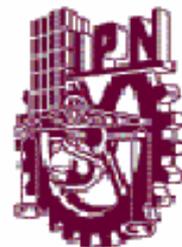


**INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
CICATA-LEGARIA**

**CENTRO DE INVESTIGACION EN CIENCIA
APLICADA Y TECNOLOGIA AVANZADA DEL
INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL**

UNIDAD LEGARIA



**TRATAMIENTO DE RESIDUALES LÍQUIDOS TEXTILES
MEDIANTE OXIDACIÓN CON OZONO**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORADO EN TECNOLOGIA AVANZADA**

**P R E S E N T A :
PABLO COLINDRES BONILLA**

**DIRECTORES DE TESIS:
DR. EDILSO REGUERA RUIZ
DR. HERNANI YEE MADEIRA**

MEXICO, D.F.

DICIEMBRE, 2010



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D.F. siendo las 10:00 horas del día 9 del mes de Diciembre del 2010 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-IPN para examinar la tesis titulada:

TRATAMIENTO DE RESIDUALES LÍQUIDOS TEXTILES MEDIANTE OXIDACIÓN CON OZONO

Presentada por el alumno:

COLINDRES

Apellido paterno

BONILLA

Apellido materno

PABLO

Nombre(s)

Con registro:

A	0	7	0	0	5	1
---	---	---	---	---	---	---

aspirante al grado de: DOCTORADO EN TECNOLOGIA AVANZADA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis


Dr. Edilso Francisco Reguera Ruiz


Dr. Hernani Tiago de Madeira


Dr. Eduardo San Martín Martínez


Dr. José Luis Fernández Muñoz


Dr. José Guzmán Mendoza

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES


Dr. José Antonio San Díaz Góngora

IPN



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS

En la ciudad de México, D.F. el día 10 del mes de Diciembre del año 2010, el que suscribe **Pablo Colindres Bonilla**, alumno del programa de **Doctorado en Tecnología Avanzada** con número de registro **A070051** adscrito al **Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Unidad Legaria** manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de tesis bajo la de dirección del **Dr. Edilso Francisco Reguera Ruiz** y el **Dr. Hernani Tiago Yee Madeira** y ceden los derechos del trabajo intitulado **Tratamiento de Residuales Líquidos Textiles mediante Oxidación con Ozono**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y de los directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección **pcolindres@ipn.mx**. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Pablo Colindres Bonilla

RESUMEN

El propósito de este trabajo fue estudiar la degradación mediante oxidación con ozono de tres colorantes ampliamente utilizados en la industria textil para el teñido de artículos de algodón con buena resistencia al lavado. La finalidad del tratamiento con ozono es reutilizar el agua en procesos de teñido; de esta manera se aprovechan tanto el agua tratada como las sales en ella contenidas. Se utilizaron los colorantes Amarillo Reactivo 84 (AR84), Negro Reactivo 5 (NR5) y Rojo Reactivo 141 (RR141). Se estudió a los colorantes en forma individual, variando su concentración inicial y variando auxiliares químicos inorgánicos para simular un efluente de teñido; se les analizó también en forma combinada.

La oxidación con ozono se llevó a cabo en un reactor semicontinuo (0.5 L), con una concentración de ozono de 2 mg/L y un flujo de 0.5 L/minuto. Se monitoreó la descomposición de los colorantes mediante espectroscopias UV-VIS y FTIR. Se verificó la persistencia de iones de sodio, necesarios en los procesos de teñido, utilizando espectroscopia de absorción atómica.

Por otra parte, se realizaron tinturas de algodón usando agua tratada con ozono, sometida a procesos de contaminación-ozonación hasta por cinco veces. Se emplearon colorantes de dos clases tintóreas diferentes: colorantes directos y colorantes reactivos. Se tiñó cada uno por separado. Se midió la diferencia de color con respecto a muestras testigo, teñidas con agua destilada mediante espectrofotocolorimetría de reflectancia.

En todos los casos la decoloración se llevo a cabo durante la primera hora, no obstante la baja concentración de ozono empleada. La adición de auxiliares inorgánicos acelera la reacción del ozono con los colorantes textiles. La influencia de los subproductos de la degradación de los colorantes sobre las tinturas realizadas con el agua tratada depende de la acumulación de estos a través de los ciclos de contaminación ozonación, pero también de la clase tintórea del colorante utilizado en la tintura con el agua tratada, así como de la constitución química de éste último

ABSTRACT

The scope of this work was to study the ozone mediated degradation of three dyestuffs with wide application in textile industry for good wash fastness cotton dyeing. Ozone treatment was applied in order to reuse the treated water in dyeing processes; in this way it is possible to take advantage of the treated water and the salts contained in it. Textile dyestuffs Reactive Yellow 84 (AR84), Reactive Black 5 (NR5) and Reactive Red 141 (RR141) were used. The dyestuffs were studied in individual form, varying initial concentration and varying inorganic chemical auxiliaries in order to simulate a spent dyebath. The dyestuffs were analyzed too in combined form.

The oxidation process with ozone was carried out in a semibatch reactor (0.5L) using 2 mg/L of initial concentration and 0.5 L/minute of ozone-oxygen flow. The decomposition of dyes was monitored using UV-VIS spectroscopy and FTIR spectroscopy. The persistence of sodium ions was verified using atomic absorption spectroscopy.

On the other hand, dyeing of cotton sample were carried out using treated water by means of ozone as far as five contamination-ozonation cycles. For dyeing processes were used dyestuffs of two different tinctorial classes: Direct Dyes and Reactive Dyes. Each one of these was applied separately. Differences of coloration from colored samples using treated water compared with pattern sample colored using distilled water were evaluated by reflectance spectroscopy coupled with colorimeter.

In all the cases the decolorization process was observed during the first hour despite of the low concentration of ozone that was used. Addition of inorganic auxiliaries accelerates the reaction of ozone with textile dyes.

The influence of byproducts from dyes degradation on the dyeing processes using treated water depends on the accumulation of those byproducts along the contamination-ozonation cycles, but depends on also the tinctorial class of the dye that is used as well as the chemical constitution of this.

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Politécnico Nacional y al CICATA Unidad Legaria por la formación científica de alto nivel que noblemente me ofrecieron y otorgaron.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, a la ESFM y a la ESIT por el apoyo otorgado a lo largo de mis estudios de Doctorado.

Al Dr. Edilso Reguera Ruiz y al Dr. Hernani Yee Madeira por haber confiado en mí y haberme apoyado decididamente, a pesar de las circunstancias, en ocasiones, adversas y apremiantes.

A los Doctores Eduardo San Martín Martínez, José Luis Fernández Muñoz, Jose Guzman Mendoza y Geonel Rodríguez Gattorno, por su valioso tiempo invertido en las diversas etapas de este trabajo, sus invaluable consejos y el gran apoyo que me brindaron.

A la Ing. Dora María Martínez Palacios, a la M. en C. Mónica Centeno; así como a los Doctores Miguel Ángel Aguilar Frutis y Teodoro Rivera Montalvo. Y a todos aquellos que, de una forma u otra, hicieron posible este proyecto.

INDICE

RESUMEN	i
ABSTRACT	ii
AGRADECIMIENTOS	iii
INDICE	iv
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABLAS	xi
CAPITULO 1. INTRODUCCION	1
CAPITULO 2. ANTECEDENTES	7
2.1 Naturaleza de los colorantes textiles	7
2.2 Clasificación de los colorantes textiles	9
2.3 Colorantes directos	12
2.3.1 Constitución química de los colorantes directos	13
2.3.2 Clasificación SDC de los colorantes directos	16
2.3.3 Aspectos fundamentales de la tintura con colorantes directos	17
2.4 Colorantes reactivos	19
2.4.1 Constitución química de los colorantes reactivos	20
2.4.2 Clasificación de los colorantes reactivos	21
2.4.3 Aspectos fundamentales de la tintura con colorantes reactivos	23
CAPITULO 3. ESTADO DEL ARTE	28
3.1 Problemática de los efluentes de la industria textil	28
3.2 Métodos convencionales para eliminar colorantes textiles	29

3.3	Tratamientos mediante coagulación - floculación	30
3.4	Tratamientos mediante filtración con membranas	31
3.5	Procesos de oxidación avanzada	33
3.5.1	Ozono – Peróxido (Peroxono)	34
3.5.2	Peróxido – UV	34
3.5.3	Proceso Fenton	35
3.5.4	Fotocatálisis heterogénea	35
3.6	Tratamientos mediante procesos de oxidación avanzada	36
3.7	Descomposición de colorantes mediante ozonación	41
CAPITULO 4. TRATAMIENTO DE RESIDUALES LIQUIDOS TEXTILES MEDIANTE OXIDACION CON OZONO		50
4.1	Planteamiento del problema	50
4.2	Justificación	53
CAPITULO 5. RESULTADOS Y DISCUSION		54
5.1	Colorantes estudiados	54
5.2	Parte experimental	56
5.2.1	Producción de ozono	56
5.2.2	Reactor de ozonación	56
5.2.3	Metodología experimental	56
5.3	Métodos analíticos	58
5.3.1	Medición del Ph y la conductividad	58
5.3.2	Espectroscopia UV-VIS	58
5.3.3	Espectroscopia FTIR	58
5.3.4	Espectroscopia de absorción atómica	59
5.3.5	Espectrofotocolorimetría de reflectancia	59
5.4	Eliminación del color y degradación de los colorantes reactivos	61

5.5	Efecto de la concentración inicial de los colorantes sobre el proceso de ozonación	67
5.6	Comportamiento de los colorantes en mezcla durante la ozonación	68
5.7	Efecto de los auxiliares inorgánicos sobre el proceso de ozonación	69
5.8	Efecto de los subproductos de ozonación corta acumulados durante las recirculaciones del agua tratada sobre procesos de tintura de algodón con colorantes directos y reactivos	74
5.9	Análisis de ión sodio mediante espectroscopia de absorción atómica	78
5.10	Análisis mediante espectroscopia de infrarrojo de los cambios sufridos por los colorantes reactivos durante la ozonación	79
	CAPITULO 6. CONCLUSIONES	81
	RECOMENDACIONES Y TRABAJO A FUTURO	83
	REFERENCIAS	84
	APENDICES	91
	PRODUCTOS DE LA TESIS	107

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Estructura del colorante Azul Directo 1	14
Figura 2.2	Estructura del colorante Azul Directo 76	14
Figura 2.3	Estructura del colorante Amarillo Directo 59	15
Figura 2.4	Estructura del colorante Amarillo Directo 12	15
Figura 2.5	Estructura del colorante Azul Directo 106	15
Figura 2.6	Estructura de la ftalocianina de cobre	16
Figura 2.7	Estructura del colorante Rojo Reactivo 1	20
Figura 2.8	Estructura del colorante Azul Reactivo 19	21
Figura 2.9	Estructura del colorante Violeta Reactivo 5	21
Figura 2.10	Principales grupos reactivos	22
Figura 2.11	Estructura de la nicotiniltriazina	23
Figura 5.1	Estructura del colorante Negro Reactivo 5 (NR5)	54
Figura 5.2	Estructura del colorante Amarillo Reactivo 84 (AR84)	55
Figura 5.3	Estructura del colorante Rojo Reactivo 141 (RR141)	55
Figura 5.4	Representación gráfica de la diferencia de color ΔE	60
Figura 5.5	Variación del espectro UV-VIS de AR84 durante la ozonación	61
Figura 5.6	Decoloración de los compuestos estudiados	62
Figura 5.7	Degradación de los colorantes estudiados	63
Figura 5.8	Decoloración versus degradación del colorante AR84	64
Figura 5.9	Variación del pH durante la ozonación	65
Figura 5.10	Variación de la conductividad durante la ozonación	66

Figura 5.11	Influencia de Na ₂ SO ₄ sobre la decoloración de AR84 a 50 ppm	69
Figura 5.12	Influencia de Na ₂ CO ₃ sobre la decoloración de AR84 a 50 ppm	70
Figura 5.13	Influencia de NaOH sobre la decoloración de AR84 a 50 ppm	70
Figura 5.14	Influencia de Na ₂ SO ₄ sobre la decoloración de NR5 a 50 ppm	71
Figura 5.15	Influencia de Na ₂ CO ₃ sobre la decoloración de NR5 a 50 ppm	71
Figura 5.16	Influencia de NaOH sobre la decoloración de NR5 a 50 ppm	72
Figura 5.17	Influencia de Na ₂ SO ₄ sobre la decoloración de RR141 a 50 ppm	72
Figura 5.18	Influencia de Na ₂ CO ₃ sobre la decoloración de RR141 a 50 ppm	73
Figura 5.19	Influencia de NaOH sobre la decoloración de RR141 a 50 ppm	73
Figura 5.20	Acumulación de productos en la ozonación de colorantes reactivos con recirculación del agua	74
Figura 5.21	Diferencias de color obtenidas al teñir algodón reutilizando soluciones de AR84 preozonadas	75
Figura 5.22	Diferencias de color obtenidas al teñir algodón reutilizando soluciones de RR141 preozonadas	76
Figura 5.23	Diferencias de color obtenidas al teñir algodón reutilizando soluciones de NR5 preozonadas	77
Figura 5.24	Análisis mediante absorción atómica de la presencia de ión sodio durante la recirculación del agua contaminada con AR84	78
Figura 5.25	Variación del espectro IR de AR84 durante la ozonación	79
Figura 5.26	Variación del espectro IR de NR5 durante la ozonación	80
Figura 5.27	Variación del espectro IR de RR141 durante la ozonación	80
Figura A.1	Variación del espectro de RR141 durante la ozonación	91
Figura A.2	Variación del espectro de NR5 durante la ozonación	91

Figura A.3	Decoloración versus degradación del colorante RR141	92
Figura A.4	Decoloración versus degradación del colorante NR5	92
Figura B.1	Decoloración de los colorantes reactivos a 50 mg/L	93
Figura B.2	Decoloración de los colorantes reactivos a 100 mg/L	93
Figura B.3	Decoloración de los colorantes reactivos a 150 mg/L	94
Figura B.4	Decoloración de los colorantes reactivos a 200 mg/L	94
Figura B.5	Decoloración de los colorantes reactivos a 250 mg/L	95
Figura B.6	Decoloración de los colorantes reactivos a 300 mg/L	95
Figura C.1	Decoloración de los colorantes en mezcla a 50 mg/L	96
Figura C.2	Decoloración de los colorantes en mezcla a 25 mg/L	96
Figura C.3	Degradación de los colorantes en mezcla a 50 mg/L	97
Figura C.4	Degradación de los colorantes en mezcla a 25 mg/L	97
Figura D.1	Influencia de Na_2SO_4 sobre la decoloración de AR84 a 300 ppm	98
Figura D.2	Influencia de Na_2CO_3 sobre la decoloración de AR84 a 300 ppm	98
Figura D.3	Influencia de NaOH sobre la decoloración de AR84 a 300 ppm	99
Figura D.4	Influencia de Na_2SO_4 sobre la decoloración de NR5 a 300 ppm	99
Figura D.5	Influencia de Na_2CO_3 sobre la decoloración de NR5 a 300 ppm	100
Figura D.6	Influencia de NaOH sobre la decoloración de NR5 a 300 ppm	100
Figura D.7	Influencia de Na_2SO_4 sobre la decoloración de RR141 a 300 ppm	101
Figura D.8	Influencia de Na_2CO_3 sobre la decoloración de RR141 a 300 ppm	101
Figura D.9	Influencia de NaOH sobre la decoloración de RR141 a 300 ppm	102

Figura E.1	Análisis mediante absorción atómica de la presencia de ión sodio durante la recirculación del agua contaminada con NR5	103
Figura E.2	Análisis mediante absorción atómica de la presencia de ión sodio durante la recirculación del agua contaminada con RR141	103
Figura F.1	Variación del espectro IR de AR84 durante la ozonación	104
Figura F.2	Variación del espectro IR de NR5 durante la ozonación	104
Figura F.3	Variación del espectro IR de RR141 durante la ozonación (1)	105
Figura F.3	Variación del espectro IR de RR141 durante la ozonación (2)	105
Figura G.1	Curva de calibración UV de AR84	106
Figura G.2	Curva de calibración VIS de AR84	106
Figura G.3	Curva de calibración UV de NR5	107
Figura G.4	Curva de calibración VIS de NR5	107
Figura G.5	Curva de calibración UV de RR141	108
Figura G.6	Curva de calibración VIS de RR141	108

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1	Clasificación de los colorantes textiles	10
Tabla 2.2	Colorantes reactivos comerciales	27
Tabla 3.1	Grado de fijación para diferentes combinaciones colorante/fibra	29
Tabla 3.2	Eficiencia del tratamiento por coagulación-floculación	31
Tabla 3.3	Eficiencia de la filtración con membranas	32
Tabla 3.4	Potencial redox de los oxidantes más comunes	34
Tabla 5.1	Efecto de la concentración inicial de colorante sobre la cinética de decoloración	67
Tabla 5.2	Efecto de la presencia de los colorantes en mezcla sobre la cinética de decoloración	68
Tabla 5.3	Efecto de la presencia de los colorantes en mezcla sobre la cinética de degradación	68

CAPITULO 1. INTRODUCCION

La industria textil tiene una gran importancia a nivel mundial y, en México emplea alrededor del 1% de la población económicamente activa (PEA). Su producción promedio mensual asciende a las 70,000 toneladas ¹, lo cual equivale un consumo de agua aproximado de 18,500,000 m³. En virtud de esta situación resulta importante una disminución del impacto ambiental que las actividades de esta industria tienen en el entorno.

El mayor consumo de agua en una planta textil se da en las áreas de acabado, pues los procesos que se llevan a cabo ahí emplean sustancias en solución acuosa para modificar las características de los artículos procesados; siendo la principal de estas características la coloración.

Los colorantes de tipo reactivo se emplean desde 1956 para el teñido de artículos que han de presentar una elevada resistencia a ser deteriorados por el lavado convencional, pues se trata de compuestos que reaccionan para formar enlaces covalentes colorante-fibra ². A este tipo de resistencia se le conoce como solidez al lavado. Sin embargo, los grupos reactivos del colorante que no reaccionan con el sustrato textil son hidrolizados durante el proceso de teñido, lo cual, además de reducir drásticamente el rendimiento del colorante durante el teñido y aumentar la cantidad de colorante residual, imposibilita su reaprovechamiento por reconstitución del baño de tintura y ocasiona que sean desechados directamente al efluente ³.

Dentro de la categoría de los colorantes reactivos, los de tipo azoico representan más del 95% de las estructuras existentes en las tonalidades de color más utilizadas. En los colorantes de esta clase el color se origina por los dobles enlaces nitrógeno-nitrógeno o enlaces azo ($-N=N-$). En términos generales, este es el grupo cromóforo (generador de color) más frecuentemente utilizado ³.

El principal campo de aplicación de los colorantes reactivos es el teñido de artículos elaborados de fibras textiles derivadas de celulosa. Su aplicación sobre artículos de lana es más limitada, pues esta última fibra presenta buena

solidez al lavado cuando es teñida con otro tipo de colorantes de mayor rendimiento, como por ejemplo, los colorantes ácidos.

Para la eliminación de colorantes presentes en aguas residuales de la industria textil se han empleado diversos procesos, tanto de tipo físico y químico, así como procesos de tipo biológico. No obstante los colorantes reactivos son compuestos tóxicos y difíciles de eliminar por biodegradación o métodos de separación, tales como filtración con membranas, coagulación-floculación o adsorción sobre carbón activado.

La eliminación del color de un agua residual de este tipo puede llevarse a cabo para cumplir con las normativas ambientales en las descargas, o bien, con la finalidad de reutilizar el agua. Tanto en el caso del tratamiento con carbón activado, como en la coagulación-floculación, se obtienen resultados de remoción de color apenas por encima del 50%, los cuales son insuficientes para cualquiera de los objetivos mencionados.

En lo referente a la eliminación de color para reutilizar el agua, se han conseguido resultados muy notables, cercanos al 100%, mediante la utilización de membranas de nanofiltración. Sin embargo, este método no resuelve el problema; sólo separa el contaminante, sin eliminarlo. Por otra parte presenta dificultades técnicas, en cuanto a la diferencia de presión creciente por oclusión de las membranas, que causa su deterioro, además de la disposición del contaminante separado ⁴.

De igual manera, se han empleado métodos químicos, particularmente de oxidación, para eliminar a los colorantes presentes en un agua residual con la finalidad de reutilizarla. Los mejores resultados en términos de eliminación completa del colorante hasta su mineralización se han obtenido mediante fotocatalisis, ya sea homogénea (procesos foto-Fenton) o heterogénea (mediante semiconductores, especialmente TiO_2).

La ozonación, por su parte, se ha utilizado de forma individual, combinada con peróxido de hidrógeno (peroxono), así como conjuntamente con aplicación de radiación UV o presencia de carbón activado, y diversas combinaciones de estos métodos. A este tipo de combinaciones, al igual que a los procesos

fotocatalíticos y Fenton, se les conoce como Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) .

En este trabajo se estudia la oxidación con ozono utilizado de forma individual, a lo cual se conoce como ozonación simple, de tres de los colorantes textiles de tipo reactivo más ampliamente utilizados en la industria textil para el teñido de géneros de algodón: Amarillo Reactivo 84 (AR84), Rojo Reactivo 141 (RR141) y Negro Reactivo 5 (NR5).

Se llevó a cabo la oxidación parcial de estos compuestos hasta lograr su decoloración para posteriormente usar el agua tratada en procesos de teñido utilizando dos de las categorías de mayor uso en la industria textil: colorantes directos y colorantes reactivos.

Se prepararon soluciones modelo de cada uno de los colorantes objetos de estudio y fueron tratadas con ozono en forma individual y en forma combinada, que es como regularmente se emplean los colorantes en los procesos de teñido de materiales textiles. Las soluciones de colorantes se prepararon a concentraciones dentro del rango encontrado comúnmente en un baño de tintura agotado. También se les trató con ozono adicionando cantidades variables tanto de sal como de álcali, que son sustancias necesarias para llevar a cabo el proceso de teñido. Esto se hizo con el propósito de analizar la influencia de los agentes presentes en un agua residual real sobre el proceso de oxidación mediado por ozono, dentro de los rangos hallados en un baño de tintura real.

El ozono es un oxidante que no genera residuos propios; esto permite obtener un agua tratada con características adecuadas para usarse en procesos de teñido de materiales textiles. Además, el uso de ozono en forma individual posibilita una mejor comprensión del proceso de oxidación, al evitar interferencias debidas a las contribuciones de los procesos involucrados en los métodos combinados ⁵.

Se seleccionó este conjunto de colorantes para su estudio porque se encuentran entre los de más alto consumo por parte de la industria textil y, en conjunto, cubren una amplia gama de tonalidades. Atendiendo a esto, se eligió una triada de colores básicos o primarios, conocida también como mezcla

tricromática o tricromía. Por otra parte, estos compuestos pertenecen a los dos grupos de colorantes reactivos que se emplean con mayor frecuencia: Los colorantes AR84 y RR141 son colorantes reactivos monoclorotriazínicos; considerados de reactividad moderada y que se tiñen a temperaturas de 80°C; mientras que el colorante NR5 es un colorante reactivo vinilsulfónico, considerado de alta reactividad y adecuado para el teñido a 60°C, o inclusive para procesos de teñido en frío.

En este estudio se verifica la oxidación parcial de los colorantes en virtud de que la mineralización completa de estos productos mediante ozonación es un proceso extremadamente largo, lo cual aumenta en gran medida el costo de un proceso de este tipo y, en consecuencia, no es la forma más frecuente de trabajo en los sistemas reales de tratamiento de aguas.

La oxidación del colorante implica que el agua tratada, al final del proceso, contiene productos intermediarios de oxidación. En el caso de la reutilización del agua tratada en procesos de tintura, es necesario verificar que tales subproductos no interfieran con los resultados obtenidos en términos de calidad del teñido. Para este fin, se realizaron pruebas de teñido en laboratorio con dos de las clases de colorantes empleados más frecuentemente para el teñido de fibras celulósicas: colorantes directos y colorantes reactivos. Estas pruebas fueron evaluadas mediante un procedimiento estándar utilizado en las áreas de producción de la industria textil para evaluar resultados de teñido comparados contra un patrón de referencia o muestra a igualar.

Para las pruebas de tintura se utilizó la misma tricromía de colorantes reactivos que estaba siendo estudiada, es decir, las muestras de algodón fueron teñidas utilizando AR84, RR141 y NR5, separadamente. Mientras que para el caso de las tinturas con colorantes directos, se utilizó una tricromía constituida por los colorantes Amarillo Directo 50 (AD50), Rojo Directo 23 (RD23) y Azul Directo 80 (AD80). Se eligió esta tricromía de colorantes directos porque, al igual que los tres colorantes reactivos bajo estudio, abarcan un amplio rango de tonalidades y cubren también a las tres categorías de la clasificación de colorantes directos establecida por la Society of Dyers and Colourists (SDC), que es la clasificación de uso más amplio ².

Los resultados obtenidos muestran que la decoloración de los compuestos estudiados es rápida aun a muy bajas concentraciones de ozono, como es el caso de la concentración utilizada en este estudio. Sin embargo, la descomposición de los colorantes es un proceso bastante más largo y que, de hecho, no se lleva a cabo con ozono aun utilizándolo durante amplios periodos de tiempo a bajas concentraciones.

Las velocidades de decoloración y degradación difieren entre las categorías de colorantes estudiadas, siendo más rápida para el colorante vinilsufónico NR5. Sin embargo, a elevadas concentraciones, la cinética de decoloración se complica, debido a fenómenos de agregación; que son más pronunciados en el caso del colorante vinilsulfónico NR5.

La concentración inicial de colorante tiene una marcada influencia sobre la velocidad de reacción, cambiando pronunciadamente la cinética de decoloración dentro del rango de concentraciones estudiado. Asimismo, la presencia de auxiliares químicos influye de manera más acentuada a bajas concentraciones, pues a concentraciones elevadas aumenta la agregación de los colorantes, influyendo sobre la cinética.

El ozono aplicado para la decoloración de los compuestos estudiados no influye negativamente sobre la concentración de ión sodio presente en la solución, sino que lo aumenta ligeramente. Esta situación es importante pues el ión sodio es necesario para llevar a cabo el proceso de teñido del agua tratada.

Dentro de un rango limitado de ciclos, la calidad del teñido obtenida empleando agua tratada mediante ozonación cumple con las especificaciones del método utilizado en la industria, denominado AATCC 173-2005 Calculation of Small Color Differences for Acceptability, establecido por la American Association of Textile Chemists and Colorists ⁶

La influencia de los subproductos formados a partir de cada colorante durante la ozonación en el teñido posterior depende de la categoría del colorante utilizado para teñir los géneros, en este caso de algodón mercerizado. Es más pronunciada para el teñido con los colorantes reactivos, en particular con NR5, que es el más reactivo de los tres colorantes estudiados.

En el caso del teñido con colorantes directos, la influencia de los subproductos de ozonación de los colorantes reactivos es mayor para los colorantes que regularmente son menos problemáticos, conocidos como autorregulables, y menor para los colorantes más sensibles a las condiciones de teñido, es decir, aquellos que son controlables por medio de la sal y los que son controlables por medio de la sal y la temperatura; aun con la sal contenida en el baño de tintura desde el inicio del proceso.

CAPITULO 2. ANTECEDENTES

2.1. Naturaleza de los colorantes textiles

Los orígenes del teñido de artículos textiles son desconocidos, pues se han hallado materiales textiles coloreados en tumbas de diversas culturas de Asia y el norte de África con más de 4500 años de antigüedad. Es probable que el arte del teñido haya tenido su origen de manera accidental, por manchado de las vestimentas con jugos de frutas ⁷.

En la Edad Media, se disponía de relativamente pocas sustancias colorantes, las cuales, eran llevadas a Europa desde el Oriente. Durante los siglos XV y XVI, España y Portugal adquirieron importancia como proveedores de sustancias colorantes, debido al descubrimiento y ocupación de sus posesiones coloniales americanas.

Hasta mediados del siglo XIX, se usaba exclusivamente sustancias naturales, procedentes de plantas y animales, cuya extracción se llevaba a cabo mediante técnicas que involucraban procesos de fermentación. Básicamente, el material se impregnaba en el extracto natural y se secaba. Estos colorantes abarcaban un rango muy limitado de tonos y su solidez al lavado y a la luz solar era muy pobre. La solidez de un teñido es la medida de su resistencia a decolorarse o cambiar de tono, cuando es expuesto a un agente o tratamiento determinado. Por otra parte, la mayoría de los colorantes naturales carecen de sustentividad hacia fibras naturales de uso común, como el algodón y la lana. La sustentividad implica alguna forma de atracción del colorante hacia la fibra, de forma tal que el colorante gradualmente desaparece de la solución y es absorbido por la fibra ⁸.

Es posible resolver en alguna medida el problema de la carencia de sustentividad y la mala solidez a la luz solar y otros agentes ambientales de los colorantes naturales mediante ciertos tratamientos previos al teñido, conocidos conjuntamente como mordentado. El mordentado consiste en tratar el material, antes del teñido, con una solución de sales metálicas de hierro, cobre o estaño, bajo condiciones que favorezcan la combinación de los iones metálicos con la fibra o su precipitación dentro de ella. Estas sales metálicas se conocen como

mordientes. Cuando la fibra mordentada se impregna en el baño de tintura, el colorante se difunde al interior y reacciona con los iones metálicos depositados, formando un complejo insoluble y más resistente a la radiación solar.

En 1856 William H. Perkin elaboró el primer colorante sintético mientras trataba de sintetizar quinina, una sustancia utilizada para tratar la malaria. Este colorante se preparó haciendo reaccionar dicromato de potasio con anilina, por lo que fue llamado inicialmente Púrpura de Anilina. Actualmente se le conoce como Mauveína, y es capaz de teñir fibras proteínicas tales como la lana o la seda sin necesidad de mordentado. A partir de ese descubrimiento, se han desarrollado miles de colorantes sintéticos.

En 1858 Peter Greiss descubrió la reacción de diazotación de las aminas aromáticas primarias para producir iones diazonio, y en 1864 descubrió la reacción de acoplamiento de estos iones con fenoles ó aminas aromáticas, conocida como copulado, para obtener compuestos azoicos.

Los primeros colorantes sintéticos eran de tipo catiónico y sólo podían aplicarse en algodón mordentado con ácido tánico. En 1884, Böttiger preparó el primer colorante capaz de teñir a la celulosa sin mordentado previo, llamado Rojo Congo. A este tipo de colorantes, que tiñen a la celulosa sin tratamiento previo se les conoce como colorantes directos, en la clasificación actualmente en uso. Al Rojo Congo se le denomina Rojo Directo 28⁷⁻⁹.

A partir de 1856, después del descubrimiento hecho por Perkin del primer colorante sintético, el conocimiento de la química orgánica relacionada con la industria se desarrolló rápidamente, en particular en el caso de los aspectos concernientes a los colorantes, por lo que Perkin es considerado el padre de la ingeniería química.

Los primeros colorantes sintéticos se asemejaban en su comportamiento a los colorantes naturales. No obstante, a medida que aumentó la comprensión de los fenómenos involucrados en la coloración de materiales textiles, fueron surgiendo productos con mejores características de tono y solidez y se mejoraron las técnicas de aplicación.

Una vez que se empezó a entender la forma en que los colorantes se enlazan a la fibra para colorearla de manera permanente, quedó claro que las uniones

más fuertes se pueden lograr a través de reacciones químicas formadoras de enlaces covalentes. En 1895 C.F. Cross y E.J. Bevan, consiguieron formar este tipo de enlaces mediante un método de varias etapas, bastante más complejo que el mordentado. Fue hasta 1953 que I.D. Rattee y W.E. Stephen consiguieron llevar a cabo este tipo de reacción entre una fibra y un colorante de manera simple; lo cual llevó al desarrollo, a partir de 1954, de un nuevo grupo de colorantes, llamados colorantes reactivos ⁷⁻¹⁰.

La mayor parte de los colorantes empleados actualmente son sintéticos y su producción mundial supera el millón de toneladas por año, de los cuales 50% son colorantes textiles ¹⁰. Los principales centros geográficos de producción se encuentran en Europa y Asia. Países como Alemania, Inglaterra, Suiza, Japón, Korea Taiwán, China, India, Brasil y México son productores de colorantes textiles ¹¹. Comparados con los colorantes naturales, presentan las ventajas de un menor costo y de mayor resistencia a diversos factores ambientales y de uso; resistencia al lavado, resistencia al frote, a la luz solar, etc. Sin embargo, estas características de resistencia hacen a los colorantes sintéticos más resistentes a la biodegradación y a los tratamientos para su eliminación de los efluentes, debido a sus estructuras complejas.

2.2. Sistemas de clasificación de los colorantes textiles

Los colorantes pueden clasificarse de acuerdo a su estructura química o de acuerdo a su uso o método de aplicación. La clasificación por estructura química es utilizada por quienes desarrollan colorantes, pues identifica fácilmente a los colorantes que pertenecen a un grupo con propiedades características; tales como los colorantes azoicos (de coloración fuerte y bajo costo), o bien, los colorantes antraquinónicos (de débil coloración y alto costo). Además, no existe un número de categorías químicas muy elevado. Por otra parte, el uso de la clasificación por uso tiene ventajas si se considera previamente la clasificación química, pues la clasificación de uso y su nomenclatura surgieron a partir de la clasificación química ¹¹.

Los primeros intentos por clasificar a los colorantes de manera sistemática se hicieron a partir de 1880; en ellas se agrupaba a los colorantes en base a su estructura química y los grupos se subdividían de acuerdo al color.

En 1921, la S.D.C. (Society of Dyers and Colourists) de Inglaterra publicó la primera edición del Colour Index, en forma de fascículos mensuales. En 1924 los publicó en un solo volumen con 1200 entradas para colorantes sintéticos y secciones dedicadas a colorantes naturales y pigmentos inorgánicos. La segunda edición del Colour Index se publicó en 1958 en colaboración con la A.A.T.C.C. (American Association of Textile Chemists and Colorists) de los Estados Unidos. Esta edición incorporaba los nombres genéricos CI, basada en el color, la aplicación particular y asignando a cada colorante un número consecutivo; por ejemplo, Negro Reactivo 5. La tercera edición del Colour Index es de 1971 y solo ha sido sometida a revisiones a partir de ese año. La revisión de 1997 desechó la clasificación basada en nombres comerciales y dejó solamente los nombres genéricos CI como referencia.

La tabla 2.1 resume la clasificación química y la clasificación de uso, basada en las categorías del Colour Index ¹². A continuación de la tabla se da una breve descripción de algunas de las más importantes de las categorías tintóreas ¹¹.

Tabla 2.1. Clasificación de los colorantes textiles

Clasificación Química	Clasificación de Uso o Tintórea
Azoicos	Ácidos
Antraquinónicos	Básicos
Heterocíclicos	Dispersos
Indigoides	Directos
Derivados de ftalocianina	Reactivos
Polimetánicos	a la Cuba
Estilbénicos	Sulfurosos
Sulfurosos	Azoicos sobre fibra
Trifenilmetánicos	Pigmentos

Colorantes Ácidos: Son colorantes aniónicos, es decir, que portan carga negativa en solución acuosa. Son aplicados sobre nylon, lana, seda y fibras acrílicas modificadas. Son utilizados también, con menor frecuencia, para colorear artículos de papel y piel; así como para la elaboración de tintas de impresión, y en las industrias de alimentos y cosméticos.

Colorantes Básicos: Se trata de colorantes catiónicos, solubles en agua; aplicables sobre papel, poliacrilonitrilo, poliamidas modificadas y poliésteres modificados. Originalmente se utilizaban para teñir artículos de lana, seda y algodón mordentado con ácido tánico, siempre y cuando la brillantez del color fuese más importante que las características de solidez. Algunos colorantes básicos muestran actividad biológica, por lo que son utilizados en medicina como antisépticos.

Colorantes Dispersos: Son colorantes no iónicos, insolubles en agua; que se aplican desde una dispersión acuosa sobre fibras hidrofóbicas. Se emplean principalmente para teñir poliéster y, en menor medida, sobre nylon, acetato de celulosa y fibras acrílicas. Se les utiliza también para estampados por termotransferencia y en algunas aplicaciones fotográficas.

Colorantes Directos: Son colorantes aniónicos, solubles en agua; que tienen sustantividad hacia la celulosa en presencia de electrolitos. Su uso principal es el teñido de algodón y fibras de celulosa regenerada. Se emplean también para colorear papel y piel. Algunos de ellos se usan para el teñido de nylon. Con frecuencia se aplican tratamientos posteriores a los teñidos realizados con estos colorantes, para mejorar sus propiedades de solidez al lavado.

Colorantes Reactivos: Estos colorantes forman un enlace covalente con la fibra, lo cual hace que sus propiedades de solidez al lavado sean muy buenas. Son aplicados sobre algodón principalmente y, en menor proporción, sobre lana y nylon. Al igual que los colorantes directos, se trata de colorantes aniónicos, solubles en agua; no obstante, sus estructuras químicas son relativamente más simples, por lo que sus bandas de absorción son más estrechas y, en consecuencia, se trata de colorantes de mayor brillantez que aquellos.

Colorantes a la Cuba: Son colorantes insolubles en agua. Se aplican principalmente sobre algodón en forma de sales solubilizadas por reducción en medio alcalino; a esta forma se le llama leuco o leucoderivado. El leuco es oxidado posteriormente, para regresarlo a su forma insoluble, una vez que se encuentra dentro de la fibra. El índigo, que originalmente se extraía de ciertas plantas y es aplicado extensamente en el teñido de la mezclilla, está clasificado en esta categoría y recibe el nombre de Azul a la Cuba 1.

Colorantes Sulfurosos: Son colorantes insolubles en agua, de estructura química desconocida. Se aplican sobre algodón de forma similar a los colorantes a la cuba, es decir, en forma reducida y posteriormente se reoxidan. Numéricamente, son muy pocos; y no son colorantes que presenten brillantez. Se trata de colorantes de bajo costo que, no obstante, se usan cada vez menos debido a implicaciones ambientales, pues en su aplicación se emplea sulfuro de sodio como agente reductor.

2.3. Colorantes directos

Los colorantes directos o sustantivos son colorantes que tiñen algodón y otras fibras de celulosa sin necesidad de aplicar mordentado alguno, cuando son aplicados desde una solución conteniendo electrolitos tales como NaCl o Na₂SO₄. Como su nombre lo sugiere, su principal atractivo es la simplicidad de su aplicación. Son ampliamente utilizados para teñir fibras celulósicas, por que requieren solo de la adición de sal para su aplicación. Son solubles en agua dentro de un rango de 5-200 g/l a ebullición. También se les utiliza para colorear papel y algunos artículos de piel ^{8, 11, 13}.

Inicialmente, la sustantividad fue atribuida a la formación de enlaces por valencias secundarias entre el colorante y la fibra celulósica, debido al hecho de que las moléculas coplanares presentan mayor sustantividad que aquellas que no lo son. Se consideraba que los colorantes de moléculas más planas estaban en contacto con la molécula lineal de celulosa a lo largo de toda la longitud de esta. Se planteó la formación de enlaces por puente de hidrógeno como una posible explicación. Sin embargo, posteriormente se consideró esto

poco probable, debido a que tal enlazamiento resultaba improbable por la formación de una capa de agua entre la fibra y el colorante ⁸.

Hasta ahora, la explicación más convincente para el fenómeno de la sustentividad es que las moléculas de colorante son adsorbidas por las cavidades intermicelares de las fibras celulósicas y que, dentro de esas cavidades, las moléculas de colorante forman agregados. Debido a su tamaño, estos agregados no pueden ser extraídos completamente por lavado común, pues a temperatura ambiente no se lleva a cabo la solvatación de estos agregados. Por esta misma razón, el teñido no puede ser llevado a cabo a temperatura ambiente.

Los colorantes directos son relativamente económicos y existen en una gama completa de tonos, pero no son excepcionalmente brillantes. También pueden ser clasificados en función de su comportamiento tintóreo ó de sus propiedades de solidez; y estas propiedades de solidez cubren un rango muy amplio. No obstante, para muchos de ellos las solideces en húmedo no son muy buenas. Por esta razón, existen tratamientos posteriores diseñados para atenuar esta deficiencia. Aún cuando es exacto decir que en conjunto los colorantes directos no exhiben los más altos estándares de solidez al lavado, también es correcto decir que hay muchas aplicaciones para las cuales cada colorante individual tiene adecuadas propiedades de solidez ².

2.3.1. Constitución química de los colorantes directos

Más del 75% de los colorantes directos son compuestos azoicos no metalizados. Normalmente se trata de estructuras di-azoicas, tri-azoicas y tetra-azoicas. Entre estos compuestos se encuentran también derivados de complejos metálicos de cobre, de estilbeno y de tiazol; así como algunos azules derivados de dioxazina y de ftalocianina. En términos generales, los colorantes clasificados dentro de esta categoría de uso presentan moléculas coplanares y cadenas de dobles enlaces conjugados.

Los colorantes directos tienen semejanzas estructurales con los colorantes ácidos, aunque regularmente los colorantes directos son compuestos de mayor peso molecular y estructuras coplanares más extendidas. Sin embargo, no

existe una delimitación clara entre ambas categorías, puesto que algunos colorantes directos son útiles para teñir lana y poliamidas, mientras que algunos colorantes ácidos pueden teñir algodón perfectamente, por lo que se encuentran clasificados en ambas categorías.

Aproximadamente la mitad de los colorantes directos poseen estructuras diazoicas, como es el caso del Azul Directo 1 (figura 2.1), que es un derivado simétrico de dianisidina.

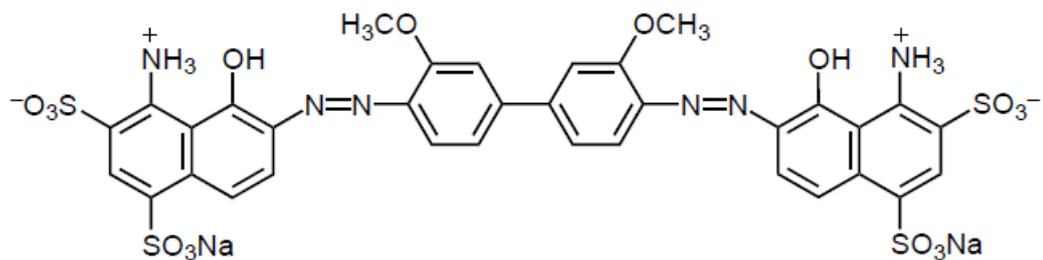


Figura 2.1. Estructura del colorante Azul Directo 1

De este compuesto se deriva el Azul Directo 76, mediante metalización con sulfato de cuproamonio (figura 2.2). Este tipo de colorantes son adecuados para recibir tratamientos posteriores mediante sales metálicas, lo cual aumenta notablemente su solidez en húmedo.

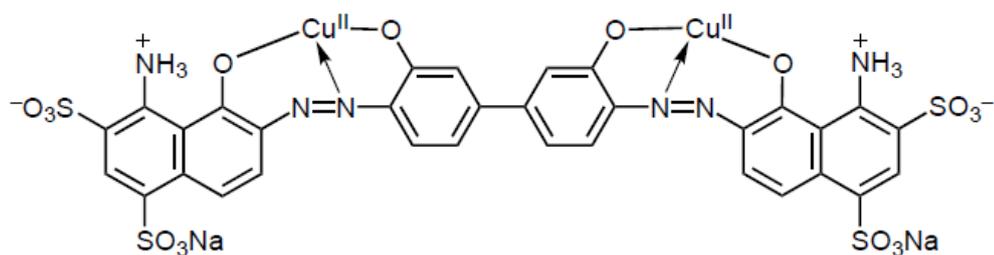


Figura 2.2. Estructura del colorante Azul Directo 76

El grupo cromóforo de los derivados tiazólicos normalmente se encuentra formando parte de un grupo 2-fenilbenzotiazol; como en el caso del Amarillo Directo 59, el cual contiene dos anillos de tiazol que refuerzan su sustentividad por la celulosa.

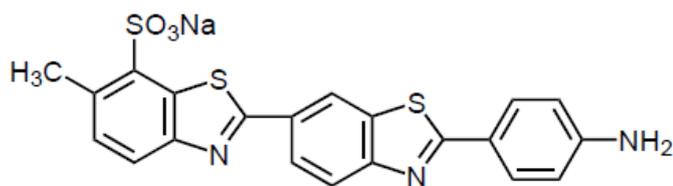


Figura 2.3. Estructura del colorante Amarillo Directo 59

Los colorantes estilbénicos propiamente dichos son mezclas de constitución química indeterminada de comportamiento tintóreo similar al de los colorantes poliazoicos. Los colorantes azo-estilbénicos, por otra parte, son de constitución más precisa, preparados regularmente por azotación y acoplamiento o copulado de 4,4'-diamino-2,2'-ácido estilbenodisulfónico. El Amarillo Directo 12 es un ejemplo de este tipo de colorantes (figura 2.4).

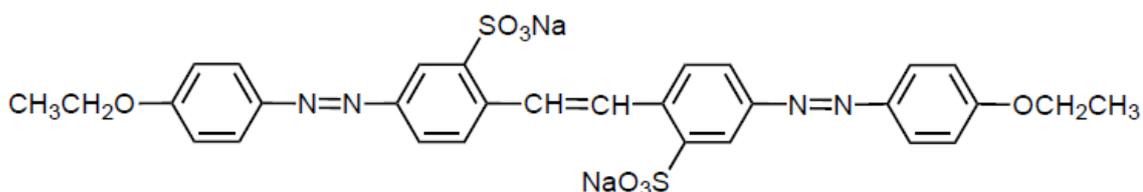


Figura 2.4. Estructura del colorante Amarillo Directo 12

El sistema cíclico de trifenodioxazina es la base para algunos colorantes azules directos, tales como el Azul Directo 106 (figura 2.5). En años recientes, la tendencia generalizada ha sido la sustitución de los derivados de antraquinona, que son de alto costo y bajo rendimiento tintóreo, por derivados de ftalocianina y dioxazina..

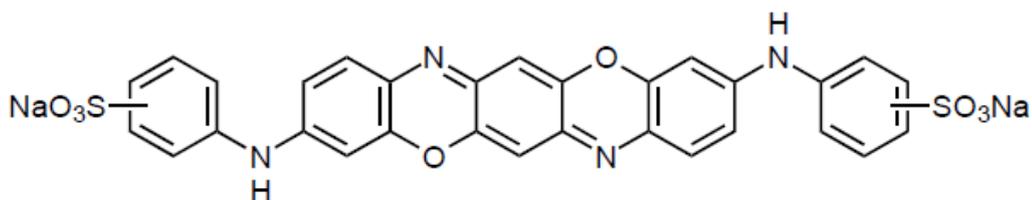


Figura 2.5. Estructura del colorante Azul Directo 106

Los colorantes directos derivados de ftalocianina son sales sódicas solubles en agua de ftalocianina de cobre sulfonada (figura 2.5). No se absorben con facilidad, por lo que prácticamente es imposible obtener tonos intensos con este tipo de compuestos; por esta misma razón, no es posible aplicarlos a bajas temperaturas. Además de ello, su reproducibilidad no es muy buena, debido a sus malas propiedades de migración.

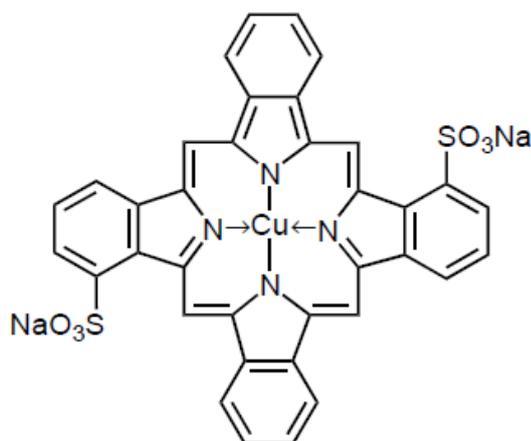


Figura 2.6. Estructura de la ftalocianina de cobre

2.3.2. Clasificación SDC de los colorantes directos

La forma más frecuente de clasificar a los colorantes directos esta basada en sus características tintóreas. La clasificación SDC de los colorantes directos está basada esencialmente en la compatibilidad de los colorantes entre sí, bajo ciertas condiciones de teñido. Esto quiere decir que los colorantes que caen dentro de alguno de estos grupos SDC, tienen características tintóreas similares a las de otros colorantes que están dentro del mismo grupo, y diferentes de las de aquellos que están en otros grupos. Existen tres grupos de colorantes directos ^{2, 8}:

Grupo A. Colorantes directos autorregulables: Los colorantes directos que caen dentro de este grupo tienen buenas propiedades de migración y son capaces de teñir uniformemente, aún cuando el electrolito sea agregado al inicio del teñido. Pueden requerir de cantidades de sal relativamente grandes para agotar bien, es decir, para emigrar completamente, o casi completamente, desde la solución de tintura hacia el material que se ha de colorear; esto es

debido a que tienen baja sustentividad. Son colorantes de peso molecular relativamente bajo, con uno o dos grupos azoicos y varios grupos sulfónicos, por lo que su solubilidad en agua es elevada.

Grupo B. Colorantes directos controlables por medio de la sal: Estos colorantes tienen propiedades de migración relativamente malas y son sensibles a la presencia de sal en el baño de tintura. Pueden ser teñidos uniformemente por adición controlada de electrolito, usualmente después de que el baño de tintura ha alcanzado la temperatura de agotamiento. Son de mayor peso molecular que los colorantes del grupo A y contienen menor cantidad de grupos sulfónicos que aquellos.

Grupo C. Colorantes directos controlables por medio de la sal y la temperatura: Estos colorantes presentan malas propiedades de migración, y su sustentividad aumenta muy rápido con el incremento de la temperatura. La velocidad de la tintura es controlada mediante el gradiente de temperatura del baño, particularmente en las regiones de temperatura donde el agotamiento es más rápido, así como también controlando las adiciones de sal. Algunos de estos colorantes requieren muy poca sal para lograr un buen agotamiento. Generalmente se trata de colorantes poliazoicos, con muy pocos grupos sulfonato.

2.3.3. Aspectos fundamentales de la tintura con colorantes directos

Mientras muchos colorantes del tipo A y el B pueden ser teñidos juntos, así como colorantes del tipo B con colorantes del tipo C, es indeseable utilizar colorantes tipo A y tipo C juntos, ya que su comportamiento en el baño de tintura será muy diferente.

Los colorantes del tipo A migran sustancialmente, y si el tiempo es suficiente el colorante llega a distribuirse uniformemente en todas las áreas del material.

Las velocidades a las cuales los colorantes entran y salen de las fibras son intrínsecas a sus estructuras particulares, y explican la velocidad a la cual el baño de tintura se agota, la extensión hasta la cual el baño se agota al equilibrio y la probabilidad de obtener una tintura uniforme. Otra propiedad

intrínseca de los colorantes directos, importante en el teñido, es su solubilidad en agua.

Estas propiedades intrínsecas pueden ser controladas por factores tanto internos como externos, tales como la preparación de los artículos a teñir, la dureza del agua, el tiempo, el gradiente de aumento de la temperatura, la temperatura de agotamiento, la concentración de electrolito usada y en qué momento de la tintura es agregado, la relación de baño (proporción de agua con respecto a la cantidad de material por teñir) y la velocidad de circulación de la solución de teñido a través de las fibras, el pH del baño, y algunos otros auxiliares o aditivos químicos que podrían ser usados.

Existen varios iones metálicos que aún en muy pequeñas cantidades pueden causar problemas de variaciones de tono en colorantes directos. Se trata de los iones calcio, magnesio, hierro y cobre. Los iones ferrosos son especialmente problemáticos al emplear sistemas tipo Fenton para decolorar un agua que ha de ser reutilizada. Los medios normales para eliminar estos iones involucran el uso de secuestrantes, tales como el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y el hexametáfosfato de sodio; sin embargo, los secuestrantes son capaces en ocasiones de remover los átomos metálicos contenidos en las estructuras de algunos colorantes directos.

La presencia de iones sodio ocasiona que el potencial químico de los colorantes directos en solución se eleve. Como resultado de esto, la sustentividad también se eleva, así como el porcentaje de agotamiento al final de la tintura, mientras que la solubilidad desciende. Las fuentes más comunes de iones sodio son el cloruro de sodio, el sulfato de sodio anhidro y la sal de Glauber ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). El sulfato de sodio y el cloruro pueden ser usados de manera intercambiable. Pero el cloruro de sodio, más económico, tiene una mucho más alta tendencia a corroer el acero inoxidable bajo condiciones de presión y alta temperatura. Por ello el sulfato de sodio es más utilizado, a pesar de su más alto precio.

La sensibilidad a la sal es la propiedad de los colorantes que indica qué tanto cambia el comportamiento de tintura, particularmente la velocidad inicial, con la adición de sal. Esta velocidad inicial de teñido es frecuentemente llamada velocidad de strike. Los colorantes muy sensibles a la sal, en especial con

relaciones de baño cortas (muy poca agua en relación con el material textil), pueden fácilmente presentar problemas de irregularidad, por que la velocidad inicial es demasiado alta para permitir un teñido uniforme. La uniformidad también está determinada por una buena circulación del baño de tintura entre las fibras. Los colorantes seleccionados para aplicarse en mezclas (bicromías, tricromías, etc.), deben tener velocidades de strike tan similares como sea posible.

2.4. Colorantes reactivos

Durante la segunda mitad del siglo XIX ya habían sido descubiertos miembros de todas las categorías importantes de colorantes para fibras celulósicas, menos de una de ellas. El número de colorantes para celulosa se había extendido, su desempeño había mejorado, y se habían puesto en práctica refinamientos en su fabricación y aplicación, pero no había aparecido ninguna categoría nueva.

Se sabía desde hace muchos años que la lana contiene grupos mercapto, amino e hidroxilo: $-SH$, $-NH_2$ y $-OH$, respectivamente, enlistados en orden decreciente de reactividad, y que las fibras celulósicas contienen un considerable número de los últimos.

Desde 1885 quedó establecido claramente el principio químico de que la unión covalente podría dar como resultado teñidos con solidez en húmedo sobresaliente. Pero también se reforzó la creencia de que el hidroxilo era de muy baja reactividad y que el teñido reactivo podría necesitar llevarse a cabo en condiciones de reacción muy severas ².

La reacción para formar enlaces covalentes entre los grupos tiol y amino de la lana y los colorantes reactivos recibió mayor atención que la reacción entre los hidroxilos de la celulosa y los colorantes reactivos. El énfasis se puso en los colorantes reactivos para lana a pesar de que la mejoría que pudiera alcanzarse en los teñidos sobre lana, que ya tenían buena solidez en húmedo, no era un objetivo tecnológico importante.

Los primeros colorantes reactivos fueron desarrollados para lana. Durante la cuarta década del siglo XX, Heyna y Schumacher patentaron algunos de estos

colorantes de tipo vinilsulfónico. En 1952, fueron comercializados por Hoechst bajo el nombre comercial de Remalan. Al año siguiente, Ciba-Geigy presentó su propia marca de colorantes reactivos para lana, llamada Cibalan; en este caso se trataba de colorantes de tipo monoclorotriazínico ¹¹.

En 1956, ICI introdujo al mercado los colorantes reactivos Procion MX, de tipo diclorotriazínico; estos eran los primeros colorantes para celulosa que realmente reaccionaban con las moléculas de la fibra, para formar enlaces covalentes colorante-fibra ². Para finales de 1961, BASF, Bayer, Ciba-Geigy, Hoechst, Sandoz y Sumitomo se habían unido a ICI en la fabricación de colorantes reactivos. Al menos 8 gamas adicionales de colorantes reactivos habían sido presentadas para 1988. Y en la actualidad, el Colour Index enlista casi 200 colorantes reactivos distintos por nombre CI, que representan más de 400 marcas comerciales diferentes ¹².

La característica distintiva más importante de los colorantes reactivos es que forman enlaces covalentes con el sustrato, debido a que contienen grupos funcionales capaces de participar en reacciones de adición o de sustitución con los grupos $-OH$, $-SH$ y $-NH_2$, presentes en las fibras textiles ¹¹.

2.4.1. Constitución química de los colorantes reactivos

Las estructuras moleculares de los colorantes reactivos son similares a las de los colorantes directos, pero incorporan grupos reactivos para enlazarse con la celulosa. Entre las estructuras típicas se incluyen compuestos de tipo azoico, como es el caso del Rojo Reactivo 1 (figura 2.7), estructuras antraquinónicas, como el Azul Reactivo19 (figura 2.8) y derivados metalizados (figura 2.9, Violeta Reactivo 5).

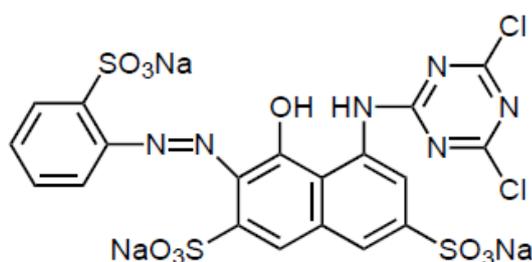


Figura 2.7. Estructura del colorante Rojo Reactivo 1

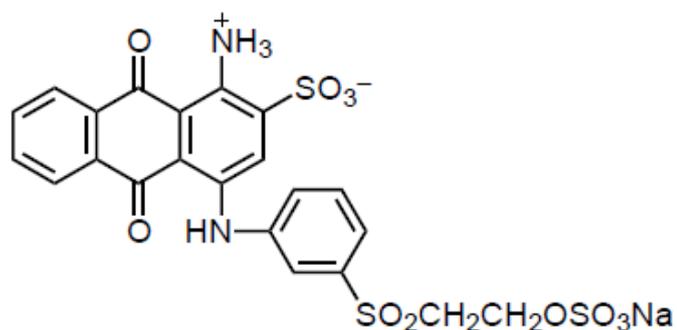


Figura 2.8. Estructura del colorante Azul Reactivo 19

Una molécula típica de colorante reactivo para fibras celulósicas está constituida por los siguientes elementos ¹³:

1. El grupo cromóforo, que imparte el color y contribuye a la sustentividad por la celulosa.
2. El grupo o sistema reactivo, que es el que habilita a la molécula para reaccionar con la celulosa y formar los enlaces covalentes.
3. Uno o más grupos solubilizantes enlazados al grupo cromóforo; generalmente, grupos sulfónicos.
4. En ocasiones, aunque no siempre, un grupo que sirve de enlace entre el grupo cromóforo y el sistema reactivo.

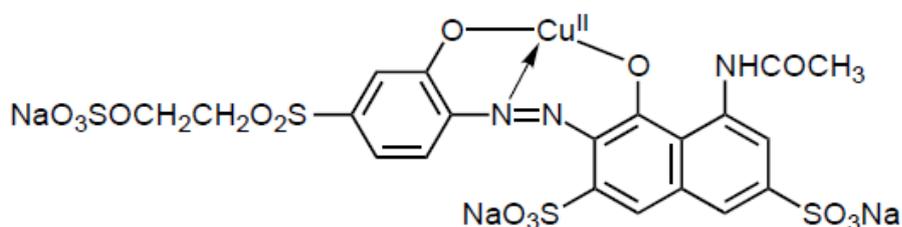


Figura 2.9. Estructura del colorante Violeta Reactivo 5

2.4.2. Clasificación de los colorantes reactivos

Aproximadamente una tercera parte del dinero gastado en colorantes para celulosa se destina a los colorantes reactivos. Varios factores contribuyen probablemente para alcanzar este valor, incluyendo el alto consumo de

algodón, la demanda de colores brillantes con alta solidez en húmedo, y más importante, el alto costo unitario relativo de los colorantes reactivos ².

No existe otra clase de colorantes que haya sido tan fragmentada en subgrupos como los colorantes reactivos. Estas divisiones no solo se basan en la reactividad relativa de las diferentes gamas de colorantes reactivos, sino también en la subdivisión normal de las gamas de colorantes en grupos con comportamiento tintóreo similar bajo una condición particular de aplicación.

Las diferencias en reactividad, en su mayor parte, resultan de incorporar diferentes grupos químicamente reactivos en las moléculas de colorante. La forma más común de clasificar a los colorantes reactivos se basa en el grupo o sistema reactivo presente en la estructura. La figura 2.10 resume los principales grupos reactivos.

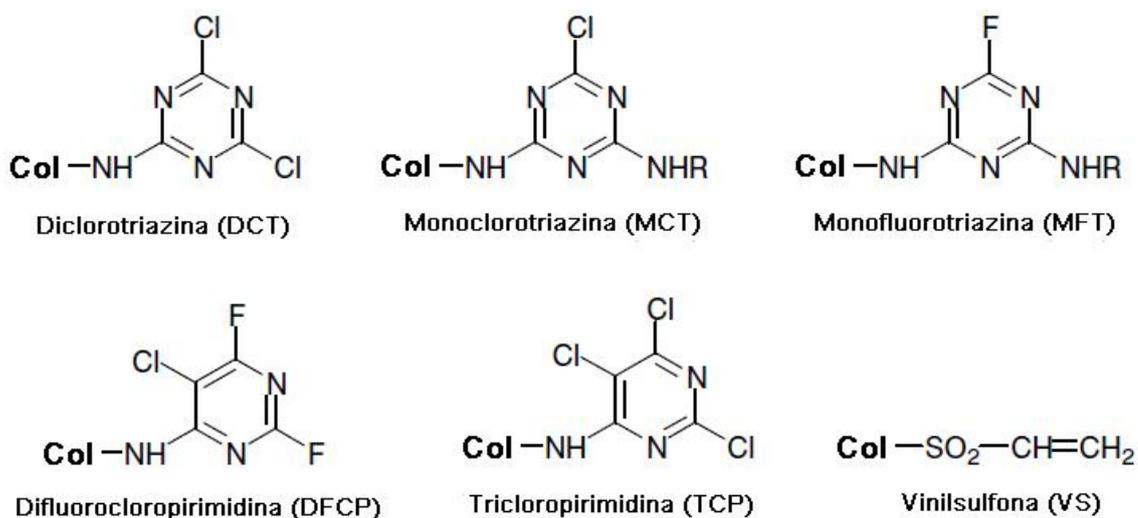


Figura 2.10. Principales grupos reactivos

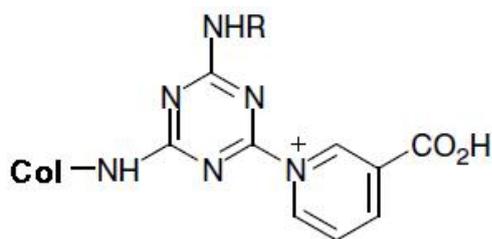
Desde este punto de vista, el Rojo Reactivo 1 (figura 2.7) es un colorante diclorotriazínico, mientras que el Azul Reactivo 19 (figura 2.8) y el Violeta Reactivo 5 (figura 2.9) son colorantes vinilsulfónicos.

Recientemente, se ha empezado a utilizar una clasificación de los colorantes reactivos que atiende a su comportamiento tintóreo, similar a la clasificación SDC para colorantes directos. Sin embargo, su uso aun no es muy extendido. Está constituida por tres grupos:

Grupo 1. Colorantes reactivos controlables por medio del álcali: Estos colorantes tienen temperaturas óptimas de fijación entre 40°C y 60°C; y se caracterizan por un agotamiento relativamente bajo en solución neutra. Presentan una reactividad alta y es necesario controlar cuidadosamente la adición de álcali durante el teñido. Los colorantes de este tipo tienen grupos reactivos de diclorotriazina, difluorocloropirimidina o vinilsulfóna.

Grupo 2. Colorantes reactivos controlables por medio de la sal: Los colorantes de este grupo muestran temperaturas óptimas de fijación alrededor de los 80°C. Presentan un grado de agotamiento comparativamente alto a pH neutro, por lo que es necesario controlar la adición de electrolito para obtener tinturas uniformes. Son colorantes con reactividad relativamente baja; generalmente con grupos reactivos de monoclorotriazina, monofluorotriazina y tricloropirimidina.

Grupo 3. Colorantes reactivos controlables por medio de la temperatura: En este grupo se encuentran aquellos colorantes que reaccionan con la celulosa a temperaturas por encima de la ebullición en ausencia de álcali. Son colorantes que pueden ser aplicados mediante los mismos procedimientos que los pertenecientes al grupo 2, aunque sin la necesidad de adición de productos auxiliares para conseguir tinturas uniformes. Son de invención más reciente y su grupo reactivo es la nicotiltriazina (figura 2.11)



2.11. Estructura de la nicotiltriazina (NT)

2.4.3. Aspectos fundamentales de la tintura con colorantes reactivos

En todos los procesos de teñido, las moléculas orgánicas ó iones disueltos (colorantes ó precursores de colorantes) son primero adsorbidos por la superficie de las fibras y después difunden en ellas hasta que se distribuyen

uniformemente. Sin embargo, una vez que se termina el proceso de teñido, es necesario que los colorantes, que ahora están dentro de las fibras, tengan un cierto grado de resistencia a ser removidos por solventes como el agua. Esta resistencia es lo que constituye la solidez en húmedo. Los colorantes reactivos tienen alta solidez en húmedo. La única forma en que el colorante unido por enlaces covalentes puede ser removido de la fibra es por hidrólisis, lo cual requiere condiciones más drásticas que las de cualquier lavado convencional ⁸.

Alcanzar alta solidez en húmedo sobre fibras celulósicas es difícil debido a su hidrofiliidad. Ofrecen poca resistencia a la remoción con agua de cualquier especie química soluble que haya difundido dentro de ellas. Esto contrasta con las fibras hidrofóbicas como el poliéster. Existen tres formas de que los colorantes sean retenidos por las fibras:

Absorción física: Esta descansa en las mismas fuerzas que atraen a los colorantes hacia las fibras inicialmente, siendo bastante fuerte para sujetarlos a través de los subsecuentes tratamientos en húmedo. Un ejemplo serían los colorantes directos sobre celulosa; pero también los colorantes ácidos, básicos y dispersos sobre otras fibras. La solidez en húmedo de los colorantes directos es muy limitada.

Retención mecánica: Se apoya en la formación de algún material pigmentario insoluble a partir de compuestos químicos solubles que se difundieron antes en la fibra. Ejemplos de esta forma de retención son los colorantes a la cuba, los sulfurosos, las combinaciones azoicas sobre fibra, y también algunos teñidos sobre mordiente. Ninguno de ellos ofrece una gama completa de color, ni tampoco un procedimiento de aplicación simple.

Reacción química con la fibra: En esta, las moléculas o iones de colorante no pierden todos sus grupos solubilizantes después de difundir en la fibra, sino que bajo condiciones adecuadas reaccionan y se unen por enlaces químicos covalentes a las moléculas de fibra, para formar derivados coloreados de fibra. El pequeño número de grupos solubilizantes del colorante no es suficiente para lograr que la nueva molécula fibra-colorante se disuelva en agua.

Los teñidos con colorantes reactivos tienen una gama completa de tonos brillantes, que cubren todo el espectro visible; propiedades de solidez en

húmedo que van desde buenas a excelentes, con pérdida de color mínima y valores excelentes en el manchado de tejidos adyacentes durante el lavado. Sus solideces a la luz van desde moderadas hasta buenas.

Por otra parte, el rendimiento del color es relativamente bajo, y la parte que se desecha puede ser fácilmente 30-40%; esta deficiencia ha sido objeto de mejora recientemente, ubicándola quizás en 10%, pero en colorantes de muy baja difusión en la industria. El contenido de sal de los efluentes es también muy alto, pero se ha reducido con la utilización de relaciones de baño cortas durante el teñido.

La especie química que reacciona con los colorantes para dar los enlaces fibra-colorante es el anión celulosato, Cel-O^- , ya que los índices de reacción están relacionados con la concentración de ión celulosato y no con la concentración de celulosa. Por la misma razón, puede demostrarse que la concentración de iones hidróxido dentro de la fibra $[\text{OH}^-]_f$ y en el baño de teñido $[\text{OH}^-]_s$ son también responsables del índice al cual la reactividad de los colorantes por las fibras se pierde, debido a la reacción del colorante fuera de la fibra. Este aspecto indeseable de la reacción es llamado hidrólisis.

El teñido de fibras celulósicas con colorantes reactivos se lleva a cabo en etapas; las tres etapas críticas del teñido con colorantes reactivos son: agotamiento, fijación o reacción y jabonado.

Etapa 1. Agotamiento: En los procesos convencionales, la cantidad requerida de colorante disuelto es agregada al baño de tintura a temperatura ambiente y circulada a través de los géneros. La temperatura es gradualmente elevada al valor recomendado para teñir y fijar, y se agregan las cantidades de sal necesarias para agotar el baño, en porciones. Este proceso es similar al teñido con colorantes directos, excepto por un detalle: la sustentividad de los colorantes reactivos es muy baja, por lo que se requiere de una alta cantidad de sal. A pesar de ello, el agotamiento puede ser muy bajo.

Etapa 2. Fijación: La cantidad requerida de álcali es agregada y se verifica la fijación (reacción). El ión hidróxido, siendo un ión muy pequeño, entra en la celulosa fácilmente y el equilibrio de la reacción de ionización es establecido rápidamente. Esto produce un sistema con tres posibilidades de reacción

nucleofílica del colorante: dos en la fase fibra (interna) con los iones celulosato e hidróxido, y una en el baño de tintura con los iones hidróxido.

La reacción continúa hasta que no tiene lugar ningún incremento ulterior de la intensidad del tono sobre la fibra, momento en el cual no hay colorante reactivo libre esencialmente. Al final de ésta etapa 2, podría haber un total de 75-90% del color tanto agotado como fijado sobre la fibra; es decir, existe 10-25% de colorante hidrolizado que se queda en el baño. Del color sobre la fibra, 15-25% no está fijado (no reaccionó con la fibra) pero es sostenido por sustantividad; esto es, solamente 50-75% del colorante agregado al baño inicialmente se enlaza con la fibra por covalencia. El restante 25-50% de color hidrolizado será desechado, junto con una alta concentración de sal.

Etapa 3. Jabonado: El proceso de jabonado es inevitable. Para alcanzar las altas solideces en húmedo, debe eliminarse todo el colorante no fijado (hidrolizado). Aquel colorante hidrolizado que sea más sustantivo será el más difícil de eliminar, y podría continuar sangrando lentamente a través del tiempo, dando malas solideces al lavado (como en el caso de los colorantes directos).

Algunos colorantes, en especial los vinilsulfónicos como el NR5, pueden ser hidrolizados en algunos de sus grupos reactivos si el proceso se lleva a cabo a temperatura demasiado alta, con la consiguiente pérdida de color. Todos los enlaces fibra-color son susceptibles de ser hidrolizados bajo condiciones suficientemente severas de temperatura y pH: los derivados vinilsulfónicos son más sensibles bajo pH alcalino y los derivados heterocíclicos carbononitrógeno (triazínicos) lo son bajo pH ácido.

El incremento de la sustantividad de los colorantes por aumento de las cantidades de sal o disminución de la temperatura podría ser efectivo, de no ser por las consecuencias adversas: La adición de más sal puede disminuir el coeficiente de difusión de los colorantes e incrementar la posibilidad de formar agregados, y aun inducir precipitación del color, además del problemas de los efluentes. Y disminuyendo la temperatura, se volvería más lento el proceso de teñido.

Siempre que varios colorantes sean empleados juntos para igualar un tono particular, debe seleccionarse a aquellos que tengan características similares

de teñido y fijación (que sean compatibles). En las condiciones determinadas de aplicación, no solo deben ser absorbidos a velocidades similares y en rangos similares, sino que también deben reaccionar en proporciones similares. En general, esto significa que deben provenir de un conjunto con el mismo grupo reactivo.

El porcentaje de fijación de los colorantes reactivos es bajo comparado con el que se espera de otras categorías de colorantes. El resultado de esto es que los efluentes tienen concentraciones altas de desperdicios de color (hidrolizado) y de sal. Más aun, el rendimiento de muchos colorantes reactivos puede ser bastante sensible a cambios relativamente pequeños en las condiciones de aplicación ².

La tabla 2.2 resume algunas características de los colorantes reactivos de acuerdo al grupo reactivo presente en sus moléculas ⁸:

Tabla 2.2 Colorantes reactivos comerciales

Grupo reactivo	Marca comercial	Reactividad	Temperatura de agotamiento (°C)
DCT	Procion MX (BASF)	Alta	25-40
MCT	Procion H (BASF)	Baja	80-85
	Basilen (BASF)		
	Cibacron (Ciba)		
MFT	Cibacron F (Ciba)	Moderada	40-60
DFCP	Drimarene K (Clariant)	Moderada	30-50
	Levafix E-A (DyStar)		
VS	Remazol	Moderada	40-60
TCP	Drimarene X (Clariant)	Baja	80-95
NT	Kayacelon (Nippon Kayaku)	Moderada	100-130

CAPITULO 3. ESTADO DEL ARTE

3.1. Problemática de los efluentes de la industria textil

En los últimos años la preocupación del ciudadano promedio por el deterioro del medio ambiente ha ido en aumento en todos los países. Esto ha dado como resultado acciones legislativas por parte de los gobiernos, al menos en el caso de los países con mayor desarrollo.

Durante muchos años la industria textil ha sido una fuente muy importante de contaminación, en particular de los cuerpos de agua. La mayor parte de los efluentes procedentes de las actividades de la industria textil son descargados a las aguas superficiales, tales como ríos o lagos, ya sea directamente o a través de la red de drenaje público.

El principal problema es el amplio rango de sustancias químicas que dichos efluentes contienen, su alto nivel de dilución y que se trata de compuestos que no son degradados fácilmente por las bacterias que existen de forma natural en el agua, por lo que persisten y se acumulan en los ecosistemas ⁸.

En general, la relación entre la demanda química de oxígeno y la demanda bioquímica de oxígeno (DQO/DBO₅) de los efluentes de plantas textiles es de 3 a 4, lo cual significa que son moderadamente biodegradables ¹⁴.

La DQO representa a toda la materia oxidable, particularmente ciertos minerales (sulfuros y sulfitos) así como a la mayoría de los compuestos orgánicos. Solo algunos hidrocarburos y compuestos nitrados no se ven afectados por la potente oxidación de un análisis de DQO, que emplea dicromato de potasio en medio sulfúrico, con aplicación de calor. La DBO₅, por otra parte, se refiere a la demanda bioquímica de oxígeno medida después de cinco días, lo cual corresponde a las fases de asimilación y síntesis por parte de los microorganismos.

El manual de la EPA titulado *Best Management Practices for Pollution Prevention in the Textile Industry* presenta varias formas de prevención de la contaminación aplicables a la industria textil. La minimización de los residuos sería el primer paso para prevenir la contaminación, minimizando el consumo de productos químicos y de agua. La búsqueda de tecnologías capaces de

reducir el consumo de agua y de productos químicos se inició en la década de 1970, debido al aumento en el precio de los energéticos ¹⁴.

Se han desarrollado tecnologías para reducir la contaminación y el dispendio de energía, tales como el acabado textil en espuma, la sustitución del exprimido por extracción con vacío, o el diseño de máquinas con relaciones de baño mínimas y máquinas de lavado con bajo consumo de agua, así como el teñido por impregnación, etc. ¹⁴.

Las concentraciones de colorantes presentes en un agua residual de una planta de teñido textil, muestran grandes variaciones, dependiendo del material que se procesa, de las tonalidades en que se colorea el material y del porcentaje de eficiencia del teñido. Dichos porcentajes de eficiencia o fijación, están determinados por el tipo de colorante y las variables del proceso. La tabla 3.1 resume los porcentajes de fijación típicos de las diferentes categorías tintóreas ¹⁴.

Tabla 3.1. Grado de fijación para diferentes combinaciones colorante/fibra

Clase de colorante	Fijación típica (%)	Sustrato
Ácidos	80-93	Lana, nylon
Básicos	97-98	Acrílico
Directos	70-95	Celulosa
Dispersos	80-92	Sintéticas
Premetalizados	95-98	Lana
Reactivos	50-80	Celulosa
Sulfurosos	60-70	Celulosa
A la Cuba	80-95	Celulosa

3.2. Métodos convencionales para eliminar colorantes textiles

Los tratamientos de tipo biológico son de uso muy frecuente en la industria textil, ya sean de tipo aerobio o anaerobio. Esto reduce en cierta medida la DBO del efluente y su DQO; los resultados son aun mejores si se combina este tipo de tratamiento con adsorción mediante carbón activado. Sin embargo, el efecto sobre la porción del color del efluente que se debe a colorantes textiles es generalmente marginal, debido a que algunos de los colorantes son adsorbidos durante los tratamientos biológicos. Este efecto es muy limitado en la remoción de colorantes reactivos hidrolizados.

Uno de los métodos más comunes de tratamiento de efluentes es la precipitación por adición de cal (CaO), lo cual neutraliza el exceso de acidez y precipita a algunos de los colorantes de tipo aniónico. De igual modo, se emplean con este fin sulfato de aluminio, cloruro férrico, hidróxido férrico e hidróxido de aluminio; los cuales, además de eliminar colorantes aniónicos, remueven la materia coloidal presente en el efluente.

La oxidación con hipoclorito de sodio es una técnica que ha sido utilizada y que resulta económica, pero se ha demostrado que puede generar compuestos organoclorados, que resultan aun más tóxicos y más difíciles de biodegradar que los compuestos de partida.

Particularmente, en las últimas décadas se han ensayado diversas tecnologías para el tratamiento de este tipo de efluentes. No obstante, muy pocas de ellas han sido aplicadas a escala industrial, debido al alto costo implicado en su uso. Esta situación, sin embargo, deberá cambiar a medida que la protección al ambiente se vuelva más relevante y, por ende, aumenten las restricciones legales al vertido de sustancias contaminantes. Entre las tecnologías estudiadas en los últimos años se encuentra la coagulación con compuestos catiónicos poliméricos o mediante métodos electroquímicos ^{17, 18}, la filtración con membranas o utilizando osmosis inversa; además de los métodos de oxidación, ya sea con ozono o a través de procesos de oxidación avanzada.

3.3. Tratamientos mediante coagulación – floculación

Un estudio llevado a cabo en Francia en 1994, mostró que por el método de coagulación-floculación, utilizando sales metálicas, sólo se pueden tratar exitosamente los colorantes sulfurosos y dispersos. Estos son colorantes de tipo pigmentario, que fácilmente forman agregados de buen tamaño, haciendo que la remoción de color y la remoción de DQO sean casi completas. Por el contrario, algunos colorantes básicos (catiónicos) no coagulan en absoluto, por lo que su eliminación por este método resulta imposible (tabla 3.2).

En el caso de los colorantes que en solución acuosa son aniones (ácidos, directos, reactivos y a la cuba), aunque son capaces de coagular, el agregado

es de una calidad muy pobre y no presenta buena deposición, aun cuando se agregue un floculante de tipo catiónico ⁴.

Tabla 3.2. Eficiencia del tratamiento por coagulación – floculación

Colorante	Estructura	DQO removida (%)	Color removido (%)
Azul Acido 142	Trifenilmetánico	95.4	98.6
Azul Acido 113	Azoico	90.2	97.2
Azul Acido 260	Antraquinónico	33.3	93.2
Azul Básico 41:1	Azoico	0.0	0.0
Azul Básico 3	Oxazínico	0.0	0.0
Azul a la Cuba 4	Antraquinónico	35.5	49.1
Verde a la Cuba 1	Antraquinónico	52.6	52.1
Azul Directo 199	Ftalocianico	90.6	97.0
Rojo Directo 89	Azoico	89.9	90.3
Azul Disperso 56	Antraquinónico	89.7	95.1
Amarillo Disperso 235	Azoico	62.7	93.5
Café Acido 298	Azoico	53.4	48.8
Negro Acido 142	Azoico	88.9	68.0
Azul Reactivo 204	Oxazínico	28.2	53.0
Rojo Reactivo 184	Azoico	23.4	22.6
Azul Reactivo 41	Ftalocianico	60.0	38.3
Azul Reactivo 49	Antraquinónico	19.0	35.4

Otro estudio consultado, utilizó polielectrolitos catiónicos derivados de poliácridamida sobre los colorantes Rojo Reactivo 2, Naranja Reactivo 16, Negro al Azufre 1 y Naranja a la Cuba 15; obteniendo una remoción casi completa, bajo pH ácido ¹⁷.

3.4. Tratamientos mediante filtración con membranas

Usando membranas para eliminar colorantes textiles, se obtienen buenos resultados en los casos de la ultrafiltración y la nanofiltración ⁴. Con ambos tipos de membranas se consigue una remoción de color casi completa y una muy buena remoción de DQO. La microfiltración, por otro lado, es permeable para especies de hasta 0.5 μm de diámetro, y permite un alto flujo de agua tratada con una baja diferencia de presión a través de la membrana, por lo que se le emplea preferentemente para eliminar del agua partículas micrométricas y microorganismos ¹⁴.

La mayoría de las membranas empleadas están constituidas por una delgada capa activa de polímero orgánico soportada en un material microporoso, para conseguir una adecuada resistencia mecánica junto con alta permeabilidad hacia el agua y alta resistencia química. Los polímeros que se usan con más frecuencia son los acetatos de celulosa, las poliamidas, el polipropileno y las polisulfonas. Las membranas de materiales inorgánicos, aunque tienen muy alta resistencia química, casi no han encontrado aplicación en tratamiento de aguas residuales, debido a su fragilidad y alto costo ¹⁴.

Tabla 3.3. Eficiencia de la filtración con membranas

Colorante	Estructura	Microfiltración		Ultrafiltración		Nanofiltración	
		DQO (%)	Color (%)	DQO (%)	Color (%)	DQO (%)	Color (%)
Azul Acido 142	Trifenilmetánico	20.1	14.5	91.7	96.8	95.8	98.6
Azul Acido 113	Azoico	1.6	5.0	86.7	98.0	95.6	99.1
Azul Acido 260	Antraquinónico	1.6	13.3	88.6	95.0	96.2	98.2
Azul Básico 41:1	Azoico	2.9	11.0	88.0	98.9	96.0	99.5
Amarillo Básico 13	Metínico	0.4	7.0	80.4	96.8	88.0	98.2
Azul Básico 3	Oxazínico	4.4	6.0	88.0	96.2	92.0	98.1
Azul a la Cuba 4	Antraquinónico	29.1	80.5	92.7	95.6	97.6	98.2
Verde a la Cuba 1	Antraquinónico	31.2	89.3	91.3	97.2	95.9	98.4
Azul Directo 199	Ftalocianico	1.4	3.0	81.5	96.2	92.3	98.0
Rojo Directo 89	Azoico	1.6	1.7	84.0	96.0	92.0	97.7
Azul Disperso 56	Antraquinónico	33.3	69.6	91.4	95.4	96.4	98.5
Amarillo Disperso 235	Azoico	35.7	99.1	89.1	99.2	96.4	99.6
Café Acido 298	Azoico	2.0	6.7	86.7	97.1	92.0	98.1
Negro Acido 142	Azoico	3.7	0.5	81.3	96.2	90.0	97.4
Azul Reactivo 204	Oxazínico	2.3	5.2	80.0	95.5	89.6	97.9
Rojo Reactivo 184	Azoico	0.6	6.7	80.9	96.2	89.1	98.3
Azul Reactivo 41	Ftalocianico	0.4	7.4	76.1	94.0	93.3	97.2
Azul Reactivo 49	Antraquinónico	0.5	5.0	81.3	92.3	93.8	96.9

Desde un punto de vista práctico, una de las propiedades más importantes en la selección de una membrana es el tamaño de poro o peso molecular excluido, que especifica el peso molecular de un contaminante que puede ser separado por una membrana.

Los métodos de tratamiento con membranas han sido ensayados desde inicios de siglo con la finalidad de tratar agua para reuso, utilizando ultrafiltración de aguas residuales tratadas previamente mediante filtración con arena y

coagulación floculación ¹⁹. También se ha empleado ultrafiltración y nanofiltración de efluentes tratados con una combinación de coagulación floculación y biodegradación; igualmente, para agua destinada a reutilización ²⁰. Los estudios reportan una DQO menor a 50 ppm y una conductividad reducida, lo cual es indicativo de que, además de los colorantes y auxiliares orgánicos, se elimina el contenido de sales del efluente.

Se ha utilizado también el tratamiento con membranas de efluentes con tratamiento previo de oxidación por ozono, lo cual aumenta la vida de la membrana, si bien no reduce significativamente la DQO remanente ²². Existen estudios comparativos de ambas técnicas ²¹, que concluyen que existen ventajas y desventajas del empleo de una u otra técnica.

Es posible recuperar hasta el 90-95% de la sal presente en el efluente cuando se emplea un tratamiento por etapas que incluya prefiltrado del efluente, neutralización, nanofiltración y una etapa final de osmosis inversa. Esto tiene importancia económica además del aspecto ambiental de evitar que esa sal sea desechada directamente a los cuerpos de agua ²³.

Uno de los aspectos problemáticos del tratamiento con membranas es el de la oclusión de los poros de la membrana por los contaminantes acumulados. Este problema se ha evitado en cierta medida utilizando un contraflujo de ozono ²⁴.

En cualquiera de los casos, empleando filtración con membranas los mejores resultados se obtienen cuando se utiliza nanofiltración, o bien, nanofiltración combinada con osmosis inversa, de efluentes previamente tratados con combinaciones de métodos fisicoquímicos y biodegradación ^{24, 25}.

3.5. Procesos de oxidación avanzada

Son procesos de oxidación avanzada (POA's) aquellos procesos que implican la generación de especies intermediarias altamente reactivas (radicales) que inician la oxidación de compuestos orgánicos. En soluciones acuosas, el radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$), de elevado potencial de oxidación, es la especie principal que inicia la mayoría de los POA's ¹⁵.

Existen diferentes alternativas para la formación de estos radicales: UV/ H_2O_2 , UV/Ozono, Ozono/ H_2O_2 , Fe^{2+} / H_2O_2 (reactivo de Fenton), UV/ TiO_2 (fotocatálisis

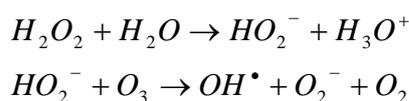
heterogénea), oxidación supercrítica del agua, etc. La tabla 3.4 enlista los potenciales redox de los oxidantes más utilizados en tratamiento de aguas.

Tabla 3.4. Potencial redox de los oxidantes más comunes

Especie oxidante	Potencial redox (V)
Radical hidroxilo	2.80
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Permanganato	1.69
Dioxido de cloro	1.56
Cloruro	1.36
Oxígeno	1.23

3.5.1. Ozono – Peróxido (Peroxono)

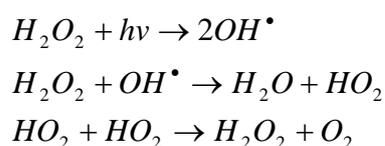
En solución acuosa el H_2O_2 reacciona muy lentamente con el ozono; sin embargo, su base conjugada (HO_2^-) puede reaccionar de forma rápida con el ozono molecular e iniciar la formación de radicales en dos pasos:



A mayor pH aumenta la cantidad de peróxido que puede disociarse a HO_2^- , por lo que también aumenta la cantidad de ozono que se descompone en radicales hidroxilo. Después de la formación de los radicales, el mecanismo que sigue la degradación es el mismo de la ozonación a pH elevado (mecanismo indirecto).

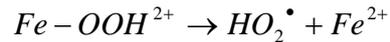
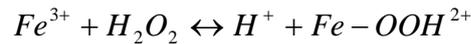
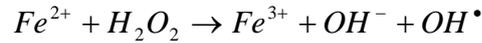
3.5.2. Peróxido – UV

Bajo el efecto de la radiación UV se lleva a cabo la fotólisis del H_2O_2 , para formar dos radicales hidroxilo, que pueden reaccionar con los contaminantes, o bien establecer un ciclo de formación-descomposición del peróxido que explica el hecho de que en este proceso la concentración de H_2O_2 se mantiene estable.



3.5.3. Proceso Fenton

El proceso Fenton debe su nombre a H.J. Fenton, quien lo desarrolló para la oxidación de ácido maléico en 1884. La reacción del ión ferroso con el peróxido es rápida y, en presencia de un exceso de H_2O_2 , el Fe(II) se oxida a Fe(III). El peróxido es descompuesto catalíticamente por el Fe(III) y genera radicales.



Se piensa que en realidad la mayor parte de los contaminantes son degradados por un sistema de ión férrico con peróxido ($H_2O_2-Fe^{3+}$), conocido como reactivo *similar a Fenton*, y no por el reactivo de Fenton que es un sistema de ión ferroso con peróxido ($H_2O_2-Fe^{2+}$).

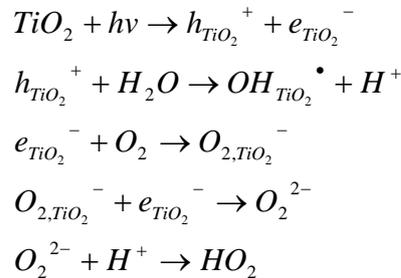
El sistema Fenton resulta atractivo para el tratamiento de aguas residuales debido a que el hierro es un elemento abundante y el peróxido es de fácil manejo y ambientalmente inocuo. Sin embargo, este proceso requiere del consumo de un ión Fe^{2+} por cada radical OH^\bullet producido, lo cual implica una alta concentración de Fe(II).

En términos generales, los procesos de oxidación avanzada son capaces de oxidar todos los contaminantes orgánicos a CO_2 y agua. Sin embargo, en algunos casos, la mineralización total requiere de una gran potencia radiante y altas dosis de oxidante, por lo que en ocasiones se prefiere la oxidación parcial hasta compuestos intermediarios más biodegradables que el contaminante inicial.

3.5.4. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis heterogénea se basa en la excitación de un semiconductor sólido como resultado de la absorción de radiación, por lo regular UV, para generar electrones de bandas de conducción y huecos de bandas de valencia. Estos son capaces, a su vez, de inducir reducción y oxidación, respectivamente.

Se utilizan como semiconductores los óxidos de ciertos metales, que pueden formar fácilmente radicales hidroxilo sobre sus superficies de la manera descrita. Los procesos más importantes de este tipo incluyen TiO_2 -UV y TiO_2 - H_2O_2 -UV. El principal mecanismo de reacción es el siguiente:



La aplicación de radiación UV sobre el TiO_2 genera huecos de bandas de valencia $h_{TiO_2}^+$ y electrones de bandas de conducción $e_{TiO_2}^-$. Los $h_{TiO_2}^+$ son muy reactivos y pueden reaccionar directamente con los contaminantes adsorbidos sobre la superficie, o indirectamente a través de la formación de radicales $OH_{TiO_2}^\bullet$. Los $e_{TiO_2}^-$ son menos reactivos y muy probablemente reaccionan con los contaminantes mediante la formación de radicales $OH_{TiO_2}^\bullet$, O_2^{2-} y HO_2 . Por otra parte, es posible formar H_2O_2 a partir de la combinación de dos HO_2 , y este a su vez puede reaccionar con los contaminantes mediante el mecanismo del proceso peróxido-UV.

3.6. Tratamientos mediante procesos de oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada han sido estudiados ampliamente debido a que pueden oxidar los contaminantes hasta su mineralización completa. En uno de los estudios consultados, el de mayor antigüedad, se compara la combinación peróxido-UV con la ozonación simple de dos colorantes directos; el Negro Directo 22 y el Azul Directo 199. Se concluye que ambos métodos son eficientes en la decoloración de las soluciones, pero que la reducción de carbono orgánico total (TOC) de la ozonación simple es muy baja (5-15%)²⁶.

Por otro lado, un segundo estudio de aplicación de peróxido-UV sobre una serie de colorantes antraquinónicos de tipo ácido (Rojo Acido 1, Rojo Acido 40, Azul Acido 25, Azul Acido 80, Verde Acido 27) y sobre un colorante reactivo, también antraquinónico (Azul Reactivo 19), concluye que las cinéticas de

decoloración, descomposición y de disminución de TOC son, todas, de primer orden; y sugiere que el paso inicial de la degradación de estos compuestos es la desulfonación de su estructura ²⁷.

En ese mismo tenor, se consultó toda una serie de artículos publicados por un equipo de investigación de la Universidad de Lodz, en Polonia, cuyo objeto de estudio fue un colorante ácido de tipo antraquinónico (Azul Acido 62), tratado por diversas combinaciones de procesos de oxidación avanzada, tanto en solución modelo como contenido en baño de tintura simulado y en un efluente real ^{28, 29, 31, 33, 34, 35}. Los resultados concluyen que, en solución modelo, los mejores resultados de degradación de este compuesto se obtienen mediante la ozonación simple comparada con peróxido-UV ²⁸; que la temperatura no tenía una influencia relevante en estos procesos y que es aun más ventajosa la combinación llamada peroxono ²⁹. En el caso de los baños simulados y los efluentes reales ^{31, 33, 34, 35}, no representa ninguna ventaja combinar más de dos procesos de oxidación, sean cuales sean y, al emplear un sistema de tipo Fenton ³¹, la eliminación del color se debe a la coagulación con los iones ferrosos en lugar de la oxidación química.

Un par de estudios más recientes fueron aplicados sobre colorantes reactivos. En el primero de ellos se utilizaba la combinación peróxido-UV sobre tres colorantes ampliamente utilizados: Amarillo Reactivo 84, Rojo Reactivo 120 y Negro Reactivo 5. Este estudio concluye que la cinética de descomposición de estos colorantes es de pseudo primer orden, y que los productos de descomposición son oxalatos, malonatos, formiatos y acetatos; esto es, las sales de los ácidos correspondientes ³⁰.

El segundo de los estudios mencionados se enfocó en colorantes reactivos de uso industrial mucho menos frecuente: Amarillo Reactivo 15, Rojo Reactivo 22, Azul Reactivo 28 y Azul Reactivo 220; todos ellos vinilsulfónicos. Se aplicó ultrasonido en combinación con peróxido, concluyendo que la velocidad de decoloración era dos veces mayor que en el caso de la sonólisis aplicada de forma individual como cavitación ultrasónica ³².

En lo referente a procesos Fenton, un estudio aplicado sobre un efluente real de una planta en Turquía compara un sistema Fenton con la ozonación simple y su combinación con peróxido. Las conclusiones de este estudio muestran que

no existe diferencia notable entre utilizar sulfato ferroso o cloruro ferroso, ni para el caso de la coagulación, ni en la descomposición Fenton y tipo Fenton. El pH de mayor eficiencia para este tipo de proceso se encuentra alrededor de 3. Al emplear ozonación simple, se obtienen mejores resultados en cuanto a la decoloración, más aun en el caso de la combinación peroxono. No obstante, en lo referente a la disminución de DQO, el sistema Fenton es superior en eficacia comparado con el ozono y el peroxono ³⁷.

En un segundo estudio enfocado sobre procesos Fenton se estudió el colorante Amarillo Reactivo 15; un colorante con grupo cromóforo azoico y grupo reactivo vinilsulfónico. Se encontró, al igual que en la referencia [37], que el pH más adecuado era de 3, pues a $\text{pH} < 3$, la reacción con el peróxido era más lenta. La temperatura tenía también un efecto pronunciado, siendo más eficiente la reacción a 50°C . Por otra parte, el aumento de la concentración de peróxido aumenta la decoloración pero afecta adversamente a la disminución de DQO ³⁹.

Para este tipo de procesos, otro estudio similar, realizado en Pakistán, mostró que una etapa previa de biodegradación aumentaba la eficiencia, tanto de los procesos Fenton como de la combinación peróxido-UV y la ozonación simple, siendo estos dos últimos procesos de oxidación más eficientes que el proceso Fenton ⁴¹.

Los procesos Fenton son procesos de oxidación catalizados en los que los componentes se encuentran en la misma fase, es decir catálisis homogénea. En este sentido, un proceso foto-Fenton es un proceso de fotocatálisis homogénea.

Si los componentes de un proceso catalizado se encuentran en fases distintas, sin la participación de fotones de alta energía, hablamos de catálisis heterogénea. Este es el caso de un ensayo llevado a cabo en Corea, que estudia la oxidación catalítica de tres colorantes vinilsulfónicos: Negro Reactivo 5, Azul Reactivo 19 y Azul Reactivo 198. En términos del grupo cromóforo, el primero de ellos es de tipo azoico y es de los compuestos más ampliamente estudiados, mientras que los dos colorantes azules son de tipo antraquinónico. Para el tratamiento de estos compuestos se utilizó un catalizador bimetálico de paladio y platino ($\text{Pd-Pt/Al}_2\text{O}_3$), en presencia de pequeñas cantidades de H_2 ,

para generar H_2O_2 . El estudio concluye que en este proceso se llevan a cabo reacciones de reducción por parte del hidrógeno, que producen sitios vacantes en la superficie bimetalica en los que son adsorbidas las moléculas de colorante. Además, el catalizador genera peróxido, que es descompuesto para formar radicales OH^\bullet , encargados de descomponer a los colorantes por oxidación.

La fotocatalisis heterogénea con TiO_2 es de los procesos de oxidación avanzada que ha cobrado mayor interés en los últimos años. En un estudio consultado, realizado en India, se utilizó TiO_2 excitado por radiación UV para degradar al colorante Naranja Reactivo 4; un colorante con grupo cromóforo azoico y grupo reactivo diclorotriazínico. El TiO_2 utilizado fue Degussa P25, que es el catalizador más frecuentemente utilizado en este tipo de estudios; contiene aproximadamente un 80% de anatasa y un 20% de rutilo ³⁸.

El estudio encontró que la adsorción de este compuesto sobre el catalizador se lleva a cabo preferentemente bajo pH ácido. Al aumentar el pH, disminuye la adsorción del colorante sobre la superficie del catalizador, debido al cambio en las propiedades de carga en dicha superficie, por lo que este proceso depende fuertemente del pH de la solución. Asimismo, el aumento de la cantidad de TiO_2 más allá de 4 g/L resulta en una disminución de la actividad fotocatalítica; esta disminución tiene su origen en la dispersión de la luz y en la agregación de las partículas de fotocatalizador.

El trabajo en cuestión mostró que tanto la decoloración como la degradación del Naranja Reactivo 4 a través de fotocatalisis, obedecen una cinética de pseudo primer orden cuando la concentración inicial de contaminante es baja y se ha alcanzado la concentración de equilibrio de adsorción.

Se empleó también H_2O_2 y $(NH_4)_2S_2O_8$, por separado, para reforzar el proceso fotocatalítico, encontrándose que ambos oxidantes inhibían la degradación cuando se encontraban presentes a altas concentraciones. En el caso del peróxido, esto se debe a que consume a los radicales; mientras que para el caso del persulfato, el efecto obedecía a la formación de ión sulfato, el cual se adsorbe sobre la superficie del fotocatalizador, reduciendo su actividad.

En otra investigación, llevada a cabo en China, se efectuó la degradación sonocatalítica del Rojo Congo (Rojo Directo 28), utilizando TiO_2 nanométrico (15-20 nm) con 90% de rutilo y 10% de anatasa como sonocatalizador. Se encontró que, empleando este semiconductor, la velocidad de degradación del colorante era mayor que cuando se utilizaba la sonólisis de forma individual a través de cavitación ultrasónica. Ambos tratamientos obedecen una cinética de pseudo primer orden; sin embargo, la constante de velocidad es trece veces mayor para el tratamiento sonocatalítico ⁴⁰.

El estudio concluye que la degradación sonocatalítica se presenta debido a una combinación sinérgica de cavitación y generación de radicales OH^\bullet . Además, se encontró que algunas variables como la temperatura, el pH del medio, la frecuencia del ultrasonido y su potencia, solo tienen una influencia muy pequeña sobre el grado de descomposición del colorante.

Una limitante para la eficiencia de los procesos fotocatalíticos está relacionada con la energía necesaria para excitar el fotocatalizador; en particular el TiO_2 , cuyo band gap es de 3.2 eV. Un artículo reciente reporta la decoloración de un conjunto de colorantes reactivos utilizando TiO_2 irradiado exclusivamente por luz visible, filtrando la porción UV de la fuente. Los colorantes usados fueron: Rojo Reactivo 2, Rojo Reactivo 11, Naranja Reactivo 84, Naranja Reactivo 16 y Negro Reactivo 5. Todos estos colorantes son azoicos en cuanto a su grupo cromóforo; mientras que, en relación con sus grupos reactivos, el primero de ellos es de tipo diclorotriazínico, los dos siguientes son monoclorotrazinicos y los dos últimos vinilsulfónicos.

La decoloración de los compuestos estudiados se lleva a cabo en un intervalo de tiempo entre 10 y 20 horas, siguiendo una cinética de primer orden. Se encontró que el paso limitante para este proceso es la adsorción del colorante sobre la superficie del fotocatalizador, siendo velocidad de decoloración del colorante adsorbido prácticamente independiente de la estructura del mismo. No obstante, la concentración inicial de colorante tiene una marcada influencia sobre el proceso. Por otra parte, bajo estas condiciones la disminución de DQO es mínima, comparada con la fotocatalisis bajo radiación UV, o usando al menos la porción UV del espectro visible.

3.7. Descomposición de colorantes mediante ozonación

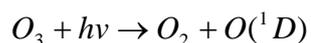
Se obtienen buenos resultados en la oxidación de colorantes aplicando únicamente ozono, este es una molécula metastable que se produce a partir de oxígeno. Todos los procesos que pueden disociar la molécula de O_2 son formadores potenciales de ozono. La energía necesaria para llevar a cabo el proceso se puede originar haciendo chocar a la molécula de oxígeno con electrones o fotones. Los electrones se obtienen de fuentes como la corona de descarga o de procesos electrolíticos; mientras que los fotones son obtenidos de fuentes de radiación, como la luz UV y los rayos gamma ⁵.

El ozono actúa sobre la materia orgánica en dos formas:

- **Mecanismo Directo:** Oxidando como ozono molecular (O_3).
- **Mecanismo Indirecto:** Descomponiéndose en agua para formar radicales.

La oxidación mediante ozono molecular se presenta regularmente bajo condiciones de pH ácido, mientras que la formación de radicales se verifica en el caso de llevarse a cabo la oxidación con ozono bajo pH alcalino. La velocidad de ataque por mecanismo indirecto es 10^6 a 10^9 más alta que la del ataque por ozono molecular. A medida que el pH aumenta, la velocidad de descomposición del ozono en agua también aumenta, de tal forma que a pH=10 su vida media es de menos de un minuto. Los iones carbonato y bicarbonato juegan un papel importante como consumidores de los radicales OH^\bullet . Los productos de esta reacción son radicales carbonato o bicarbonato completamente inactivos, que no interactúan con el ozono ni con los contaminantes ⁵.

Una forma muy frecuente del uso del ozono para degradar contaminantes es en combinación con radiación UV. Este proceso emplea los fotones UV para activar las moléculas de ozono y facilitar la formación de radicales hidroxilo. Como el máximo de absorbancia del ozono molecular se sitúa en 253.7 nm, como fuente de radiación se emplea una lámpara de mercurio encerrado en cuarzo a presión media, la cual genera luz de 200-280 nm. El mecanismo inicia con la activación de la molécula de ozono para formar radicales de oxígeno, los cuales se combinan con el agua para formar los radicales hidroxilos:



Bajo pH neutro, el oxígeno radical puede formar H_2O_2 y, a partir de éste, radicales hidroxilo, como en el proceso con peroxono.

La ozonación simple ha sido utilizada para tratamiento de efluentes desde inicios del siglo XX⁵. También ha sido probada para tratamiento de efluentes de industria textil destinados a su reutilización. Existen reportes de mediados de la década de los 90's^{43, 44}. En estos estudios se utilizaron concentraciones de ozono de 35-70 ppm y flujos de 2 L/min. Las diferencias de color no fueron notables en tinturas realizadas a 2-5 % de colorante sobre la masa de material textil.

Se han reportado también los resultados de la solidez al lavado y a la luz de la tinturas; encontrándose que no hay tampoco diferencias significativas. Entre los aspectos relevantes se mencionan los siguientes⁴⁴:

- La ozonación de los colorantes genera nitrógeno elemental, con fenol como producto intermediario, el cual reacciona fácilmente para generar productos ácidos.
- No se forman productos clorados, a pesar de la presencia de concentraciones considerables de ión cloruro, debidas a la presencia de altas concentraciones de sal.
- El contenido total de carbono orgánico disminuye sólo un poco, pues la mineralización se da en grado mínimo.
- Los productos de la descomposición son principalmente ácidos orgánicos.

Otra forma de reutilización de efluentes agotados de colorantes reactivos que se ha ensayado es usando el colorante hidrolizado para teñir fibras de lana y de nylon, aprovechando el carácter aniónico de este. Los mejores resultados en este tipo de procesos se obtienen en el teñido de lana, en los que el colorante hidrolizado se comporta de manera similar a un colorante de tipo ácido, sin que la presencia de sal en el baño reutilizado tuviese una influencia notable en los resultados de la tintura⁴⁵.

El ozono ha sido utilizado también a gran escala en el tratamiento de efluentes originados predominantemente por fábricas textiles. En Staffordshire, Reino Unido, existe una planta de tratamiento de aguas residuales (*Leek Sewage Treatment Works*) que en el año de 1994 incorporó una etapa de aplicación de ozono. La razón principal de adicionar una etapa de ozonación a la planta de tratamiento de aguas de Leeks es que esta ciudad es un centro de producción textil muy grande desde el siglo XVIII; debido a esto, los efluentes descargados en el río Churnet, que pasa por la ciudad, tienen un alto contenido de colorantes ⁴⁶.

Asimismo, desde finales del siglo pasado y principios del siglo XXI, ha existido interés por la toxicidad de los productos obtenidos de la ozonación de los colorantes textiles. En un artículo de 1998 se estudia la toxicidad de los productos de ozonación de tres colorantes azoicos sobre *Caenorhabditis elegans*, una especie de nematodo, durante 72 horas. Dos de los colorantes eran de tipo reactivo vinilsulfónico, el tercer colorante de tipo ácido, y fueron utilizados en forma de mezclas para simular baños de tintura agotados ⁴⁷.

Los resultados mostraron que las LC₅₀ toleradas por los nemátodos eran mayores a 50 ppm para los tres colorantes en ausencia de sal. Las LC₅₀ toleradas disminuían a menos de la tercera parte en presencia de sal y, de hecho, la sal por sí sola presentaba más del doble de toxicidad que los colorantes.

Un segundo realizado en Brasil, utilizó un efluente real procedente de una fábrica textil de la región de Campinas. En este caso se utilizó ozonación y fotocátalisis con TiO₂, aplicando ambos tratamientos separadamente y combinados. La toxicidad de los productos de degradación se evaluó sobre cultivos de *Escherichia coli*, durante 24 horas. Los resultados mostraron que el tratamiento con ozono reducía considerablemente la toxicidad del efluente; no así el tratamiento mediante fotocátalisis, que se veía limitado por la poca penetración de la radiación UV en el efluente. Los mejores resultados se obtienen combinando ambos procesos, pues se observa una disminución notable del contenido de carbono orgánico, además de la disminución en toxicidad ⁴⁸.

La utilización de la ozonación simple para degradar colorantes textiles de forma completa, hasta conseguir su mineralización resulta costosa, por lo que se han ensayado diversas combinaciones de procesos de oxidación avanzada combinados con la ozonación para lograr una descomposición parcial de los compuestos iniciales y se ha evaluado su efecto sobre la biodegradabilidad de los efluentes tratados, así como la toxicidad de los productos de esa descomposición parcial.

Se ha utilizado la combinación ozono/peróxido, sobre colorantes reactivos de tipo vinilsulfónico, Encontrándose que es aplicable en rangos de pH entre 2 y 9 sin variaciones considerables en la velocidad de reacción. Sin embargo a pH de 11 la constante de pseudo primer orden se eleva al doble y no se detecta ozono residual en la solución. Se encontró también que la adición de peróxido no refuerza en gran medida la reacción; mientras que la adición de NaCl y NaOH inhibe la reacción. La DBO₅ aumenta sin una disminución aparente de DQO ⁴⁹.

Se ha aplicado la ozonación simple con la finalidad de reducir la DQO remanente después de tratamientos de tipo biológico de efluentes de fábricas de papel, que son similares en términos de coloración a aquellos de industria textil. Se demostró que la ozonación de este tipo de efluentes aumenta la biodegradabilidad de los residuales presentes ⁵⁰.

Los mecanismos de descomposición de los colorantes textiles son bastante complejos, debido a que sus moléculas regularmente son poliaromáticas y de elevado peso molecular. Sin embargo, se ha recurrido a analizar la presencia de algunos compuestos que los constituyen, como es el caso de las aminas aromáticas que originan los enlaces de tipo azoico. Se ha encontrado que la descomposición de estos compuestos sigue una cinética de pseudo primer orden y es más rápida a pH por encima de 8; también que los productos formados de este tipo de reacción son menos tóxicos que los compuestos iniciales. Se generan también cantidades menores de nitrobenceno ⁵⁴.

Del mismo modo se ha estudiado la descomposición mediante ozonación del ácido H (ácido 1-amino-8-naftol-3,6-disulfónico), un intermediario importante en la manufactura de colorantes y pigmentos orgánicos que es muy difícil de eliminar mediante biodegradación. Se tomó en cuenta la relación entre DBO y

DQO como indicativo de la biodegradabilidad de los productos resultantes de la ozonación. Se encontró que la reacción del ácido H con el ozono depende fuertemente del pH, siendo más rápida bajo pH alcalino. La reacción también se ve afectada por la cantidad de ozono aplicado; sin embargo la influencia no es muy marcada, consiguiéndose un aumento de 20% de decoloración adicional para un aumento de concentración de 1700%. En lo que se refiere al contenido de carbono orgánico total, se presenta una disminución considerable del TOC, de 300% aproximadamente ⁶³.

Se adicionó peróxido con la finalidad de reforzar la reacción, hallándose que no se daba ningún aumento en la velocidad de decoloración ni en el grado de descomposición del compuesto. Por otra parte, al adicionar iones ferrosos, se reforzaba la reacción, como en el caso de los procesos Fenton; aumentando la velocidad de descomposición, así como la biodegradabilidad de los residuos resultantes.

La aplicación de ozono se ha estudiado igualmente en combinación con procesos fisicoquímicos de coagulación-floculación. Se ha encontrado que una etapa de ozonación previa de 30-60 minutos reduce considerablemente la coloración y la DQO de un efluente real durante el tratamiento de coagulación floculación; adicionalmente, la etapa de ozonación reduce considerablemente las cantidades de coagulante necesario y permite mayores flujos de agua tratada ⁶⁰.

En un estudio comparativo de la técnica de ozonación y la de coagulación-floculación para decoloración y disminución de la toxicidad, específicamente de efluentes de industria textil, se encontró que la ozonación es ventajosa tanto en la decoloración, que se lleva a cabo casi al 100%, comparada con un máximo de 78% para la coagulación-floculación con sulfatos de hierro y aluminio. Asimismo, la ozonación disminuye la toxicidad del efluente, evaluada sobre *Daphnia magna*, durante 24 horas; mientras que el método fisicoquímico la aumenta, disminuyéndola únicamente a muy altas concentraciones de coagulante ⁶¹.

Más recientemente, se ha estudiado de manera conjunta la posibilidad de reciclar el agua de procesos de tintura, tomando en cuenta los aspectos relacionados con la toxicidad. Un artículo de este tipo reporta la ozonación de

un conjunto de colorantes ácidos: Rojo Acido 18, Rojo Acido 73, Rojo Acido 88, Naranja Acido 7 y naranja Acido 10. La toxicidad del agua tratada fue evaluada sobre *Gambusia affinis*, hasta por 96 horas. Los colorantes fueron usados en solución modelo conteniendo sulfato y cloruro de sodio, por separado.

Se encontró que la ozonación disminuye ligeramente la DQO, pero no afecta el contenido de sólidos disueltos del agua tratada. En cuanto a la toxicidad, se concluye que esta aumenta con la ozonación y es mayor para tratamientos de ozonación más prolongados; además, la toxicidad es mayor cuando se encuentra presente sulfato de sodio que cuando la sal utilizada es cloruro de sodio.

En lo referente a la calidad de las tinturas obtenidas con el agua tratada mediante ozonación, se realizaron solamente dos ciclos de reutilización. Se obtuvieron resultados aceptables en relación a la uniformidad de todas las tinturas. Sin embargo, en términos de la diferencia de color resultante contra un estándar de referencia (ΔE), desde el primer ciclo de reutilización del agua tratada se obtuvieron diferencias notables.

Otro estudio realizado usando tres efluentes reales tratados con ozono llevó a cabo hasta tres ciclos de reutilización, utilizando para el teñido de muestras de comparación colorantes reactivos; específicamente, Rojo Reactivo 120, Naranja Reactivo 84 y Negro Reactivo 5. Los resultados mostraron que durante los primeros dos ciclos la calidad del teñido era aceptable en términos de la ecuación de Kubelka-Munk ⁶⁵:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R^2)}{2R}$$

Donde K es la función de absorción de luz del sustrato, S es la función de dispersión de la luz del sustrato y R la reflectancia del mismo.

Teniendo en cuenta que las instalaciones de tratamiento de agua residual con que cuenta la industria textil generalmente son de tipo biológico, algunos de los estudios recientes han estado encaminados a combinar la biodegradación con la ozonación para obtener resultados ventajosos.

Un estudio de 2008 reporta el uso de la ozonación como tratamiento previo a la biodegradación de los subproductos mediante el uso de un filtro biológico

aereado (BAF), en el que la biomasa está soportada en un medio inerte para retener los sólidos suspendidos y llevar a cabo la biodegradación simultáneamente. El agua tratada procedía de un efluente real de la provincia de Guandong, en China ⁶⁶.

El estudio concluyó que la dosis adecuada de ozono estaba entre 30 y 45 ppm, para un tiempo de retención en el BAF de 2 horas; con lo cual, la remoción de color, turbidez y DQO eran suficientes para reutilizar el agua en procesos de lavado de material textil, no así en procesos de tintura.

Por otra parte, se adicionó H₂O₂, con la finalidad de reforzar el tratamiento. No obstante, la mejora fue muy poca; apenas de un 27.3% en reducción de DQO, comparado contra 26.1%, al emplear la ozonación simple.

También recientemente, se ha puesto énfasis en la identificación de los subproductos de la ozonación, sobre todo con las nuevas combinaciones de técnicas analíticas desarrolladas en los últimos años, como es el caso de la cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas (HPLC-MS). Un trabajo del año 2007, también realizado en China estudia el mecanismo de descomposición mediante ozonación del colorante Rojo Reactivo 120, identificando naftaleno, ácido fórmico y ácido oxálico, como productos de la ozonación ⁶⁴.

En este mismo sentido, un trabajo del año 2008, utilizó ozonación simple para degradar a los colorantes Rojo Reactivo 120, Verde Reactivo 19 y Negro Reactivo 5, hasta obtener ácidos orgánicos, principalmente ácido oxálico, y estudió la asimilación de este ácido al suelo mediante la acción de una bacteria procedente del bambú llamada *Pandoraea sp.* EBR-01. Los resultados indicaron que los colorantes eran degradados completamente hasta ácido oxálico, el cual era a su vez degradado por la actividad metabólica de la bacteria estudiada desde un TOC 80-90% con respecto al del compuesto inicial hasta un 20-40%.

En los últimos años ha cobrado auge el estudio de la llamada ozonación catalítica, empleando carbón activado. El mecanismo mediante el cual el carbón activado acelera la acción del ozono es aun desconocido. No obstante a

este proceso se le estudia, en combinación con otros procesos de oxidación avanzada, con la meta de conseguir altas tasas de remoción de contaminantes.

Un artículo de 2009 reporta la degradación de Azul de Metileno mediante una combinación de ozono, titania y carbón activado ($O_3/TiO_2/AC$) obteniendo una mineralización cercana al 90% ⁶⁸.

Además de los trabajos enfocados hacia los resultados de la ozonación aplicada al tratamiento de efluentes y de soluciones modelos de colorantes textiles para identificar productos de ozonación y sus efectos, existe también una buena cantidad de trabajos encaminados a evaluar los factores que influyen sobre el proceso mismo de la ozonación, así como a diseñar mejores opciones para llevar a cabo la ozonación, todos ellos desarrollados en la última década.

Regularmente, el ozono es aplicado utilizando inyectores o columnas de generación de burbujas; los cuales presentan la desventaja de generar espuma, sobre todo cuando se trata de efluentes que, como en el caso de los provenientes de la industria textil, contienen cantidades considerables de tensoactivos. Un trabajo de principios de la década planteaba la utilización de membranas hidrofílicas de cerámica con esta finalidad ⁵¹.

Entre las ventajas que ofrecen este tipo de membranas, de acuerdo con los resultados del estudio citado, se encuentra una transferencia efectiva del ozono hacia el tensoactivo sin generar espuma; además de evitar la transferencia de humedad hacia la mezcla gaseosa, lo que permite reciclar dicha mezcla para un mejor aprovechamiento del oxidante.

Un artículo del año 2002 analiza algunos de los factores que influyen sobre la ozonación simple de colorantes reactivos, ubicando entre ellos al contenido de electrolito y de agente quelante. Según los resultados de este artículo, la reacción de ozonación de los colorantes reactivos sigue una cinética de pseudo primer orden, pero la presencia de $NaCl$ y Na_2CO_3 desvía este comportamiento, aumentando la velocidad inicial de reacción. El agente quelante, por otro lado, disminuye la velocidad de la reacción del ozono con el colorante, al parecer compitiendo con este último por el ozono disponible. En

cualquier caso, este tipo de efectos desvían el comportamiento de las soluciones modelos, con respecto de los baños de tintura reales ⁵³.

Otro artículo enfocado a la decoloración del colorante Rojo Directo 8B mediante ozonación simple, ubica a la concentración inicial de colorante y a la concentración de ozono directamente relacionadas con la velocidad de reacción, en términos lineales. Otro factor que influye, de acuerdo con este trabajo, es el flujo de mezcla gaseosa, aumentando la velocidad inicialmente, y disminuyéndola para flujos elevados (> 3.6 L/min), al parecer por el colapso de las burbujas al chocar unas con otras. El pH también muestra una influencia, aumentando la velocidad con el aumento en el pH; sin embargo, este aumento, aunque lineal, no es muy pronunciado ⁵⁵.

Otra forma novedosa de obtener ozono para tratamiento de agua es la denominada generación electroquímica; en la que se descompone el agua, para generar hidrógeno y oxígeno, que se convierte en ozono, mediante electrólisis por aplicación de un voltaje reducido a través de una membrana de intercambio de protones. El ozono generado es de mayor concentración que el obtenido mediante corona de descarga o radiación UV ⁵⁶.

Otro estudio acerca del efecto de los aditivos auxiliares de manufactura de los colorantes reactivos se llevó a cabo usando colorante Rojo Reactivo120 hidrolizado en forma pura, comparado con Rojo Reactivo 120 hidrolizado de grado comercial. Los resultados muestran que las impurezas contenidas en el colorante inciden negativamente sobre la cinética de decoloración y sobre su biodegradabilidad ⁵⁷.

Los resultados de trabajos adicionales muestran que la degradación de los colorantes azoicos se ve influida grandemente por la transferencia de masa del ozono de la fase gaseosa a la fase líquida, que es donde se encuentra el colorante. La reacción se lleva a cabo en la capa límite entre ambas fases ⁵⁸.

De igual forma, el contenido de sales inorgánicas en las soluciones de colorantes reduce la velocidad de la reacción a pH ácido; siendo más marcado el efecto cuando la sal presente es cloruro de sodio que cuando se trata de sulfato de sodio ⁵⁹.

CAPITULO 4. TRATAMIENTO DE RESIDUALES LIQUIDOS TEXTILES MEDIANTE OXIDACION CON OZONO

4.1. Planteamiento del problema

El presente trabajo está enfocado a la decoloración de soluciones acuosas de tres colorantes de tipo reactivo de muy extendida aplicación en la industria textil, mediante la aplicación de ozono; con la finalidad de reutilizar el agua tratada en procesos de tintura de géneros textiles de algodón, aprovechando las grandes cantidades de sales inorgánicas contenidas en un baño de tintura agotado.

Se estudia a los colorantes de forma individual y en mezcla, para determinar las interacciones entre ellos. Asimismo, se analiza el efecto que tienen factores como la concentración de colorante residual y los aditivos químicos de teñido sobre la cinética de cada uno de los colorantes estudiados y se lleva a cabo un estudio espectroscópico preliminar de los cambios sufridos por las estructuras de los colorantes y las sales inorgánicas durante la ozonación.

Los procesos de tintura de materiales textiles producen un alto grado de contaminación, pues los volúmenes de descarga son grandes y poseen alta coloración, pH inestable, alta demanda química de oxígeno (DQO) y grandes cantidades de auxiliares de teñido ¹⁴.

Además de su efecto antiestético, los colorantes son compuestos que interfieren la penetración de la luz, con lo cual, inhiben los procesos biológicos. Se trata de sustancias muy resistentes a la degradación biológica y a los procesos convencionales de remoción de contaminantes ⁴.

La mayor parte de las plantas textiles poseen instalaciones de tratamiento biológico de sus aguas residuales. Normalmente, un 40-50% de remoción del color se da por biodegradación o por adsorción en la biomasa contenida en la instalación de tratamiento de agua residual. El color remanente después del tratamiento tiene su origen principal en residuos de colorantes resistentes a la biodegradación, como es el caso del Azul Directo 80 (DQO/DBO₅ = 17.7), o el Azul Reactivo 21 (DQO/DBO₅ = 59.0) ¹⁴.

Existen diversos estudios acerca de la toxicidad de los colorantes textiles presentes en agua, que les asignan una toxicidad baja. Sin embargo, se sabe que algunos colorantes textiles, en particular los derivados de bencidina, son compuestos cancerígenos. Asimismo, es un hecho que algunos colorantes de tipo azoico, que constituyen la mayor parte de los colorantes textiles, pueden generar aminas aromáticas y la toxicidad de estas es elevada ^{47, 48, 61}.

Uno de los métodos que se han utilizado desde hace mucho tiempo para eliminar colorantes textiles es la coagulación-floculación. Este método, en principio, no resuelve el problema puesto que no destruye a los colorantes, sino que únicamente los separa; dejando pendiente la cuestión de la disposición de los lodos generados. Además, en el caso de los colorantes reactivos, su efectividad es muy reducida ^{4, 17, 60, 61}.

Otro método ampliamente ensayado es la separación con membranas. Sin embargo, estos procesos presentan como principal inconveniente la oclusión de las membranas, que sucede de manera inevitable al prolongar el tiempo de funcionamiento del sistema. Esto origina dos dificultades técnicas: la limpieza de dichas membranas y el aumento de la diferencia de presión, que afecta al sistema de bombeo y a la membrana ^{4, 14, 19}. Estos problemas son menos frecuentes en el caso de la microfiltración con membranas de 0.45 micras de tamaño de poro; pero estas membranas sólo son adecuadas para separar colorantes a la cuba y dispersos; que son colorantes pigmentarios insolubles, los cuales pueden ser removidos adecuadamente con coagulación-floculación, de forma más económica ¹⁹. Por otra parte, la ultrafiltración y la nanofiltración requieren de membranas y equipos de bombeo más costosos ²⁰⁻²⁵.

El tratamiento con membranas de nanofiltración es el método de este tipo que presenta la mayor eficacia. Es capaz de separar del efluente el contenido de sales inorgánicas utilizadas para el teñido, principalmente de artículos de algodón. Esta eliminación es importante para reducir la toxicidad del efluente; sin embargo, no es condición indispensable para reutilizar el agua en procesos de tintura o de lavado de materiales textiles ²³.

Los procesos de oxidación avanzada, por otro lado, se han utilizado en diversas combinaciones, presentando ventajas y desventajas cada uno de ellos con respecto a los demás.

Existen estudios interesantes que emplean la combinación peróxido-UV para la degradación de colorantes textiles y los resultados son bastante alentadores a este respecto. Sin embargo, los colorantes que se emplean para este tipo de estudios no se cuentan entre los más empleados en la industria, y esto afecta su relevancia ^{26, 27}. Solo uno los estudios consultados utilizaba colorantes de amplia difusión en la industria ³⁰.

En particular, una serie de estudios emplea el colorante Azul Acido 62 basándose en su simplicidad estructural, aunque no se aprovecha esta simplicidad para estudiar el mecanismo de reacción.

Dentro de la aplicación de los sistemas tipo Fenton para decolorar efluentes se tiene el mismo inconveniente de la selección de los colorantes estudiados ^{37, 39, 41}. Este proceso tiene el inconveniente de la presencia residual de iones ferrosos, que podrían afectar las tinturas a realizar con el agua tratada. No obstante, resultaría de particular interés analizar la factibilidad de reutilizar este tipo de agua en procesos de oxidación, tales como el blanqueo químico de materiales textiles, en los que podrían ser de gran utilidad, siempre y cuando el efecto catalítico de dicho iones no perjudique a la estructura del sustrato que ha de ser blanqueado. Esta es una asignatura pendiente en el estudio de estos procesos de tratamiento de agua residual que, probablemente, nosotros abordemos posteriormente.

La fotocatalisis heterogénea es otro proceso de oxidación avanzada que ha recibido atención creciente, debido a que es capaz de llevar a cabo la degradación de los contaminantes hasta su mineralización. Sin embargo, presenta dos dificultades principales; una de ellas, relacionada con la banda prohibida de los semiconductores utilizados, que hace que su eficiencia sea baja al utilizar radiación solar para excitarlos. La otra dificultad tiene que ver con el hecho de que los semiconductores se emplean en suspensión, lo cual hace necesario un tratamiento posterior a la degradación de los contaminantes para recuperar el fotocatalizador. Adicionalmente, al utilizar fotocatalisis para degradar colorantes textiles, surge la dificultad de que estos compuestos interfieren con el paso de la radiación, disminuyendo la velocidad de reacción drásticamente en los minutos iniciales, es decir, el lapso de tiempo en que se lleva a cabo la decoloración.

Una alternativa que se ha desarrollado en los últimos años, es la sonocatálisis; la cual emplea ultrasonido para excitar el catalizador. Este tipo de excitación evitaría la interferencia del color de los efluentes que contienen sustancias pigmentarias o colorantes. No obstante, aun no se ha estudiado ampliamente.

4.2. Justificación

El presente trabajo está enfocado hacia la decoloración de colorantes reactivos en solución acuosa mediante el proceso de oxidación con ozono, hasta niveles que permitan reutilizar el agua en procesos de teñido. Se plantea la opción de tratar el efluente de un proceso de teñido de manera segregada. Esto originaría un ahorro en el costo de tratamiento de los volúmenes de agua arrojados al sistema público de drenaje.

Otra ventaja es la recuperación de las sales inorgánicas utilizadas en el proceso de teñido. La toxicidad de este alto contenido de sal ha sido demostrada, y evitar arrojlarla a los cuerpos de agua representa un atractivo de tipo ambiental, que es adicional al atractivo económico de su reaprovechamiento.

Los colorantes reactivos son una categoría de uso amplio y cuya utilización va en aumento debido a las características que demanda el mercado textil, esto es, se requieren cada vez mejores características de solidez, principalmente al lavado de los artículos textiles. Además de que el aumento en los precios de la energía hace necesaria la utilización de procesos de teñido en frío o a baja temperatura, siendo los colorantes reactivos vinilsulfónicos y los diclorotraizínicos los más adecuados para este tipo de forma de trabajo.

Aunado a todo lo anterior, el mercado de prendas textiles cada vez se inclina más al aumento de la variedad de colorido. Esto implica trabajar partidas muy pequeñas en las áreas de teñido, regularmente con los artículos ya confeccionados (*garment dyeing*), lo cual hace necesario el uso de maquinaria con relaciones de baño muy altas, que originan mayor cantidad de colorante hidrolizado al final de la tintura, así como cantidades mayores de sal para obtener la misma concentración en el baño de tintura y, desde luego, mayores cantidades de agua de proceso.

CAPITULO 5. RESULTADOS Y DISCUSION

5.1. Colorantes estudiados

En este trabajo se llevo a cabo la descomposición de los colorantes Negro Reactivo 5 (NR5), Amarillo Reactivo 84 (AR84) y Rojo Reactivo (RR 141). Los tres colorantes presentan el grupo cromóforo azoico, por lo que son derivados de aminas aromáticas y es posible que se trate de compuestos carcinogénicos, aunque ningún estudio ha concluido que presenten tal característica.

En cuanto al grupo reactivo presente en sus moléculas, el NR5 es un colorante vinilsulfónico, mientras que los colorantes AR84 y RR141 son monoclorotriazínicos. Las estructuras de los tres compuestos se muestran en las figuras 5.1 a 5.3.

Se seleccionaron estos colorantes en virtud de sus estructuras químicas y de su uso extendido en la industria textil. Se emplean para teñir artículos ligeros de algodón con buena solidez al lavado. Aunque se trata de colorantes de diferente temperatura de aplicación, es común encontrarlos como tricromía en el teñido de tonos muy oscuros, tales como negro y azul marino. El NR5 se aplica regularmente a 60°C o menos, mientras que el AR84 y el RR141 se aplican a 80°C, o hasta 90°C

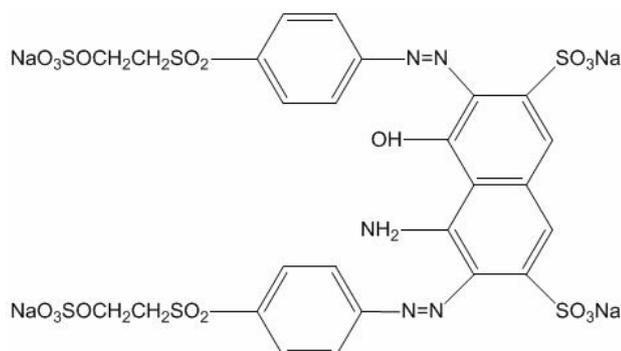


Figura 5.1 Estructura del colorante Negro Reactivo 5 (NR5).

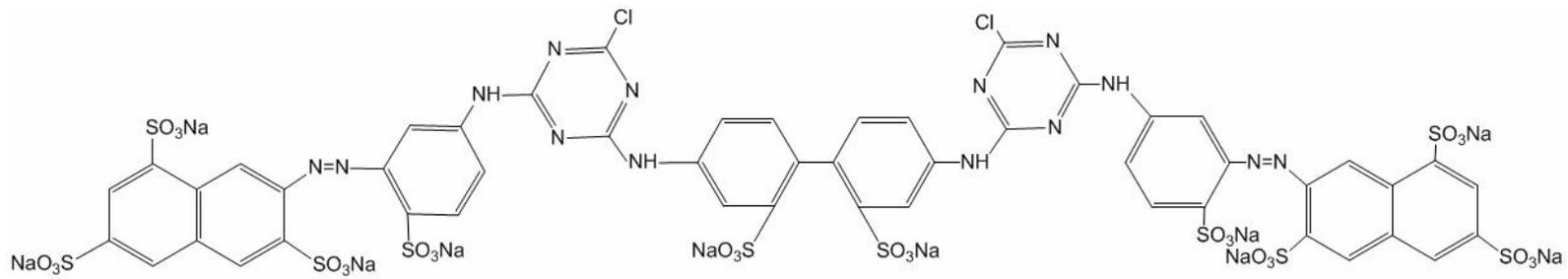


Figura 5.2 Estructura del colorante Amarillo Reactivo 84 (AR84).

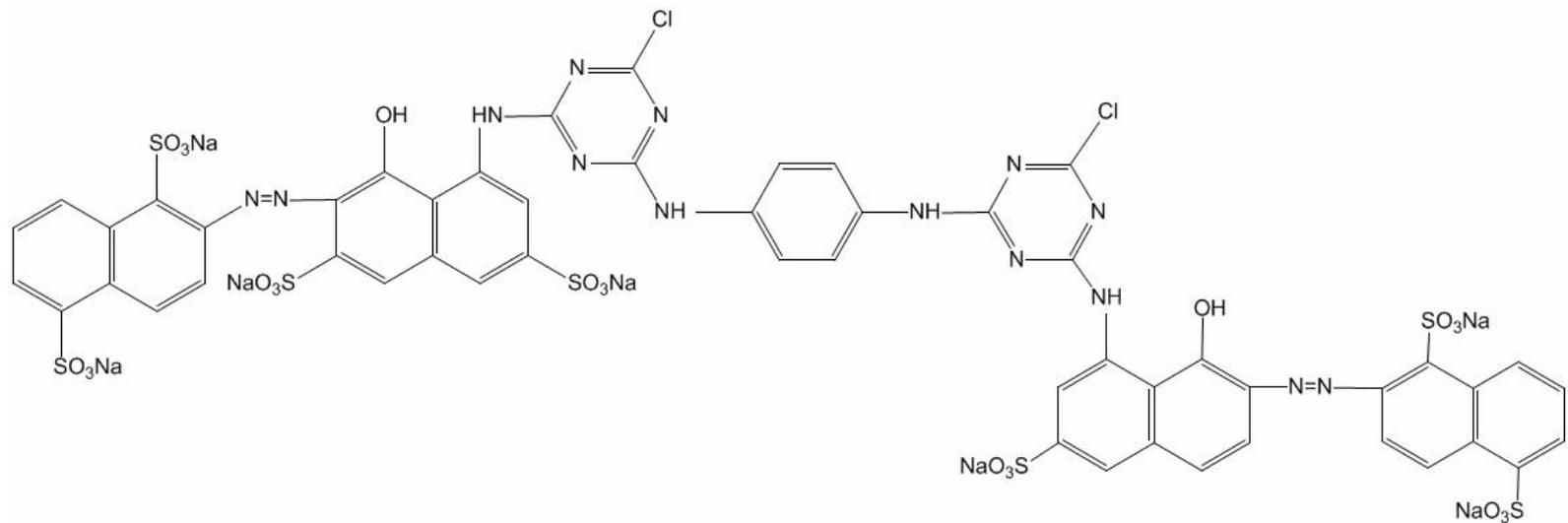


Figura 5.3 Estructura del colorante Rojo Reactivo 141 (RR141).

5.2. Parte experimental

Se utilizaron muestras industriales de los tres colorantes, sin ninguna purificación ulterior. El proveedor fue *Sinochem Ningbo*, que es uno de los de mayor presencia en el mercado mexicano.

5.2.1. Producción de ozono

El ozono se obtuvo a partir de aire seco, utilizando un generador tipo corona de descarga (*Peak Corporation*). Para el análisis por espectroscopia FTIR, se obtuvo el ozono empleando el mismo generador, alimentado con oxígeno puro (99.5%, *Infra*). La concentración de ozono se analizó a la salida del generador con un equipo *BMT201* (*BMT Messtechnik*).

5.2.2. Reactor de ozonación

Los experimentos de ozonación se llevaron a cabo en un reactor de vidrio de tipo semicontinuo de 500 mL de capacidad. El reactor tiene una entrada en la parte inferior por donde se inyecta la mezcla gaseosa O_2/O_3 , esta mezcla asciende pasando a través de un difusor de placa de sílica porosa que distribuye de manera uniforme las burbujas de ozono en la fase líquida, asegurando que éstas sean lo más pequeñas posible para conseguir una mejor transferencia de masa. El reactor también tiene una salida en la parte superior para el ozono que no participa en la reacción. Asimismo, el reactor cuenta con una llave lateral en la parte baja para muestrear la solución ozonada.

5.2.3. Metodología experimental

Inicialmente se preparó una solución modelo de 50 mg/L de concentración, para cada uno de los tres colorantes. Esta concentración se encuentra dentro del rango de concentraciones regularmente halladas en los efluentes de la industria textil. Posteriormente, se utilizaron concentraciones de 100 mg/L, 150mg/L, 200 mg/L, 250 mg/L y 300 mg/L, para el estudio del efecto de la concentración sobre la cinética de la reacción; y 5 g/L, para llevar a cabo un análisis preliminar por FTIR

Los experimentos de ozonación se llevaron a cabo sobre 400 mL de cada solución modelo en el reactor de 500 mL, con 2 mg/L de concentración inicial de ozono y un flujo de mezcla gaseosa (O_3/O_2) de 500 mL/min, a temperatura ambiente (20-25°C). El tiempo máximo de ozonación fue de 120 minutos. Se tomaron muestras cada 10 minutos y, en algunos casos, cada 5 minutos.

Se hicieron ciclos de preparación de la solución modelo y ozonación durante 10 minutos, hasta por cinco veces, con soluciones de 50 mg/L bajo las condiciones descritas. Es decir, se preparó la muestra de solución modelo de colorante a 50 mg/L de concentración y se le aplicó el tratamiento con ozono durante 10 minutos; después de esto, a la misma muestra se le agregó nuevamente una concentración de 50 mg/L de colorante textil y se volvió a tratar con ozono durante 10 minutos. Este ciclo de contaminación-decoloración se repitió hasta por cinco veces con cada colorante textil, de tal forma que al final se contaba con una serie de cinco muestras de 400 mL, para cada colorante. La primera muestra había sido sometida a un solo ciclo, la segunda muestra a dos ciclos, la tercera muestra a tres, y así sucesivamente hasta completar los cinco ciclos. La finalidad de esta parte del trabajo fue representar la recirculación del agua dentro del proceso.

Estas muestras fueron utilizadas para los ensayos de tintura de material textil con colorantes reactivos y colorantes directos. Para la tintura con colorantes reactivos se emplearon los mismos colorantes que estaban bajo estudio, es decir, NR5, AR84 y RR141; mientras que para las tinturas con colorantes directos, se seleccionó una tricromía integrada por Amarillo Directo 50 (AD50), Azul Directo 80 (AD80) y Rojo Directo 23 (RD23). Las tinturas se llevaron a cabo en una máquina cerrada con calentamiento infrarrojo (Mathis).

El AD50 corresponde al grupo A de la clasificación SDC de los colorantes directos (autorregulables); el AD80, al grupo B (controlables por medio de la sal) y el RD23, al grupo C (controlables por medio de la sal y la temperatura).

Una segunda serie de muestras se preparó de la forma descrita en el párrafo anterior, adicionándoles desde el primer ciclo el equivalente a 50 mg/L de ión sodio. Esto se llevó a cabo con objeto de verificar su presencia a lo largo de los ciclos de ozonación, utilizando espectroscopia de absorción atómica.

5.3. Métodos analíticos

5.3.1. Medición del pH y la conductividad

Se midió la variación del pH durante la ozonación con un equipo Jenway Modelo 3310. De igual manera, se midió la variación de conductividad, con la finalidad de determinar de forma indirecta la formación de especies iónicas. Esto último se usó como criterio para comprobar la separación de los grupos capaces de formar iones, localizados en las moléculas de los colorantes, durante el proceso de ozonación.

5.3.2. Espectroscopia UV-VIS

La información preliminar acerca de la decoloración y la descomposición de los colorantes textiles en el agua se obtuvo a partir de la variación de absorbancia en el intervalo UV-VIS, entre 190 y 700 nm, con un espectrofotómetro Cary 50 (Varian).

La decoloración del NR5 se analizó a 595 nm; la decoloración del AR84, a 412 nm y la decoloración del RR141, a 544 nm. De igual manera, la degradación del NR5 se analizó a 312 nm, la degradación del AR84, a 226 nm y la degradación del RR141, a 289 nm. Dichas longitudes de onda corresponden a los máximos de absorbancia de los compuestos estudiados dentro de los rangos visible y UV, respectivamente. Atendiendo a esas longitudes de onda, se construyeron las curvas de calibración correspondientes, dentro de los intervalos de concentraciones para los cuales se cumple la ley de Lambert-Beer (Apéndice G).

5.3.3. Espectroscopia FTIR

Se llevó a cabo un análisis mediante FTIR para obtener información acerca de los grupos funcionales que se forman y desaparecen en el transcurso de la ozonación. Con este fin se utilizó un equipo Perkin-Elmer Serie 200. las muestras de colorante sometido a ozonación por intervalos de 4 horas, hasta

por un máximo de 12 horas, se secaron y se prepararon en forma de pastilla mezclados con KBr, para efectuar las mediciones.

5.3.4. Espectroscopia de absorción atómica

Se llevó a cabo un seguimiento del ion sodio a través de los ciclos de ozonación de las muestras preparadas para tintura, utilizando un espectrofotómetro AA3300 (Perkin-Elmer). Este análisis tuvo como objetivo verificar de manera directa que la ozonación no tuviese ningún efecto adverso sobre el contenido de sal inorgánica, necesaria para las tinturas posteriores.

5.3.5. Espectrofotocolorimetría de reflectancia

Con la serie de muestras de soluciones modelo de 50 mg/L de concentración con que se realizaron los ciclos de contaminación con colorante y ozonación subsiguiente hasta por 5 veces, se hicieron pruebas de tintura con colorantes reactivos y directos aplicados sobre muestras de algodón, para determinar la factibilidad de la reutilización del agua pretratada con ozono en procesos de teñido de materiales celulósicos.

Las tinturas se efectuaron sobre tela preparada para tal efecto. Se hizo una tintura con cada muestra de agua y se determinó la diferencia de color que guardaban las muestras de tela teñidas con el agua preozonada en relación con un estándar de referencia, esto es, una muestra del mismo tipo teñida empleando agua destilada y manteniendo las demás condiciones constantes.

El ensayo se llevó a cabo de acuerdo con el método AATCC 173-2005 de la American Association of Textile Chemists and Colorists (AATCC) denominado *Calculation of Small Color Differences for Acceptability*, que es de aplicación extendida en la industria textil ⁶.

Se utilizó un espectrofotómetro Color Eye 7000-A (Gretag-Macbeth) con esfera de integración de color y software de colorimetría. Este equipo simula la apreciación del color por el ojo humano y la traduce en un valor o coeficiente de diferencia de color (ΔE) que, de acuerdo con el método utilizado, no debe ser superior a la unidad, es decir, $\Delta E \leq 1.0$. Este valor menor a 1.0 representa una

diferencia de color que un observador común no podría percibir, mientras que $\Delta E > 1.0$ es una diferencia de color que cualquier persona puede detectar y, por lo tanto, implica que el resultado de una tintura no es aceptable.

El principio en que se basa el método de determinación es de naturaleza psicofisiológica y se le conoce como *Teoría de la Trivarianza de Young*. Se refiere a que el ojo humano percibe el color mediante tres tipos de receptores, y considera la respuesta sensorial, como inscrita en un espacio cartesiano; donde el eje L , corresponde al par opuesto negro-blanco ($-L$ corresponde al color negro y $+L$ corresponde al color blanco), el eje a corresponde al par verde-rojo ($-a$ corresponde al verde y $+a$ al color rojo) y el eje b corresponde al par amarillo-azul ($-b$ corresponde al azul y $+b$ al amarillo).

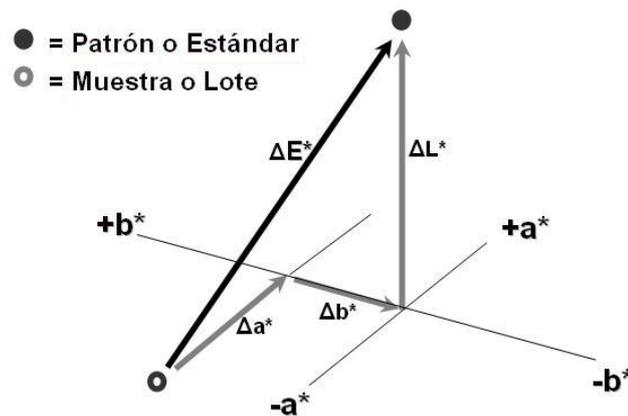


Figura 5.4. Representación gráfica de la diferencia de color ΔE .

Se considera que cada tonalidad de color constituye un punto en el *espacio de color*, y la diferencia de color entre dos muestras se calcula como la distancia entre los dos puntos que representan a las tonalidades de las dos muestras comparadas, considerando a una de ellas como el estándar. De esta forma, la diferencia de color se traduce en un único valor numérico que nos permite manejarla con facilidad ⁶. La figura 5.4 ilustra una diferencia de color entre dos muestras (ΔE) dentro del espacio de color.

5.4. Eliminación del color y degradación de los colorantes reactivos

Para muchos colorantes, durante la etapa de decoloración el ozono reacciona con los grupos cromóforos simples, como el grupo azo (-N=N-) o las dobles ligaduras entre los anillos aromáticos^{16, 68}. Este ataque inicial de los cromóforos produce moléculas incoloras más pequeñas⁶⁸. En soluciones ácidas sólo se verifica la ozonación de los colorantes por mecanismo directo, esto es, con ozono molecular; mientras que en medio alcalino, se verifica el mecanismo indirecto, por radicales libres¹⁶.

Los resultados obtenidos en este estudio mostraron que para los tres colorantes estudiados, analizados a 50 mg/L, el color desaparece casi completamente al cabo de 30 minutos de ozonación. La figura 5.5 presenta la variación de los espectros de UV-VIS para el AR84 durante 60 minutos de ozonación.

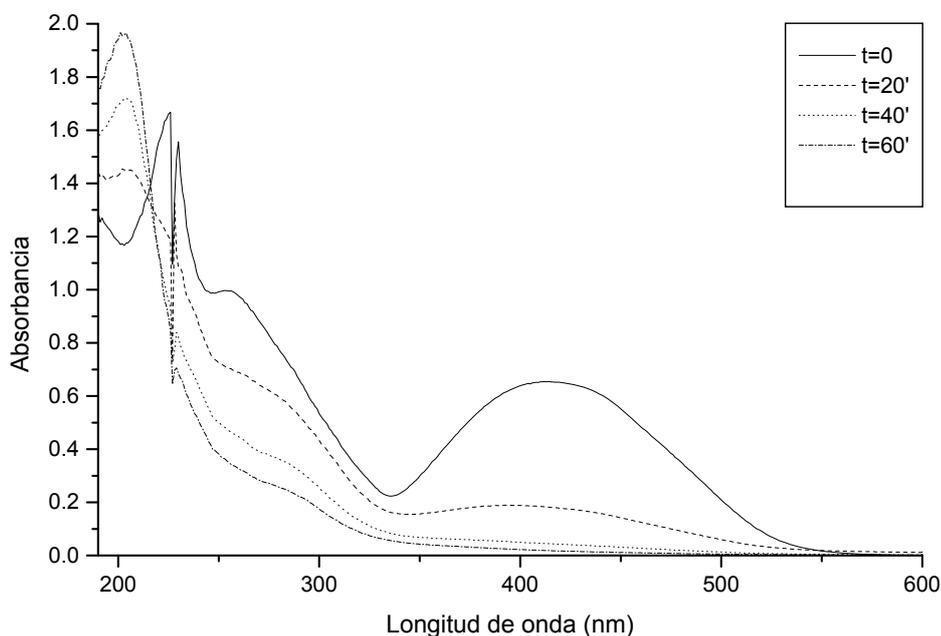


Figura 5.5. Variación del espectro UV-VIS de AR84 durante la ozonación.

A partir de la variación de los espectros del colorante AR84 durante la ozonación, se puede concluir que este compuesto se destruye rápidamente

bajo la acción del ozono. La tendencia a la decoloración durante el proceso de ozonación es muy similar para los tres colorantes (Apéndice A). La etapa de decoloración corresponde a la destrucción de los colorantes con formación de productos de ozonación incoloros; probablemente, aminas aromáticas. El AR84 muestra un aumento de absorbancia alrededor de los 210 nm, el cual, es característico de algunos compuestos orgánicos, como fenoles y ácidos.

La figura 5.6 ilustra la decoloración de los compuestos estudiados, a 50 mg/L. Como se observa, la mayor parte de los tres colorantes se destruye por medio del ozono durante los primeros 30 minutos. Durante este proceso se forman los productos de ozonación incoloros que, muy probablemente, poseen estructuras aromáticas.

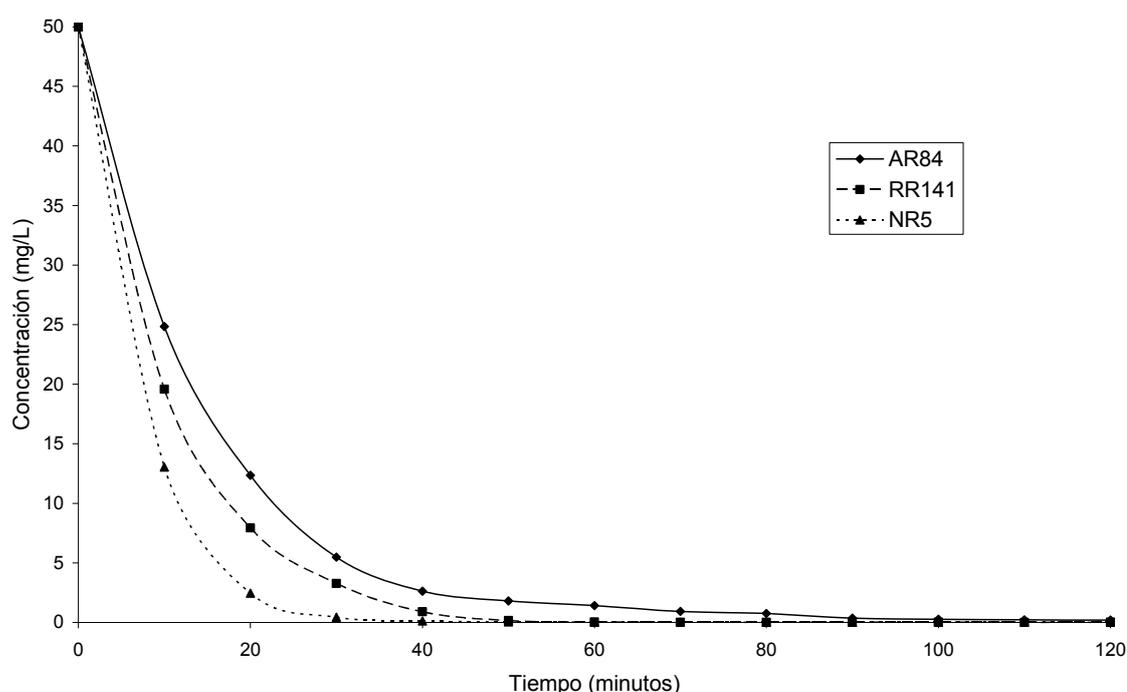


Figura 5.6. Decoloración de los compuestos estudiados.

Con base en el análisis preliminar se puede afirmar que la decoloración del colorante AR84 es más lenta que la de los colorantes NR5 y RR141.

Estos resultados concuerdan con las conclusiones obtenidas por otros investigadores, que asocian la presencia de grupos amino en las moléculas de los colorantes a una reacción muy rápida con el ozono, mientras que la

presencia de grupos sulfónicos aumenta la resistencia del colorante hacia el ataque con ozono ^{5, 16}.

En el caso de los colorantes que nos ocupan, el RR141 posee 4 grupos amino y 7 grupos sulfónicos, mientras que el AR84 tiene 4 grupos amino y 10 grupos sulfónicos, además de un grupo bencidínico en el centro de la molécula, por lo cual resulta consistente con la literatura el que sea más resistente a la degradación con ozono que el RR141.

El colorante NR5, por otro lado posee un solo grupo amino y dos grupos sulfónicos; sin embargo, es un compuesto de mayor reactividad. Así que, atendiendo a la proporción entre grupos sulfónicos y grupos amino en las moléculas de los colorantes, a su reactividad y peso molecular, resultan consistentes las velocidades de decoloración observadas.

La figura 2.7 muestra la degradación de los colorantes estudiados, durante 120 minutos de ozonación y con una concentración inicial de 50 mg/L

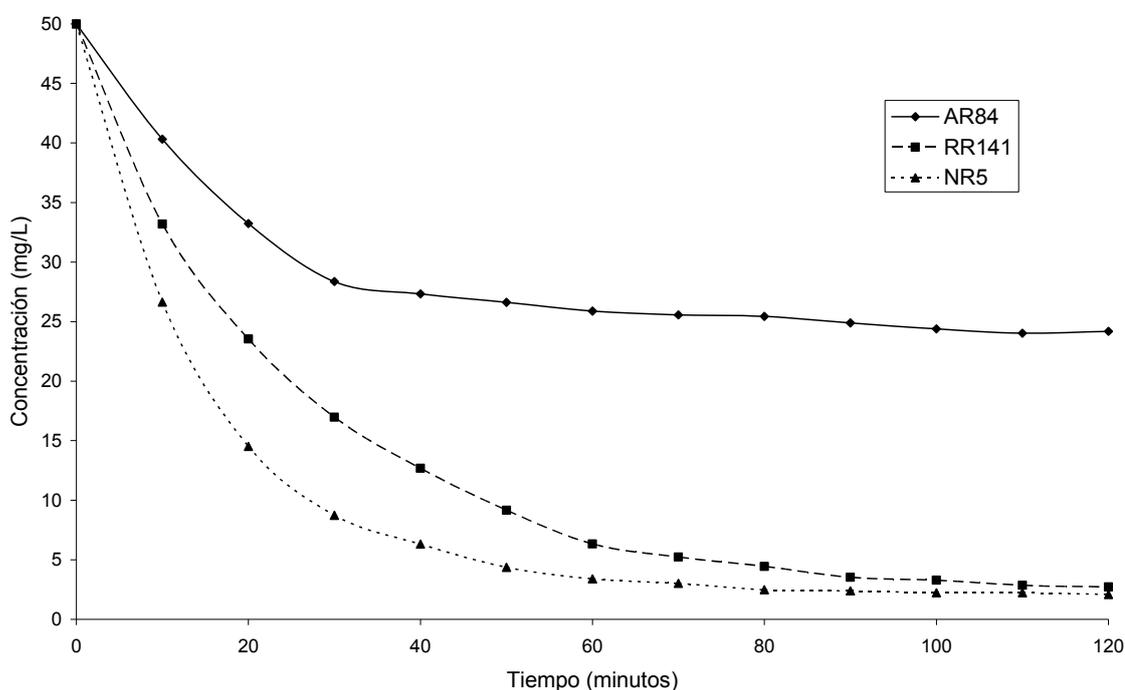


Figura 5.7. Degradación de los colorantes estudiados.

La composición de los intermediarios y productos finales de ozonación depende de las estructuras químicas de los colorantes. Entre los intermediarios

de la ozonación se han identificado fenoles, quinonas, hidroquinonas, y ácidos tales como el ftálico, mucónico, fumárico, maléico, etc. Los productos finales que se han identificado son: iones sulfato y nitrato, nitrógeno elemental, ácidos oxálico y fórmico ^{16, 68}.

En la figura 5.7 se presenta la degradación de los colorantes y de los productos de ozonación durante el proceso. Se puede concluir que los intermediarios de los tres colorantes requieren para su destrucción de tiempos de ozonación mayores a los 30 minutos necesarios para la decoloración. El AR84 en particular, es muy resistente a la degradación completa. La figura 5.8 ilustra esta diferencia entre la cinética de decoloración y la cinética de descomposición del AR84.

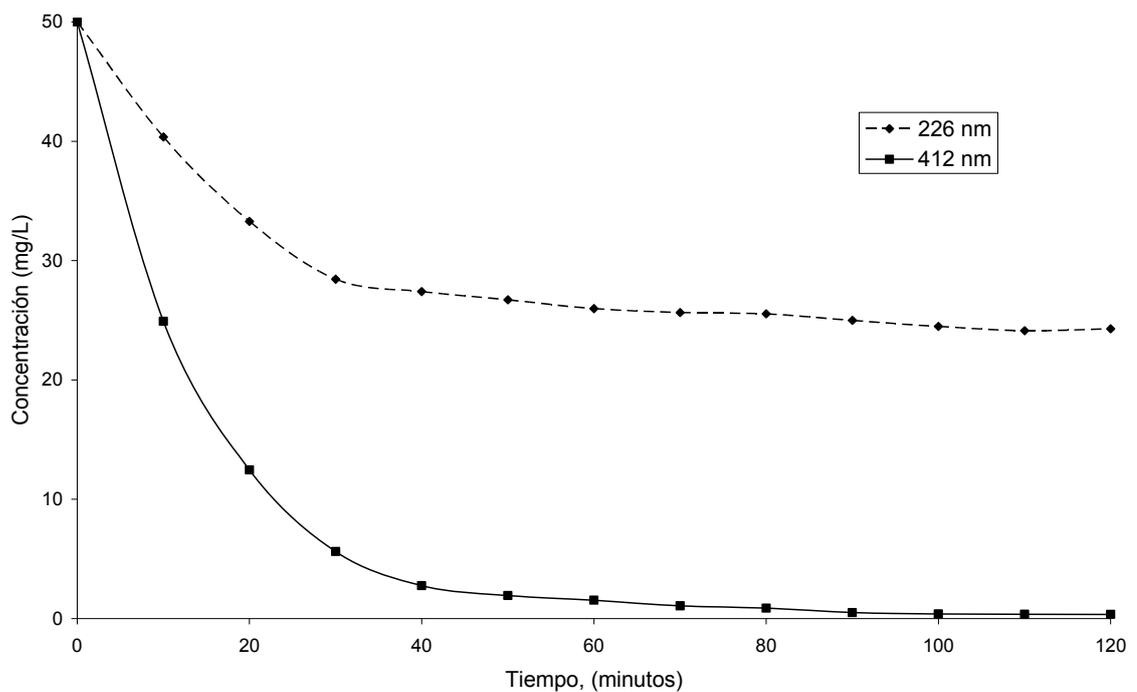


Figura 5.8. Decoloración versus degradación del colorante AR84.

Los compuestos intermediarios de los colorantes RR141 y NR5 se destruyen con la ozonación durante los primeros 30 minutos; con la formación de ácido oxálico. Se sabe que este compuesto es el producto final de la ozonación para los tres colorantes. Si se toma como punto de partida a los mecanismos propuestos en la literatura para la degradación de los compuestos orgánicos, la

formación de ácido maleico antecede a la formación del ácido oxálico y se lleva a cabo desde los primeros minutos de la ozonación. La figura 5.9 muestra la variación del pH durante la ozonación de los colorantes.

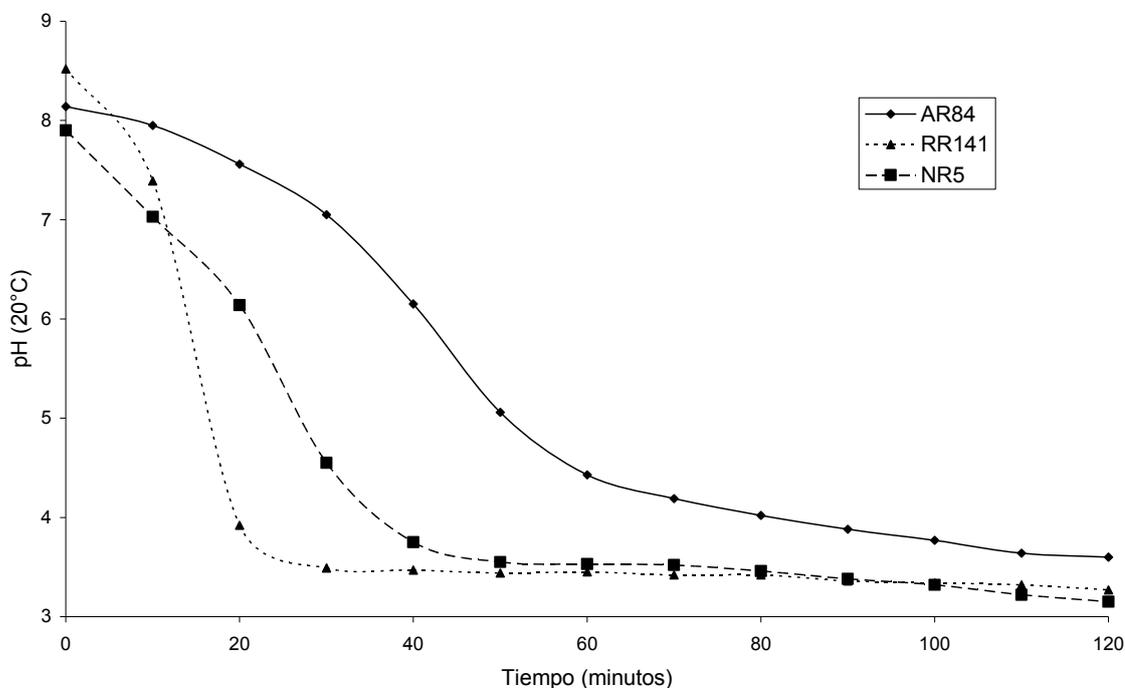


Figura 5.9. Variación del pH durante la ozonación.

Se observa que, para RR141 y NR5, el pH disminuye hasta valores mínimos en los primeros 50 minutos de la reacción con ozono y prácticamente no cambia después de 50 minutos de reacción; siendo la disminución más rápida para el RR141. En el caso de la descomposición del AR84 el pH varía más lentamente que para los otros dos colorantes.

La disminución del pH en la ozonación de los colorantes contribuye a comprobar, en forma indirecta, la formación de ácidos orgánicos durante el proceso de ozonación.

Se sabe que durante los primeros minutos de ozonación se observa formación de ácido maleico, cuya concentración disminuye después de manera acentuada. No obstante, el pH continúa disminuyendo debido a la formación posterior de ácido oxálico, que se sigue formando y acumulando a lo largo de

todo el proceso de ozonación; aunque a menor ritmo a medida que el tiempo transcurre.

Se ha encontrado que la ozonación induce la desnitración y desulfuración de sulfo- y nitrofenoles en la primera etapa de la reacción^{70, 71}. El aumento en la conductividad de las soluciones de colorantes en la ozonación sirve como confirmación indirecta de la formación y acumulación de iones sulfato y nitrato, que a su vez confirman la desnitración y desulfuración de los colorantes en el primer paso de la reacción. La figura 5.10 presenta la variación de la conductividad de las soluciones de los colorantes durante la ozonación.

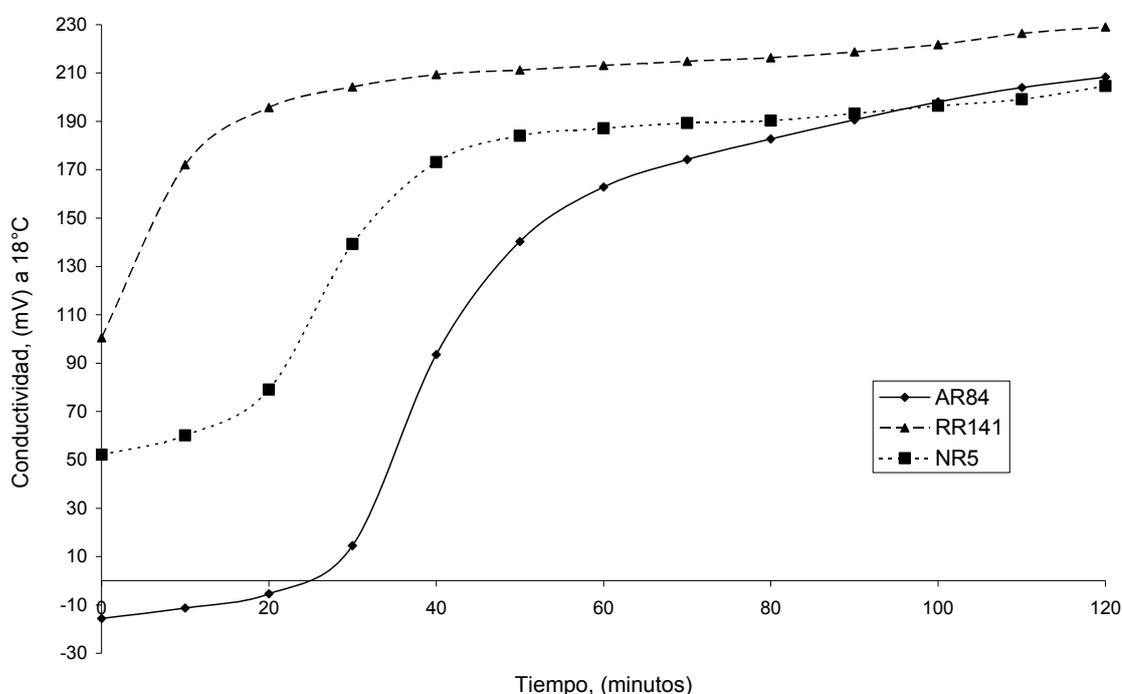


Figura 5.10. Variación de la conductividad durante la ozonación.

La variación de la conductividad para RR141 es muy rápida durante los primeros 20 minutos de ozonación. No sucede lo mismo con los colorantes NR5 y AR84, cuyas variaciones de conductividad son similares. La variación de conductividad para el NR es lenta durante los primeros 20 minutos y muy pronunciada dentro del intervalo 20-40 minutos; mientras que la variación de la conductividad del AR84 es muy lenta durante los primeros 30 minutos y se

acentúa en el intervalo 30-50 minutos. Este efecto depende de la estructura química de los compuestos orgánicos y confirma la conclusión previa de que la reacción del ozono se lleva a cabo de forma más lenta con el AR84 debido al número de grupos amino y sulfonato presentes en la estructura de cada colorante.

5.5. Efecto de la concentración inicial de los colorantes sobre el proceso de ozonación

Se analizó la influencia de la concentración inicial de colorante sobre el proceso de ozonación. Para este efecto, se trataron con ozono soluciones desde 50 mg/L hasta 300 mg/L. Se consideró una cinética de pseudo primer orden y se calcularon las constantes de decoloración correspondientes. Los resultados se resumen en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Efecto de la concentración inicial de colorante sobre la cinética de decoloración

Concentración	Colorante	k (min ⁻¹)	R ²
50 ppm	AR84	0,0779	0,9689
	NR5	0,2840	0,9705
	RR141	0,1099	0,9727
100 ppm	AR84	0,0390	0,9796
	NR5	0,1520	0,9698
	RR141	0,0898	0,9474
150 ppm	AR84	0,0292	0,9933
	NR5	0,1341	0,9927
	RR141	0,0811	0,9567
200 ppm	AR84	0,0186	0,9916
	NR5	0,0857	0,9535
	RR141	0,0676	0,9181
250 ppm	AR84	0,0186	0,9877
	NR5	0,0383	0,9869
	RR141	0,0619	0,9322
300 ppm	AR84	0,0104	0,9917
	NR5	0,0309	0,966
	RR141	0,0282	0,9884

Los resultados muestran que la concentración inicial tiene una influencia pronunciada sobre la decoloración de los colorantes estudiados, disminuyendo

la constante de decoloración con el aumento de la concentración inicial. Este efecto encuentra su explicación en la baja concentración de ozono aplicada.

5.6. Comportamiento de los colorantes en mezcla durante la ozonación

De igual forma, se llevaron a cabo procesos de ozonación de soluciones con los tres colorantes en mezcla, con el fin de determinar las interacciones entre ellos. Esto, en virtud de que es frecuente encontrarlos presentes simultáneamente en los baños agotados del teñido de géneros textiles en tonos oscuros. Se consideró una cinética de pseudo primer orden, tanto para la decoloración como para la degradación y se calcularon las constantes cinéticas. Los resultados se resumen en las tablas 5.2 y 5.3

Tabla 5.2. Efecto de la presencia de los colorantes en mezcla sobre la cinética de decoloración

	Concentración	Colorante	k (min ⁻¹)	R ²
Individuales	50 ppm	AR84	0,0779	0,9689
		NR5	0,2840	0,9705
		RR141	0,1099	0,9727
Mezcla	50 ppm	AR84	0,0229	0,9988
		NR5	0,0766	0,9808
		RR141	0,0503	0,9808
	25 ppm	AR84	0,0516	0,9935
		NR5	0,1927	0,9286
		RR141	0,1166	0,9532

Tabla 5.3. Efecto de la presencia de los colorantes en mezcla sobre la cinética de degradación

	Concentración	Colorante	k (min ⁻¹)	R ²
Individuales	50 ppm	AR84	0,0048	0,9533
		NR5	0,0247	0,9596
		RR141	0,0248	0,9544
Mezcla	50 ppm	AR84	0,0051	0,9752
		NR5	0,0123	0,9989
		RR141	0,0094	0,997
	25 ppm	AR84	0,0098	0,9853
		NR5	0,0235	0,999
		RR141	0,0186	0,9993

En todos los casos, la reacción de los colorantes con el ozono se vuelve más lenta al encontrarse mezclados; sin embargo, la sensibilidad de cada colorante hacia la presencia de otros es variable y depende de su estructura. En el caso que nos ocupa, el RR141 mostró ser el colorante más sensible a la presencia de los otros dos colorantes reactivos; esta tendencia es más marcada en la degradación que en la decoloración, durante los primeros 20 minutos de reacción (Apéndice C).

5.7. Efecto de los auxiliares inorgánicos sobre el proceso de ozonación

Durante el proceso de tintura de materiales textiles con colorantes reactivos, es necesaria la adición de grandes cantidades de sal para promover la incorporación del colorante a la fibra. Una vez que el colorante se encuentra dentro de la fibra, es necesario adicionar álcali, con la finalidad de promover la formación de los enlaces covalentes característicos de esta clase de compuestos. Debido a esto, los efluentes del teñido con colorantes reactivos presentan cantidades considerables tanto de sales como de álcalis.

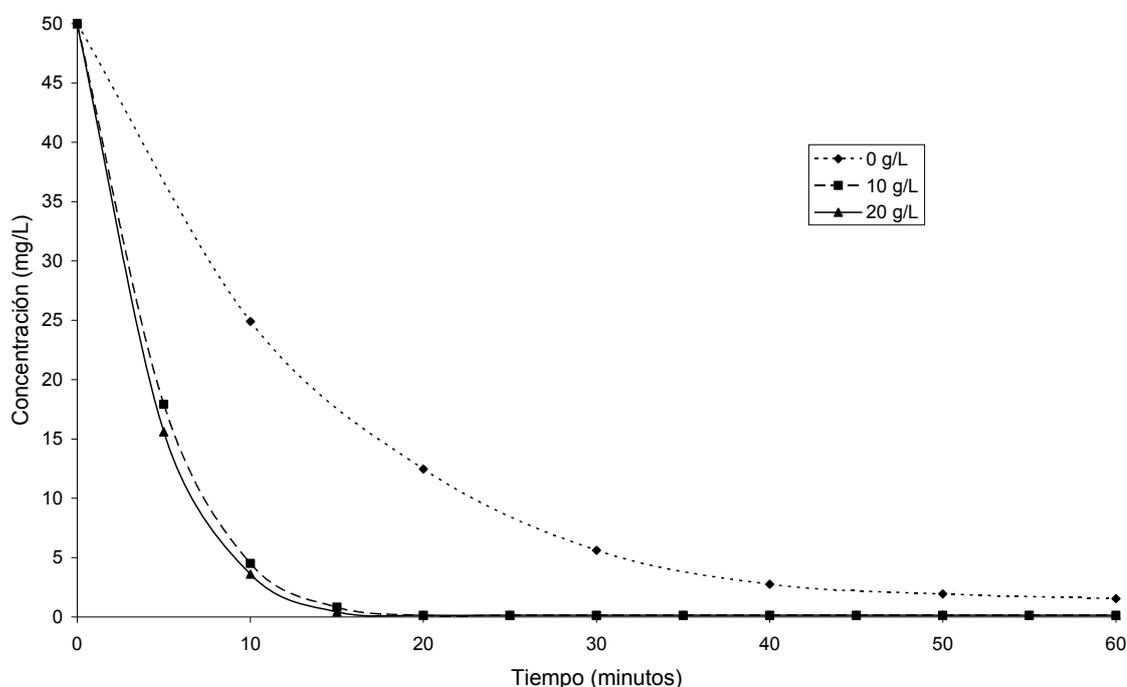


Figura 5.11. Influencia de Na_2SO_4 sobre la decoloración de AR84 a 50 ppm

Para estudiar la influencia de estas sustancias inorgánicas, se prepararon soluciones de 50 mg/L de cada uno de los colorantes y se les adicionó cantidades variables de Na_2SO_4 , Na_2CO_3 y NaOH antes de someterlas a ozonación. Las figuras 5.11 a 5.13 muestran el efecto que tiene en la cinética de la reacción agregar a las soluciones de AR84 las sales mencionadas.

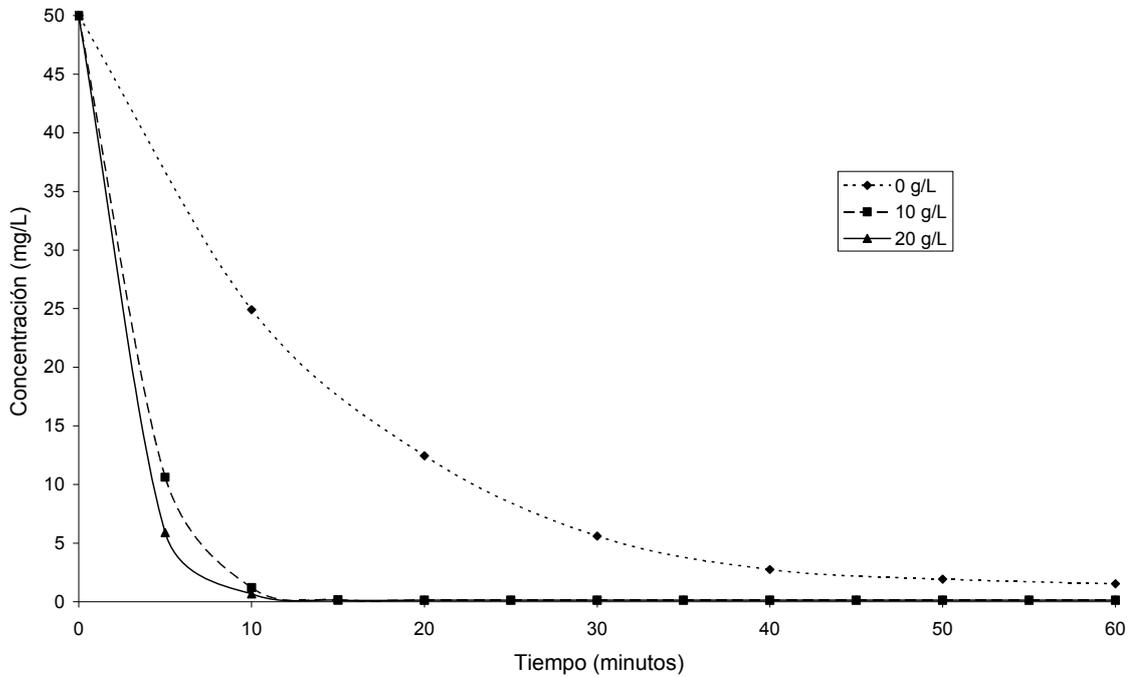


Figura 5.12. Influencia de Na_2CO_3 sobre la decoloración de AR84 a 50 ppm

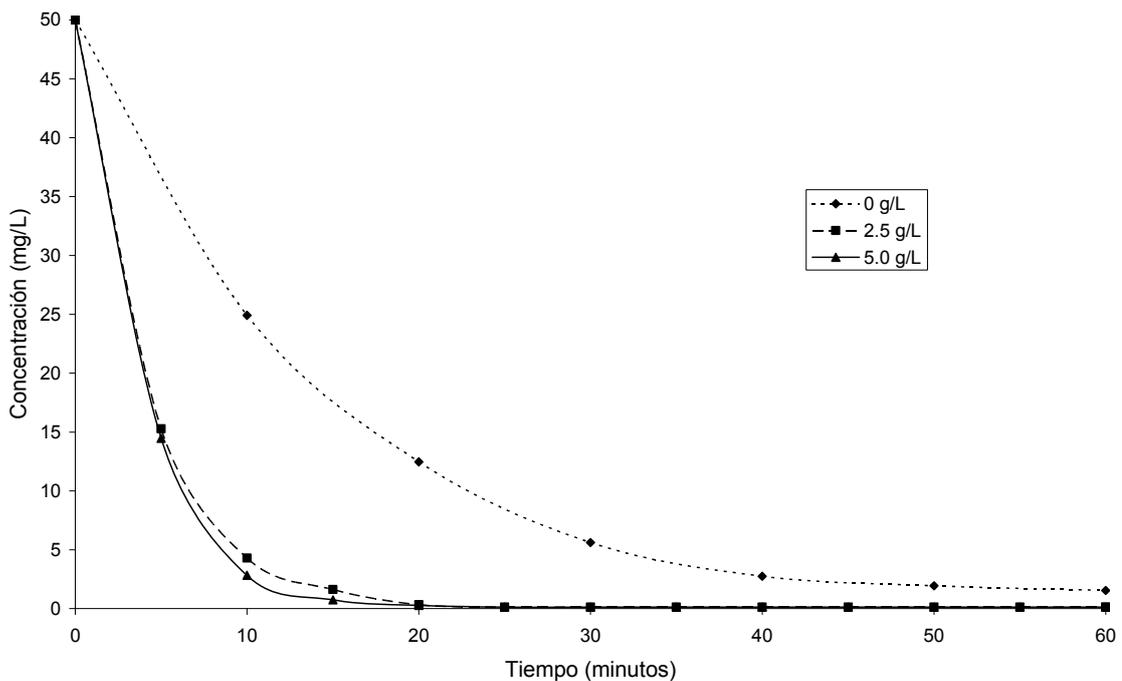


Figura 5.13. Influencia de NaOH sobre la decoloración de AR84 a 50 ppm

Asimismo, las figuras 5.14 a 5.16 muestran el efecto que resulta de adicionar Na_2SO_4 , Na_2CO_3 y NaOH a las soluciones de NR5 sobre la cinética de ozonación.

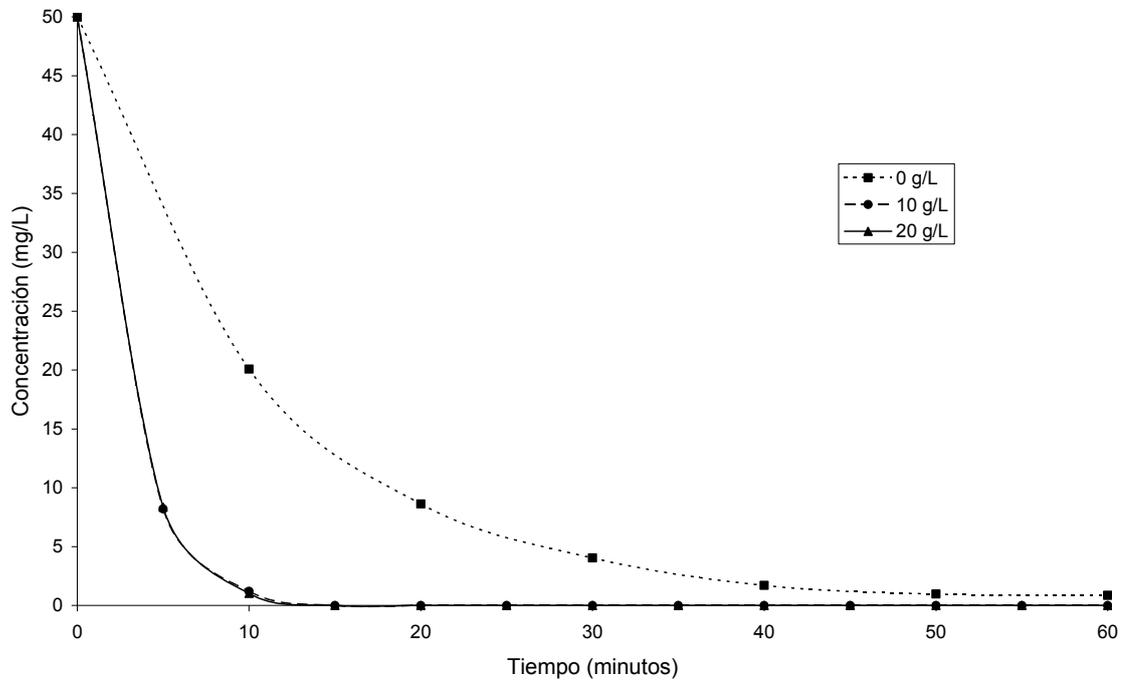


Figura 5.14. Influencia de Na_2SO_4 sobre la decoloración de NR5 a 50 ppm

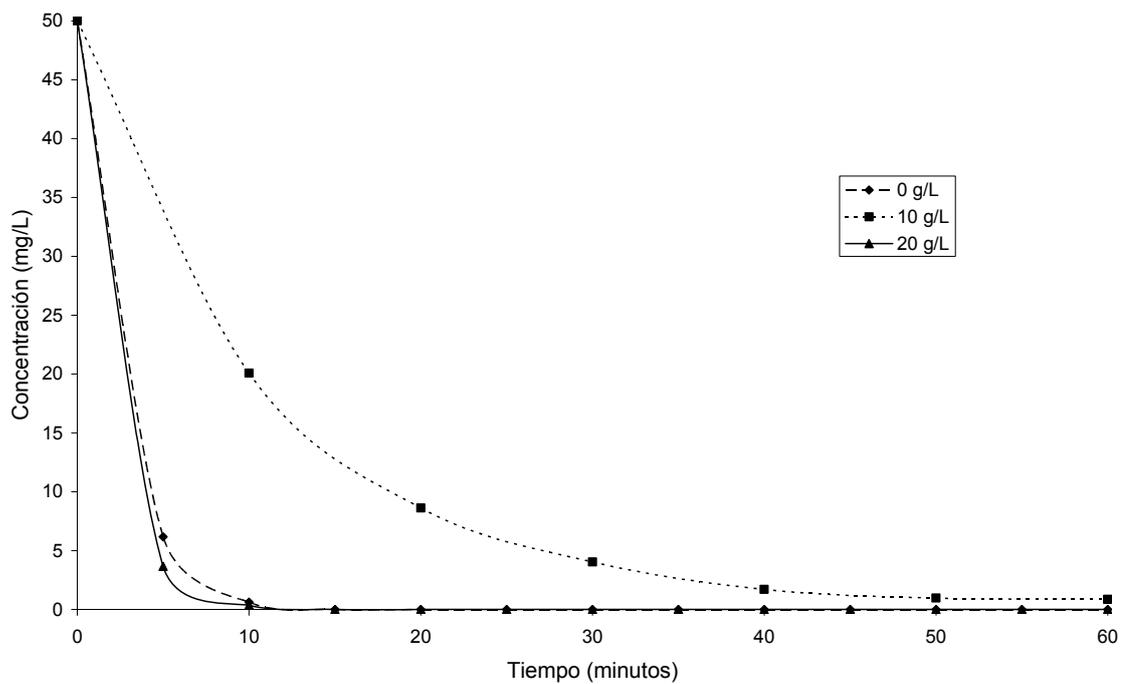


Figura 5.15. Influencia de Na_2CO_3 sobre la decoloración de NR5 a 50 ppm

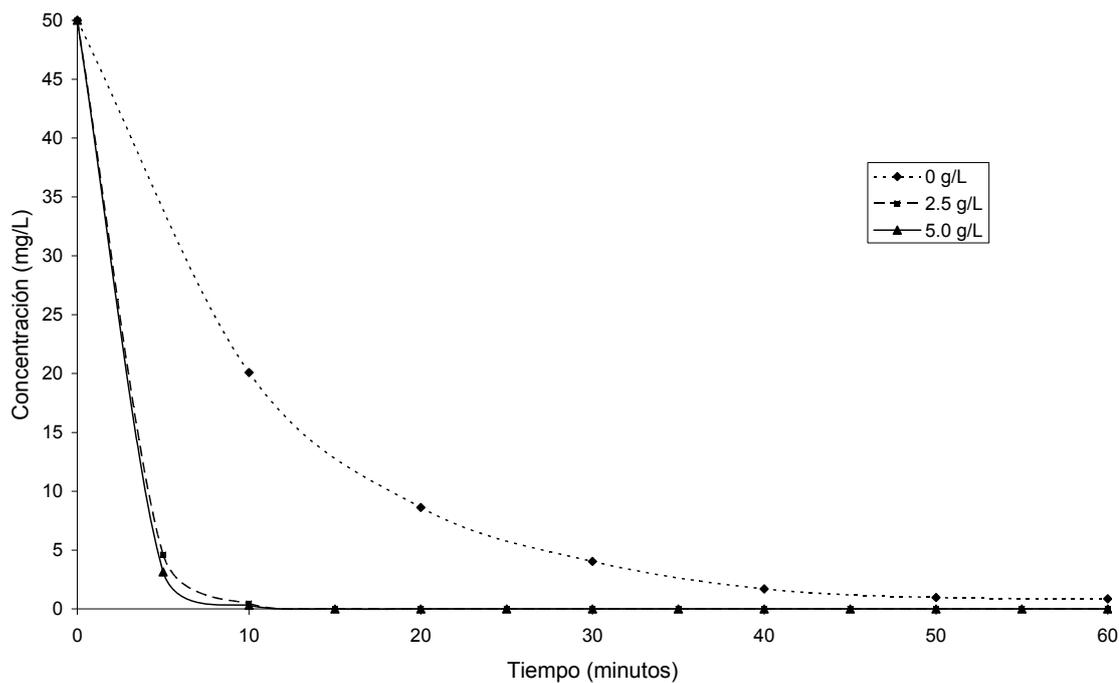


Figura 5.16. Influencia de NaOH sobre la decoloración de NR5 a 50 ppm

De igual manera, las figuras 5.17 a 5.19 hacen lo propio para las soluciones de RR141 sometidas a ozonación con adición de Na_2SO_4 , Na_2CO_3 y NaOH.

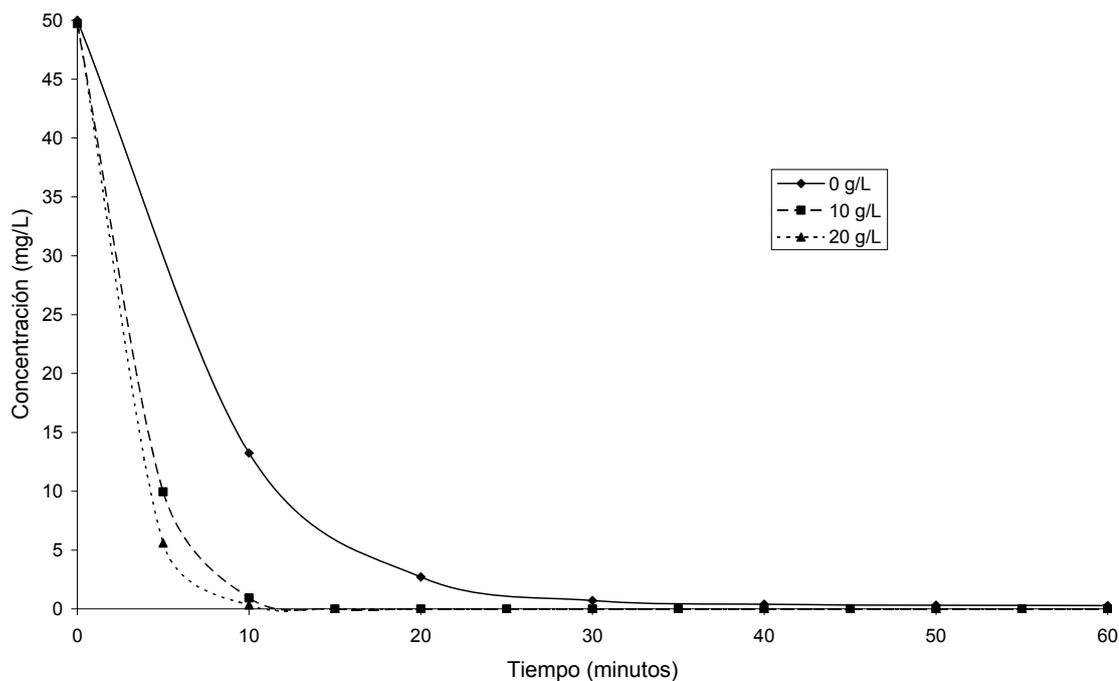


Figura 5.17. Influencia de Na_2SO_4 sobre la decoloración de RR141 a 50 ppm

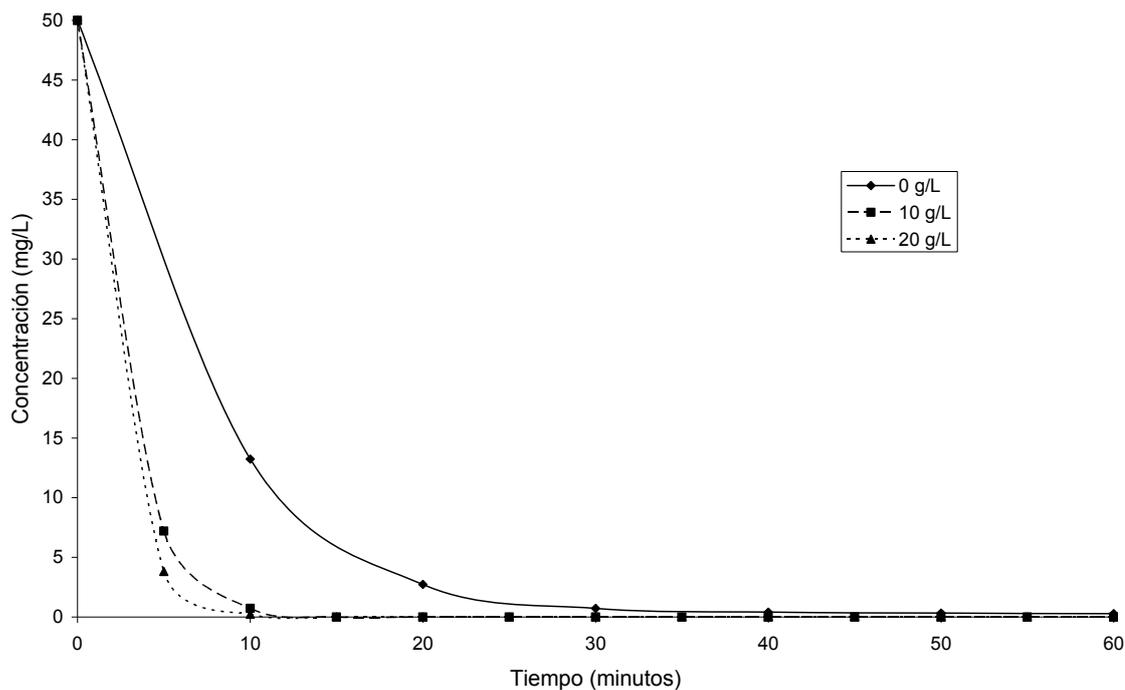


Figura 5.18. Influencia de Na₂CO₃ sobre la decoloración de RR141 a 50 ppm

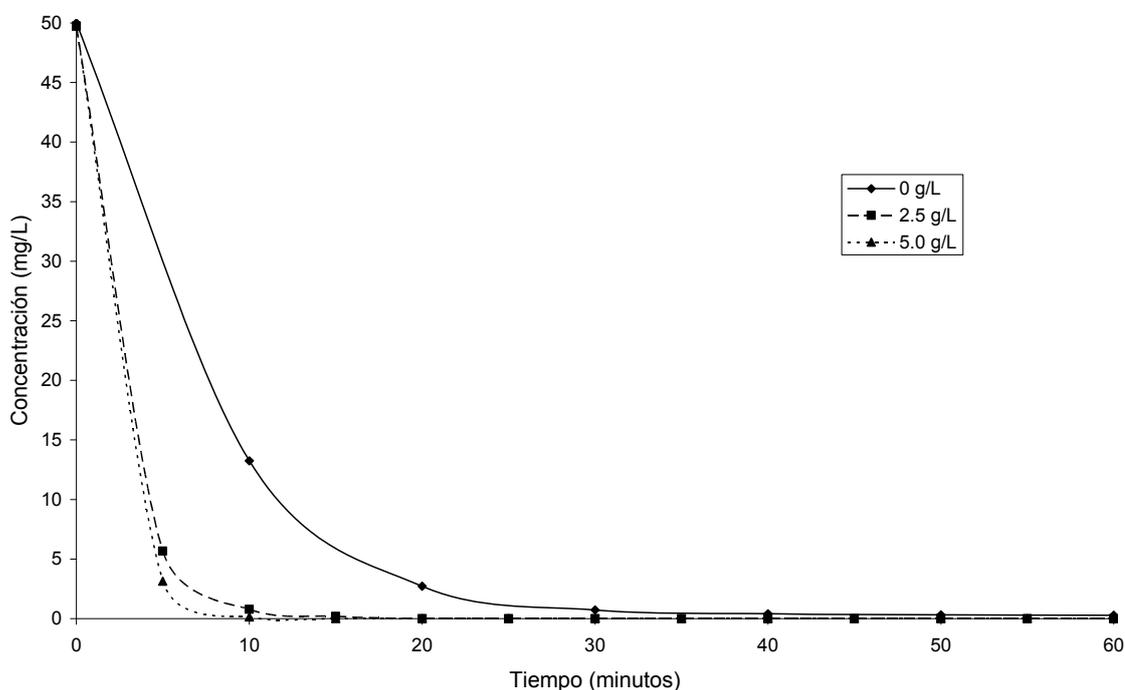


Figura 5.19. Influencia de NaOH sobre la decoloración de RR141 a 50 ppm

En las figuras se puede apreciar que la presencia de auxiliares inorgánicos en la solución de colorantes tiene una influencia muy marcada sobre la cinética de la decoloración. No obstante, la concentración de estas sales no presenta

influencia sobre la cinética. Probablemente, a concentraciones menores de sal o de álcali se observe alguna variación de la velocidad de decoloración, pero las concentraciones utilizadas en este estudio ya son muy reducidas en comparación con las de un efluente real.

Se llevó a cabo una serie de experimentos con una concentración inicial de colorante 6 veces mayor; con objeto de apreciar alguna variación en la decoloración, haciéndola más lenta mediante el efecto observado en el apartado 5.5. Sin embargo, se observó que, aun con concentraciones elevadas, la concentración de sal y de álcali no origina diferencias notables en la velocidad de decoloración. Lo que sí se observa son algunos efectos de agregación de los colorantes bajo condiciones de altas concentraciones de colorante y de sales presentes en la solución (Apéndice D),

5.8. Efecto de los subproductos de ozonación corta acumulados durante las recirculaciones del agua tratada sobre procesos de tintura de algodón con colorantes directos y reactivos

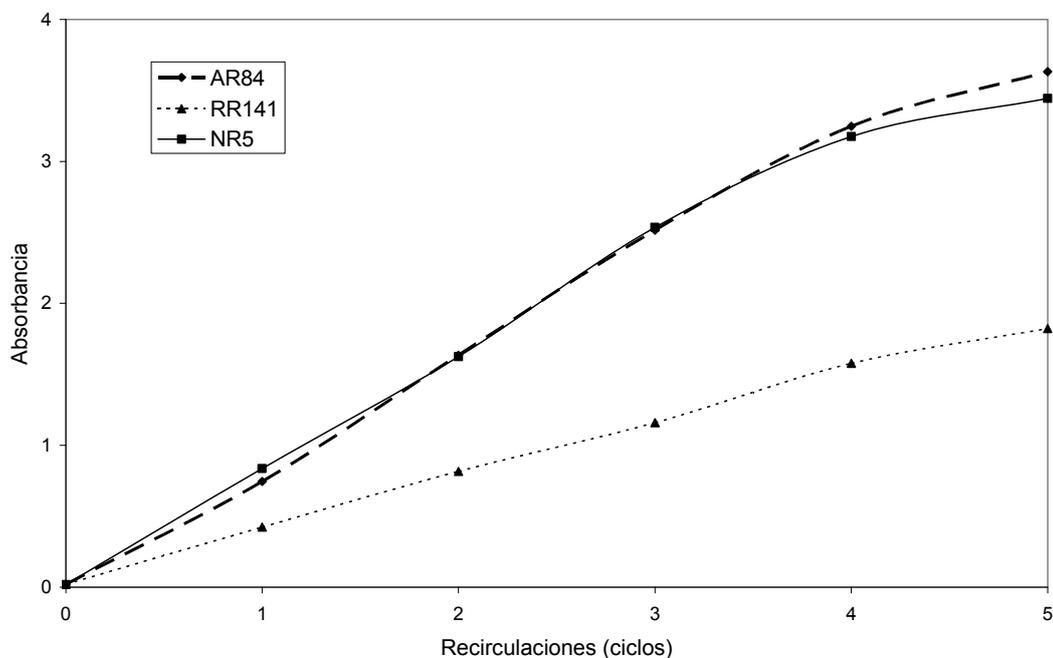


Figura 5.20. Acumulación de productos en la ozonación de colorantes reactivos con recirculación del agua.

Durante el proceso de oxidación parcial de los colorantes con ozono, se forman productos intermedios. Estos productos se acumulan a través de los ciclos de recirculación del agua tratada y pueden influir sobre la calidad de las tinturas realizadas. La figura 5.20 muestra la acumulación de productos de oxidación parcial a través de las recirculaciones consecutivas.

El agua reciclada hasta 5 veces mediante el procedimiento descrito en la metodología, se utilizó para efectuar tinturas sobre tela de algodón con colorantes directos (AD80, AD50 y RD23) y con colorantes reactivos (AR84, RR141 y NR5). Se llevó a cabo la determinación de la calidad de la coloración de estas tinturas, por medio del método AATCC” Test Method 173-2005 Calculation of Small Color Differences for Acceptability ⁶.

La figura 5.21 ilustra el comportamiento de las tinturas realizadas con colorantes directos y reactivos, en términos del coeficiente de diferencia de color (ΔE), cuando se utilizan soluciones de AR84 tratadas con ozono con hasta 5 ciclos de recirculación del agua pretratada. Un valor de ΔE menor a uno significa que la calidad de la tintura es aceptable.

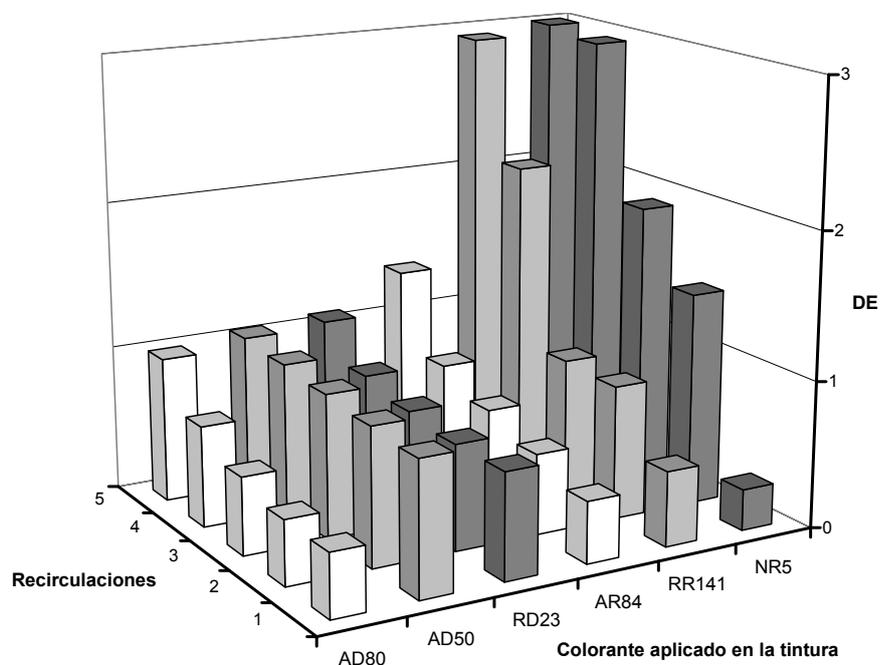


Figura 5.21. Diferencias de color obtenidas al teñir algodón reutilizando soluciones de AR84 preozonadas

La figura muestra que el agua contaminada con AR84 y preozonada puede utilizarse para procesos de tintura con colorantes directos durante los cinco ciclos ensayados sin afectar notoriamente la calidad de la tintura. El colorante que mejor se comporta en este caso es el Azul Directo 80 (AD80), que pertenece al grupo B de la clasificación SDC; mientras que los colorantes Amarillo Directo 50 (AD50) y Rojo Directo 23 (RD23), pertenecientes a los grupos A y C, respectivamente, son muy similares en su comportamiento. En lo referente a los colorantes reactivos, se observa que puede teñirse con ellos sin que la coloración se vea afectada hasta por tres ciclos. Aun cuando el NR5 presenta diferencias de $\Delta E > 1.0$ desde el segundo ciclo, se pueden considerar aceptables los resultados, debido a que generalmente se utiliza este colorante a concentraciones por encima de 5% sobre el peso del material textil, lo que posibilita ocultar las diferencias de coloración.

La figura 5.22 muestra el comportamiento de las tinturas realizadas con los colorantes directos y reactivos seleccionados, utilizando soluciones de RR141 tratadas con ozono, hasta por 5 ciclos de recirculación.

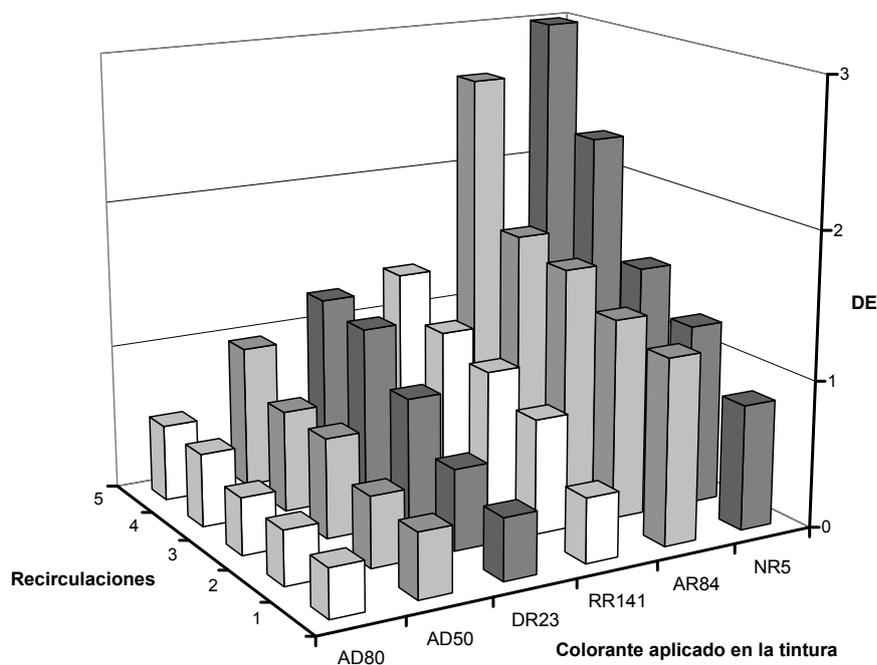


Figura 5.22. Diferencias de color obtenidas al teñir algodón reutilizando soluciones de RR141 preozonadas

Las soluciones preozonadas de RR141 pueden utilizarse para procesos de tintura con colorantes directos durante los cinco ciclos ensayados sin afectar notoriamente la calidad de la tintura; y con los colorantes reactivos, es posible reutilizar el agua sin problema alguno solo durante el primer ciclo. No obstante, si los tres colorantes estudiados se emplean como tricromía, el que predomina en concentración es el NR5, por lo que sería viable bajo estas condiciones reutilizarlos hasta por tres ciclos.

De igual manera, la figura 5.23 ilustra el comportamiento de las tinturas realizadas con los colorantes directos y reactivos, utilizando soluciones de NR5 tratadas con ozono, hasta por 5 ciclos de recirculación.

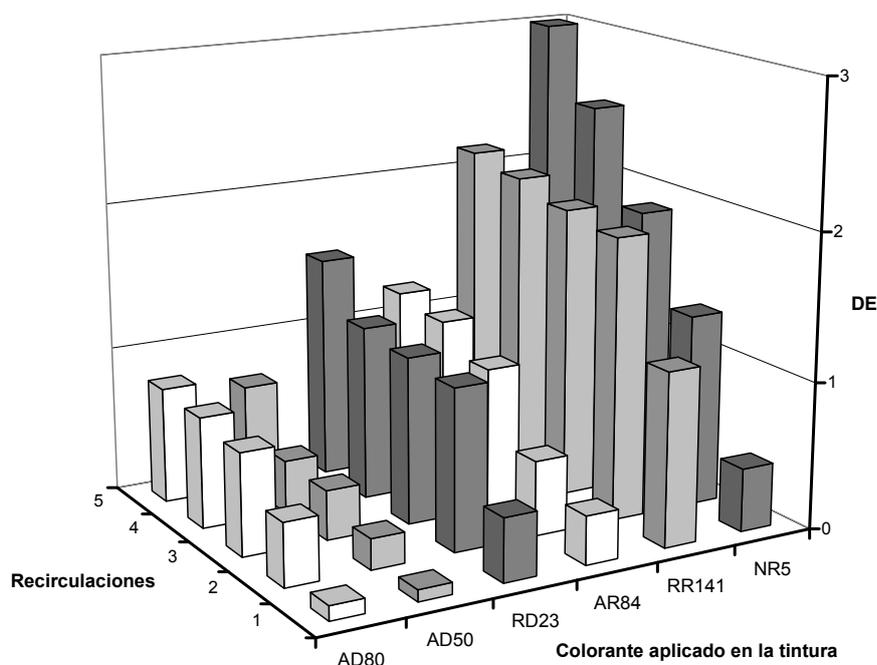


Figura 5.23. Diferencias de color obtenidas al teñir algodón reutilizando soluciones de NR5 preozonadas

En la figura se observa que con las soluciones de NR5 pretratadas con ozono, es posible obtener resultados aceptables de calidad de la coloración hasta por cinco recirculaciones, utilizando colorantes directos. Cuando se emplean colorantes reactivos el uso de agua pretratada con ozono influye notablemente sobre la calidad de la coloración desde el primer ciclo de tratamiento. No

obstante, como en los otros casos, es posible reutilizar el agua hasta por tres ciclos, siempre y cuando los tres colorantes se empleen como tricromía.

5.9. Análisis de ión sodio mediante espectroscopia de absorción atómica

Durante los procesos de tintura con colorantes reactivos, se agregan cantidades importantes de sales sódicas, principalmente sulfato de sodio. La función de esta sal es neutralizar la carga negativa que la fibra adquiere al impregnarse de agua. Esta función es realizada por el ión sodio.

Para verificar que el ión sodio no se ve afectado por el proceso de ozonación, se prepararon soluciones como en el caso de las recirculaciones de tintura, con concentraciones iniciales de 50 mg/L, tanto de colorante como de sodio. Se analizó el contenido de ión sodio mediante espectroscopia de absorción atómica a 330.2 nm. La figura 5.24 ilustra el resultado del análisis para AR84.

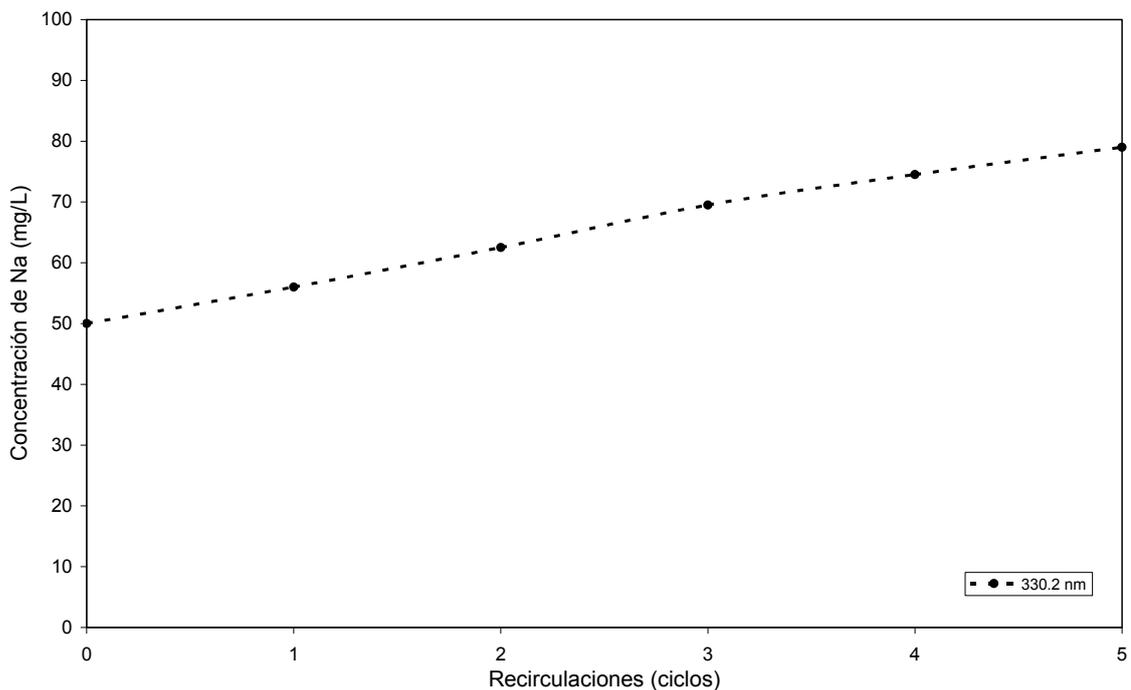


Figura 5.24. Análisis mediante absorción atómica de la presencia de ión sodio durante la recirculación del agua contaminada con AR84

Se puede observar que el contenido de ión sodio no disminuye durante la ozonación, que es la condición para que el proceso tenga un atractivo

económico por la recuperación de la sal contenida en el baño de tintura agotado. De hecho, el contenido de ión sodio aumenta ligeramente, debido a la presencia de iones de este tipo en la estructura de los colorantes y en las sales utilizadas en su manufactura para estandarizarlos a la concentración comercial.

5.10. Análisis mediante espectroscopia de infrarrojo de los cambios sufridos por los colorantes reactivos durante la ozonación

Se llevó a cabo un análisis preliminar por FTIR de los cambios en las estructuras de los colorantes durante la ozonación. Los resultados de espectroscopia de infrarrojo muestran regularidades en la ozonación de los tres colorantes. En la zona entre $2000-4000\text{ cm}^{-1}$, los tres colorantes sólo presentan una banda a 3450 cm^{-1} ; que corresponde a estiramientos de fenoles o aminas aromáticas (Apéndice F).

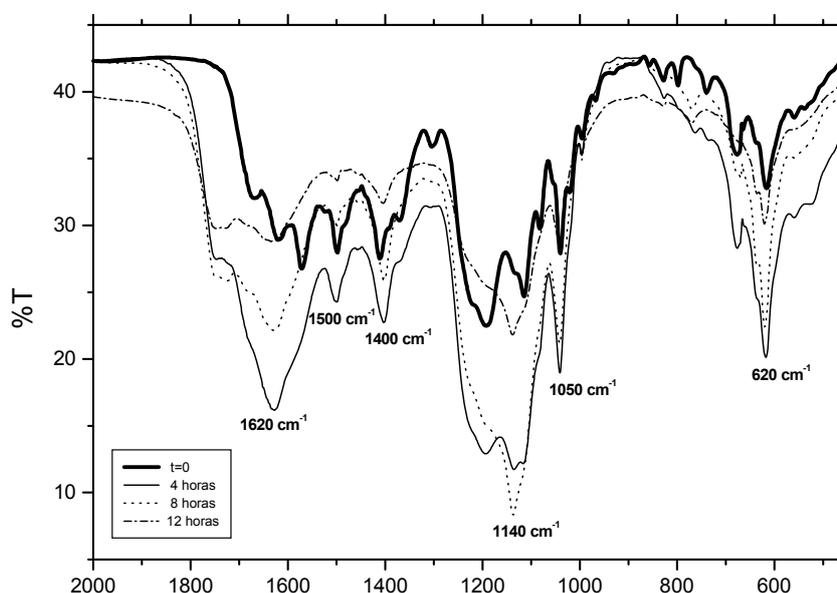


Figura 5.25. Variación del espectro IR de AR84 durante la ozonación.

En la región entre $600-2000\text{ cm}^{-1}$, los colorantes tienen varias bandas de absorción comunes. Una de ellas a 620 cm^{-1} , de doblamiento de SO_3^- , en conjunto con otra a 1140 cm^{-1} , de estiramiento de enlace S-O, confirman la desulfonación de los compuestos durante la ozonación. Asimismo, una banda a

1050 cm^{-1} , de estiramiento de enlace C-O y una banda situada a 1400 cm^{-1} , de estiramiento de ión COO^- , confirman la formación de ácido orgánicos. Adicionalmente, los colorantes presentan absorción a 1500 cm^{-1} , correspondiente a formación de NO_2 , y a 1620 cm^{-1} , que indica formación de aminas secundarias.

Los colorantes NR5 y RR141 muestran absorción a 760 y 1720 cm^{-1} . La primera de ellas, corresponde a vibraciones del anillo aromático; mientras que la de 1720, corresponde a la vibración del grupo $-\text{COOH}$ e indica la formación de ácidos carboxílicos. Estas dos bandas no se presentan en la ozonación de AR84, debido a que la oxidación de este último compuesto, como se observó en el análisis por UV-VIS, es más lenta e incompleta.

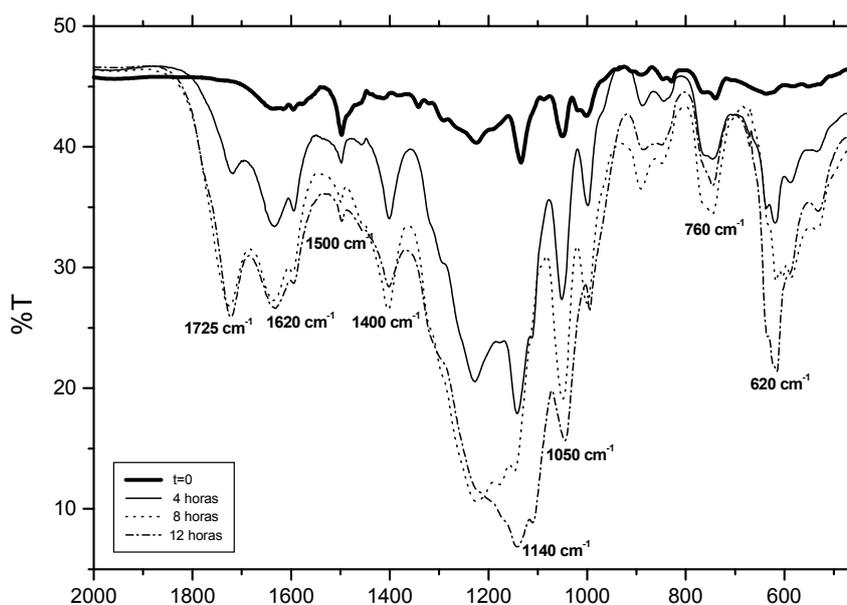


Figura 5.26. Variación del espectro IR de NR5 durante la ozonación.

CAPITULO 6. CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos, podemos concluir que:

1. La decoloración de las soluciones modelos de los colorantes AR84, NR5 y RR141 mediante ozonación se efectúa durante los primeros 30 minutos de tratamiento.
2. Los valores de las constantes cinéticas de la reacción de ozonación para los tres colorantes son diferentes y dependen principalmente de la estructura química del colorante empleado, de la concentración inicial de éste y de otros factores, como son los auxiliares de tintura.
3. Además de la decoloración, es posible descomponer los intermediarios presentes en el agua, hasta obtener compuestos biodegradables y no tóxicos como ácidos orgánicos, si se prolonga el tiempo de ozonación.
4. Durante los ciclos de recirculación del agua se observa una acumulación de productos de ozonación. Sin embargo, estos productos permiten reutilizar el agua durante varios ciclos, dependiendo del tipo de colorantes utilizados en el teñido con agua tratada. Además, tales productos de ozonación pueden degradarse mediante mayores tiempos de ozonación (>120 minutos).
5. Se propuso un esquema de recirculaciones de agua en procesos de teñido de materiales textiles, tanto con colorantes reactivos como con colorantes directos, que no afecta notoriamente la calidad del resultado de tintura.
6. Se demostró que el esquema de recirculación propuesto funciona adecuadamente utilizando agua preozonada durante un tiempo de 10 minutos. Hasta por 5 ciclos, para el caso de la tintura con colorantes directos; y hasta por 3 ciclos, para el caso de la tintura con colorantes reactivos.
7. Asimismo, se demostró que el contenido de ion sodio no se ve afectado por la ozonación durante los ciclos de recirculación del agua. De hecho, aumenta ligeramente, debido a los iones sodio contenidos en cada colorante, tanto en sus estructuras moleculares, como en las sales usadas para estandarizarlos.

8. Algunas de las ventajas de la reutilización del agua tratada mediante ozonación de acuerdo al esquema propuesto, son las siguientes:
- Eliminación de una buena parte del color en las descargas al ambiente, disminuyendo la contaminación de tipo visual.
 - Eliminación del uso de otros tratamientos, tales como la adición de polímeros, o la utilización de membranas que son efectivos, pero a su vez costosos, y no eliminan el problema.
 - Mejoras en el tratamiento final del agua residual, debido a que los productos de descomposición de los colorantes son más biodegradables que los colorantes mismos.
 - Reducción del consumo de agua y de sales empleadas en el teñido, así como reducción de descargas de sales al ambiente. Estas sales son sulfato y cloruro de sodio, principalmente, y se emplean durante el teñido para facilitar la difusión del colorante en el material textil.
 - La recuperación de las sales y el agua empleada, por sí sola, hace económicamente atractiva la reutilización de los baños de teñido agotados. Sobre todo en el caso de los colorantes reactivos, donde la concentración de sal en el baño de tintura llega a ser de aproximadamente 10% p/v.

RECOMENDACIONES Y TRABAJO A FUTURO

1. En función de los resultados obtenidos en el presente estudio, se recomienda profundizar en el estudio del efecto de los auxiliares orgánicos de teñido sobre la descomposición de los colorantes durante la ozonación. Tal es el caso de los tensoactivos y los agentes quelantes.
2. En igual sentido, sería deseable la realización de pruebas a nivel piloto con agua residual real, en virtud de la factibilidad técnica y económica para que este estudio ofrezca resultados a mediano plazo a nivel industrial.
3. Resulta importante complementar el análisis de los subproductos de ozonación mediante técnicas cromatográficas, como HPLC, GC-MS y HPLC-MS; así como utilizando RMN.
4. En este trabajo se tomo como principal criterio la coloración obtenida al teñir con agua pretratada con ozono comparada con la coloración que se obtiene al teñir con agua sin contaminantes (destilada). Sin embargo, resultaría interesante hacer otros estudios comparativos en función de otras características del material teñido, como podrían ser: solidez a la luz, solidez al lavado, variación del color del material con el tiempo debido al efecto sobre las solideces combinadas de las tricromías seleccionadas para el teñido, etc.
5. De igual manera, resultaría provechoso analizar la sinergia que puede lograrse utilizando el proceso de ozonación combinado con otros procesos que han surgido en los últimos años, como es el caso de la ozonación catalizada con carbón activado y la sonocatálisis. A este respecto, resulta de particular interés el efecto catalítico de los iones ferrosos sobre la ozonación y el empleo del agua tratada mediante esta combinación en procesos de blanqueo de materiales textiles.

REFERENCIAS

1. Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática (INEGI); Encuesta de actividad económica, Enero-Mayo, 2003; México.
2. Aspland, J.R.; Textile Dyeing and Coloration; (American Association of Textile Chemists and Colorists; 1999, U.S.A.).
3. Shore, J.; Colorants and Auxiliaries, Volume 1 - Colorants; (Society of Dyers and Colourists; 2002, England).
4. Marmagne, O. and Coste, C.; Color removal from textile plant effluents; Textile Chemist and Colorist and American Dyestuff Reporter, 28 (1996) 15.
5. Razumovskii, S.D., and G.E.Zaikov.; "Ozone and its Reactions with Organic Compounds"; (Elsevier; 1984; Netherlands).
6. American Association of Textile Chemists and Colourists; A.A.T.C.C. Technical Manual 2007; 82 (A.A.T.C.C.; 2006, U.S.A.).
7. Ingamells, W.; Colour for Textiles; (Society of Dyers and Colourists; 1993, England).
8. Broadbent, A.D.; Basic Principles of Textile Coloration; (Society of Dyers and Colourists; 2001, England).
9. Rattee, I.D. and Breuer, M.M.; The physical chemistry of dye adsorption; Academic Press, London and New York, 1974.
10. Christie, R.M.; Environmental aspects of textile dyeing; (Woodhead Publishing in Textiles; 2009, England).
11. Hunger, K.; Industrial Dyes, Chemistry, Properties, Application; (WILEY-VCH; 2003, Germany).
12. Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile Chemists and Colorists; Colour Index, Third Edition; (S.D.C. and A.A.T.C.C.; 1971, England)
13. Shore, J.; Cellulosics Dyeing; (Society of Dyers and Colourists; 1995, England).

14. U.S. Environmental Protection Agency; Best Management Practices for Pollution Prevention in the Textile Industry; (E.P.A.;1996, U.S.A.).
15. Zhou, H. and Smith D.W.; Advanced technologies in water and wastewater treatment; Journal of Environmental Engineering Science, 1 (2002) 247.
16. Perkins, W.S.; Oxidative decolorization of dyes in aqueous medium; Textile Chemist and Colorist, 32 (1999), 33.
17. Mukherjee, A.K., Gupta, B. and Chowdhury, S.M.S.; Separation of Dyes from Cotton Dyeing Effluent using Cationic Polyelectrolytes; American Dyestuff Reporter, 31 (1999), 25.
18. Rajkumar, D. and Kim, J.G.; oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment; Journal of Hazardous Materials B, 136 (2006) 203.
19. Ciardelli, G., Corsi, L. and Marcucci, M.; Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry; Resources Conservation and Recycling, 31 (2000) 189.
20. Bes-Piá, A., Mendoza-Roca, J.A., Alcaina-Miranda, M.I., Iborra-Clar, A. and Iborra-Clar, M.I.; Reuse of wastewater of the textile industry after its treatment with a combination of physico-chemical treatment and membrane technologies; Desalination, 149 (2002) 169.
21. Bes-Piá, A., Mendoza-Roca, J.A., Roig-Alcover, L., Iborra-Clar, A., Iborra-Clar, M.I. and Alcaina-Miranda, M.I.; Comparison between nanofiltration and ozonation of biologically treated textile wastewater for its reuse in the industry; Desalination, 157 (2003) 81.
22. Bes-Piá, A., Iborra-Clar, A., Mendoza-Roca, J.A., Iborra-Clar, M.I. and Alcaina-Miranda, M.I.; Nanofiltration of biologically treated textile effluents using ozone as a pre-treatment; Desalination, 167 (2004) 387.
23. Allègre, C., Moulin, P., Maisseu, M. and Charbit, F.; Savings and re-use of salts and water present in dye house effluents; Desalination, 162 (2004) 13.
24. Kim, J.O., Jung, J.T., Yeom, I.T. and Aoh, G.H.; Effect of fouling reduction by ozone backwashing in a microfiltration system with advanced new membrane material; Desalination, 202 (2006) 361.

25. Bes-Pia, A., Iborra-Clar A., Garcia-Figueruelo, C., Barredo-Damas, S., Alcaina-Miranda, M.I., Mendoza-Roca, J.A. and Iborra-Clar, M.I.; Comparison of three NF membranes for the reuse of secondary textile effluents; *Desalination*, 241 (2009) 1.
26. Huang, C.R., Lin, Y.K. and Shu, N.Y.; Wastewater Decolorization and TOC Reduction by Sequential Treatment; *American Dyestuff Reporter*, 26 (1994) 15.
27. Colonna, G.M., Caronna, T. and Marcandalli, B.; Oxidative degradation of dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide; *Dyes and Pigments*, 41 (1999) 211.
28. Perkowski, J. and Ledakowicz, S.; Decomposition of Anthraquinone Dye in the Aqueous Solution by Ozone, Hydrogen Peroxide or UV Radiation; *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 10 (2002) 72.
29. Perkowski, J. and Ledakowicz, S.; Decomposition of Anthraquinone Dye in the Aqueous Solution during Advanced Oxidation Processes; *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 10 (2002) 68.
30. Neamtu, M., Siminiceanu, I., Yediler, A. and Kettrup, A.; Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H₂O₂ oxidation; *Dyes and Pigments*, 53 (2002) 93.
31. Perkowski, J. and Kos, L.; Treatment of Textile Dyeing Wastewater by Hydrogen Peroxide and Ferrous Ions; *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 10 (2002) 78.
32. Brodnjak-Voncina, D., Majcen-Le-Marechal, A.; Reactive dye decolorization using combined ultrasound/H₂O₂; *Dyes and Pigments*, 59 (2003) 173.
33. Perkowski, J. and Kos, L.; Decolouration of Model Dyehouse Wastewater with Advance Oxidation Processes; *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 11 (2003) 67.
34. Perkowski, J., Kos, L., Ledakowicz, S. and Zylla, R.; Decomposition of Anthraquinone Dye Acid Blue 62 by the Decoloration of Textile Wastewater by Advance Oxidation Process; *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 11 (2003) 88.

35. Kos, L. and Perkowski, J.; Decolouration of Real Textile Wastewater with Advanced Oxidation Processes; *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 11 (2003) 81.
36. Kim, S.C., Jeong, B.Y. and Lee, D.K.; Catalytic wet oxidation of reactive dyes in water; *Topics in Catalysis*, 33 (2005) 149.
37. Solmaz, S.K.A., Birgül, A., Üstün, G.E. and Yonar, T.; Colour and COD removal from textile effluent by coagulation and advanced oxidation processes; *Coloration Technology*, (2006).
38. Muruganandham, M. and Swaminathan, M.; Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process; *Dyes and Pigments*, 68 (2006) 133.
39. Eren, Z. and Acar, F.N.; Effect of Fenton's reagent on the degradability of CI Reactive Yellow 15; *Coloration Technology*, (2006).
40. Wang, J., Jiang, Y., Zhang, Z. Zhao, G., Zhang, G., Ma, T. and Sun, W. Investigation on the sonocatalytic degradation of congo red catalyzed by nanometer rutile TiO₂ powder and various influencing factors; *Desalination*, 216 (2007) 196.
41. Muhammad, A., Shafeeq, A., Butt, M.A., Rizvi, Z.H., Chughtai, M.A. and Rehman, S.; Decolorization and removal of COD and BOD from raw and biotreated textile dye bath effluent through Advanced Oxidation Processes; *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 25 (2008) 453.
42. Chatterjee, D., Patnam, V.R., Sikdar, A., Joshi, P., Misra, R. and Rao, N.N.; Kinetics of the decoloration of reactive dyes over visible light-irradiated TiO₂ semiconductor photocatalyst; *Journal of Hazardous Materials*, 156 (2008) 435.
43. Kequiang, Ch. and Perkins, W.; Dyeing of Cotton Fabric with Reactive Dyes using Ozonated, Spent Dyebath Water; *American Dyestuff Reporter*, 26 (1994), 25.
44. Perkins, W.; A Demonstration of Reuse of Spent Dyebath Water Following Color Removal with Ozone; *Textile Chemist and Colorist*, 28 (1995) 31.

45. Yang, Y. and Xu, L.; Reusing Hydrolized Reactive Dyebath for Nylon and Wool Dyeing; *American Dyestuff Reporter*, 28 (1996) 19.
46. Churchley, J.H.; "Ozone for dye waste color removal: Four years operation at Leek STW"; *Ozone Science and Engineering*, 20 (1998) 111.
47. Hitchcock, D.R., Law, S.E., Wu, J. and Williams, P.L.; Determining Toxicity Trends in the Ozonation of Synthetic Dye Wastewaters using the Nematode *Caenorhabditis elegans*; *Environmental Contamination and Technology*, 34 (1998) 259.
48. Gomes, S., Sanches, S. and Durán, N.; Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes; *Chemosphere*, 40 (2000) 369.
49. Balcioglu, I.A. and Arslan, I.; Partial oxidation of reactive dyestuffs and synthetic textile dyebath by the O₃ and O₃/H₂O₂ processes; *Water Science and Technology*, 43 (2001) 221.
50. Baig, S. and Liechti, P.A.; Ozone treatment for biorefractory COD removal; *Water Science and Technology*, 43 (2001) 197.
51. Janknecht, P., Wilderer, P.A., Picard, C. and Larbot, A.; Ozone-water contacting by ceramic membranes; *Separation and Purification Technology*, 25 (2001) 341.
52. Hawkyard, C.J. and Mahbubul-Hassan, M.; "Effect of dyebath additives on decolorization efficiency in the ozonation of dyehouse effluent"; *Ozone Science and Engineering*, 24 (2002) 181.
53. Kabdasli, I., Ölmez, T. and Tünay, O.; Factors affecting colour removal from reactive dye bath by ozonation; *Water Science and Technology*, 45 (2002) 261.
54. Sarasa, J., Cortés, S., Peña, O., Gracia, R. and Ovelleiro, J.L.; Study of the aromatic by-products formed from ozonation of anilines in aqueous solution; *Water Research*, 36 (2002) 3035.
55. Konsowa, A.H.; Decolorization of wastewater containing direct dye by ozonation in a batch bubble column reactor; *Desalination*, 158 (2003) 233.

56. Tanner, B.D., Kuwahara, S., Gerba, C.P. and Reynolds, K.A.; Evaluation of electrochemically generated ozone for the disinfection of water and wastewater; *Water Science and Technology*, 50 (2004) 19.
57. Zhang, F., Yediler, A., Liang, X. and Kettrup, A.; Effects of dye additives on the ozonation process and oxidation by-products: a comparative study using hydrolyzed C.I. Reactive Red 120; *Dyes and Pigments*, 60 (2004) 1.
58. Choi, I.S. and Wiesmann, U.; Influence of mass transfer and chemical reaction on ozonation of azo dyes; *Water Science and Technology*, 49 (2004) 37.
59. Muthukumar, M. and Selvakumar, N.; Studies on the effect of inorganic salts on decolouration of acid dye effluents by ozonation; *Dyes and Pigments*, 62 (2004) 221.
60. Barredo-Damas, S., Iborra-Clar, M.I., Bes-Pia, A., Alcaina-Miranda, M.I., Mendoza-Roca, J.A. and Iborra-Clar A.; Study of preozonation influence on the physical-chemical treatment of textile wastewater; *Desalination*, 182 (2005) 267.
61. Selcuk, H.; Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes; *Dyes and Pigments*, 64 (2005) 217.
62. Muthukumar, M., Sargunamani, D., Senthilkumar, M. and Selvakumar, N.; Studies on decolouration, toxicity and the possibility for recycling of acid dye effluents using ozone treatment; *Dyes and Pigments*, 64 (2005) 39.
63. Swaminathan, K., Pachhade, K. and Sandhya, S.; Decomposition of a dye intermediate, (H-acid) 1 amino-8-naphthol-3,6 disulfonic acid in aqueous solution by ozonation; *Desalination*, 186 (2006) 155.
64. Zhang, F., Yediler, A. and Liang, X.; Decomposition pathways and reaction intermediate formation of the purified, hydrolyzed azo reactive dye C.I. Reactive Red 120 during ozonation; *Chemosphere*, 67 (2007) 712.
65. Sundrarajan, M., Vishnu, G. and Joseph, K.; Decolorisation of exhausted reactive dye bath using ozonator for reuse; *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 4 (2007) 263.

66. Wang, X.J., Chen, S.L., Gu, X.Y., Wang, K.Y. and Qian, Y.Z.; Biological aerated filter treated textile washing wastewater for reuse after ozonation pre-treatment; *Water Science and Technology*, 58 (2008) 919.
67. Kurosumi, A., Kaneko, E. and Nakamura, Y.; Degradation of reactive dyes by ozonation and oxalic acid-assimilating bacteria isolated from soil; *Biodegradation*, 19 (2008) 489.
68. P.C.C. Faria, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira; Activated carbon and ceria catalysts applied to the catalytic ozonation of dyes and textile effluents; *Applied Catalysis B: Environmental*, 88 (2009) 341.
69. Zhang, J., Lee, K.H., Cui, L. and Jeong, T.S.; Degradation of methylene blue in aqueous solution by ozone-based processes; *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15 (2009) 185.
70. Hautaniemi, M., Kalas, J., Munter, R., and Trapido, M.; Modeling of chlorophenol treatment in aqueous solution: 1. Ozonation and ozonation combined with UV radiation acidic conditions; *Ozone Science and Engineering*, 20 (1998) 259.
71. Kuo, C.H. and Huang, C.H.; Aqueous phase ozonation of chlorophenol; *Journal of Hazardous Materials*, 41 (1995) 31.

APENDICE A

Eliminación del color y degradación de los colorantes reactivos (Gráficos complementarios)

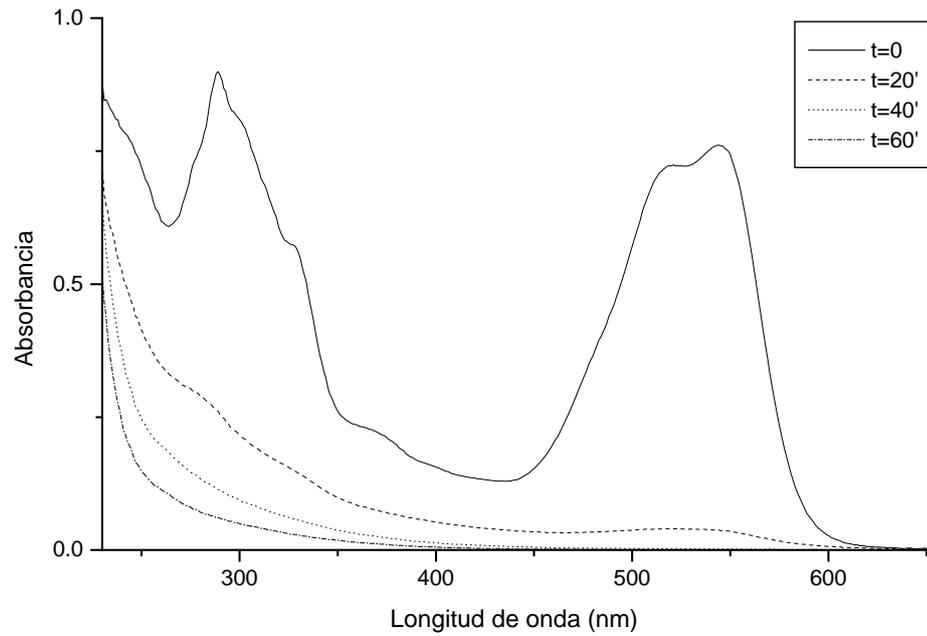


Figura A.1. Variación del espectro de RR141 durante la ozonación.

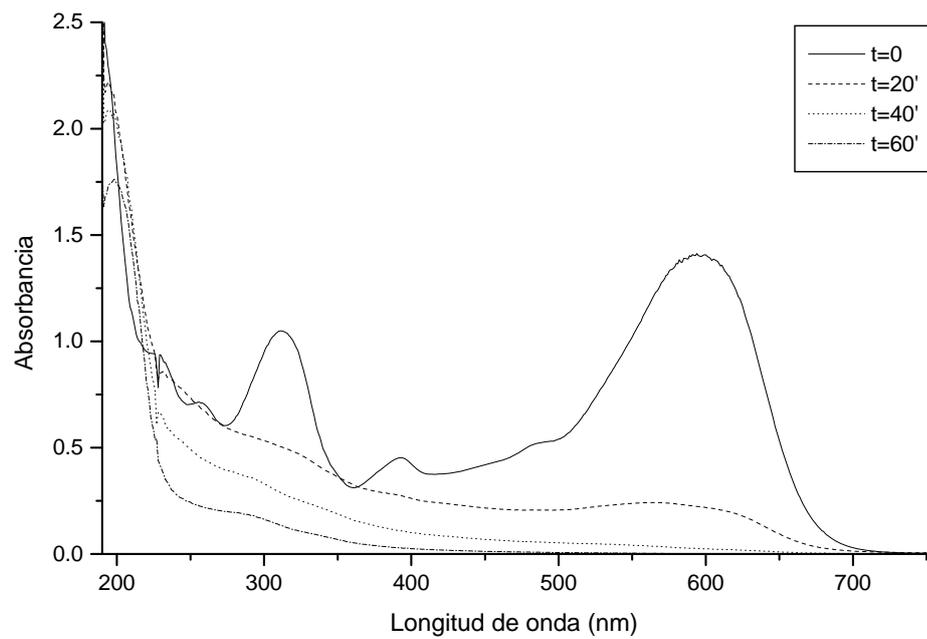


Figura A.2. Variación del espectro de NR5 durante la ozonación.

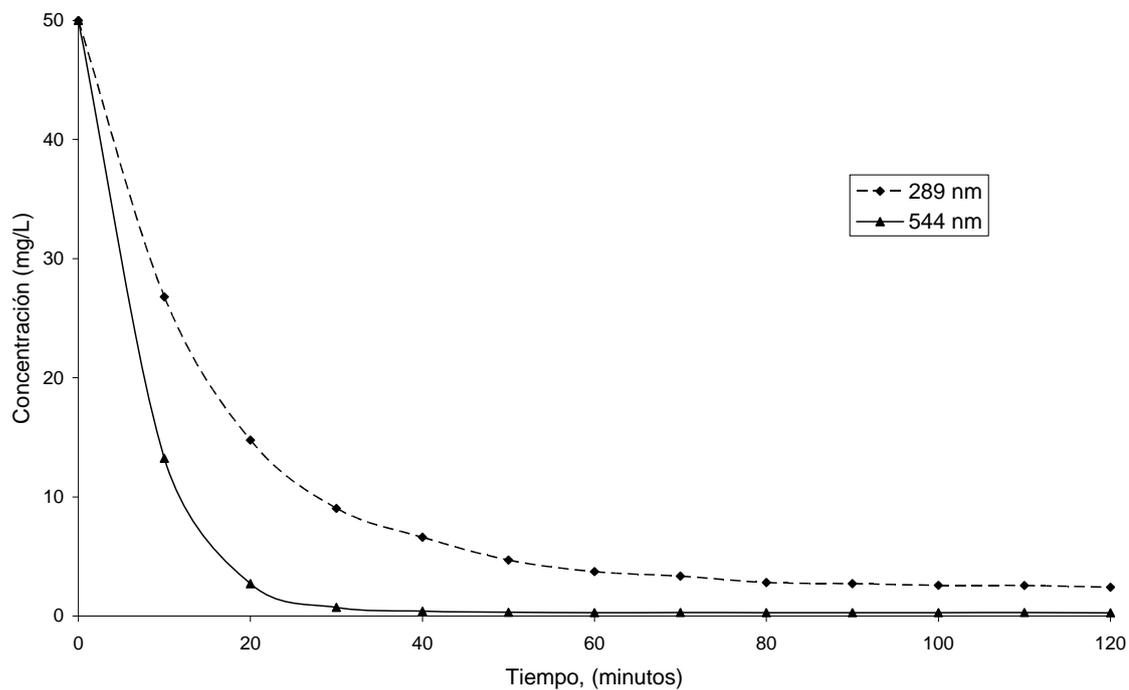


Figura A.3. Decoloración versus degradación del colorante RR141.

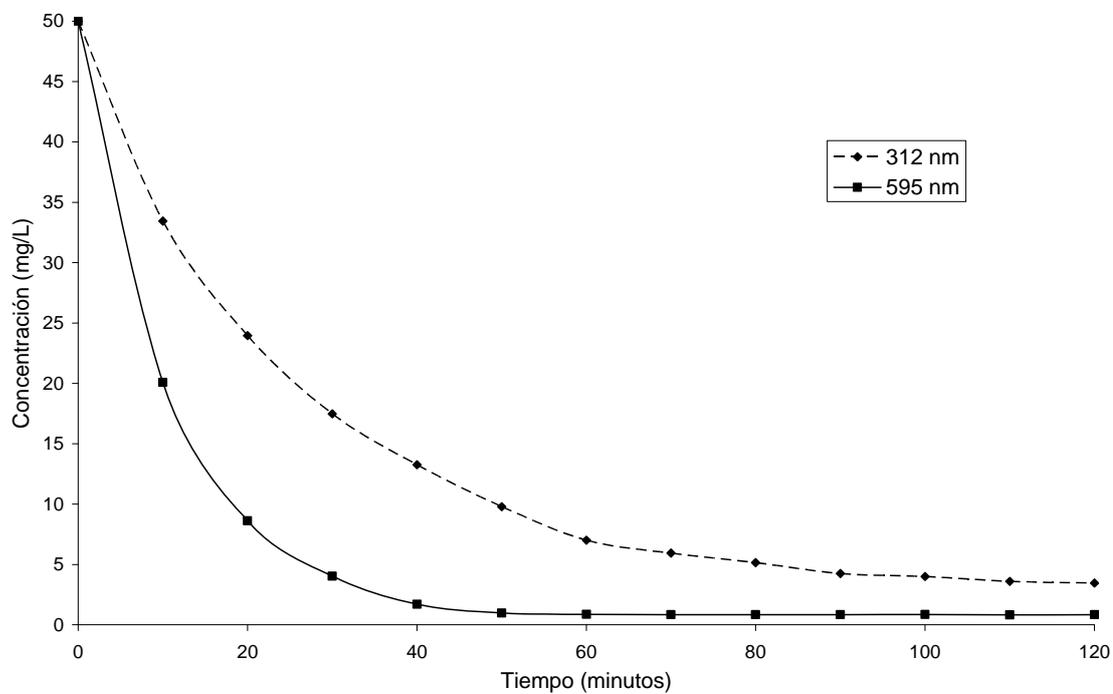


Figura A.4. Decoloración versus degradación del colorante NR5.

APENDICE B

Efecto de la concentración inicial de los colorantes sobre el proceso de ozonación (Gráficos complementarios)

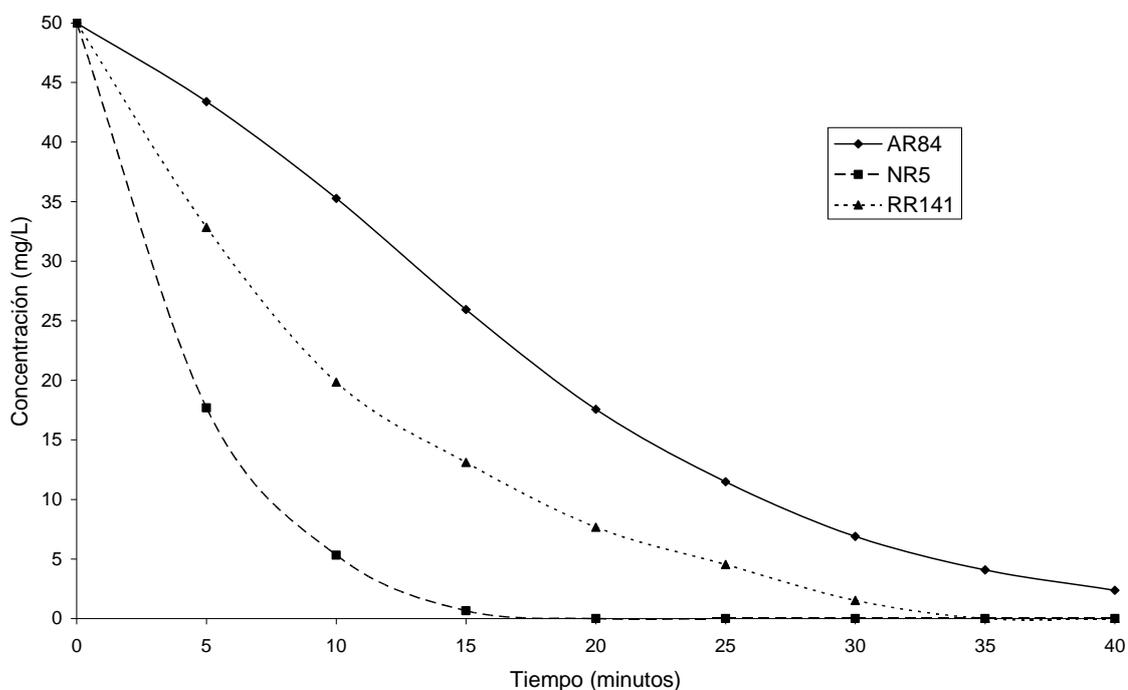


Figura B.1. Decoloración de los colorantes reactivos a 50 mg/L

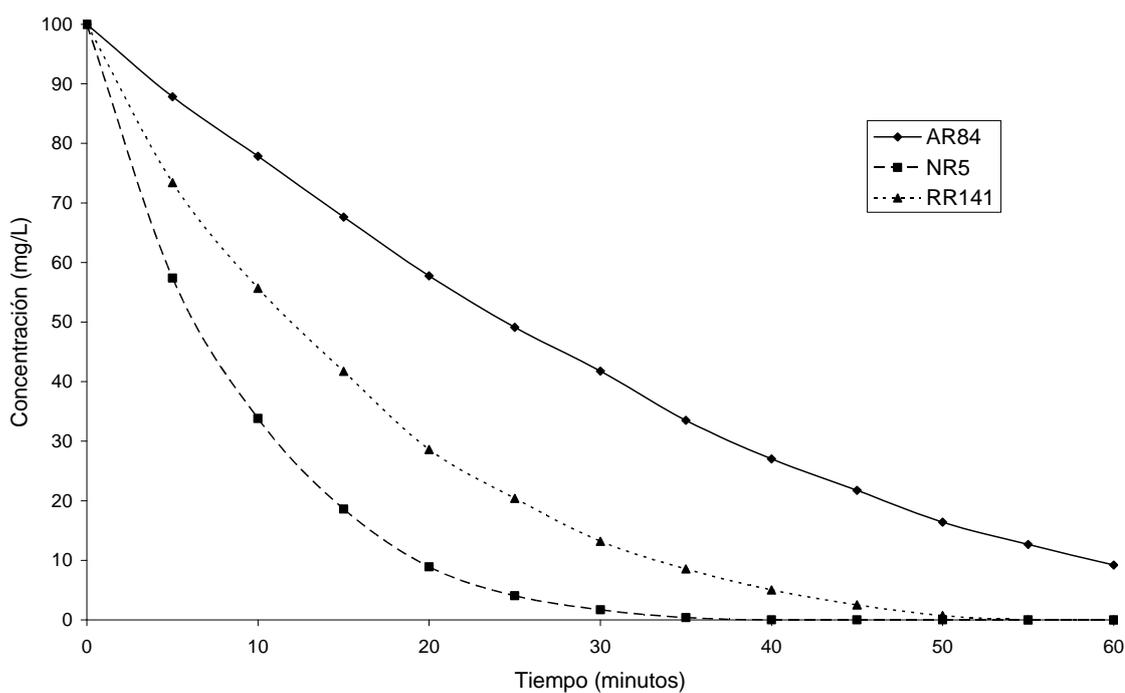


Figura B.2. Decoloración de los colorantes reactivos a 100 mg/L

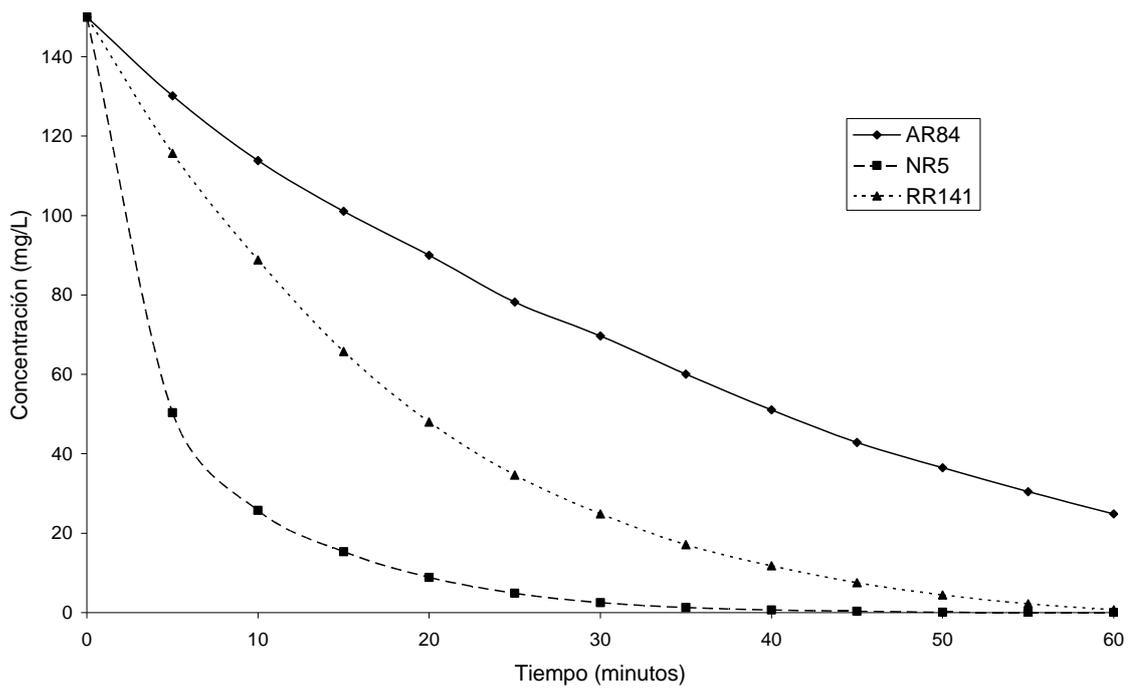


Figura B.3. Decoloración de los colorantes reactivos a 150 mg/L

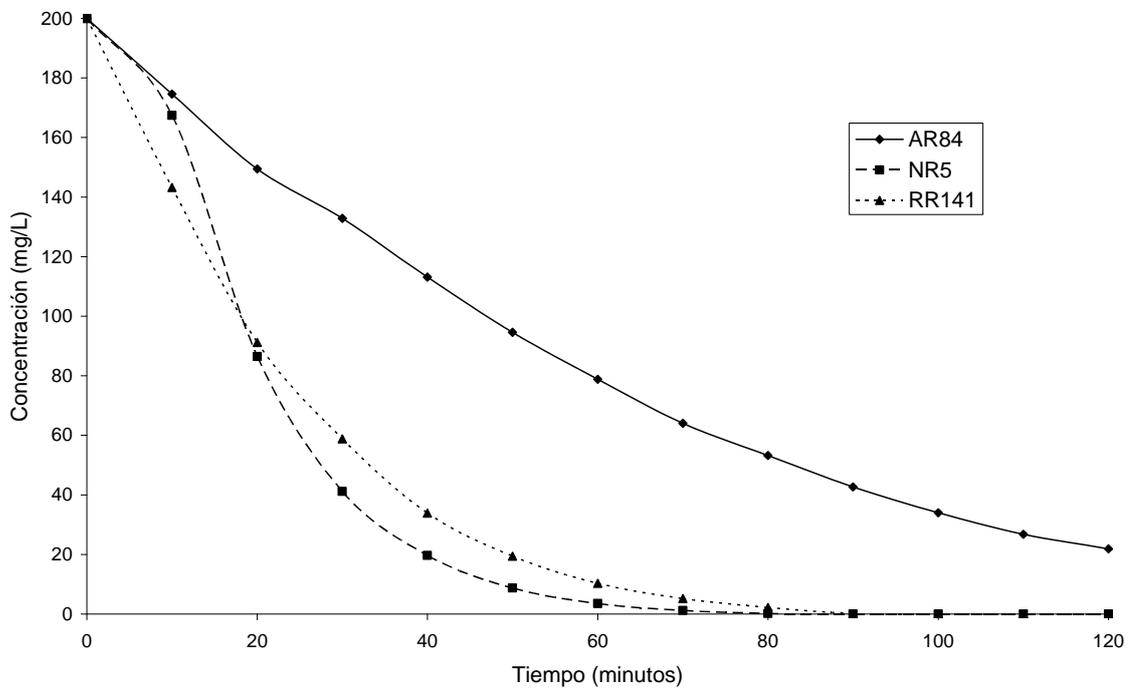


Figura B.4. Decoloración de los colorantes reactivos a 200 mg/L

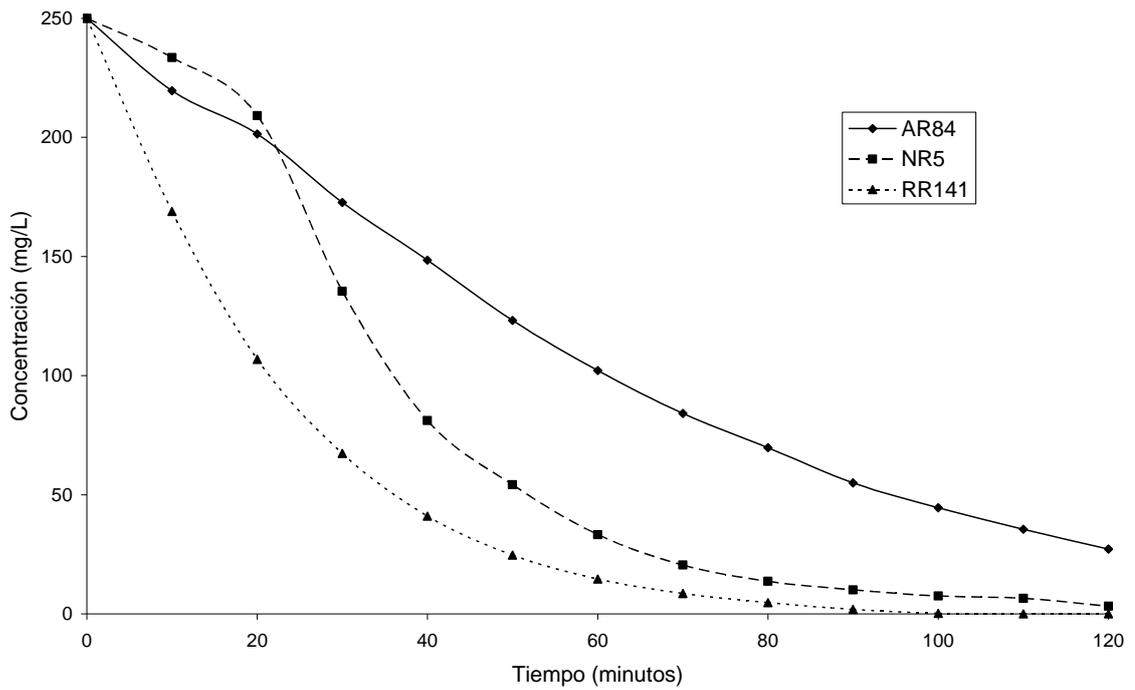


Figura B.5. Decoloración de los colorantes reactivos a 250 mg/L

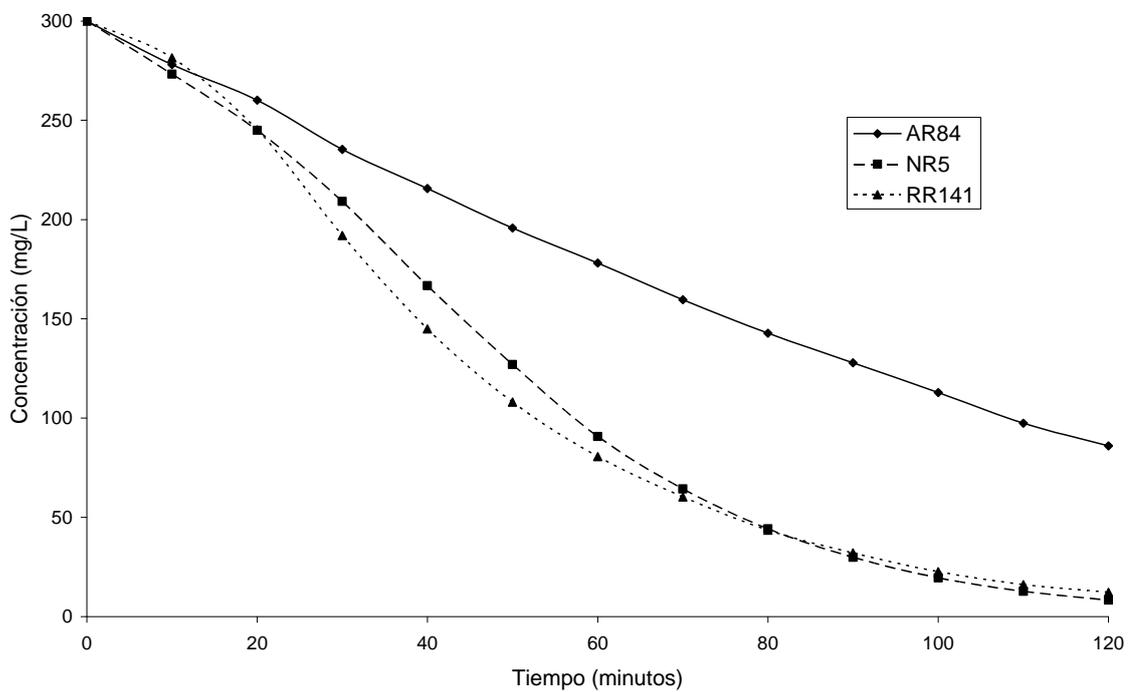


Figura B.6. Decoloración de los colorantes reactivos a 300 mg/L

APENDICE C

Comportamiento de los colorantes en mezcla durante la ozonación (Gráficos complementarios)

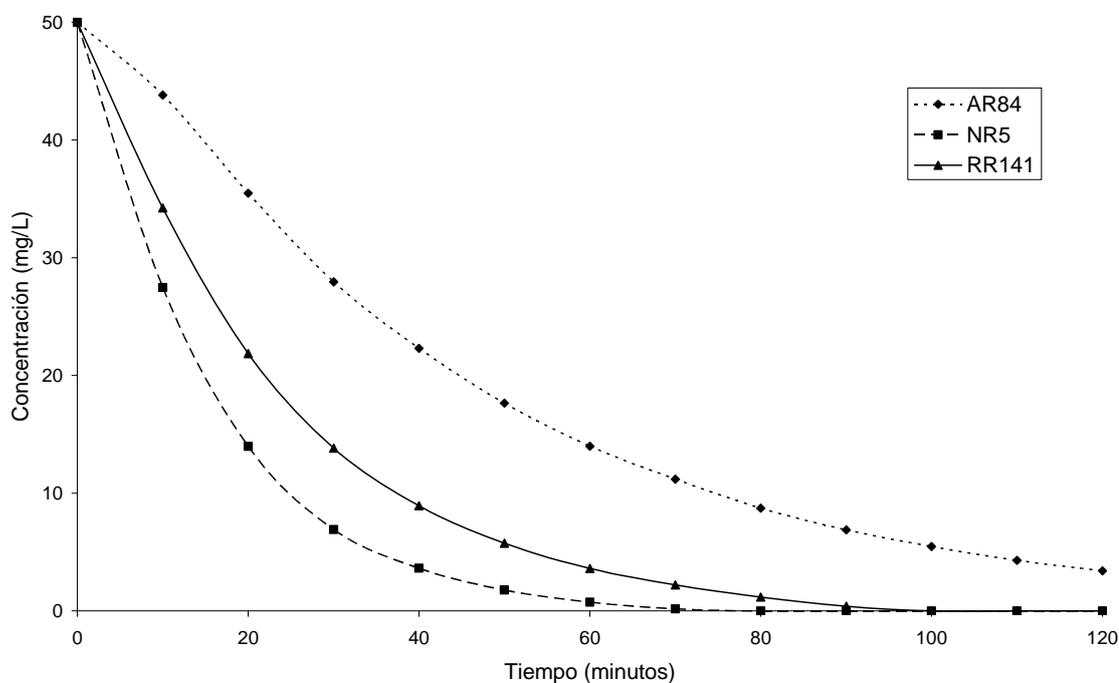
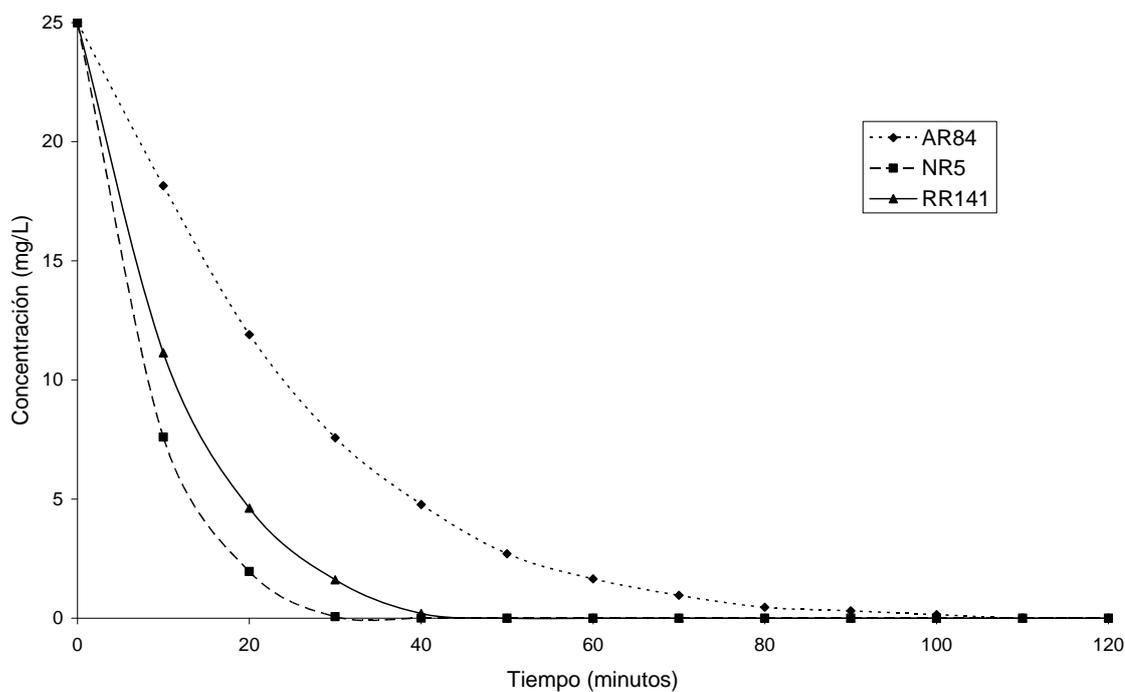


Figura C.1. Decoloración de los colorantes en mezcla a 50 mg/L



C.2. Decoloración de los colorantes en mezcla a 25 mg/L

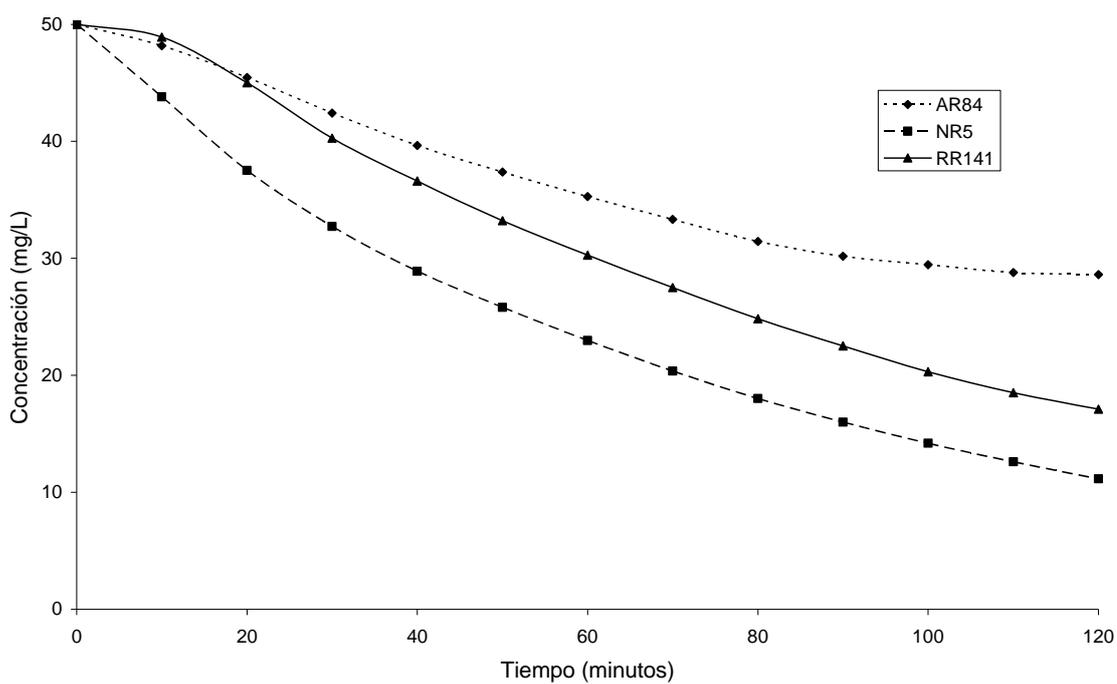
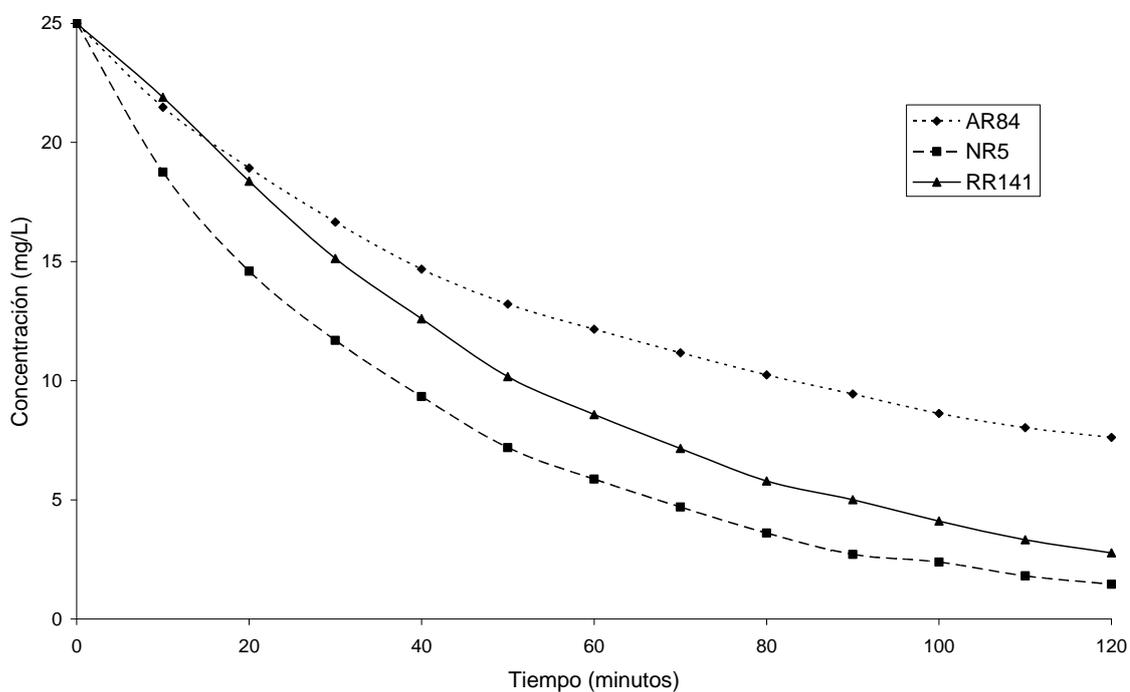


Figura C.3. Degradación de los colorantes en mezcla a 50 mg/L



C.4. Degradación de los colorantes en mezcla a 25 mg/L

APENDICE D

Efecto de los auxiliares inorgánicos sobre el proceso de ozonación (Gráficos complementarios)

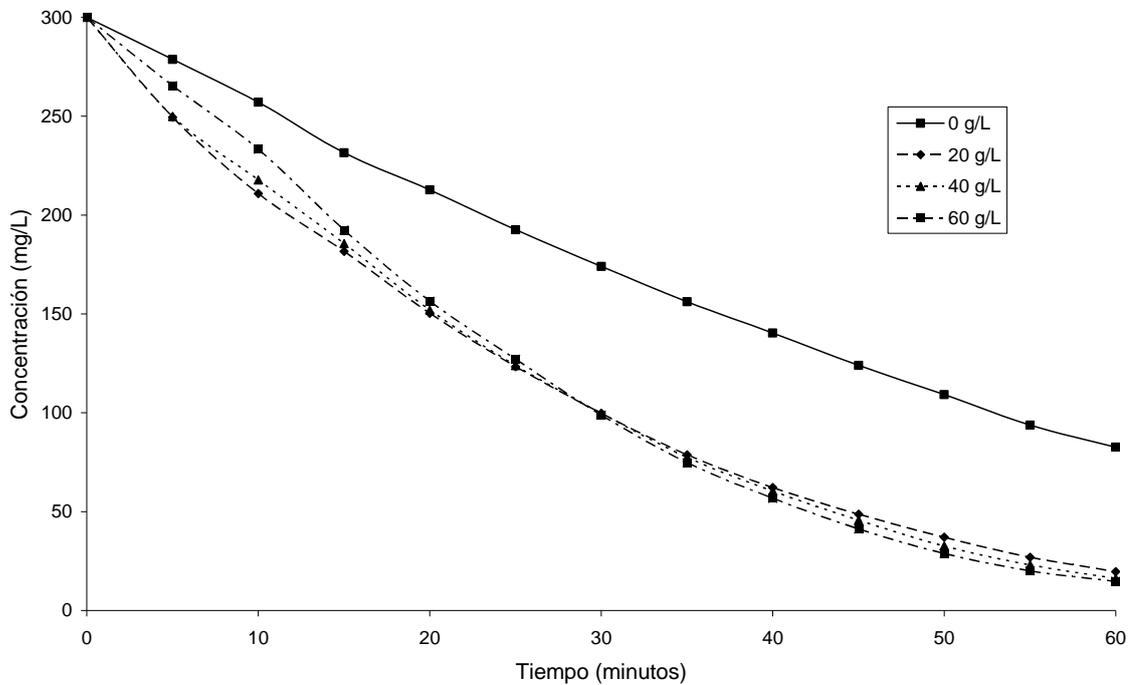


Figura D.1. Influencia de Na_2SO_4 sobre la decoloración de AR84 a 300 ppm

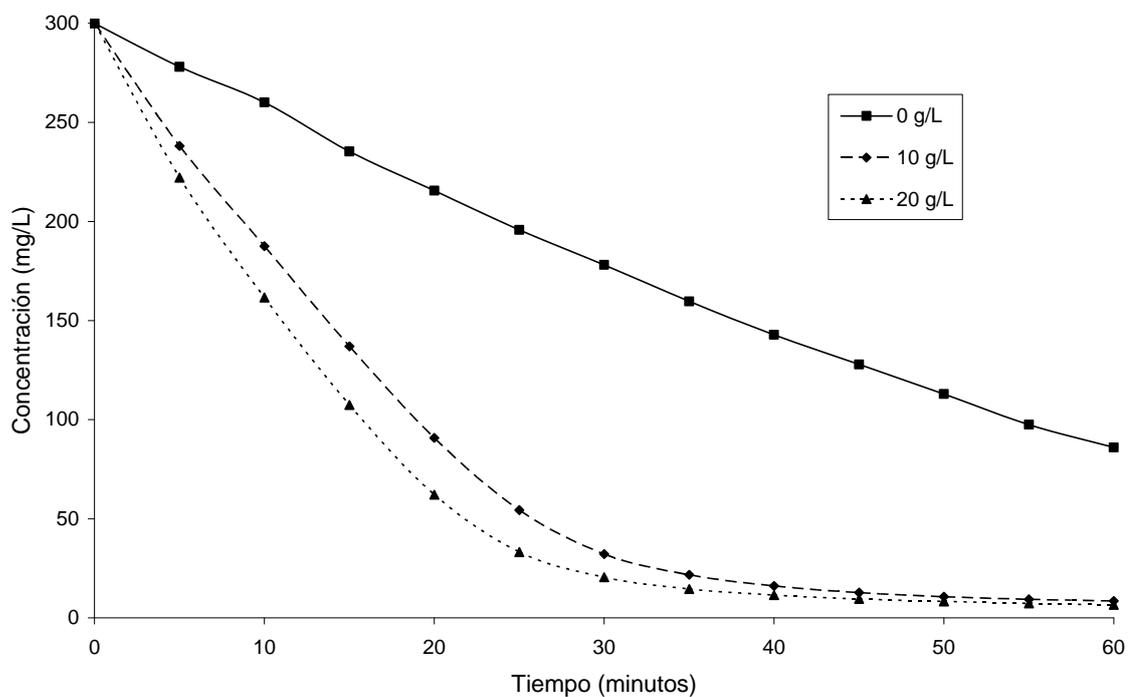


Figura D.2. Influencia de Na_2CO_3 sobre la decoloración de AR84 a 300 ppm

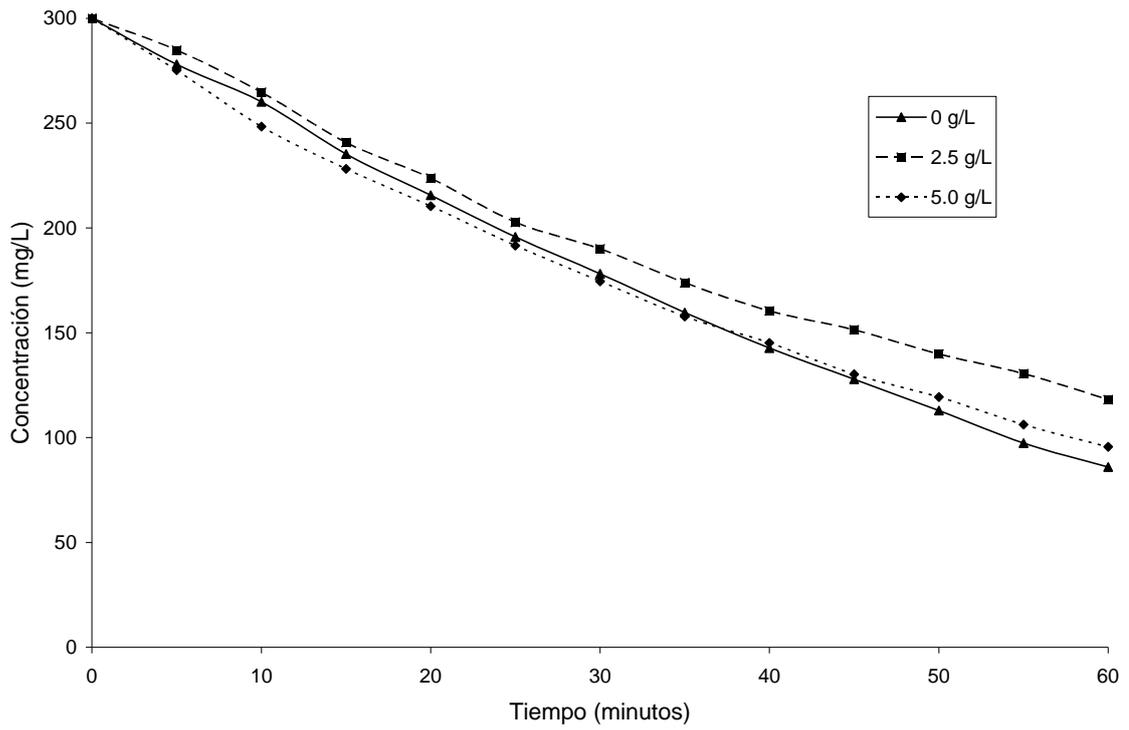


Figura D.3. Influencia de NaOH sobre la decoloración de AR84 a 300 ppm

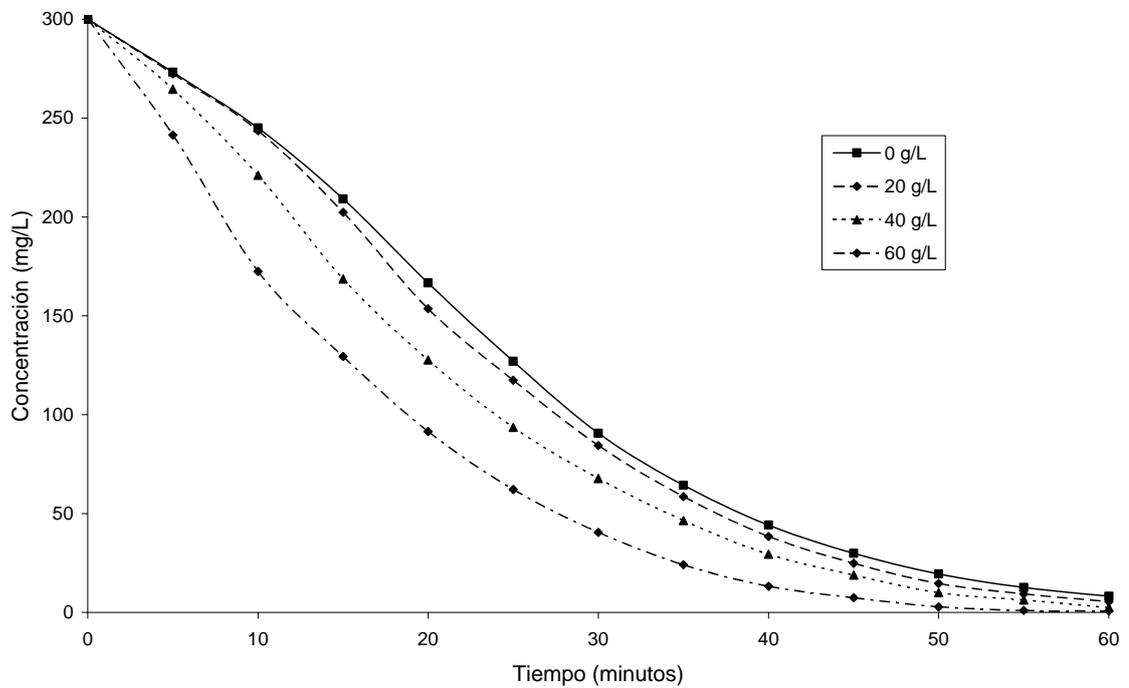


Figura D.4. Influencia de Na₂SO₄ sobre la decoloración de NR5 a 300 ppm

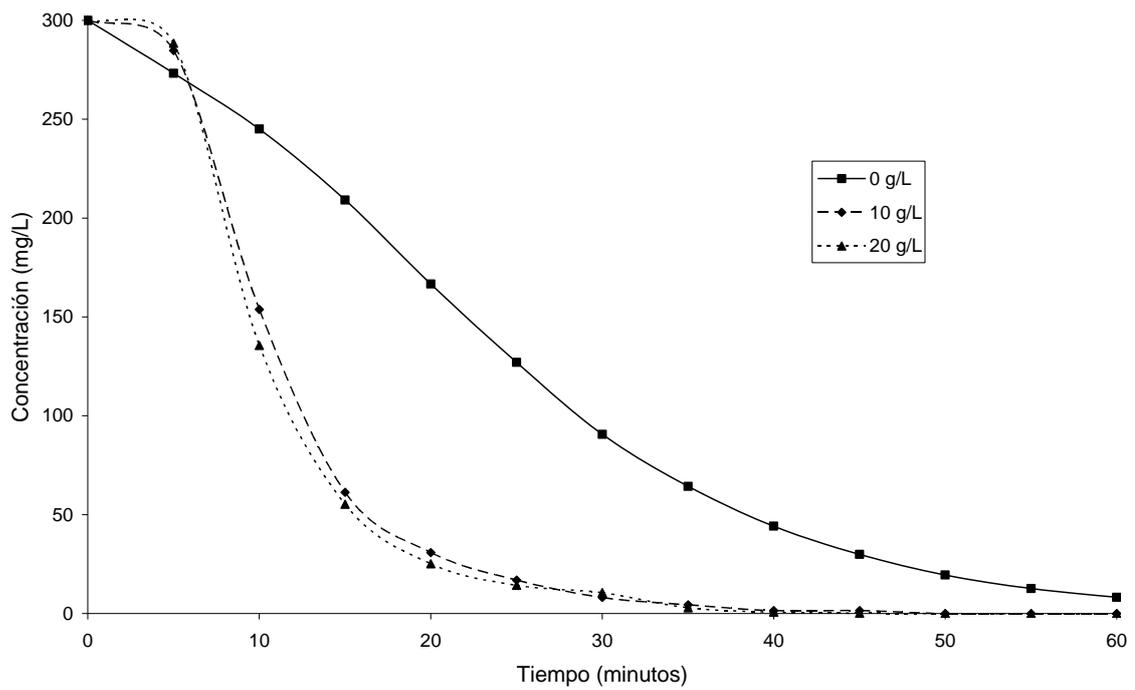


Figura D.5. Influencia de Na₂CO₃ sobre la decoloración de NR5 a 300 ppm

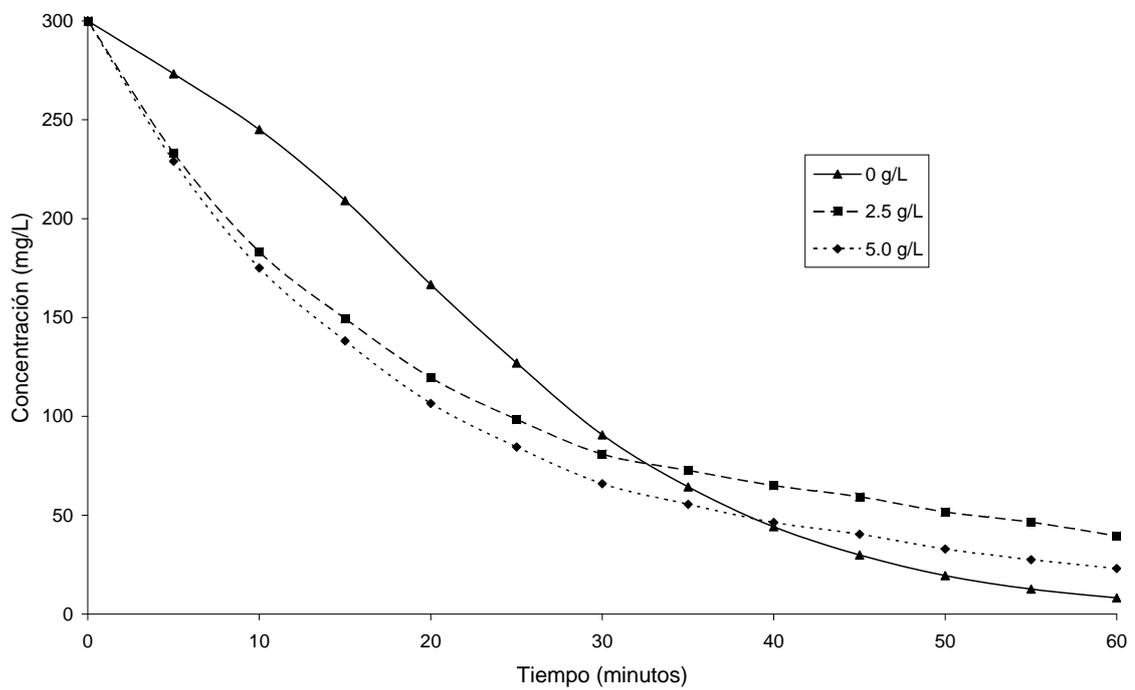


Figura D.6. Influencia de NaOH sobre la decoloración de NR5 a 300 ppm

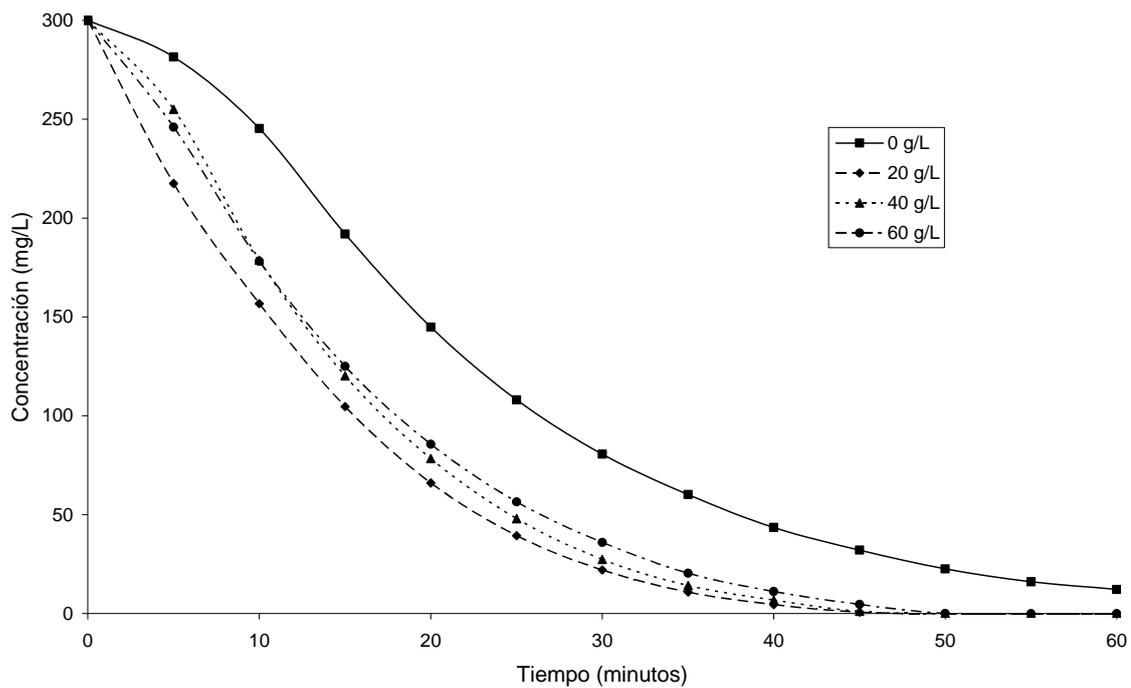


Figura D.7. Influencia de Na₂SO₄ sobre la decoloración de RR141 a 300 ppm

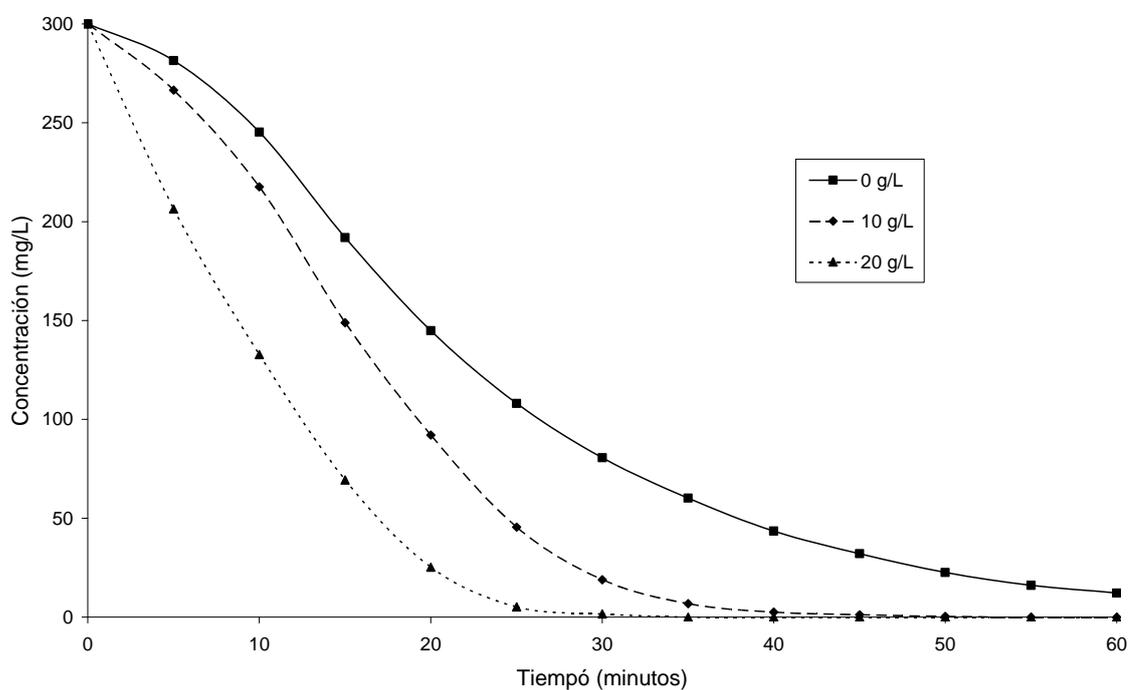


Figura D.8. Influencia de Na₂CO₃ sobre la decoloración de RR141 a 300 ppm

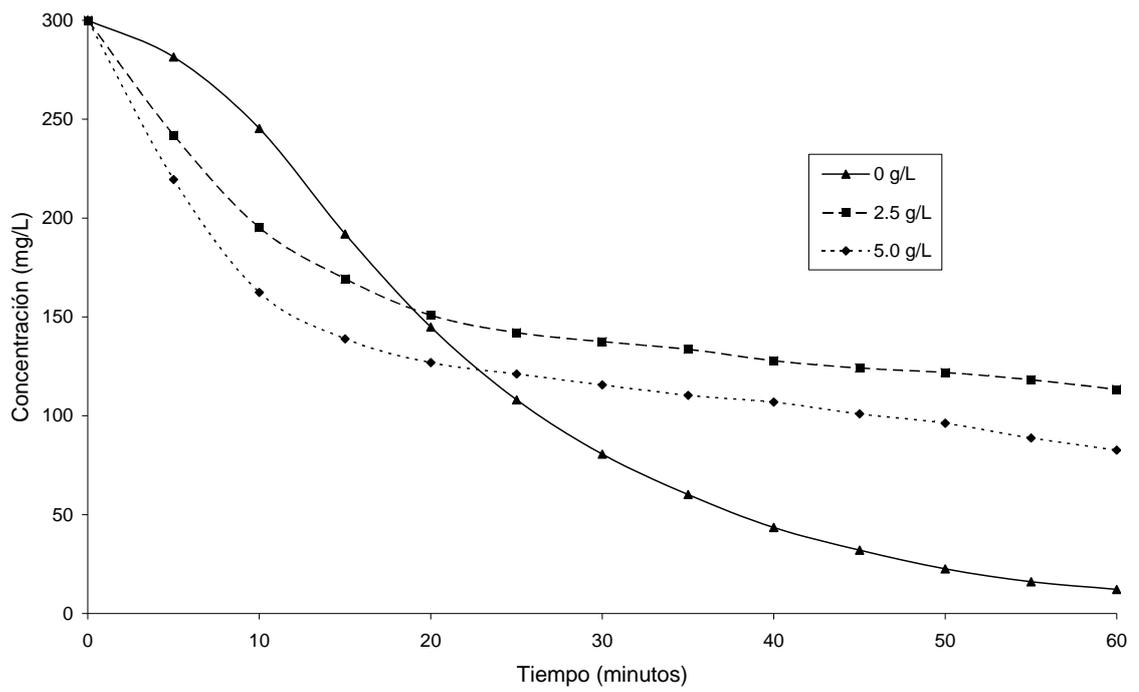


Figura D.9. Influencia de NaOH sobre la decoloración de RR141 a 300 ppm

APENDICE E

Análisis de ión sodio mediante espectroscopia de absorción atómica (Gráficos complementarios)

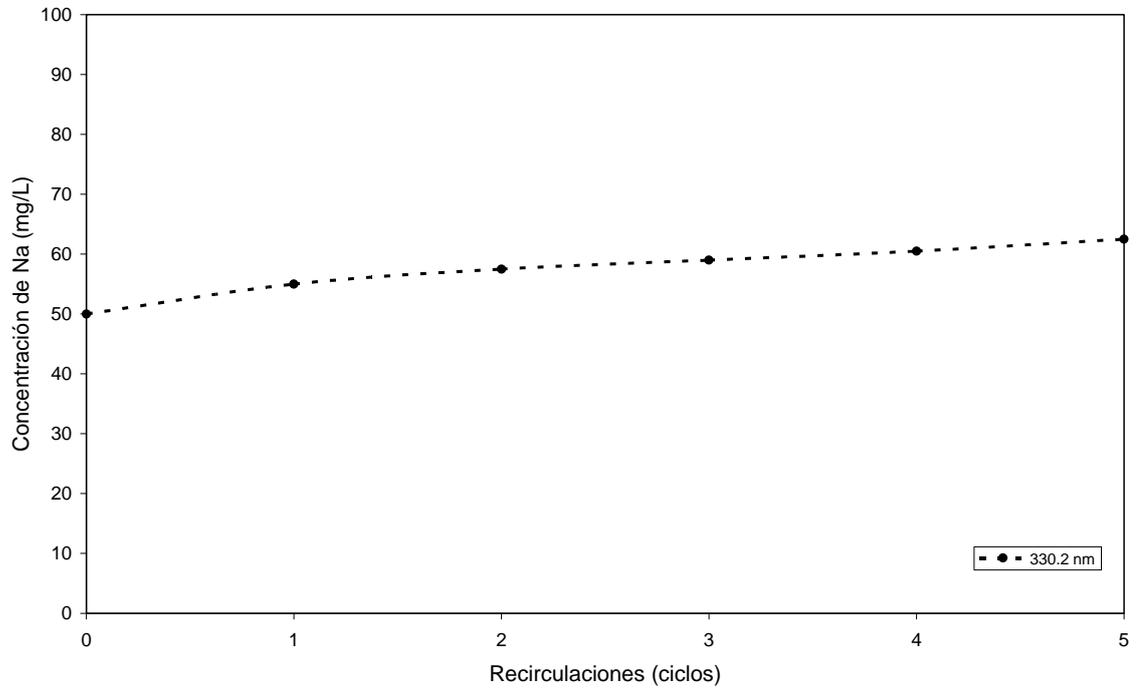


Figura E.1. Análisis mediante absorción atómica de la presencia de ión sodio durante la recirculación del agua contaminada con NR5

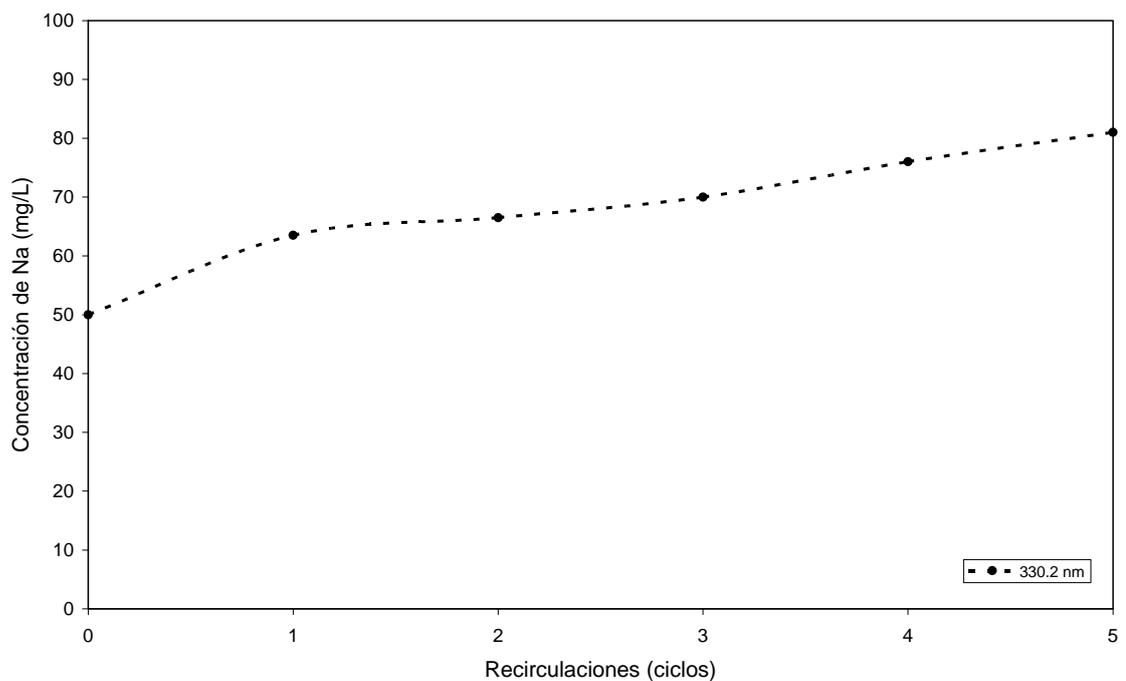


Figura E.2. Análisis mediante absorción atómica de la presencia de ión sodio durante la recirculación del agua contaminada con RR141

APENDICE F

Análisis mediante espectroscopia de infrarrojo de los cambios sufridos por los colorantes reactivos durante la ozonación (Gráficos complementarios)

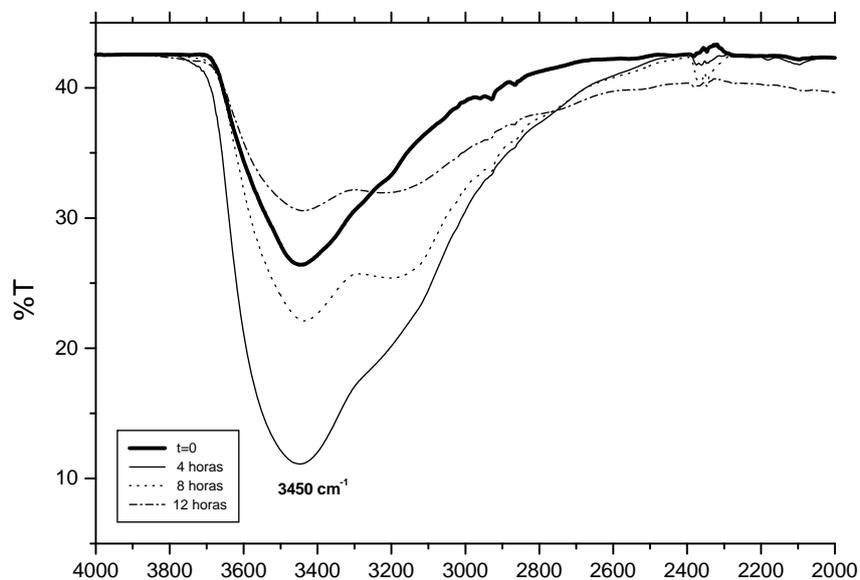


Figura F.1. Variación del espectro IR de AR84 durante la ozonación.

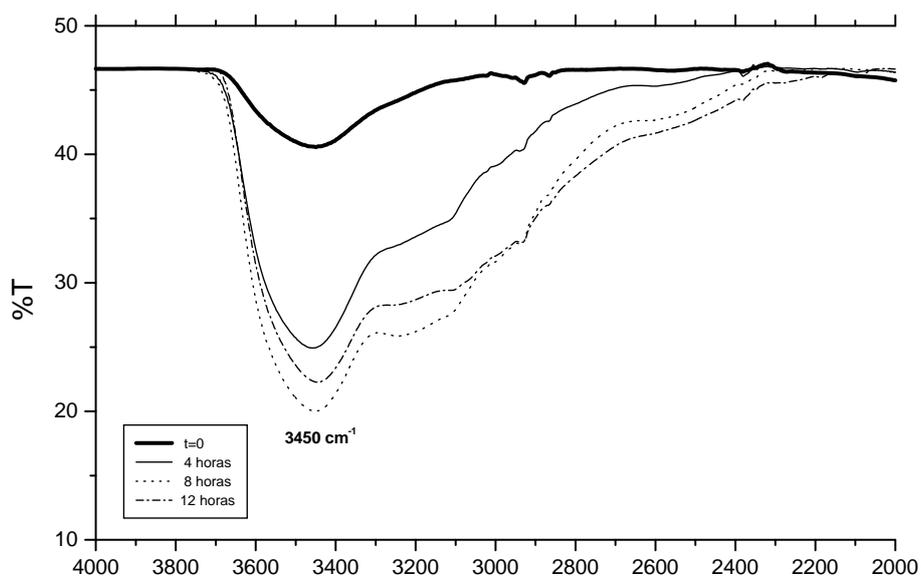


Figura F.2. Variación del espectro IR de NR5 durante la ozonación.

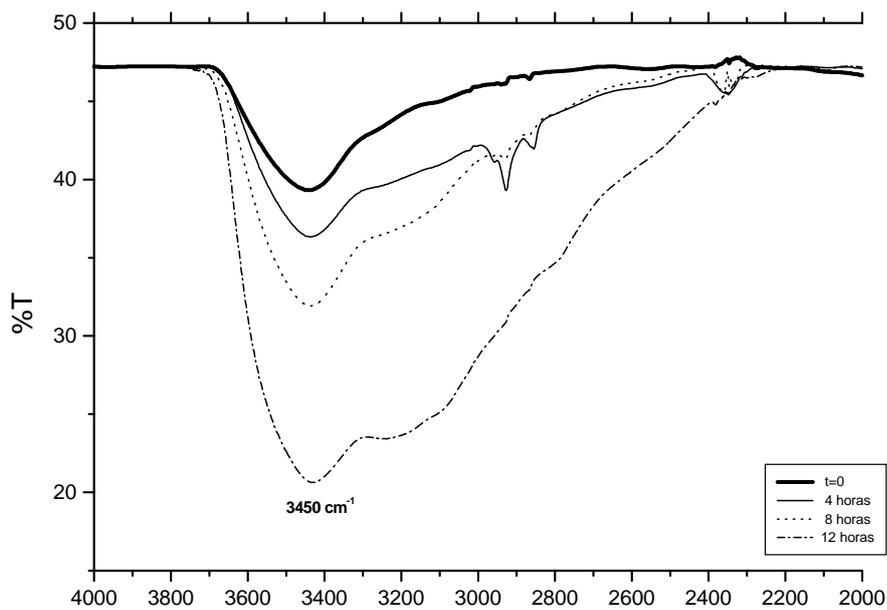


Figura F.3. Variación del espectro IR de RR141 durante la ozonación (1).

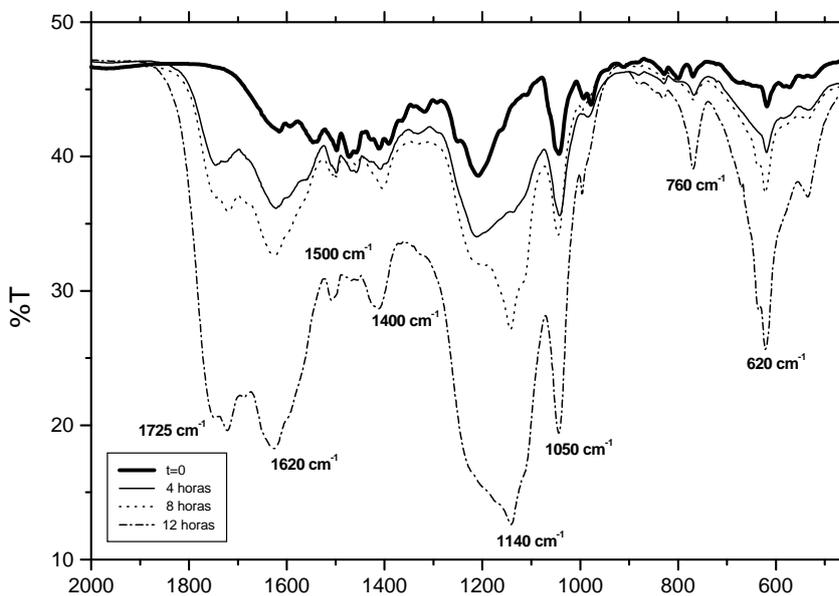


Figura F.4. Variación del espectro IR de RR141 durante la ozonación (2).

APENDICE G

Curvas de calibración de espectroscopia UV-VIS

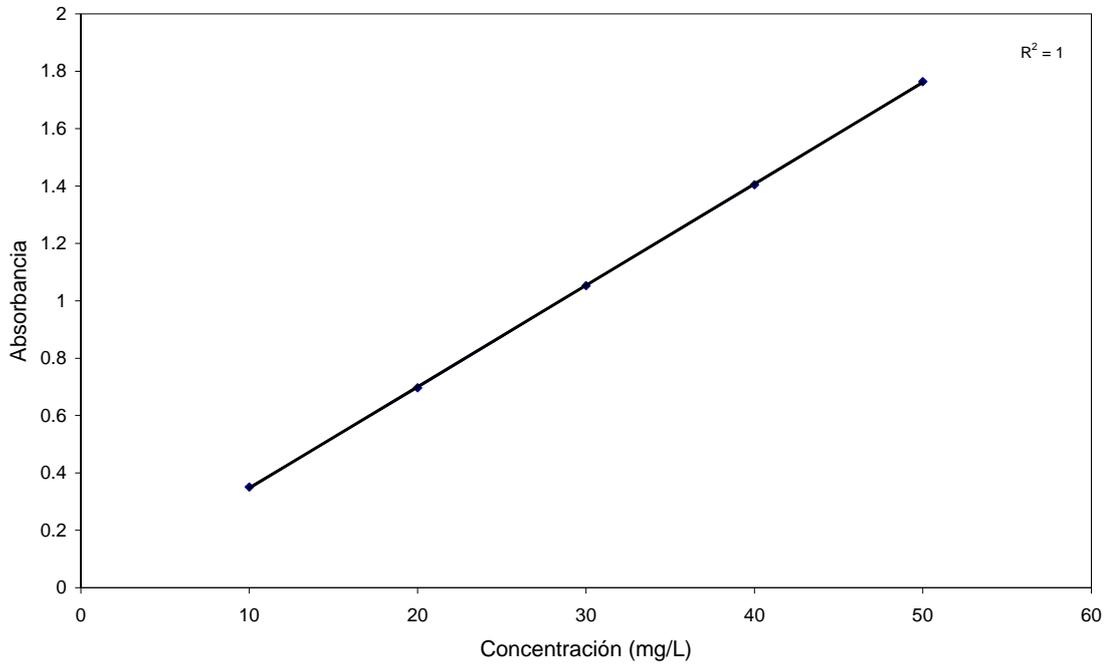


Figura G.1. Curva de calibración UV de AR84

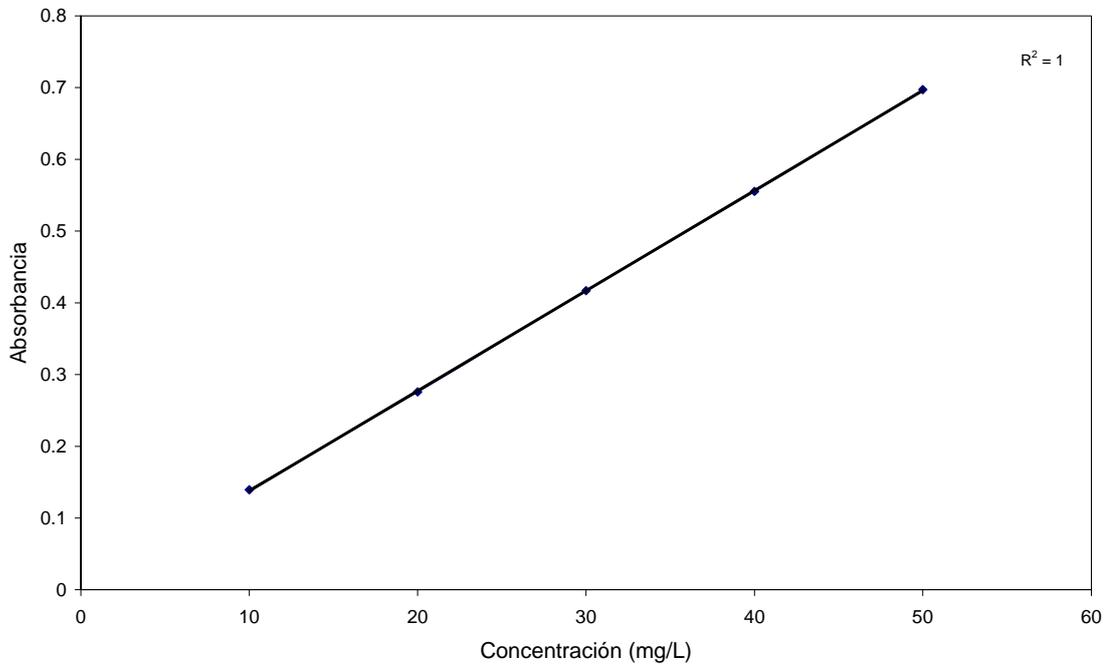


Figura G.2. Curva de calibración VIS de AR84

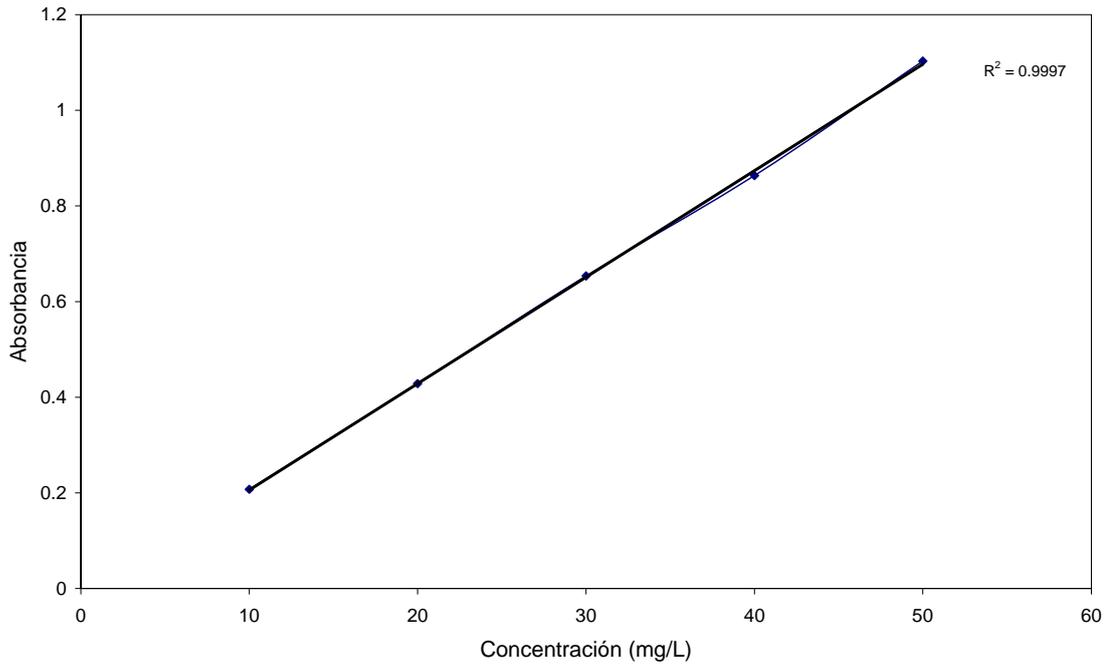


Figura G.3. Curva de calibración UV de NR5

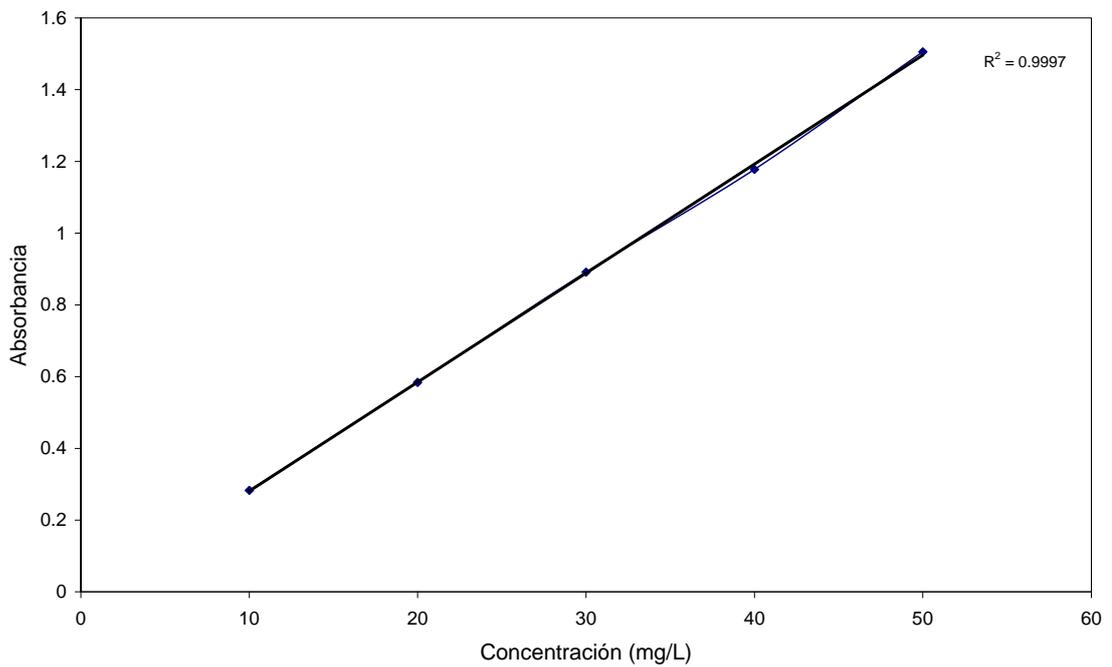


Figura G.4. Curva de calibración VIS de NR5

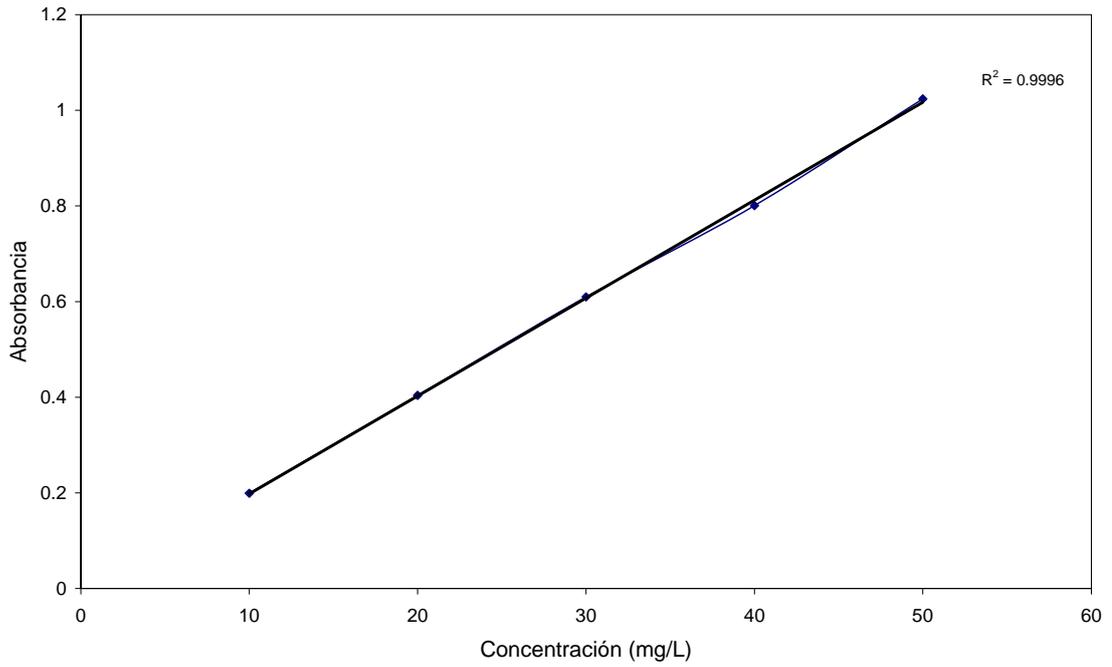


Figura G.5. Curva de calibración UV de RR141

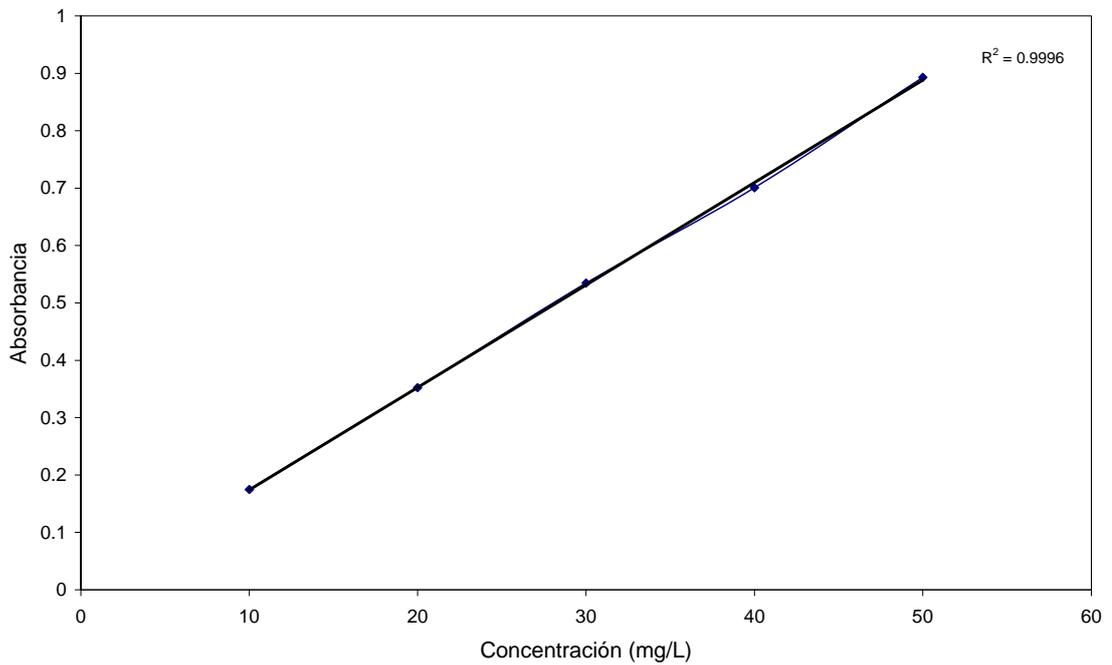
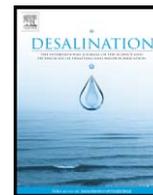


Figura G.6. Curva de calibración VIS de RR141



Contents lists available at ScienceDirect

Desalination

journal homepage: www.elsevier.com/locate/desal

Removal of Reactive Black 5 from aqueous solution by ozone for water reuse in textile dyeing processes

P. Colindres^a, H. Yee-Madeira^b, E. Reguera^{a,c,*}^a Center of Applied Science and Advanced Technology, National Polytechnic Institute, Mexico, Legaria 694, Mexico DF, Mexico^b School of Physics and Mathematics, National Polytechnic Institute, Mexico, DF, Mexico^c Institute of Materials Science and Technology, University of Havana, Cuba

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 August 2009

Received in revised form 26 February 2010

Accepted 11 March 2010

Available online 10 April 2010

Keywords:

Ozonation

Reactive dye

Dyeing auxiliaries

Water reuse

ABSTRACT

The removal of textile dye Reactive Black 5 from aqueous solution by ozone until total decolorization using a semi-batch bubbling reactor was studied. This compound was selected because of its extended industrial application for cotton dyeing. Decomposition of that textile dye was observed by adding some chemical auxiliaries commonly used in textile dyeing processes such as sodium sulfate, sodium carbonate and sodium hydroxide, between the limits found in a normal dyehouse wastewater. The recording of UV–Vis spectra was used to evaluate the dye decomposition rate. The decomposition rate through this treatment depends on the presence of dyeing auxiliaries. Color disappears for 10 min of ozone treatment when auxiliaries are present. The treated water was then used in dyeing of cotton samples with a set of reactive dyes and direct dyes, separately, until 5 times without further salt addition, in order to evaluate the feasibility to reuse taking advantage of the present salt. For short times of solution ozonation, byproducts accumulation was observed by UV–Vis spectroscopy. The influence of byproducts generated during ozonation of dye solutions on the coloration quality of the water recirculation depends on the nature of dyes used in dyeing processes. The preservation of sodium ions, responsible for the zeta potential neutralization in dyeing process, was demonstrated using atomic absorption spectroscopy.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Textile industry processes (dyeing, bleaching, printing and finishing) require large water consumption, generating great amount of wastewater. Typically from 200 to 500 L of water are needed to produce 1 kg of finished products [1]. Only the dyeing of 1 kg of cotton with reactive dyes demands from 70 to 150 L of water, 0.6–0.8 kg NaCl and from 30 to 60 g of dyestuffs. More than 80,000 tons of reactive dyes are produced and consumed each year, making it possible to quantify the total amount of pollution caused by their use [2]. Textile wastewater containing significant concentration of dyes causes serious treatment problems. Most of dye molecules have polyaromatic structures with high molecular weight containing nitrogen, sulfur and metals. Hence it is very difficult to biologically break them down and they cannot be treated efficiently by an activated sludge treatment or any combination of biological, chemical and physical methods [3]. Ozone destroys the conjugated chains of dye molecules that impart color [4–8]. From results reported by Maciejewska et al. [9], it may be concluded that the decolorization rate for textile dyes in acidic solution does not depend on the ozone decomposition to form

radicals. In this particular case, only direct mechanism of ozonation could be present.

Wastewater reuse in the textile industry is necessary due to the high consumption during processes like printing, washing, dyeing, bleaching, soaking or finishing, among others [10].

Ozonation of spent dyebaths and model solutions of colorants, sometimes in order to their recycling, has been widely investigated [11–13].

In this study the textile dye Reactive Black 5 is decolorized and decomposed by simple ozonation in model solution, simulating a spent dyebath. This dye was selected because of its extended application in textile industry. Summary information about dye decomposition and decolorization processes was obtained by UV–Vis spectroscopy, from the absorbance variation in the 190–700 nm range. In order to study the effect of chemical dyeing auxiliaries on the ozonation process, model solutions were prepared adding typical concentrations found in a reactive spent dyebath of sodium sulfate, sodium carbonate and sodium hydroxide. These auxiliaries are commonly present in large amount in textile spent dyebaths from processes of dyeing using reactive dyes. Despite the demand of reactive dyes, they do currently have several noteworthy deficiencies as a group; these include generally low efficiency of fixation and large amount of salt are needed for their fixation [14], which also constitutes an environmental problem. In order to demonstrate the possibility of taking advantage of the salt present in a

* Corresponding author. Center of Applied Science and Advanced Technology, National Polytechnic Institute, Mexico, Legaria 694, Mexico DF, Mexico.
E-mail address: ereguera@yahoo.com (E. Reguera).

textile spent dyebath when recycling in dyeing processes, taking into account the dyeing quality resulting from the water reuse, model solutions were prepared and tested for 5 reuse cycles using different classes of dyes for cellulosic fibers. Dyeing quality was examined by the AATCC (Calculation of Small Color Differences for Acceptability) Test Method 173-1998 applied in textile industry [15].

2. Materials and methods

Synthetic textile wastewater was prepared simulating a dyehouse effluent. The studied textile dye was Reactive Black 5 (RB5), as an industrial sample without any further purification. In Fig. 1 the chemical structure of that dye is shown.

Ozonation of dye solutions was carried out in a semi-batch reactor (400 mL). Ozone–air mixture was introduced through a porous fritted diffuser that generates fine bubbles. Ozone was generated from air by a corona discharge type ozone generator. Initial ozone concentration was of 2 mg/L with an ozone–air mixture flow of 0.3 L min⁻¹. All the experiments were conducted at 20 °C. The initial concentration of dye was 50 mg/L, and concentrations of chemical auxiliaries were as follows: sodium sulfate and sodium carbonate, 10 and 20 g/L; and sodium hydroxide, 2.5 and 5.0 g/L. The concentrations of dye and auxiliaries are typical residual concentrations from dyeing processes with reactive dyes.

During ozonation experiments, samples of reaction solutions (5 mL) were taken from the reactor every 10 min for subsequent analyses. Preliminary information on colorant decomposition process in the aqueous solution was obtained by measurement of the UV–Vis absorbance at 311 nm using a Cary 50 spectrophotometer (Varian). The model solution decolorization was monitored by UV–Vis spectrum variation at 594 nm.

The experiments for reuse of simulated spent dyebath were conducted oxidizing with ozone a 50 mg/L solution of RB5 containing 30 g/L of sodium sulfate and 10 g/L of sodium carbonate. These parameters also are between the limits of normal use in textile dyeing with reactive dyes. A sample of each cycle was collected to observe the byproducts accumulation using UV–Vis spectroscopy.

The evaluation of dyeing quality was made by dyeing a series of cotton samples in an infrared pressured machine (Mathis) using two different sets of dyes. One of them was integrated for three reactive dyes: Reactive Yellow 84 (RY84), Reactive Red 141 (RR141) and the same Reactive Black 5 (RB5); these reactive dyes are compounds from different chemical classes in terms of their fixation group (monochlorotriazines and vinyl sulfones derivatives); however, all of them are azoic compounds in terms of their chromophoric groups (the responsible to impart the color). The other set of dyes used for test quality dyeing was conformed by three direct dyes: Direct Yellow 50 (DY50), Direct Blue 80 (DB80) and Direct Red 23 (DR23). The three direct dyes used are also azoic compounds, but they are from different tinctorial classes (Class A, Class B and Class C, in that order, from the SDC's classification for direct dyes) [14]. Dyeing processes of cotton

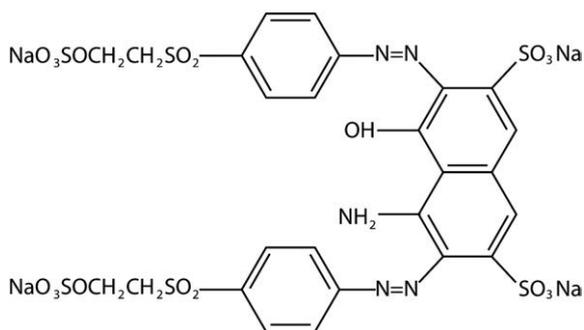


Fig. 1. Chemical structure of the studied dye.

samples were conducted neutralizing previously the content of alkali but without additional doses of salt. Differences of color were measured using a reflectance spectrophotometer (Hunter-Lab) equipped with integration sphere.

In order to demonstrate the prevalence of sodium ion during ozonation–recirculation steps, a 50 mg/L solution of RB5 was prepared containing 154.46 mg/L of anhydrous sodium sulfate, equivalent to 50 mg/L of sodium ion. The preservation of sodium ions through consecutive contamination–ozonation steps was detected using an atomic absorption spectrophotometer 3300 (from Perkin-Elmer).

3. Results and discussion

According to bibliographic information [16], the first stage of decolorization for many dyes probably involves reaction of ozone with a single chromophoric group such as an azo group or a carbon–carbon double bond connecting aromatic rings. Maciejewska et al. [9] conclude that in acidic solution only direct mechanism of dye ozonation can be postulated.

Results obtained in this study show that color disappears almost completely for the first 10 min of ozonation, enough to reuse the ozonated water for textile materials coloration. Fig. 2 presents UV–Vis absorption spectrum variation for 50 min of ozonation. The chromophoric groups are destroyed during the first 10 min of ozonation. However, generated byproducts require longer treatment times. The absorbance decay in the UV region is considered evidence of degradation for the aromatic fragments of the dye molecules and oxidation of their intermediates [17].

Fig. 3 shows the variation of the maximum absorbance for RB5 in UV (311 nm) and Vis (594 nm) regions, in the absence of auxiliaries. It illustrates that decolorization process is very fast. Nevertheless, total destruction of the compound is slower.

Fig. 3 (inset) shows the pH variation on the dye ozonation in the absence of auxiliaries. The solution pH decreases to values characteristic of organic acids formation, which are byproducts resulting from dyes solution treatment by ozone [17].

Fig. 4 shows the estimated concentration variation of byproducts, detected as an increase for the UV absorbance at 192 nm, resulting from ozonation in the presence of auxiliaries during the cycles of water recirculation. The observed behavior suggests that colorant intermediates require relatively larger ozonation times (>10 min) to be decomposed. RB5 decomposition process is completed for 10 min of ozonation (Fig. 2). The presence of amino groups in dye molecule is associated with more rapid ozone reaction, while for the sulfonic groups a resistance increase of dye to an electrophilic attack by ozone is reported [16].

The intermediates and final products of dyes ozonation depend on their chemical structure [16,18]. Within intermediate phenols, quinones,

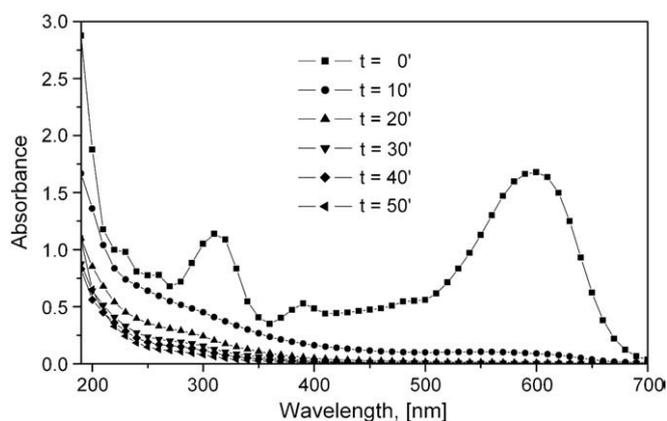


Fig. 2. UV–Vis spectra variation on the ozonation time (in min, ') of the model solution.

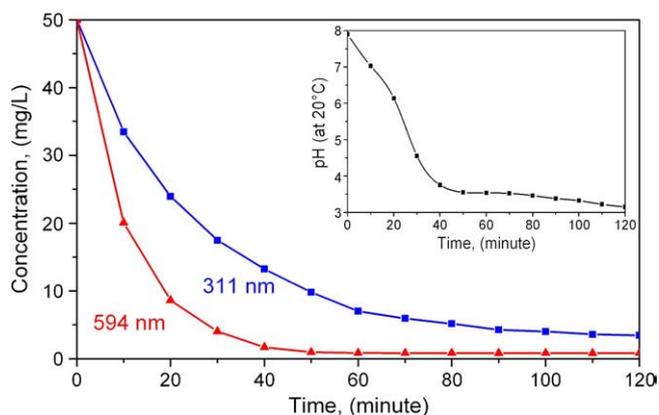


Fig. 3. Dye decolorization and decomposition behavior under ozonation. Inset: pH variation on the solution ozonation.

hydroquinones, phtalic, muconic, fumaric, maleic acids, and other species, have been identified. As final products sulfate ions, nitrate ions, elemental nitrogen, oxalic and formic acids have been detected [16].

In the present study, intermediates of ozonation are completely destroyed for 120 min of treatment without auxiliaries addition. Corresponding decrease of pH value in ozonation may serve as an indirect confirmation of organic acids formation from the dyes decomposition process. It has been reported [19–22] that ozonation induces denitration and desulfuration of phenols at the initial reaction step. In this study the increase observed for the dyes solution conductivity on the ozonation in the absence of auxiliaries (Fig. 5) was interpreted as indirect evidence of sulfate and nitrate ions accumulation related to the dyes denitration and desulfuration on the initial reaction step.

Fig. 6 illustrates the influence of sodium sulfate addition on the ozonation process. It is clear from plotted data that during the first 10 min sodium sulfate shows a pronounced effect on decolorization rate. In the presence of sodium sulfate decolorization is near twice faster than in the absence of that salt. The addition of 20 g/L instead of 10 g/L of this salt has no additional effect on the ozonation rate (Fig. 6).

From a published study [23] for the same colorant with sodium sulfate as additive, using a much larger ozone concentration (73 mg/L) and a similar flow rate (0.4 L min^{-1}) during a shorter time ozonation (1 min), no influence of the salt presence was reported. However, in this study it is important to note that for concentrations larger than 10 mg/L there is no appreciable influence. The amounts of salt present in a real reactive spent dyebath are greater than those used in this study.

Fig. 7 shows the effect of sodium carbonate and sodium hydroxide (inset) addition, on the ozonation process of the considered model

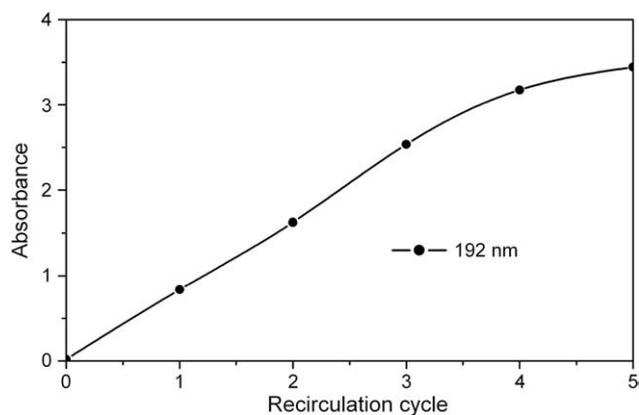


Fig. 4. Accumulation of ozonation byproducts.

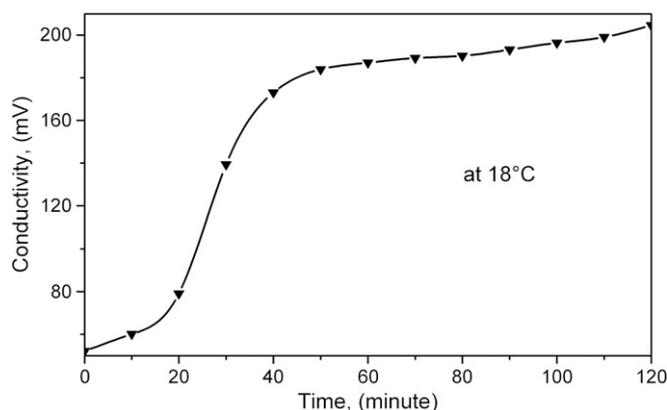


Fig. 5. Conductivity variation on ozonation for the RB5 solution.

solution. As in the case of sodium sulfate, for the considered ozonation time (10 min), no differences for the decomposition rates for the two considered additives concentrations were observed. In neutral-acidic conditions ozonation predominantly proceeds by a direct oxidation mechanism. This is a well accepted behavior [4–9]. Unlike neutral-acidic media, in alkaline conditions, the indirect mechanism dominates the process, through the ozone decomposition to form radicals ($\bullet\text{OH}$), resulting into a higher decomposition rate because radicals are stronger oxidant than molecular ozone. Such reaction mechanisms support the behavior observed in Figs. 6 and 7 on the salts addition.

Fig. 8 compares the differences of color, in terms of color coefficient variation (ΔE), obtained when simulated dyebath containing RB5 ozonation byproducts and salt, which previously neutralized the alkali to avoid hydrolyze the applied dyes, is used to dyeing cotton samples with three different reactive dyes separately (RR141, RY84 and RB5). Ozonated water was used for preparation of colorants solutions and recycled in each case until 5 times. Dyeing quality determination was made by standard method AATCC Test Method 173–1998 applied in textile industry.

From the above discussed results (Fig. 4), the accumulation of oxidation byproducts during the contamination–ozonation cycles of the simulated dyebath was observed.

The byproducts generated by the ozonation of RB5 have a negative influence on the result of dyeing processes using reactive dyes (Fig. 8).

For the three reactive dyes ΔE value is below 1.0 during the first recirculation cycle. It means that this color difference would be difficult to distinguish by a human eye. The byproducts formed in RB5 ozonation only permits reuse of the ozonated water for one time when using reactive dyes. Although in the case of RY84, ΔE value is always below or near 1.0, in dyeing processes is unlikely to use a dye as individual.

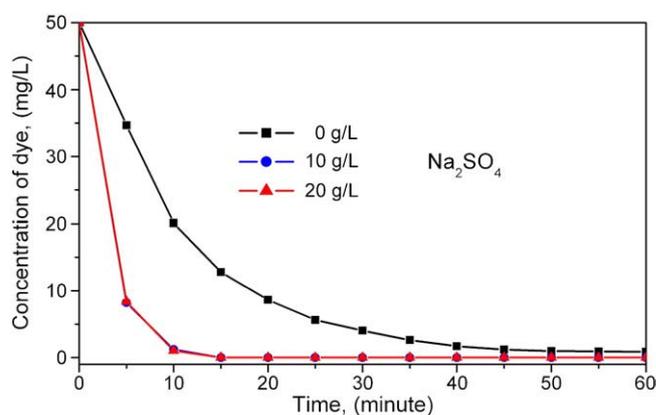


Fig. 6. Influence of sodium sulfate addition on RB5 ozonation process.

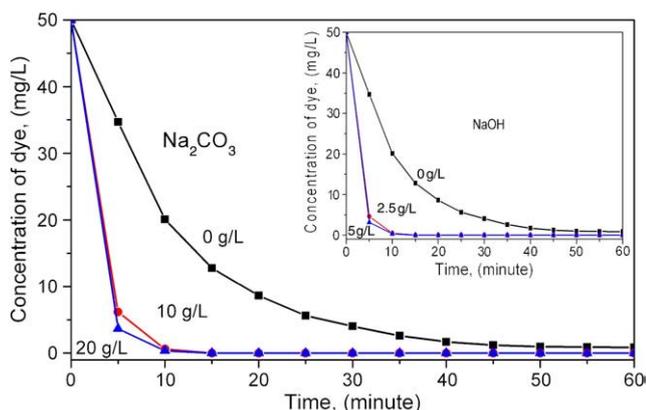


Fig. 7. Influence of sodium carbonate on RB5 ozonation process. Inset: the same dependence for NaOH.

Additionally, it is possible to observe that the influence of byproducts on reusing ozonated wastewater for dyeing using reactive dyes, depends on the chemical class of the fixation group contained in the colorant applied in dyeing process, being more pronounced for vinyl sulfones derivatives than for monochlorotriazines derivatives. A probable explanation of that behavior is related to the reactivity of fixation group.

Fig. 9 compares ΔE gaining ozonation byproducts and salt, which previously neutralized the alkali, is used to dyeing cotton samples with three different direct dyes. As in the case of reactive dyes, ozonated water was used for preparation of colorants solutions and the recycling was carried out until 5 times for each case.

Ozonation of simulated dyebaths were carried out under identical conditions. In consequence, the formed byproducts should be the same. In the reuse of spent dyebath for dyeing cotton with direct dyes, the influence of ozonation byproducts is smaller than in the case of reactive dyes. For the 5 times of recirculation, only DR23 is negatively influenced over the limit of used test method ($\Delta E > 1.0$) by accumulation of RB5 ozonation byproducts. Despite of that, the color differences are not much greater than the limit ($\Delta E < 1.5$). Hence, the dyeing quality would be considered acceptable in all the cases.

Considering direct dyes as a category, in the recirculation of ozonated spent dyebath, influence of RB5 ozonation byproducts, depends on the tinctorial class of specific direct dye applied in dyeing process, being larger in the case of class C (DR23), smaller for class B (DB80), and smallest for class A (DY50).

The possibility of water reuse for subsequent dyeing process after a relatively short water ozonation (10 min), particularly considering the coloration quality, depends on the colorant applied. On the water

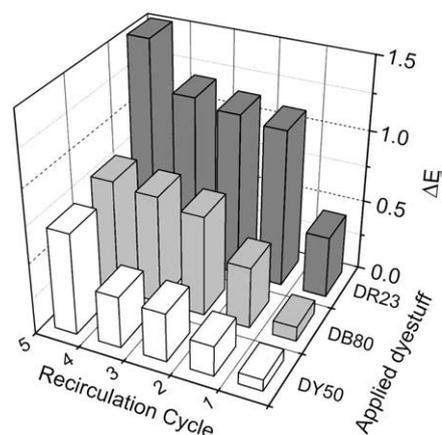


Fig. 9. Influence of RB5 ozonation byproducts on dyeing with direct dyes.

ozonation the byproducts accumulation is observed, but their presence in the solution do not always affect the color quality.

The reuse of ozonated water for the dyeing processes was carried out without further addition of salt. Sodium salts are used to reduce the surface negative charge on the fiber by reducing its zeta potential [23]. Sodium chloride and sodium sulfate are widely used for dyeing cotton fabrics with reactive dyes. Sodium chloride is more economical than sodium sulfate, but sodium chloride causes corrosion of stainless steel dyeing machines.

Fig. 10 shows the dependence of Na concentration in the RB5 solution on the contaminated–ozonated cycles considered. An initial solution containing 50 mg/L of sodium ion (154.46 mg/L of anhydrous sodium sulfate) was evaluated. On the solution treatment with ozone no significant variation in the sodium concentration was observed. The slight increase observed on the reuse cycle was attributed to the small amount of Na contained in the dyestuff, which is added by the manufacturer in order to standardize its tinctorial properties.

The results discussed above can be summarized as follows: relatively short ozonation times, 10 min, are sufficient to remove the color from RB5 aqueous solution, through the $-\text{N}=\text{N}-$ chromophoric double bond breaking. The oxidation of the formed byproducts requires relatively larger treatment times, ~ 120 min. The ozonation process is favored when chemical dyeing auxiliaries are added. The presence of the accumulated byproducts must be considered when the treated water is reused. For cotton dyeing processes with reactive dyes, vinyl sulfones derivatives are more sensitive to the presence of byproducts than monochlorotriazines derivatives. On the other hand, the dyeing quality is acceptable when using direct dyes in ozonated water for the number of cycles probed. The ozonation does not involve

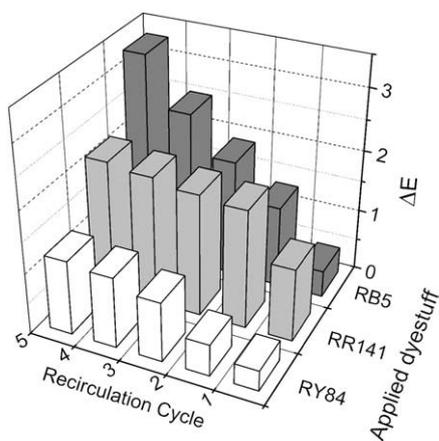


Fig. 8. Influence of RB5 ozonation byproducts on dyeing with reactive dyes.

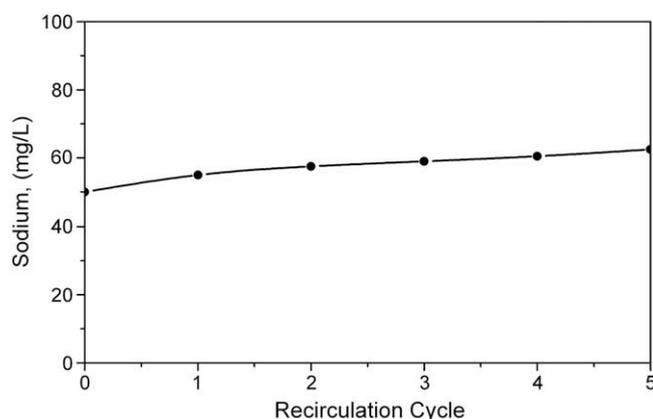


Fig. 10. Sodium concentration through ozonation cycles.

Na removal from the aqueous solution. In virtue of that, the salt present in a spent dyebath can be reused in dyeing processes.

4. Conclusions

The ozonation of the studied RB5 dye solution for relatively short treatment times, 10 min for instance, appears to be sufficient to allow the water reuse for dyeing of cotton using direct and reactive dyes. The ozonation rate is significantly increased by the addition of chemical auxiliaries (sodium sulfate, carbonate and hydroxide), probably favoring an indirect mechanism for the dye molecules oxidation. The accumulated oxidation byproducts effect on color quality obtained when the treated water was reused for cotton dyeing depends on the applied dye. No addition of salt to the reused aqueous solution was required.

Acknowledgement

This study was partially supported by the Projects ICyTDF-PIFUTP08-158 and SEP-CONACyT 61-541. P.C. thanks CONACyT for doctoral scholarships.

References

- [1] M. Marcucci, G. Ciardelli, A. Mateucci, L. Ranieri, M. Russo, Experimental campaigns on textile wastewater for reuse by means of different membranes processes, *Desalination* 149 (2002) 137.
- [2] C. Allègre, P. Moulin, M. Maisseu, F. Charbit, Savings and re-use of salts and water present in dye house effluents, *Desalination* 162 (2004) 13.
- [3] V.M. Correia, T. Stephenson, S.J. Judd, Characterization of textile wastewater – a review, *Environmental Technology* 15 (1994) 917.
- [4] J. Carriere, J.P. Jones, S.J. Judd, Decolorization of textile dye solution, *Ozone Science and Engineering* 15 (1993) 189.
- [5] F. Gähr, F. Hermanuts, W. Oppermann, Ozonation an important technique to comply with new German laws for textile wastewater treatment, *Water Science & Technology* 30 (1994) 255.
- [6] J. Perkowski, L. Kos, S. Ledacowicz, Application of ozone in textile wastewater treatment, *Ozone Science and Engineering* 18 (1996) 73.
- [7] F.M. Saunders, J.P. Gould, C.R. Southerland, The effect of solute competition on ozonolysis of industrial dyes, *Water Res.* 17 (1983) 1407.
- [8] M.F. Sevimli, H.Z. Sarikaya, Ozone treatment of textile effluents and dyes: effect of applied ozone dose, pH and dye concentration, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 77 (2002) 842.
- [9] R. Maciejewska, S. Ledacowicz, L. Gebicka, J. Petrovski, Ozonation kinetics of Reactive Blue 81 in aqueous solution, *Proceedings of the International Specialized Symposium IOA, Toulouse, France, 2000*, p. 75, March 1–3.
- [10] A. Bes-Piá, A. Iborra-Clar, C. García-Figueruelo, S. Barredo-Damas, Comparison of three NF membranes for the reuse of secondary textile effluents, *Desalination* 241 (2009) 1.
- [11] A.H. Konsowa, Decolorization of wastewater containing direct dye by ozonation in a batch bubble column reactor, *Desalination* 158 (2003) 233.
- [12] M. Muthukumar, D. Sargunamani, M. Senthilkumar, N. Selvakumar, Studies on decolouration, toxicity and the possibility for recycling of acid dye effluents using ozone treatment, *Dyes and Pigments* 64 (2005) 39.
- [13] H. Selcuk, Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes, *Dyes and Pigments* 64 (2005) 217.
- [14] J.R. Aspland, *Textile Dyeing and Coloration*, AATCC, North Carolina, USA, 1997.
- [15] AATCC Technical Manual, American Association of Textile Chemists and Colorists, 75, 1999, p. 311, North Carolina, USA.
- [16] W.S. Perkins, Oxidative decolorization of dyes in aqueous medium, *Textile Chemist and Colorist & American Dyestuff Reporter* 1 (1999) 33 www.aatcc.org.
- [17] P.C.C. Faria, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, Activated carbon and ceria catalysts applied to the catalytic ozonation of dyes and textile effluents, *Applied Catalysis B: Environmental* 88 (2009) 341.
- [18] G. Mascolo, A. Lopez, A. Bozzi, G. Tiravanti, Byproducts formation during the ozonation of the reactive dye Uniblue-A, *Ozone Science and Engineering* 24 (2002) 439.
- [19] M. Hautaniemi, J. Kalas, R. Munter, M. Trapido, Modeling of chlorophenol treatment in aqueous solution: 1. Ozonation and ozonation combined with UV radiation acidic conditions, *Ozone Science and Engineering* 20 (1998) 259.
- [20] C.H. Kuo, C.H. Huang, Aqueous phase ozonation of chlorophenol, *Journal of Hazardous Materials* 41 (1995) 31.
- [21] T. Poznyak, B. Araiza, Ozonation of non-biodegradable mixture of phenol and naphthalene derivatives in tanning wastewater, *Ozone Science and Engineering* 27 (2005) 351.
- [22] T. Poznyak, J.L. Vivero, Degradation of aqueous phenol and chlorinated phenols by ozone, *Ozone Science and Engineering* 27 (2005) 447.
- [23] M.M. Hassan, C.J. Hawkyard, Effect of dyebath additives on decolorization efficiency in the ozonation of dyehouse effluent, *Ozone Science and Engineering* 24 (2002) 181.