peral, J. (2004) Decolorisation and mineralisation of homo and hetero-bireactive dyes under Fenton and Photo-Fenton conditions. *Color. Technol.*, 120, 188-194.

- 185) UNE 77004: 2002.
- 186) UNE-EN 1484-98.
- 187) UNE-EN 25663-94.
- 188) UNE-EN 872:2006.
- 189) 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.
- 190) Vandevivere, PC; Bianchi, R; Verstraete, W. (1998) *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 72, 289.
- 191) Verma, A.K., Dash, R.D., Bhunia, P. (2012) A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *J. Environ. Manage.*, 93, 154-168.
- 192) Vidal, G., Nieto, J., Cooman, K., Gajardo M., Bornhardt, C. (2004) Unhearing effluents treated by an activated sludge system. *J. Hazard. Mater.*, B112, 143-149.
- 193) Vilaseca, M. (2001) Microscopic observation of activated sludge in biological treatment plants (in Spanish). *Boletín INTEXTER (UPC)*, 119, 67-73.
- 194) Vilaseca, M; Gutiérrez, MC; López-Grimau, V; López-Mesas, M; Crespi, M. (2010) *Water Environ. Res.*, 82, 176.
- 195) 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.
- 196) Wu, J., Doan, H., Upreti, S. (2008) Decolorization of aqueous textile reactive dye by ozone, *Chemical Engineering Journal* 142, 156-160.
- 197) Yamamoto, K; Hiasa, H; Talat, M; Matsuo, T. (1998) *Water Sci. Technol.*, 21, 43.
- 198) Yigit, NO; Uzal, N; Koseoglu, H; Harman, I; Yukseler, H; Yetis, U; Civelekoglu, G; Kitis, M. (2009) *Desalination*, 240, 143.
- 199) Yin, C.Y. (2010) Emerging usage of plant-based coagulants for water and wastewater treatment. *Process Biochem.*, 45, 1437-1449.

- 200) You, SJ; Teng, JY. J. (2009) Taiwan Inst. Chem. Eng., 40, 500.
- 201) Young J. C., Baumann E. R. (1976) The electrolytic respirometer – I Factors affecting oxygen uptake measurements. Water Research 10, 1031-1040.
- 202) Young J. C., Maumann E. R. (1976) The electrolytic respirometer – II Use in water pollution control plant laboratories. Water Research 10, 1141-1149.
- 203) Yukseler, H; Unlu, M; Yetis, U. (2009) Desalination, 240, 178.
- 204) Zhao, W., Shi, H., Wang, D. (2004) Ozonation of cationic Red X-GRL in aqueous solution: degradation and mechanism. Chemosphere, 57, 1189-1199.
- 205) Zheng, X; Liu, (2006) J. Desalination, 190, 277.
- 206) Zhou, M. & He, J. (2007). Degradation of cationic red X-GRL by electrochemical oxidation on modified PbO₂ electrode, J. Hazard. Mater., 153, 357-363.
- 207) Zille, A., Tzanov, T., Gübitz, G.M., Cavaco-Paulo, A. (2003) Immobilized laccase for decolourization of Reactive Black 5 dyeing effluent. Biotechnol. Lett. 25, 1473-1477.
- 208) Zitrides, T. G., Bleam, R., Hyde, C. (2006) Using Electrolytic Respirometry to Monitor Biotreatment. Pollution Engineering, 38, 8.
- 209) Zollinger, H. (1987). Color Chemistry. Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigment. VCH, Weinheim. pp. 367.

ANEXO 1
New trends in Textile Wastewater

NEW TRENDS IN TEXTILE WASTEWATER

This annex includes an overview of the main technologies for the textile wastewater treatment, from the conventional physico-chemical and biological treatment to the more recent membrane bioreactors.

Published as Chapter 13 of book “Dyeing: Processes, Techniques and Applications” Ed. Nova Science 2013. ISBN: 978-1-62808-871-7.

Cap. 13: NEW TRENDS IN TEXTILE WASTEWATER TREATMENTS

Carmen Gutiérrez-Bouzán, Víctor López-Grimau¹ and Mercè Vilaseca

La consulta íntegra de la tesi, inclosos els articles no comunicats públicament per drets d'autor, es pot realitzar prèvia petició a l'Arxiu de la UPC

ATENCIÓN ¡

Les pàgines 2 a 16 d'aquest annex , es poden consultar a la web de l'editor

ATENCIÓN ¡

Las páginas 2 a 16 del presente anexo pueden consultarse a través en el web del editor

ATTENTION ¡

Pages 2 to 16 of the annex are available at the editor's web

https://www.novapublishers.com/catalog/product_info.php?products_id=45033

ANEXO 2

**Patente de Invención:
Perfeccionamiento en la obtención de carbón activado**

PERFECCIONAMIENTO EN LA OBTENCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO

Obtención de un absorbente natural para la eliminación de materia orgánica, absorbente de gases, vapores y sustancias, a partir de residuos naturales. Se emplea como materia prima desperdicios de algodón, de lana, y material de deshecho de bajo o nulo coste y de ninguna utilidad.

Este trabajo dio lugar a una patente e invención.

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(21)	49 1 4 4 6	
(29)	FECHA DE PRESENTACION	
	21 ABR. 1980	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

8102539

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
Int. Cl. ³ COIB 31/08		
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(54) TITULO DE LA INVENCION		
"Perfeccionamientos en la obtención de carbón activado".		
(71) SOLICITANTE (ES)		
INSTITUTO DE INVESTIGACION TEXTIL Y DE COOPERACION INDUSTRIAL DE LA UNIVERSIDAD POLITECNICA DE BARCELONA.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Colón. 15 - TARRASA.- (Barcelona)		
(72) INVENTOR (ES)		
D. Martin Céspedes Rosell		
(73) TITULAR (ES)		
D. Joaquín BOLIBAR PERA		
(74) REPRESENTANTE		

POOR QUALITY

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

M e m o r i a d e s c r i p t i v a

5 La presente invención tiene por objeto unos
perfeccionamientos en la obtención de carbón activado,
que tiene múltiples aplicaciones especialmente como
agente absorbedor de gases, vapores y de sustancias
contenidas en líquidos.

10 El carbón activado consiste esencialmente
en una estructura no cristalina en la que se ha desa-
rrollado una gran superficie interna formada por una
masa de millares de pequeñísimos poros, cuyo tamaño
viene determinado por la materia, y el proceso de ac-
tivación empleado en su obtención.

15 Las características esenciales del carbón ac-
tivado que determinan la calidad del mismo están defi-
nidas por el área de su superficie interna y la capaci-
dad de esta superficie de absorber una determinada mo-
lécula, cuyas características se pueden resumir princi-
20 palmente en las siguientes: tamaño del poro, que varía
según la materia prima empleada, así con cáscara de co-
co se obtienen poros pequeños que permiten absorber
partículas muy pequeñas, con madera se obtienen poros
de tamaño mediano, y con carbón se obtienen poros de
25 tamaño mayor; superficie interna, que varía según el
proceso de activación oscilando entre 500 y 1500 m²/gr;
y tamaño de los gránulos, que para el carbón granulado
depende del efecto de absorción deseado y de las pér-

didas de carga admitidas en el proceso.

El carbón activo se obtiene y utiliza normalmente en polvo y en forma granular. El carbón en polvo se usa en procesos discontinuos y es un producto de menor precio que el granulado. En general no es reutilizable aunque en Estados Unidos existe alguna instalación para su regeneración. No obstante, las pérdidas de carbón en polvo durante la regeneración son considerables. Se aplica en los tratamientos llamados "batch-contact" o contacto por partidas en las que el carbón y la substancia que tiene que ser tratada se mezclan y son posteriormente separados por filtración. El carbón activo en polvo se emplea principalmente en la decoloración de líquidos. En cuanto al carbón granulado se produce mediante un proceso especial de aglomeración a partir del carbón el polvo, o bien troceando materias primas de mayor tamaño después de su carbonización. Se usa para operaciones cíclicas continuas. Es bastante más caro que el carbón en polvo pero es fácilmente regenerable una vez saturado, pudiendo emplearse de nuevo. Existe en varios tamaños de granulado. Durante años, el carbón granulado fué usado principalmente en los sistemas de fase de vapor. Posteriormente a partir de los años 50 se han desarrollado una variada gama de tipos que permiten un amplio uso en aplicaciones de fase líquida. El principal empleo del carbón activo granular es en la adsorción de gases, vapores y substancias contenidas en líquidos.

Hasta el presente la obtención del carbón

activo se ha realizado a partir de materia prima de origen animal y posteriormente de materia prima de origen vegetal que ha substituido a la materia animal por ser más puro y eficaz, empleando especialmente cáscaras de coco, nuez, avellana o almendra, turba, madera, huesos de oliva, serrín, etc. o bien de materia prima de origen mineral tal como carbón de hulla.

En general, la obtención de carbón activo ha consistido en impregnar la materia prima con agentes químicos tales como cloruro de cinc o ácido fosfórico, que realizan la doble función de actuar como deshidratantes facilitando la destilación a temperatura más baja y el grafitado del alquitrán que se desprende, y favorecer el mantenimiento de la porosidad del material de procedencia, y someter después el material impregnado a una carbonización en retortas.

En líneas generales, los procesos conocidos de obtención de carbón activo comprenden en general dos fases: una primera de carbonización de la materia prima entre 400 a 700° C en ausencia de gases oxidantes, durante aproximadamente 24 a 48 horas, y una segunda fase de activación realizada a una temperatura de 800 a 1.000° C en presencia de vapor de agua o de gases inertes durante un corto tiempo de 30 minutos a 1 hora.

Los procesos conocidos hasta el momento presentan algunos inconvenientes entre los que se pueden

mencionar el precio de la materia prima que oscila según sea el origen de la misma, gran consumo de energía por realizar la carbonización en recintos cerrados y tener que alcanzar temperaturas elevadas del orden de los 900° C, necesidad de realizar la carbonización en dos etapas y requerir un tiempo elevado, etc.

5

Tales inconvenientes quedan solventados mediante los perfeccionamientos de la presente invención, según los cuales se emplea como materia prima desperdicios de la hilatura de algodón, material de desecho de bajo o nulo precio y sin ninguna utilidad, cuya eliminación constituye un problema. Este bajo valor de la materia prima permite, de acuerdo con los presentes perfeccionamientos, llevar a cabo la carbonización en presencia de aire según una reacción exotérmica, con lo que, si bien el rendimiento alcanzado es más bajo que en los procesos usuales que emplean otros materiales, hace posible reducir considerablemente la temperatura y la duración del proceso, obteniendo así un importante ahorro de energía y de tiempo, todo lo cual redundará en un beneficio económico que compensa ampliamente dicho bajo rendimiento.

10

15

20

Por otra parte, mediante estos perfeccionamientos se obtiene el carbón activado prácticamente en una sola fase, lo que constituye una gran simplificación del proceso.

25

De acuerdo con los perfeccionamientos de la invención la obtención de carbón activado se lle-

va a cabo de la siguiente manera.

Si se desea obtener el carbón activo en polvo se impregnan dichos desperdicios de la hilatura del algodón, con una solución de cloruro de cinc, se procede a un secado, y a continuación se efectúa la carbonización en una sola fase del producto secado durante 10 a 20 minutos a una temperatura de 400 a 700° C, y finalmente se lava el producto resultante con una disolución de ácido clorhídrico para recuperar el cloruro de cinc.

Ahora bien, si se desea obtener principalmente carbón activo en forma granular, se impregnan los desperdicios de hilatura con una solución que contiene cloruro de cinc o en su caso ácido sulfúrico adicionado eventualmente con ácido fosfórico, sometiéndose a una carbonización parcial para obtener una pasta, la cual es sometida posteriormente a una carbonización durante 10 a 50 minutos a una temperatura de 400 a 700° C, después de lo cual se procede a lavar el producto y a su secado, para a continuación trocear y tamizar el mismo para obtener el carbón granular y un 25% de carbón en polvo como subproducto.

Alternativamente, el carbón obtenido después de la operación de secado y antes de proceder a su troceado, se puede impregnar con una solución de cloruro de cinc y se le somete a otra carbonización durante 10 a 30 minutos a la temperatura indi-

5 cada de 400 a 700 ° C, procediendo a continuación a su lavado y secado, después de lo cual se trocea y tamiza en la forma indicada obteniéndose carbón granular y carbón el polvo como subproducto según el porcentaje indicado.

10 Para una mejor comprensión de los perfeccionamientos de la invención, a continuación se describen una serie de ejemplos de realización a título ilustrativo que no deben ser considerados como limitativos del alcance de los presente perfeccionamientos.

EJEMPLO N° 1:

Obtención de carbón en polvo mediante cloruro de cinc.

15 En este ejemplo se impregna el desperdicio de hilatura del algodón con una solución de cloruro de cinc, se seca y se carboniza durante 10 a 20 minutos a una temperatura de 400 a 700° C, luego se lava con una disolución de ácido clorhídrico para recuperar el cloruro de cinc utilizado en el proceso.

20 Se han realizado varios ensayos, para determinar la cantidad adecuada de cloruro de cinc a utilizar en el proceso. La proporción más conveniente es de 0,5 Kg. de cloruro de cinc por 1 Kg, de desperdicio. Asimismo, la temperatura y tiempo más adecuados son los indicados. El rendimiento del proceso es del 35%,
25 es decir por cada kilogramo de desperdicio se obtiene 0,35 Kg. de carbón activado.

Para que el proceso sea económicamente ren-

5 table se debe recuperar el cloruro de cinc. Se ha estudiado la recuperación por precipitación con sosa caústica y redicolución con ácido clorhídrico, y por concentración de las aguas de lavado siendo éste último procedimiento el más económico.

10 Como se ha indicado, la carbonización en presencia de aire es un proceso exotérmico ya que se efectúa una combustión parcial del desperdicio (poder energético aproximado 4200 cal/g.). No obstante, no se tiene en cuenta la recuperación de esta energía en este proceso, ni en los siguientes, ya que los cálculos económicos tienen un valor aproximado. Por ello, se ha considerado que el valor teórico del coste de producción del carbón activado debe salir deliberadamente elevado para compensar los errores cometidos en su cálculo.

15

Consumo neto de reactivos y energía por kilogramo de carbón obtenido:

20

Desperdicios	2,850 Kg.
Acido clorhídrico 22° Bè	0,287
Cloruro de cinc (posibles pérdidas)	14,4 g.
Agua	14,4 litros
Energía	9796 Kcal.

25

Ejemplo N° 2:

Obtención de carbón granular mediante cloruro de cinc.

El desperdicio se carboniza parcialmente con una solución

de cloruro de cinc del 400%, de esta manera se forma una pasta que se carboniza durante 20 a 30 minutos a una temperatura de 400 a 700° C, luego se lava con una disolución de ácido clorhídrico. Una vez lavado se seca, luego se trocea y se tamiza obteniéndose carbón granular y como subproducto un 25% de carbón en polvo.

Se utilizan 3125 g. de cloruro de cinc por cada kilogramo de desperdicio, que se recupera concentrando las aguas de lavado. El rendimiento del proceso es del 39%.

Consumo neto de reactivos y energía por kilogramo de carbón obtenido

Desperdicios	2,564 Kg.
Acido clorhídrico 22° Bè	1,6 litros
Cloruro de cinc	80 g.
Agua	48 litros
Energía	32548 Kcal.

Ejemplo N° 3:

Obtención de carbón granular mediante ácido sulfúrico.

El desperdicio se carboniza parcialmente con una solución concentrada de ácido sulfúrico. La pasta que se forma se carboniza durante 20-30 minutos a una temperatura de 400 a 700° C, luego se lava con agua, se neutraliza con sosa caústica y se vuelve a lavar con agua. Seguidamente se seca, se trocea y se tamiza para separar por tamaños, como subproducto se obtiene

un 25% de carbón en polvo. El rendimiento del proceso es del 58%.

Consumo neto de energía y reactivos por kilogramo de carbón obtenido:

5	Desperdicios	1,724 Kg.
	Acido sulfúrico 66% Bè	1,2 litros
	Cal	1 Kg.
	Agua	30 litros
	Energía	1.584 Kcal.

10 Ejemplo N° 41

Obtención de carbón granular mediante ácidos sulfúrico y fosfórico.

El desperdicio se carboniza parcialmente con una solución concentrada de ácidos sulfúrico y fosfórico. La pasta que se forma se carboniza durante 30 a 50 minutos a una temperatura de 400 a 700°C, luego se lava con agua, se neutraliza y se vuelve a lavar con agua. Finalmente se seca, se trocea y se tamiza para separar los diferentes tamaños. Como subproducto se obtiene un 25% de carbón en polvo. El rendimiento del proceso es del 44,4%.

20 Consumo neto de reactivos y energía por kilogramo de carbón obtenido:

25	Desperdicios	2,252 Kg.
	Acido sulfúrico 66% Bè	1 litro
	Acido fosfórico 85%	0,5 litros
	Cal	1,25 Kg.
	Agua	30 litros
	Energía	1.980 Kcal.

Ejemplo N° 5:

Obtención de carbón granular a partir de ácidos sulfúrico, fosfórico y cloruro de cinc.

5 El desperdicio se carboniza parcialmente con una solución concentrada de ácidos sulfúrico y fosfórico. La pasta que se forma se carboniza durante 10 a 30 minutos a una temperatura de 400 a 700° C, luego se lava con agua y se seca. Este carbón que es similar al del ejemplo n° 3, se impregna con una solución de 100% de cloruro de cinc. Se utiliza 1 Kg. de cloruro de cinc por cada Kg. de carbón. Después de impregnarlo se carboniza durante 10 a 50 minutos a una temperatura de 400 a 700 ° C, luego se lava con ácido clorhídrico (para recuperar el cloruro de cinc) y con agua, luego se seca. Finalmente se trocea y se tamiza, como subproducto se obtiene un 25 % de carbón en polvo. El rendimiento del proceso es del 43,5%.

15 El cloruro de cinc se recupera por concentración de las aguas de lavado. Consumo neto de reactivos y energía por kilogramo de carbón obtenido:

20 Desperdicios	2,298 Kg.
Acido sulfúrico 66° Bè	0,8 litros
Acido fosfórico 85%	0,4 litros
Cal	1 Kg.
25 Cloruro de cinc	13,8 g.
Acido clorhídrico 22° Bè	0,276 l.
Agua	38,6 l.
Energía	6940 Kcal.

Aunque se han descrito anteriormente algunas aplicaciones del carbón activado, es preciso tener en cuenta que las aplicaciones del carbón activo son innumerables, ya que como se ha indicado, en general se utiliza para eliminar gran cantidad y diversidad de impurezas contenidas en el aire, gases, agua y muy variados líquidos, y también se emplea muy eficazmente como etapa final de los procesos de depuración en los que los sistemas mecánicos, biológicos y químicos utilizados comúnmente se revelan insuficientes.

A continuación se relacionan una serie de aplicaciones importantes del carbón activado:

- recuperación de disolventes.
- purificación y acondicionamiento del aire en locales públicos, oficinas, talleres, almacenes comerciales, aeropuertos, hospitales, escuelas, depósitos frigoríficos, hoteles, etc.
- purificación de gases en proceso de fabricación, de puración de los gases de escape de los vehículos a motor.
- como catalizador y soporte de catalizador en los procesos químicos o farmacéuticos.
- aire comprimido.
- máscaras contra gases para protección personal.
- campanas de cocina.
- filtros de cigarrillos.
- cámaras frigoríficas y refrigeradores.
- depuración en el suministro de agua potable.

- decoloración del agua.
- depuración de aguas residuales domésticas e industriales.
- purificación y decoloración de líquidos en industrias y procesos químicos.
- refinado del azúcar.
- refinado de grasas y aceites.
- limpieza en seco de indumentaria.
- fabricación de productos farmacéuticos.
- bebidas en general.
- productos alimenticios.
- tecnología nuclear.
- galvanoplastia.
- pilas eléctricas.
- fabricación de neumáticos y
- plantas de tratamientos de aguas residuales por fangos activados.

Debe entenderse que en la realización práctica de los perfeccionamientos de la presente invención podrán efectuarse cuantas variaciones de detalle se consideren oportunas siempre que no se alteren las características esenciales de los mismos, que se resumen en las siguientes reifindicaciones.

N O T A

=====

Se reivindica como objeto de la presente Patente de Invención:

1.- Perfeccionamientos en la obtención de cartón activado, empleado principalmente como agente absorbedor de gases, vapores y de sustancias contenidas en líquidos, caracterizados por emplear como materia prima desperdicios de hilatura de algodón, los cuales se someten a las siguientes etapas:

a) impregnar dichos desperdicios con una solución de sustancias minerales.

b) carbonizar en presencia de aire mediante una reacción exotérmica a una temperatura no superior a 700° C durante un tiempo inferior a 1 hora, y

c) lavar y secar el producto carbonizado.

2.- Perfeccionamientos en la obtención de carbón activado, según la reivindicación 1, caracterizados por impregnar los desperdicios de hilatura con una solución de cloruro de cinc, proceder a un secado y a continuación carbonizar en una sola fase el producto secado durante 10 a 20 minutos a una temperatura de 400 a 700° C y lavar el producto resultante con una disolución de ácido clorhídrico para recuperar el cloruro de cinc, obteniéndose carbón activado en polvo.

3.- Perfeccionamientos en la obtención de carbón activado, según la reivindicación 1, caracterizados por impregnar los desperdicios de hilatura con una solución que contiene cloruro de cinc o en su caso ácido sulfúrico adicionado eventualmente con ácido fosfórico, lo cual se somete a una carboniza-

ción parcial obteniéndose una pasta, la cual es sometida posteriormente a una carbonización durante 10 a 50 minutos a una temperatura de 400 a 700° C, después de lo cual se procede a lavar el producto y a su secado, para a continuación trocear y tamizar el mismo para obtener el carbón granular y un 25% de carbón en polvo como subproducto.

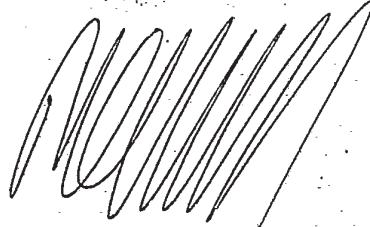
4.- Perfeccionamientos en la obtención de carbón activado, según la reivindicación 3, caracterizados porque el carbón obtenido después de la operación de secado y antes de proceder a su troceado, eventualmente se impregna con una solución de cloruro de cinc y se le somete a otra carbonización durante 10 a 30 minutos a la temperatura indicada de 400 a 700° C, procediendo a continuación a su lavado y secado, y después de lo cual se trocea y tamiza en la forma indicada obteniéndose carbón granular y carbón en polvo como subproducto según el porcentaje indicado.

5.- Perfeccionamientos en la obtención de carbón activado.

Esta memoria consta de dieciseis páginas escritas por una sola cara.

BARCELONA, 21 ABR. 1980

P.A.

A large, stylized handwritten signature in black ink, consisting of several overlapping loops and strokes.

