

TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES PROVENIENTES DE LA INDUSTRIA TEXTIL MEDIANTE OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA

*Ricardo E. Palma Goyes¹, Juliana Macías Uribe¹, Ignacio González²,
Ricardo A. Torres-Palma^{*1}*

¹ Grupo de Investigación en Remediación Ambiental y Biocatalisis, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.

² Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química, Av. San Rafael Atlixco No. 186, C.P. 09340, México D.F., México

*Contacto: Grupo de Investigación en Remediación ambiental y Biocatalisis, Instituto de Química, Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Antioquia, A.A. 1226, Medellín, Colombia.

Email: rtorres@matematicas.udea.edu.co

Resumen

En el presente estudio, la degradación electroquímica del colorante textil índigo carmín (IC) (3,3-dioxo-2,2-bi-indolilideno-5,5-disulfonato disódico) fue llevada a cabo utilizando ánodos dimensionalmente estables (DSA) de Ti/IrO₂-SnO₂ dopados con Sb₂O₅. El efecto de diferentes sales (NaCl, Na₂SO₄ y NaHCO₃) como electrolito soporte fue analizado. Los resultados mostraron que la oxidación del colorante IC se mejora cuando hay presencia de NaCl en el medio de solución debido a la acción de las especies oxidantes HClO/ClO⁻ electrogenerados a partir del medio conductor. En presencia de NaCl, se logró una remoción rápida del color y de la demanda química en oxígeno. Los resultados obtenidos muestran el gran potencial de aplicación de esta tecnología al tratamiento de aguas residuales de la industria textil.

Palabras claves: Tratamiento de aguas; Industria textil; Electro oxidación; índigo Carmín; electrodo de IrO₂-SnO₂ dopado con Sb₂O₅

Abstract

In the present study, the electrochemical degradation of textile dye indigo carmine (IC) was performed using dimensionally stable anodes (DSA) of Ti/IrO₂-SnO₂ doped with Sb₂O₅. The effect of different salts (NaCl, Na₂SO₄ and NaHCO₃) used as supporting electrolyte was analyzed. The results showed that the oxidation dye IC is enhanced when NaCl is present in the

solution due to the action of oxidizing species HClO/ClO^- electro generated from the conductive medium. In the presence of NaCl , it was achieved a rapid removal of color and chemical oxygen demand. The results show the great potential of applying this technology to the treatment of wastewater from the textile industry.

Key Words: Water treatment, textile industry, electro oxidation, indigo carmine, $\text{IrO}_2\text{-SnO}_2$ electrode doped with Sb_2O_5

1. Introducción

Las diferentes etapas de elaboración de un producto textil involucran un sinnúmero de operaciones que generan diversos tipos de contaminantes de estructura variada. Dentro de estos, los colorantes, son los compuestos que más aportan en concentración y en las aguas residuales de estas industrias. Algo más del 50 % de su concentración es perdido durante el proceso de teñido [1]. Este tipo de situaciones lleva a daños en el ecosistema; en los cuales se pueden llegar a suprimir procesos fotosintéticos de los microorganismos, alteraciones a nivel estético por la fuerte coloración que imparten en el agua aun en pequeñas concentraciones, y alta toxicidad debido a las características estructurales de sus componentes [2-3]. Sus características químicas hacen que este tipo de compuestos sean muy resistentes a la luz, temperatura, ataques microbianos y agentes químicos oxidantes; por consiguiente son compuestos altamente recalcitrantes [4]. Entre los colorantes más usados para el teñido de las fibras en la elaboración de jeans se encuentra el índigo (solubilidad en agua $< 2 \text{ mg L}^{-1}$), especie que es transformada antes de su aplicación industrial en un producto más soluble como el índigo carmín (solubilidad 10 g L^{-1}) (Figura 1) [5].

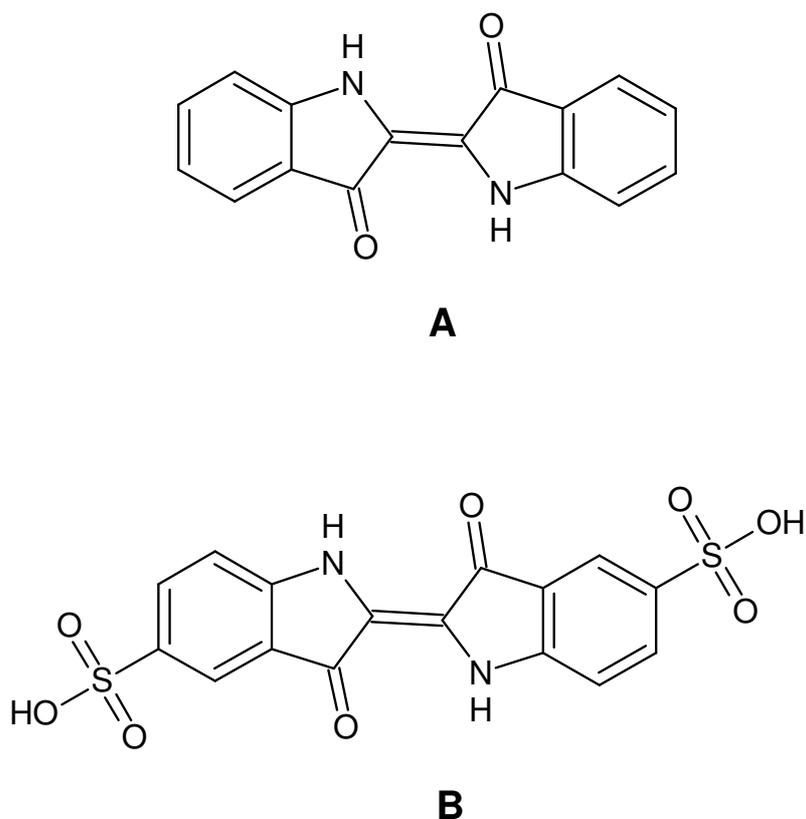


Figura 1. Estructuras químicas de los colorantes índigo (A) e índigo carmín (B)

Para el año 2007 Colombia tuvo un consumo de 12 millones de metros cúbicos mensuales de índigo, de los cuales 6 millones se produjeron en Colombia y los otros 6 millones se importaron de Brasil y Chile; consumo que fue exclusivo para el teñido de fibras textiles [6]. Según reportes toxicológicos este colorante es considerado altamente toxico, se reportan datos de carcinogenicidad y teratogenicidad. Adicionalmente, el contacto con el mismo, puede causar irritaciones en la piel y daños en los ojos (daños en la cornea y desarrollo de conjuntivitis) [7]. Algunas manifestaciones de su toxicidad aguda son irritaciones gastrointestinales, náuseas, vómitos y diarrea. Las aguas residuales procedentes de la industria textil se caracterizan por una alta presencia de iones, los cuales son utilizados como mordientes o fijadores del tinte en las fibras de tela (generalmente sulfatos y cloruros, entre otros). Estos iones provocan que la eficiencia de otros métodos de tratamiento alternativos de oxidación avanzada, basados en la oxidación vía radicales OH, tales como Fenton, fotocatalisis, UV/H₂O₂ etc., se vea disminuida.

Dicha acción es ocasionada por la habilidad que tienen estos aniones para capturar radicales hidroxilo [8]. Por otra parte, la misma presencia de iones inorgánicos en el efluente proporciona un excelente medio conductor de la electricidad, haciendo viable el uso de técnicas electroquímicas en el tratamiento, remoción y degradación de efluentes textiles [9].

Los métodos electroquímicos presentan numerosas ventajas, como puede verse en la figura 2, entre las cuales se destacan la fácil automatización, y el uso de un reactivo limpio y amigable con el ambiente como es el electrón [10].

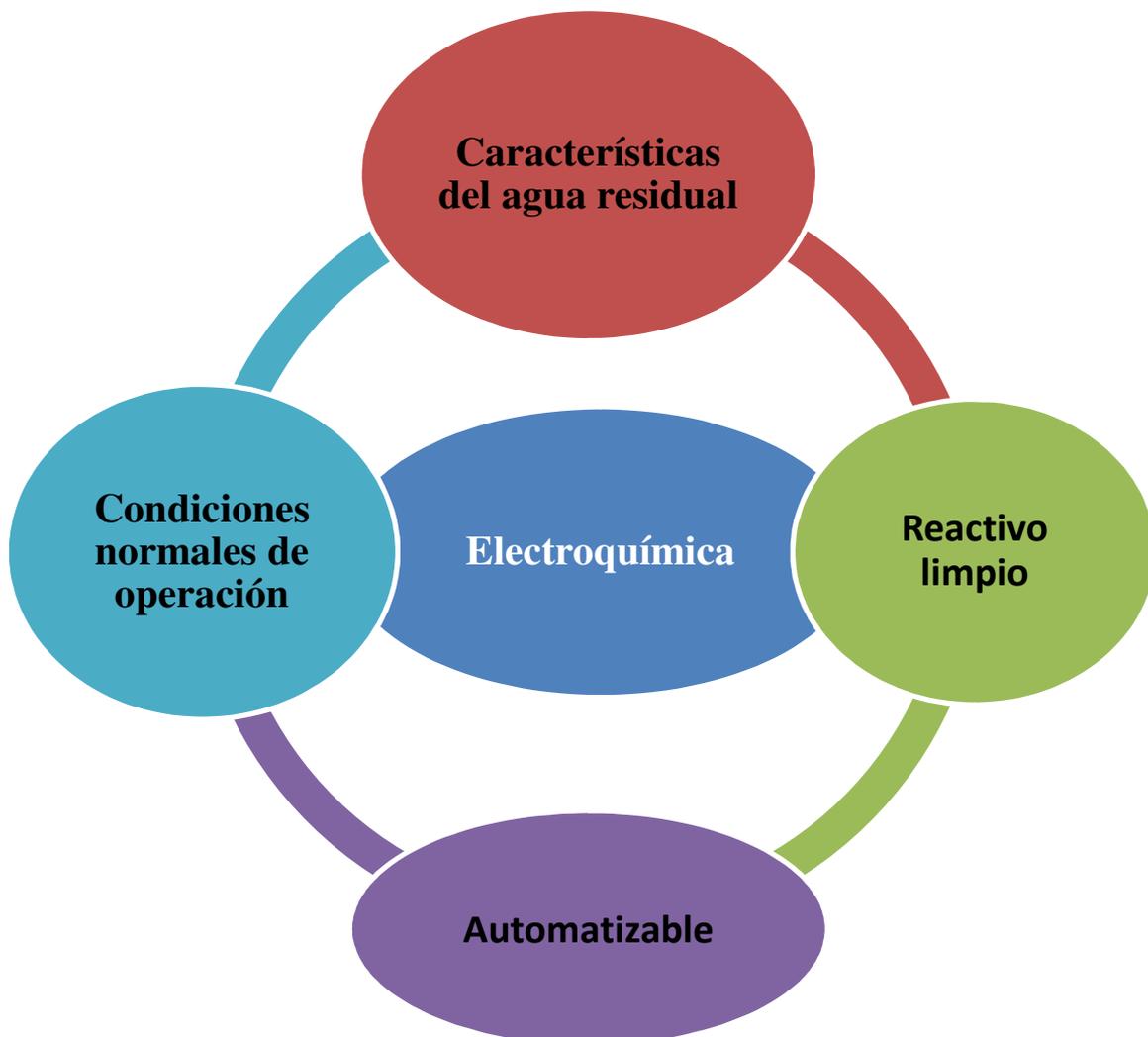


Figura 2. Ventajas del uso de la electroquímica como tratamiento de aguas residuales de la industria textil

Sumado a ello esta técnica permite llevar gran parte de la materia orgánica hasta CO_2 o productos fácilmente biodegradables; lo que ha llamado la atención de numerosos investigadores a nivel mundial a tal punto que el número de publicaciones anuales de métodos electroquímicos aplicados a la remediación de aguas contaminadas con colorantes está en continuo crecimiento, como se muestra en la figura 3.

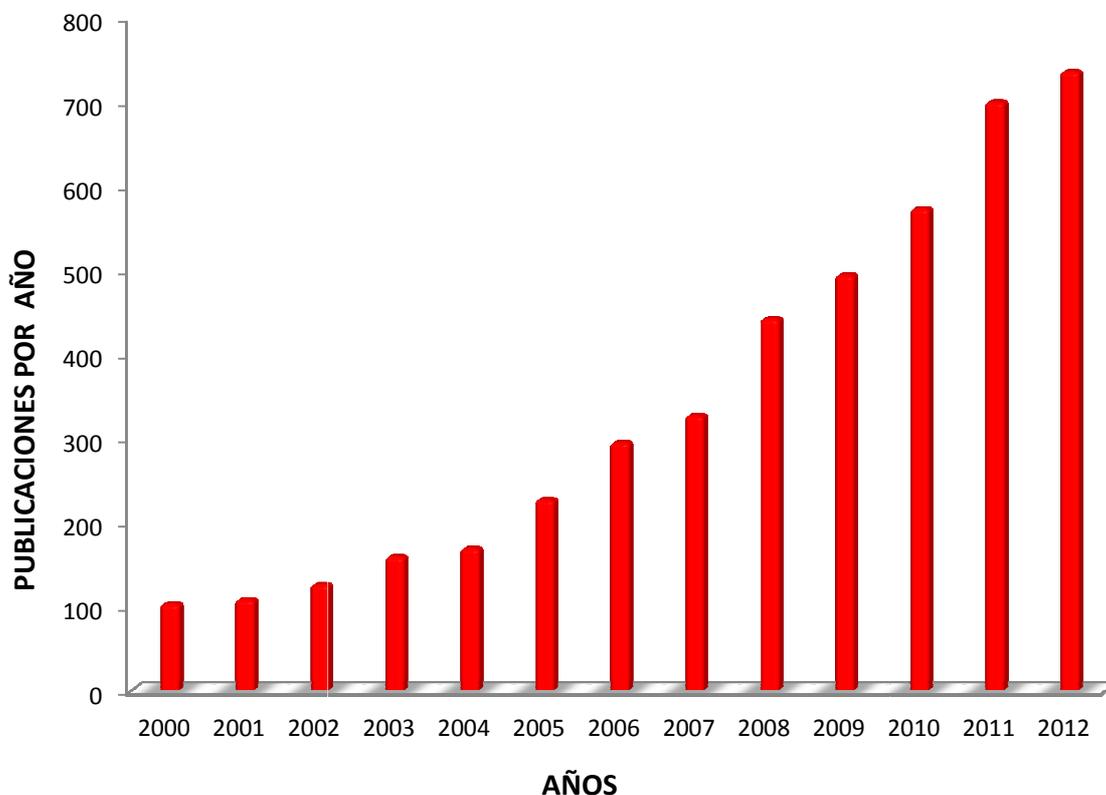


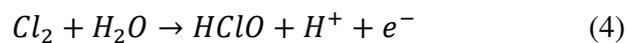
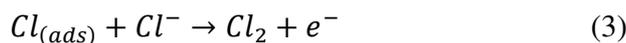
Figura 3. Publicaciones por año acerca del uso de la oxidación anódica en el tratamiento de colorantes. Keyword: Dye, anodic oxidation. Fuente: Science direct (17-09-2012)

Diversos materiales anódicos se han usado para el tratamiento de efluentes textiles; ánodos sintéticos a base de diamante dopados con boro (BDD) cuya mayor ventaja es la capacidad de trabajar a ventanas de potenciales altas para la evolución de oxígeno y la generación de especies oxidantes como el radical hidroxilo (ecuación 1) [11]; sin embargo el costo del material anódico

ha restringido su aplicación; adicionalmente algunos iones inorgánicos suprimen la formación de radicales hidroxilo disminuyendo la eficiencia en la remoción del contaminante. Sumado a ello la presencia de NaCl disminuye el tiempo de vida del electrodo degradándolo y disminuyendo su duración (F.A. Rodríguez *et al.* 2012). Por otro lado, recientemente el uso de ánodos dimensionalmente estables (DSA) a base de mezclas de óxidos metálicos IrO₂, RuO₂, TiO₂, Ta₂O₅ y en algunos caso dopados con SnO₂, Sb₂O₅ y PbO₂ han sido probados por varios autores en el tratamiento de aguas residuales industriales [12-14]. Estos a diferencia de los ánodos BDD tienen menor costo y son muy buenos electro catalizadores de especies inorgánicas debido a su baja ventana de potencial para la evolución de oxígeno [15].



Debido a su alta actividad catalítica en medios conductores con presencia de cloruros una gran cantidad de especies de cloro activo (ecuaciones 2-5) como HClO, ClO⁻ y Cl₂ [16,17] pueden ser generadas,



Estas especies poseen potenciales de reducción (HClO E⁰ = 1.49 V, Cl₂ E⁰= 1.3 V, ClO⁻ E⁰ = 0.89 V vs. SHE) bastantes altos que ayudan a la degradación de los contaminantes orgánicos [18]. En este artículo se estudia el tratamiento electroquímico de aguas contaminadas con el colorante índigo carmín, usando ánodos de Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₂O₅. El efecto de diferentes electrolitos soporte comúnmente usados en la industria textil, así como las especies responsables

de la oxidación del sustrato y la extensión de la degradación en términos de la remoción del sustrato y de la demanda química en oxígeno son investigadas.

2. Materiales y métodos

2.1 Reactivos

Índigo carmín ($C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$ Cas 860-22-0) fue obtenido de Meyer. Sulfato de sodio (Na_2SO_4), cloruro de sodio ($NaCl$), yoduro de potasio (KI) heptamolibdato de amonio ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$) y bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$) fueron obtenidos de Merck. Soluciones diluidas de estas sales fueron usadas en cada uno de los ensayos, utilizando agua destilada.

2.2 Celda electrolítica

Los ensayos de oxidación anódica de IC fueron llevados a cabo en un compartimiento cilíndrico de 150 mL de volumen; utilizando como ánodo un electrodo DSA de $Ti/IrO_2-SnO_2-Sb_2O_5$ de 4 cm^2 de área, en contacto con la solución acuosa del sustrato a una concentración de 20 o 275 $mg\text{ L}^{-1}$ y en presencia de un electrolito soporte. El cátodo utilizado fue un espiral de circonio con una longitud de 10 cm. El sistema se mantuvo en agitación constante a 150 rpm. Para mantener la reproducibilidad de los datos, los ensayos preliminares se realizaron a 3 min (0.03 Ah/L) para $NaCl$ y 20 minutos (0.2 Ah/L) para $NaHCO_3$ y Na_2SO_4 como electrolitos soporte.

2.3 Análisis

La disminución de la concentración del contaminante en función del tiempo se llevó a cabo en un espectrofotómetro UV visible marcaa Jenway, Modelo 6405 a una longitud de onda de 611 nm. La demanda química de oxígeno (DQO) fue determinada conforme el método reportado por Thomas y mazas (1986) [19] usando una solución de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) en medio ácido como oxidante fuerte. Las soluciones de prueba se llevaron a digestión por 2 horas a $150\text{ }^\circ\text{C}$. La densidad óptica del cambio de color de la solución de dicromato fue medida a 445nm en un espectrofotómetro. La evolución de oxidantes en el sistema (ácido hipocloroso,

peroxidisulfato de sodio, peroxibicarbonato de sodio, etc.) se determinó mediante método yodométrico [20] en el cual alícuotas tomadas de la celda electrolítica se depositaron en una celda de cuarzo y se hicieron reaccionar inmediatamente con una solución de yoduro de potasio (KI 0.1 M) y heptamolibdato de amonio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O 0.01M), la absorbancia de esta solución (proporcional a la concentración de oxidantes) fue medida a 350 nm después de 4 minutos de reacción.

3. Resultados y Discusión

3.1 Efecto de diferentes sales como medio conductor en la remoción de IC

Un enfoque posible para aumentar la velocidad de remoción de contaminantes orgánicos con ánodos DSA es investigar el efecto de diferentes sales como electrolito soporte. Dentro del proceso de elaboración de productos textiles se utilizan diferentes sales como mordiente o fijador del pigmento en las fibras. Sales como sulfato, carbonato y cloruros de sodio se encuentran entre las más comunes. Aspectos económicos y aplicativos destacan el uso de cloruro de sodio con más frecuencia. Por otra parte la capacidad electro catalítica de ánodos tipo DSA sobre iones inorgánicos los hace potenciales generadores de especies oxidantes. Para investigar este efecto, ensayos realizados utilizando diferentes sales como medio conductor se llevaron a cabo en ausencia y presencia de colorante. Estos ensayos se realizaron a una densidad de corriente de 22.5 mA/Cm², pH 6.62 (pH natural del IC en medio acuoso) y una carga de 0.2 Ah/L (20 min).

La figura 4 muestra como la presencia de NaCl como medio conductor acelera la velocidad inicial de remoción del IC, y como la concentración de IC desciende rápidamente hasta cero en tan solo tres minutos de tratamiento. También como en presencia de sales como Na₂SO₄ y NaHCO₃ la degradación del sulfato es relativamente lenta (~20% removido en 20 min de tratamiento). En la siguiente sección se estudia la vía principal de degradación del contaminante en estudio sobre electrodos de Ti/IrO₂-SnO₂ dopados con Sb₂O₅.

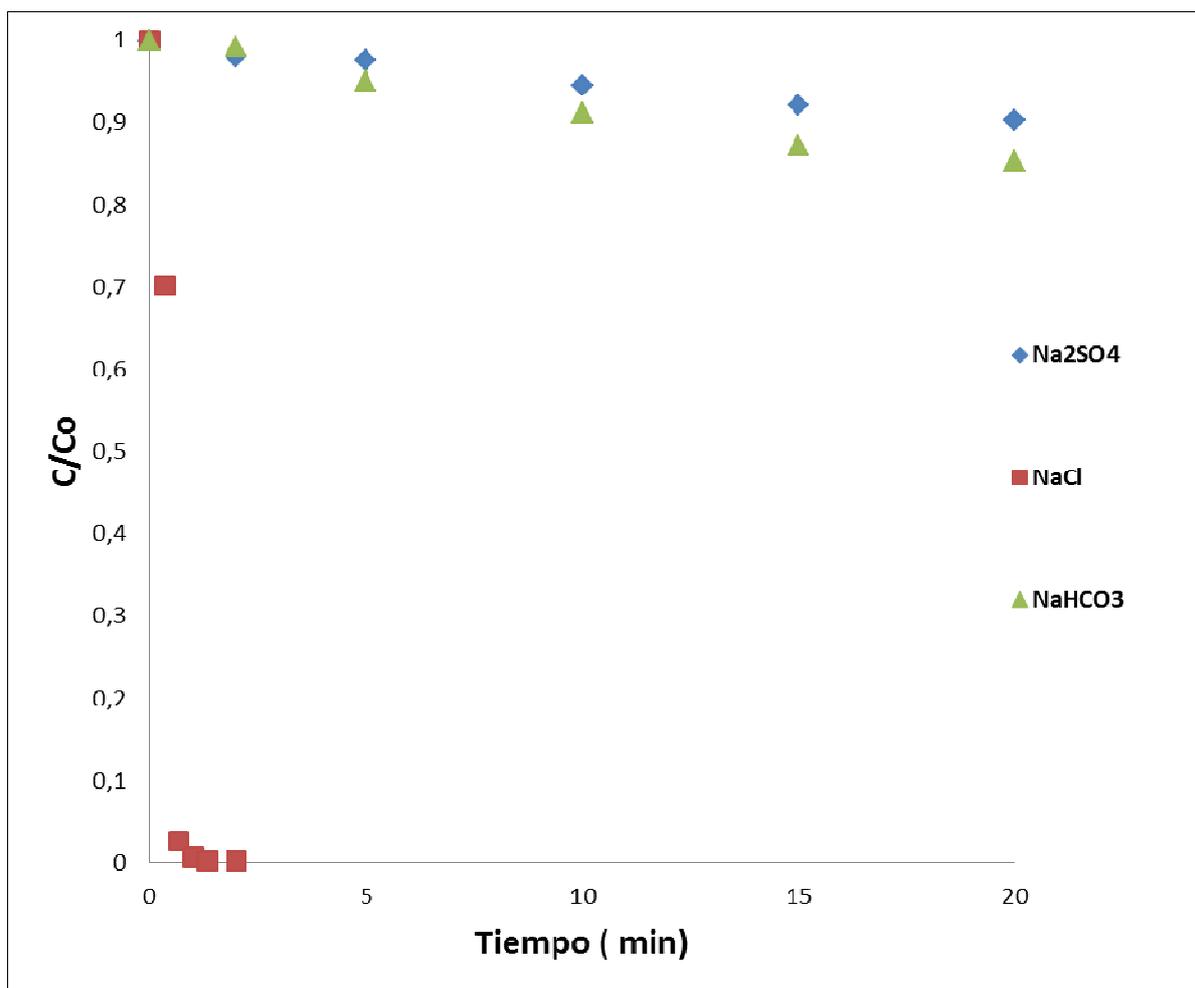


Figura 4. Efecto del electrolito soporte en la degradación de índigo carmín Condiciones: ánodo IrO₂-SnO₂, 20 mg/L IC, [electrolito]= 0,35 M, J= 22.5 mA/Cm².

3.2 Estudio de la vía principal de oxidación del colorante índigo carmín sobre electrodos de Ti/IrO₂-SnO₂ dopados con Sb₂O₅

Con el objetivo de evaluar las especies responsables de la degradación del contaminante, la figura 5 muestra la generación de oxidantes en el sistema en ausencia de IC.

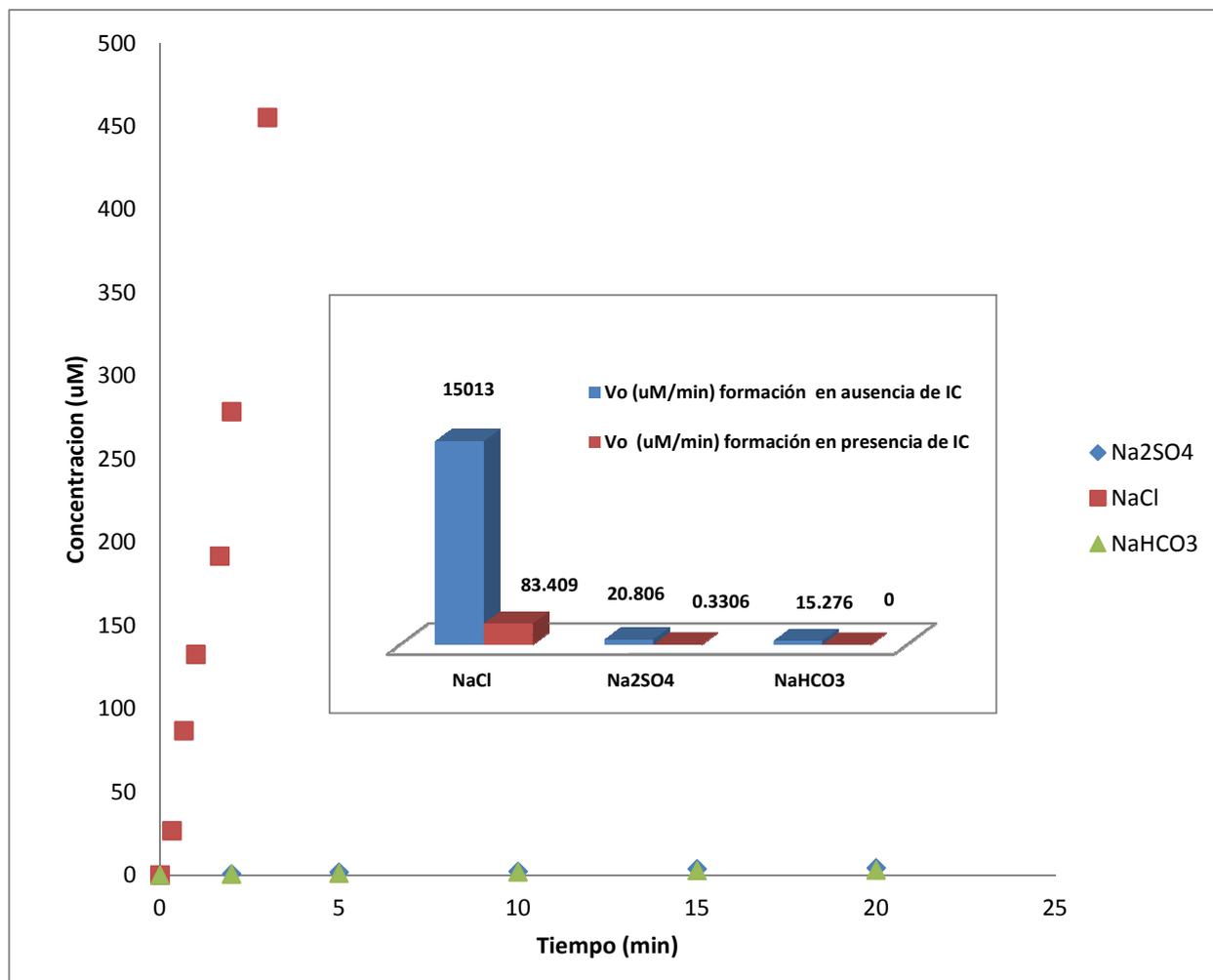


Figura 5. Oxidantes generados durante la electrolisis del agua utilizando diferentes electrolitos soportes. Condiciones: ánodo IrO₂-SnO₂. J= 22.5 mA/Cm², [electrolito] = 0.35 M. El recuadro insertado muestra las velocidades de formación de los oxidantes (uM/min) para cada tipo de electrolito soporte en ausencia y presencia de IC.

Bajo estas condiciones de operación una rápida acumulación de oxidantes en el sistema se mostró para ensayos realizados utilizando NaCl como electrolito soporte (450 uM), mientras que la concentración de especies oxidantes en presencia de Na₂SO₄ y NaHCO₃ fue mínima comparada a la del cloruro (4.3 y 3.2 uM, respectivamente). En la figura 5 el gráfico insertado muestra la generación de especies oxidantes en presencia de IC esto evidencia de manera notoria como la rápida remoción del colorante en soluciones de cloruro es debida a la presencia de estas especies. En efecto, ha sido reportado [21] que la presencia de NaCl como medio conductor promueve la formación de HClO/ClO⁻ en el seno de la solución debido a la evolución de Cl₂ (ecuaciones 2-5

por acción electroquímica de los ánodos DSA). En este caso la concentración de oxidantes generados fue menor que la obtenida en ausencia de IC. Esto sugiere que el contaminante es degradado en una vía indirecta mediada por las especies oxidantes electro-generadas.

Para verificar la hipótesis de que las especies oxidantes son las responsables de la degradación del colorante en soluciones de cloruro, un ensayo adicional se llevo a cabo, en el cual una cierta cantidad de especies oxidantes se dejo acumular durante tres minutos en ausencia de IC. Posteriormente se detuvo la acción electroquímica y se adicionó a la celda electrolítica el contaminante para formar una solución de 60 mg/L. La figura 6 muestra como desciende el color y los oxidantes acumulados durante 4 minutos adicionales.

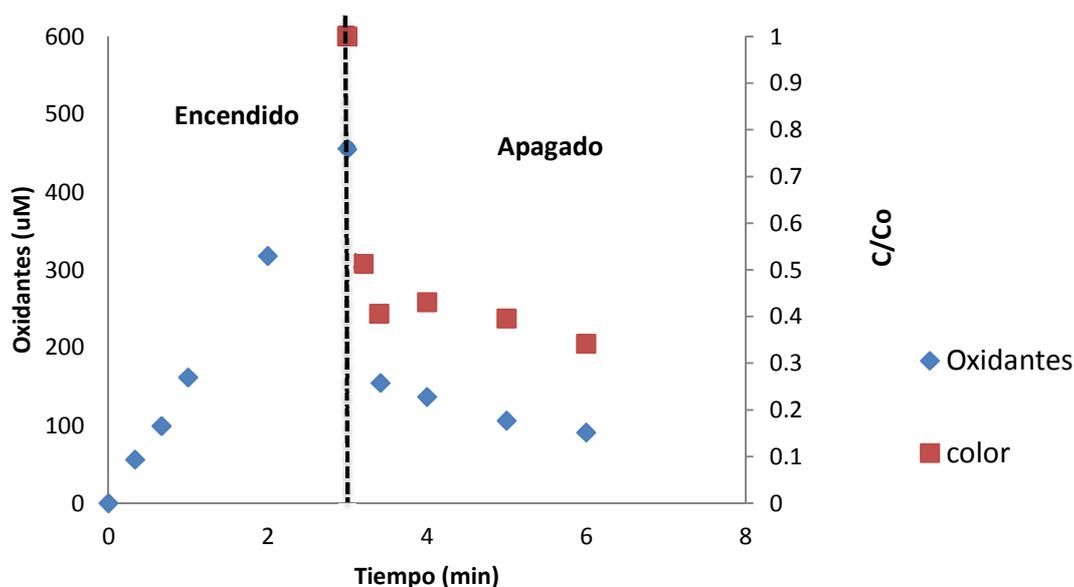
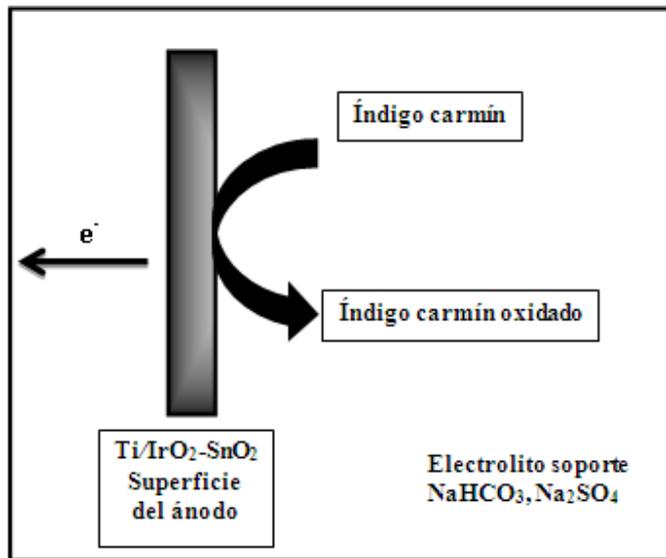


Figura 6. Generación de oxidantes en el sistema hasta 3 minutos, se detiene la electroquímica y se adiciona I.C. 60 mg/L. Condiciones: NaCl 20.0 g/L $J= 22.5 \text{ mA/Cm}^2$, ánodo $\text{IrO}_2\text{-SnO}_2$. La línea negra indica la dirección del eje para los puntos rojos. La línea punteada vertical indica el tiempo en el cual se detuvo la acción electroquímica

Con estos resultados encontrados se puede proponer un camino de degradación que sufre el IC en presencia de cloruros mediante oxidación electroquímica indirecta, como se muestra en la figura 7.



(a) Via directa de oxidación

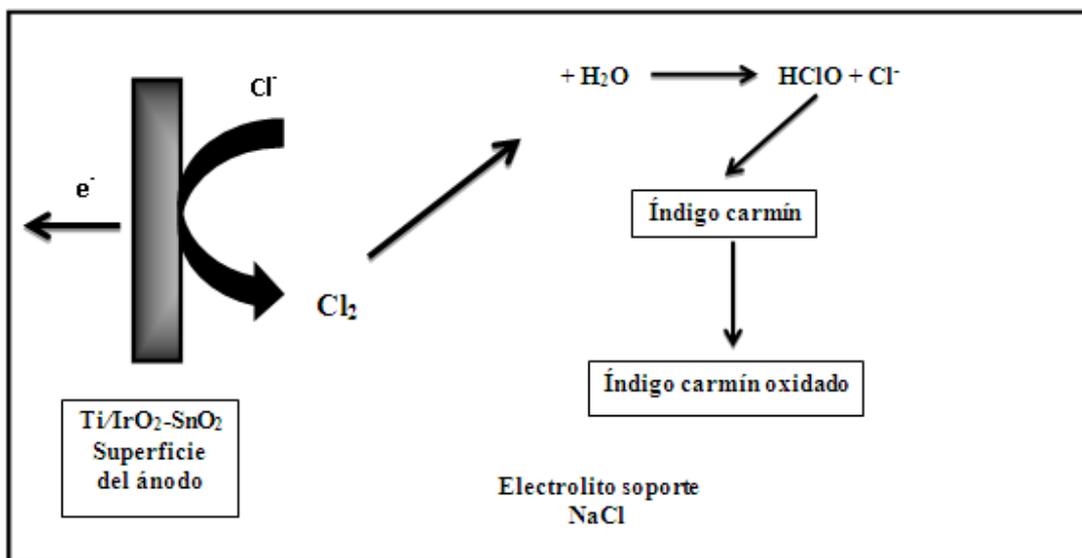


Figura 7. Esquema general para la oxidación de índigo carmín usando electrodos Ti/IrO₂-SnO₂

La rápida formación del par HClO/ClO⁻ son capaces de oxidar el IC a compuestos más simples y remover rápidamente este colorante del medio acuoso. Por otra parte cuando el medio conductor no es catalizado por el electrodo, el camino de la oxidación se hace directo en la superficie del electrodo. La remoción es más lenta como se muestra en la figura 4. Este es el comportamiento mostrado en presencia de Na₂SO₄ y NaHCO₃ como electrolitos soporte.

3.3 Estudio de la extensión de la degradación de IC

En un nuevo experimento usando una concentración más elevada del contaminante, 270 mg/L (DQO 336 mg/L O₂), la cual está muy cerca de una concentración real en un vertido industrial, se evaluó la capacidad de la técnica para remover tanto el sustrato como la DQO. La figura 8 muestra los resultados obtenidos luego de 4 horas de tratamiento. En la figura se muestra la rápida remoción del color (7 min, 0.06 Ah/L) hasta un 100 % y 75% en DQO (240 min, 2 Ah/L). Estos valores tienen un consumo energético específico de 0.20 kWhm⁻¹ y 6.8 kWhm⁻¹ respectivamente. El descenso lento de la DQO comparado con la rápida remoción del color puede ser atribuido a la formación de ácidos alifáticos de bajo peso molecular que pueden ser resistentes al ataque del por HClO/ClO⁻ [22].

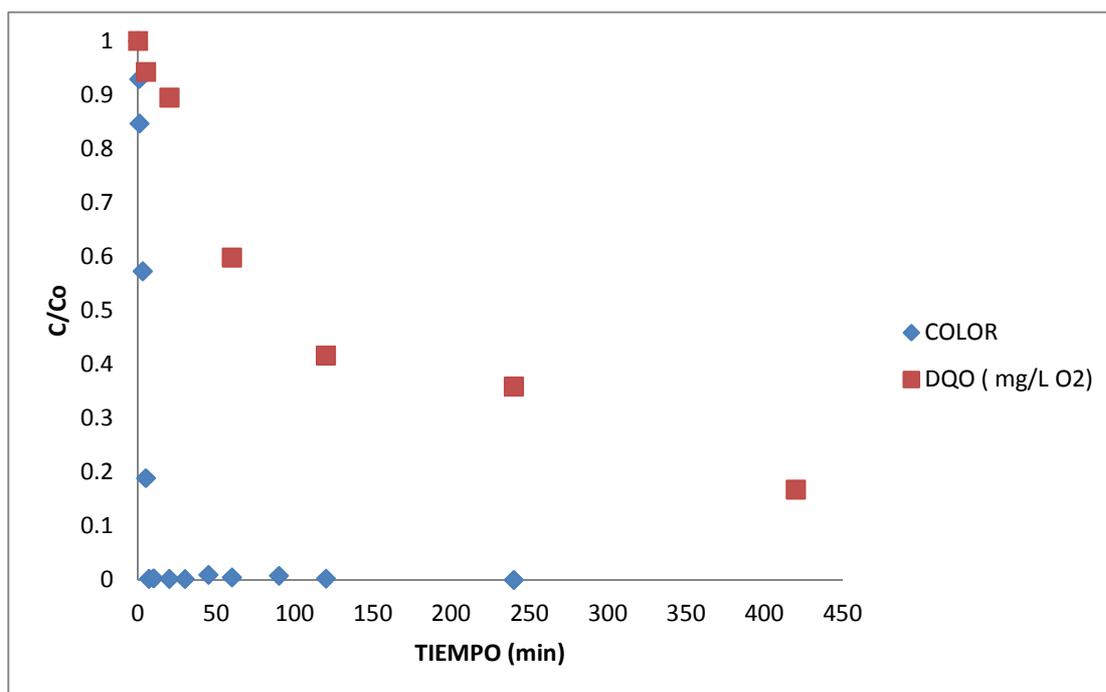


Figura 8. Ensayos de degradación de índigo carmín bajo condiciones óptimas de operación. Condiciones: 270 mg/L IC, J= 18.8 mA/Cm², NaCl 14.5 g/L, pH 2

4. Conclusiones

Este estudio muestra que la degradación electroquímica de índigo carmín sobre ánodos de $\text{Ti/IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ se ve fuertemente favorecida en presencia de NaCl como medio electrolítico. Los estudios de la remoción del IC en presencia de esta sal mostraron que el camino en la oxidación de este compuesto es indirecto; el paso inicial involucra la generación de la especie oxidante HClO/ClO^- en el seno de la solución. Bajo estas condiciones, el color fue rápidamente removido en su totalidad y la DQO disminuyó en un 75 % de su valor inicial (336 mg/L O_2) en 4 horas a un consumo energético específico de 6.8 kWhm^{-1} . Estos ensayos muestran la viabilidad y eficiencia de la oxidación electroquímica como tecnología atractiva para el tratamiento de aguas provenientes de la industria textil.

Referencias

1. Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments” (H. Zollinger, Ed.), 2nd revised ed. VCH, New York, 1991.
2. Chander M., Arora D. Evaluation of some whiterot fungi for their potential to decolourise industrial dyes. *Dyes and Pigments* 72 (2007) 192-198
3. Nilsson, I., Möller, A., Mattiasson, B., Rubindamayugi, M. Decolorization of Synthetic and Real Textile Wastewater by the Use of White-rot Fungi. *Enzyme Microbiology Technology* 38 (2006) 94-100.
4. Blánquez, P., Casas, N., Font, X., Gabarrell, X., Sarrá, M., Caminal, G., Vicent, T. Mechanism of textile metal dye biotransformation by *Trametes versicolor*. *Water Research* 38 (2004) 2166-2172
5. Vautier M, Guillard C, Hermann J. Photocatalytic degradation of dyes in water: case study of indigo and of indigo carmine. *J Cat* 201:46–59 DOI 10.1006/jcat.2001.3232 (2001)
6. *Reporte del colombiano. La planta de índigo es el orgullo de Coltejer*. Disponible: <http://www.elcolombiano.com> [2007]
7. Barka N., Assabbane A., Nounah A., AitIchou Y. Photocatalytic degradation of indigo carmine in aqueous solution by TiO_2 -coated non-woven fibres. *Journal of Hazardous Materials* 152 (2008) 1054–1059

8. Palma-Goyes R.E., Guzmán-Duque F.L., Peñuela G., González I., Nava J.L., Torres-Palma R.A. Electrochemical degradation of crystal violet with BDD electrodes: Effect of electrochemical parameters and identification of organic by-products. *Chemosphere* 81 (2010) 26–32
9. Brillas, E., Calpe, J.C., Casado, J., 2000. Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes. *Water Res.* 34, 2253–2262.
10. Jüttner, K., Galla, U., Schmieder, H., Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. *Electrochim. Acta* 45 (2000), 2575– 2594.
11. Martinez-Huitle C.A, Brillas E. *Applied Catalysis B: Environmental* 87 (2009) 105–145
12. López O., González I., Nava J.L., Electrochemical incineration of indigo textile dye in filter-press type FM01-LC electrochemical cell using mesh-DSA anode, *ECS Trans.* 15 (2008), pp. 395–402.
13. Åkre T., Electrowinning of cobalt from chloride solutions: anodic deposition of cobalt oxide on DSA, Doctoral Theses, Norwegian University of Science and Technology, 2008
14. Malpass G.R.P., Miwa D.W., Machado S.A.S., Motheo A.J., SnO₂-based materials for pesticide degradation, *J. Hazard. Mater.* 180 (2010), pp. 145–151.
15. Comninellis, Ch. (1994) Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochim. Acta* 39, 1857–1862.
16. Ma X.J., Zhou M.H., A comparative study on azo dye decolorization by electro-Fenton in two common electrolytes, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84 (2009) 1544–1549.
17. Awad H.S., Galwa N.A., Electrochemical degradation of Acid Blue and Basic Brown dyes on Pb/PbO₂ electrode in the presence of different conductive electrolyte and effect of various operating factors, *Chemosphere* 61 (2005) 1327–1335.
18. Torres R.A., Sarria V., Torres Walter., Peringer P., Pulgarin C. Electrochemical treatment of industrial wastewater containing 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone: toward an electrochemical–biological coupling. *Water Research*, 2003, 3118-3124
19. Thomas, O., Mazas, N., 1986. La mesure de la demande chimique en oxygène dans les milieux faiblement pollués. *Analisis* 14, 300–302.
20. Kormann, C., Bahnemann, D.W., Hoffmann, M.R., 1988. Photocatalytic production of H₂O₂ and organic peroxides in aqueous suspensions of TiO₂, ZnO, and desert sand. *Environ. Sci. Technol.* 22, 798–806.
21. Panizza M., Barbucci A., Ricotti R., Cerisola G., Electrochemical degradation of methylene blue, *Sep. Purif. Technol.* 54 (2007) 382–387.

22. Rajkumar D., Song B, Kim J. G, Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds. *Dyes and Pigments* 72 (2007) 1-7
23. Ammar S., Abdelhedi R., Flox C., Arias C., Brillas E. Electrochemical degradation of the dye indigo carmine at boron-doped diamond anode for wastewaters remediation. *Environ Chem Lett* (2006) 4: 229–233
24. Szpyrkowicz L, Juzzolino C, Kaul SN, Daniele S, de Faveri MD. Electrochemical oxidation of dyeing baths bearing disperse dyes. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2000; 39:3241-8.