



**INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL**



**Centro de Investigación en Biotecnología Aplicada  
CIBA-Tlaxcala**

**Tratamiento de efluentes generados por la industria textil, aplicando  
sistemas biotecnológicos, químicos y electroquímicos**

**Presenta:**

**Q. I. Manuel Eloy Juárez Rosete**

**Tesis para obtener el grado de  
Maestro en Tecnología Avanzada**

**Tlaxcala, México. Junio 2008**

**INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL**

**Centro de Investigación en Biotecnología Aplicada  
CIBA-Tlaxcala**

**Tratamiento de efluentes generados por la industria textil, aplicando  
sistemas biotecnológicos, químicos y electroquímicos**

**Presenta:**

**Q. I. Manuel Eloy Juárez Rosete**

**Tesis para obtener el grado de  
Maestro en Tecnología Avanzada**

**Tlaxcala, México. Junio 2008**

## **DEDICATORIAS**

### **A DIOS**

Por haber logrado una meta  
en mi vida

### **A MIS PADRES**

Manuel Eloy Juárez Meléndez  
Eloina Rosete Tlacotzi

Por la confianza, cariño, comprensión  
y apoyo, que durante todo este tiempo me han brindado.

### **A MIS HERMANOS**

Fátima  
Cecilia  
Miguel Ángel

Por su apoyo, confianza y comprensión que me demostraron  
tener durante todo este tiempo

### **A MIS FAMILIARES CERCANOS**

Rafaela Meléndez Rivera  
Juan Pedro Juárez Meléndez

Por su cariño y apoyo incondicional

### **A TI**

Leonor  
Por tu apoyo incondicional y por estar a mi lado  
durante todo este tiempo

## **AGRADECIMIENTOS**

### **A MI DIRECTOR DE TESIS**

Dra. María Myrna Solís Oba

Por su apoyo, confianza y transmisión de  
sus conocimientos

### **A MIS ASESORES**

Dr. Ignacio González Martínez

Dra. Margarita Teutli León

Dra. Martha D. Bibbins Martínez

Dra. Ma. del Rosario Ruiz Guerrero

Por su colaboración en la revisión de este documento  
y por sus valiosas y acertadas sugerencias para  
el mejoramiento de este trabajo.

### **A MIS COMPAÑEROS DE LABORATORIO W-03 DE LA UAM-I, DEL CIGyA – UAT , AREA DE POSGRADO DE QUIMICA UNAM Y AL PERSONAL DEL LABORATORIO DE INGENIERIA AMBIENTAL DE LA BUAP.**

Dr. Jose Luis Nava, Alejandro Resendis, Bayardo Murillo, Francisco Núñez,  
Fernando Felipe, Edgar Butron, Dr. Alejandro Alonso, Dr. Alfredo Delgado, Biol.  
Raquel, Ing. Oliverio, Q.F.B. Emma, Marisol Espinosa. Dr. Víctor Ugalde

Por todos sus consejos,  
por su gran apoyo técnico  
y disponibilidad en todo momento

**A CADA UNO DE MIS COMPAÑER@S Y A CADA UNO DE MIS AMIG@S  
CIBA-IPN-TLAXCALA**

Por su amistad, compañerismo, y paciencia  
durante todo el trayecto

**AGRADEZCO A CONACyT POR LA BECA OTORGADA DURANTE LA  
REALIZACION DE ESTE TRABAJO.**

**CLAVE: 203583**

## INDICE

<b>INDICE</b> .....	<b>1</b>
<b>GLOSARIO</b> .....	<b>3</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>6</b>
<b>LISTA DE TABLAS</b> .....	<b>8</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>9</b>
<b>1. INTRODUCCION</b> .....	<b>11</b>
<b>2. ANTECEDENTES</b> .....	<b>14</b>
2.1 COLOR Y CONSTITUCIÓN QUÍMICA. ....	14
2.2 CLASIFICACIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE LOS COLORANTES. ....	15
2.3 IMPACTO AMBIENTAL. ....	17
2.4 SISTEMAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES. ....	18
2.4.1 <i>Extracción:</i> .....	18
2.4.2 <i>Oxidación por ozonación y peróxido de hidrógeno:</i> .....	19
2.4.3 <i>Osmosis inversa y microfiltración.</i> .....	19
2.4.4 <i>Tratamientos biológicos.</i> .....	19
a) Mecanismos biológicos de degradación de los colorantes. ....	25
2.4.5 <i>Oxidación electroquímica.</i> .....	29
2.4.6 <i>Coagulación química.</i> .....	35
a) Efecto del pH en el proceso de coagulación. ....	39
2.4.7 <i>Toxicidad Aguda.</i> .....	41
<b>3 JUSTIFICACION</b> .....	<b>45</b>
<b>HIPOTESIS DEL TRABAJO</b> .....	<b>48</b>
<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>49</b>
OBJETIVO GENERAL .....	49
OBJETIVOS PARTICULARES .....	49
<b>4. MATERIAL Y DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>50</b>
4.1 DISOLUCIONES Y REACTIVOS. ....	51
4.2 EQUIPOS. ....	52
4.3 METODOLOGÍA. ....	54
4.3.1 <i>Electroincineración.</i> .....	54
a) Microelectrólisis. ....	54
b) Macroelectrólisis. ....	55
4.3.2 <i>Coagulación química.</i> .....	55
a) Coagulación química con control de pH. ....	55
4.3.3 <i>Tratamiento con lacasa.</i> .....	56
a) Purificación de la enzima Lacasa. ....	56
b) Determinación de la actividad de la lacasa. ....	56
c) Pruebas para decoloración con lacasa. ....	56
4.3.4 <i>Toxicidad.</i> .....	57

a) Condiciones ambientales para el cultivo de <i>Daphnia magna</i> .....	57
b) Alimentación.....	57
c) Preparación del agua reconstituida.....	58
d) Prueba exploratoria de toxicidad en efluentes.....	58
e) Prueba definitiva en efluentes.....	59
f) Expresión de resultados.....	59
<b>5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>60</b>
5.1 TRATAMIENTO ENZIMÁTICO CON LACASA.....	60
a) Azul índigo.....	60
b) Azul directo 2.....	61
c) Café directo 2.....	62
5.2 COAGULACIÓN QUÍMICA.....	63
5.2.1 Especiación química.....	67
5.2.2 Pruebas de coagulación química con control de pH.....	72
5.3 ELECTROINCINERACIÓN.....	74
5.3.1 Estudio de Microelectrólisis en la interfase BDD-NaCl.....	74
5.3.2 Estudio de Macroelectrólisis, utilizando una celda electroquímica FM01-LC y empleando un electrodo BDD.....	75
5.4 TOXICIDAD AGUDA.....	81
5.4.1 Toxicidad de los colorantes sin tratamiento.....	81
5.4.2 Toxicidad para productos de los colorantes con tratamiento.....	82
a) Azul índigo.....	82
b) Azul directo 2.....	83
c) Café directo 2.....	83
d) Negro directo 22.....	84
5.5 PROPUESTA DE SISTEMA DE TRATAMIENTO.....	85
5.5.1 Propuesta de sistema de tratamiento 1.....	85
5.5.2 Propuesta de sistema de tratamiento 2.....	86
<b>6. CONCLUSIONES.....</b>	<b>87</b>
<b>7. TRABAJO A FUTURO Y RECOMENDACIONES.....</b>	<b>88</b>
<b>8. REFERENCIAS.....</b>	<b>90</b>
<b>ANEXO 1.....</b>	<b>102</b>
<b>ANEXO 2.....</b>	<b>109</b>
<b>ANEXO 3.....</b>	<b>112</b>

## GLOSARIO

**ABTS:** Acido 2,2'-(3-etil benzotiazolin-6-sulfónico).

**Aclimatación:** Es la adaptación fisiológica a un nivel particular de una o más variables ambientales. El término es generalmente referido al control de condiciones de laboratorio.

**Agua de dilución:** El agua natural o reconstituida, que por las características óptimas que presenta para la sobrevivencia y reproducción de los organismos usados en pruebas de toxicidad. Es utilizada para preparar las diferentes diluciones o concentraciones efectuadas durante una prueba, sea exploratoria o definitiva.

**Agua reconstituida:** Es el agua desionizada o destilada con reactivos químicos adicionales. El resultado es agua dulce sintética libre de contaminantes y con características deseables de pH y dureza. Se prepara con sales inorgánicas que se adicionan en la cantidad requerida por el organismo prueba.

**Agua residual:** Son las aguas de composición variada provenientes de descargas municipales, industriales, comerciales, agrícolas, pecuarias, domésticas y en general de cualquier otra.

**Cladocera:** Es el orden taxonómico al que pertenecen las comúnmente llamadas “pulgas de agua”.

**Celda FM01-LC:** Celda electroquímica de laboratorio de un solo módulo. El área disponible del electrodo en la celda es de 64 cm<sup>2</sup>, la cual es una versión más pequeña de la FM21-SP (2100 cm<sup>2</sup>) desarrollada por ICI™.

**Coagulación química:** Aglomeración de partículas desestabilizadas en el proceso de coagulación química, a través de medios mecánicos o hidráulicos.

**Concentración letal media (CL<sub>50</sub>):** Es la concentración de una sustancia (pura o combinada), o efluente que origina un efecto letal en el 50% de los organismos expuestos.

**Cuerpo de agua:** Son los lagos, lagunas costeras, estuarios, acuíferos, redes colectoras, con excepción de los sistemas de drenaje y alcantarillado urbano y municipal, ríos y sus afluentes directos o indirectos, permanentes o

intermitentes, presas, cuencas, cauces, canales, embalses, cenotes, manantiales y demás depósitos o corrientes de agua.

***Daphnia magna***: Es un microcrustáceo del orden *Cladocera* de 1 mm a 1.5 mm de longitud, los neonatos; y, de 4 mm a 6 mm los adultos (ambos, visibles a simple vista). Es un representante importante de las comunidades dulceacuícolas con gran sensibilidad a una amplia gama de compuestos tóxicos, siendo ésta una de las características principales para que sea usado internacionalmente en pruebas de toxicidad.

**Descarga**: Aguas residuales que se vierten directa o indirectamente en algún cuerpo de agua o sistema de drenaje y alcantarillado urbano y municipal, incluyéndose los procesos de infiltración e inyección.

**DQO**: Demanda Química de Oxígeno. Cantidad de oxígeno necesaria para oxidar químicamente la materia orgánica disuelta en una muestra.

**Efluente**: Es el agua u otro líquido que procede de un embalse, cuenca, proceso o planta de tratamiento.

**Electrodo BDD**: Electrodo de diamante dopado con boro, por sus siglas en ingles (Boron diamond doped).

**(EC 1.10.3.1)**: La nomenclatura para la lacasa de acuerdo con la International Enzyme Comision indica que: el nombre se forma anotando las siglas EC seguida de 4 números separados por puntos. El primer número indica a cual de las seis clases pertenece el enzima (óxido-reductasa, transferasa, isomerasa, liasa, hidrolasa ó ligasa); el segundo, se refiere a las distintas subclases dentro de cada grupo; el tercero y el cuarto, se refieren a los grupos químicos específicos que intervienen en la reacción.

**Fotoperiodo**: Es la duración de iluminación y oscuridad en un lapso de 24 h.

**Neonatos**: Son los dáfnidos de 1 mm a 1.5 mm de longitud y edad menor a 24 h utilizados en pruebas de toxicidad.

**Prueba de toxicidad (bioensayo de toxicidad)**: Exposición controlada de organismos a sustancias puras o mezcladas, o muestras de agua proveniente de diferentes cuerpos de agua para evaluar su efecto.

**Toxicidad aguda:** Es el efecto letal que se produce después de exponer a los organismos de prueba a sustancias (puras o combinadas) o efluentes una sola vez, durante un período corto, para *Daphnia magna* es de 24-48 h.

**Tóxico:** Es cualquier sustancia (pura o combinada) o efluente que al entrar en contacto con el organismo, produce daños estructurales, alteraciones bioquímicas o fisiológicas o incluso la muerte, dependiendo de la concentración y del tiempo de exposición.

**U:** Unidad internacional (U) de actividad enzimática, se define como la cantidad de la misma que cataliza la transformación de un  $\mu\text{mol}$  de sustrato por minuto, bajo condiciones definidas: pH, temperatura, concentración de sustrato.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.- ESTRUCTURAS DE RESONANCIA DEL VERDE DE MALAQUITA (TRUTMAN, 1990). .....	14
FIGURA 2.- ESTRUCTURA DE RESONANCIA DEL NARANJA DE METILO (TRUTMAN 1990)...	15
FIGURA 3.- SISTEMA LACASA-MEDIADOR-SUBSTRATO (TOMADO DE CASTRO 2005). ....	22
FIGURA 4.- ESQUEMA DE POTENCIALES REDOX EN DONDE SE INDICA EL ORDEN DE LAS REACCIONES QUE PROCEDEN ESPONTÁNEAMENTE (TOMADO DE CASTRO 2005).....	22
FIGURA 5.- PRODUCTOS DE REACCIÓN IDENTIFICADOS EN LA OXIDACIÓN DEL AMARILLO DISPERSO 3 (1) Y DEL 1-(4'-ACETAMIDAFENILAZO)-2-NAFTOL (2) SPADARO Y RENGANATHAN (1994).....	26
FIGURA 6.- MECANISMO PROPUESTO PARA EL ROMPIMIENTO SIMÉTRICO DE LOS COLORANTES AZO SULFONADOS, POR <i>P. CHRYSOSPORIUM</i> , PARA EL COLORANTE AZO 1 R1=R2=CH <sub>3</sub> Y PARA EL COLORANTE AZO 2 R1=H Y R2=OCH <sub>3</sub> (GOSZCZYNSKI <i>ET</i> <i>AL</i> (1994). ....	27
FIGURA 7.- MECANISMO PROPUESTO DE CATÁLISIS DE LA LACASA PARA LA DEGRADACIÓN DEL COLORANTE AZUL ÍNDIGO (CAMPOS <i>ET AL.</i> 2001). ....	28
FIGURA 8.- ESQUEMA QUE MUESTRA EL MECANISMO DE OXIDACIÓN DEL AGUA Y LA ETAPA EN LA QUE SE LLEVA A CABO LA MINERALIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS, SOBRE UN ELECTRODO DE BDD (MICHAUD <i>ET AL.</i> 2003).....	34
FIGURA 9.- ESTRUCTURAS QUÍMICAS DE LOS 4 COLORANTES ESTUDIADOS EN ESTE TRABAJO. A) AZUL ÍNDIGO, B) AZUL DIRECTO 2, C) CAFÉ DIRECTO 2, D) NEGRO DIRECTO 22.....	45
FIGURA 10.- ESTRATEGIA DE TRABAJO, PARA EL DESARROLLO EXPERIMENTAL. ....	50
FIGURA 11.- CELDA ELECTROLÍTICA DE LABORATORIO FM01-LC EN MODO NO DIVIDIDO, Y PROMOTORES DE TURBULENCIA TIPO D DE MALLA DE PLÁSTICO. ....	53
FIGURA 12.- CELDA TÍPICA DE TRES ELECTRODOS, EMPLEADA PARA ESTUDIOS DE MICROELECTRÓLISIS. CE ES EL CONTRA-ELECTRODO (ÁNODO DE GRAFITO), ET ES EL ELECTRODO DE TRABAJO (ELECTRODO DE BDD), ER ES EL ELECTRODO DE REFERENCIA (SSE).....	54
FIGURA 13.- ESPECTRO DE UV – VISIBLE QUE MUESTRA LA DECOLORACIÓN DEL COLORANTE AZUL ÍNDIGO EN UN TIEMPO DE EXPOSICIÓN DE 72 H, MEDIDAS A UNA LONGITUD DE ONDA DE 600 NM. ....	60
FIGURA 14.- ESPECTRO DE UV – VISIBLE QUE MUESTRA LA DECOLORACIÓN DEL COLORANTE AZUL DIRECTO 2 EN UN TIEMPO DE EXPOSICIÓN DE 72 H, MEDIDAS A UNA LONGITUD DE ONDA DE 550 NM. ....	62
FIGURA 15.- ESPECTRO DE UV – VISIBLE QUE MUESTRA LA DECOLORACIÓN DEL COLORANTE CAFÉ DIRECTO 2 EN UN TIEMPO DE EXPOSICIÓN DE 72 H, MEDIDAS A UNA LONGITUD DE ONDA DE 450 NM. ....	63
FIGURA 16.- DQO EN LAS PRUEBAS DE JARRAS PARA LOS 4 COLORANTES DE MAYOR USO EN LA INDUSTRIA TEXTIL, UTILIZANDO COMO SAL COAGULANTE AL AL <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> . ....	64
FIGURA 17.- DECREMENTO DE LA DQO EN LAS PRUEBAS DE JARRAS PARA LOS COLORANTES DE MAYOR USO EN LA INDUSTRIA TEXTIL, USANDO COMO SAL COAGULANTE AL FE <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> . ....	66
FIGURA 18.- DIAGRAMAS DE FRACCIONES PARA AL <sup>3+</sup> (7MM) EN PRESENCIA DE CLORUROS (84MM) Y SULFATOS (1.7 MM). ....	68

FIGURA 19.- DIAGRAMAS DE EXISTENCIA DE PREDOMINIO PARA $Al^{3+}$ (7MM) EN PRESENCIA DE CLORUROS (84MM) Y SULFATOS (1.7 MM).	69
FIGURA 20.- DIAGRAMAS DE FRACCIONES PARA $Fe^{3+}$ (1MM), EN PRESENCIA DE CLORUROS (84MM) Y SULFATOS (1.7MM).	70
FIGURA 21.- DIAGRAMA DE EXISTENCIA DE PREDOMINIO PARA $Fe^{3+}$ (1MM) EN PRESENCIA DE CLORUROS (84MM) Y SULFATOS (1.7 MM).	71
FIGURA 22.- CURVA TÍPICA DE CORRIENTE MUESTREADA VERSUS PULSO DE POTENCIAL ANÓDICO, CONSTRUIDA A PARTIR DE LA CORRIENTE MUESTREADA A UN TIEMPO DE 3 S. ELECTROLITO 1 MM DE ÍNDIGO EN 0.05M DE NaCl. GRAFICA TAFEL PARA LA CURVA J vs E.	75
FIGURA 23.- DQO NORMALIZADA DURANTE LA ELECTRÓLISIS DE ÍNDIGO SOBRE ELECTRODOS BDD EN LA CELDA ELECTROLÍTICA FM01-LC. ELECTROLITO 1 MM DE ÍNDIGO EN 0.05 M DE NaCl A (A) 5.3 Y (B) 15 $MA\ cm^2$ . EL NUMERO DE RE ESTA PRESENTADO DENTRO DE LA FIGURA.	77
FIGURA 24.- EFICIENCIA DE CORRIENTE DE MINERALIZACIÓN DURANTE LA ELECTRÓLISIS DEL ÍNDIGO SOBRE BDD EN UNA CELDA ELECTROLÍTICA FM01-LC, EVALUADO PARA LAS CONDICIONES (A) 5.3 Y (B) 15 $MA\ cm^2$ , EL NUMERO DE RE ES PRESENTADO DENTRO DE LA FIGURA.	79
FIGURA 25.- INFLUENCIA DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE SOBRE EL CONSUMO DE ENERGÍA CON LOS NÚMEROS DE REYNOLDS EN LA CELDA ELECTROLÍTICA FM01.LC. EVALUADO AL 90% DE LA DEGRADACIÓN DEL ÍNDIGO, EN LOS PARÁMETROS ANALIZADOS PARA LAS DENSIDADES DE CORRIENTE DE: (A) 5.3 $MA\ cm^2$ Y (B) 15 $MA\ cm^2$ .	80
FIGURA 26 CURVA DE CALIBRACIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DE LA DQO.	108

## LISTA DE TABLAS

TABLA 1.- CLASIFICACIÓN DE LOS COLORANTES POR SUS PROPIEDADES Y APLICACIONES. .....	16
TABLA 2.- MICROORGANISMOS CAPACES DE DEGRADAR COLORANTES. ....	24
TABLA 3.- LISTADO DE LAS TECNOLOGÍAS AVANZADAS DE OXIDACIÓN (TAOs), CLASIFICADAS EN PROCESOS NO FOTOQUÍMICOS Y PROCESOS FOTOQUÍMICOS. ....	30
TABLA 4.- POTENCIALES REDOX DE ALGUNOS AGENTES OXIDANTES (LEGRINI <i>ET AL.</i> 1993). .....	32
TABLA 5.- CONSTANTES DE VELOCIDAD (K EN L MOL <sup>-1</sup> S <sup>-1</sup> ) DEL RADICAL HIDROXILO EN COMPARACIÓN CON EL OZONO PARA ALGUNOS COMPUESTOS ORGÁNICOS (TEEL <i>ET</i> <i>AL.</i> 2001). ....	33
TABLA 6.- ALCALINIDAD REQUERIDA PARA LA COAGULACIÓN CON DIFERENTES COAGULANTES. ....	39
TABLA 7.- PH ÓPTIMO DE LOS COAGULANTES. ....	40
TABLA 8.- DIMENSIONES DEL ELECTRODO BDD 2D, DETALLES EXPERIMENTALES DE LA CELDA ELECTROLITICA FM01-LC. ....	53
TABLA 9.- RESULTADOS DE LA PRUEBA DE JARRAS EMPLEANDO 240 MG AL. ....	65
TABLA 10.- RESULTADOS DE LA PRUEBA DE JARRAS CON 100 MG DE FE. ....	66
TABLA 11.- COMPARACIÓN DE LA REMOCIÓN DE LA DQO CON SALES DE AL <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Y FE <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> CON Y SIN CONTROL DE PH, UTILIZANDO 40 MG/L DE AL Y FE EN TODAS LAS PRUEBAS Y DQO INICIAL DE 536 MG/L. ....	73
TABLA 12.- DATOS DE TOXICIDAD AGUDA (CL <sub>50</sub> ) (CON INTERVALOS DE CONFIANZA DEL 95%) Y LAS UNIDADES DE TOXICIDAD AGUDA (UTA) CORRESPONDIENTES PARA CADA COLORANTE, ANTES DEL TRATAMIENTO Y DESPUÉS DEL TRATAMIENTO. ....	82
TABLA 13.- DATOS OBTENIDOS PARA DETERMINAR CONCENTRACIÓN DE DQO .....	107
TABLA 14.- CONSTANTES DE FORMACIÓN DE LAS ESPECIES FORMADAS EN EL SISTEMA SULFATO DE ALUMINIO-CLORURO DE SODIO, UTILIZANDO EL SOFTWARE DE EQUILIBRIOS QUÍMICOS© (MEDUSA).....	110
TABLA 15.- CONSTANTES DE FORMACIÓN DE LAS ESPECIES DEL SISTEMA SULFATO FÉRRICO-CLORURO DE SODIO, UTILIZANDO EL SOFTWARE DE EQUILIBRIOS QUÍMICOS© (MEDUSA).....	111

## RESUMEN

En este estudio se compararon los procesos: enzimático, de coagulación química y de electroincineración para el tratamiento de soluciones de los colorantes: Azul Índigo, Azul directo 2, Café directo 2 y Negro directo 22, la comparación se hace en base a eficiencia de remoción de la DQO y toxicidad de los productos residuales de cada técnica.

En cuanto a los procesos de electroincineración, las eficiencias encontradas para la remoción de la DQO están cercanas al 100 %, lo cual indica que se logró mineralizar el índigo, además este procedimiento no generó lodos. Sin embargo, los elevados costos de los electrodos BDD hacen de este sistema una técnica muy cara, limitando las posibilidades de escalamiento, por lo que es necesario realizar estudios en la búsqueda de nuevos materiales que sean de menor costo.

Para el tratamiento con coagulación química, se encontró que las sales de sulfato de aluminio y sulfato férrico remueven el colorante, disminuyendo el color y la DQO inicial, sin embargo, estas remociones fueron bajas cuando se utilizan las estrategias comunes. Con los diagramas de especiación realizados con ayuda del software Medusa se determinó el pH óptimo al cual debe realizarse el proceso de coagulación con cada una de las sales; por lo que posteriormente, al repetir las pruebas de jarras, pero con un control de pH durante el proceso de coagulación, se incrementó la eficiencia del mismo.

En cuanto al tratamiento enzimático, los resultados fueron favorables en cuanto a la remoción de color, no así para la DQO, haciendo necesario el empleo de una operación posterior para disminuir este parámetro conforme a la norma; además los tiempos de proceso fueron muy largos (días), a diferencia de los tratamientos de coagulación química y los de electroincineración, los cuales se llevaron a cabo en no más de 3 h.

Por otro lado, en cuanto a la toxicidad se encontró que los colorantes son menos tóxicos antes de ser tratados por cualquiera de los sistemas, que después de su tratamiento. En el caso de la electroincineración muy probablemente se formó hipoclorito de sodio; en el caso de la coagulación, los productos pudieron ocasionar esta alta toxicidad; en el caso del tratamiento enzimático, los productos de la oxidación química, así como la alta concentración de materia orgánica, pudo influir en la disminución del oxígeno disuelto y, por lo tanto, en la mortandad de los organismos de prueba.

## 1. INTRODUCCION

La eliminación de contaminantes orgánicos de las aguas residuales industriales, principalmente las provenientes de la industria textil, es un problema de gran importancia y cuya solución es urgente y no es sencilla. Diversos autores han planteado llevar a cabo el tratamiento de estos contaminantes por métodos fisicoquímicos y/o biológicos; sin embargo, estos tratamientos suelen ser poco efectivos, debido a que estos compuestos orgánicos sólo pueden ser oxidados parcialmente y en la mayoría de los casos no sufren modificación alguna, ya que la estructura de los colorantes los hacen compuestos refractarios o recalcitrantes. Con tratamientos avanzados se ha reportado mejores resultados, sin embargo, estos procesos suelen ser muy poco rentables, haciendo necesaria la búsqueda de una opción más económica y eficiente.

En años recientes, las políticas de administración y preservación de las aguas nacionales se han enfocado al uso eficiente de este líquido vital, donde la participación de los sectores urbanos e industriales, se han unificado con objeto de preservar el agua, para las generaciones actuales y futuras. Según datos de la Comisión Nacional del Agua, sólo se trata una sexta parte del agua generada por el sector urbano; mientras que en el sector industrial, el tratamiento es de aproximadamente una séptima parte. Las razones por las cuales no se da un tratamiento a los efluentes, está limitada por dos factores: (a) la escasa capacidad instalada de plantas de tratamiento de aguas residuales y (b) las plantas de tratamiento existentes operan de manera poco eficiente. Tlaxcala es uno de los estados que presenta problemas de contaminación por vertidos textiles, principalmente en la región de Tepetitla y Villa Alta, ya que existe una alta actividad de teñido y lavado de textiles, generando un gran interés para la resolución de este problema.

Entre los contaminantes textiles más recalcitrantes, están los colorantes; compuestos diseñados para no ser degradados por factores químicos o naturales. Muy pocos colorantes textiles se han tratado eficientemente en sistemas

fisicoquímicos o biológicos, pero para la gran mayoría no se ha implementado la tecnología adecuada para su tratamiento y disposición final.

En esta tesis se estudió el potencial de técnicas electroquímicas, de coagulación química y biotecnológicas a fin de sentar las bases mínimas necesarias para poder sugerir un sistema de tratamiento para disminuir el problema de contaminación de efluentes con colorantes textiles, determinando la eficiencia, las ventajas y desventajas de estos en el tratamiento de soluciones modelo de los cuatro colorantes textiles más utilizados en la industria textil de Tlaxcala, los cuales son: azul índigo, azul directo 2, café directo 2 y negro directo 22.

Por otra parte, uno de los efectos más graves de la contaminación por colorantes textiles, es el que se deriva de la toxicidad de los compuestos vertidos en los efluentes, que tienen diferente forma de acción y con frecuencia presentan interacciones complejas con el medio, que modifican su toxicidad. La mezcla compleja de sustancias desconocidas y los posibles efectos sinérgicos de las aguas residuales, pueden ocasionar que los contaminantes se transformen en compuestos más tóxicos; así, se ha reportado que en el medio ambiente los colorantes del tipo azo se pueden transformar en aminas cancerígenas. Por ello los ensayos de toxicidad biológica, se han convertido en un campo de rápida expansión en numerosas técnicas bioanalíticas desarrolladas y aplicadas a los organismos en diferentes niveles. En la presente tesis se hicieron también ensayos de toxicidad a los colorantes y a los productos de la oxidación con las tres técnicas estudiadas, a fin de que la propuesta del sistema de tratamiento de agua, además de remover el color garantice que no se generen productos tóxicos.

La investigación que dió origen a la presente tesis se pudo completar gracias a un grupo de investigadores de tres instituciones educativas que conjuntaron sus propuestas y experiencias para estudiar tecnologías que pudieran aprovecharse en forma combinada para aportar elementos encaminados a resolver el problema de las aguas residuales provenientes de la industria textil.

Las instituciones participantes de este proyecto y donde se desarrolló cada parte del trabajo de investigación de la presente tesis son: Laboratorio de Electroquímica de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, laboratorio de ingeniería ambiental de la Facultad de ingeniería, de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla y el Centro de Investigación en Biotecnología Aplicada, del Instituto Politécnico Nacional.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1 Color y constitución química.

Los colorantes dan color a los materiales, porque retienen radiaciones de longitudes de onda dentro de la región visible del espectro de absorción (400-800 nm), que inciden en la superficie del material y que son reflejados en la longitud de onda de un color visible. Aunque todos los compuestos orgánicos absorben radiación, sólo los llamados cromóforos (nitro, nitroso, azo o quinonoides entre otros) tienen bandas de absorción dentro del rango de radiación al cual es sensible el ojo humano (Christie 2001).

La mayoría de los colorantes se presentan como estructuras resonantes con una distribución de valencia dentro de las moléculas, que determina si la estructura es colorida; por ejemplo, la base de verde de malaquita es incolora porque la resonancia es restringida a la distribución de valencias dentro del anillo bencénico (Figura 1) involucrando pequeños cambios en la estructura. Por ejemplo, en medio ácido el ion libre del colorante trifenilmetano es capaz de presentarse en dos formas resonantes que involucran una redistribución electrónica mayor, acompañada por la aparición del color característico del verde de malaquita.

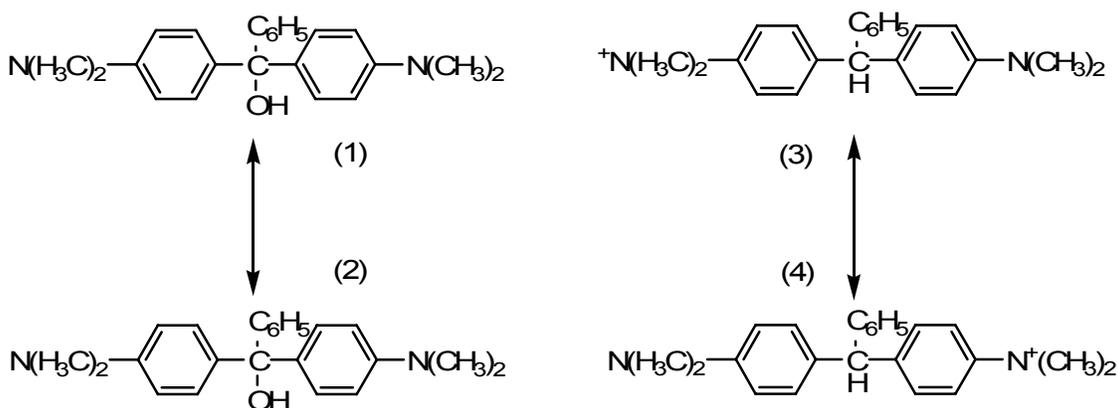
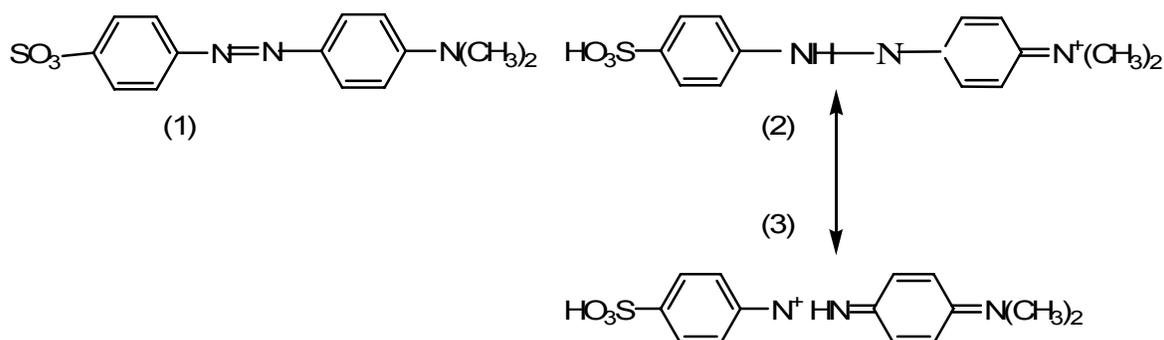


Figura 1.- Estructuras de resonancia del verde de malaquita (Trutman, 1990).

En la figura 2, se muestra el efecto de resonancia para el caso de los colorantes azo, específicamente del naranja de metilo, en solución básica existe en la forma (1), en la cual la resonancia es restringida a los cambios de valencia dentro del anillo bencénico. La adición de ácido permite un exceso de protones hidrógeno que convierten a la molécula en la estructura (2), que es altamente colorida a causa de la resonancia entre (2) y (3) que permite una redistribución de valencias más significativa (Trutman 1990).



**Figura 2.-** Estructura de resonancia del naranja de metilo (Trutman 1990).

## 2.2 Clasificación y características de los colorantes.

Comúnmente los compuestos usados en la coloración de materiales (fibras, papel, plásticos, pinturas) se clasifican como colorantes y pigmentos, con base en su solubilidad y mecanismo de enlace al material. Los primeros son generalmente solubles en agua y tienen alta afinidad por el material que colorean, los pigmentos se consideran insolubles en el medio en el cual se usan y requieren de mordentes para fijarse a los materiales. Un compuesto puede actuar como colorante o pigmento dependiendo su estructura química, ya que la insolubilidad de los compuestos puede conseguirse formando compuestos orgánicos insolubles (Dogan *et al.* 2005).

Los colorantes a su vez pueden clasificarse con base en su estructura química, por el método de aplicación o por su utilización. La clasificación con base en su utilización en la industria está dada por sus propiedades, como se muestra

en la Tabla 1; estos se dividen en cuatro grupos de características bien definidas (Trutman 1990). Esta clasificación según su estructura química se fundamenta en las teorías clásicas del color y en el concepto de grupo cromóforo, Colour Index (1971).

**Tabla 1.-** Clasificación de los colorantes por sus propiedades y aplicaciones.

<b>Tipo</b>	<b>Propiedades</b>	<b>Aplicaciones</b>
Acido	Aniónicos y solubles en agua debido a la presencia de grupos hidroxilo Grupo cromóforo característico: -SO <sub>3</sub> H Incluye colorantes del tipo azo	Tinción de lana, nylon, piel y acrilanes modificados.  Usados en menor proporción en cosméticos y alimentos
Básico	Catiónicos y solubles en agua Poseen grupos amino que les dan un carácter catiónico en solución ácida diluida. Incluyen derivados de difenilmetano y trifenilmetano principalmente	Tinción de acrílicos, nylon y poliéster modificado, aunque se usa poco en la industria textil
Directo	Aniónicos e hidrosolubles debido a la presencia de grupos sulfónicos. Casi todos son del tipo azo	Tinción de algodón, celulosa, papel, piel y fibras como lino, cáñamo, seda, lana.
Disperso	No aniónicos e insolubles en agua. Incluyen derivados de antraquinona y de tipo azo.	Tinción poliéster, nylon, acetato de celulosa, fibras acrílicas.

Los colorantes a la tina, generalmente son moléculas planas grandes que incluyen sistemas con múltiples anillos, los cuales proveen la forma leuco (soluble en agua) con alguna afinidad para la fibra celulósica como resultado de fuerzas tipo Van der Waals (Alonso-Popoca *et al.* 2006). Los sistemas con múltiples anillos en donde existe el grupo carbonilo (C=O), se caracterizan por ser insolubles en agua (pigmentos). La presencia de dos grupos carbonilos enlazados vía un sistema conjugado permite su reducción mediante Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (hidrosulfito de sodio), en presencia de sosa, la reacción genera la forma leuco caracterizada por grupos enolato (-O-Na<sup>+</sup>) lo que les permite solubilizarse. En la forma leuco, el

colorante se incorpora en la fibra celulósica, posteriormente se aplica un oxidante ( $H_2O_2$ ), para oxidar el derivado leuco y destruir el exceso de hidrosulfito, lo cual hace que el pigmento se vuelva insoluble dentro de la fibra (Christie 2001).

Los colorantes de tipo azo, forman parte de una familia de sustancias orgánicas, caracterizadas por la presencia de un grupo peculiar que contiene dos átomos de nitrógeno unidos entre si por un doble enlace y por el otro extremo, unidos a anillos aromáticos. También conocidos como colorantes directos, debido a la facilidad que tienen de ser aplicados directamente a la fibra, sin la necesidad de un tratamiento preliminar. Son sustancias muy solubles en agua, lo cual contribuye a su versatilidad para su aplicación, pero también daña sus propiedades de resistencia, especialmente a la transpiración y lavado. Los colorantes directos son usados principalmente para las fibras celulósicas, así como en el papel y textiles (Zille *et al.* 2005).

### **2.3 Impacto ambiental.**

Como desecho industrial los colorantes se encuentran en las aguas superficiales dando coloraciones que usualmente van desde el amarillo pálido hasta el café amarillento o café oscuro; la coloración se debe a sustancias solubles que permanecen después de eliminar la materia suspendida (Castillo *et al.* 1993).

Existen varias industrias que afectan seriamente al medio ambiente debido a los desechos que generan, dos de ellas son la industria del papel y la textil. En el blanqueo de la pulpa de papel, se emplean grandes cantidades de cloro para remover la lignina residual, con la subsiguiente formación de derivados clorados altamente tóxicos y difíciles de tratar (Kim *et al.* 2002). La industria textil es una de las industrias más contaminantes en términos de volumen, color y complejidad de los efluentes de descarga. Los efluentes usualmente contienen colorantes que son descargados en grandes cantidades a cuerpos de agua natural. Los tintes son

substancias coloridas y resistentes a decolorarse por exposición a la luz, agua o algunos químicos, debido a la complejidad de su estructura química y a su origen sintético (Dogan *et al.* 2005).

Por otra parte, se estima que en la industria textil del 10 al 20 % de los colorantes que se usan, se tiran en las aguas de desecho durante el proceso de teñido. Muchos de estos colorantes son potenciales formadores de aminas aromáticas tóxicas, que además de ser agentes oxidantes resistentes a la luz, no se descomponen en sistemas de tratamiento con lodos activados en los procesos aerobios convencionales (Wong *et al.* 1999), y estos además son persistentes a la degradación, una vez descargados al medio ambiente (Cañizares *et al.* 2006). Los colorantes azo, son un grupo de tintas sintéticas aplicadas a una selección de fibras y, dependiendo del tipo de tinte, de la intensidad del mismo y el proceso de teñido, será la concentración con la que sean desechados en las descargas de aguas residuales (Zille *et al.* 2004).

## **2.4 Sistemas de tratamiento de aguas residuales.**

A nivel industrial, el tratamiento de efluentes de la industria textil, se realiza por métodos físico-químicos, cuyo propósito es la degradación de sustancias orgánicas refractarias; entre estas se tienen los procesos de extracción, oxidación por ozonación, ósmosis inversa y micro filtración, tratamiento biológico, oxidación electroquímica, coagulación química, (Castillo *et al.* 1993; Sheng *et al.* 2000; Ciorba *et al.*, 2001; Kim, *et al.* 2004a; Zemaitaitiene *et al.* 2003; Cañizares *et al.*, 2006).

**2.4.1 Extracción:** La extracción de sustancias recalcitrantes con solventes es el método más económico y eficaz en la recuperación de los mismos, cuando la concentración es elevada. Sin embargo, las pérdidas del solvente pueden ser significativas, creando así un problema adicional de contaminación en el ambiente. Después de la extracción con solventes y la etapa de extracción de sustancias

recalcitrantes, éstas se encuentran todavía presentes en niveles de cientos de mg/L. La oxidación biológica usualmente debe acompañar la operación de agotamiento. Es evidente que el tratamiento del efluente por este método es complejo y costoso (Kulkarni *et al.* 1991).

**2.4.2 Oxidación por ozonación y peróxido de hidrogeno:** El ozono es un reactivo que se utiliza en la degradación de sustratos orgánicos, debido a su selectividad y rapidez de reacción en medio alcalina y en medio neutro. Ozono es un eficiente bactericida, por lo que se usa como desinfectante de aguas potables. Su nivel de toxicidad es menor al del cloro o ácido crómico; sin embargo, no permite trabajar a temperaturas muy altas y en la desinfección de aguas residuales, en concentraciones altas no es muy eficaz (Bonfatti *et al.* 1999).

El peróxido de hidrógeno sin la aplicación de luz UV forma radicales hidroxilo que son oxidantes fuertes. Este se usa para tratar contaminantes orgánicos en muy bajas concentraciones, a pH entre 7 y 8. Una desventaja de este método estriba en que no se puede evitar la formación de numerosos subproductos hidroxilados residuales. El peróxido de hidrógeno en presencia de radiaciones UV, produce una gran cantidad de radicales libres  $\text{OH}^{\bullet}$ , desafortunadamente la baja eficiencia de absorción de luz UV, requiere de altas concentraciones del oxidante (Treimer *et al.* 2001).

**2.4.3 Osmosis inversa y microfiltración.** Es efectiva en la eliminación de color de un 95 a 100% y altamente eficiente en el tratamiento de colorantes básicos, ácidos, directos, dispersos y reactivos, pero el costo de los equipos y las membranas es muy elevado, lo cual hace del sistema un proceso costoso para su operación (Zhu *et al.* 2005; Lee *et al.* 2006a), y al final del tratamiento generan lodos, volviéndose nuevamente en un problema de contaminación, por la disposición final que se les debe dar.

**2.4.4 Tratamientos biológicos.** La oxidación biológica con microorganismos que utilizan diferentes tipos de químicos como fuente de

nutrientes, son los mejores candidatos para la limpieza por degradación de contaminantes. Pero, desafortunadamente, un problema que disminuye su eficiencia es que los microorganismos no son capaces de degradar todos los compuestos, ni todos los isómeros presentes en la mezcla de contaminantes; a pesar de que se han utilizado técnicas para que estos microorganismos se adapten a estos requerimientos (Susumu *et al.* 1993). Además, sigue habiendo subproductos producidos por los microorganismos, que son en ocasiones más tóxicos que los originales, y que les provocan la muerte (Camarero *et al.* 2005; Zille *et al.* 2005).

La biodegradación de los azo-cromóforos se basa en las reacciones de oxidación-reducción con enzimas, bacterias u hongos, ya sea en tratamientos aerobios, anaerobios o secuencialmente anaerobios-aerobios; algunas enzimas, oxidan los enlaces azo en la moléculas de los tintes de aminas aromáticas, por la actividad o baja especificidad de las azo-reductasas. Sin embargo, los tintes azo y otros productos biotransformados reductivos (aminas aromáticas), pueden ser tóxicos y en algunos casos mutagénicos; por lo tanto, se debe evitar la acumulación de estos compuestos, por el uso de alternativas que puedan realizar la decoloración de tintes (Camarero *et al.* 2005; Kim *et al.* 2002).

Debido a que los colorantes están formulados para ser resistentes a la degradación bajo condiciones oxidantes y a que sus estructuras no son comunes en la naturaleza, no es sorprendente que la eliminación de color sea difícil en un sistema aerobio (Castillo *et al.* 1993; Kim *et al.* 2002; Unyayar *et al.* 2005).

La capacidad de los bioagentes para degradar tintes azo, depende de las características estructurales del colorante, de la temperatura y del pH de tratamiento, de la presencia de intermediarios y de la diferencia entre los potenciales redox del biocatalizador y el colorante (Zille *et al.* 2004).

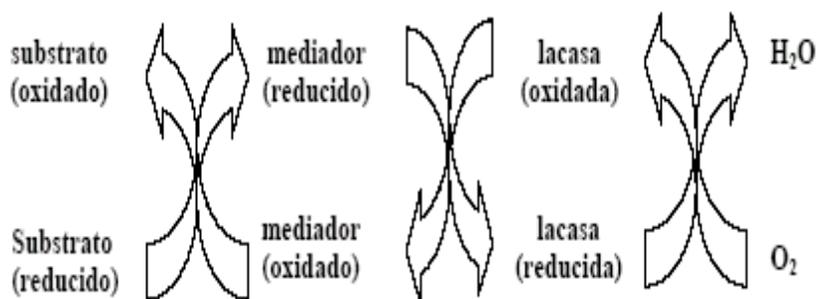
Se ha observado que los hongos de putrefacción blanca, son capaces de degradar una gran variedad de colorantes recalcitrantes y polímeros complejos de la lignina (Fabrini *et al.* 2002), gracias a su sistema enzimático, formado por lignina peroxidasa (Lp), Manganese Peroxidasa (MgP) y lacasa (D'Acunzo *et al.* 2002).

La lacasa es una oxidasa multicobre, la cual reduce al oxígeno formando agua y simultáneamente actúa en la oxidación de muchos sustratos aromáticos, tales como fenoles y aminas aromáticas. Las enzimas decoloran algunos tintes azo, sin contacto directo con los grupos azo, a través de mecanismos que involucran radicales libres, por ello evitan la formación de aminas aromáticas. Sin embargo, la especificidad del sustrato de la lacasa, limita el número de tintes azo que pueden ser degradados (Johannes *et al.* 2000).

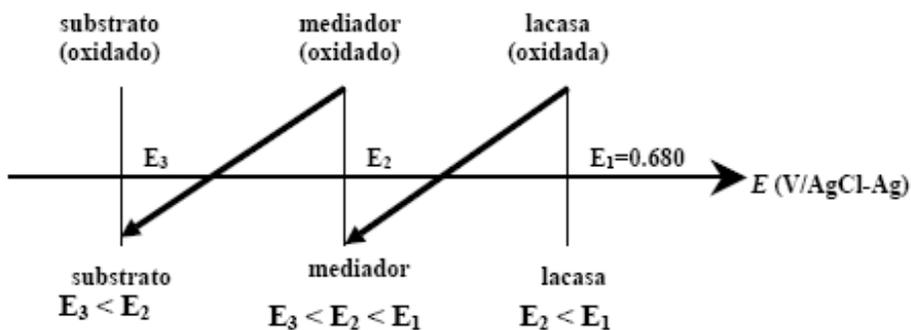
La lacasa es una enzima fenol-oxidasa (que se clasifica como EC 1.10.3.2), que reacciona con fenoles y aminas aromáticas, reduciendo el oxígeno molecular en agua. Su potencial de reducción es bajo, entre 0.6 a 0.8 V contra el Electrodo Normal de Hidrogeno (NHE); por lo que su acción se limita a los fragmentos fenólicos de la lignina (Cantarela *et al.* 2003). Bourbonnais, *et al.* (1990), demostraron que la lacasa puede reaccionar con sustratos no fenólicos, usando sustancias de bajo peso molecular llamadas mediadores. Esta aplicación ha permitido el uso de la lacasa, en diversas áreas como: el blanqueo de jugos y vinos, deslignificación de pulpa de papel, decoloración de colorantes textiles, oxidación de contaminantes orgánicos y biosensores (Durán *et al.* 2000; Fernández *et al.* 2002).

El sistema lacasa-mediador-sustrato se ejemplifica en la figura 3, este sistema está constituido por una serie de reacciones, que deben de cumplir con la condición energética de los potenciales redox (figura 4):  $E_{lacasa} > E_{mediador} > E_{sustrato}$  (Castro 2005).

D'Ácunzo, *et al.* (2002), considera que la enzima oxida al mediador y éste, es el que a su vez oxida al sustrato, aprovechando la diferencia de pesos moleculares, ya que la enzima no puede difundir tan fácilmente como la molécula de mediador. Bourbonnais, *et al.* (1998), indican por el contrario, que el mediador actúa como un activador de la enzima, transfiriéndole el primer electrón, lo cual permite a la enzima iniciar el ciclo catalítico de transferencia electrónica hacia compuestos no fenólicos.



**Figura 3.-** Sistema lacasa - mediador - sustrato (tomado de Castro 2005).



**Figura 4.-** Esquema de potenciales redox en donde se indica el orden de las reacciones que proceden espontáneamente (tomado de Castro 2005).

Los potenciales redox de los cobres activos, evaluados para lacasa producida por varios hongos, están en un intervalo de 0.6 a 0.8 V / NHE. El potencial redox del sitio de cobre tipo 1, en las lacasas de varias plantas y hongos, se ha medido como una función del pH y se ha demostrado un cambio de potencial total de 0.33 V / NHE en un intervalo de pH de 3 a 9 (Kim *et al.* 2002; Li *et al.* 1999; Karam *et al.* 1997).

La enzimología de dos lacasas representativas *Rhus vernicifera* y *Trametes versicolor* ha sido investigada exhaustivamente. La lacasa puede catalizar la oxidación de varias sustancias químicas reducidas, orgánicas e inorgánicas, anilinas, tioles y especialmente fenoles. Aunque la lacasa tiene una fuerte preferencia por O<sub>2</sub>, como su agente oxidante, usualmente presenta baja especificidad para reducir substratos. En general, el pH óptimo de la actividad de la lacasa, depende del tipo de substrato y de la fuente de la enzima. Para los fenoles y para lacasas fúngicas, el pH óptimo puede estar en el intervalo de pH entre 3 y 7 y superior a 9 para lacasas de plantas (Torres *et al.* 2003; Durán *et al.* 2000; Klonowska *et al.* 2002).

Se ha informado que la lacasa favorece la decoloración de colorantes y de impresiones textiles; incluir la lacasa para ello, como parte de la solución de lavado, permite que la enzima puede blanquear rápidamente el exceso de colorantes que se eliminan de las telas, esto tiene como consecuencia la disminución del tiempo de proceso, energía y gasto de agua, elementos necesarios para producir materiales textiles de alta calidad (D'Acunzo *et al.* 2002; Lund *et al.* 2003).

Algunas bacterias son capaces de degradar los colorantes azo mediante el rompimiento reductivo del enlace; los productos reducidos pueden ser oxidados vía desaminación y/o hidroxilación. En el caso de *Flavobacterium*, la decoloración es atribuida a una peroxidasa, que muestra una alta especificidad por los colorantes (Cao *et al.* 1993), característica en general mostrada por casi todas las bacterias estudiadas; por ejemplo la degradación total del Amarillo mordente 3 sólo se ha logrado por consorcios bacterianos, alternando una fase aerobia y una anaerobia (Haug *et al.* 1991). Bajo condiciones anaerobias los enlaces azo son reducidos hasta aminas aromáticas incoloras que pueden ser tóxicas o carcinógenas (Cripps *et al.* 1990).

La resistencia de los colorantes a la degradación microbiana ha generado el interés de buscar microorganismos y condiciones de operación en las cuales puedan ser eliminados. En referencia a su acción sobre colorante se ha identificado diversos microorganismos que incluyen bacterias, actinomicetos y hongos de la pudrición blanca (Tabla 2), capaces de causar la decoloración ya sea por una simple transformación del grupo cromóforo o por la degradación de la molécula.

**Tabla 2.-** Microorganismos capaces de degradar colorantes.

<b>Colorante</b>	<b>Microorganismo</b>	<b>Referencia</b>
Azo	<i>Flavobacterium sp.</i> <i>Frankia sp.</i> <i>Streptomyces sp.</i>  <i>P. chrysosporium</i> <i>Trametes hirsuta</i>	Abadulla <i>et al.</i> 2000 Soares <i>et al.</i> 2002.
Reactivos	<i>Streptomyces sp</i>	Zhou y Zimmermman 1993
Poliméricos	<i>Pleurotus ostreatus</i> , <i>P. chrysosporium</i>	Rodríguez <i>et al.</i> 2003
Heterociclicos	<i>P. chrysosporium</i>	Ollikka <i>et al.</i> 1993 Soares <i>et al.</i> 2002.
Trifenilmetano	<i>P. chrysosporium</i>	Bumpus y Brook 1988 Soares <i>et al.</i> 2002.

En el caso de los actinomicetos, la decoloración se atribuye a peroxidasas similares a la MnP; aunque la adsorción de colorante, en el micelio, contribuye notablemente a la eliminación (Zhou y Zimmermann, 1993). La degradación depende en gran manera de la estructura y se ha observado, una alta especificidad por el sustrato que puede mejorarse por la introducción de grupos químicos en la molécula del colorante (Paszczynski *et al.* 1992).

La capacidad de decoloración de *P. chrysosporium* ha sido demostrada inicialmente con colorantes azo poliméricos, utilizados como sustrato modelo para la determinación de la actividad ligninolítica (Glenn y Gold, 1983; Soares, *et al.* 2002). Estudios posteriores con Poly-azul sugirieron que la actividad ligninolítica

era la responsable de la decoloración en el cultivo y que esta habilidad se desarrollaba independientemente de la presencia del colorante. Esos estudios aunado al conocimiento de la capacidad de *P. chrysosporium* para degradar diversos compuestos orgánicos, fijaron la base para el desarrollo de numerosas investigaciones en la biodegradación de colorantes. Cripps, *et al.* (1990), demostraron la degradación del Naranja 11, Tropaeolin O, Rojo Congo y Azul B en presencia de *P. chrysosporium* y con extractos crudos en ausencia del microorganismo.

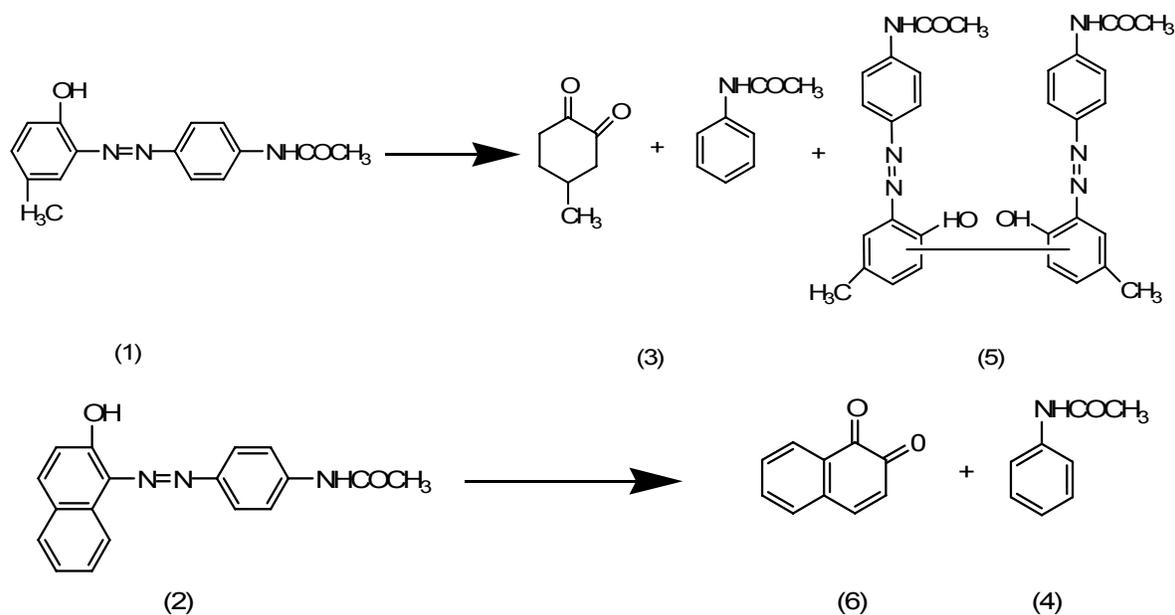
Los grupos químicos presentes en los anillos aromáticos de los colorantes afectan el nivel de degradación de los colorantes, Paszcynski, *et al.* (1992) encontraron que colorantes con grupos hidroxilo en posición 1 y 2 son degradados rápidamente. Además se sabe que la degradación puede mejorarse con la introducción de ciertos grupos que se encuentran naturalmente en la lignina (Paszcynski, *et al.* 1991b).

Paszcynski y Crawford (1991a) encontraron que el alcohol veratrílico está involucrado en la oxidación de colorantes azo por la Lipasa (Lip), ya que permite completar el ciclo catalítico de la enzima.

#### **a) Mecanismos biológicos de degradación de los colorantes.**

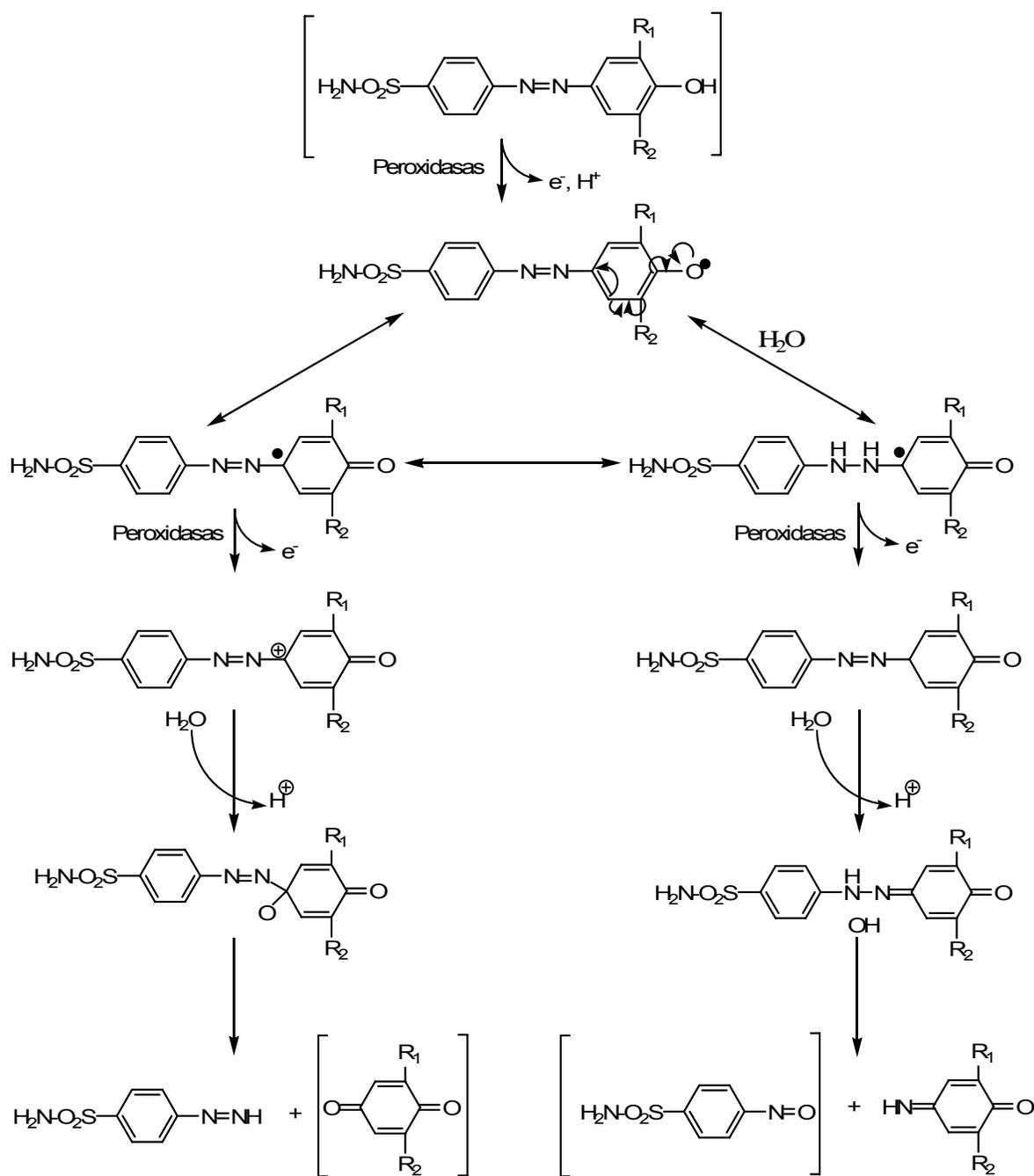
Entre los trabajos desarrollados con el fin de establecer las rutas metabólicas y las reacciones implicadas en la degradación de los colorantes, se tiene el de Spadaro y Renganathan (1994), que demostraron que la degradación del 1-(4'- acetamidofenilazo)-2-nafiol, análogo del Amarillo disperso 3, se inicia con una oxidación por dos electrones para formar un carbocatión que es susceptible de un ataque nucleofílico por agua, reacción en la que se forman intermediarios inestables que finalmente dan lugar a la formación de acetanilida y diacetamidobifenilo. En el caso del Amarillo disperso 3 (Figura 5 (1)) se han identificado el 4-metil-1,2-acetanilida (Figura 5 (2)), acetanilida (Figura 5 (3)) y un dímero del colorante (Figura 5 (4)). Los productos de reacción encontrados en los

ensayos con extractos enzimáticos y en el cultivo de *P. chrysosporium* son similares, lo que indica que la Lip y la MnP están involucradas en la degradación de los colorantes.



**Figura 5.**- Productos de reacción identificados en la oxidación del amarillo disperso 3 (1) y del 1-(4'-acetamidazobenzene)-2-naftol (2) Spadaro y Renganathan (1994).

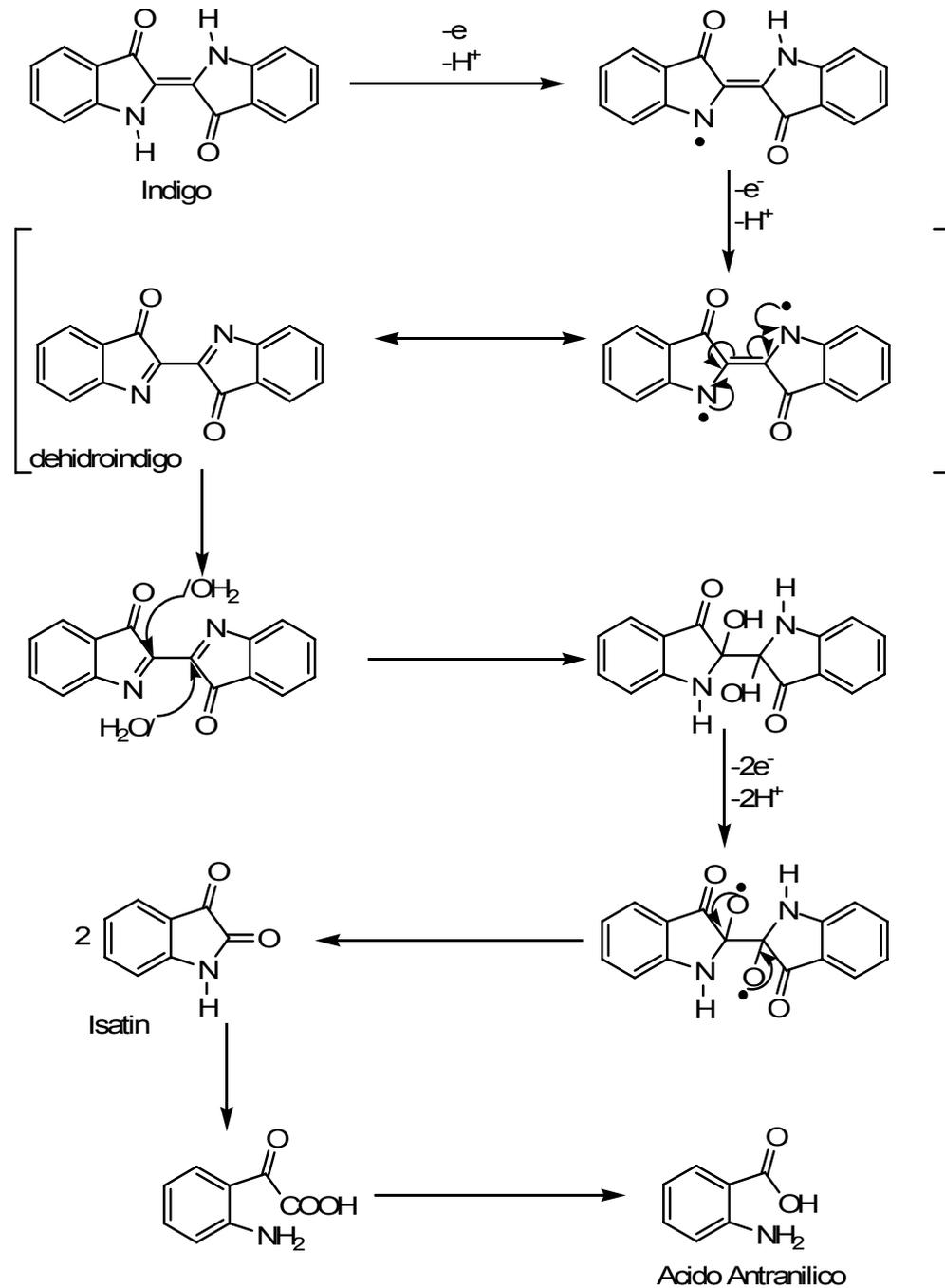
De manera similar Goszczynski *et al* (1994), encontraron que las enzimas convierten a los colorantes azo sulfonados en radicales catiónicos susceptibles de un ataque nucleofílico por agua. La reacción inicia con el rompimiento asimétrico o simétrico del enlace azo, formándose en el primer caso quinonas y derivados de diazono; en el rompimiento simétrico se forman quinonas monoaminas y compuestos nitroso derivados (Figura 6). Los compuestos intermediarios pueden experimentar oxidaciones y transformaciones hidrolíticas para formar finalmente diversos compuestos orgánicos y amonio.



**Figura 6.-** Mecanismo propuesto para el rompimiento simétrico de los colorantes azo sulfonados, por *P. chrysosporium*, para el colorante azo 1 R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub> y para el colorante azo 2 R<sub>1</sub>=H y R<sub>2</sub>=OCH<sub>3</sub> (Goszczyński *et al* (1994)).

En la figura 7, se muestra la propuesta de Campos *et al.* (2001), para describir una ruta de degradación del índigo a isatin, utilizando lacasa, vía la generación de radicales los cuales pueden polimerizar o bien llevar a una degradación de la molécula. Estos productos formados en este mecanismo se

sabe tienen un grado de toxicidad, lo cual no es benigno para el ambiente al momento de hacer una descarga de aguas residuales tratadas por este sistema.



**Figura 7.-** Mecanismo propuesto de catálisis de la lacasa para la degradación del colorante azul índigo (Campos *et al.* 2001).

#### 2.4.5 Oxidación electroquímica.

En la práctica, la aplicación de los métodos de tratamiento debe tener en cuenta fundamentalmente la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de las aguas o efluentes a tratar (Water Treatment Handbook, 1991).

Diferentes tipos de tratamiento han sido propuestos en la literatura como una alternativa para tratar las aguas residuales textiles, como ejemplo se pueden mencionar los fisicoquímicos como: la coagulación química (Cañizares *et al.* 2006a; Zemaitaitiene *et al.* 2003; Kim *et al.* 2004b), la electrocoagulación (Cañizares *et al.* 2006b; Ciorba *et al.* 2001; Gürses *et al.* 2002), la absorción por carbón activado (Lee *et al.* 2006b; Sheng *et al.* 2000; Santhy *et al.* 2006), ultrafiltración (Fersi *et al.* 2005). Todos estos tipos de tratamientos, permiten la remoción de los contaminantes del efluente, pero una vez que estos son removidos, tienen que ser confinados.

Por otro lado, también se tiene los tratamientos biológicos (Kapdan *et al.* 2005; Alinsafi *et al.* 2006; Zille *et al.* 2004), el tratamiento Fenton (Park *et al.* 2004; Faouzi *et al.* 2006) y la ozonación (Faouzi *et al.* 2006; Barredo-Damas *et al.* 2005; Selcuk 2005), que permiten oxidar la materia orgánica contenida en las aguas residuales hasta CO<sub>2</sub>; sin embargo, estos tratamientos presentan bajas eficiencias de mineralización y solamente puede ser utilizado en bajas concentraciones de materia orgánica.

En estos casos y cada vez más crecientemente, se está recurriendo en los países industrializados al uso de las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs, PAOs), muy poco aplicados y, peor aún, menos difundidos en los países de economías emergentes como los de América Latina. La mayoría de las TAOs pueden aplicarse a la remediación y destoxificación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo

ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos. Permiten incluso la desinfección por inactivación de bacterias y virus.

Las TAOs (Legrini *et al.* 1993; Huang *et al.* 1993; US/EPA 1998) se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze *et al.* (1987) y en US/EPA (1998), definieron los TAOs, como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. Algunas TAOs, como la fotocatalisis heterogénea, la radiólisis y otras técnicas avanzadas, recurren además a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados.

En la tabla 3, se presenta una lista de las TAOs, clasificadas de acuerdo con los procesos en que se lleva a cabo la reacción, involucrando un proceso no fotoquímico o un proceso fotoquímico.

**Tabla 3.-** Listado de las Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAOs), clasificadas en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos.

<b>Tecnologías avanzadas de oxidación</b>	
<b>Procesos no Fotoquímicos</b>	<b>Procesos Fotoquímicos</b>
Ozonación en medio alcalino ( $\text{O}_3/\text{OH}^-$ )	Oxidación en agua sub/y supercritica
Ozonación con peróxido de hidrógeno ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ )	Procesos fotoquímicas
Proceso Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ )	Fotólisis del agua en el Ultravioleta del vacio (UVV)
Oxidación electroquímica (electroincineración)	UV/Peróxido de hidrógeno
Radiólisis $\gamma$ y tratamiento con haces de electrones	UV/ $\text{O}_3$
Plasma no térmico	Foto-Fenton
Descarga electrohidráulica –Ultrasonido	Fotocatalisis heterogénea

Existen otras tecnologías que pueden incluirse también entre las TAOs, como el tratamiento con barreras permeables reactivas de Fe metálico (Fe cerovalente) (Deng *et al.* 1999; Deng *et al.* 2000; Sharma *et al.* 1999) y la oxidación con  $K_2FeO_4$  (Fe(VI)) (Sharma *et al.* 1999).

Las TAOs son especialmente útiles como pretratamiento, antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento, para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores (Scott *et al.* 1995). Las principales ventajas de estos sistemas de tratamiento en relación a los sistemas de tratamiento convencionales, son las siguientes:

- No solo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o con el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforma químicamente.
- Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante. En cambio las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.
- Usualmente no generan lodos que requieren de un proceso de tratamiento o disposición.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento principalmente el biológico.
- Sirven para tratar contaminantes en muy baja concentración (ppb).
- No se forman subproductos de reacción o se forman en baja concentración.
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos como la desinfección.
- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- En muchos casos, consumen mucho menos energía que otros métodos (por ejemplo la incineración).

- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables luego por métodos mas económicos como el tratamiento biológico.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.

Los procesos involucrados poseen una mayor factibilidad termodinámica y una velocidad de oxidación incrementada por la participación de radicales, principalmente el radical hidroxilo (HO<sup>•</sup>). Esta especie posee propiedades adecuadas para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionan más rápido que los oxidantes alternativos como el O<sub>3</sub>.

La Tabla 4 presenta los potenciales de oxidación de distintas especies, muestra que después del flúor, el HO<sup>•</sup> es el oxidante más energético (Legrini *et al.* 1993). En la Tabla 5, se puede observar la gran diferencia en las constantes de velocidad de reacción de distintos compuestos con el radical hidroxilo y con el ozono. Para ser eficientes, las TAOs deben generar altas concentraciones de radicales hidroxilo en estado estacionario (Teel *et al.* 2001).

**Tabla 4.-** Potenciales redox de algunos agentes oxidantes (Legrini *et al.* 1993).

<b>Especie</b>	<b>E<sup>0</sup> (V, 25 °C)</b>
Fluor	3.03
Radicales Hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de Hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Dióxido de cloro	1.57
Acido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

**Tabla 5.-** Constantes de velocidad (k en L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) del radical hidroxilo en comparación con el ozono para algunos compuestos orgánicos (Teel *et al.* 2001).

Compuesto	HO <sup>•</sup>	O <sub>3</sub>
Alquenos clorados	10 <sup>9</sup> - 10 <sup>11</sup>	10 <sup>1</sup> -10 <sup>3</sup>
Fenoles	10 <sup>9</sup> - 10 <sup>10</sup>	10 <sup>3</sup>
Aromáticos	10 <sup>8</sup> - 10 <sup>10</sup>	1 - 10 <sup>2</sup>
Cetonas	10 <sup>9</sup> - 10 <sup>10</sup>	1
Alcoholes	10 <sup>8</sup> - 10 <sup>9</sup>	10 <sup>-2</sup> - 1
Alcanos	10 <sup>6</sup> - 10 <sup>9</sup>	10 <sup>-2</sup>

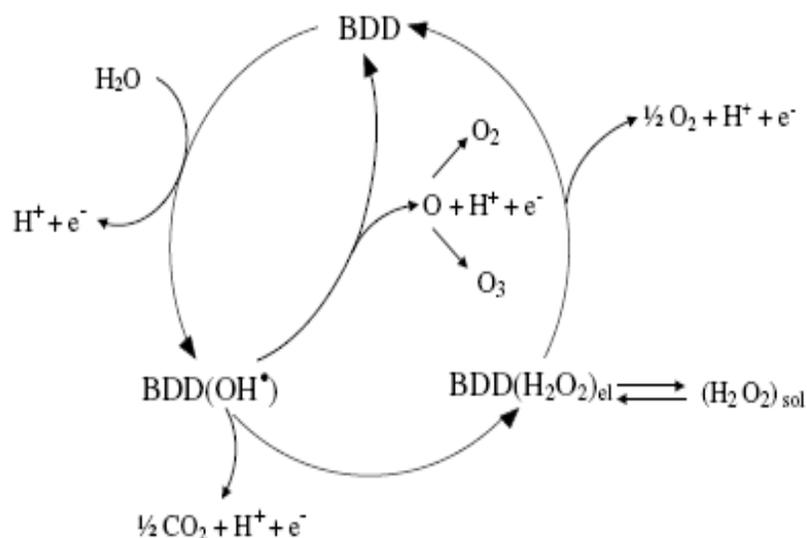
Las TAOs tienen actualmente un grado de desarrollo y comercialización variado, en constante cambio a medida que se avanza científica y tecnológicamente en el tema. Las técnicas de ozonización en medio alcalino, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/O<sub>3</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>, UV/Fenton y UV/TiO<sub>2</sub> están total o parcialmente comercializadas (Teel, *et al.* 2001).

Como se observa en la tabla 3, la oxidación electroquímica forma parte del grupo de TAOs, y es uno de los nuevos sistemas de tratamiento de efluentes contaminados con compuestos refractarios, entre ellos los colorantes.

La oxidación electroquímica ha mostrado su conveniencia en el tratamiento de efluentes que contienen colorantes (Cañizares *et al.* 2006; Faouzi *et al.* 2006; Dogan *et al.* 2005; Rajkumar *et al.* 2007; Chen *et al.* 2005), obteniendo mineralizaciones del orden del 100 % en soluciones concentradas, lo que permite la remoción de color, algo que por otros métodos no es posible. La oxidación electroquímica de colorantes ha sido llevada a cabo empleando electrodos de platino (Dogan *et al.* 2005), ánodos DSA (Rajkumar *et al.* 2007; Chen *et al.* 2005), y recientemente, ánodos sintéticos de Diamante Dopados con Boro (BDD) (Butrón *et al.* 2007).

Los BDD han mostrado un mejor desempeño en la incineración electroquímica de colorantes, debido a que la mineralización es inducida por

grandes cantidades de radicales hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ), formados *in-situ*, durante la oxidación del agua sobre el BDD. Los radicales  $\text{OH}^\bullet$  tienen propiedades únicas y permiten oxidar a los colorantes hasta  $\text{CO}_2$ . En la figura 8 se muestra el mecanismo de la oxidación de agua y la etapa en la que se lleva a cabo la mineralización de compuestos orgánicos hasta  $\text{CO}_2$ , sobre un electrodo de BDD (Michaud *et al.* 2003).



**Figura 8.**- Esquema que muestra el mecanismo de oxidación del agua y la etapa en la que se lleva a cabo la mineralización de los compuestos orgánicos, sobre un electrodo de BDD (Michaud *et al.* 2003).

Los trabajos reportados en la bibliografía para la incineración electroquímica de colorantes han sido conducidos en celdas de laboratorio por lotes, empleado electrodos bidimensionales y agitadores magnéticos (Faouzi *et al.* 2006; Chen, *et al.* 2005), lo que genera una pobre transferencia de masa y bajas eficiencias de mineralización.

En un reciente trabajo llevado a cabo por Nava *et al.* (2007), se mostró la conveniencia de emplear un reactor electroquímico de tipo filtro prensa FM01-LC, que es una celda de flujo, empleando electrodos BDD bidimensionales (2D), para la incineración electroquímica de *p* y *o*-cresol, donde se mostró que la hidrodinámica favorece la mineralización de la materia orgánica, y mas

recientemente, Butrón *et al.* (2007) reportaron la incineración electroquímica del colorante índigo, demostrando la eficiencia de esta técnica para el saneamiento de un efluente contaminado con este colorante, obteniendo casi el 100% de mineralización.

#### **2.4.6 Coagulación química.**

En los diferentes procesos de fabricación del sector textil, se generan volúmenes importantes de agua residual, la cual contiene características que afectan directamente al cuerpo de agua en el que se vierten. El agua residual puede incluir, materiales orgánicos como: colorantes, humectantes, dispersantes y suavizantes, así como materiales inorgánicos tales como: sales, compuestos oxidantes y reductores (Venceslao 1994).

Históricamente, los coagulantes metálicos (el alumbre y las sales de hierro), han sido los más empleados en la clarificación del agua. Estos productos actúan como coagulantes y floculantes a la vez. Añadidos al agua, forman especies cargadas positivamente en el intervalo de pH típico para la clarificación, esto es, de 6 a 7. Esta reacción de hidrólisis produce aluminio gelatinoso insoluble o hidróxido férrico. Aún cuando inicialmente no haya sólidos suspendidos en el agua, los coagulantes metálicos forman flóculos que atraen a los coloides desestabilizados. Sin embargo, el volumen de lodo producido crea problemas de disposición, y que difícilmente pueden desecarse. Esta es la razón de por qué el alumbre y las sales de hierro no se usan frecuentemente para mejorar la eficiencia de las centrifugadoras, las prensas de filtrar y otros dispositivos desecadores (Cañizares *et al.* 2006; Sharp *et al.* 2006; Meric *et al.* 2004; Meric *et al.* 2005).

Los procesos de coagulación y de floculación, se emplean para extraer del agua los sólidos que en ella se encuentran suspendidos, siempre que su rapidez natural de asentamiento sea demasiado baja, para proporcionar clarificación efectiva. La clarificación del agua, el ablandamiento con cal, el espesamiento del

lodo y el desecamiento, dependen de una correcta aplicación de la teoría de la coagulación y la floculación para que puedan efectuarse con éxito.

Los coagulantes metálicos son muy sensibles al pH y a la alcalinidad. Si el pH no está dentro del intervalo adecuado, la clarificación es pobre y puede solubilizarse el hierro o el aluminio y generar problemas al usuario del agua. Cuanto menor sea la dosis de coagulante, tanto mayor será la sensibilidad de flóculos a cambios en el pH (Frank Mccallion 1989).

La introducción de sílice activada en la década de 1940-1950, mejoró considerablemente el desempeño del alumbre y de las sales de hierro como coagulantes en la clarificación del agua. El desarrollo subsecuente de diversos polímeros orgánicos, denominados polielectrólitos, en la siguiente década, contribuyeron espectacularmente a la tecnología del tratamiento de aguas.

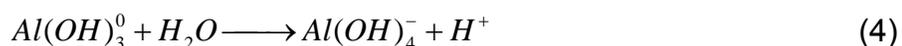
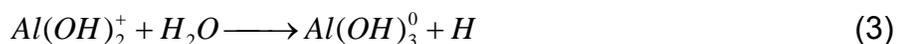
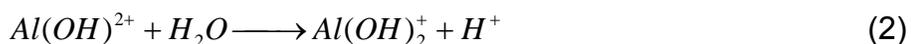
Los polielectrólitos son grandes moléculas orgánicas solubles en agua, formadas por bloques denominados monómeros, repetidos en una cadena larga. De ordinario incorporan en su estructura sitios para intercambio iónico que dan a la molécula una carga iónica. Aquéllas que tienen una carga positiva son catiónicas y las que tiene una carga negativa son aniónicas. Estas moléculas reaccionan con el material coloidal en el agua neutralizando la carga o enlazando partículas individuales para formar un precipitado visible e insoluble, esto es, un flóculo (Frank Mccallion 1989).

El papel de los coagulantes, como se mencionó anteriormente, es la desestabilización de los coloides en suspensión al disminuir las fuerzas de atracción y por esto, disminuir la barrera de energía y enlazar las partículas al agregado. Un número de mecanismos de coagulación incluyendo la neutralización de la carga y la compresión de la doble capa, pueden ser postulados dependiendo de las propiedades físicas y químicas de la solución, del contaminante y del coagulante (Thomas *et al.* 1999). La estabilidad de los contaminantes está

determinada por sus propiedades fisicoquímicas. Algunos contaminantes están compuestos por partículas con cargas similares que repelen a las otras con fuerzas repulsivas, creando un sistema coloidal estable (Holt *et al.* 2002). En el orden de mantener la electroneutralidad, los iones con carga opuesta, principalmente los iones hidroxilo (OH<sup>-</sup>) o los protones (H<sup>+</sup>), son atraídos por las partículas contaminantes con carga. Consecuentemente el potencial zeta es utilizado como una medición experimental en la carga efectiva de la partícula como un cambio a través de la solución, el cual provee un indicador de estabilidad de la solución (Letterman 1999).

Dos mecanismos se han propuesto para describir la remoción del material orgánico disuelto por coagulación: el enlazar la especie metálica al sitio aniónico de la molécula orgánica, neutralizando sus cargas y provocando una menor solubilidad; y la adsorción de las sustancias orgánicas, en hidróxidos metálicos amorfos precipitados (Cañizares *et al.* 2006a).

Las sales coagulantes metálicas son comúnmente utilizadas en el tratamiento de aguas, entre las más comunes se encuentra el sulfato de aluminio (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) y el sulfato férrico Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. En ambos casos, la dosis química y la electrocoagulación, hidroliza al catión metálico sobre la adición a la solución. Inicialmente se forman complejos mononucleares como se describen en las ecuaciones 1-4 (Holt *et al.* 2002).



En base a los valores de pH de los diagramas de especies de aluminio, en el intervalo ácido de pH's, el catión de hidroxialuminio monomérico es la primera

especie que se forma, mientras que a pH próximos a la neutralidad, estas especies coexisten tanto con los precipitados de hidróxidos de aluminio y como con las especies de hidróxidos de aluminio poliméricos. Consecuentemente, se forman precipitados positivamente cargados (hidróxidos de aluminio que adsorben cationes de hidroxialuminio en la superficie). La carga de estos precipitados llega a ser negativa cuando el pH se incrementa (adsorción de iones de hidroxialuminio), hasta niveles fuertemente alcalinos, los cationes de hidroxialuminio monomérico son las principales especies presentes en la solución (Cañizares *et al.* 2006). En adición al efecto del pH, el tipo de especies de aluminio formado, es también influenciado por el tipo de electrolito presente en la solución. Así se ha reportado que los iones sulfato promueven la generación de precipitados de hidróxidos de aluminio amorfo, y consecuentemente la especiación de aluminio, puede ser diferente en medio de cloruros y sulfatos, con un amplio cociente de especies insolubles (Duan *et al.* 2003).

El grado de hidrólisis de las especies depende de la concentración total del metal y del pH, así como de la cantidad de especies presentes en la solución. El límite de solubilidad se denota por el equilibrio termodinámico que existe entre las especies de aluminio dominante a un pH dado y el hidróxido de aluminio sólido. La mínima solubilidad de  $0.03 \text{ mg-Al L}^{-1}$ , ocurre a pH 6.3 (Stumm *et al.* 1962). La complejidad de los sistemas agua-aluminio no está completamente entendida ni completamente cuantificada.

Se propone que la coagulación involucra una combinación de neutralización de cargas, complejamiento/precipitación y mecanismos de intercambio de ligandos. Además, la optimización de los procesos de coagulación ocurren bajo condiciones ácidas entre el punto iso-eléctrico (IEP) del coagulante y del material orgánico a remover, correspondientes a pH 4.5 a 5.5 para sistemas basados en hierro y de pH 5 a 6 para coagulantes basados en aluminio (Sharp *et al.* 2006).

Es evidente que el agua debe contener alcalinidad suficiente para que las reacciones de coagulación puedan ocurrir. La tabla 6 resume las alcalinidades requeridas para coagulación en mg/L de alcalinidad por mg/L de coagulante.

**Tabla 6.-** Alcalinidad requerida para la coagulación con diferentes coagulantes.

<b>COAGULANTE</b>	<b>ALCALINIDAD REQUERIDA mg L<sup>-1</sup>/mg L<sup>-1</sup> de Coagulante</b>
ALUMBRE	0.50 HCO <sub>3</sub> como CaCO <sub>3</sub>
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> •14.3H <sub>2</sub> O	0.28 cal como CaO
	0.37 cal como Ca(OH) <sub>2</sub>
	0.53 soda ash como Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
CLORURO FERRICO	0.92 HCO <sub>3</sub> como CaCO <sub>3</sub>
FeCl <sub>3</sub>	0.52 cal como CaO
	0.68 cal como Ca(OH) <sub>2</sub>
	0.98 soda ash como Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
SULFATO FERRICO	0.75 HCO <sub>3</sub> como CaCO <sub>3</sub>
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )	0.42 cal como CaO
	0.55 cal como Ca(OH) <sub>2</sub>
	0.79 soda ash como Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>

#### **a) Efecto del pH en el proceso de coagulación.**

El pH es uno de los parámetros de mayor importancia y efecto sobre el proceso de coagulación. El pH afecta la solubilidad de los precipitados formados por el hierro y el aluminio, así como el tiempo requerido para formación del flóculo y la carga sobre las partículas coloidales, en la tabla 7 (Calidad del Agua 1999), se indica el pH óptimo para algunas sales coagulantes. Que producen coloides negativos, este valor varía según la naturaleza del agua, pero usualmente cae entre 5.0-6.5.

En la solubilidad para los hidróxidos férrico y de aluminio, con pH < 3, los OH<sup>-</sup> son insuficientes para precipitar el Fe<sup>3+</sup> completamente; por la misma razón, es necesario tener una alcalinidad residual durante la coagulación química. También debe anotarse que la solubilidad del Al(OH)<sub>3</sub> aumenta a pH>7, lo cual se atribuye a la formación del ión aluminato o sea las propiedades anfóteras del Al(OH)<sub>3</sub> (Frank McCallion 1989).

Es importante considerar que tanto los hidróxidos metálicos insolubles de carácter alcalino, como el hidróxido férrico, son solubles en ácidos pero no en bases.

**Tabla 7.-** pH óptimo de los coagulantes.

COAGULANTE	pH
Alumbre	4-7
Sulfato ferrosos	>8.5
Sulfato ferrosos y cloro	3.5-6 y >8.5
Cloruro férrico	3.5-6.5 y >8.5
Sulfato férrico	3.5-7.0 y >9.0

Existen hidróxidos de características anfotéricas, por lo tanto son solubles tanto en ácidos como en bases, dentro de este grupo se encuentran los hidróxidos de Zinc, Al, Cr.

Las sustancias no deseadas contenidas en el agua natural se separan o se transforman en sustancias aceptables. La mayor parte de los procesos de tratamiento de aguas originan cambios en la concentración de un compuesto específico. Debido a lo anterior, es importante realizar ensayos de jarras que permitan, mediante mediciones de las características fisicoquímicas del agua, optimizar las variables químicas del proceso unitario de tratamiento de efluentes, para asegurar la calidad final. Esta prueba consiste en poner varias muestras de agua natural en jarras y agitarlas simulando los procesos de la planta. A estas jarras se le agregan diferentes concentraciones de sales coagulantes de los procesos químicos utilizados en el proceso, se deja un tiempo de 30 s de mezcla rápida hasta llegar a homogenizar la solución; posteriormente, se deja un tiempo de 10 min hasta la formación del floc y por último dejando un tiempo de 10 min para la etapa de sedimentación.

#### **2.4.7 Toxicidad Aguda.**

El uso de tintes orgánicos se ha incrementado en los últimos años, principalmente por su bajo costo y variedad de colores. Las aguas residuales provenientes de las industrias de esta rama, presentan altas concentraciones de colorante, dándoles un carácter tóxico (Pizzolato *et al.* 2003, Schowanek *et al.* 2001).

La contaminación de los ecosistemas acuáticos afecta no sólo a las comunidades de hidrobiontes, sino que también altera la calidad del agua para su consumo directo y produce un impacto negativo importante, en actividades productivas como son la pesca y la acuicultura. Uno de los efectos más obvios de la contaminación es el que se deriva de la toxicidad de los compuestos vertidos en los efluentes, que tienen diferentes formas de acción y con frecuencia presentan interacciones complejas con el medio, que afectan su toxicidad.

El problema del agua se agudiza ante la demanda creciente y la aún pequeña aplicación de sistemas de tratamiento eficientes. La caracterización química de los contaminantes y compuestos tóxicos que ingresan al agua es insuficiente para evaluar su impacto biológico y para establecer medidas de protección al ambiente, siendo la respuesta de los organismos elemental para valorar los efectos. Por otro lado, una caracterización química completa es difícil y costosa, conociéndose sólo los efectos específicos de un pequeño número de compuestos, pues sea cual fuere el grado de perfección de un instrumento para determinar agentes dañinos, la complejidad y sensibilidad de sus respuestas a la presencia de un tóxico, no puede compararse con la de un organismo vivo, cuyos mecanismos de interacción con el medio ambiente son, el resultado de varios millones de años de desarrollo evolutivo.

Las pruebas de corta duración son generalmente de toxicidad aguda. El término agudo se refiere a un estímulo fuerte que rápidamente produce una respuesta de envenenamiento o disfunción, que con frecuencia conduce a la

muerte de los individuos. La mortalidad es la respuesta evaluada en las pruebas de toxicidad realizadas en este trabajo, aunque puede haber otras manifestaciones de efectos agudos, tales como el desequilibrio, la inmovilización, el movimiento errático y la hiperactividad, que pueden en última instancia, preceder al deceso de los organismos.

Se ha observado que vertidos provenientes de los drenajes industriales incluyen sustancias inorgánicas y orgánicas, las que llegan a alterar la calidad de la misma para su uso. (Chen *et al.* 1999, Villegas-Navarro *et al.* 1997, Villegas Navarro *et al.* 2004, Meric *et al.* 2005). Un enfoque convencional para el control de productos químicos nocivos en el medio ambiente acuático, consiste en utilizar un tratamiento basado en parámetros fisicoquímicos y bioquímicos, debido a que los procedimientos químicos por sí solos, no pueden proporcionar suficiente información, sobre los posibles efectos nocivos de los productos químicos en el medio ambiente acuático.

En aguas residuales los efectos tóxicos de origen desconocido que a menudo, se mezclan en forma compleja y llegan a exhibir efectos sinérgicos; efectos que sólo pueden ser detectados por ensayos de toxicidad. Actualmente los ensayos de toxicidad biológica, son un campo de rápida expansión en numerosas técnicas bioanalíticas desarrolladas y aplicadas a los organismos en diferentes niveles (Sponza 2006, Meric *et al.* 2004, Meric *et al.* 2005). Varios países como los Estados Unidos, en los Países Bajos y en el Reino Unido, desde 1996 están usando los ensayos de toxicidad como parte de su programa de monitoreo de la calidad del agua.

En estudios de toxicidad realizados por Sponza (2006), indican que los vertidos de las plantas de tratamiento, muestran una respuesta de toxicidad diferente día a día, y que la información obtenida de estas pruebas, arroja una gran cantidad de información sobre las características de los efluentes antes y después de ser tratados.

En los efluentes que se descargan desde plantas de tratamiento secundario se detecta baja toxicidad aguda; sin embargo, tales efluentes pueden incluir sustancias nocivas a largo plazo que pueden causar efectos genotóxicos, hormonalmente activos, o bioacumulativos (Dizer *et al.* 2002). Muchas de estas sustancias que aparecen en baja concentración son de carácter químico desconocido, por lo cual se requiere de métodos de alta tecnología para determinarlos. Los efectos tóxicos de los contaminantes, depende de su biodisponibilidad y persistencia, así como de la capacidad de los organismos para acumularlos o excretarlos (metabolizarlos), y de las interferencias que puedan causar en compuestos con procesos fisiológicos o ecológicos específicos. Por esta razón, el uso de pruebas biológicas en la vigilancia de efluentes es de gran importancia (Pessala *et al.* 2004).

Actualmente en México existe una norma (NMX-AA-087-1995-SCFI) que presenta el método para la evaluación de toxicidad aguda en cuerpos de agua dulce, así como aguas residuales industriales, efluentes agrícolas, municipales y sustancias puras combinadas o lixiviados, utilizando la respuesta del organismo dulceacuícola *Daphnia magna straus* 1820 (Crustacea – Cladocera) el cual, por su fácil manejo en el laboratorio, puede arrojar datos de gran validez para poder efectuar descargas de mejor calidad a cuerpos de agua natural.

El cuidado que se debe tener con los organismos en cultivo, es una de las tareas que van a conducir a que se tenga un lote controlado de dáfidos cuya densidad no debe ser mayor de 15 organismos/L de agua reconstituida. Cada lote debe ser iniciado con neonatos de menos de 24 h de nacidos en estado óptimo, colocándolos en recipientes de boca ancha de 1L. Una vez transcurridos los 7 días, se ha alcanzado la madurez sexual; del séptimo al noveno día, se presenta la primera progenie o descendencia; una vez que se ha dado ésta, cada 2 días ó 3 días, se obtienen descendencias sucesivas a partir del mismo adulto. El agua de cultivo, después de un tiempo determinado, va a perder su características iniciales

debido a la materia orgánica acumulada, producto de los desechos de los organismos y de residuos alimenticios; por ende, debe ser renovada completamente una vez por semana. Todos los recipientes usados en los cultivos, deben ser limpiados al menos dos veces por semana para evitar problemas de acumulación excesiva de microorganismos (los dáfnidos, dentro de su dieta toleran cierto número de bacterias; sin embargo, una cantidad excesiva puede ocasionarles problemas serios).

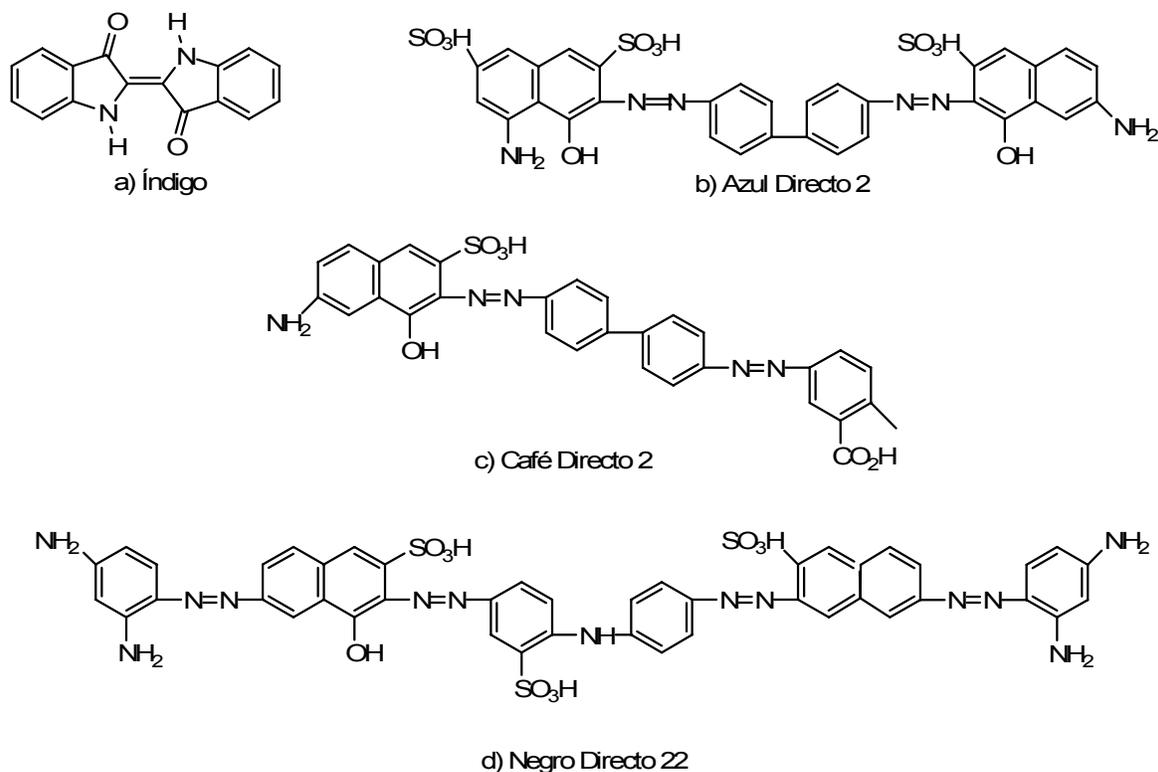
La calidad de la dieta alimenticia es uno de los aspectos considerados como importantes dentro del cultivo de los organismos, ya que de ello depende la sobrevivencia y tasa reproductiva óptima de los dáfnidos.

Veinticuatro horas antes de iniciar la prueba deben ser seleccionadas las hembras grávidas que se esperan tengan sus neonatos en ese lapso; deben ser colocadas en agua reconstituida. Aproximadamente 1 h antes de iniciar la prueba, se deben separar los neonatos de los recipientes que contienen a las madres, De esta manera se garantiza que los neonatos utilizados en las pruebas de toxicidad tengan menos de 24 h de edad.

La aplicación de los bioensayos acuáticos para evaluar la toxicidad, es una labor casi rutinaria en países desarrollados, pero en latitudes como la de México, existe poco conocimiento de las bondades de estas pruebas, careciéndose de grupos de trabajo experimentados en su correcta aplicación. Lo anterior pone de manifiesto que, aún cuando es importante el ingreso de compuestos tóxicos al medio, no se cuenta con la suficiente experiencia en la implementación de metodologías para su evaluación; además de carecerse de elementos para su correcta interpretación, que permita incorporar estas pruebas como criterios en el establecimiento de normas ambientales.

### 3 JUSTIFICACION

En el estado de Tlaxcala, en la zona del municipio de Tepetitla de Lardizábal, un número importante de familias se dedican al proceso del teñido y desteñido de la mezclilla como actividad económica principal. Los colorantes textiles que más se utilizan son los del tipo azo, los cuales por reacción llegan a transformarse en aminas cancerígenas. Por esta razón, en este trabajo se estudian los colorantes azul índigo, azul directo 2, café directo 2 y negro directo 22, los cuales son los de mayor uso en esta rama empresarial de Tlaxcala. La figura 9, muestra las estructuras químicas de los 4 colorantes en los que se centra este trabajo, de los cuales tres son del tipo azo y uno es indigoide.



**Figura 9.-** Estructuras químicas de los 4 colorantes estudiados en este trabajo. a) Azul Índigo, b) Azul directo 2, c) Café directo 2, d) Negro directo 22.

La descarga de estas aguas residuales provenientes del proceso productivo, y la falta de sistemas de tratamiento de aguas residuales, o la baja eficiencia de los

ya instaladas, ha generado un problema muy importante de contaminación a los cauces de agua natural de la región, los ríos Atoyac y Zahuapan principalmente. Los colorantes en el agua impiden el paso normal de la luz solar, por lo que afectan la actividad fotosintética que se realiza en los ecosistemas acuáticos, además de que visualmente los ríos se ven de diferente color según el teñido que se realice. Cabe destacar que en algunas zonas aledañas, los productos agrícolas son regados con estas aguas.

Por otro lado, es sabido que las plantas de tratamiento de agua que existen en la región usualmente son del tipo fisicoquímico convencional, pero se ha reportado que este tipo de plantas no son eficientes para la remoción de los colorantes; en algunos casos, se quedan adsorbidos en los lodos residuales y en la gran mayoría no sufren ningún cambio y éstos se descargan inalterados. Además, los informes que existen al respecto, se han enfocado al estudio de colorantes de estructura molecular simple, pero no con las características de los que más se emplean en la región de Tepetitla (azul índigo, azul directo 2, café directo 2, negro directo 22).

Debido a esto es muy importante dedicar esfuerzos de investigación encaminados a analizar diversos procesos de tratamiento de aguas residuales, para determinar cuáles son sus ventajas y desventajas en la decoloración y oxidación de dichos colorantes textiles.

De toda la gama de procesos de tratamiento de aguas, se consideró que los electroquímicos, los de coagulación química y los biotecnológicos, por sus características, podrían emplearse para el tratamiento de dichos efluentes textiles. Por lo que esta investigación se encaminó a estudiar la respuesta de esos colorantes con cada una de estas técnicas, a fin de poder definir cual proceso permite remover la máxima cantidad de colorantes, para finalmente poder proponer un sistema de tratamiento, el cual presente la capacidad de dar solución al problema de contaminación del agua de la región de estudio.

Por lo que la propuesta debe contemplar que el sistema sea eficiente, sencillo de operar, tener costos de instalación, operación y mantenimiento razonables, para que puedan ser implementados en los diferentes talleres de teñido para así contribuir cabalmente a la resolución de los problemas de contaminación por colorantes textiles.

## **HIPOTESIS DEL TRABAJO**

Aprovechando las ventajas y observando las desventajas que ofrece las técnicas electroquímicas, de coagulación química y las biotecnológicas, se tendrán los elementos suficientes para proponer un sistema que permita el tratamiento de los efluentes contaminados con los colorantes textiles más empleados en la industria textil de Tlaxcala.

## OBJETIVOS

### Objetivo General

Proponer un sistema de tratamiento de agua basado en el estudio de los procesos de incineración electroquímica, coagulación química y biotecnológico, para el tratamiento de soluciones modelo de los siguientes colorantes textiles: azul índigo, azul directo 2, café directo 2 y negro directo 22.

### Objetivos Particulares

- Determinar la densidad de corriente óptima para la producción de radicales hidroxilo en grandes cantidades, caracterizando la interfase BDD/medio electrolito a través de estudios de microelectrólisis.
- Hacer el estudio de la incineración electroquímica de una solución modelo del colorante azul índigo en una celda electrolítica FM01-LC usando electrodos BDD.
- Efectuar el estudio de coagulación química de los colorantes azul índigo, azul directo 2, café directo 2 y negro directo 22 utilizando como sales coagulantes  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  y  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .
- Hacer pruebas de decoloración del azul índigo, azul directo 2, café directo 2 y negro directo 22 con la enzima lacasa en presencia del mediador ABTS.
- Evaluar la toxicidad aguda a los colorantes sin tratamiento y a los productos obtenidos después de la electroincineración, coagulación química y tratamiento enzimático de acuerdo con la norma NMX-AA-087-SCFI-1995.

#### 4. MATERIAL Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

En la figura 10, se muestra el diagrama general de actividades que se siguió para la realización de este trabajo de investigación.

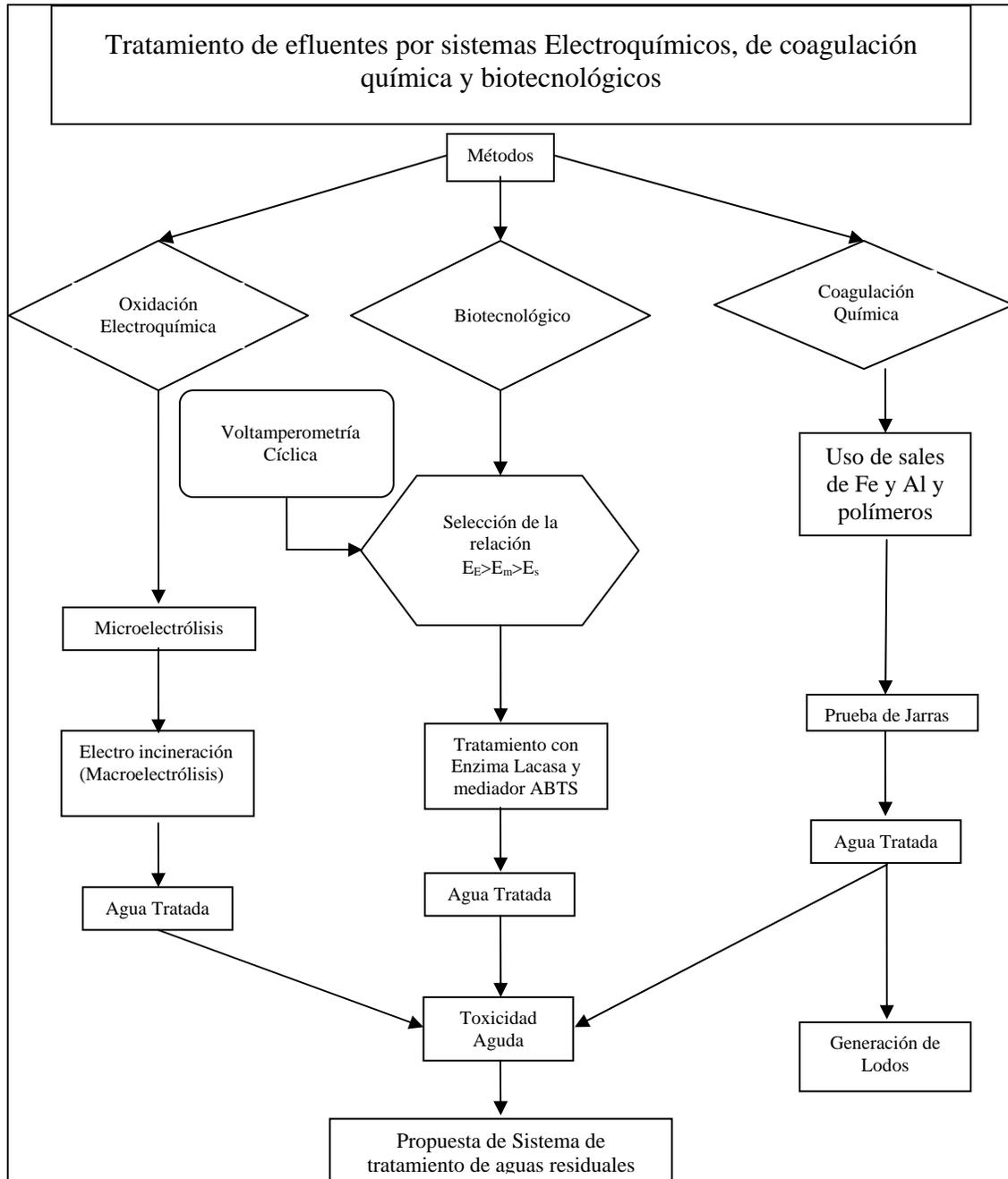


Figura 10.- Estrategia de trabajo, para el desarrollo experimental.

Las muestras de los efluentes textiles que se analizaron para establecer los parámetros fisicoquímicos de las descargas y, simular así las soluciones modelo de los 4 colorantes textiles que se estudiaron, se obtuvieron de una lavandería de la región de Tepetitla en Tlaxcala.

#### **4.1 Disoluciones y Reactivos.**

El colorante azul índigo, fue de la marca Aldrich, los colorantes azul directo 2, café directo 2 y negro directo 22, se adquirieron con la empresa Químicos y Colorantes S. A. de C. V. Las soluciones de cada colorante fueron preparadas con agua desionizada con  $18 \text{ m}\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  de resistividad, obtenida de un sistema Mill-Q™. La concentración de cada colorante, para los experimentos realizados por las diferentes técnicas, fue de 536 ppm de DQO, con una conductividad de  $5.78 \text{ mS cm}^{-1}$  en 0.05 M de NaCl a pH 6.34, ya que estas fueron las características medidas a los efluentes textiles reales de la zona de Tepetitla en Tlaxcala.

Las sales utilizadas en las pruebas de jarras fueron: sulfato de aluminio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) y sulfato férrico ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ), Los valores de pH se ajustaron con NaOH y  $\text{CH}_3\text{-COOH}$ , todos los reactivos fueron de grado reactivo de la marca Sigma Aldrich.

La lacasa se obtuvo del producto comercial Deni Lite II S de Novozymes México. Este producto está formulado para decolorar azul índigo. Greca *et al.* (2001) lo caracterizaron e indicaron que está compuesto por: lacasa, ácido fenotiazin-10 propiónico como mediador y un surfactante no iónico, en amortiguador de pH de fosfatos. Para estas pruebas se utilizó el ABTS (ácido 2,2 azino bis (3-etilbenzotizoline 6 sulfónico) como mediador, ultra puro de la marca Amresco. Es importante resaltar que no se encontraron referencias de trabajos donde se utilice el ácido fenotiazin-10 propiónico como mediador de la lacasa; compuesto que según Greca *et al.* 2001, se encuentra en el producto comercial, por ello se realizó un proceso de purificación para eliminarlo y en su lugar se

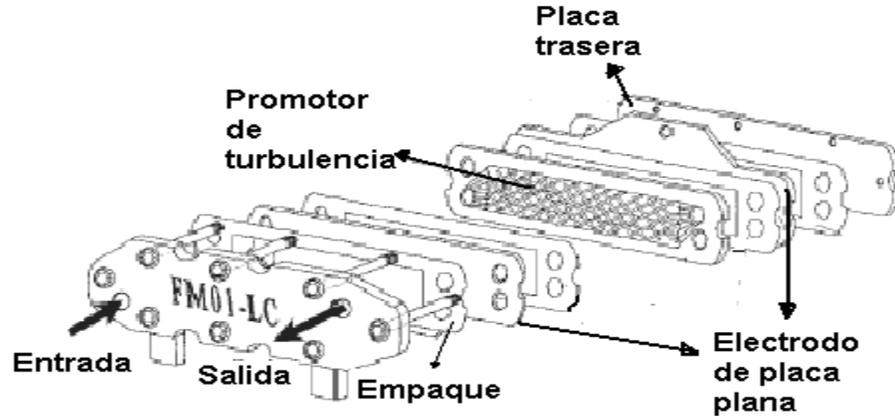
trabajo con el ABTS, que es el mediador de la lacasa que mas se ha reportado y además hay experiencias previas con dicho compuesto en el grupo de trabajo.

Para las pruebas de toxicidad se utilizaron los siguientes reactivos: ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), ácido etilen diamino tetra-acético (EDTA), ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) al 30%, ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), acetona ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ), agua destilada, bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ), cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), cloruro de manganeso ( $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), cloruro de potasio (KCl), cloruro de sodio (NaCl), dodecil sulfato de sodio (SDS), fosfato monobásico de potasio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), fosfato dibásico de potasio ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ), hidróxido de potasio (KOH), nitrato de cobalto ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), nitrato de sodio  $\text{NaNO}_3$ , óxido de molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ), selenito de sodio ( $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ ), sulfato de calcio ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), sulfato de magnesio ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), sulfato de zinc ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), todos fueron grado analítico y se utilizaron en la preparación de agua reconstituida y medio de cultivo para la producción de algas para las pruebas de toxicidad.

#### **4.2 Equipos.**

Un potencióstato-galvanostato EG&G modelo PAR273 y un software M270 fueron usados para todo los experimentos voltamperométricos en el estudio de electroincineración.

Para los experimentos de electroincineración, se utilizo una celda FM01-LC la cual ha sido descrita a detalle en la literatura (Walsh *et al.* 1998, Brown *et al.* 1993, Brown *et al.* 1992, Griffiths *et al.* 2005, Trinidad *et al.* 1996). La figura 11 presenta el diseño de la celda, incluye promotores de turbulencia usados con la celda en canal.



**Figura 11.-** Celda electrolítica de laboratorio FM01-LC en modo no dividido, y promotores de turbulencia tipo D de malla de plástico.

Los promotores de turbulencia fueron mallas de plástico, promotores tipo D (Walsh *et al.* 1998, Brown *et al.* 1993, Griffiths *et al.* 2005). En este trabajo el espacio inter-electrodico fue de 0.55 cm de grosor. Como electrodo de trabajo y contraelectrodo se utilizó electrodos de diamante dopados con boro (BDD) y una placa de titanio platinizada respectivamente. Los detalles de la celda FM01-LC se muestran en la Tabla 8.

**Tabla 8.-** Dimensiones del electrodo BDD 2D, detalles experimentales de la celda electrolítica FM01-LC.

	BDD 2D
Longitud del electrodo, L	16 cm
Altura del electrodo, B	4 cm
Espacio de electrodos, S	0.6 cm
Área de electrodo, A	64 cm <sup>2</sup>
Diámetro hidráulico (equivalente), de = 2BS/(B+S)	1.046 cm
Velocidad promedio de fluido, u	cm s <sup>-1</sup>
Promotor de turbulencia	Malla de plástico tipo D *CD y **LD = 11 mm.
Temperatura	298 K

\* CD = dimensión interna de la diagonal de la malla corta.

\*\*LD = dimensión interna de la diagonal de la malla larga.

El análisis de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) para todas las pruebas realizadas, se desarrolló usando un baño seco Lab Line modelo 2008, y un espectrofotómetro Genesys 20 (ver anexo 3).

La coagulación química fue realizada con la técnica de Prueba de Jarras, utilizando un equipo Floculador Kemira Kemwater Floculator 2000.

Para las pruebas de determinación de Al y Fe residual en la pruebas de coagulación química, se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica marca GBC modelo 932AA.

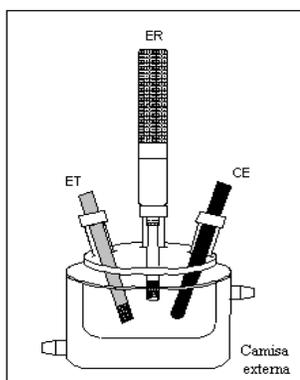
La decoloración de colorantes por medio de la enzima Lacasa se realizó utilizando un Espectrofotómetro UV-Visible marca Hewlett Packard 8453.

### 4.3 Metodología.

#### 4.3.1 Electroincineración.

##### a) Microelectrólisis.

Se empleó una celda de tres electrodos (figura 12). El electrodo de trabajo fue una barra de BDD de 1 cm x 5 cm x 0.1 cm con 1 cm<sup>2</sup> de área geométrica expuesta al electrolito. El potencial fue medido vs un electrodo de referencia de sulfatos saturado (SSE) (Radiometer –model-XR200) y se utilizó como contraelectrodo una barra de grafito. Todos las mediciones de los potenciales presentados en este trabajo se muestran corregidos al electrodo normal de hidrogeno (SHE). Es importante mencionar que todas las pruebas fueron en atmósfera de nitrógeno.



**Figura 12.-** Celda típica de tres electrodos, empleada para estudios de microelectrólisis. CE es el contra-electrodo (ánodo de grafito), ET es el electrodo de trabajo (electrodo de BDD), ER es el electrodo de referencia (SSE).

## **b) Macroelectrólisis.**

La incineración electroquímica de los colorantes, se realizó dentro de una celda FM01-LC a 5.3 y 15 mA cm<sup>-2</sup> de densidad de corriente (dato de intensidad previamente determinado por los estudios de microelectrólisis); a diferentes números de Re comprendidos entre 1600 < Re < 18,300.

Las electrólisis fueron desarrolladas usando 1 mM (536 ppm DQO) de colorante índigo. Durante la electrólisis se tomaron muestras a diferentes tiempos para el análisis de la DQO. Los valores de la DQO fueron determinados por el método de dicromato a reflujo cerrado (APHA 1995). Es importante mencionar que el análisis de la DQO elimina la interferencia de las especies de cloruros

### **4.3.2 Coagulación química.**

Las concentración de Sulfato de Aluminio (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) ensayadas fueron 140, 160, 180, 200, 220 y 240 mg L<sup>-1</sup>, mientras que las concentraciones de Sulfato Férrico (Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) fueron 40, 60, 80, 100, 120 y 140 mg L<sup>-1</sup>. Para cada prueba de jarras se determinó el pH inicial, pH final, DQO final y la concentración de metal remanentes en la solución (Al y Fe) por medio de la técnica de absorción atómica.

#### **a) Coagulación química con control de pH.**

Posteriormente se realizó otra serie de experimentos para los cuatro colorantes, en los cuales se controló el pH del proceso, manteniéndolo en el óptimo para la formación de las especies responsables de la coagulación. Para el (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) en 4.5 y para el (Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) a valores de pH mayores a 3, parámetros definidos de acuerdo con los resultados arrojados del análisis de los diagramas de especiación.

### **4.3.3 Tratamiento con lacasa.**

#### **a) Purificación de la enzima Lacasa.**

Se siguió el siguiente proceso de purificación de la enzima comercial: Se disolvieron 15 g de Deni Lite II S en 100 mL de agua destilada y se mantuvieron en agitación continua por 2 hrs. Se centrifugó a 10 000 rpm a 10°C por 20 min. El sobrenadante se filtró y se agregaron 150 mL del filtrado en 500 mL de acetona a 5°C. La mezcla se dejó en baño de hielo por 3 hrs. Posteriormente se centrifugó a 10,000 rpm a -10°C por 20 minutos. El sólido (lacasa) se lavó 3 veces con acetona a 0°C. y se dejó en un desecador para eliminar la acetona remanente. Se disolvieron 3 g de enzima en 10 mL de amortiguador acetatos 0.1 M a pH 5 y se conservó en refrigeración para su uso posterior.

#### **b) Determinación de la actividad de la lacasa.**

Se midió el cambio de absorbancia con el tiempo a 25 °C, de una solución conteniendo: 0.1 ml de enzima 1:100 V/V con 0.8 ml amortiguador de acetatos 0.1 M a pH 5 y 0.1 ml de ABTS 5 mM. El testigo se hizo mezclando 0.1 mL de la solución de la lacasa, 0.1 mL de amortiguador de acetatos 0.1 M a pH 5 y 0.8 mL de agua destilada. Se leyó el cambio de absorbancia a 728 nm cada 15 s por 3 min. (Solís *et al.* 2005, Tiller *et al.* 1999).

#### **c) Pruebas para decoloración con lacasa.**

Las muestras preparadas contenían 0.2 mL de enzima 1:100 V/V, 1.6 mL de solución modelo de colorante, 0.5 mL de ABTS 5 mM. Se leyó el cambio de absorbancia para cada uno de los colorantes en diferentes longitudes de onda. para el índigo en 600 nm, para el azul directo en 560 nm y para el café directo en 420 nm. Las lecturas se realizaron durante 15 días.

Al final de cada prueba se cuantifico la DQO donde se uso un control conteniendo únicamente enzima y mediador en las mismas cantidades que las muestras de reacción, el valor de DQO de este control se sustrajo a los valores de

las muestras. En todos los casos, previamente se ultra filtraron con una membrana de 3 kDa para eliminar el efecto de la enzima.

#### **4.3.4 Toxicidad.**

La prueba de toxicidad, se realizaron estableciendo la siguientes condiciones de trabajo;

##### **a) Condiciones ambientales para el cultivo de *Daphnia magna*.**

Se determinó un espacio adecuado para el cultivo y cuidado de los organismos de prueba, este espacio debe tener los aditamentos necesarios para mantener una temperatura de  $20^{\circ}\text{C} \pm 2$ , y un fotoperiodo de 16 h luz/8h oscuridad, utilizando un termómetro y un controlador de fotoperíodo “Timer” respectivamente. Para la iluminación del cultivo, deben utilizarse lámparas fluorescentes “luz de día” que proporcionen una luminosidad a los cultivos de 600 a 1000 luxes, según lo indica la NMX-AA-087-1995-SCFI.

##### **b) Alimentación.**

El alimento está constituido por la especie de microalgas verdes *Chlorella vulgaris*. La alimentación se realiza hasta 3 veces por semana (lunes, miércoles y viernes). La cantidad de alimento suministrada a la *Daphnia* cada tercer día debe ser de 1.3 células/mL de *Chlorella vulgaris*, utilizando pipetas graduadas de 10 mL. El conteo de las células algales se efectúa con la ayuda de una cámara de Neubauer. Las microalgas se separan del medio del cultivo antes de ser suministradas como alimento. La separación se hace por configuración, filtración o sedimentación. Las microalgas concentradas se conservan en oscuridad y refrigeración a  $4^{\circ}\text{C} \pm 2$  en frascos ámbar, utilizándose como alimento inmediatamente y hasta por un período máximo de 2 semanas, después del cual debe desecharse cualquier remanente y emplear un nuevo concentrado.

### **c) Preparación del agua reconstituida.**

Para la preparación de agua reconstituida, se colocaron 19 L de agua destilada en un garrafón de vidrio de 20 L perfectamente limpio. Se agregaron 2.4 g de sulfato de magnesio ( $\text{MgSO}_4$ ); 3.48 g de bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ) y 0.16 g de cloruro de potasio (KCl) al recipiente en el orden respectivo. Posteriormente se agregaron 2.4 g de sulfato de calcio ( $\text{CaSO}_4 - 2\text{H}_2\text{O}$ ) a 1000 ml de agua destilada en un matraz Erlenmeyer de 1000 ml. Se colocó la solución en agitación hasta que el sulfato de calcio ( $\text{CaSO}_4 - 2\text{H}_2\text{O}$ ) estuvo completamente disuelto. Se adicionaron a los 19 L preparados con anterioridad y se mezclaron perfectamente. Se agregaron 20  $\mu\text{g}$  de selenito de sodio ( $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ ) y se aireó por mínimo 24 h.

Para detectar la calidad óptima del agua reconstituida, se colocó durante 24 h a 10 neonatos en una muestra de 100 mL; sí al término de este tiempo no se registró mortalidad, el agua fue apta para ser utilizada en el cultivo y/o en la prueba de toxicidad.

### **d) Prueba exploratoria de toxicidad en efluentes.**

Esta prueba sirve para determinar si un efluente es tóxico o no, y en su caso, permite definir el intervalo de concentraciones que se deben aplicar en una prueba definitiva. En este bioensayo se probaron cinco concentraciones siguiéndose los lineamientos de la NMX-AA-087-1995-SCFI, para la prueba exploratoria. Las concentraciones señaladas son: 100 %, 50 %, 25 %, 12.5 % y 6.25 %, más un testigo sin la adición de la muestra a probar (0 %). En cada una de las soluciones se colocan 10 neonatos y después de 24 h de exposición se observó el porcentaje de mortalidad, se registraron los límites de concentración en el cual se presentó la mayor mortandad y se procedió a realizar las pruebas definitivas.

#### **e) Prueba definitiva en efluentes.**

Una vez registradas las observaciones obtenidas en la prueba exploratoria, se determina el intervalo de concentraciones que debe ser usado en la prueba definitiva. Se preparan nuevamente 5 diluciones en el intervalo de la concentración en el que se presentó la mayor mortalidad en la prueba exploratoria, se colocan 10 neonatos en las soluciones y después de 24 h de exposición, se lee la prueba y se registra el porcentaje de mortalidad el cual sirve para calcular la Concentración Letal Media ( $CL_{50}$ ) que afecta al 50 % de los organismos expuestos.

#### **f) Expresión de resultados.**

Para calcular la  $CL_{50}$ , se usó el “Método de Unidades Probabilísticas” “Probit” (NMX-AA-087-1995-SCFI), el cual evalúa la relación concentración respuesta de un contaminante sobre un organismo, medido en términos de su  $CL_{50}$  y su precisión o intervalo de confianza.

## 5 Resultados y Discusión.

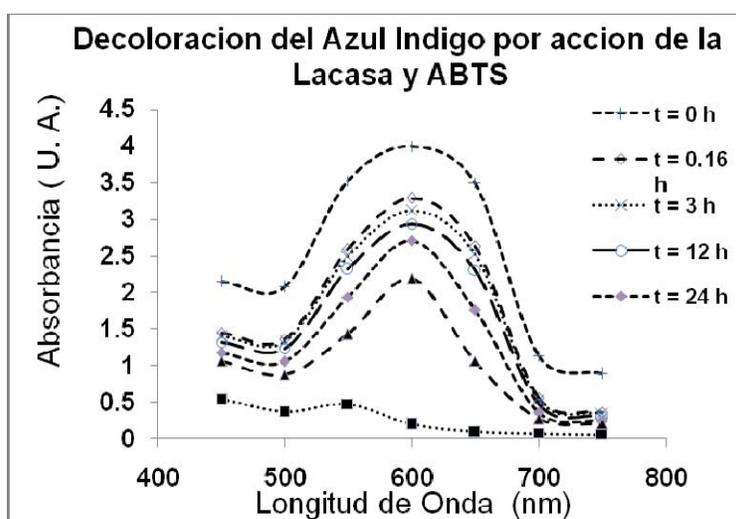
### 5.1 Tratamiento enzimático con Lacasa.

La lacasa es una de las enzimas que más se ha estudiado para la decoloración de efluentes textiles.

Durante este trabajo se utilizó la enzima en solución para estudiar los procesos de decoloración a las condiciones de operación que recomienda el fabricante (Novo Nordisk, 1999).

#### a) Azul índigo.

En la figura 13, se muestran los cambios de absorbancia a 600 nm (Longitud de Onda de máxima absorción del índigo) con el tiempo, indicando la decoloración del índigo por acción de la lacasa, usando como mediador al ABTS. El proceso de decoloración fue lento, durante las primeras 3 h, se observó una decoloración del 25 % a las condiciones probadas, y se requirieron de aproximadamente 72 h para decolorar el índigo hasta aproximadamente un 95 %, mientras que con las técnicas de coagulación química y electroincineración el proceso se realizó en no más de 3 a 4 hrs, por lo que esta sería una limitante para este método de oxidación biológica,



**Figura 13.-** Espectro de UV – visible que muestra la decoloración del colorante azul índigo en un tiempo de exposición de 72 h, medidas a una longitud de onda de 600 nm.

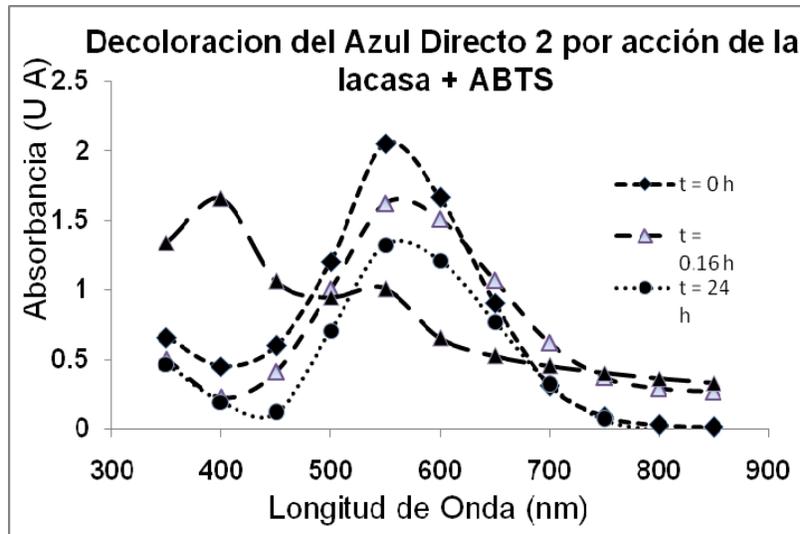
La DQO, a las 72 hr fue 250 mg/L, este valor tan alto, comparado con los valores obtenidos después de aplicar la electroincineración, se puede explicar porque durante la oxidación de colorantes con la enzima lacasa solamente se rompen enlaces quedando todavía compuestos orgánicos. Estos compuestos no se remueven de la solución, explicando así una alta concentración de materia orgánica, según se indica en diversos trabajos de investigación. Por ejemplo, Campos et al. (2001) explica que la molécula de índigo se oxida enzimáticamente hasta la formación de isatín que posteriormente se hidroliza a ácido antranílico (figura 8). Por oxidación enzimática ocurre la decoloración de la solución y no así la mineralización del colorante.

Para proponerse el uso industrial de tratamiento de efluentes textiles con enzima lacasa, deberían realizarse estudios económicos con diferentes cantidades de enzima para disminuir los tiempos de reacción e incluso su aplicación en forma inmovilizada para reusarla e incluso proponer sistemas para la producción de la enzima, ya que es cara y su obtención en crudo es sencilla, con el uso de hongos crecidos sobre desechos agroindustriales.

### **b) Azul directo 2.**

En la figura 14, se muestra el proceso de decoloración del colorante Azul directo 2 por acción de la lacasa usando como mediador al ABTS, mediante el registro de la absorbancia a 550 nm (Longitud de onda de máxima absorción del Azul Directo 2) y diferentes tiempos de reacción. Durante las primeras 24 h, se observó una decoloración de 36 %, el Azul directo 2 alcanzó aproximadamente un 50.94 % de la decoloración en un periodo de 72 h, mientras que con los otros procesos la decoloración ocurrió en un lapso de 3 a 4 h. La DQO a las 72 hr fue prácticamente el valor inicial de 536 mg/L, también en este caso, la reacción con la enzima no mineralizó al colorante. Mientras que la decoloración fue lenta pero paulatina, por lo que el factor tiempo sería una limitante para la aplicación industrial de este método de oxidación biológica, a las condiciones aquí utilizadas,

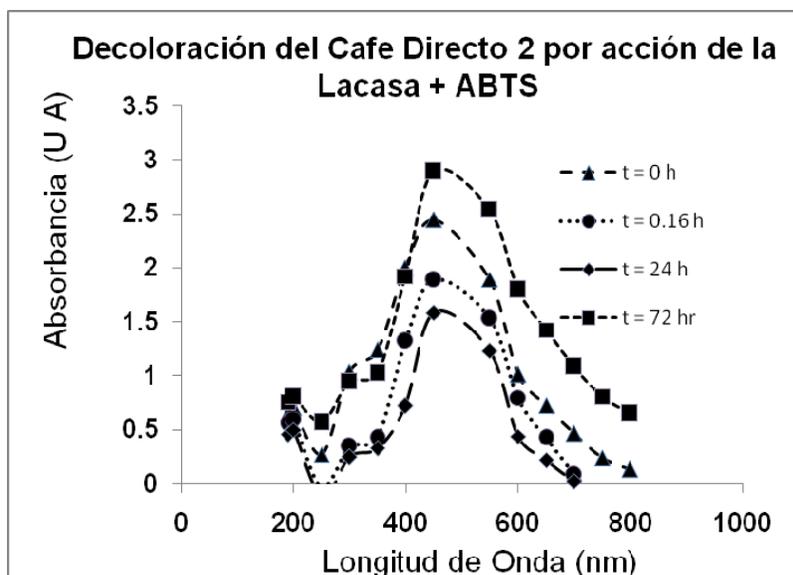
además de que únicamente removió el color y no así la DQO, haciendo necesaria una operación posterior para la remoción de la DQO.



**Figura 14.-** Espectro de UV – visible que muestra la decoloración del colorante azul directo 2 en un tiempo de exposición de 72 h, medidas a una longitud de onda de 550 nm.

### c) Café directo 2.

En la figura 15, se muestra la variación en la absorbancia a 450 nm (Longitud de onda de máxima absorción del colorante Café Directo 2), de la reacción de decoloración del Café directo 2 por acción de la lacasa, usando como mediador al ABTS obtenida a diferentes tiempos de monitoreo. El proceso de decoloración fue lento pero continuo de tal forma que durante las primeras 24 h, se observó una decoloración de 35 %, y se alcanzó aproximadamente un 45 % de decoloración en un periodo de 72 h, sin embargo. La DQO a las 72 hr se mantuvo cercano al valor inicial de 536 mg/L. Nuevamente comparando con lo procesos de electroincineración y coagulación química se observa que los tiempo requeridos para la oxidación enzimática a las condiciones probadas son muy largos. Variando las condiciones de reacción como serían la cantidad de la enzima y la temperatura (realizando el proceso no a temperatura ambiente sino a 35 °C) se podrían obtener mayores eficiencias de reacción pero los costos serian mayores.



**Figura 15.-** Espectro de UV – visible que muestra la decoloración del colorante Café directo 2 en un tiempo de exposición de 72 h, medidas a una longitud de onda de 450 nm.

En el caso del colorante Negro directo 22, no se detectaron cambios en el espectrofotómetro UV/Vis, por lo que no se reportan resultados de este colorante.

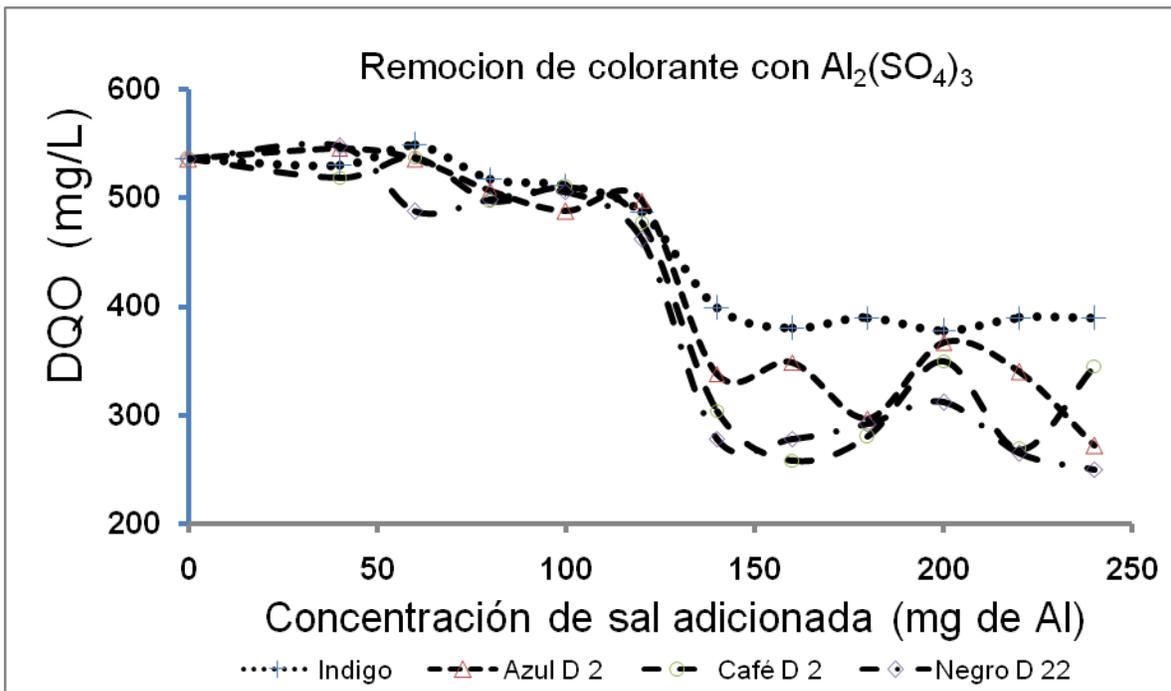
El tratamiento de efluentes textiles utilizando la enzima lacasa solamente puede ser recomendada para el azul índigo, ya que ocurrió una decoloración casi completa en un lapso relativamente corto de 72 hr y removió 53 % de la DQO inicial, sin embargo, se debe considerar una unidad posterior para remover la materia orgánica remanente hasta el límite máximo permisible por la normatividad.

## 5.2 Coagulación química.

Los resultados que se muestran a continuación se obtuvieron de los experimentos de prueba de jarras, utilizando como referencia la concentración de sales coagulantes que comúnmente se utilizan en las plantas de tratamiento de agua.

La Figura 16, muestra que la remoción de colorante con sulfato de aluminio solo se alcanzan a concentraciones mayores a 140 mg/L de Al, a concentraciones menores a 140 mg/L no se observa una variación significativa.

Se observó una remoción para el índigo del 29.48 %, para el azul directo 2 de de 49.26 %; para el café directo la remoción obtenida fue de 51.87 % y para el negro directo 22 fue de 53.36 % de remoción de la materia orgánica.



**Figura 16.-** DQO en las pruebas de jarras para los 4 colorantes de mayor uso en la industria textil, utilizando como sal coagulante al  $Al_2(SO_4)_3$ .

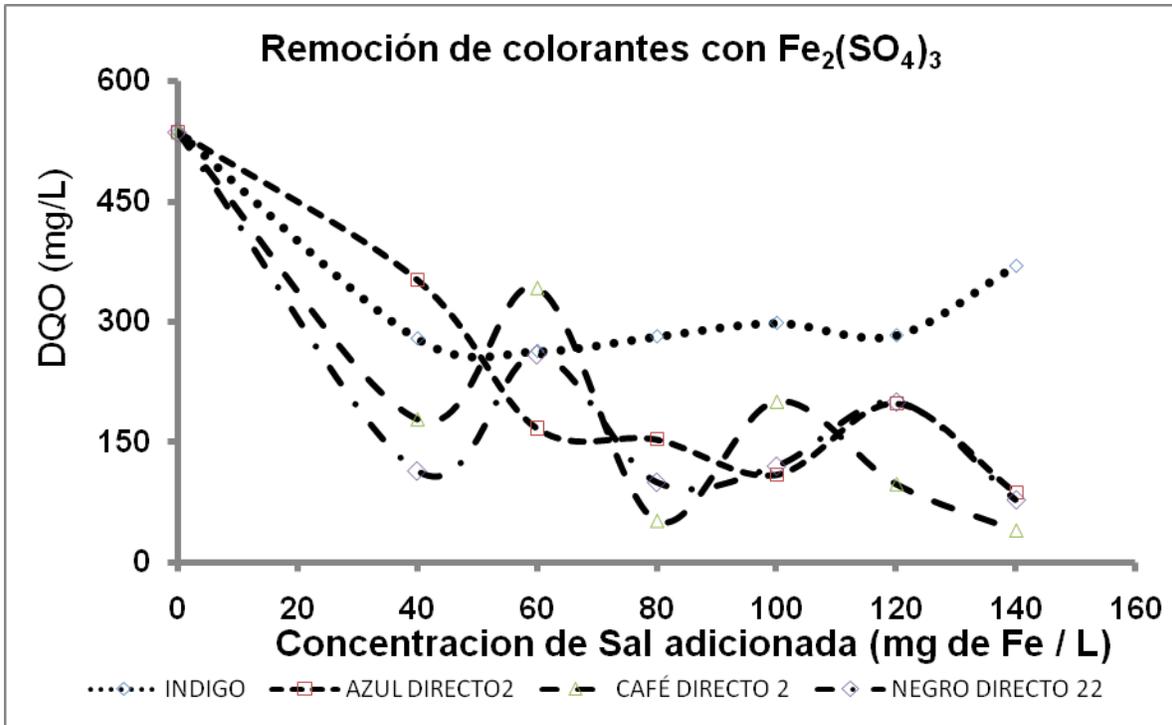
La tabla 9 muestra los valores de pH inicial y final, DQO final y cantidad de iones remanente, después de la prueba de jarras realizada con Al. Se observa que en todos los casos el pH final fue ácido y la cantidad de Al que permaneció en la solución fue considerable. Tan sólo se aprovecharon de iones Al para el índigo 207.52 mg; para el azul directo 2, 17.64 mg; para el café directo 2, tan sólo 26.22 mg y para el negro directo 22 la utilización de la sal coagulante fue de 21.59 mg. El proceso efectuado, como usualmente se realiza en las plantas de tratamiento de agua no fue el óptimo. Por un lado, porque en las plantas de tratamiento de

agua, usualmente necesitan coagular material en suspensión; mientras que en este caso, es material en solución; y por otro, las bajas eficiencias de remoción de colorante se pueden asociar a que el pH de la solución durante el proceso no se controló en el intervalo de pH óptimo.

**Tabla 9.-** Resultados de la prueba de jarras empleando 240 mg Al.

Colorante	pH inicial	pH final	DQO final (mg/L)	Al remanente (mg/L)
Índigo	6.34	3.45	378	32.4
Azul Directo 2	6.34	3.33	272	222.3
Café Directo 2	6.34	3.23	258	213.7
Negro Directo 22	6.34	3.26	250	218.4

La Figura 17, muestra la remoción de colorantes con sulfato férrico observándose una remoción para el índigo del 51.68 %, para el colorante azul directo 2 fue de 83.78 %, para el colorante café directo la remoción obtenida fue de 92.73 % y para el negro directo 22 fue de 85.45 % de remoción de la materia orgánica. Se observó que con esta sal coagulante, la remoción de la materia orgánica fue mayor que con la sal de Al, requiriendo menor cantidad de la sal de Fe respecto al sulfato de aluminio.



**Figura 17.-** Decremento de la DQO en las pruebas de jarras para los colorantes de mayor uso en la industria textil, usando como sal coagulante al Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

La tabla 10 muestra los resultados de las pruebas de jarras empleando (Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>), se observa que en todos los casos el pH final fue ácido y permaneció en la solución una cantidad importante de Fe. El adicionar mayores cantidades del sulfato no fue un factor importante para aumentar la remoción de la materia orgánica.

**Tabla 10.-** Resultados de la prueba de jarras con 100 mg de Fe.

Colorante	pH inicial	pH final	DQO final (mg/L)	Fe remanente (mg/L)
Índigo	6.34	3.4	259	64.3
Azul Directo 2	6.34	2.9	87	45.1
Café Directo 2	6.34	3.2	39	37.2
Negro Directo 22	6.34	3.3	78	45.1

Esta eficiencias de remoción de colorante se pueden asociar a que el pH de la solución durante el proceso no se controló, por lo que no se favoreció durante

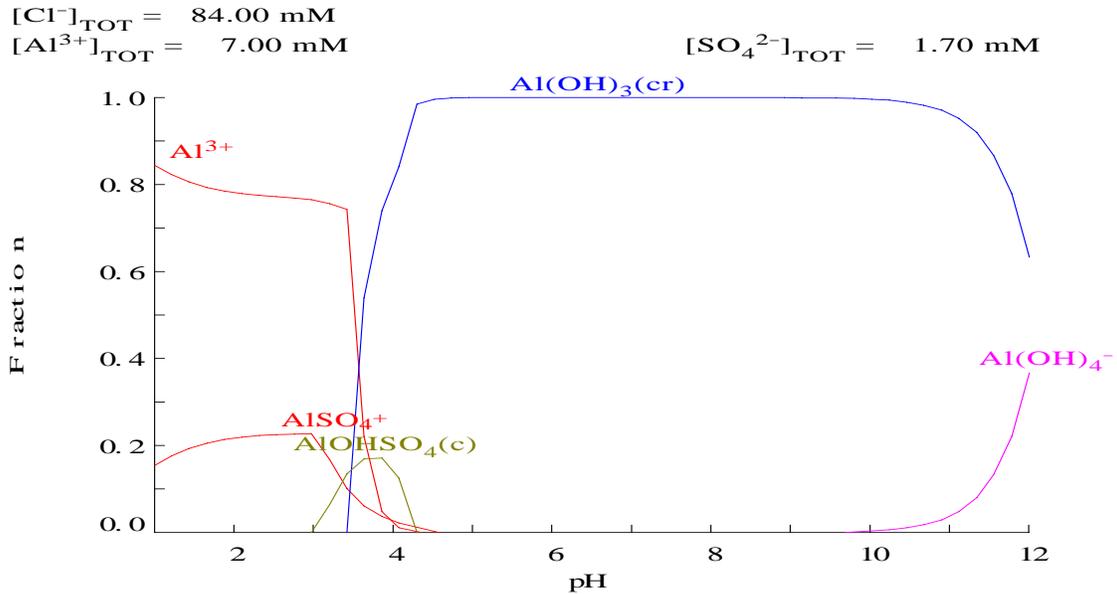
todo el proceso la formación de la especie responsable del proceso de coagulación, además, de que no toda la sal de Fe se aprovechó en la formación del floc, ya que se observó gran cantidad de Hierro remanente en la solución después del tratamiento. Esto explica también el porque al adicionar cantidades mayores de sal, la variación en la eficiencia de la disminución de la DQO no fue significativa. Ya que a una mayor concentración de sal coagulante no hubo efecto alguno sobre el pH y por lo tanto no se modificó la formación de la especie que favorece el proceso de coagulación.

Debido a que las eficiencias en las pruebas de jarras fueron bajas, utilizando las sales de Al, y en la búsqueda de mejorar el proceso de coagulación, se realizó un estudio de especiación química, con el fin de identificar las condiciones óptimas para mejorar el proceso, los resultados se muestran a continuación.

### **5.2.1 Especiación química**

Con las constantes de formación de la base de datos HYDRA y con ayuda del programa MEDUSA, se elaboraron diagramas de fracciones de especies de aluminio que se forman al ser adicionada la sal coagulante a la solución y se determinaron cuáles de éstas son las que predominaron a las condiciones estudiadas. Los valores de las constantes de formación utilizadas, se encuentran descritas en el anexo 2.

La figura 18 corresponde al diagrama de fracciones molares correspondiente al sistema  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{NaCl}$ . Se puede observar que, desde valores de pH ácidos, arriba de 4.5 y hasta pH alcalinos, la especie  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{cr})$  es la que predomina, independientemente de la presencia de cloruros, las cuales no complejaron el ion metálico al igual que los sulfatos, aunque estos últimos si presentan especies en solución, a valores de pH muy ácidos.

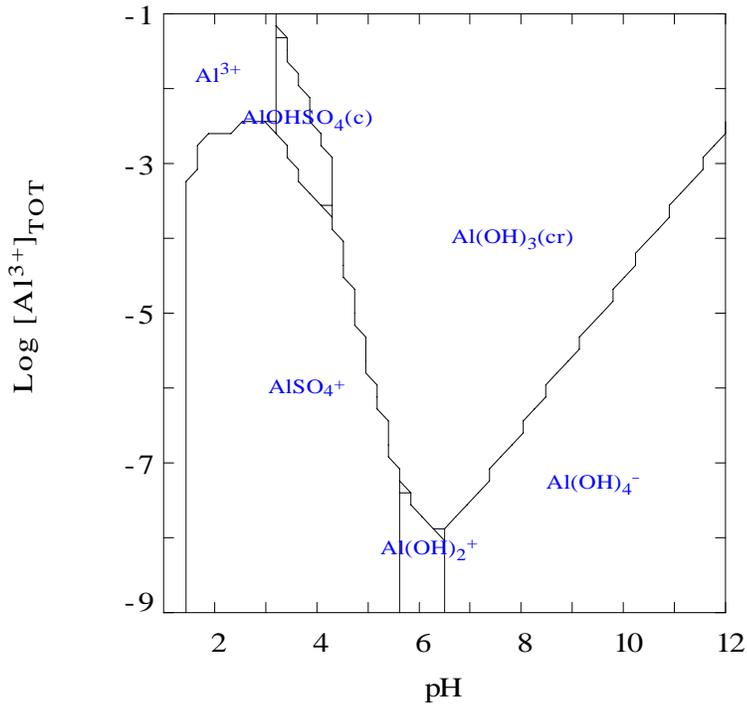


**Figura 18.-** Diagramas de Fracciones para  $\text{Al}^{3+}$  (7mM) en presencia de cloruros (84mM) y sulfatos (1.7 mM).

En la Figura 19 se presenta el Diagrama de Existencia de Predominio para la concentración total de  $\text{Al}^{3+}$ , en donde se observan las distintas zonas donde predominan las diferentes especies que se formarían si se utilizaran concentraciones diferentes a las condiciones experimentales, incluso concentraciones muy bajas del orden de  $10^{-6} \text{ M}$ ; de este diagrama se obtuvo evidencia suficiente para demostrar que un control de pH a partir de 4.5, es el óptimo para el proceso de coagulación, ya que la especie coagulante que es el  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , se forma en este valor de pH y hasta un valor de pH alcalino, manejando las concentraciones del experimento (7 mM), libre de otras especies químicas que pudieran interferir en el proceso, como se mostró en la figura 18 que corresponde a la fracción de la concentración de estudio.

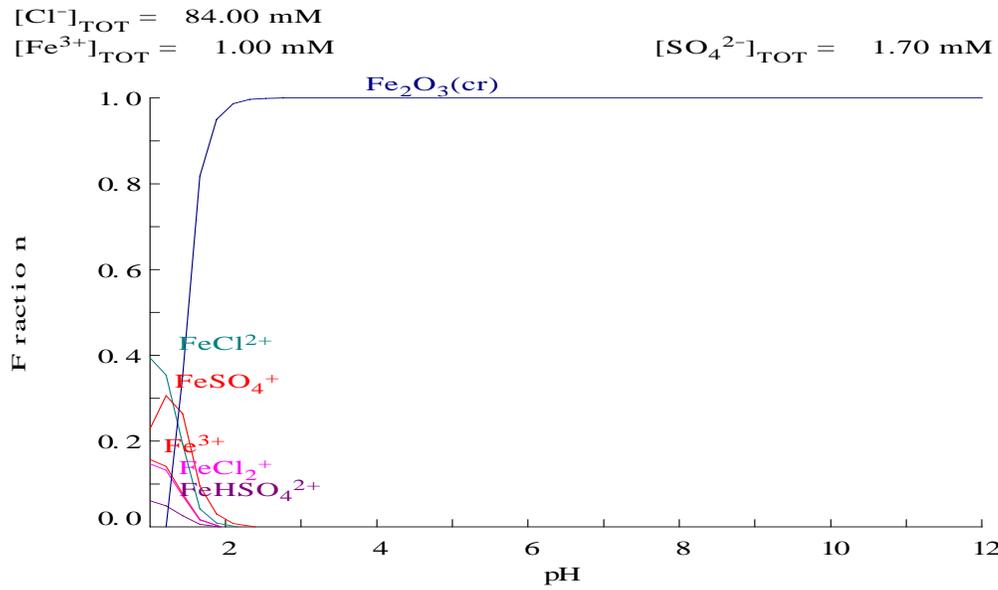
$[\text{Cl}^-]_{\text{TOT}} = 1.00 \text{ nM}$

$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 1.70 \text{ mM}$



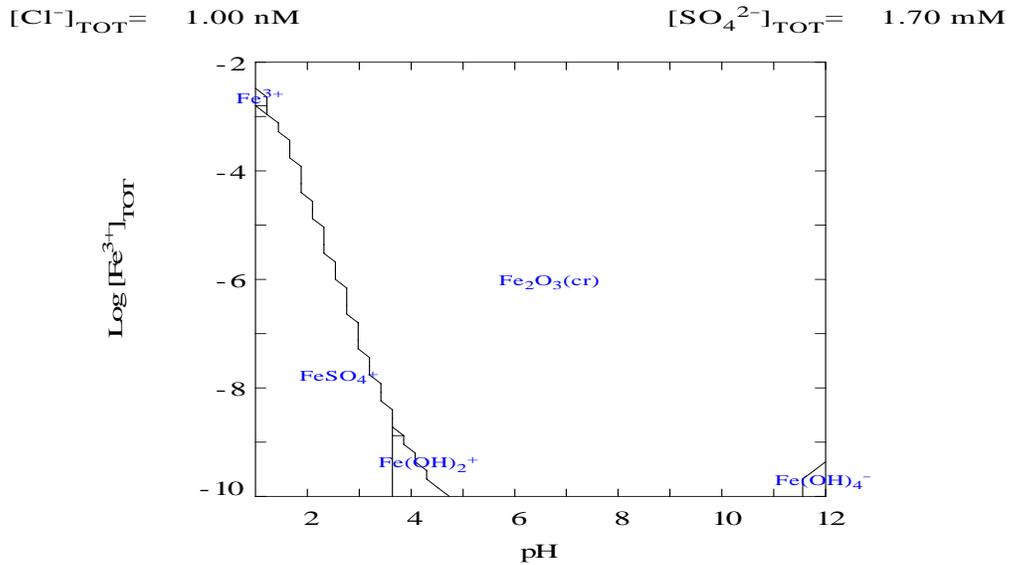
**Figura 19.-** Diagramas de Existencia de Predominio para  $\text{Al}^{3+}$  (7mM) en presencia de cloruros (84mM) y sulfatos (1.7 mM).

Se elaboraron los diagramas de fracciones de especies para  $\text{Fe}^{3+}$  (Figura 20), y se determinaron las especies químicas que en esta predominaron a las condiciones experimentales estudiadas. Se puede observar que desde valores de pH muy ácidos (arriba de pH 2), la especie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es la que predominó. La presencia de especies de cloruros se presentó en bajo porcentaje y se formaron a valores de pH muy ácidos, este mismo fenómeno se observa para las especies con sulfatos.



**Figura 20.-** Diagramas de Fracciones para  $\text{Fe}^{3+}$  (1mM), en presencia de cloruros (84mM) y sulfatos (1.7mM).

En la Figura 21 se presenta el Diagrama de Existencia de Predominio para la concentración total de  $\text{Fe}^{3+}$ , como función del pH, en este se puede observar además que a partir del valor de pH 2, fue el pH óptimo para la formación de la especie de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , que es la responsable de llevar a cabo los procesos de floculación-coagulación en las plantas de tratamiento de aguas residuales. Por lo que las condiciones de operación deben ser en las que se favorezca la formación de dicha especie. De este diagrama se obtuvo evidencia suficiente para demostrar que un control de pH a partir de 2, es el óptimo para el proceso de coagulación, ya que la especie coagulante que es el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , se forma a partir de este valor de pH y utilizando las concentraciones del experimento (1 mM), libre de otras especies químicas que pudieran interferir en el proceso, como se mostro en la figura 20 que corresponde a la fracción de la concentración de estudio.



**Figura 21.-** Diagrama de existencia de predominio para  $\text{Fe}^{3+}$  (1mM) en presencia de Cloruros (84mM) y Sulfatos (1.7 mM).

Con los diagramas de especiación química para el Al, que se discutieron anteriormente, se puede explicar la baja eficiencia de los experimentos realizados bajo las condiciones de operación de las plantas de tratamiento de agua, ya que iniciaron a un pH de 6.34; es decir, en la zona donde se favorece la formación del hidróxido y por lo tanto la adsorción de los colorantes. Sin embargo, conforme avanzó el proceso, el pH fue disminuyendo hasta llegar a valores pH por abajo de 3.5, zona donde predominan otras especies de Al, diferentes al hidróxido de aluminio, especie que es la responsable de adsorber al colorante y por lo tanto de realizar el proceso de la coagulación y la eliminación del colorante en el efluente. De esta manera, la remoción de la DQO únicamente alcanzó el 50 % para los colorantes azul directo 2, café directo 2 y negro directo 22, mientras que para el índigo tan sólo alcanzó una remoción del 29.48 %.

Por lo que se puede concluir que las sales coagulantes, a pesar de que se ha difundido su uso para el tratamiento de agua, en el caso de los colorantes no muestran eficiencia en las condiciones que generalmente se aplican en las plantas de tratamiento de agua. Para aumentar la eficiencia, de estos coagulantes, es

necesario controlar el pH en valores que se favorezca la formación de los hidróxidos de aluminio y durante todo el proceso, es decir valores superiores a 4.5.

Para el caso de Fe, la formación de la especie coagulante, el óxido férrico, favoreció su formación en valores de pH por arriba de 1, siendo el óptimo a valores mayores de 2. Todas las pruebas de jarras se iniciaron a pH 6.34, es decir en la zona donde predominó la formación del óxido, conforme avanzó el proceso de coagulación el pH disminuyó pero este siempre fue mayor a 2, es decir en todo el experimento aun con los cambios de pH propios del proceso se favoreció la formación del óxido férrico, esto explica el porque la eficiencia fue mayor empleando sulfato férrico que sulfato de aluminio y se requirieron además, de menores cantidades de la sal de hierro que de la correspondiente del aluminio y por lo consiguiente la cantidad de hierro remanente fue menor como se puede constatar en la tabla 11.

### **5.2.2. Pruebas de coagulación química con control de pH.**

De los diagramas de fracciones para las especies de Al y Fe (figura 18 y 20 y respectivamente), se determinó que el pH óptimo para los procesos de coagulación para las sales empleadas se encuentra en valores de pH de 4.5 para Al y pH mayor a 2 para Fe. Por esta razón se realizaron pruebas únicamente con 40 mg de cada sal comparando el proceso de coagulación controlando el pH durante el proceso y sin control. La Tabla 11, muestra los resultados de las pruebas de jarras, empleando Sales de Al y Fe como coagulantes.

**Tabla 11.-** Comparación de la remoción de la DQO con sales de  $Al_2(SO_4)_3$  y  $Fe_2(SO_4)_3$  con y sin control de pH, utilizando 40 mg/L de Al y Fe en todas las pruebas y DQO inicial de 536 mg/L.

Colorante	pH Controlado		Sin control de pH	
	DQO Final Tratamiento con Al (mg/L)	DQO Final Tratamiento con Fe (mg/L)	DQO Final Tratamiento con Al (mg/L)	DQO Final Tratamiento con Fe (mg/L)
Índigo	29	38	459	194
AD 2	39	37	469	143
CD 2	43	30	487	287
ND 22	47	34	472	268

Se observó que el pH influye de manera importante en los procesos de coagulación, ya que cuando el pH se controla durante el proceso de coagulación, la eficiencia incrementó significativamente. Empleando la sal de Al, en el caso del azul índigo, cuando el pH se controló, la DQO disminuyó en 94.5 %, comparado con el 14.3 % obtenido sin control de pH. De la misma manera, se realizaron pruebas de jarras controlando el pH para los colorantes azul directo 2, café directo 2 y negro directo 22, el comportamiento fue similar al del azul índigo, se observó que con el Al cuando el pH del proceso fue controlado, los valores de DQO disminuyeron de manera significativa registrándose valores de 92.7 %, 91.9 % y 91.1 % respectivamente comparado con la remoción de la DQO del 12.4 %, 9.0 % y 11.9 % registrada para el azul directo 2, café directo 2 y negro directo 22 respectivamente, cuando el pH no fue controlado.

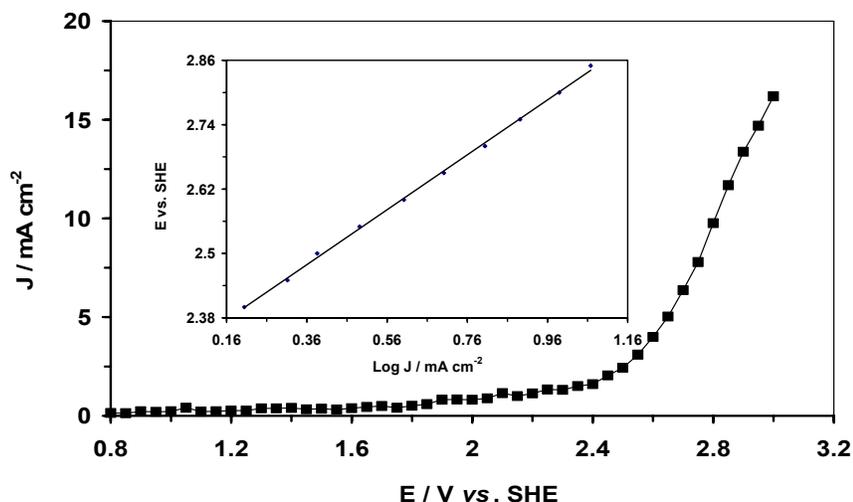
Para la sal de Fe, cuando el pH fue controlado durante el proceso, la eficiencia de remoción de colorante también fue mayor al registrado cuando no se controla el pH. Para el índigo, las diferencias fueron de 92.84 % de remoción de DQO con control de pH y de 63.8 % sin control; para el azul directo 2 fue de 92.9% con control y del 73.3 % sin control; para el café directo 2 fue de 94.2% con control y de 46.3 % sin ajuste de pH y para el negro 22 las disminuciones de la DQO fueron de 93.9 % controlando el pH y de 49.8 % sin control.

Las pruebas de jarras con control de pH, demostraron que efectivamente, la eficiencia del proceso se incrementa cuando el pH es controlado y además se puede disminuir la cantidad de reactivo utilizado en el proceso, pues las condiciones de pH óptimas, llevaron a la formación de las especies responsables de la coagulación, como son el  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Empleando los diagramas de especiación para la predicción de condiciones de operación óptimas, además de efficientar la remoción de la materia orgánica, se minimizan los reactivos requeridos, se abaratan costos y finalmente se elimina en el efluente final una menor cantidad de la sal coagulante remanente, que por su naturaleza es un contaminante del agua.

### **5.3 Electroincineración.**

#### **5.3.1 Estudio de Microelectrólisis en la interfase BDD-NaCl**

La Figura 22 presenta la curva típica de corriente vs potencial anódico (J-E), construidas a un tiempo de muestreo de 3 s para la solución de índigo 1 mM (536 ppm DQO) en 0.05 M NaCl. El recuadro de esta Figura presenta la curva de Tafel. Del análisis de la Figura 22, se observó que la densidad de corriente se incrementó en función del potencial impuesto a  $E > 1.8$  V; mientras que a  $E < 1.8$  V se detectaron corrientes capacitivas, que son características de los electrodos BDD (Nava *et al.* 2007, Michaud *et al.* 2003). Por medio de las pendientes Tafel (recuadro de la Figura 22), la pendiente fue evaluada entre  $2.4 \leq E \leq 2.9$  V vs SHE, observándose un valor de  $510 \text{ mV década}^{-1}$ . Análisis similares de pendientes Tafel en el intervalo de  $2.4 \leq E \leq 2.9$  V, realizados para concentraciones de índigo de 0, 44, 143 y 243 ppm del colorante, respectivamente (resultados no presentados), mostraron una pendiente muy similar en todos los casos ( $510 \text{ mV década}^{-1}$ ). Este valor sugiere que el índigo fue oxidado de forma indirecta, por los productos del electrolito (0 ppm) formados sobre la superficie del electrodo.



**Figura 22.-** Curva típica de corriente muestreada versus pulso de potencial anódico, construida a partir de la corriente muestreada a un tiempo de 3 s. Electrolito 1 mM de índigo en 0.05M de NaCl. Grafica Tafel para la curva J vs E.

La pendiente Tafel de 510 mV década<sup>-1</sup> obtenida en este trabajo, fue mayor que la reportada en la literatura, de 250 mV década<sup>-1</sup> (Nava *et al* 2007, Michaud *et al.* 2003), en el intervalo comprendido entre  $2.3 \leq E \leq 2,9$  V vs SHE, para un medio en ácido sulfúrico y ácido perclórico. Es importante mencionar que Nava *et al.* 2007 y Michaud *et al.* 2003, indicaron que la formación de hidroxirradicales se llevó a cabo a  $2.3 \leq E \leq 2,9$  V vs SHE, de acuerdo con la reacción (5).



El hecho de que la pendiente obtenida en este trabajo fuera del doble a los reportados en la literatura, puede ser asociado con los procesos de adsorción de cloruros sobre la superficie del BDD. Un análisis con técnicas de impedancia pueden ser de mucha ayuda para el estudio arriba mencionado, sin embargo, esto estuvo fuera del alcance de este trabajo.

### 5.3.2 Estudio de Macroelectrólisis, utilizando una celda electroquímica FM01-LC y empleando un electrodo BDD.

Las electrólisis fueron llevadas a cabo, en un reactor con electrodos BDD con área de 64 cm<sup>2</sup> y un flujo determinado; a dos densidades de corriente (5.3 y

15 mA cm<sup>-2</sup>), para evaluar el efecto de la densidad de corriente en la degradación electroquímica. Estas dos densidades de corriente fueron seleccionadas para mantener el potencial del electrodo en un rango de 2.4 ≤ E ≤ 2.9 V, para favorecer la formación de radicales OH<sup>•</sup>. Las electrólisis fueron desarrolladas a diferentes numero de Reynolds comprendidos entre 1600 < Re < 18,300.

El número de Reynolds, relaciona las fuerzas inerciales entre las fuerza viscosas. El número de Reynolds se define de la siguiente manera:

$$\text{Re} = \frac{L^* v_b^* \rho}{\mu} = \frac{v^* d_e}{\nu} \quad (6)$$

En donde d<sub>e</sub> es el diámetro equivalente de la celda (cm), ν es la viscosidad cinemática (cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>) y v es la velocidad intersticial (cm s<sup>-1</sup>), la cual puede ser calculada por.

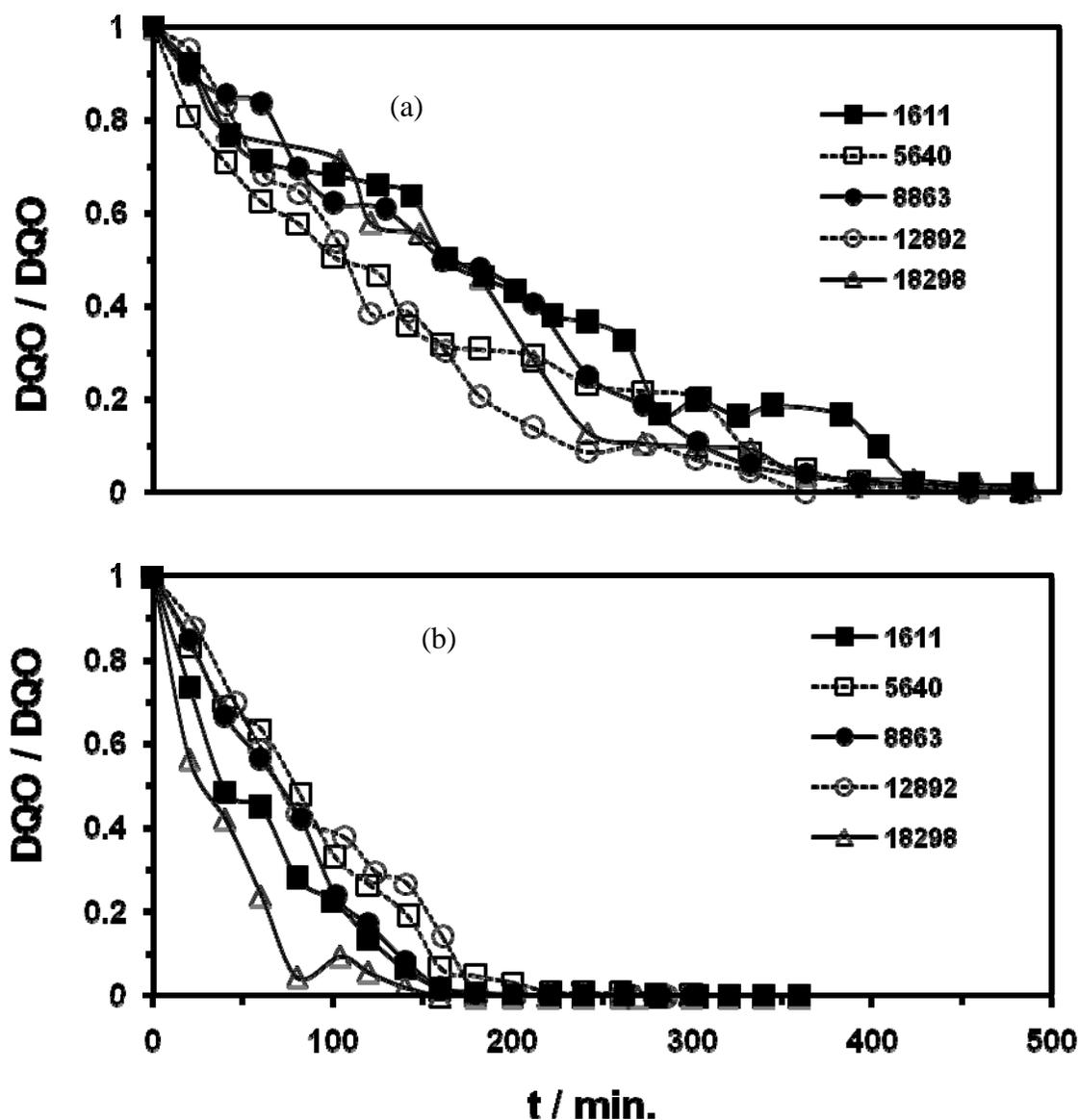
$$V = \frac{Q}{A_T \epsilon} \quad (7)$$

Donde, Q es el flujo volumétrico (cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>), A<sub>T</sub> es el área transversal (cm<sup>2</sup>) y ε es la fracción vacía (adimensional), utilizando estas ecuaciones se pudieron calcular los Re ensayados en este trabajo.

La Figura 23(a) presenta la variación de la DQO normalizada de índigo, a una densidad de corriente de 5.3 mA cm<sup>-2</sup>, como función del tiempo a diferentes valores de Re. Del análisis efectuado en la Figura 23(a) se observó, por un lado, que conforme avanzó la electrólisis, la concentración normalizada de DQO disminuyó. Por el otro lado, la incineración de la materia orgánica no dependió del incremento del número de Re, como un mejoramiento para el proceso.

Los resultados presentados en la Figura 23(b), obtenidos a una densidad de corriente de 15 mA cm<sup>-2</sup>, son similares a los presentados en la Figura 23(a). Para el análisis de la Figura 23(b), el decremento en la concentración normalizada de la DQO fue más importante que aquéllos desarrollados en electrólisis con 5.3 mA

$\text{cm}^{-2}$  (Figura 23(a)). El tiempo de degradación disminuyó aproximadamente a la mitad cuando la densidad de corriente aplicada fue de  $15 \text{ mA cm}^{-2}$ . Esto puede deberse a que a tal densidad de corriente, la cantidad de radicales hidroxilo formados fue mayor a los formados a  $5.3 \text{ mA cm}^{-2}$ .



**Figura 23.-** DQO normalizada durante la electrólisis de índigo sobre electrodos BDD en la celda electrolítica FM01-LC. Electrolito 1 mM de índigo en 0.05 M de NaCl a (a)  $5.3$  y (b)  $15 \text{ mA cm}^{-2}$ . El numero de Re esta presentado dentro de la figura.

Los resultados de la incineración electroquímica del índigo, según los valores obtenidos de la DQO (Figura 23 (a)-(b)) fueron de alrededor del 100 %. Los

resultados obtenidos para este trabajo fueron superiores que los reportados por Dogan *et al.* (2005), quien desarrolló incineración electroquímica de índigo en medio de cloruros obteniendo únicamente 60% de rendimiento de la mineralización en términos de DQO. El hecho de que Dogan haya obtenido pobres mineralizaciones, está asociado con el material de platino que empleó como ánodo, debido a que este material cataliza la evolución de oxígeno, haciéndolo menos eficiente en la degradación del índigo.

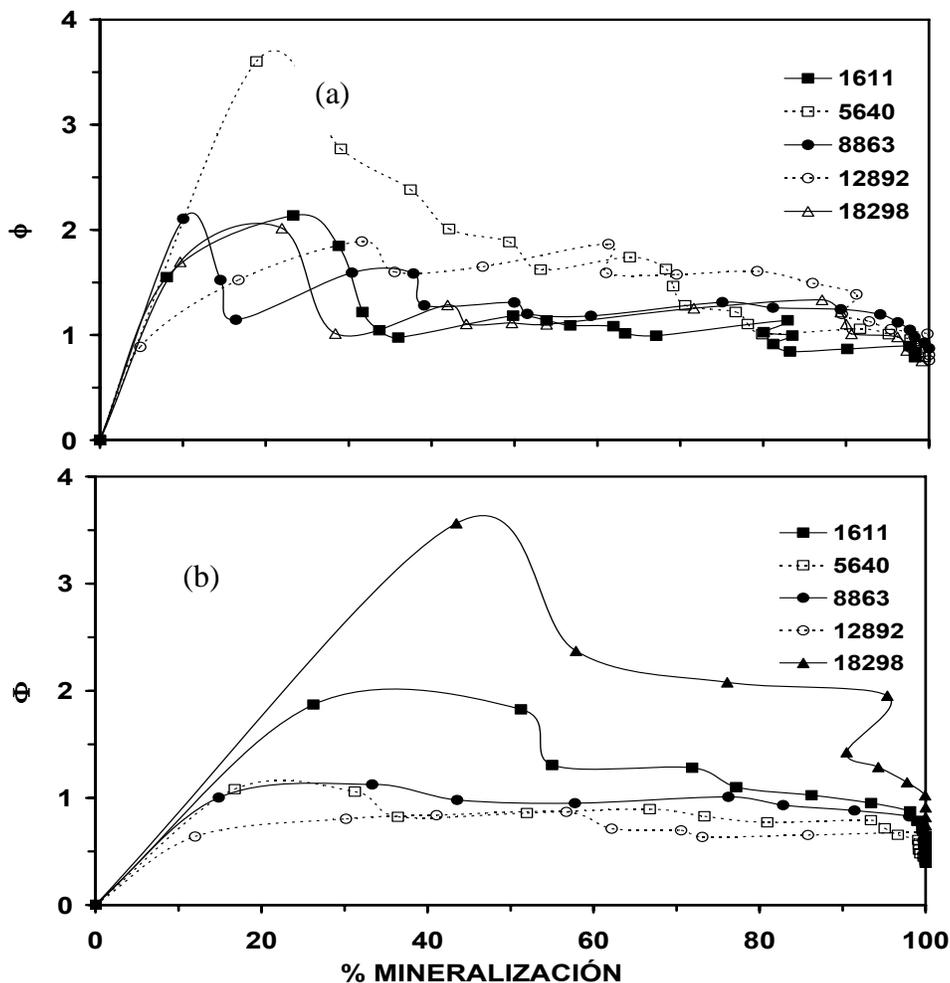
Es importante mencionar que no es marcado el efecto de la hidrodinámica en la velocidad de degradación, cuando ambas corrientes (5.3 y 15 mA cm<sup>-2</sup>) fueron aplicadas. Esto puede estar asociado con un mecanismo complejo en la degradación del índigo. Por otro lado, es importante mencionar que todas las electrólisis presentadas aquí, fueron desarrolladas en una celda FM01-LC no dividida, por esta razón, la degradación del índigo puede también involucrar reacciones en el cátodo.

Con los datos obtenidos de la DQO para todas las electrólisis a los valores de Reynolds estudiados (1611, 5640, 8863, 12892 y 18298), se calculó la eficiencia de corriente integral ( $\phi$ ) para las electrólisis desarrolladas a 5.3 y 15 mA cm<sup>-2</sup> y fue analizada como una función del porcentaje de oxidación de índigo, datos que se muestran en la Figura 24 (a) y (b) respectivamente. La estimación de la eficiencia de corriente integral fue determinada usando la ecuación (6) (Nava *et al.* 2007).

$$\phi = \frac{4FV[DQO(0) - DQO(t)]}{It} \quad (6)$$

Donde F es la constante de Faraday, 96 485 C mol<sup>-1</sup>, V es el volumen de la solución (cm<sup>-3</sup>), DQO (0) y DQO (t) es la demanda química de oxígeno en el inicio y a un tiempo (t) de la electrólisis, en mol cm<sup>-3</sup>, I es la corriente aplicada en la electrólisis en A, y t es el tiempo de electrólisis en (s).

La Figura 24 (a), indica que la eficiencia de corriente sobrepasó la unidad (valor teórico), en todos los valores de Re estudiados, esto se puede explicar porque los productos de oxidación del índigo ayudaron también a la degradación del mismo índigo. En la Figura 24 (b) la eficiencia de corriente adquirió valores mayores a la unidad en todos los valores de Re estudiados, excepto para un Re, el de 12 892.



**Figura 24.-** Eficiencia de corriente de mineralización durante la electrólisis del índigo sobre BDD en una celda electrolítica FM01-LC, evaluado para las condiciones (a) 5.3 y (b) 15 mA cm<sup>-2</sup>, El número de Re es presentado dentro de la figura.

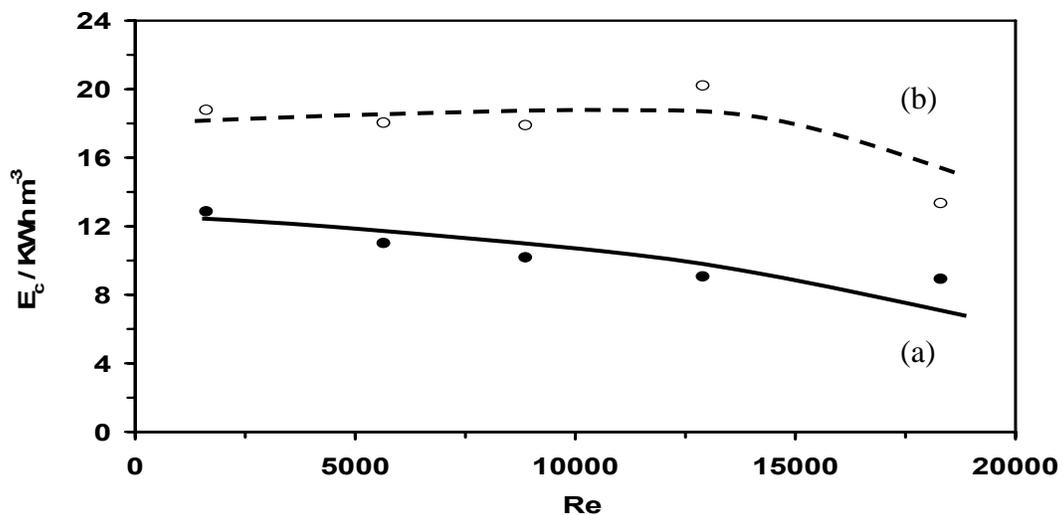
Es importante mencionar que las eficiencias de corriente obtenidas para las electrólisis desarrolladas a ambas densidades de corriente fueron similares, y que al final de las electrólisis, las eficiencias de corriente alcanzan valores cercanos a la unidad. Además, la eficiencia de corriente no mostró una dependencia con la

hidrodinámica, indicando que la degradación de índigo involucra un mecanismo complejo de degradación.

La Figura 25 (a) y (b) muestra el consumo de energía de la electrólisis ( $E_c$ ), para las electrólisis desarrolladas a las densidades de corriente de 5.3 y 15 mA cm<sup>-2</sup>, como una función del valor del Re. La ecuación (7) se empleó para la estimación del consumo de energía para la electrólisis (Nava *et al.* 2005):

$$E_c = \frac{4FE_{cell}}{\phi V_m} * \frac{1}{3.6} \quad (7)$$

Donde,  $E_{cell}$  es el potencial de celda en V y  $V_m$  es el volumen molar en cm<sup>-3</sup> mol<sup>-1</sup>, el valor de 3.6 es el factor de corrección convirtiendo el  $E_c$  a las unidades de KWh m<sup>-3</sup>.



**Figura 25.-** Influencia de la densidad de corriente sobre el consumo de energía con los números de Reynolds en la celda electrolítica FM01.LC. Evaluado al 90% de la degradación del índigo, en los parámetros analizados para las densidades de corriente de: (a) 5.3 mA cm<sup>-2</sup> y (b) 15 mA cm<sup>-2</sup>.

Del análisis de la Figura 25 (a) se muestra que el consumo de energía para las electrólisis disminuyó ligeramente como una función del Reynolds desde un valor de 12.87 hasta 8.93 KW-h m<sup>-3</sup>, en cuanto a la figura 25 (b) no ocurrió así, ya que en este caso, el consumo de energía para las electrólisis disminuye ligeramente sólo a partir de un Re por arriba de 12,892 desde un valor de 20.21 hasta 13.35 KW-h m<sup>-3</sup>. En ambos casos, el ligero decremento en el consumo de

energía, como una función del  $Re$  (Figura 25 (a, b)) sugiere que la convección favorece la incineración electroquímica del índigo. Es importante señalar que el consumo de energía fue mayor para la electrólisis desarrollada a  $15 \text{ mA cm}^{-2}$  (Figura 25 (b)), lo cual es debido al incremento del  $E_{\text{cell}}$ .

La efectividad de la técnica de electroincineración para el tratamiento de efluentes contaminados con colorantes demostró ser alta ya que se observaron eficiencias de remoción de materia orgánica de aproximadamente el 100%, es decir el colorante fue mineralizado.

#### **5.4 Toxicidad Aguda.**

A los productos obtenidos de los tres procesos estudiados de este trabajo, para el tratamiento de las soluciones modelo de los cuatro colorantes: electroincineración, coagulación química y biotecnológico; se les realizó la prueba de toxicidad aguda, según lo establecido en la NMX-AA-087-1995-SCFI, obteniéndose los siguientes resultados.

##### **5.4.1 Toxicidad de los colorantes sin tratamiento.**

En primer lugar, se realizó la prueba de toxicidad a los 4 colorantes sin tratamiento alguno los resultados se muestran en la tabla 12.

Se obtuvo que para el colorante índigo la Concentración letal media ( $CL_{50}$ ) fue de  $82.03 \pm 9.16 \%$  esto significa que se requirió de una concentración del colorante de más de 80 % para que el 50 % de los organismos de prueba sufrieran daño, es decir que este colorante en la concentración aquí empleada fue poco tóxico, equivalente a 1.21 Unidades de Toxicidad Aguda (UTA). Para el Azul Directo 2, Café Directo 2 y Negro Directo 22, presentaron valores muy similares, se requirieron de concentraciones mayores al 70 % para que la mitad de los organismos murieran; lo cual indica que los colorantes en las concentraciones analizadas y sin haberlos sometido a algún tratamiento presentaron baja toxicidad.

**Tabla 12.-** Datos de Toxicidad Aguda ( $CL_{50}$ ) (con intervalos de confianza del 95%) y las Unidades de Toxicidad Aguda (UTA) correspondientes para cada colorante, antes del tratamiento y después del tratamiento.

<b>Colorante</b>	<b>Tratamiento</b>	<b>24 - h <math>LC_{50} \pm \alpha</math> de 95%</b>	<b>24 - h UTA</b>
Índigo	Sin tratamiento	82.03 $\pm$ 9.16	1.21
Azul Directo 2	Sin tratamiento	77.62 $\pm$ 8.66	1.28
Café Directo 2	Sin tratamiento	79.43 $\pm$ 8.86	1.25
Negro Directo 22	Sin tratamiento	70.79 $\pm$ 7.89	1.48
Índigo	Oxidación electroquímica	54.95 $\pm$ 6.13	1.89
Índigo	Coagulación química $Al_2(SO_4)_3$	19.05 $\pm$ 6.16	5.25
Azul Directo 2	Coagulación química $Al_2(SO_4)_3$	30.20 $\pm$ 3.56	3.31
Café Directo 2	Coagulación química $Al_2(SO_4)_3$	17.39 $\pm$ 18.26	5.75
Negro Directo 22	Coagulación química $Al_2(SO_4)_3$	26.91 $\pm$ 6.29	3.71
Índigo	Coagulación química $Fe_2(SO_4)_3$	40.74 $\pm$ 5.48	2.45
Azul Directo 2	Coagulación química $Fe_2(SO_4)_3$	30.20 $\pm$ 3.56	3.31
Café Directo 2	Coagulación química $Fe_2(SO_4)_3$	39.81 $\pm$ 28.24	2.51
Negro Directo 22	Coagulación química $Fe_2(SO_4)_3$	26.91 $\pm$ 6.29	3.71
Índigo	Tratamiento con Lacasa + ABTS	19.95 $\pm$ 4.84	5.01
Azul Directo 2	Tratamiento con Lacasa + ABTS	11.48 $\pm$ 3.01	8.70
Café Directo 2	Tratamiento con Lacasa + ABTS	12.58 $\pm$ 3.68	7.94

#### 5.4.2 Toxicidad para productos de los colorantes con tratamiento.

##### a) Azul índigo.

Las  $CL_{50}$  de los bioensayos a 24 h para los productos obtenidos de la técnica electroquímica, se presentan en la tabla 12, observándose una  $CL_{50}$  de 54.95 %, esto indica que para que el 50 % de los microorganismos sufrieran daño

se requirió de una solución de poco más del 50 % de productos de electroincineración, equivalentes a 1.89 Unidades de Toxicidad Aguda (UTA), es decir que se mineralizó el colorante pero se formaron especies más tóxicas que el propio colorante, que presumiblemente fue el hipoclorito de sodio (NaClO).

En comparación con la técnica de coagulación química, para el mismo colorante (índigo), presentó una  $CL_{50}$  de 19.05 % es decir que se requirió de una solución de poco más de 19 % de productos de coagulación química para que el 50% de los organismos expuestos sufrieran muerte, lo cual es equivalente a 5.24 UTA para la muestra tratada con  $Al_2(SO_4)_3$  y 40.74 equivalente a 2.45 UTA para la muestra que fue tratada con  $Fe_2(SO_4)_3$ . Estos valores tan altos de toxicidad se pudieron deber a las mismas sales que no se coagularon y permanecieron en solución, como se muestra en las tablas 10 y 11 donde se aprecia que la cantidad remanente de  $Al_2(SO_4)_3$  y de  $Fe_2(SO_4)_3$  fue alta. La presencia de iones metálicos presentes en la solución después del tratamiento y la variación de pH hacia valores muy ácidos, pudieron ser los causantes de los altos niveles de toxicidad.

#### **b) Azul directo 2.**

Para el Azul directo 2 la  $CL_{50}$  fue de 30.20 % y 3.311 UTA, tanto para el tratado con  $Al_2(SO_4)_3$  como para el tratado con  $Fe_2(SO_4)_3$ , aun cuando la remoción del colorante haya sido mayor con concentraciones menores de  $Fe_2(SO_4)_3$  con respecto al  $Al_2(SO_4)_3$ . En este caso también al final del proceso la toxicidad fue mayor que con el colorante solo; sin embargo también con este colorante se reportaron cantidades remanentes importante de las sales coagulantes que permanecieron en solución al final del experimento y variación en el pH por lo que éstas, más que los productos de la coagulación pudieron ser los responsables de dicha toxicidad.

#### **c) Café directo 2.**

Para el caso del colorante Café Directo 2, se obtuvo uno  $CL_{50}$  de 17.40 (5.75 UTA) y 39.81 (2.511 UTA), para los tratamientos con  $Al_2(SO_4)_3$  y  $Fe_2(SO_4)_3$

respectivamente. Que nuevamente fue mayor que el del colorante por las mismas causas anotadas anteriormente.

#### **d) Negro directo 22.**

Este mismo comportamiento presentó el colorante Negro Directo 22 que reportó un valor de  $CL_{50}$  de 26.91 % (3.71 UTA) para las dos sales utilizadas como coagulante.

En las pruebas realizadas para determinar la toxicidad de los productos de coagulación con control de pH, los resultados fueron similares a los mostrados en la tabla 12, para todos los colorantes, que al igual que en los casos anteriores esta alta toxicidad del proceso de coagulación se puede deber principalmente al pH ácido de las muestras y a los productos de coagulación.

En todos los casos, la toxicidad después del tratamiento de coagulación química, fue mayor que con el proceso de electroincineración y mayor que la solución conteniendo únicamente a los colorantes, por lo que se recomienda hacer un control de pH durante todo el proceso de coagulación, para evitar la formación de especies que desfavorezcan la coagulación química y de esa manera aumentar la eficiencia del proceso y en el caso de la electroincineración será necesario eliminar las especies que se obtienen como producto de la oxidación.

La toxicidad determinada al final de las reacciones de decoloración enzimática de los cuatro colorantes fue muy alta, superior a los resultados de los procesos de electroincineración y coagulación química. Con el tratamiento de oxidación con la lacasa se observó 100 % de mortandad de los organismos desde la dilución conteniendo 12.5 % de la muestra, esto indica que soluciones de los productos de decoloración enzimática la  $CL_{50}$  fue de  $19.95 \pm 4.8$  para el índigo que equivale a 5.01 UTA. Para el Azul directo 2 la  $CL_{50}$  fue de  $11.48 \pm 3.01$  (8.70 UTA) y para el Café directo 2 tubo uno  $CL_{50}$  de 12.58 (7.94 UTA). Es importante señalar que en todos los casos la toxicidad fue muy alta. Esto se explica porque en el proceso de

oxidación enzimática hay ruptura de las moléculas orgánicas, observándose una decoloración, pero sin llegar a mineralizarse, por lo que el contenido de materia orgánica es alto (aun previamente filtrando las muestras con membrana de 3 KDa para eliminar la enzima), lo cual se corroboró con la DQO final obtenida en todos los casos con el tratamiento enzimático. Este alto contenido de materia orgánica pudo reducir el oxígeno disuelto en las muestras para las determinaciones de toxicidad, por lo que la alta mortalidad de las *Daphnias* pudo deberse tanto a los productos de oxidación enzimática como a esta disminución de oxígeno disuelto.

## **5.5 Propuesta de sistema de tratamiento.**

De los resultados obtenidos al analizar cada uno de los sistemas de tratamiento, y tomando en cuenta las ventajas obtenidas de cada uno de ellos y observando las desventajas se proponen dos alternativas de sistemas de tratamiento de aguas contaminadas con colorantes provenientes de la industria textil en Tlaxcala:

**5.5.1 Propuesta de sistema de tratamiento 1.** La primera propuesta es utilizar un sistema combinado: electroincineración-enzimático. Debido a que el proceso de electroincineración fue el que presentó mejor respuesta a la remoción de colorantes en relación a la DQO, se propone este proceso como la primera etapa en el saneamiento de agua contaminada con colorantes pero con el uso de electrodos más económicos, en donde el tratamiento a los efluentes sea hasta alcanzar una remoción del colorante del 50 al 60 %, en donde la eficiencia en relación al consumo de energía es constante (Figura 25). Posteriormente, continuar el tratamiento con un proceso biotecnológico, como segunda etapa, utilizando una enzima o una combinación de ellas que, mediante caracterización electroquímica, se demuestre que los potenciales de oxidación sean mayores a los potenciales de oxidación de los colorantes que contendrán los efluentes industriales. Un punto importante en esta propuesta, es trabajar la enzima de forma inmovilizada, ya que éstas, al ser solubles en agua, se desecharían junto

con las descargas finales del proceso de tratamiento y su recuperación de estas sería muy complicado y costoso. Para evitar estos problemas así como para disminuir el costo por la adquisición continua de enzimas, se sugiere utilizarla de manera inmovilizada. Otra opción para abaratar el proceso y hacerlo más atractivo económicamente en lugar de comprar la enzima purificada e inmovilizarla, se sugiere obtener esta directamente de los hongos es decir que el reactor biológico contenga el hongo inmovilizado, mismo que estaría produciendo la enzima al contacto con los efluentes contaminados.

**5.5.2 Propuesta de sistema de tratamiento 2.** La segunda propuesta es utilizar un sistema combinado: coagulación química-electroincineración. Primeramente se realizaría la coagulación química con sulfato férrico, pero controlando el pH de la reacción a un valor muy cercano al neutro (pH 7) de acuerdo con los resultados obtenidos con los diagramas de especiación que se han discutido anteriormente. En estas condiciones se favorece la formación del óxido férrico, que es la especie que favorece la coagulación de los colorantes, además de que no se requerirá de un ajuste final de la descarga para cumplir con la normatividad. Posteriormente se aplicaría un proceso de electroincineración, como las cantidades de colorante en solución serán menores, los costos para mineralizar el colorante remanente de la coagulación también serán menor. Es importante mencionar que para contar con un sistema de tratamiento eficiente, se debe contar además con un tratamiento para los lodos producto de la coagulación, o en su caso, contar con un lugar adecuado para el confinamiento final de dichos productos.

## 6. CONCLUSIONES

Las conclusiones que se obtuvieron del presente trabajo y según los objetivos plantados son:

- La electroincineración fue la mejor técnica para remover el índigo, ya que decoloró completamente la solución y mineralizó al colorante en un tiempo aproximado de 3 hr.
- Se determinó por medio de técnicas electroquímicas, la densidad de corriente en la cual se generó la mayor cantidad de radicales  $\text{OH}^\bullet$ , sobre la superficie del BDD, la cual es la base para establecer las mejores condiciones poder llevar a cabo la mineralización de los colorantes por electroincineración.
- Las sales comerciales empleadas para la coagulación química, según el procedimiento bajo el cual se emplean en las plantas de tratamiento de agua del tipo fisicoquímico convencional, no fueron eficientes para remover a los colorantes. Este proceso se puede eficientar de manera significativa realizando el control del pH en la región de predicción de los diagramas de especiación química.
- La enzima lacasa, a las condiciones probadas, presentó una alternativa poco eficiente para decolorar los colorantes textiles estudiados, pues requirió de tiempo de operación largos, a diferencia de los otros dos tratamientos, lo cual disminuye su atractivo para aplicación de manera industrial además de que la remoción de la DQO fue mínima.
- En todos los casos estudiados hubo generación de productos y subproductos que resultaron más tóxicos que los mismos colorantes.

## 7. TRABAJO A FUTURO Y RECOMENDACIONES

Los estudios desarrollados en este trabajo, dejan abiertas posibilidades de trabajos de investigación para continuar con la búsqueda de una técnica para el saneamiento de aguas residuales, principalmente las provenientes de la industria textil y que pueda ser eficiente, fácil de operar y de bajo costo. Entre los trabajos a futuro se encuentran:

La búsqueda de nuevos materiales para ser utilizados como electrodos, capaces de generar grandes cantidad de radicales  $\text{OH}^\bullet$ , que sean de bajo costo y eficiente en comparación con los BDD, y que su tiempo de vida útil sea de largo plazo. Resolviendo este problema, la posibilidad de escalamiento de un reactor con electrodos más baratos, abriría las posibilidades de implementar la tecnología aun en medianas y pequeñas empresas. Este trabajo de buscar nuevos materiales, se está llevando a cabo en el laboratorio W-03 del área de Electroquímica, de la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa, por el grupo de trabajo del Dr. Ignacio González Martínez.

Hacer estudios de HPLC para identificar los productos y subproductos de la oxidación con los tres sistemas estudiados, lo cual podría llevar a establecer un mecanismo de oxidación de los mismos, con la intención de poder modificar dentro del proceso, alguna de las etapas que sean claves para poder llevar la oxidación de los compuestos recalcitrantes como los colorantes hasta la mineralización completa de los mismos ó en su defecto disminuir la generación de subproductos. Por otro lado, esta identificación de compuestos, seria de gran ayuda para definir cuáles son los productos y subproductos de la mineralización que están generando la toxicidad en los efluentes de descarga después de haber sido tratados.

Por último, debe realizarse un trabajo encaminado a la eliminación de los colorantes de los lodos generados por los procesos de coagulación, esta es una

tarea difícil que debe estudiarse, debido a que de esta forma los colorantes siguen siendo una fuente de contaminación, ya que su alta solubilidad en agua podría provocar la contaminación de mantos acuíferos y suelo si los lodos sólo son dispuestos al aire libre sin un tratamiento previo. Una alternativa es el uso de hongos para la oxidación de los colorantes.

## 8. REFERENCIAS

Abadulla E., Tzanko T., Costa S., Robra k., Cavaco-Paulo A., y Gubtiz G. Decolorization and detoxification of textile dyes with a lacasa from *trametes hirsuta*. *Applied and Environmental Microbiology*. 2000. 3357-3362.

Alinsafi, A., da Motta, M., Le Bonte, S., Pons, M., y Benhammou A. Effect of variability on the treatment of textile dyeing wastewater by activated sludge. *Dyes Pigments*. 2006. 69. (1-2), 31-39.

Alonso-Popoca J. C., Teutli-Leon M. y Ruiz-Tagle A. C. Electrocoagulation de colorantes a la tina. Presentado en: XV Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales. 2006, 24-26 Mayo. Guadalajara, Mex.

APHA, AWWA, WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, New York, 1995.

Barredo-Damas S., Iborra-Clar M., Bes-Pia, A., Alcaina-Miranda, M., Mendoza-Roca, J. Iborra-Clar, A. Study of preozonation influence on the physical-chemical treatment of textile wastewater. *Desalination*. 2005. 182. (1-3), 267-274.

Bayramoglu M., Eyvaz M. y Kobya M. Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation. Economical evaluation. *Chemical Engineering Journal*. 2007 128, (2-3), 155-161.

Bonfatti F., Ferro S., Lavezzo. "Electrochemical Incineration of Glucose as a Model Organic Substrate I. Role of the Electrode Material. *Journal of the electrochemical Society*. 1999, 146, (6), 2175-2179.

Brillas E., Mur E., Sauleda R., Sánchez L., Peral J., Domènech X. y Casado J. Aniline mineralization by AOP`s: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes. *Applied Catalysis B: Environmental*. 1998, 16 (1), 31 - 42.

Brown C., Pletcher D., Walsh, F., Hammond, J., Robinson D. Studies of space-averaged mass transport in the FM01-LC laboratory electrolyser. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1993. 23, (1). 38 - 43.

Brown C., Pletcher D., Walsh F., Hammond J., Robinson D. Local mass transport effects in the FM01 laboratory electrolyser. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1992. 22, (7). 613 - 619.

Bumpus J. y Brock B. Biodegradation of crystal violet by the white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *Applied and Environmental Microbiology*. 1988. 54(5), 1143-1150.

Butrón E., Juárez M. Solis M., Teutli M., González I. y Nava J. L. Electrochemical incineration of indigo textile dye in filter-press-type FM01-LC electrochemical cell using BDD electrodes. *Electrochimica Acta*. 2007, 52, (24), 6888–6894

Camarero S., Ibarra D., Martínez M. y Martínez A. Lignin-Derived Compounds as Efficient Laccase Mediators for Decolorization of Different Types of Recalcitrant Dyes. *Applied and Environmental Microbiology*. 2005. 71, (4), 1775-1784.

Campos R., Kandelbauer A., Robra K., Artur Cavaco-Paulo, Gu bitz G. Indigo degradation with purified laccases from *Trametes hirsuta* and *Sclerotium rolfsii*. *Journal of Biotechnology*. 2001. 89, (2-3), 131–139.

Cañizares P., Martínez F., Jiménez C., Lobato J. y Rodrigo M. Coagulation and electrocoagulation of wastes polluted with dyes. *Environmental Science and Technology*. 2006a. 40, (20), 6418-6424.

Cañizares P., Gadri A., Lobato J., Nasr B., Rodrigo M. y Saez C. Electrochemical oxidation of azoic dyes with conductive-diamond anodes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2006b. 45 (10), 3468 – 3473.

Castro M. Oxidación enzimática de substratos utilizando diversos mediadores. Tesis para obtener el grado de Maestra en Biotecnología. Universidad Autónoma Metropolitana. 2005.

Cao W., Mahadevan B., Crawford D. y Crawford R. Characterization of an extracelular azo-dye oxidizing peroxidase from *Flavobacterium sp.* ATCC 39723. *Enzyme and Microbial Technology*. 1993. 15, (10), 810- 817.

Castillo H., Jiménez A., Rivera A., y Rodríguez C. Tratamiento y reutilización de aguas residuales representativas de la industria textil". Tesis de Licenciatura, ESIT-IPN, 1993. 23-30.

Chao W. y Lee S. Decoloration of azo dyes by three whiterot fungi: influence of carbon source. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. 1994.10, (5), 556-559.

Chen K., Wua J., Lioua D., Hwang S. Decolorization of the textile dyes by newly isolated bacterial strains. *Journal of Biotechnology*, 2003, 101, (1), 57-68.

Chen C., Chen J. y Chen S.. Toxicity assessment of industrial wastewater by microbial testing method, *Water Science and Technology*. 1999. 39, (10). 139–143.

Chen X., Gao F. y Chen G. Comparison of Ti / SnO<sub>2</sub> – Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrodes for pollutant oxidation. *Journal of applied electrochemistry*. 2005. 35, (2), 185-191.

Christie R. *Colour Chemistry*. Royal Society of Chemistry. United Kingdom. 2001. 70-127.

Ciorba G., Radovan C., Vlaicu I., Iovi A. Colour removal from simulated dye wastewater by electrochemical treatment. *Electrochem. Soc. Proc.* 2001. 23. 35-44.

Colour Index. Society of dyers and colourists, Bradford, Eng. and American Association of Textil Chemists and Colourists, Lowell, Mass. 1971. 4379.

Cripps C., Bumpus J.A. y Aust S. Biodegradation of azo and heterocyclic dyes by *Phanerochaete chrysosporium*. *Applied and Environmental Microbiology*. 1990. 56, (4), 1114-1118.

D'Acunzo F., Galli C., and Masci B. Oxidation of phenols by laccase and laccase-mediator systems solubility and steric issues, *European Journal of Biochemistry*. FEBS, 2002, 269, (21), 5330-5335.

Degremont. *Water treatment Handbook*, John Wiley and Sons, Francia 1979, (I). 829-83.

Deng B., Burris D. y Campbell T. Reduction of vinyl chloride in metallic iron-water system. *Environmenta Science and Technology*. 1999. 33, (15), 2651-2656.

Deng N., Luo F., Wu F., Xiao M. y Wu X. Discoloration of aqueous reactive dye solutions in the UV/Fe<sup>0</sup> system. *Water Research*. 2000, 34, (8), 2408-2411.

Dizer H., Wittekind E., Fischer B., Hansen P. The cytotoxic and genotoxic potential of surface water and wastewater effluents as determined by bioluminescence, umu-assays and selected biomarkers. *Chemosphere*. 2002. 46, (2), 225–233.

Dogan Dogan y Haluk Turkdemir. Electrochemical oxidation of textile dye indigo. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2005, 80, (8), 916 – 923.

Durán N. y Esposito E. Potential applications of oxidative enzymes and phenoloxidases-like compounds in wastewater and soil treatment: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2000, 28, (2), 83-99.

Faouzi M., Cañizares P., Gadri A., Lobato J., Nasr B., Paz R., Rodrigo M., Sáez C. Advanced Oxidation Processes for the Treatment of Wastes Polluted with Azoic Dyes. *Electrochimica Acta*. 2006., 52 (1), 325 -331.

Fernández A., Tzanko T., Georg M., Gübitzb, Cavaco-Paulo A. Voltammetric monitoring of laccase-catalysed mediated reactions, *Bioelectrochemistry*. 2002, 58, 149-156.

Fersi C., Gzara L., Dhahbi M. Treatment of textile effluents by membrane technologies. *Desalination*. 2005. 185, (1-3), 399-409.

Frank, McCallion John. “Manual del Agua” Nalco Chemical Company, 1989. Tomo I. Kemmer N.

Frey M., De Trujillo L., Marino P. Impacto ambiental de productos químicos auxiliares usados en la industria textil Argentina. Informe final. Lima; CEPIS, 1998, 22.

Friedrich J., Ponce-de-León C., Reade G. y Walsh F. Reticulated vitreous carbon as an electrode material. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2004. 561, 203-217.

Gandini D., E Mahé, Michaud P., Haenni W., Perret A. y Comninellis Ch. “Oxidation of Carboxylic Acids at Boron-Doped Diamond Electrodes for

Wastewater treatment”, *Journal of Applied Electrochemistry*. 2000. 30, (12),1345-1350.

Gandolfi C., Obici L., Giatti C., Peralta R. Decolorization of synthetic dyes by solid state cultures of *Lentinula (Lentinus)* edodes producing manganese peroxidase as the main ligninolytic enzyme, *Bioresource Technology*, 2004. 94, (2), 107 – 112.

Gerlach R., Process for the preparation of azo compounds. 1989. United States patent, 4, 837, 308.

Glaze W. Drinking-water treatment with ozone. *Environmental Science and Technology*. 1987, 21, (3). 224-230.

Glaze W., Kang J. y Chapin D. Chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Science and Engineering OZSEDS.*, 1987. 9, (4), 335-352.

Glenn J. y Gold M. Decolorization of several polymeric dyes by the lignin degrading basidiomycete *Phanerochaete chryosporium*. *Applied and Environmental Microbiology*. 1983. 45, (6), 1741-1747.

Global Water Systems. Sistemas de tratamiento par las aguas residuales mediante la tecnología de electrocoagulación, Chile. 2005.

Graham D. Color and chemical constitution of dyes. En *The chemistry of synthetic dyes and pigments*, (Lubs H.A. Eds.), Reinhold publishing corporation, USA, 1975. 663-677.

Graca M., Pessoa M., Costa-Ferreira M. Use of laccase together with redox mediators to decolourize Remazol Brilliant Blue R. *Journal of Biotechnology*, 2001. 89, (2-3), 123 – 129.

Griffiths M., Ponce de León C., Walsh F. Mass transport in the rectangular channel of a filter-press electrolyzer (the FM01-LC reactor). *AIChE Journal*. 2005. 51, (2), 682-687.

Goszczyński S., Paszczyński A., Pasti-Grigsby M.B., Crawford R.L. y Crawford D.L. New pathway for degradation of sulfonated azo dyes by microbial

peroxidases of *Phanerochaete chrysosporium* and *Streptomyces chromofiscus*. *J. Bacteriol.* 1994. 176, (5), 1339 - 1347.

Gürses A., Yalcin M. y Dogar C. Electrocoagulation of some reactive dyes: a statistical investigation of some electrochemical variables. *Waste Management.* 2002. 22, (5), 491-499.

Honda K., Yamaguchi Y., Yamanaka Y., Yoshimatsu M., Fukuda Y. y Fujishima A. Hydroxyl radical-related electrogenerated chemiluminescence reaction for a ruthenium tris(2,2')bipyridyl/co-reactants system at boron-doped diamond electrodes. *Electrochimica Acta.* 2005. 51, (4). 588–597.

Huang C., Dong Ch. y Tang Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, 1993, 13, (5-7) 361-377.

Haug W., Schmidt A., Nortemann B., Hempel D., Stoltz A. y Knackmuss H. Mineralization of the sulfonated azo dyes mordant yellow 3 by a 6-aminonaphthalene-2-sulfonate degrading bacterial consortium. *Applied and Environmental Microbiology.* 1991. 57, 3144-3149.

Johannes C. y Majcherczyk A. Natural mediators in the oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons by laccase mediator systems. *Applied and Environmental Microbiology.* 2000, 66, (2), 524-528.

Kapdan I. y Alparslan S. Application of anaerobic-aerobic sequential treatment system to real textile wastewater for color and COD removal. *Enzyme Microbial Technology.* 2005. 36, (2-3), 273-279.

Karam J. y Nicell J. Potential applications of enzymes in waste treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.* 1997, 69, (2), 141-153.

Kim Y., Cho N., Eom T. y Shin W. Purification and characterization of a laccase from *Cerrena unicolor* and its reactivity in lignin degradation. *Bulletin of the Korean Chemical Society.* 2002, 23, (7), 985-989.

Kim T. Park C., Shin E., Kim S. Decolorization of disperse and reactive dye solutions using ferric chloride. *Desalination.* 2004. 161, (1), 49-58.

Kim T. Park C., Yang J. and Kim S. Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation. *Journal of Hazardous Materials*. 2004, 112, (1-2), 95-103.

Klonowska A., Gaudin C., Fournel A., Asso M., Le P., Giorgi M. y Tron T. Characterization of a low redox potential laccase from the basidiomycete C30. *European Journal of Biochemistry*. 2002, 269, 6119-6125.

Komatsu M., Tta Narasinga Rao. "Detection of hydroxyl radicals formed on an anodically polarized diamond electrode surface in aqueous media". *Chemistry Letters*, 2003. 32, (4), 396-397.

Kulkarni U., Dixit S. Purification by Catalysers Wastewater. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 1991, 30, 1916-1920.

Lee J., Choi S., Thiruvengkatachari R., Shim W. y Moon H. Submerged microfiltration membrane coupled with alum coagulation/powdered activated carbon adsorption for complete decolorization of reactive dyes. *Water Research*. 2006a. 40, (3), 435-444.

Lee J., Choi S., Thiruvengkatachari R., Shim W., y Moon H. Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. *Dyes and Pigments*. 2006b, 69, (3), 196-203.

Legrini O., Oliveros E. y Braun A. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*. 1993, 93, (2) 671-698.

Li K., Xu F. y Eriksson K. Comparison of fungal laccases and redox mediators in oxidation of a nonphenolic lignin model compound. *Applied and environmental microbiology*. 1999, 65, (6), 2654-2660.

Lund M. y Claus F. Process for treating pulp with laccase and a mediator to increase paper wet strength, 2003. United States, patent 6 610 172,

Meric S., Kaptan D. y Olmez T. Color and COD removal from wastewater containing reactive black 5 using Fenton's oxidation process. *Chemosphere*. 2004. 54, (3), 435-441.

Meriç S., Selçuk H. y Belgiorno V. Acute toxicity removal in textile finishing wastewater by fenton's oxidation, azone and coagulation-flocculation processes. *Water Research*. 2005. 39, (6), 1147-1153.

Michaud P., Panizza M., Ouattara L., Diaco T., Foti G. Comninellis Ch. Electrochemical oxidation of water on synthetic boron-doped diamond thin film anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2003, 33, (2), 151-154.

Montilla F., Michaud P., Morallón E. Vázquez J. and Comninellis Ch. Electrochemical oxidation of benzoic acid at boron-doped diamond electrodes, *Electrochimica Acta*. 2002. 47, (21), 3509-3513.

Nava J. L. Núñez F. Gonzáles I. Electrochemical incineration of p-cresol and o-cresol in the filter-press-type FM01-LC electrochemical cell using BDD electrodes in sulfate media at pH 0. *Electrochim. Acta*. 2007, 52, (9), 3229-3235.

Novo Nordisk. Product Sheet Enzyme Business, DeniLite II S. 1999.

Ollikka P., Alhonmaki K. y Leppanen V. Decolorization of azo, triphenylmethane, heterocyclic and polymeric dyes by lignin peroxidase isozymes from *Phanerochaete chrysosporium*. *Applied and Environmental Microbiology*. 1993. 59, (12), 4010-4016.

Pasti M., Paszczynski A., Goszczynski S. y Crawford D. Influence of aromatic substitution patterns on azo dyes degradability by *Streptomyces spp.* and *Phanerochaete chrysosporium*. *Applied and Environmental Microbiology*. 1992. 58, (11): 3605-3613.

Paszczynski A., Pasti M., Goszczynski S., Crawford D. y Crawford R. New approach to improve degradation of recalcitrant azo dyes by *Streptomyces spp.* and *Phanerochaete chrysosporium*. *Enzyme and Microbial Technology*. 1991b. 13, (5), 378-384.

Paszczynski A., Pasti M., Goszczynski S., Crawford R. y Crawford D. Mineralization of sulfonated azo dyes and sulfanilic acid by *Phanerochaete chrysosporium* and *Streptomyces chromofuscus*. *Applied and Environmental Microbiology*. 1992. 58, (11), 3598-3604.

Paszczynski A. y Crawford R. Degradation of azo compounds by ligninase from *Phanerochaete chrysosporium*: involvement of veratryl alcohol. *Biochemical and Biophysical Research Communications*. 1991a. 178, (3), 1056- 1063.

Pessala P., Schultz E., Nakari T., Joutti A., y Herve S. Evaluation of wastewater effluents by small-scale biotests and a fractionation procedure. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2004. 59, (2), 263–272.

Pizzolato N., Armando S. y Voly B. The dyes produced from the textile industries, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2003. 19, 8276–8345.

Platt M., Hadar Y. y Chet Y. The decolorization of the polymeric dye poly-blue (polyvinylamine sulfonate-anthroquinone) by lignin degrading fungi. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 1985, 21, (6), 394-396.

Rajeshwar K., Ibañez J. *Environmental Electrochemistry. Fundamentals and applications in pollution abatement*, Academic Press, San Diego, CA (United States) 1997.

Rajkumar D., Song B. y Kim J. Electrochemical degradation of reactive blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds. *Dyes and pigments*. 2007. 72, (1), 1-7.

Rodríguez S., Fernández M., Bermúdez R. C., Morris H. Tratamiento de efluentes industriales coloreados con *Pleurotus spp.* *Revista Iberoamericana de Micología*. 2003. 20, 164-168.

Santhy K. Selvapathy P. Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon. *Bioresource Technology*. 2006. 97, (1), 1329-1336.

Schowaneck D., Fox K., Holt M., Schroeder F. GREAT-ER: a new tool for management and risk assessment of chemicals in river basin contribution to GREAT-ER # 10. *Water Science and Technology*. 2001. 43, (2), 179–185.

Scott J. y Ollis D. Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: Review and recommendations. *Environmental Progress*. 1995, 14, (2), 88-103.

Selcuk, H. Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes. *Dyes Pigments*. 2005. 64, (3). 217-222.

Sharma V., Rivera W., Joshi V., Millero F. y O'Connor D. Ferrate (VI) oxidation of thiourea. *Environmental Science and Technology*, 1999, 33, (15), 2645-2650.

Sharp E., Parson S. y Jefferson B. The impact of seasonal variation in DOC arising from a moorland peat catchment on coagulation with iron and aluminium salts. *Environmental Pollution*. 2006. 140, (3), 436-443.

Sheng H., Cheng L. Kinetic characteristics of textile wastewater ozonation in fluidized and fixed activated carbon beds. *Water Research*. 2000, 34, (3), 763-772.

Soares G., Amorim M., Hrdina R. y Costa-Ferreira M. Studies on the biotransformation of novel disazo dyes by laccase. *Process Biochemistry*. 2002. 37, (6), 581-587.

Solís-Oba M., Ugalde-Saldívar V., González I. y Viniegra-González G. An electrochemical-spectrophotometrical study of the oxidized forms of the mediator 2,2'-azino-bis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) produced by immobilized laccase. *Journal of electroanalytical chemistry*. 2005, 579, (1), 59 – 66.

Spadaro J., Gold M. y Renganathan V. Degradation of azo dyes by the lignin-degrading fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *Applied and Environmental Microbiology*. 1992. 58, (8), 2397- 2401.

Spadaro J. y Renaganathan V. Peroxidase-catalyzed oxidations of azo dyes: mechanism of disperse yellow 3 degradation. *Archives of Biochemistry and Biophysics*. 1994. 312, (1), 301-307.

Sponza D. Toxicity studies in a chemical dye production industry in Turkey. *Journal of Hazardous Materials*. 2006. 138, (3). 438–447.

Susumu K, Ryo T. Conversion of Wastewater to Metanol with Use of Enzymes as Bicalalysts. *Chemistry Letters*. 1993, 1613-1634.

Teel A., Warberg C., Atkinson D. y Watts R. Comparison of mineral and soluble iron fenton's catalysts for the treatment of trichloroethylene. *Water Research*. 2001, 35, (4), 977-984.

Torres E., Bustos-Jaimes I. y Le B. Potential use of oxidative enzymes for the detoxification of organic pollutants. *Applied catalysis B, Environmental*. 2003, 46, (1), 1-25.

Treimer S. y Jianren F. Photoassisted Electrochemical Incineration of Selected Organic Compounds. *Journal of the Electrochemical Society*. 2001, 148 (7), 321-325.

Trinidad P., Walsh F. Hydrodynamic behaviour of the FM01-LC reactor. *Electrochimica Acta*. 1996. 41, (4), 493-502.

Trotmant E. Dyeing and chemical technology of textil fibers. Edward Arnold, Gran Bretaña, Griffin London. 1990. 323-338 y 353-441.

United States Environmental Protection Agency. Sector notebook project profiles of the textile industry (1997).

US/EPA Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes, 1998. EPA/625/R-98/004.

Unyayar A., Mazmanci M. Ataçağ H., Erkur E. y Coral G. A drimaren blue X3LR dye decolorizing enzyme from *Funalia troglit*: one step isolation an identification. *Enzyme and microbial technology*, 2005, 36, (1), 10-16.,

Villegas-Navarro A., Rodríguez Santiago M., Ruíz Pérez F., Rodríguez Torres R., Dieck Abularach T., y Reyes J. Determination of LC<sub>50</sub> from *Daphnia magna* in treated industrial waste waters and non-treated hospital effluents. *Environmental International*. 1997. 23, (4), 535-540.

Villegas-Navarro A., Ramírez M., Salvador M. y Gallardo J. Determination of wastewater LC<sub>50</sub> of the different process stages of the textile industry. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2001. 48, (1), 56-61.

Walsh F., Robinson D. Electrochemical filter-press reactorslity. *Electrochemical Society Interface*. 1998, (7), (2), 40-45.

“Water Treatment Handbook. Degrémont” 6a Edición, Editorial Lavoisiere Publishing, Paris (1991).

Wong Y., Yu J. Laccase-catalyzed decolorization of synthetic dyes, *Water Research*, 1999, 33, (16), 3512-3520.

Zemaitaitiene R., Zliobaite E., Klimaviciute R., Zemaitaitis A. The role of anionic substances in removal of textile dyes from solutions using cationic flocculant. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2003, 214, (1-3), 37-47.

Zhi J., Wang H., Nakashima T., Rao T. y Fujishima A. Electrochemical Incineration of Organic Pollutants on Boron-Doped Diamond Electrode. Evidence for Direct Electrochemical Oxidation Pathway. *Journal of Physical Chemistry B*. 2003. 107, (48),13389-13395.

Zhu B., Clifford D. y Chellam S. Comparison of electrocoagulation and chemical coagulation pretreatment for enhanced virus removal using microfiltration membranes. *Water Research*. 2005. 39, (13) 3098-3108.

Zhou W. y Zimmermann W. Decolorization of industrial effluents containing reactives dyes by actinomycetes. *FEMS Microbiology Letters*. 1993. 107, (2-3), 157-161.

Zille A., Ramalho P., Tzanko T., Millward R., Aires V., Cardoso M., Ramalho M., Gubitiz G. y Cavaco-Paulo A. Predicting dye biodegradation from redox potentials. *Biotechnology Progress*. 2004, 20: 1588 – 1592.

Zille A., Górnacka B., Rehorek A. y Cavaco-Paulo A. Degradation of Azo Dyes by *Trametes villosa* Laccase over Long Periods of Oxidative Conditions. *Applied and Environmental Microbiology*. 2005, 71, (11), 6711–6718.

### **Anexo 1**

Procedimiento para determinar la demanda química de oxígeno (DQO)  
empleado en el laboratorio de electroquímica aplicada W-103 de la UNIVERSIDAD  
AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA.

## 1.- Toma y preservación de muestras.

- Colectar las muestras en botellas de vidrio preferiblemente; el uso de envases plásticos es permisible si se asegura la ausencia de - contaminantes orgánicos.
- Si la muestra tiene materia orgánica biológicamente activa, el análisis debe realizarse inmediatamente, aunque preservada a  $\text{pH} > 2$  por adición de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. (generalmente 2 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc/L de muestra) puede analizarse hasta siete días después.
- Las muestras que contengan sólidos sedimentables deben mezclarse con un homogeneizador para obtener una muestra representativa.
- En el análisis de aguas residuales con alta DQO deben hacerse diluciones preliminares, para reducir el error inherente en la medida de pequeños volúmenes de muestra.

## 2.- Limitaciones e interferencias.

- Los compuestos alifáticos volátiles de cadena lineal se oxidan más efectivamente cuando se agrega  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  como catalizador. Sin embargo, éste reacciona con los iones cloruro, bromuro y yoduro produciendo precipitados que son oxidados parcialmente.
- Las dificultades causadas por la presencia de los haluros pueden superarse en buena parte, por acomplejamiento con sulfato de mercurio ( $\text{HgSO}_4$ ), que forma el haluro mercúrico correspondiente, muy poco soluble en medio acuoso. Si bien se especifica 1 g de  $\text{HgSO}_4$  para 50 mL de muestra, se puede usar una menor cantidad cuando la concentración de cloruro sea menor de 2 000 mg/L, mientras se mantenga una relación  $\text{HgSO}_4:\text{Cl}^-$  de 10:1. La técnica no se debe usar para muestras que contengan más de 2 000 mg de  $\text{Cl}^-/\text{L}$ ; existen otros procedimientos diseñados para determinar la DQO en aguas salinas.

- Las especies inorgánicas reducidas, tales como iones ferroso, sulfuro, manganeso, etc., se oxidan cuantitativamente bajo las condiciones de la prueba; para concentraciones altas de estas especies, se pueden hacer las correcciones al valor de DQO obtenido, según los cálculos estequiométricos en caso de conocer su concentración inicial.

### **3.- Preparación de la solución digestora.**

1. Secar durante 2 h a 103 °C 50 gr. de  $K_2Cr_2O_7$ ; posteriormente, se deja enfriar en un desecador a vacío por 3 horas.
2. Pesar 42.256 g de  $K_2Cr_2O_7$ , previamente secado y frió.
3. Adicionar los 42.256g de  $K_2Cr_2O_7$  en un matraz aforado de 1000 ml y disolverlos con 500 mL de agua destilada.
4. Pesar 33.3g de  $HgSO_4$  y adicionarlos a la solución arriba mencionada.
5. Adicionar en baño de hielo y muy lentamente 167 mL de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) concentrado.
6. Dejar enfriar la solución y aforar con agua destilada a un litro.

### **4.- Preparación de la solución catalizadora.**

1. En otro matraz disolver sulfato de plata ( $Ag_2SO_4$ ), con ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) concentrado. (Pesar suficiente de  $Ag_2SO_4$  para una porción de 5.5 g de de  $Ag_2SO_4$  por kg de ( $H_2SO_4$ )). Para calcular la cantidad exacta, considerar el peso específico y la pureza del  $H_2SO_4$  que se utiliza.
2. En un matraz aforado de 1 L, agregar 1000 mL del ácido y el sulfato de plata necesario según lo calculado.
3. Dejar en reposo 1 o 2 días para que se disuelva y posteriormente aforarlo a 1 Lt.

### **5.- Preparación de la muestra.**

1. Homogenizar la muestra a la cuál se le va a determinar la DQO.

2. Tomar 2 ml del analito y adicionarlos en un tubo con tapa roscada (para cada muestra se realiza la operación por duplicado).
3. Una vez adicionados los 2 mL del analito, se deben de adicionar al mismo tubo 1 ml de solución de dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ) y 2 mL de solución de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) previamente preparados como se menciona anteriormente.

Nota 1: Primero se debe de adicionar los 2 mL del analito, posteriormente 1 ml de solución de dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ) y finalmente 2 mL de solución ácida ( $H_2SO_4$ ).

Nota 2: Verificar que el tubo quede bien cerrado.

4. Agitar la solución para homogenizar la mezcla. (Tener cuidado en la agitación de mezcla ya que se produce una reacción exotérmica y se puede sufrir alguna quemadura ó causar algún accidente; después de cada agitación liberar la presión de los gases formados en el interior del tubo).
5. Preparar un blanco para calibrar el espectrofotómetro. (El blanco consiste en 2 mL de agua des-ionizada, 1 ml de solución de dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ) y 2 mL de solución ácida ( $H_2SO_4$ )).
6. Llevar a digestión las muestras y el blanco durante 2 h a una temperatura de 150 °C en una placa de digestión previamente calentada.
7. Transcurrido este tiempo, retirar las muestras de la placa y dejar enfriar hasta llegar a temperatura ambiente.
8. Una vez que las muestras están a temperatura ambiente, se mide la absorbancia de cada muestra en un espectrofotómetro calibrado con la muestra “blanco” preparada previamente a una  $\lambda=620$  nm como referencia.
9. Tomar las lecturas, y realizar los cálculos necesarios para la determinación de la DQO en mg O/L de solución.

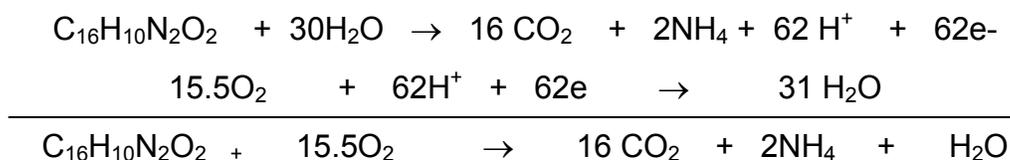
Nota:

Para la preparación de las soluciones y de las muestras se recomienda usar guantes, lentes de protección y realizar todo el procedimiento en la campana de extracción.

### 5.- Procedimiento para realizar la curva de calibración.

1. Una vez preparada la solución digestora, lo primero que se debe de hacer es realiza una curva estándar en concentraciones de 0 a 1500 ppm.
2. Para la elaboración de esta curva se preparan soluciones con diferentes concentraciones, por ejemplo; 0, 100, 200, 300, 500, 900, 1000, 1200, 1400, 1500, esto es a criterio del experimentador,
3. Cada muestra se prepara de la misma manera como lo mencionado en el punto 5 (Preparación de la muestra.)

### 6.- Ejemplo para el cálculo de la DQO con colorante índigo.



Está ecuación propone que se necesitan 15.5 mol de O<sub>2</sub> para mineralizar 1 mol de colorante índigo; por lo tanto, con esta relación, se puede determinar la cantidad necesaria para oxidar 1.5 g de colorante/litro de solución:

$$\frac{\left( \left( \frac{1.5 \text{ gdecolorante}}{\text{litro}} \right) \left( \frac{496 \text{ gdeoxígeno}}{\text{litro}} \right) \right)}{\left( \frac{262.27 \text{ gdecolorante}}{\text{litro}} \right)} = 2.836771 \text{ gdeoxígeno / litro de disolución.}$$

En la siguiente tabla se muestra la cantidad de oxígeno necesario para mineralizar el colorante a diferentes concentraciones:

Tabla 13.- Datos obtenidos para determinar concentración de DQO

Concentración en ppm	Promedio Absorbancia	DQO g/L	DQO mg/L
1500	0.739	2.83677127	2836.771266
1000	0.472	1.89118084	1891.180844
900	0.476	1.70206276	1702.06276
800	0.393	1.51294468	1512.944675
600	0.3425	1.13470851	1134.708507
500	0.258	0.94559042	945.5904221
400	0.1585	0.75647234	756.4723377
300	0.1155	0.56735425	567.3542533
200	0.088	0.37823617	378.2361688
100	0.071	0.18911808	189.1180844
80	0.06	0.15129447	151.2944675
50	0.0515	0.09455904	94.55904221
30	0.015	0.05673543	56.73542533
20	0.015	0.03782362	37.82361688
10	0.0115	0.01891181	18.91180844
5	0.001	0.0094559	9.455904221

Se observa la cantidad de oxígeno necesario para mineralizar el colorante a diferentes concentraciones, en la columna uno se pueden observar las diferentes concentraciones del colorante, y en la columna tres y cuatro la cantidad de oxígeno que se necesita para mineralizar el colorante, expresado en gramos por litro y miligramos por litro respectivamente.

En la segunda columna se puede observar la absorbancia de cada muestra. Medida con la cuál, se mide de forma indirecta la DQO al inicio del tratamiento,

así como su comportamiento a diferentes tiempos y la DQO después del tratamiento. Con este parámetro se determina la efectividad del tratamiento.

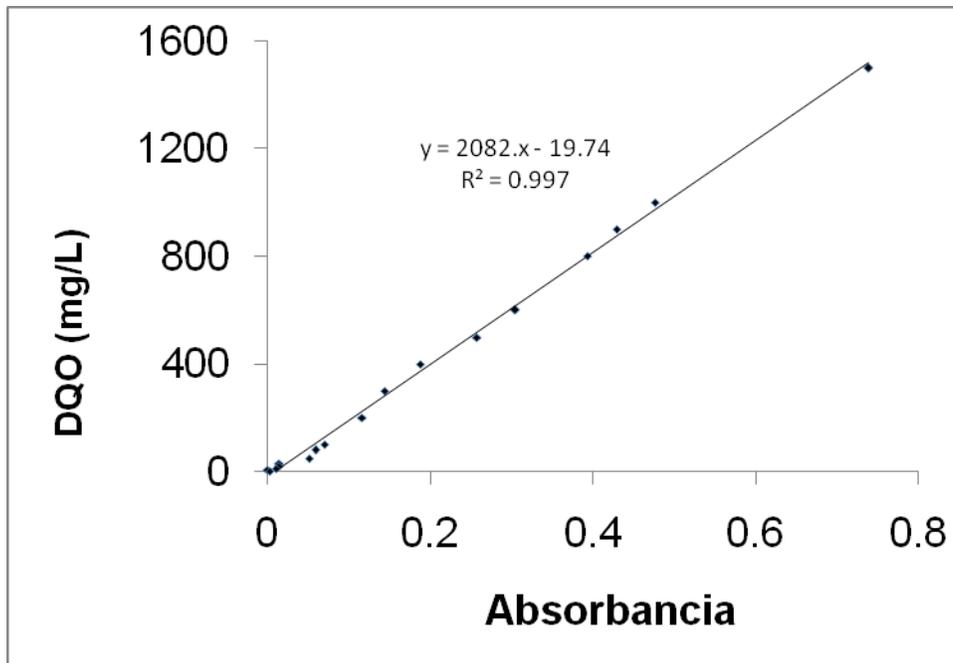


Figura 26 Curva de calibración para la determinación de la DQO.

## **Anexo 2**

Constantes de formación para las especies de Fe y Al, obtenidas de la base de datos HYDRA.

**Tabla 14.-** Constantes de formación de las especies formadas en el sistema sulfato de aluminio-cloruro de sodio, utilizando el Software de Equilibrios Químicos© (MEDUSA)

Especie Química en Solución	Constantes de formación  (Log K <sub>f</sub> )
Al(OH) <sup>2+</sup>	-10.1
Al(OH) <sub>3</sub>	-16.9
Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-22.7
Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5.0
Al <sub>13</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>24</sub> <sup>7+</sup>	-98.73
Al <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>4+</sup>	-7.7
Al <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>5+</sup>	-13.94
AlHSO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	2.448
AlOH <sup>2+</sup>	-5.0
AlSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	3.5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1.98
OH <sup>-</sup>	-14.0
Al(OH) <sub>3</sub> (am)	-10.38
Al(OH) <sub>3</sub> (cr)	-8-11
Al <sub>4</sub> (OH) <sub>10</sub> SO <sub>4</sub> (c)	-22.7
AlOHSO <sub>4</sub> (c)	3.23
AlOOH(cr)	-8.58

**Tabla 15.-** Constantes de formación de las especies del sistema sulfato férrico-cloruro de sodio, utilizando el Software de Equilibrios Químicos© (MEDUSA)

Especie en Solución	Constante De Formación (Log $K_f$ )
Fe(OH) <sup>2+</sup>	-5.67
Fe(OH) <sub>3</sub>	-12.56
Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-21.6
Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	5.38
Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>4+</sup>	-2.95
Fe <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>5+</sup>	-6.3
FeCl <sup>2+</sup>	1.48
FeCl <sub>2</sub>	2.13
FeCl <sub>3</sub>	1.13
FeCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.92
FeHSO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	4.468
FeOH <sup>2+</sup>	-2-19
FeSO <sup>4+</sup>	4.04
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1.98
OH <sup>-</sup>	-14
Fe(OH) <sub>3</sub> (am)	-4.891
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (c)	-3.58
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (cr)	-0.408
FeOOH(cr)	-1.0
H <sub>3</sub> OFe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> (c),	-5.39

### **Anexo 3**

Artículo publicado en revista internacional, por el grupo de trabajo y parte de esta investigación.

# Electrochemical incineration of indigo textile dye in filter-press-type FM01-LC electrochemical cell using BDD electrodes

Edgar Butrón<sup>a</sup>, Manuel E. Juárez<sup>b</sup>, Myrna Solís<sup>b</sup>, Margarita Teutli<sup>c</sup>,  
Ignacio González<sup>d</sup>, José L. Nava<sup>d,\*</sup>

<sup>a</sup> Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores-Zaragoza, México, D.F., México

<sup>b</sup> Instituto Politécnico Nacional, Centro de investigación en Biotecnología Avanzada, Tlaxcala, México

<sup>c</sup> Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ingeniería, Edificio 123, Cd. Universitaria, Puebla, Pue., México

<sup>d</sup> Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química, México, D.F., México

Received 25 April 2007; received in revised form 28 April 2007; accepted 28 April 2007

Available online 6 May 2007

## Abstract

This work shows results obtained in the incineration of 1 mM indigo textile dye (536 ppm COD) in 0.05 M NaCl aqueous media (which resembles a denim laundry industrial wastewater). Microelectrolysis and macroelectrolysis studies indicated that oxidation of indigo dye was carried out via hydroxyl radicals (OH•) formed by water oxidation on the BDD surface, instead of active chlorine as usually occurs by using DSA. Electrolyses in a FM01-LC reactor was performed at Reynolds between  $1600 < Re < 18300$ , and a fixed current density of 5.3 and 15 mA cm<sup>-2</sup>. The experimental set-up achieved 100% efficiency in color removal, indigo mineralization and current efficiency. Estimated energy consumption, at  $Re = 12892$  and  $J = 5.3$  mA cm<sup>-2</sup>, was 9 kWh m<sup>-3</sup>. Experimental data revealed that hydrodynamic conditions do not influence either the indigo degradation rate or the current efficiencies; therefore indigo degradation must involve a complex mechanism.

© 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** Degradation of organics; BDD electrodes; FM01-LC reactor; Indigo dye; Denim wastewater

## 1. Introduction

The textile industry is one of the top water polluting industries in terms of spent volume, as well as color and chemical composition of residual wastewater. Textile effluents include dyes that have a complex chemical structure, which most of the time are disposed on municipal sewers or into surface waters. Residual textile dyes usually transform into toxic aromatic amines which are light resistant [1] and, once in the environment, they exhibit recalcitrant properties [2].

Different treatment processes, such as chemical coagulation [2–5], electrocoagulation [2,6–7], activated carbon, adsorption [8–10] and ultrafiltration [11], either by itself or combined, have been proposed in the literature to effectively manage the textile wastewater. Although, all these options lead to

the removal of the dye from wastewater and its relocation elsewhere.

Another approach to textile wastewater treatment is represented by biological processes [12–14], Fenton treatment [4,15], and ozonation [15–17]; these reports focus on oxidizing organic matter at low concentration and reported efficiencies are poor.

Electrochemical incineration [15,18–23] is a technique that has been found adequate for the treatment of colored wastewaters. It is important to point out that several color mineralization studies mention systems with platinum electrodes [20] and dimensionally stable anodes (DSA) [19,21], which have shown mineralization of 50–70%. Dogan and Turkdemir [20] consider that mineralization of indigo dye on Pt is induced by by-products of water and chloride discharge on the platinum surface; although indigo mineralization is partially achieved, 60% COD removal. Similar results in the degradation of acid red 29 [24], reactive blue 19 [21], mediated by active chlorine (given by the mixture of chlorine (Cl<sub>2</sub>), hypochlorous acid (HOCl) and hypochlorite ion (OCl<sup>-</sup>)),

\* Corresponding author. Tel.: +52 55 5804 4600x2684/2685; fax: +52 55 5804 4666.

E-mail address: [jlnm@xanum.uam.mx](mailto:jlnm@xanum.uam.mx) (J.L. Nava).

produced on DSA lead to mineralization of 56% and 70%, respectively.

In color mineralization, BDD electrodes exhibit a superior performance, since a large amount of hydroxyl radical ( $\text{OH}^\bullet$ ) are formed by water oxidation on the BDD surface. The hydroxyl radical exhibits strong oxidant properties by which complex color molecules are degraded to  $\text{CO}_2$  [15,18,19,22–23].

Some of the electrochemical incineration experiments of dyes have been conducted in systems having batch cells with 2D electrodes and magnetic stirring [15,19]; from these results it can be inferred that this type of set-up exhibits poor mass transfer and low mineralization efficiencies.

A recent report by Nava et al. [25] refers electrochemical incineration of *p*- and *o*-cresol with 2D BDD electrodes in a FM01-LC reactor; this is a filter-press in which hydrodynamic flow enhances hydroxyl-organic contact at the BDD surface, a phenomenon that increases organic mineralization efficiency. However, no electrochemical incineration of dyes with BDD electrodes has been performed in such cell.

This manuscript considers electrochemical incineration of an indigo textile dye solution which resembles a denim laundry industrial wastewater; parameters determined in this study are COD, conductivity, color removal, chloride concentration and pH. The optimal current density for maximum hydroxyl radical generation was assessed through a set of chronoamperometric experiments. Indigo dye mineralization experiments were conducted in an FM01-LC reactor at constant current density, and variable hydrodynamics.

## 2. Experimental details

All solutions were prepared with analytical grade reagents and deionized water having  $18 \text{ m}\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  resistivity from a Mill-Q™ system. Indigo dye solutions were prepared at 44, 143, 243 and 536 ppm of chemical oxygen demand (COD), in 0.05 M NaCl; the resulting solution exhibits a conductivity of  $5.78 \text{ mS cm}^{-1}$ , and a pH of 6.34. It is important to point out that the composition of the prepared solutions resembles a denim laundry industrial wastewater.

### 2.1. Equipment

A potentiostat-galvanostat EG&G model PAR 273 and M270 software were used for all chronoamperometric experiments. Chemical oxygen demand (COD) analyses were performed using a dry-bath Lab Line Model 2008, and a visible spectrophotometer Genesys 20.

Chloride volumetric titrations were confirmed by potentiometric measurements using a silver wire and a saturated sulphate reference electrode (SSE) (Radiometer-model-XR200), which were inserted in a glassy titration cell. The potential differences between silver wire and SSE were detected by a high impedance multimeter (Agilent-model-34401A). The color removal was registered using a visible spectrophotometer (Genesys 20).

#### 2.1.1. Microelectrolysis experiments

A 100-mL Pyrex electrochemical cell, with a three-electrode system and nitrogen inlet was used for microelectrolysis experiments. The counter electrode was a graphite rod; the working electrode was a BDD sheet of  $1 \text{ cm} \times 5 \text{ cm} \times 0.1 \text{ cm}$  with  $1 \text{ cm}^2$  of exposed geometric area to the electrolyte. Experimental potentials were measured versus SSE, and reported potential measurements shown in this work are presented versus the standard hydrogen electrode (SHE).

#### 2.1.2. Flow cell experiments

As previously mentioned, the FM01-LC reactor has been described in detail in the literature [26–28]. An exploded view of the cell, that includes the turbulence promoter used within the cell channel, is shown in Fig. 1. The turbulence promoter is a plastic routed mesh, promoter type D [28]. In this work the spacer and promoter were 0.55 cm thick each. Working and counter electrodes were BDD and a platinum coated titanium flat sheet, respectively. Details on the FM01-LC characteristics are given in Table 1.

The FM01-LC reactor was operated in an undivided mode with a single electrolyte compartment and electrolyte flowing circuit as is shown in Fig. 2. The circuit was constructed from Master Flex tubing, C-Flex 6424-16, 0.5 in. diameter and the valves and the three way connectors were made of PVC. The electrolyte was contained in a 1 L external polycarbonate

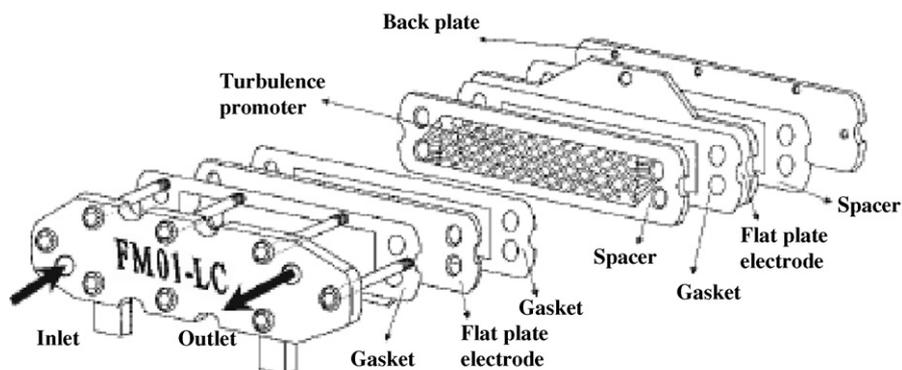


Fig. 1. Exploded view of the FM01-LC laboratory cell electrolyzer in the undivided mode, including the plastic mesh turbulence promoter type D [28].

Table 1  
BDD 2D electrode and FM01-LC electrolyzer dimensions

Electrode length, $L$	16 cm
Electrode height, $B$	4 cm
Electrode spacing, $S$	0.55 cm
Electrode area, $A$	64 cm <sup>2</sup>
Hydraulic (equivalent) diameter, $d_e = 2BS/(B+S)$	0.97 cm
Turbulence promoter	Plastic mesh type D, <sup>a</sup> CD and <sup>b</sup> LD = 11 mm
Overall voidage, $\varepsilon$	0.83

Overall voidage is the ratio of the free space in the channel to overall channel volume.

<sup>a</sup> CD, internal dimension of shorter mesh diagonal.

<sup>b</sup> LD, internal dimension of longer mesh diagonal.

reservoir. A 1/15 hp March MFG, model MDX-MT-3 magnetic coupled pump, with a flow rate capacity up to 300 cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> was used. Flow rates were measured with a variable area glass rotameter (Cole Palmer, model F44500).

## 2.2. Methodology for electrochemical tests

The limits of potential and current density, where indigo incineration takes place, were determined by microelectrolysis tests. Based on these data, electrolysis at different Reynolds numbers were performed in the filter-press-type FM01-LC electrochemical cell. Details on this methodology are described below.

### 2.2.1. Microelectrolysis studies of indigo on BDD

A typical three-electrode cell, described in Section 2.1.1, was used. Prior to the experiments, the BDD was pre-treated using anodic polarization in 1M HClO<sub>4</sub> with 10 mA cm<sup>-2</sup> for 30 min, with the purpose of removing

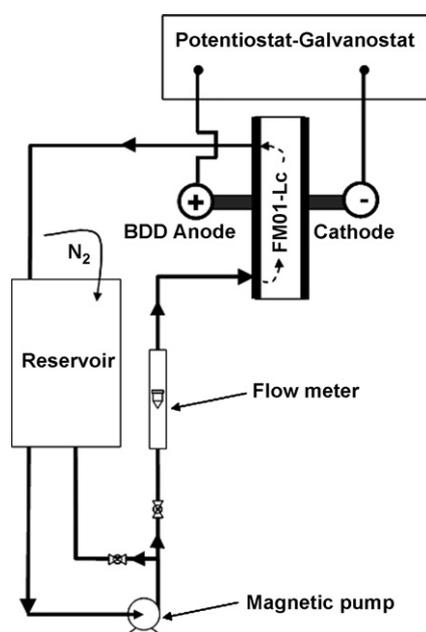


Fig. 2. Electrical and flow circuit for the measurement of electrochemical incineration kinetics (macroelectrolysis) at FM01-LC electrolyzer.

traces of organic matters produced during BDD manufacture [29].

A set of  $J-E$  curves were constructed from chronoamperometric experiments in which anodic potential pulses were applied to a BDD electrode at different indigo concentrations without stirring the electrolyte. Potential pulses were applied from open circuit potential (OCP) (0.6 V versus SHE) in the range of  $0.8 \leq E \leq 3$  V versus SHE, for 10 s. Based on these chronoamperograms,  $J-E$  curves were constructed from the current sampled at different sampling times comprised within the range of  $1 \leq t_s \leq 10$  s.

### 2.2.2. Electrochemical incineration of indigo in the filter-press-type FM01-LC electrochemical cell using BDD

Electrochemical incinerations of indigo were carried out in the FM01-LC cell at a current density of 5.3 and 15 mA cm<sup>-2</sup>, values determined from microelectrolysis studies at different  $Re$  numbers comprised within  $1600 < Re < 18,300$ .

The electrolysis were performed using a 1 mM (536 ppm COD) indigo solution, and incineration evolution was estimated by COD analysis of samples taken at different times. The COD values were determined by closed reflux dichromate titration method [30]. It is important to mention that estimating residual organic matter by COD analysis allowed eliminating any interference from chloride species.

The chloride concentration was evaluated by volumetric titration using a 0.5 M AgNO<sub>3</sub>, confirmed by potentiometric measurements [31]. In addition, the color removal was determined by the decrease in absorbance at 639 nm, during electrolyses.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Microelectrolysis studies of indigo on BDD

Fig. 3 shows a typical sampled current density versus anodic potential pulse curve ( $J-E$ ), constructed from current transients

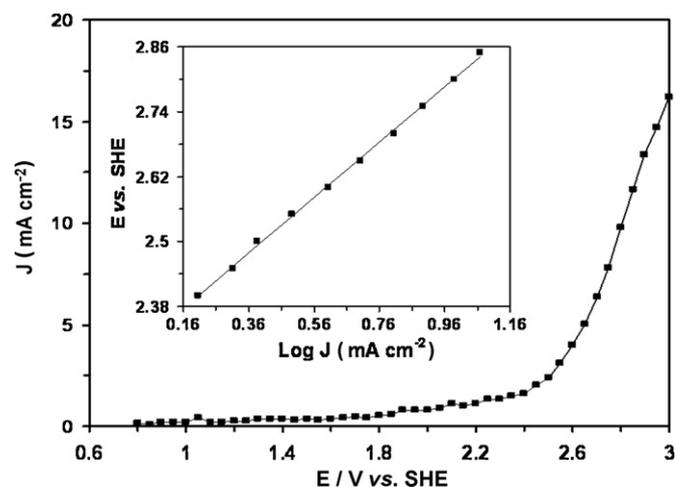


Fig. 3. Typical sampled current vs. anodic potential pulse curves, constructed from current transients at sampling time of 3 s. Electrolyte: 1 mM indigo in 0.05 M NaCl. This composition resembles a denim laundry wastewater. The inset shows the Tafel plot for  $J-E$  curves.

at a sampling time of 3 s on BDD electrode in 1 mM (536 ppm COD) indigo in 0.05 M NaCl. In addition, Fig. 3 also shows a Tafel curve.

In Fig. 3, the current density increases as a function of the imposed potential. It is important to note that at  $E > 1.8$  V, faradic currents start to be detected, which is characteristic of BDD electrodes since these require high overpotentials to oxidize water [25,29]. Through the Tafel slope (Fig. 3, inset), evaluated between  $2.4 \leq E \leq 2.9$  V versus SHE, a slope of  $510 \text{ mV decade}^{-1}$  was observed. Similar analysis of the Tafel slopes in the range of  $2.4 \text{ V} \leq E \leq 2.9 \text{ V}$ , for 0, 44, 143, and 243 ppm COD, respectively, (not shown herein), exhibited a very similar slope in all cases ( $510 \text{ mV decade}^{-1}$ ). This fact agrees with that obtained in 536 ppm COD, suggesting that indigo is indirect oxidized, by the products of the oxidized electrolyte (0 ppm COD) formed on the BDD surface. These products could be associated to the  $\text{OH}^\bullet$  or active chlorine. The former is mainly produced on BDD surface. The electrolysis performed in the FM01-LC support this assumption (see below).

The Tafel slope of  $510 \text{ mV decade}^{-1}$  is higher than that reported in the literature,  $250 \text{ mV decade}^{-1}$  [25,29], in the range between  $2.3 \text{ V} \leq E \leq 2.9 \text{ V}$  versus SHE, for sulfuric and perchloric acid media, associated to the hydroxyl radical formed, through the reaction described by the following equation:



The fact that slopes obtained in this work were twice those reported in the literature may be associated with an adsorptive process of chloride on the BDD surface. An analysis with the electrochemical impedance spectroscopy technique may be helpful to study the aforementioned; nevertheless, it was out of the scope of this paper.

### 3.2. Electrochemical incineration of indigo in the FM01-LC using BDD

Evaluation of the current density effect on electrochemical degradation was carried out with experiments at 5.3 and  $15 \text{ mA cm}^{-2}$ . These two current densities were selected in order to maintain the electrode potential within  $2.4 \text{ V} \leq E \leq 2.9 \text{ V}$  (Fig. 3); range that favors  $\text{OH}^\bullet$  radical formation, the agent which induces indigo oxidation. The electrolyses were performed at different Reynolds numbers between  $1600 < Re < 18,300$ .

Fig. 4(a) shows the normalized color results from experiments performed at constant current density ( $5.3 \text{ mA cm}^{-2}$ ), detected at  $\lambda = 639 \text{ nm}$ , and variable  $Re$  number. In this figure, normalized color decreases with the electrolysis time, at different  $Re$  values. However, color depletion does not show marked improvement with the  $Re$ . On the other hand, results shown in Fig. 4(b) were obtained at a different current density ( $15 \text{ mA cm}^{-2}$ ). A comparative analysis of Fig. 4(a) and (b) indicates that at the higher current, normalized color values exhibit a faster decrease than those from the electrolysis performed at  $5.3 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Fig. 5(a) and (b) show normalized COD results from experiments performed at current density of 5.3 and  $15 \text{ mA cm}^{-2}$ ,

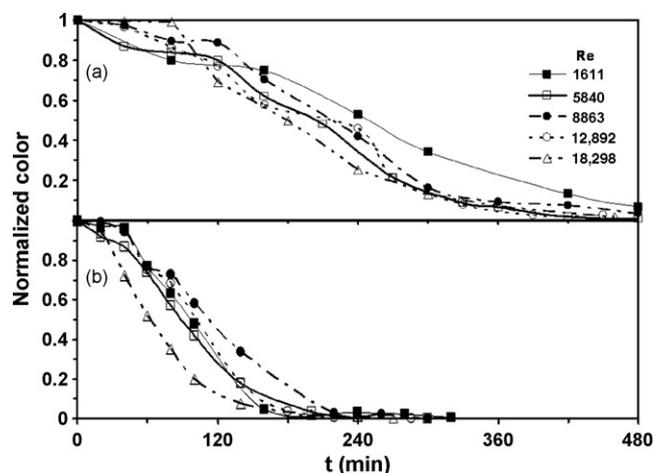


Fig. 4. Normalized color decay ( $\lambda = 639 \text{ nm}$ ) during the electrolyses of indigo on BDD in the FM01-LC electrolyzer. Electrolyte: 1 mM indigo in 0.05 M NaCl. This composition resembles a denim laundry wastewater. Current densities: (a)  $5.3 \text{ mA cm}^{-2}$  and (b)  $15 \text{ mA cm}^{-2}$ . Reynolds numbers are shown in the figure.

respectively, at different  $Re$ . In Fig. 5(a), the indigo COD values decrease as a function of electrolysis time at different  $Re$  values. However, COD does not show marked improvement with  $Re$ . The results shown in Fig. 5(b) look similar to those plotted in Fig. 5(a); however, COD values exhibit a decrease at half the time compared to the electrolysis performed at  $5.3 \text{ mA cm}^{-2}$ . This last result is similar to that observed during the color removal of indigo, Fig. 4(a) and (b).

The complete mineralization obtained in this work is an improvement with respect to those reported by Dogan and Tukdemir [20], who reported having performed electrochemical incineration of indigo with platinum electrodes in chloride medium, obtaining 60% mineralization in terms of COD. This low degree of mineralization is associated with the platinum material, employed as anode; since platinum is a catalyst for active chlorine evolution reaction, which is a weaker oxidant agent than  $\text{OH}^\bullet$ . Other articles reported the partial degradation

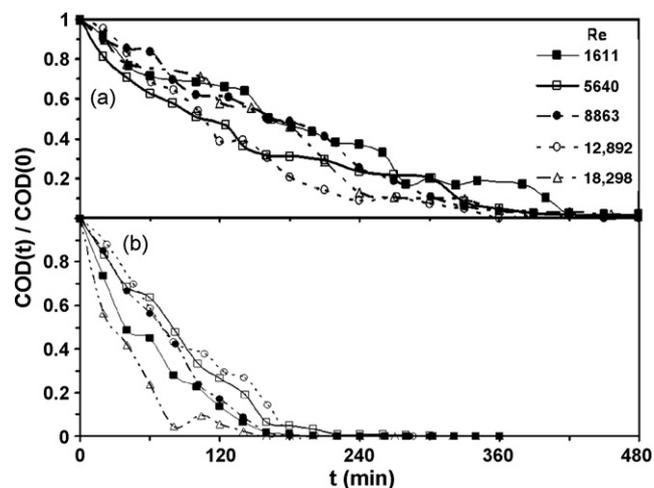


Fig. 5. Normalized COD during the electrolyses of indigo on BDD in the FM01-LC electrolyzer. Electrolyte: 1 mM indigo in 0.05 M NaCl. This composition resembles a denim laundry wastewater. Current densities: (a)  $5.3 \text{ mA cm}^{-2}$  and (b)  $15 \text{ mA cm}^{-2}$ . Reynolds numbers are shown in the figure.

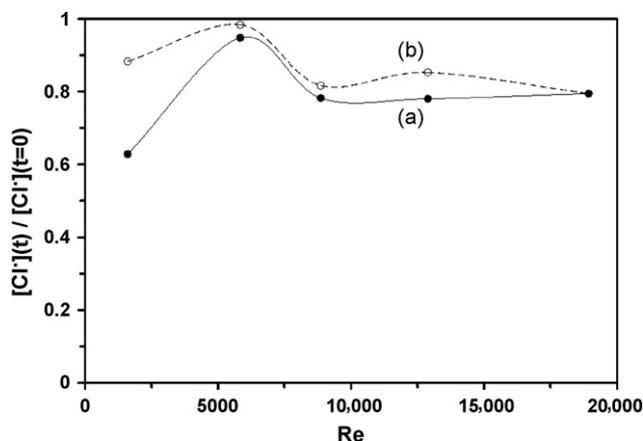


Fig. 6. Normalized chloride decay vs. Reynolds, evaluated at the end of the electrolyses similar to those from Fig. 5. Electrolyte: 1 mM indigo in 0.05 M NaCl. This composition resembles a denim laundry wastewater. Current densities: (a)  $5.3 \text{ mA cm}^{-2}$  and (b)  $15 \text{ mA cm}^{-2}$ .

mediated by active chlorine (produced on DSA) of acid red 29, 56% COD [24], and reactive blue 19, 70% COD [21].

Fig. 6(a) and (b) shows the normalized chlorine depletion at the end of the electrolyses showed in Fig. 5(a) and (b) at different  $Re$ . This figure shows that there is insignificant depletion at the end of electrolyses. Moreover, chloride concentration does not show marked improvement with  $Re$ . This is proof that the formation of  $\text{OH}^\bullet$  is the predominant reaction on BDD, as it was indicated by microelectrolyses experiments.

The results showed in Fig. 5(a) and (b) could be expected, since a higher current density should generate a higher amount of hydroxyl radicals. On the other hand, it is important to mention that Cañizares et al. [23] showed that complete mineralization of dyes such as methyl orange, eriochrome black T and congo red, only can be achieved by  $\text{OH}^\bullet$  produced on a BDD surface. This last in connection with the obtained by Chen and Chen [18] and Faouzi et al. [22], indicates that the complete mineralization of dyes requires powerful oxidants such as  $\text{OH}^\bullet$ , produced by water discharge on BDD surface.

On the other hand, the fact that rate of mineralization, Fig. 5(a) and (b), and color removal, Fig. 4(a) and (b), does not show marked improvement with  $Re$  may be associated with a complex mechanism of indigo degradation. It is important to point out that all of the electrolyses presented herein were developed in the undivided FM01-LC, for which reason the degradation of indigo may also involve reactions at the cathode.

With the data obtained from COD for all of the electrolyses at their respective Reynolds values, integral current efficiency was analyzed ( $\phi$ ) as a function of percentage of indigo oxidation, for electrolyses performed at  $5.3$  and  $15 \text{ mA cm}^{-2}$ , Fig. 7(a) and (b), respectively. The estimation of integral current efficiency was determined using the following equation [25]:

$$\phi = \frac{4FV[\text{COD}(0) - \text{COD}(t)]}{It} \quad (2)$$

where  $F$  is Faraday's constant ( $96,485 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $V$  is the solution volume ( $\text{cm}^3$ ),  $\text{COD}(0)$  and  $\text{COD}(t)$  are the chemical oxygen demand at the beginning and at time ( $t$ ) of the electrolysis

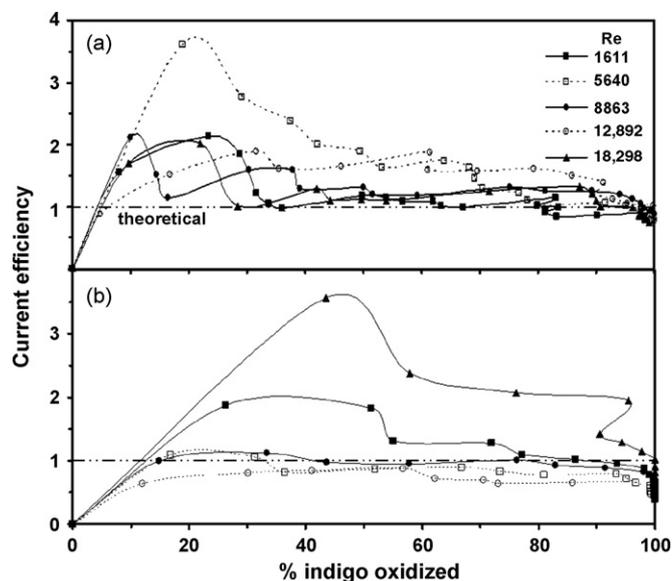


Fig. 7. Mineralization current efficiencies during the electrolyses of indigo on BDD in the FM01-LC electrolyzer, evaluated from the electrolyses similar to those from Fig. 5. Current densities: (a)  $5.3 \text{ mA cm}^{-2}$  and (b)  $15 \text{ mA cm}^{-2}$ . Reynolds numbers are shown in the figure.

( $\text{mol cm}^{-3}$ ),  $I$  is the current applied in the electrolysis (A), and  $t$  is the time of electrolysis (s).

Fig. 7(a) shows that current efficiency surpasses unity (theoretical value) at all  $Re$  values studied, indicating that indigo oxidation products and/or the processes taking place at the cathode enhance the degradation of the indigo. A similar behavior was observed by Nava et al. [25], during *p*- and *o*-cresol mineralization process in the same FM01-LC reactor. In Fig. 7(b) the current efficiency acquired values greater than unity in all of the  $Re$  values studied, except for  $Re$  of 12,892. HPLC studies would be helpful in the identification of possible indigo oxidation products; however, these were beyond the scope of the present work.

It is important to emphasize that the current efficiencies obtained for the electrolyses, performed at both current densities, were similar, and at the end of the electrolyses the current efficiency reaches values near unity. It is important to remark that there are no marked effects of the hydrodynamics on current efficiency in either set of electrolyses. This latter fact, together with the COD and color analyses, proves that indigo degradation involves a complex mechanism.

Fig. 8(a) and (b) illustrates the energy consumption by electrolysis,  $E_c$ , for the electrolyses performed at both current densities of  $5.3$  and  $15 \text{ mA cm}^{-2}$ , as a function of the Reynolds number. Eq. (3) was employed for the estimation of energy consumption by electrolysis [25]:

$$E_c = \frac{4FE_{\text{cell}}}{\phi V_m} \times \frac{1}{3.6} \quad (3)$$

where  $E_{\text{cell}}$  is the cell potential (V) and  $V_m$  is the molar volume ( $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ). The value of 3.6 is a correction factor which converts  $E_c$  to units of  $\text{kWh m}^{-3}$ .

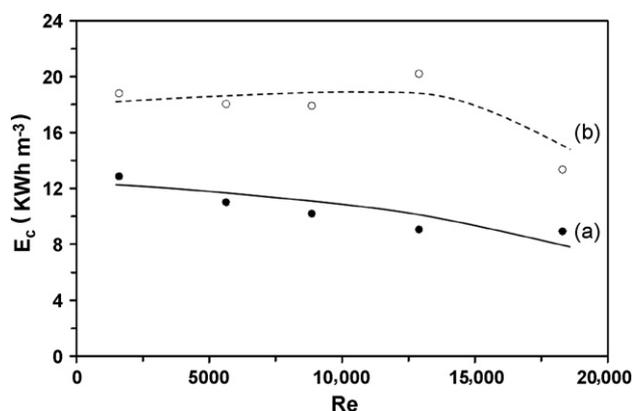


Fig. 8. Influence of current density on the energy consumption with the Reynolds number in the FM01-LC electrolyzer, evaluated at 90% of indigo degradation from the electrolyses similar to those from Fig. 5. Current densities: (a)  $5.3 \text{ mA cm}^{-2}$  and (b)  $15 \text{ mA cm}^{-2}$ .

The analysis of Fig. 8(a) shows that the energy consumption by electrolysis slightly decreases as a function of the Reynolds, whereas Fig. 8(b) does not. The slight decline in energy consumption as a function of  $Re$  (Fig. 8(a)) suggests that convection favors the electrochemical incineration of indigo. It is important to emphasize that the energy consumption is higher for the electrolyses performed at  $15 \text{ mA cm}^{-2}$ , which is due to the increase of the  $E_{\text{cell}}$ .

With the study presented here, it was shown that degradation of indigo at both current densities employed for the incineration process is accomplished via hydroxyl radicals formed by the oxidation of water in the BDD surface, instead of active chlorine as usually occurs on DSA electrodes. The rate of oxidation of indigo was increased as a function of the current density, although, there were no improvement with higher  $Re$ , indicating that the degradation of indigo involves a complex mechanism. In terms of energy consumption, the incineration of indigo is more favorable at a current density of  $5.3 \text{ mA cm}^{-2}$  and at  $Re$  of 12,892.

#### 4. Conclusions

Microelectrolysis and macroelectrolyses studies indicated that the oxidation of textile dye indigo was carried out via hydroxyl radicals formed by the oxidation of water in the BDD surface, instead of active chlorine as usually occurs by using DSA, at galvanostatic conditions between  $5 \leq J \leq 15 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Electrolyses in a FM01-LC reactor at different Reynolds between  $1600 < Re < 18,300$ , and at current density of  $5.3$  and  $15 \text{ mA cm}^{-2}$ , revealed that the rate of indigo degradation is not a function of the hydrodynamics. In addition, there is not marked effect of hydrodynamics on the current efficiencies in both set of electrolyses. This, together with the rate of degradation, proves that indigo degradation involves a complex mechanism.

In all of the electrolysis carried out in this work the mineralization of indigo achieved values of 100%, with current efficiencies near 100%. The energy consumption at  $Re = 12,892$  and  $J = 5.3 \text{ mA cm}^{-2}$  was  $9 \text{ kWh m}^{-3}$ .

#### Acknowledgements

Authors acknowledge PROMEP project No. 33981 for the economic support.

M.E. Juárez is grateful to CONACyT for the grant obtained.

#### Appendix A. Nomenclature

$A$	electrode geometric area ( $\text{cm}^2$ )
$B$	electrode height (cm)
$C$	concentration ( $\text{mol cm}^{-3}$ )
$\text{COD}(0)$	chemical oxygen demand at $t = 0$ ( $\text{mol cm}^{-3}$ )
$\text{COD}(t)$	chemical oxygen demand at $t = t$ ( $\text{mol cm}^{-3}$ )
$d_e$	hydraulic (equivalent) diameter, ( $=2BS/(B+S)$ ) (cm)
$E$	potential (V)
$E_c$	energy power consumption ( $\text{kWh m}^{-3}$ )
$E_{\text{cell}}$	cell potential (V)
$F$	Faraday constant ( $=96,485$ ) ( $\text{C mol}^{-1}$ )
$J$	current density ( $\text{A cm}^{-2}$ )
$L$	electrode length (cm)
$Re$	Reynolds number ( $=ud_e\nu^{-1}$ )
$S$	electrode spacing (cm)
$t$	time (s)
$T$	temperature (K)
$u$	mean fluid velocity ( $\text{cm s}^{-1}$ )
$V$	electrolyte volume inside reservoir ( $\text{cm}^3$ )
$V_R$	electrolyte volume within the FM01-LC ( $=BS\epsilon L$ ) ( $\text{cm}^3$ )
$V_m$	molar volume ( $\text{cm}^{-3} \text{ mol}^{-1}$ )
$z$	number of $e^-$

#### Greek letters

$\epsilon$	overall voidage
$\phi$	integral mineralization current efficiency
$\nu$	kinematic viscosity ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )

#### References

- [1] Y. Wong, J. Yu, *Water Res.* 33 (1999) 3512.
- [2] P. Cañizares, F. Martínez, C. Jiménez, J. Lobato, M.A. Rodrigo, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 6418.
- [3] D. Georgiou, A. Aivazidis, J. Hatiras, K. Gimouhopoulos, *Water Res.* 37 (2003) 2248.
- [4] T.H. Kim, C. Park, J. Yang, S. Kim, *J. Hazard. Mater.* 112 (2004) 95.
- [5] R.J. Zemaitaitiene, E. Zliobaite, R. Klimaviciute, A. Zemaitaitis, *Colloids Surf. A* 214 (2003) 37.
- [6] G.A. Ciorba, C. Radovan, I. Vlaicu, A. Iovi, *Electrochem. Soc. Proc.* 23 (2001) 35.
- [7] A. Gürses, M. Yalcin, C. Dogar, *Waste Manage.* 22 (2002) 491.
- [8] J.W. Lee, S.P. Choi, R. Thiruvengatchari, W.G. Shim, H. Moon, *Dyes Pigments* 69 (2006) 196.
- [9] K. Santhy, P. Selvapathy, *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 1329.
- [10] H.L. Sheng, L.L. Cheng, *Water Res.* 34 (2000) 763.
- [11] C. Fersi, L. Gzara, M. Dhahbi, *Desalination* 185 (2005) 399.
- [12] A. Alinsafi, M. da Motta, S. Le Bonte, M.N. Pons, A. Benhammou, *Dyes Pigments* 69 (2006) 31.
- [13] I.K. Kapdan, S. Alparslan, *Enzyme Microb. Technol.* 36 (2005) 273.
- [14] A. Zille, F.D. Monteanu, G.M. Gübitz, A. Cavaco-Paulo, *J. Mol. Catal. B: Enzym.* 33 (2005) 23.
- [15] M. Faouzi, P. Cañizares, A. Gadri, J. Lobato, B. Nasr, R. Paz, M.A. Rodrigo, C. Sáez, *Electrochim. Acta* 52 (2006) 325.

- [16] S. Barredo-Damas, M.I. Iborra-Clar, A. Bes-Pia, M.I. Alcaina-Miranda, J.A. Mendoza-Roca, A. Iborra-Clar, *Desalination* 182 (2005) 267.
- [17] H. Selcuk, *Dyes Pigments* 64 (2005) 217.
- [18] X. Chen, G. Chen, *Separ. Purif. Technol.* 48 (2006) 45.
- [19] X. Chen, F. Gao, G. Chen, *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005) 185.
- [20] D. Dogan, H.J. Turkdemir, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80 (2005) 916.
- [21] D. Rajkumar, B.J. Song, J.G. Kim, *Dyes Pigments* 72 (2007) 1.
- [22] A.M. Faouzi, B. Nasr, G. Abdellati, *Dyes Pigments* 73 (2007) 86.
- [23] P. Cañizares, A. Gadri, J. Lobato, B. Nasr, M.A. Rodrigo, C. Saez, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 3468.
- [24] F.H. Oliveira, M.E. Osugi, F.M.M. Paschoal, D. Profeti, P. Olivi, M.V.B. Zanoni, *J. Appl. Electrochem.* 37 (2007) 583.
- [25] J.L. Nava, F. Nuñez, I. González, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 3229.
- [26] C.J. Brown, D. Pletcher, F.C. Walsh, J.K. Hammond, D. Robinson, *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992) 613.
- [27] C.J. Brown, D. Pletcher, F.C. Walsh, J.K. Hammond, D. Robinson, *J. Appl. Electrochem.* 23 (1993) 38.
- [28] M. Griffiths, C. Ponce de León, F.C. Walsh, *AIChE J.* 51 (2005) 682.
- [29] P.A. Michaud, M. Panizza, L. Ouattara, T. Diaco, G. Foti, Ch. Comninellis, *J. Appl. Electrochem.* 33 (2003) 151.
- [30] APHA, AWWA, WPCF, *Standard methods for the examination of water and wastewater*, New York, 1995.
- [31] K. Setsuko, H. Choetsu, T. Shokou, S. Ikuyo, S. Nobuo, *Bunseki Kagaku* 36 (1987) T61.