

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA TEXTIL Y PAPELERA
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**

**TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE DISOLUCIONES DE
TINTURAS OBTENIDAS A PARTIR DE LA MEZCLA DE
COLORANTES REACTIVOS BIFUNCIONALES HIDROLIZADOS**

TESIS DOCTORAL

Autor: Francisco Jose Orts Maiques

Director de Tesis: Dr. D. Francisco Javier Cases Iborra (U.P.V.)

Codirección Tesis: Dra. Dña. Ana Isabel del Río García

Mayo 2017

*A Inma por su apoyo y ayuda incondicional.
Su comprensión ha hecho posible este trabajo.*

*“El éxito en la vida no se mide por lo que logras, sino por los obstáculos que
superas”*

Anonimo.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, mi más sincero agradecimiento a mi director de Tesis, el Dr. D. Francisco J. Cases Iborra, por brindarme la oportunidad de integrarme en su equipo de investigación, por sus enseñanzas, por compartir sus amplios conocimientos en la materia y por haber puesto a mi disposición todos los medios necesarios para llevar a cabo este trabajo tanto en la fase de investigación como de redacción. También a la Doctora Ana Isabel del Rio Garcia, codirectora de esta tesis por su inestimable ayuda en mi formación en los diferentes procesos y equipos utilizados en este trabajo.

Al resto de componentes del grupo de investigación GESEP (Grupo de Electrocatálisis, Síntesis Electroquímica y Caracterización de Polímeros), los doctores Jose Antonio Bonastre Cano, Javier Molina Puerto y Javier Fernández por su apoyo y por conocimientos que me han transmitido para poder desarrollar este trabajo.

Al Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) por su apoyo financiero en los proyectos CTM2010-18842-C02-02 y CTM 2011-23583 y al Ministerio de Economía y competitividad en el proyecto MAT2016-77742-C2-1-P.

Al Departamento de Ingeniería Textil y Papelera que me ha permitido desarrollar el trabajo experimental en sus instalaciones de la Universidad Politécnica de Valencia, Campus de Alcoy y en particular al personal que lo compone: Ana M^a Amat Paya, Antonio Arques Sanz, Rafael Vicente Candela, Rosa F. Vercher Perez, Alicia Domenech Miro, M^a Ángeles Bonet Aracil, Pablo Díaz Garcia, Ignacio Jose Montava Segui, Cesar Quijada, Francisco Huerta, Eva Bou Belda, Lucas Santos-Juanes que con sus consejos y experiencia tanto me han ayudado. También he de agradecer encarecidamente a Macu de Mora Marti que todo el apoyo administrativo que me ha proporcionado a lo largo de estos años de este proyecto de investigación. Debo hacer mención especial de mi gratitud en este punto a Manuel Zamorano Canto y a Julio F. Sanz Carbonell que con sus consejos y experiencia me han allanado el camino para la elaboración de este trabajo.

A la empresa TEXCOY S.L. que me ha dejado utilizar sus equipos e instalaciones para el desarrollo de las tinturas realizadas, en particular a su ingeniero Raúl por su inestimable ayuda en el laboratorio, sin olvidarme de la familia Ferrando, Jesús padre e hijo, Marcela y Kiko que desinteresadamente han puesto sus instalaciones a mi disposición.

A la Real Sociedad Española de Química por la financiación de la asistencia y presentación en el II MEDITERRANEAN SYMPOSIUM: ELECTROCHEMISTRY FOR ENVIRONMENT AND ENERGY.

Mención especial al apoyo de mis compañeros de trabajo Ramon Maria, Guillermo y Liming que no me han dejado abandonar en los momentos de debilidad.

Deseo agradecer muy especialmente a mi esposa Inma, hijos Paco, Laura y Auxi todos sus buenos consejos, y su gran paciencia para entender todas las horas dedicadas a este trabajo, Su confianza y apoyo han sido los pilares fundamentales para poder culminar con éxito este trabajo. No me olvido en este punto de mis nietos Neus y Jordi que con su alegría han proporcionado buenos momentos que han compensado con creces otros no tan buenos.

AGRADECIMIENTOS

Por último, en el apartado más personal, deseo mostrar mi agradecimiento más emotivo a mis padres, que me han inculcado valores como la responsabilidad y el trabajo bien hecho y de la recompensa moral que estos conllevan.

TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE DISOLUCIONES DE TINTURAS OBTENIDAS A PARTIR DE LA MEZCLA DE COLORANTES REACTIVOS BIFUNCIONALES HIDROLIZADOS

La intervención del hombre en el medio ambiente está causando un rápido e intenso deterioro medioambiental que se puede constatar en el agotamiento de recursos naturales. La investigación de tratamientos potentes y prácticos para decolorar y degradar las aguas residuales textiles coloreadas, representa hoy en día un problema de amplio interés para la industria textil debido al impacto medioambiental que esto supone.

En la presente Tesis Doctoral se estudia la degradación de los tres colorantes reactivos bifuncionales que componen la Tricromía Procion HEXL: Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL y Procion Navy HEXL. Este tipo de colorantes presentan como grupo reactivo dos grupos monoclorotriazínicos y como grupo cromóforo (grupo responsable del color) presentan dos grupos azo ($—N=N—$).

Se estudia la decoloración y mineralización de estos colorantes mediante la aplicación del tratamiento electroquímico de óxido-reducción a $125\text{mA}/\text{cm}^2$ en una célula filtro-prensa empleando un cátodo de acero inoxidable (Cr 18-19% y Ni 8,5-9%), y como ánodo se utiliza un electrodo tipo DSA de Ti/SnO_2 dopado con antimonio y con pequeñas cantidades de platino ($\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb-Pt}$). Los electrodos DSA destacan, entre otras cosas, por presentar un mayor sobrepotencial de producción de oxígeno. Este proceso es el que investigaciones anteriores se ha mostrado como el que presenta mejores resultados.

Se evalúa el grado de decoloración/mineralización mediante medidas de Carbono Orgánico Total (COT), Nitrógeno Total (TN) y Demanda Química de Oxígeno (DQO), datos que además nos permiten conocer el Estado de Oxidación Promedio (EOP) al final de cada electrolisis, así como información de la eficiencia en cada caso a través del Estado de Oxidación del Carbono (EOC), Eficiencia en Corriente Instantánea (ECI) y Eficiencia en Corriente Promedio (ECP).

La cinética de decoloración y la evolución de los intermedios generados se han estudiado a través medidas de Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC). La comparación de los espectros obtenidos a través de Espectroscopia UV-Visible y FTIR nos permite hacer un seguimiento de la decoloración desde el estado inicial y final de las disoluciones tras la electrolisis. También se evalúa la estabilidad del electrodo DSA de $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb-Pt}$ en este tipo de procesos.

El objetivo principal es obtener aguas decoloradas con contenidos en materia orgánica sensiblemente inferiores a los valores iniciales y además estudiar la posibilidad de reutilización de esas aguas residuales depuradas en posteriores procesos de tintura con el consiguiente ahorro de agua y de electrolito.

En la primera parte del trabajo se estudió el tratamiento electroquímico para la degradación de estos colorantes reactivos azoicos bifuncionales empleando disoluciones con los colorantes hidrolizados en las que se simulaban las características principales de los baños residuales de tintura por agotamiento de fibras de algodón. Inicialmente se estudió una disolución que contenía únicamente el colorante Procion Yellow con el objetivo de evaluar la degradación y decoloración obtenida de un solo

RESUMEN

colorante. En la segunda parte se estudió el comportamiento de una disolución que contiene la mezcla de los tres colorantes hidrolizados de la Tricromía Procion HEXL en concentración similar a las de un efluente real, en ambos casos se utiliza Na_2SO_4 como electrolito.

Seguidamente se estudia la degradación y comportamiento electroquímico de baños que contienen los colorantes: Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL y Procion Navy HEXL tras la tintura de tejidos de algodón. Se realizan tinturas a nivel de laboratorio con cada uno de los tres colorantes por separado y también con una mezcla de los tres colorantes, posteriormente las aguas resultantes de estos baños de tintura se someten a un tratamiento electroquímico de óxido-reducción a $125\text{mA}/\text{cm}^2$ en una célula filtro-prensa.

Una vez comprobado que el tratamiento electroquímico de óxido-reducción a $125\text{mA}/\text{cm}^2$ en una célula filtro-prensa de aguas residuales procedentes de baños de tintura de colorantes reactivos azoicos bifuncionales, en particular los pertenecientes a la Tricromía Procion HEXL, es efectivo consiguiendo una importante reducción de DQO y de COT, así como la decoloración de las disoluciones tratadas, se procede a estudiar y verificar que estas aguas tratadas pueden ser reutilizadas en posteriores tinturas obteniendo valores aceptables de igualación en los tejidos teñidos. También hemos estudiado la degradación y decoloración en las sucesivas reutilizaciones.

Se realiza un estudio de igualación del color de los tejidos de algodón tintados con los colorantes de la Tricromía Procion HEXL, utilizando disoluciones con distintas proporciones de agua destilada y agua de recuperación y comprobando la igualación de las mismas, los datos obtenidos en este estudio nos indican que se consiguen buenos resultados a partir de mezclas de 70% agua de recuperación y 30% agua. Este modelo de baño es el que hemos utilizado para realizar posteriormente cuatro electrolisis y cinco tinturas consecutivas, reutilizando en cada tintura el agua procedente del baño de la anterior que contiene los colorantes hidrolizados que no han reaccionado con la fibra y que será sometida a un tratamiento de oxidación-reducción en una célula filtro prensa sin separación de compartimentos.

Las diferencias de color obtenidas en los tejidos tintados en las cuatro reutilizaciones son inferiores al límite máximo de aceptación de diferencias de color en la industria textil, que es de una unidad ($DE_{\text{CMC}(2:1)} \leq 1$).

Posteriormente hemos estudiado la degradación y mineralización del baño resultante de la tintura de tejidos de algodón a nivel de laboratorio con una mezcla de los colorantes: Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL y Procion Navy HEXL, utilizando NaCl como electrolito al someter a estos baños a un tratamiento electroquímico de óxido-reducción a $125\text{mA}/\text{cm}^2$ en una célula filtro-prensa.

En todos los casos se obtiene una disminución de DQO, COT y TN, los datos de EOP y EOC nos indican que aumenta el Estado de Oxidación del Carbono en todas las disoluciones, los resultados de ECP y EOC demuestran que el proceso tiene lugar de forma eficiente. La cinética de decoloración de todos los procesos corresponde a pseudo-primer orden, la espectroscopia UV-Visible revela que las bandas correspondientes al grupo cromóforo de los colorantes son eliminadas.

Los estudios realizados indican que este tratamiento de sucesivas tinturas y decoloraciones podría ser una alternativa viable en la depuración de efluentes textiles reales que contienen este tipo de colorantes.

RESUMEN

La reutilización de los baños de tinte de colorantes reactivos decolorados por métodos electroquímicos es un proceso interesante desde un punto de vista medioambiental debido al consiguiente ahorro de agua y electrolito (hasta un 70%), esto evita además la descarga de efluentes textiles con un alto contenido en sales al medio.

TRACTAMENT ELECTROQUÍMIC DE DISSOLUCIONS DE TINTURES OBTINGUDES A PARTIR DE LA MESCLA DE COLORANTS REACTIUS BIFUNCIONALES HIDROLITZATS

La intervenció de l'home en el medi ambient està causant un ràpid i intens deteriorament mediambiental que es pot constatar en l'esgotament de recursos naturals. La investigació de tractaments potents i pràctics per a decolorar i degradar les aigües residuals tèxtils amb color, representa hui en dia un problema d'ample interès per a la indústria tèxtil a causa de l'impacte mediambiental que açò suposa.

En la present Tesi Doctoral s'estudia la degradació dels tres colorants reactius bifuncionals que componen la Tricromia Procion HEXL: Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL i Procion Navy HEXL. Este tipus de colorants presenten com a grup reactiu dos grups monoclorotriazínicos i com a grup cromóforo (grup responsable del color) presenten dos grups azo (-N=N-).

S'estudia la decoloració i mineralització d'estos colorants mitjançant l'aplicació del tractament electroquímic d'òxid-reducció a $125\text{mA}/\text{cm}^2$ en una cèl·lula filtre-premsa emprant un càtode d'acer inoxidable (Cr 18-19% i Ni 8,5-9%), i com a ànode s'utilitza un elèctrode tipus DSA de Ti/SnO_2 dopat amb antimoni i amb xicotetes quantitats de platí ($\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb-Pt}$). Els elèctrodes DSA destaquen, entre altres coses, per presentar un major sobrepotencial de producció d'oxigen. Este procés és el que investigacions anteriors s'ha mostrat com el que presenta millors resultats.

S'avalua el grau de decoloració/mineralització mitjançant mesures de Carboni Orgànic Total (COT), Nitrogen Total (TN) i Demanda Química d'Oxigen (DQO), dades que a més ens permeten conèixer l'Estat d'Oxidació Mitjana (EOM) al final de cada electròlisi, així com informació de l'eficiència en cada cas a través de l'Estat d'Oxidació del Carboni (EOC), Eficiència en Corrent Instantània (ECI) i Eficiència en Corrent Mitjana (ECM).

La cinètica de decoloració i l'evolució dels intermedis generats s'han estudiat a través de mesures de Cromatografia Líquida d'Alta Resolució (HPLC). La comparació dels espectres obtinguts a través d'Espectroscòpia UV-Visible i FTIR ens permet fer un seguiment de la decoloració des de l'estat inicial i final de les dissolucions després de l'electròlisi. També s'avalua l'estabilitat de l'elèctrode DSA de $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb-Pt}$ en este tipus de processos.

L'objectiu principal és obtindre aigües decolorades amb continguts en matèria orgànica sensiblement inferiors als valors inicials i a més estudiar la possibilitat de reutilització d'eixes aigües residuals depurades en posteriors processos de tintura amb el consegüent estalvi d'aigua i d'electròlit.

A la primera part del treball es va estudiar el tractament electroquímic per a la degradació d'estos colorants reactius azoics bifuncionals emprant dissolucions amb els colorants hidrolitzats en les que es van simular les característiques principals dels banys residuals de tintura per esgotament de fibres de cotó. Inicialment, es va estudiar una dissolució que contenia únicament el colorant Procion Yellow, amb l'objectiu d'avaluar la degradació i decoloració obtinguda d'un sol colorant. A la segona part es

RESUM

va estudiar el comportament d'una dissolució que conté la mescla dels tres colorants hidrolitzats de la Tricromía Procion HEXL en concentració similar a les d'un afluent real, en ambdós casos s'utilitza Na_2SO_4 com electròlit.

A continuació s'estudia la degradació i comportament electroquímico de banys que contenen els colorants: Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL i Procion Navy HEXL després de la tintura de teixits de cotó. Es realitzen tintures a nivell de laboratori amb cada un dels tres colorants per separat i també amb una mescla dels tres colorants, posteriorment les aigües resultants d'estos banys de tintura se sotmeten a un tractament electroquímico d'òxid-reducció a $125\text{mA}/\text{cm}^2$ en una cèl·lula filtre-premsa.

Una vegada comprovat que el tractament electroquímico d'òxid-reducció a $125\text{mA}/\text{cm}^2$ en una cèl·lula filtre-premsa d'aigües residuals procedents de banys de tintura de colorants reactius azoics bifuncionals, en particular els pertanyents a la Tricromia Procion HEXL, és efectiu aconseguint una important reducció de DQO i de COT així com la decoloració de les dissolucions tractades, procedim a estudiar i verificar que estes aigües tractades poden ser reutilitzades en posteriors tintures aconseguint valors acceptables d'igualació en els teixits tenyits. També hem estudiat la degradació i decoloració en les successives reutilitzacions.

Es realitza un estudi d'igualació del color dels teixits de cotó tintats amb els colorants de la Tricromia Procion HEXL, utilitzant dissolucions amb distintes proporcions d'aigua destil·lada i aigua de recuperació i comprovant la igualació de les mateixes, les dades obtingudes en este estudi ens indiquen que s'aconsegueixen bons resultats a partir de mescles de 70% aigua de recuperació i 30% aigua. Este model de bany és el que hem utilitzat per realitzar posteriorment quatre electròlisi i cinc tintures consecutives, reutilitzant en cada tintura l'aigua procedent del bany de l'anterior que conté els colorants hidrolitzats que no han reaccionat amb la fibra i que serà sotmesa a un tractament d'oxidació-reducció en una cèl·lula filtre premsa sense separació de compartiments.

Les diferències de color obtingudes en els teixits tintats en les quatre reutilitzacions són inferiors al límit màxim d'acceptació de diferències de color en la indústria tèxtil que és d'una unitat ($DE_{\text{CMC}(2:1)} \leq 1$).

Posteriorment hem estudiat la degradació i mineralització del bany resultant de la tintura de teixits de cotó a nivell de laboratori amb una mescla dels colorants: Procion Yellow HELX, Procion Crimson HELX i Procion Navy HELX, utilitzant NaCl com a electròlit al sotmetre a estos banys a un tractament electroquímico d'òxid-reducció a $125\text{mA}/\text{cm}^2$ en una cèl·lula filtre-premsa.

En tots els casos s'obté una disminució de DQO, COT i TN, les dades d'EOP i EOC ens indiquen que augmenta l'estat d'oxidació del Carboni en totes les dissolucions, els resultats d'ECP i EOC demostren que el procés té lloc de forma eficient. La cinètica de decoloració de tots els processos correspon a pseudo-primer ordre, l'espectroscòpia UV-Visible revela que les bandes corresponents al grup cromóforo dels colorants són eliminades.

RESUM

Els estudis realitzats indiquen que este tractament de successives tintures i decoloracions podria ser una alternativa viable en la depuració d'efluents tèxtils reals que contenen este tipus de colorants.

La reutilització dels banys de tintura de colorants reactius decolorats per mètodes electroquímics és un procés interessant des d'un punt de vista mediambiental a causa del consegüent estalvi d'aigua i electròlit (fins a un 70%), açò evita a més la descàrrega d'efluents tèxtils amb un alt contingut en sals al medi.

ELECTROCHEMICAL TREATMENT OF DYE DISSOLUTIONS OBTAINED FROM THE MIXTURE OF HYDROLYZED BIFUNCTIONAL REACTIVE DYES

The intervention of man in the environment is causing a rapid and intense environmental deterioration that can be observed in the exhaustion of natural resources. The investigation of potent and practical treatments to decolorize and degrade the colored textile wastewater, represents today a problem of wide interest for the textile industry due to the environmental impact this entails.

In this Doctoral Thesis the degradation of the three reactive dyestuffs that make up the Tricromia Procion HEXL is studied: Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL and Procion Navy HEXL. This type of dyes have as reactive group two monochlorotriazine groups and as chromophore group (group responsible for color) have two azo groups (-N=N-).

The discoloration and mineralization of these dyes are studied by applying the oxidation-reduction electrochemical treatment to $125\text{mA}/\text{cm}^2$ in a filter-press cell using a stainless steel cathode (Cr 18-19% and Ni 8.5-9%) , and as anode, an antimony-doped Ti / SnO_2 type DSA electrode and small amounts of platinum (Ti / SnO_2 -Sb-Pt) are used. The DSA electrodes stand out, among other things, for presenting a greater overpotential of oxygen production. This process is the one that previous research has shown to be the one with the best results.

The degree of decolorization / mineralization is evaluated by Total Organic Carbon (TOC), Total Nitrogen (TN) and Chemical Oxygen Demand (COD), data that also allow us to know Average Oxidation State (AOS) at the end of each as well as information on the efficiency in each case through the Carbon Oxidation State (COS), State of Average Oxidation (EOP), Instantaneous Current Efficiency (ICE) and Average Current Efficiency (ACE).

The kinetics of discoloration and the evolution of the generated intermediates have been studied through measurements of High Resolution Liquid Chromatography (HPLC). The comparison of the spectra obtained through UV-Visible Spectroscopy and FTIR allows us to follow the discoloration from the initial and final state of the solutions after the electrolysis. The stability of the Ti / SnO_2 -Sb-Pt DSA electrode in this type of process is also evaluated.

The main objective is to obtain discolored water with organic matter contents significantly lower than the initial values and also to study the possibility of reuse of these purified waste water in subsequent dyeing processes with the consequent saving of water and electrolyte.

In this first part of the work we studied the electrochemical treatment for the degradation of these bifunctional azo reactive dyes using solutions with the hydrolyzed dyes in which the main characteristics of the residual baths of dyeing by depletion of cotton fibers were simulated. Initially, a solution containing only the Procion Yellow dye was studied, with the aim of evaluating the degradation and discoloration obtained from a single dye. In the second part we studied the behavior of a solution containing the

ABSTRACT

mixture of the three hydrolyzed dyes of the Tricromia Procion HEXL in a concentration similar to those of a real effluent, in both cases Na_2SO_4 is used as electrolyte.

Next, we study the degradation and electrochemical behavior of baths containing dyes: Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL and Procion Navy HEXL after dyeing cotton fabrics. Laboratory dyes are made with each of the three dyes separately and also with a mixture of the three dyes, subsequently the waters resulting from these dye baths are subjected to an electrochemical oxidation-reduction treatment at $125\text{mA}/\text{cm}^2$ in a filter-press cell.

Once the oxidation-reduction electrochemical treatment at $125\text{mA}/\text{cm}^2$ in a sewage filter cell from bifunctional reactive azo dye dyebaths, in particular those belonging to the Tricromia Procion HEXL is effective to achieve a significant reduction of COD and TOC, as well as the discoloration of the treated solutions, proceed to study and to verify that these treated waters can be reused in later dyes obtaining acceptable values of equalization in the dyed tissues. We have also studied degradation and discoloration in successive reuses.

We perform a color equalization study of the cotton fabrics tinted with the dyes of the Tricromia Procion HEXL, using solutions with different proportions of distilled water and recovery water and verify the equalization of the same, the data that we obtain from this study indicate us that good results are obtained from mixtures of 70% recovery water and 30% water. This model of bath is the one that we have used to carry out afterwards four electrolysis and five consecutive dyes, reusing in each tincture the water from the bath of the previous that contains the hydrolyzed dyes which have not reacted with the fiber and which will undergo an oxidation-reduction treatment in a press filter cell without separation of compartments.

The color differences obtained in the fabrics dyed in the four reuses are below the maximum limit of acceptance of color differences in the textile industry, which is one unit ($DE_{\text{CMC}(2:1)} \leq 1$).

Subsequently we study the degradation and mineralization of the bath resulting from the dyeing of cotton fabrics at the laboratory level with a mixture of the colorants: Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL and Procion Navy HEXL, using NaCl as electrolyte by subjecting these baths to a treatment Oxide-reduction electrochemical at $125\text{mA}/\text{cm}^2$ in a filter-press cell.

In all cases a decrease of COD, TOC and TN is obtained, AOS and COS data indicate that the oxidation state of Carbon in all solutions increases, the ACE and COS results show that the process takes place in a way efficient. The discoloration kinetics of all processes correspond to pseudo-first order, UV-Visible spectroscopy reveals that the bands corresponding to the chromophore group of the dyes are eliminated.

Studies indicate that this treatment of successive dyes and discolorations could be a viable alternative in the purification of actual textile effluents containing this type of dyes.

The re-use of dyebaths for discolored reactive dyes by electrochemical methods is a interesting process from an environmental point of view due to the consequent saving

ABSTRACT

of water and electrolyte (up to 70%), this also avoids the discharge of textile effluents with a high salt content in the environment.

INDICE DE CONTENIDOS

1. PRESENTACIÓN	1
2. CUESTIONES INICIALES	4
2.1. PERSPECTIVA HISTÓRICA DE LA PROBLEMÁTICA MEDIOAMBIENTAL	4
2.2. CONTAMINACION Y AGOTAMIENTO DE LOS RECURSOS NATURALES	6
2.3. EL AGUA. UN RECURSO ESCASO PARA EL SIGLO XXI	7
2.3.1. USOS DEL AGUA	10
2.4. NORMATIVA	11
2.4.1. LEGISLACIÓN COMUNITARIA	11
2.4.2. LEGISLACIÓN ESTATAL	12
2.4.3. LEGISLACIÓN AUTONÓMICA	13
2.4.4. LEGISLACIÓN LOCAL	14
2.5. LA PROBLEMÁTICA AMBIENTAL DE LAS AGUAS RESIDUALES QUE CONTIENEN COLORANTES TEXTILES	15
2.5.1. CARACTERÍSTICAS DE LOS EFLUENTES TEXTILES	15
2.5.2. COLORANTES TEXTILES	18
2.5.3. COLORANTES REACTIVOS	21
2.6. REFERENCIAS	24
3. ESTADO DE LA CUESTIÓN	29
3.1. TRATAMIENTOS DE ELIMINACION DEL COLOR DE EFLUENTES TEXTILES	29
3.1.1. MÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS: ADSORCIÓN, COAGULACIÓN, FILTRACIÓN (NANOFILTRACION), INTERCAMBIO IÓNICO.	30
3.1.2. DESCOMPOSICIÓN ENZIMÁTICA.	31
3.1.3. MÉTODOS DE OXIDACIÓN QUÍMICA: OZONIZACIÓN Y OXIDACIÓN QUÍMICA CON HIPOCLORITO.	31
3.1.4. TRATAMIENTOS MICROBIOLÓGICOS: FANGOS ACTIVADOS, TRATAMIENTOS MIXTOS (DESCOMPOSICIÓN AERÓBICA O ANAERÓBICA), OTROS (HONGOS, BACTERIAS)	31
3.2. MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS	32
3.2.1. SEPARACION ENTRE FASES; ELECTROCOAGULACIÓN, ELECTROFLOCULACION Y ELECTROFLOTACION.	33
3.2.2. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (AOP´S): REACTIVO FENTON, FOTOELECTROCATÁLISIS.	33
3.2.3. REDUCCION ELECTROQUÍMICA	34
3.2.4. OXIDACION ELECTROQUIMICA	34
3.2.5. FACTORES QUE INFLUYEN EN EL TRATAMIENTO ELECTROQUIMICO	35
3.3. DEGRADACIÓN ELECTROLÍTICA DE COLORANTES REACTIVOS BIFUNCIONALES A TRAVÉS DEL TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE ÓXIDO-REDUCCIÓN EN UNA	

CÉLULA FILTRO-PRENSA, EMPLEANDO UN CÁTODO DE ACERO INOXIDABLE Y UN ÁNODO TIPO DSA (Ti/SNO ₂ -Sb-Pt)	39
3.4. REUTILIZACION DE AGUAS PROCEDENTES DE EFLUENTES DE TINTURA	40
3.5. REFERENCIAS	43
4. HIPOTESIS DE TRABAJO	53
4.1 REFERENCIAS	55
5. OBJETIVOS	57
6. JUSTIFICACION GENERAL DE LA METODOLOGIA DE TRABAJO	59
7. METODOS Y DISPOSITIVO EXPERIMENTAL	63
7.1 DISOLUCIONES Y REACTIVOS	63
7.1.1 COLORANTES	63
7.1.2 REACTIVOS GENERALES	65
7.1.3 TEJIDO PATRON	68
7.2 TECNICAS DE CARACTERIZACION Y ANÁLISIS INSTRUMENTAL	68
7.2.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR-ATR)	68
7.2.2. CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN CON DETECCIÓN DIODO ARRAY (HPLC-DAD)	70
7.2.3 CINETICA DE DEGRADACION	73
7.2.4. ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VISIBLE	73
7.3. ANÁLISIS DE PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	73
7.3.1. ANALIZADOR DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL (COT) Y NITROGENO TOTAL (TN)	73
7.3.2. ANALIZADOR DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)	74
7.3.3. PARÁMETROS DE EFICIENCIA DEL PROCESO	76
7.3.4 IGUALACION DE COLOR	78
7.3.5 OTROS PARAMETROS	81
7.4. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL	81
7.4.1 PREPARACION DEL EFLUENTE SINTETICO DE TINTURA	81
7.4.2 PREPARACION DE LOS BAÑOS DE TINTURA A NIVEL DE LABORATORIO	82
7.4.3. TINTURA	83
7.4.4. ELECTROLISIS	85
7.5 REFERENCIAS	92
8. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION	96
8.1 TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE COLORANTES BIFUNCIONALES PROCION HEXL EN UNA CÉLULA FILTRO PRENSA A NIVEL DE LABORATORIO.	96
8.1.1 DISOLUCIONES	96
8.1.2 PROCESO DE ELECTROLISIS	97

8.1.4 DISCUSIÓN	108
8.1.5 RESUMEN Y CONCLUSIONES	110
8.1.6 REFERENCIAS	111
8.2 TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO EN UNA CÉLULA FILTRO PRENSA DE AGUAS RESIDUALES TEXTILES EN CONDICIONES REALES. TRICROMIA PROCION HEXL	112
8.2.1 DISOLUCIONES, TINTURA Y ELECTROLISIS.	112
8.2.2. INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO ELECTROQUIMICO EN LA MINERALIZACION Y OXIDACION DE LOS COLORANTES DE LA TRICROMIA PROCION HEXL TRAS EL PROCESO DE TINTURA.	113
8.2.3. DISCUSION	138
8.2.5 REFERENCIAS	142
8.3 REUTILIZACION DE AGUAS RESIDUALES TEXTILES TRAS LA TINTURA CON COLORANTES DE LA TRICROMIA PROCION HEXL Y POSTERIOR TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO EN UNA CÉLULA FILTRO PRENSA PARA POSTERIORES TINTURAS	143
8.3.1 ESTUDIO PREVIO DE LAS DISOLUCIONES A UTILIZAR COMO BAÑOS DE TINTURA EN LAS REUTILIZACIONES	144
8.3.2 REUTILIZACIONES DE BAÑOS DE TINTURA DE COLORANTES REACTIVOS AZOICOS BIFUNCIONALES DE LA TRICROMIA PROCION HEXL TRAS EL TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO EN UNA CÉLULA FILTRO PRENSA PARA POSTERIORES TINTURAS	150
8.3.3. DISCUSION	175
8.3.4. RESUMEN Y CONCLUSIONES	176
8.3.5 REFERENCIAS	178
8.4 ESTABILIDAD DE LOS ELECTRODOS EMPLEADOS EN FUNCIÓN DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES.	179
8.4.1 REFERENCIAS	180
9. CONCLUSIONES GENERALES	182
9.1 REFERENCIAS	184
10. EXPERIENCIAS FUTURAS Y NUEVAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN	186
11. APENDICES	188
11.1. BIBLIOGRAFIA GENERAL	188
11.2 INDICE DE FIGURAS	205
11.2.1. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS EN LAS FIGURAS	210
11.3 INDICE DE TABLAS	212
11.3.1. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS EN LAS TABLAS	214
11.4. PRINCIPALES ABREVIATURAS	215
A1. TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO EN UNA CÉLULA FILTRO PRENSA DE AGUAS RESIDUALES TEXTILES EN CONDICIONES REALES.	

TRICROMIA PROCIÓN HEXL UTILIZANDO CLORUROS COMO ELECTROLITO (TRICROMIA CL)	219
A1.1. DISOLUCIONES, TINTURA Y ELECTROLISIS.	219
A1.2. INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO ELECTROQUIMICO EN LA MINERALIZACION Y OXIDACION DE LOS COLORANTES DE LA TRICROMIA PROCIÓN HEXL TRAS EL PROCESO DE TINTURA.	219
A1.2.1. ELIMINACIÓN DE COT, TN Y DQO, VALORES DE EOP, EOC, ECP.	220
A1.2.2. CINÉTICA DE DEGRADACIÓN DE LOS GRUPOS CROMÓFOROS, HPLC (CROMATOGRAFÍA LIQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN)	225
A1.2.3. EVOLUCIÓN DE LOS COMPUESTOS AROMÁTICOS	227
A1.2.4. EVOLUCION DE LOS ESPECTROS UV-VISIBLE	228
A1.3. DISCUSION	230
A1.4. RESUMEN Y CONCLUSIONES	231
A1.5. REFERENCIAS	232

1. PRESENTACIÓN

“¡Estudia! No para saber una cosa más, sino para saberla mejor”

Séneca, Lucio Anneo.(4-65 a.C) Filósofo Griego

1. PRESENTACIÓN

El presente estudio sobre decoloración y degradación de aguas residuales textiles que contienen colorantes reactivos bifuncionales pertenecientes a la Tricromía Procion HEXL que presentan grupos azo como cromóforos se estructura en 10 secciones fundamentalmente. En la primera sección de "Presentación" se detalla el contenido de la presente tesis.

En las secciones segunda y tercera, "Cuestiones Iniciales" y "Estado de la Cuestión", se expone el "Estado del Arte" en referencia a la investigación llevada a cabo hasta la fecha en cuanto a la caracterización y aplicación de métodos electroquímicos para la degradación y decoloración de colorantes reactivos presentes en aguas residuales textiles, en particular la utilización de células filtro prensa sin separación de compartimentos con electrodos DSA tipo Ti/SnO₂-Sb-Pt.

La sección "Cuestiones Iniciales" se centra en cuestiones globales sobre la problemática medioambiental de los recursos hídricos en el mundo actual. Se incluye en esta sección una aproximación de los aspectos legislativos y normativos más importantes referentes al vertido de aguas residuales. Por último, se exponen brevemente las características de los vertidos y los motivos por los que la industria textil es una de las industrias cuya producción de aguas residuales y su vertido al medio suponen un riesgo medioambiental destacable.

En la sección "Estado de la Cuestión" se realiza una descripción de los distintos métodos empleados hasta la fecha en el tratamiento de aguas residuales procedentes de la industria textil, así como de las publicaciones más importantes en los diversos campos. Se presenta también una relación de los distintos factores que juegan un papel relevante en el desarrollo del tratamiento electroquímico, haciendo especial mención a las numerosas publicaciones realizadas en este sentido.

En la sección cuarta, "Hipótesis de Trabajo", se exponen las hipótesis de partida propuestas según los antecedentes y resultados previos concernientes a la presente investigación. Los objetivos de la investigación se detallan en la sección quinta, presentándose a continuación en la sección sexta la metodología de trabajo empleada para llevar a cabo dichos objetivos.

En la sección séptima, "Métodos y Dispositivo Experimental", se exponen todas las técnicas experimentales utilizadas en la presente investigación, así como los parámetros estudiados y procedimientos empleados. Las técnicas empleadas han sido: Espectroscopía Infrarroja (FTIR-ATR), Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC), Espectroscopía UV-Visible. Los parámetros físico-químicos considerados en el desarrollo de esta investigación han sido: Carbono Orgánico Total (COT), Nitrógeno Total (TN) y la Demanda Química de Oxígeno (DQO). También se expone la teoría de igualación del color en la industria textil.

En la sección octava, "Resultados y Discusión", se presentan todos los resultados experimentales obtenidos en la presente Tesis Doctoral con sus correspondientes

PRESENTACION

conclusiones parciales. Se estructura este capítulo en los apartados de: Tratamiento electroquímico de colorantes bifuncionales Procion HEXL en una célula filtro prensa a nivel de laboratorio, Tratamiento electroquímico en una célula filtro prensa de aguas residuales textiles en condiciones reales. Tricromía Procion HEXL, Reutilización de aguas residuales textiles tras la tintura con colorantes de la Tricromía Procion HEXL y posterior tratamiento electroquímico en una célula filtro prensa para posteriores tinturas”.

En la sección novena se exponen las conclusiones generales de la investigación realizada y por ultimo en en la décima seccion se expone el trabajo actualmente en curso, así como las experiencias futuras y nuevas líneas de trabajo surgidas a partir de la presente Tesis Doctoral.

2. CUESTIONES INICIALES

“El conocimiento no es una vasija que se llena, sino un fuego que se enciende”.
Plutarco (45-120) Filosofo romano

2. CUESTIONES INICIALES

2.1. PERSPECTIVA HISTÓRICA DE LA PROBLEMÁTICA MEDIOAMBIENTAL

La intervención del hombre en el medio ambiente está causando un rápido e intenso deterioro medioambiental que se puede constatar en el agotamiento de recursos naturales, materias primas y fuentes de energía utilizadas hasta ahora y las importantes modificaciones en las características físicas y químicas de nuestro entorno natural, tales como el efecto invernadero, lluvia ácida y la contaminación de nuestros acuíferos. Por este motivo a lo largo las últimas décadas ha surgido una sensibilización y concienciación medioambiental por parte de la sociedad.

De continuar el ritmo actual, nuestro esquema de desarrollo actual no es sostenible y puede acabar en el desmoronamiento de la civilización que conocemos por culpa del agotamiento de recursos y de las consecuencias económicas y para la salud de la contaminación ambiental.

A medida que avanza nuestro conocimiento sobre este tema, la cuantía de los daños detectados en el entorno medioambiental es creciente de modo que podemos decir que estamos en una situación de “crisis ecológica”.

Son muchos los estudios de estimación prospectiva que auguran que, de continuar el ritmo de crecimiento actual, este modelo de desarrollo será insostenible a largo-medio plazo. Dos son los factores principales que explicarían el fracaso de nuestro esquema de desarrollo actual:

1. El agotamiento de los recursos energéticos. Las reservas de combustibles fósiles son finitas y, por tanto, el modelo actual no consiste en una verdadera producción de energía, sino en un consumo de un “capital” energético acumulado a lo largo de millones de años.
2. Los severos desequilibrios medioambientales provocados por el incremento incesante de la contaminación, siendo responsables de esto las operaciones de combustión y los residuos derivados de otras actividades humanas tanto industriales como domésticas.

La combustión de combustibles fósiles es la principal responsable de la contaminación atmosférica. Las emisiones, vertidos y residuos procedentes de actividades humanas tanto domésticas como industriales también contribuyen en un porcentaje significativo al aumento de esta contaminación tanto atmosférica como de las aguas y suelos.

Las consecuencias de esta contaminación ambiental se materializan en fenómenos como el agujero en la capa de ozono, el cambio climático, la deforestación, etc.

La contaminación ambiental y el agotamiento de recursos naturales son factores difícilmente controlables en la actualidad y posiblemente irreversibles en un futuro que dan lugar a un importante deterioro medioambiental.

Por tales circunstancias en la sociedad ya ha cristalizado una “conciencia ecológica”, asumida por los ciudadanos y representantes de los países desarrollados. Esto ha generado una conciencia social por el medio ambiente.

La generación de sustancias que alteren el equilibrio en la naturaleza viene de antiguo.

A lo largo de la historia de la humanidad, la contaminación de las aguas ha sido fundamentalmente de tipo biológico, producida por residuos humanos y animales. En las civilizaciones griegas y romanas la contaminación se generaba por las actividades de fundición de metales, quemados de arbolado e incrementos en consumos de biomasa y de recursos naturales.

A mediados del siglo XVIII, con la Revolución Industrial el hombre tiene una actitud ante la naturaleza de superioridad y dominio. Se prioriza el progreso económico y se considera la contaminación como un mal necesario, la población rural se traslada al medio urbano dando lugar a un aumento de las emisiones de contaminantes, se utiliza el Carbón como principal fuente de energía, también se producen incrementos de vertidos industriales y domésticos contaminantes a los efluentes naturales.

Ya en el siglo XX, con la industrialización y los cambios tecnológicos se producen multitud de vertidos industriales, que contienen sustancias químicas sólidas y líquidas contaminantes, agravando considerablemente los problemas de contaminación. La comunidad científica con los continuos avances en investigación ha sintetizado nuevos productos químicos, que han demostrado ser de gran utilidad, pero algunos de ellos también se han mostrado como agentes contaminantes perjudiciales para el medio ambiente. Esta importante intensificación de la actividad industrial se prolonga durante el siglo XX hasta la actualidad, causando inevitablemente, una contaminación ambiental cuyos principales problemas son el efecto invernadero, la lluvia ácida, destrucción de la capa de ozono y el agotamiento de los recursos naturales.

Es en la segunda mitad del siglo XX cuando comenzó a desarrollarse una conciencia en la comunidad científica y en la sociedad en general sobre la crisis medioambiental que comenzaba a manifestarse. Esta concienciación se manifiesta en el año 1962 con la publicación del libro de Rachel Carson *Primavera Silenciosa (Silent Spring)* calificado como *“la piedra angular del nuevo pensamiento medioambiental”* como resultado de una serie de artículos publicados en el New York Times[1]. A pesar de esto, la generación y vertido de residuos al medioambiente sigue siendo un hecho palpable y no se acaba de constatar una visión a largo plazo de las futuras consecuencias.

Estamos, por lo tanto, ante una auténtica crisis ambiental o ecológica de características muy especiales tal y como se afirmó en la Conferencia de Río de Janeiro de 1992. En ella se exponen diversos parámetros que sirven como indicadores de la crisis ambiental. Entre ellas se encuentran la grave contaminación de las aguas, aire y suelos, así como el incremento de los accidentes medioambientales de diversa índole que han aumentado de forma preocupante en los últimos 50 años.

Ya a finales del siglo XX y en el presente siglo XXI es cuando la empresa toma conciencia y cambia su modo de enfocar temas medioambientales, considerando compatible y beneficioso la minimización del daño medioambiental con la evolución de su organización y sus procesos productivos. Se promueve la implantación de sistemas de gestión medioambientales tales como ISO 14001, un estándar internacional de gestión ambiental publicado en 1996 o el EMAS (Eco-Management and Audit Scheme, o Reglamento Comunitario de Ecogestión y Ecoauditoría) que es una normativa voluntaria de la Unión Europea que reconoce a aquellas organizaciones que han implantado un SGMA (Sistema de Gestión Medioambiental) y han adquirido un compromiso de mejora continua. Además, debido a la concienciación de la sociedad en estos temas medioambientales desde las administraciones se obliga a las

empresas a encontrar sistemas de producción que disminuyan la contaminación y los desechos que produce su actividad y aparece el principio de “Quien contamina paga”.

La resolución y prevención de estos problemas medioambientales lleva implícita la necesidad de estudiar y cambiar cada acción de modo que se minimicen los efectos de nuestra actividad individual y colectiva en el medioambiente. De esta manera, se obtendría un nuevo escenario encaminado hacia la sostenibilidad. Este concepto se define como *“la satisfacción de las necesidades de la generación actual sin comprometer la capacidad de cubrir las necesidades de las generaciones futuras”* [2].

2.2 CONTAMINACION Y AGOTAMIENTO DE LOS RECURSOS NATURALES

La explotación de los recursos naturales y el incremento de la contaminación principalmente por las actividades industriales y en menor medida domesticas nos llevan a un deterioro ambiental preocupante. El ecosistema terrestre está formado por los siguientes sistemas: Atmosfera, Hidrosfera, Litosfera, Biosfera.

La alteración de cualquiera de estos sistemas producirá importantes daños al equilibrio medioambiental, uno de los factores más perjudiciales es la contaminación, que puede estar originada por vertidos de sustancias al aire, agua, suelo que alteren las características de estos medios provocando daños en la salud y la capacidad de supervivencia de los seres vivos. Los agentes contaminantes más importantes que contribuyen al deterioro del medio ambiente son:

Contaminación atmosférica.

- Emisión de gases de efecto invernadero. El más importante es el CO₂, producto principal de los gases de combustión de automoción y emisiones de centrales térmicas. La acumulación anormal de este gas en la atmosfera es la causa fundamental del efecto invernadero, el cual está produciendo un lento e inexorable calentamiento global. La temperatura media de la atmosfera del planeta es el resultado de un equilibrio entre la radiación solar reflejada y la absorbida por la misma. El CO₂ absorbe fuertemente la porción de longitudes de onda IR contenidas en la radiación solar, que posteriormente se degrada en forma de calor. La absorción extraordinaria de radiación conduce a un aumento de la temperatura media. Este calentamiento global produce serios desequilibrios climáticos cuyas consecuencias son difíciles de predecir: aumento del nivel del mar, inundaciones, sequias, catástrofes meteorológicas, alteración en ecosistemas, etc.
- Otros gases de combustión. La combustión de un hidrocarburo fósil o sus derivados rara vez es completa. Así en los gases de combustión hay cantidades más pequeñas de hidrocarburos insaturados, CO, óxidos de nitrógeno y azufre, estos gases pueden ser cancerígenos, pueden producir complejas reacciones fotoquímicas que producen densas nieblas denominadas “smog” fotoquímicos. Los óxidos de nitrógeno intervienen junto con los compuestos cloro-fluorocarbonados (CFC) en la degradación de la capa de ozono, estos últimos han sido sustituidos hace algunos años por otros compuestos fluorocarbonados inocuos para la capa de ozono, pero que parece que siguen contribuyendo al efecto invernadero. La emisión de SO_x es causante del fenómeno conocido como “lluvia acida”, que altera el pH de ríos y lagos, produce deforestación y acelera la corrosión de determinados materiales de construcción.

Contaminación de aguas y suelos:

Los vertidos de residuos procedentes de la actividad urbana e industrial contaminan las aguas superficiales y subterráneas y los suelos, afectando así la cadena trófica. Existe una gran variedad de agentes nocivos liberados en efluentes sólidos y líquidos:

- Compuestos inorgánicos: iones de metales pesados, Cr (VI), cianuros, sulfuros, fosfatos, nitratos...
- Compuestos orgánicos: hidrocarburos aromáticos y fenoles, organoclorados, detergentes, colorantes, pesticidas y herbicidas, fertilizantes...
- Contaminación microbiológica, bacterias, hongos, virus...

De continuar el ritmo actual, nuestro esquema de desarrollo no es sostenible y puede acabar en un desmoronamiento de la civilización que conocemos por culpa del agotamiento de recursos y de las consecuencias económicas y para la salud de la contaminación ambiental. Para evitar ese colapso sería necesario:

- Adoptar medidas para reducir las emisiones contaminantes, principalmente CO₂, por un lado, fomentar el desarrollo de tecnologías limpias, tanto de generación de energía como de producción industrial y promover su implantación progresiva en un plazo breve de tiempo, por otro lado, aplicar métodos para limitar los niveles de contaminantes presentes en emisiones gaseosas y vertidos industriales domésticos. Es la filosofía recogida en el protocolo de Kyoto, en el que los países firmantes se comprometen, hasta 2012, a reducir en un 5% sus emisiones de CO₂ respecto a las que tenían en 1995. El protocolo de Kyoto entro en vigor en febrero de 2005, con la ratificación de 141 países, pero con la notable renuncia de EEUU (el mayor emisor de gases de efecto invernadero) y Australia. Algunos países como España, Italia y Japón han multiplicado sus emisiones desde 1990 y no se encuentran en el cumplimiento del protocolo.
- Promover un uso racional de los recursos naturales disponibles instaurando políticas de concienciación medioambiental y de reciclaje y reutilización de vertidos y residuos.

2.3 EL AGUA. UN RECURSO ESCASO PARA EL SIGLO XXI

El agua es una sustancia cuya molécula está formada por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno (H₂O). Se trata de un líquido inodoro, insípido e incoloro, también la podemos encontrar en forma sólida como hielo, y en forma gaseosa como vapor. Es imprescindible para la supervivencia de todas las formas conocidas de vida, es un recurso natural escaso y a la vez necesario tanto para la vida como para el ejercicio de toda actividad económica: En resumen, se trata de un bien irremplazable para la humanidad.

La reutilización de las aguas se define como el proceso que permite un nuevo uso de aguas ya utilizadas, tras haberlas sometido previamente a los procesos de depuración adecuados para alcanzar la calidad requerida en función de los futuros usos a que se va a destinar. El agua es un bien escaso e imprescindible para nuestra supervivencia y debemos de tomar las medidas adecuadas para su conservación.

El agua cubre el 71 % de la superficie de la corteza terrestre. El agua sigue constantemente ciclos de evaporación, precipitación y desplazamiento hacia el mar.

El agua de la Tierra constituye la hidrosfera, se encuentra distribuida en tres reservas principales: los océanos, los continentes y la atmósfera, entre las cuales existe un flujo continuo.

La cantidad de agua presente en la hidrosfera es enorme. Sin embargo, el 97 % es agua salada. El agua dulce no representa, por lo tanto, más que el 3 % del total, de éste agua dulce el 68,7 % se encuentra en forma sólida como hielo en las regiones polares y los glaciares y el 30,1 % está constituido por aguas subterráneas. Únicamente el 1 % del agua dulce es fácilmente accesible, se encuentra en lagos, pantanos y en los cursos superficiales tal y como se indica en la Figura (2.1) [4].

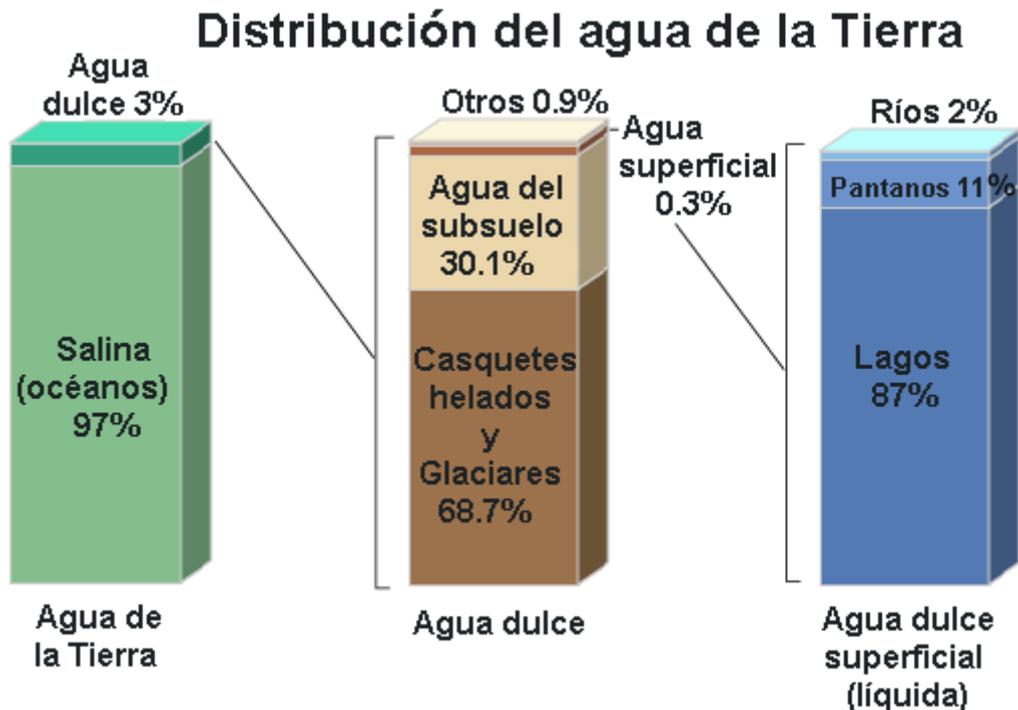


Figura 2.1. Distribución del agua en la Tierra [4] .

La distribución del consumo de agua es como sigue: aproximadamente un 70 % del agua dulce se consume en agricultura [5]. La industria absorbe un 20 % del consumo mundial, empleándose principalmente como refrigerante, como medio de transporte y también como disolvente en multitud de procesos industriales, el 10 % restante se utiliza para consumo doméstico [6].

Aunque en las últimas décadas el acceso al agua potable ya se ha alcanzado prácticamente a todos los países.[7], [8] se han publicado estudios de la FAO que nos indican que un 20% de los países en vías de desarrollo tendrá problemas de escasez de agua antes de 2030.

Atendiendo al *1er Informe de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo (WWDR1)*, presentado en el año 2003, la humanidad del siglo XXI se enfrenta a una grave crisis del agua como consecuencia de una inadecuada gestión de los recursos hídricos [9]. Según este mismo informe, se vierten aproximadamente 2 millones de toneladas al día de desechos en las aguas,

CUESTIONES INICIALES

incluyendo desperdicios agrícolas, vertidos domésticos y residuos industriales y químicos. El destino final de estos residuos es el agua existente en océanos, lagos y ríos o los suelos agrícolas dando lugar de modo inevitable a la contaminación así los acuíferos.

Según el 3^{er} Informe de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo (WWDR3) presentado en 2009 [10], la población mundial tiene un ritmo de crecimiento de 80 millones de personas al año, este aumento de la población conlleva un incremento en las necesidades de agua dulce de unos 64 mil millones de m³ al año, estas previsiones nos indican que en el año 2030 el 47% de la población mundial viva en zonas con carencia de agua.

Las carencias de agua producen entre otros problemas pérdidas agrícolas en las cosechas, desertificación y desaparición de suelos, problemas en las industrias y en casos extremos también pueden dar lugar a riesgos sanitarios. Además, es necesario que el agua no esté contaminada y presente una calidad adecuada para su uso.

Un indicador de la escasez de agua es la relación agua/población. Podemos decir que una determinada zona tiene estrés hídrico cuando la cantidad anual de agua es inferior a los 1700m³/persona, si es inferior a 1000m³/persona ya se trata como escasez de agua y para valores menores de 500m³/persona la escasez de agua es absoluta [11]. La Figura (2.2) nos muestra las zonas con mayor estrés hídrico [10]. Podemos ver que, en el Mediterráneo, este de China, India y el suroeste de Estados Unidos se presentan unos altos niveles de estrés hídrico.

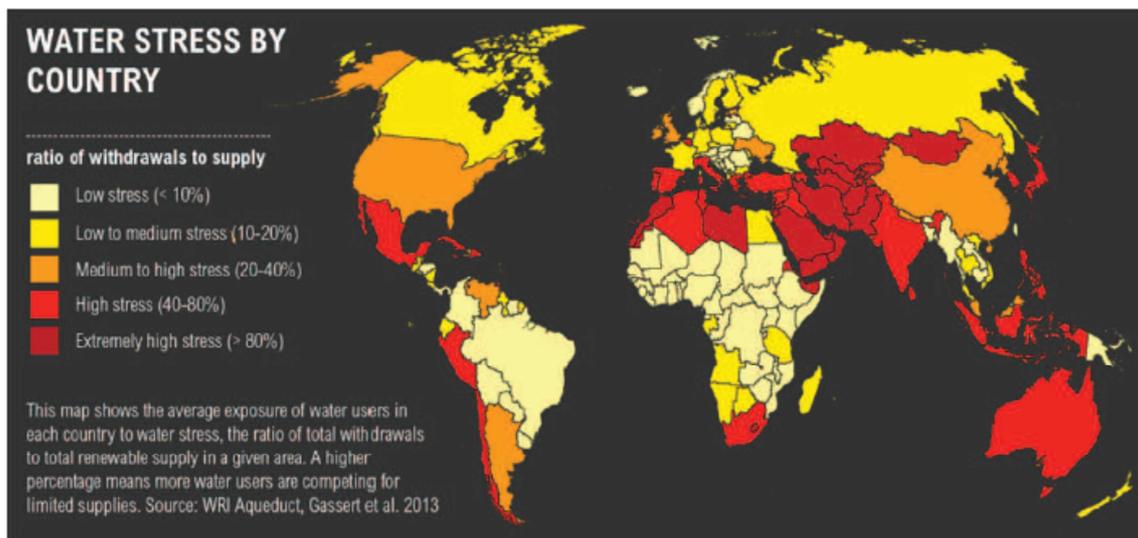


Figura 2.2. Indicador global de estrés hídrico 2013 [10]

El principal objetivo de gobiernos y poblaciones es la calidad de vida. En éste sentido, el agua se plantea como un bien escaso y determinante de la riqueza de una nación, cosa que no ocurría hace 50 años. De hecho, en el 2^o Informe de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo (marzo, 2006) se resalta la importancia que la calidad del agua presenta en el desarrollo económico de una nación. Sin embargo, ésta calidad puede verse alterada fundamentalmente por causas artificiales tales como los vertidos industriales y urbanos que constantemente van en aumento también la utilización de productos contaminantes como abonos y pesticidas lo que nos lleva a la destrucción de la calidad natural de las masas de agua en algunas regiones que ya no son adecuadas para los usos anteriores.

La contaminación del agua es, por lo tanto, un problema que debe ser resuelto. El 6 de mayo de 1968 se redactó en Estrasburgo la *Carta Europea del Agua* como una declaración de principios, concretados en 12 artículos, para una correcta gestión de éste recurso. Según uno de éstos artículos: “*Contaminar el agua es atentar contra la vida humana y la de todos los seres vivos que dependen del agua*”. Existen diversas definiciones de contaminación pero todas ellas coinciden en tres aspectos fundamentales [12]:

- Agua no contaminada es aquélla que se encuentra en su composición natural, no agua pura.
- La contaminación se determina en función del uso al que está destinada.
- Se considera contaminación la provocada de forma directa o indirecta por la actividad humana.

Considerando éstos tres puntos clave en los que se basa la contaminación del agua, parece obvio que uno de los retos más importantes que actualmente tiene la industria moderna es el de hacer compatible la producción industrial con la depuración de los vertidos que ésta genera[13].

Algunos de los contaminantes que pueden alterar de modo negativo las propiedades del agua son los siguientes:

- Sólidos en suspensión.
- Compuestos inorgánicos.
- Nutrientes.
- Compuestos orgánicos tóxicos.
- Contaminantes biológicos.
- Temperatura elevada.
- Otros vertidos que hagan aumentar la demanda biológica de Oxígeno.

En la industria textil de acabados y tintorería, fundamentalmente en los procesos de preparación, tintura, estampado y acabado se consumen grandes cantidades de agua y energía, además se producen grandes cantidades de aguas residuales con un alto contenido de materia orgánica difícilmente biodegradable y color persistente que son estables a la luz, T^a, detergentes, ataques microbianos, etc. La gran mayoría de estos compuestos no son degradables en las estaciones depuradoras de aguas residuales convencionales.

La investigación de tratamientos potentes y prácticos para degradar las aguas residuales textiles coloreadas es actualmente un importante tema de estudio para la industria textil debido al gran impacto medioambiental que esto supone. La industria moderna se enfrenta al importante reto de hacer compatibles altas producciones industriales con la depuración y posible reutilización de sus vertidos.

2.3.1 USOS DEL AGUA

En los usos del agua podemos decir que el sector a nivel mundial que consume más agua es el agrícola con un 69%, el sector industrial consume un 19% y para el uso doméstico se utiliza un 12% [14]. En España cambia la distribución del consumo, el sector agrícola tiene un consumo superior al 70%, para usos se utiliza un 20% y la industria consume un 10%[15]. En el sector industrial el agua se utiliza fundamentalmente para enfriar, generar vapor, como materia prima o como parte del producto final (industria alimentaria).

La distribución del consumo de agua por sectores industriales en España según el Instituto Nacional de Estadística [15] se representa en la Figura (2.3), en ella se puede ver que el sector que más agua consume en nuestro país es la industria química con un 29%, seguido por la industria papelera con un 16% y la industria alimentaria con un 11% tras ellos tenemos al sector textil que representa un 8% del consumo total. Dentro de la industria textil la distribución del consumo de agua es de un 73% para operaciones denominadas como del “ramo del agua” preparación, tintura y acabados y el 27% restante se utiliza para refrigeración, calderas, limpieza, etc. [16]

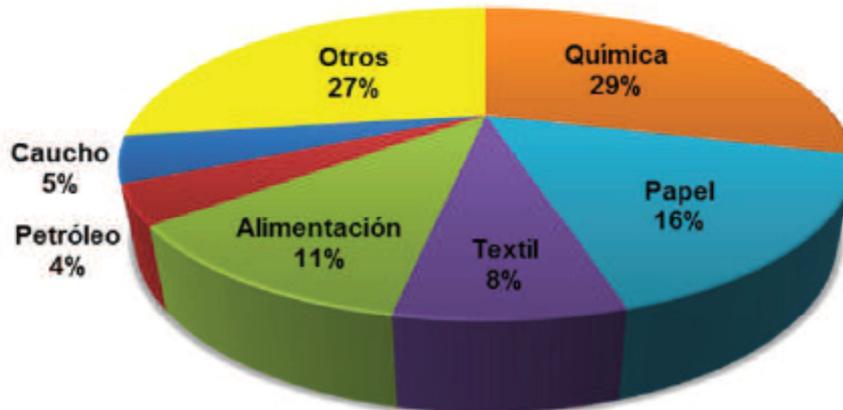


Figura 2.3. Consumo de agua en España en los diferentes sectores industriales, 2004 [15]

2.4 NORMATIVA

De todo lo expuesto anteriormente, hoy en día, está universalmente aceptado que los problemas medioambientales no respetan fronteras. Por su parte, los Estados se han visto en la necesidad de introducir la variable ambiental en sus políticas sectoriales, así como de establecer normas específicas en materia de protección del medio ambiente en los más variados sectores y niveles de actuación, las cuales se han visto multiplicadas en los últimos años.

En nuestra legislación existen cuatro niveles diferenciados distribuidos jerárquicamente para la publicación de directivas, leyes y ordenanzas el primer nivel es el de la Unión Europea, que dicta directivas que han de cumplir todos los estados miembros adaptando su legislación, el segundo nivel es el estatal con la publicación de leyes y sus reglamentos, después está el nivel de las Comunidades Autónomas, que regulan aquellos campos en los que les han sido concedidas competencias y por último tenemos un cuarto nivel con los organismos locales y municipales

En este apartado se realizará una aproximación de los aspectos legislativos y normativos más importantes referentes al vertido de las aguas residuales a un medio receptor.

2.4.1. LEGISLACIÓN COMUNITARIA

En el ámbito de la Unión Europea y hasta hace 40 años la política medio ambiental se aceptaba la dilución de las aguas residuales como solución a la contaminación que el

vertido de esta agua ocasionaba. A día de hoy, esto es inadmisibile[13] . La normativa internacional se ha ido haciendo cada vez más estricta en aumentando el número de contaminantes y disminuyendo los límites de vertido autorizados. En este sentido, cabe destacar las siguientes Directivas, Decisiones y Reglamentos:

- *Directiva 76/464/CEE*: relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas al medio acuático de la Comunidad. Esta Directiva recoge las denominadas Listas Negras y Gris de sustancias especialmente nocivas para el medio.
- *Directiva 91/271/CEE*: relativa al tratamiento de aguas residuales urbanas. En esta Directiva se recoge la definición de las diferentes aguas residuales así como la regulación de vertidos de aguas residuales industriales (ARI) biodegradables.
- *Directiva 91/689/CEE*: relativa a los residuos peligrosos. Por medio de esta Directiva se establece el uso de tecnologías limpias y de productos menos contaminantes así como la reutilización de los residuos.
- *Directiva 96/61/CE*: relativa a la prevención y control integrados de la contaminación (IPPC).
- *Directiva 2000/60/CE (Directiva Marco del Agua)*: relativa a la gestión integrada de cuencas hidrográficas en Europa. En ella se incluye una lista de 33 “Sustancias Contaminantes Prioritarias” procedentes generalmente de aguas residuales industriales que contienen dichas sustancias en una concentración baja-media (menor de 500 mg L⁻¹).
- *Decisión Nº 2455/2001/CE*: por la que se aprueba la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, y por la que se modifica la *Directiva 2000/60/CE*.
- *Directiva 2004/35/CE*
- *Decisión 2006/507/CE*: relativa a la aceptación, en nombre de la Comunidad Europea, del Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes (COP's).
- *Reglamento Nº 166/2006*: relativo al establecimiento de un Registro Europeo de Emisiones y Transferencias de Contaminantes y por el que se modifican las Directivas 91/689/CEE y 96/61/CE.
- *Directiva 2008/1/CE*: (por la que se deroga la *Directiva 96/61/CE*).
- *Directiva 2008/105/CE* (por la que se deroga la *Directiva 86/280/CEE* y se modifica la *Directiva 2000/60/CE*): relativa a los valores límite y objetivos de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, para los vertidos de determinadas sustancias peligrosas comprendidas en la Lista I (Lista Negra) de la *Directiva 76/464/CEE*

2.4.2. LEGISLACIÓN ESTATAL

La legislación española sobre aguas residuales comienza a principios del siglo XX con la publicación de la Real Orden del 12 de mayo de 1922. En 1985 se publica la ley 29/1985 de 2 de agosto en la que se califica al agua como un recurso escaso y unitario para el estado español, se declara la necesidad de preservar la calidad del agua siguiendo una planificación hidrológica y se reconoce este recurso natural como un bien estatal.

En la legislación española se han desarrollado diferentes textos legales de aplicación a los vertidos, tenemos normativa para vertidos directos o indirectos a cauces públicos como pueden ser ríos, lagos y lagunas, también existe normativa para los vertidos al mar y otras normativas regulan los vertidos a sistemas de tratamiento de aguas residuales.

De acuerdo con la legislación vigente, los vertidos de aguas residuales requieren de una autorización administrativa que se ha de solicitar al organismo competente, generalmente a la administración autonómica. Aunque cada comunidad autónoma regule sus límites de vertidos, existen unos parámetros (pH, DQO, DBO, conductividad, sólidos en suspensión, temperatura, color, ...), sustancias prohibidas y grupos de sustancias prohibidas (en función de su procedencia, propiedades químicas o de los efectos que pueden provocar) comunes.

2.4.2.1. VERTIDOS A LAS AGUAS CONTINENTALES

En éste sector de la normativa estatal destacan las siguientes disposiciones legales:

- *Ley de Aguas (Ley 29/1985)*: Los Títulos I, II, III y IV de ésta Ley se refieren a la calidad y protección de las aguas. El vertido de aguas residuales queda regulado en los Títulos V (en especial el Capítulo II) y VI de la Ley de Aguas. Con esta Ley se establece y regula la utilización racional del agua, la necesidad de lucha contra la contaminación, el establecimiento de valores máximos y el pago de un canon de vertido según el tipo de industria.
- *Real Decreto 849/1986*: por el que se aprueba el *Reglamento del Dominio Público Hidráulico*, que desarrolla los Títulos Preliminar, I, IV, V, VI y VII de la Ley de Aguas. Este Real Decreto regula las autorizaciones de vertidos (Art. 251) y el cálculo del canon de vertido (Art. 289 y ss.).
- *Real Decreto 927/1988*: por el que se aprueba el Reglamento de la Administración Pública del Agua y de la Planificación Hidrológica donde se desarrollan los Títulos II y III de la Ley de Aguas.
- *Real Decreto Legislativo 1/2001 (por el que se deroga la Ley de Aguas)*.
- *Ley 16/2002*: relativa a la prevención y control integrados de la contaminación (IPPC) y por la que se incorpora al ordenamiento jurídico español la *Directiva 96/61/CE*.
- *Real Decreto 606/2003 (por el que se modifica el Real Decreto 849/1986)*.
- *Ley 62/2003*: por la que se modifica el *Real Decreto Legislativo 1/2001*. En el artículo 129 de esta ley se incorpora al derecho español la *Directiva 2000/60/CE* que establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.

2.4.2.2. VERTIDOS A AGUAS MARINAS

El vertido de aguas residuales desde tierra al mar viene regulado por las siguientes disposiciones legales:

- *Real Decreto 258/1989*: por el que se establece la normativa general sobre el vertido de sustancias peligrosas al mar.
- *Orden de 31 de Octubre de 1989*: donde se desarrollan los límites de vertido de las sustancias peligrosas.

2.4.3. LEGISLACIÓN AUTONÓMICA

En este apartado se reúnen algunas de las diferentes disposiciones que se han establecido en la Generalitat Valenciana:

- Decreto 54/1990 del Consell de la Generalitat Valenciana, por el que se aprueba el Nomenclátor de Actividades Molestas, Insalubres, Nocivas y Peligrosas.
- Ley 2/1992 de la Comunidad Valenciana, de saneamiento de aguas residuales. Según el Artículo 1 de esta ley se garantiza una actuación coordinada y eficaz entre las distintas Administraciones Públicas en materia de evacuación y tratamiento, y, en su caso, reutilización de las aguas residuales en el ámbito territorial de la Comunidad Valenciana.
- Decreto 7/1994 del Gobierno Valenciano, por el que se aprueba definitivamente el Plan Director de Saneamiento y Depuración de la Comunidad Valenciana al que se hace referencia en la Ley 2/1992 y que tiene por objeto determinar los criterios esenciales relacionados con la calidad del agua.
- ORDEN de 12 de marzo de 1998, de la Consellería de Medio Ambiente, por la que se crea y regula el Registro de Pequeños Productores de Residuos Tóxicos y Peligrosos de la Comunidad Valenciana.
- LEY 2/2006 de Prevención de la Contaminación y Calidad Ambiental.
- DECRETO 201/2008, del Consell, por el que se regula la intervención ambiental en las instalaciones públicas de saneamiento de aguas residuales

2.4.4. LEGISLACIÓN LOCAL

En noviembre de 1980, la Comisaría de Aguas del Júcar, emitió un “Informe sobre la mejora de la calidad de las aguas del río Serpis en su cauce mediante tratamientos completos”. En este informe se hace referencia a los vertidos de aguas residuales que se descargan al río Serpis siendo el municipio de Alcoy uno de los orígenes más importantes. Las aguas residuales de ésta zona proceden, fundamentalmente, de las dos actividades socio-económicas más características: las domésticas y las industriales. Es digno de mención el hecho de que parte de las actividades industriales de Alcoy están ubicadas en el interior de la población o en sus proximidades por lo que los vertidos de estas industrias van a las redes municipales de alcantarillado. En consecuencia, los vertidos de procedencia urbana también pueden ser considerados como aguas residuales de tipo industrial[17].

Así, según el Artículo 1 de la Ordenanza Reguladora de Vertidos a la Red de Alcantarillado del municipio de Alcoy se establece la necesidad de proteger los procesos de depuración de las aguas residuales así como optimizar la reutilización de las aguas depuradas con tal de obtener los estándares de calidad fijados. El Artículo 11 de la mencionada Ordenanza, prohíbe el vertido de colorantes y residuos de coloración indeseable no eliminables por los sistemas de depuración habituales.

2.5. LA PROBLEMÁTICA AMBIENTAL DE LAS AGUAS RESIDUALES QUE CONTIENEN COLORANTES TEXTILES

2.5.1 CARACTERÍSTICAS DE LOS EFLUENTES TEXTILES

En la actualidad la industria textil constituye uno de los sectores manufactureros más importantes a nivel mundial, se trata de un sector industrial formado por empresas cuya producción está centrada fundamentalmente en los siguientes campos: Hilatura, tejeduría, confección y acabados.

En la Unión Europea, Italia es el país líder en cuanto a producción de textiles, seguido de Alemania, Reino Unido, Francia y, por último, España (en éste orden) representando la producción de todos estos países de un 80 % del total producido en la comunidad [18]

Hablando en términos medioambientales podemos decir que la industria textil genera residuos sólidos, gaseosos y aguas residuales contaminadas [19], [20], los residuos sólidos se reutilizan para limpieza o para la fabricación de otros artículos textiles, las emisiones a la atmosfera proceden de procesos de combustión y de la evaporación de disolventes y sus efectos se pueden minimizar utilizando filtros y combustibles menos contaminantes como puede ser el gas natural en calderas y procesos de secado y termofijado, pero es en la contaminación de las aguas residuales donde el sector textil ocasiona un mayor impacto medioambiental [21]. En la Tabla (2.1) se muestran algunos productos contaminantes generados en la industria textil [22]

Proceso	Emisión	Aguas residuales	Residuos
Desencolado	COVs procedentes de esteres de glicol	DBO elevada, biocidas	envases, fibras, residuos de hilos, material de mantenimiento
Desengrasado	COVs procedentes de esteres de glicol	Desinfectantes, Insecticidas, NaOH, detergentes, lubricantes y disolventes	-
Blanqueo	-	H ₂ O ₂ , Estabilizantes, pH altos	-
Mercerizado	-	pH alto, NaOH	-
Tintura	COVs	Metales, Sales, Tensioactivos, productos auxiliares, Colorantes, DBO, DQO, Disolventes, Ácidos/Álcalis	-
Acabado	COVs, vapores de formaldehido, gases de combustión	DQO, Sólidos en suspensión, Disolventes	-

Tabla 2.1. Productos contaminantes que se pueden generar en la industria textil [22]

Según datos obtenidos en 2008, En España la industria textil es el tercer consumidor de agua, consume del orden de un 15% [23], el primer lugar lo ocupa la industria química seguida de la papelera. La industria textil consume una media de 125L/Kg de producto acabado [24]. El conjunto de los sectores textil, piel y calzado consumen aproximadamente 135 millones de m³ de agua al año.

Dentro de la industria textil es en los procesos de ennoblecimiento donde se genera la mayor contaminación por vertido de aguas residuales. Los procesos de ennoblecimiento abarcan procedimientos de preparación, descrudado, blanqueo, tintura, estampado y acabado en sus diversas fases (flocas, hilo, tejido, prendas y accesorios). Estas operaciones se pueden clasificar en tratamientos puramente mecánicos y procesos realizados en medios húmedos. En estos últimos generalmente se utiliza el agua como medio para la aplicación de los productos químicos, colorantes y agentes auxiliares, ocasionalmente se utilizan otros disolventes aunque en una proporción muy pequeña.

El vertido de aguas contaminadas produce un impacto ambiental indeseable y además en la actualidad las empresas han de tener en cuenta que el precio del agua ya es un factor significativo en el proceso productivo ya que al coste de captación y distribución se le han de añadir costes de tratamiento y retorno al medio natural. Se ha estimado que el coste del agua representa entre un 3,5 y un 6% de los costes de producción [25].

Es difícil establecer la cantidad aproximada que se consume en los procesos de ennoblecimiento textil ya que esta dependerá de la maquinaria empleada, proceso y materia textil, se han realizado diversos estudios que nos dan valores de consumo que oscilan entre 15 y 300 litros de agua por cada kilogramo de materia tratada [21], [26]–[28].

En la industria textil del ennoblecimiento se emplea gran variedad de colorantes, auxiliares textiles y otros productos para la preparación y acabado de tejidos e hilados, una parte de estos compuestos quedara en la materia textil tratada y el resto se elimina generalmente disueltos en aguas residuales. La coloración de los efluentes es la primera consecuencia que se percibe aunque estas aguas pueden contener otros compuestos tóxicos y contaminantes.

Podemos afirmar que el principal problema medioambiental vinculado a la industria textil se refiere a la cantidad de agua residual generada y a la complejidad y variabilidad de los vertidos [29], [30]. Estas aguas residuales presentan las características que se detallan a continuación:

Dependiendo del tiempo de exposición y de la concentración de colorante, estas aguas pueden tener efectos tóxicos graves y/o crónicos en los organismos expuestos.

Cualquier vertido de aguas residuales que contienen colorantes, por mínimo que sea, presenta una gran coloración lo que supone un gran problema estético para las aguas superficiales en las que se produce el vertido.

Aparte del problema estético, el mayor problema medioambiental de estas aguas residuales está relacionado con la absorción y reflexión de la luz solar por parte de los colorantes. Este hecho interfiere en el crecimiento de las bacterias encargadas de degradar biológicamente las impurezas presentes en el agua.

CUESTIONES INICIALES

Además, dichas aguas presentan una gran concentración de compuestos químicos como resultado de los procesos llevados a cabo en una industria textil [31]

Otra característica de los efluentes textiles es su variación en los valores de pH, algunas tinturas se realizan en condiciones extremadamente ácidas (lana), mientras que otras tinturas (algodón) se realizan a pH altamente básico.

La temperatura que registran los efluentes textiles representa un problema para su posterior tratamiento mediante procesos biológicos.

La presencia de metales en los efluentes textiles representa un peligroso problema de contaminación ambiental para el medio acuático, los suelos y los seres vivos.

El uso de grandes cantidades de cloruro sódico y sulfato sódico, hasta 100g/L que se utilizan como electrolito en la tintura de fibras celulósicas para la fijación del colorante a la fibra incrementa la conductividad de los efluentes textiles, el vertido de estos efluentes con altas concentraciones de sales es dañino para la vida acuática y estas aguas tampoco resultan adecuadas para usos agrícolas [32]. La salinidad en las aguas residuales no se puede reducir por tratamientos químicos ni biológicos, su completa eliminación es costosa ya que requiere la utilización de procesos de ósmosis inversa, cuyas membranas se colmatan y atascan por la materia en suspensión de los efluentes textiles. Además, cuando se aplica este método se producen salmueras altamente concentradas que han de ser tratadas como residuo peligroso por un gestor autorizado.

En los procesos de ennoblecimiento textil se emplean gran variedad de productos químicos como secuestrantes, humectantes, desaireantes, dispersantes, blanqueadores ópticos, detergentes, estabilizadores de pH, retardantes, acelerantes, suavizantes, antiestáticos, aprestos, inhifugantes, anti-manchas, anti-arrugas, anti-bacterias, anti-ácaros, surfactantes, etc., todos ellos contribuyen a la carga orgánica de los efluentes textiles.

Los detergentes, dispersantes y surfactantes se consideran contaminantes refractarios porque tienen una degradación por métodos biológicos muy lenta o son difícilmente biodegradables [33]–[37].

Las características de los efluentes textiles son muy variadas y dependerán del proceso realizado y de la maquinaria utilizada en el [38]. En la Tabla (2.2) podemos ver los valores medios de los parámetros encontrados en vertidos generados en cada proceso textil [39].

CUESTIONES INICIALES

Parámetro	Lavado	Blanqueo	Mercerizado	Tintura
pH	9-14	8,5-11	8-10	1,5-10
Sólidos disueltos (mg/L)	12.000-30.000	2.500-11.000	2.000-2.600	1.500-4.000
Sólidos en suspensión (mg/L)	1.000-2.000	200-400	600-1.900	50-350
Color	-	-	Fuerte coloración	Fuerte coloración
DBO (mg/L)	2.500-3.500	100-500	50-120	100-400
DQO (mg/L)	10.000-20.000	1.200-1.600	250-400	400-1.400
Cloruros (mg/L)	-	-	350-700	-
Sulfatos (mg/L)	-	-	100-350	-

Tabla 2.2. Carga contaminante en los diferentes procesos textiles [39]

En general podemos afirmar que las aguas residuales en vertidos procedentes de baños de tintura se caracterizan por presentar color, DBO, DQO, pH, y salinidad [40]–[48]

2.5.2 COLORANTES TEXTILES

Un colorante textil es una sustancia orgánica que absorbe radiación electromagnética entre 400 y 700nm (rango del espectro correspondiente a la zona visible) que al aplicarse o reaccionar con un sustrato textil le proporciona color.

Los colorantes textiles son compuestos químicos orgánicos coloreados con una estructura polimérica y complejos aromáticos que presentan afinidad por la fibra y que contienen como elementos clave el grupo funcional que une el colorante a la fibra, el cromóforo responsable del color y el auxocromo que potencia el color.

Como grupo cromóforo se entiende aquél que es responsable del color. Los cromóforos más importantes son el grupo azo (-N=N-), el grupo carbonilo (-C=O), el grupo nitro (-NO₂), las estructuras polimetínicas (-CH=) y las ftalocianinas. Los colorantes azoicos (—N=N—) son los más utilizados. Actualmente, entre el 60-70% de los tintes comerciales son colorantes azoicos [49], se utilizan en el teñido de textiles, impresión de papel, fabricación de juguetes, industria farmacéutica, industria alimentaria, cosméticos etc.

Los cromóforos que forman las moléculas de los colorantes textiles poseen estructuras variadas y muy complejas y han sido diseñados para soportar las degradaciones que puedan producir agentes externos, deben poseer un alto grado de estabilidad química y fotolítica para cumplir con las exigencias de conservación de los productos textiles: solidez a la luz, sudor, lavado, secado, planchado, y a algunos disolventes orgánicos, además presentan gran resistencia al ataque microbiológico debido a su origen sintético y sus estructuras son complejos aromáticos por lo que la mayoría no son degradables en las plantas convencionales de tratamiento de aguas [50]

CUESTIONES INICIALES

La intensidad del color proporcionado por estos cromóforos puede, además, verse incrementada por la presencia de grupos auxocromos anexos como pueden ser los grupos hidroxilo (-OH), grupos amino (-NH₂), carboxilo o grupos sulfonato (-SO₃Na). Este tipo de grupos funcionales suelen encontrarse también en torno al grupo reactivo de la molécula de colorante ayudando, además, a favorecer su solubilidad en agua[51][52].

Los colorantes se pueden clasificar según su estructura química o según su uso o método de aplicación. Esta última clasificación se podría decir que es la más interesante desde el punto de vista de la tintura de una determinada fibra textil debido a que el diseño de los colorantes se realiza específicamente para asegurar que sus propiedades sean las adecuadas para su aplicación en particular. Esta clasificación se muestra en la Tabla (2.3) [53].

Método Colorantes	Sustrato Favorito	Principal estructura química	Solubilidad en agua
Colorantes reactivos	Algodón	Azo metalizados Ftalocianinas Antraquinonas	✓
Colorantes dispersos	Poliéster Fotografía Electrónica	No-iónicos	✗
Colorantes directos	Algodón Celulosa regenerada	Aniónicos Poliazos	✓
Colorantes de azufre	Algodón	Sulfuros	✓
Colorantes Catiónicos o básicos	Papel Poliacrilonitrilo Poliéster	Trifenilmetano	✓
Colorantes ácidos	Nylon Lana Seda Piel Papel Tintas de inyección		✓
Disolventes colorantes	Plásticos Gasolina Aceites Ceras	Azo Antraquinona	✗
Colorantes tina	Fibras de celulosa	Antraquinonas	✗
		Índigos	✓ (en leuco sales)

Tabla 2.3. Clasificación de los colorantes según uso o método de aplicación

CUESTIONES INICIALES

La capacidad de fijación del colorante a la fibra varía en función de la naturaleza del colorante y del tipo de proceso de tintura. En el caso de colorantes reactivos el porcentaje de fijación es especialmente baja. Los porcentajes de colorante no fijado a la fibra han sido estudiados por diversos autores, tal y como se muestra en la Tabla (2.4). Puede verse que, aunque no todos coinciden en el valor de estos porcentajes, sí hay unanimidad en cuanto a la baja fijación que presentan los colorantes reactivos[18].

Colorante	EPA	OECD	ETV	Bayer ⁽¹⁾	Euratex	España
Acido:						
- en lana	10	7-20	7-20	---	5-15	5-15
- en poliamida	20					
Básico	1	2-3	2-3	2	---	0-2
Directo	30	5-20	5-30	10	5-35	5-20
Disperso:						
- en acetato	25	8-20	8-20	5	1-15	0-10
- en poliéster 1 bar	15					
- en poliéster HT	5					
Azoico	25	5-10	5-10	---	10-25	10-25
Reactivo ⁽²⁾ :						
- en algodón	50-60	20-50	5-50	5-50	20-45	10-35
- en lana					3-10	
Premetalizados	10	2-5	2-5	5	2-15	5-15
Mordentables	---	---	1-2	---	---	5-10
Tina	25	5-20	5-20	---	5-30	5-30
Sulfurosos	25	30-40	30-40	---	10-40	15-40
EPA: US Environmental Protection Agency OECD: Organisation for Economic Cooperation and Development ATV: Abwasser Technische Vereinigung (Waste Water Technical Association) (1) Ahora Dystar (incluyendo BASF) (2) En la actualidad ya existen nuevos colorantes reactivos con mayores fijaciones, como los colorantes bifuncionales.						

Tabla 2.4. Porcentajes de colorante susceptible de ser vertido al medio como resultado de una fijación incompleta a la fibra.

En la industria textil se ha buscado siempre sistemas que proporcionen máxima eficiencia para colorear a las materias textiles. Se han utilizado más de 100.000 colorantes diferentes calculándose una producción 700.000 toneladas al año [54], de las que entre un 1 y un 15% se vierte a los efluentes [55], podemos estimar que alrededor de 50.000 toneladas de colorantes son vertidas a los efluentes anualmente debido fundamentalmente a procesos de tintura poco eficaces o a colorantes de baja con la fibra.

La mayoría de colorantes textiles no son tóxicos ni nocivos por ellos mismos, pero su presencia en el medio acuático provoca efectos adversos: El primer efecto está relacionado con el fenómeno de absorción y reflexión de la luz solar, impidiendo que esta llegue las profundidades y provocando el fenómeno de eutrofización impidiendo la vida de tanto de especies animales como de vegetales en la zona. Esta situación depende en gran medida de las tonalidades del color vertido siendo los negros y azules los más problemáticos. Además aunque la concentración de colorante sea baja provoca un impacto visual desagradable.

2.5.3 COLORANTES REACTIVOS

El algodón es la materia textil tintado más utilizado actualmente y para su tintura se utilizan principalmente colorantes reactivos, el consumo de estos representa aproximadamente un 20-30% del consumo total de colorantes [56]. El algodón, también es el sustrato que requiere mayor cantidad de agua en este proceso.

Los colorantes reactivos pueden aplicarse en procesos de tintura por agotamiento, procesos semicontinuos y continuos, así como en estampación, presentan excelentes solidez en general y son válidos para una amplia gama de matices.

La síntesis de los primeros colorantes reactivos se realizó mediante la unión de un cromóforo procedente de un colorante ácido de baja afinidad por las fibras celulósicas con un grupo reactivo que en condiciones alcalinas pueda formar un enlace covalente con los grupos hidroxilo (OH^-) presentes en la celulosa, con lo que se consiguen aunar las buenas propiedades de los colorantes ácidos (colores brillantes y buena igualación) con las buenas solidez al lavado y tratamientos en húmedo que proporciona el enlace covalente.

Los colorantes reactivos reaccionan químicamente con la fibra dando lugar así a un enlace covalente entre ambos que involucra átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre presentes en la fibra en forma de grupos hidroxilo, amino o tiol respectivamente.

Este tipo de colorantes contienen un grupo reactivo, capaz de formar un enlace covalente con el sustrato textil y que aporta elevada solidez a los tratamientos en húmedo.

La Figura (2.4) muestra, de forma esquemática, la estructura de un colorante reactivo donde quedan identificados sus cuatro rasgos fundamentales.

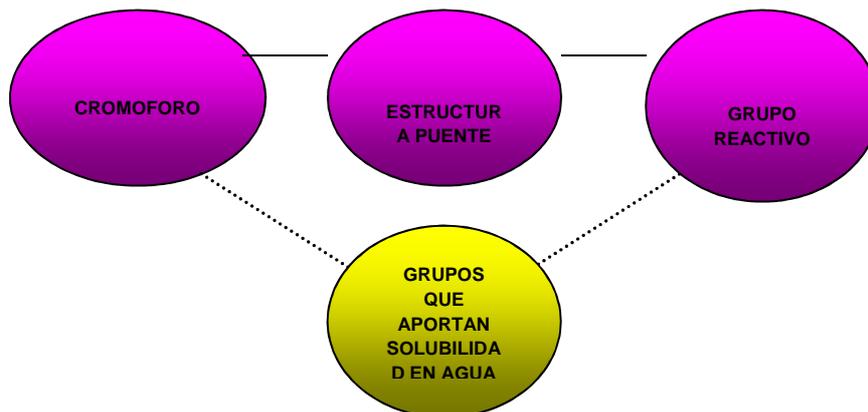


Figura 2.4. Estructura general de un colorante reactivo

La reacción entre la fibra y colorante tiene lugar a pH alcalino, en estas condiciones el colorante puede reaccionar también con el agua, generándose colorante hidrolizado que ya no puede reaccionar con la fibra.

Para aumentar el rendimiento de la tintura se debe de optimizar la reacción del colorante con la fibra y disminuir la formación de colorante hidrolizado. Para conseguir un rendimiento máximo debemos forzar el agotamiento antes de que comience la

CUESTIONES INICIALES

reacción del colorante con la fibra, para ello inicialmente se opera a pH neutro con adición de sal con lo que se favorece el agotamiento del colorante sobre la fibra, posteriormente se añade el álcali para que en medio básico el colorante pueda reaccionar con la fibra quedando fijado a ella con un enlace covalente.

En el proceso se ha producido también la reacción paralela de hidrólisis del colorante, este colorante hidrolizado que no ha reaccionado con la fibra queda depositado sobre ella y debe de ser eliminado para poder obtener buenas solidesces del color a los tratamientos en húmedo, por esto al final del proceso de tintura se ha de llevar a cabo una serie de enjuagados lavados y jabonados.

Los resultados mostrados en la Tabla (2.4) revelan como principal problema de este tipo de colorantes su bajo grado de fijación a la fibra. Este hecho se debe a que además de la reacción de fijación a la fibra, experimentan la reacción competitiva de hidrólisis como consecuencia del pH alcalino que presenta el baño de tintura. En el proceso una parte del colorante reactivo no se fija a la fibra y una vez finalizada la tintura, el baño residual resultante contiene una concentración de colorante en su forma hidrolizada que ya no es capaz de fijarse a la fibra y que se eliminara con las aguas de lavado.

Para mejorar el rendimiento de la tintura se han desarrollado los colorantes reactivos bifuncionales que presentan dos grupos reactivos en su estructura, con los que se incrementa notablemente el porcentaje de colorante que reacciona con la fibra como puede verse a continuación:

Supongamos que un colorante monofuncional (A) con una fijación del 60%, y por otra parte un colorante bifuncional (B) con dos grupos reactivos (R_1 y R_2) con una fijación cada uno de ellos del 60%

Como puede verse en la siguiente Figura (2.5) el colorante bifuncional (B) alcanza un porcentaje de fijación del 84%, mientras que el monofuncional (A) alcanza únicamente el 60%

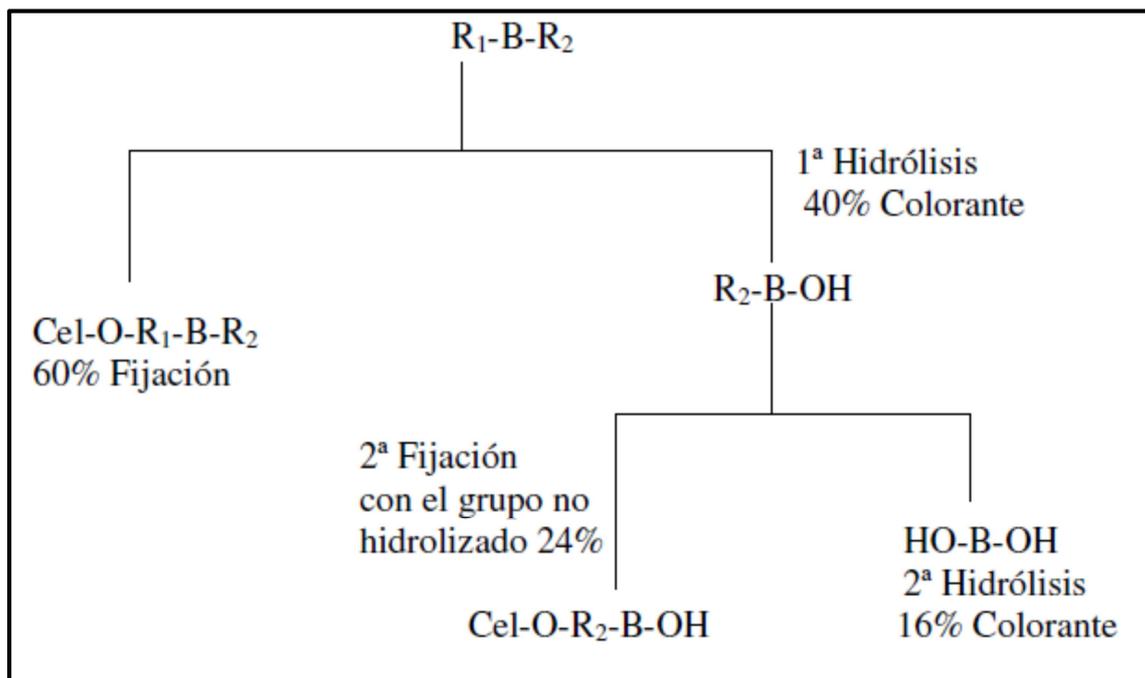


Figura 2.5. Ejemplo porcentaje de fijación de colorantes mono y bifuncionales

El grado de fijación se encuentra directamente relacionado con el número de grupos reactivos presentes en la molécula. En función del número de grupos reactivos podemos tener colorantes monofuncionales y colorantes bifuncionales.

El porcentaje de fijación de un colorante reactivo monofuncional se sitúa alrededor de un 60%, sin embargo en el caso de un colorante reactivo bifuncional puede llegar a ser de un 80% [57]. Esta mejora en el rendimiento de fijación hace que al emplear colorantes reactivos bifuncionales se reduzca la cantidad de colorante vertido a los efluentes.

Aunque en la actualidad los problemas de hidrólisis que atañen a las tinturas con colorantes reactivos se han visto reducidos con el diseño de nuevos colorantes en los que la reacción con la fibra es mucho más selectiva, colorantes bifuncionales, no se ha conseguido eliminar por completo la hidrólisis como reacción paralela, con la consiguiente contaminación de las aguas de vertido generadas.

En resumen podemos decir que los colorantes reactivos presentan una afinidad de entre un 50-80% a las fibras celulósicas. Este pobre rendimiento hace que gran parte del colorante empleado sea vertido en su forma hidrolizada [58], [59].

Desde el punto de vista medioambiental se trata de colorantes que dan lugar a contaminación de los efluentes debido que son aguas coloreadas, con elevadas concentraciones de sal, altos valores de DQO y COT [22], [39].

El mecanismo de reacción tanto para el proceso de fijación a la fibra como para el proceso de hidrólisis del colorante se muestra en el Esquema (2.1). Aunque existen diversos grupos reactivos, únicamente se muestra el mecanismo para los grupos 1, 3, 5-clorotriazínico por ser los grupos reactivos que presentan los colorantes objeto de estudio en esta Tesis Doctoral [51].

En el caso de grupos reactivos 1, 3, 5-clorotriazínicos, Figura (2.6), se trata de una reacción de esterificación. La electronegatividad del átomo de cloro favorece el carácter electrófilo del grupo reactivo. La celulosa, en cambio, posee un marcado carácter nucleófilo y en un medio alcalino, como lo es el resultante de la tintura con colorantes reactivos, tiene lugar la sustitución del átomo de cloro por la celulosa (reacción de fijación del colorante a la celulosa). En cambio, si el átomo de cloro es sustituido por uno de los aniones hidroxilo presentes en el medio alcalino, se produce la hidrólisis del colorante.

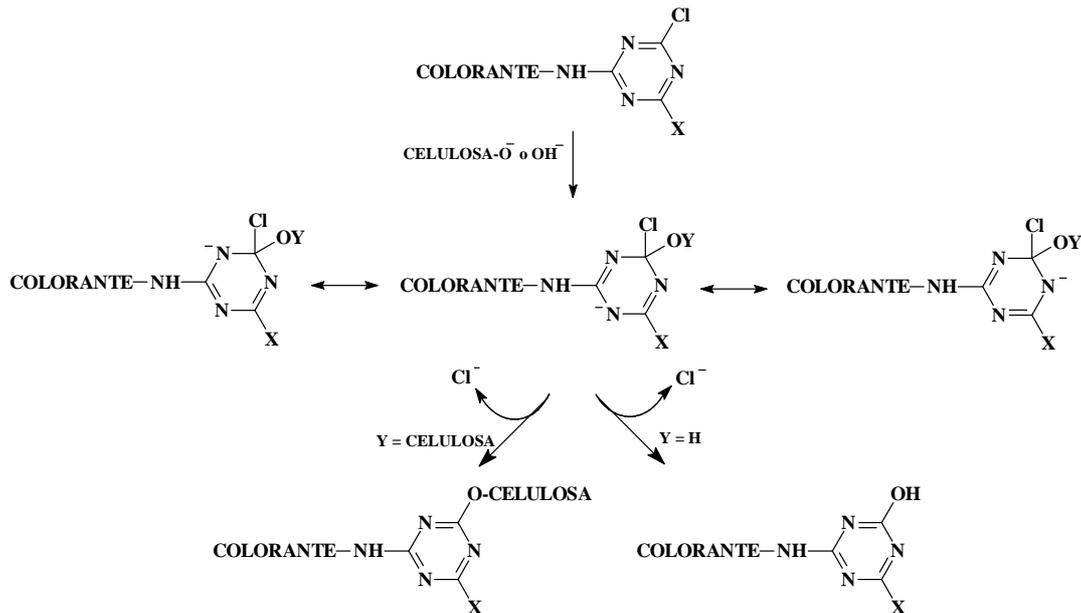


Figura 2.6. Reacción de fijación a fibras de celulosa de colorantes reactivos con grupo reactivo clorotriazínico junto con la reacción de hidrólisis paralela [51].

La tintura de 1Kg de algodón con colorantes reactivos requiere un promedio de 70 a 50 L. de agua, 0,6 Kg. de NaCl (o Na₂SO₄) y 40 g. de colorante reactivo, por lo que los vertidos contienen fibras de algodón, auxiliares de tintura (compuestos orgánicos), colorantes reactivos hidrolizados, álcalis y electrolitos (NaCl, Na₂SO₄)

Si tenemos en cuenta que el algodón es la fibra más consumida, su producción ha aumentado en 23 millones de toneladas desde 1978 hasta el 2000, nos podemos hacer una idea del incremento de los vertidos de estos colorantes al medio ambiente que tienen lugar a nivel mundial en la actualidad [60], [61].

Los colorantes reactivos que quedan hidrolizados en el baño de tintura no se pueden reutilizar para posteriores tinturas al estar en su forma hidrolizada pero sí que generan vertidos coloreados, además estas tinturas necesitan elevadas concentraciones de electrolitos. Como consecuencia la tintura con colorantes reactivos genera efluentes con elevada salinidad y color, teniendo en cuenta las limitaciones en estos parámetros impuestas por la legislación vigente es necesaria la degradación total o parcial de estos colorantes hidrolizados antes de la descarga a los efluentes naturales.

2.6. REFERENCIAS

- [1] R.L. Carson, *Silent Spring*. Boston, 1962.
- [2] World Commission on Environment and Development; "Our Common Future." Oxford University Press, Oxford, 1987.
- [3] Instituto Nacional de Estadística (INE), "Cifras INE. Estadísticas e Indicadores del Agua. Boletín Informativo del Instituto Nacional de Estadística (INE)." pp. 1579–2277, 2008.
- [4] U.S. Geological Survey, "Where is Earth's water." .
- [5] M. Baroni, L.; Cenci, L.; Tettamanti, M.; Berati, "Evaluating the environmental impact of various dietary patterns combined with different food production systems," *Eur. J. Clin. Nutr.*, vol. 61, pp. 279–286, 2007.
- [6] Fao. Consultado el 30 de abril de 2009., "Fao. Consultado el 30 de abril de

2009.” 2009.

[7] The Millennium Development Goals Report, “The Millennium Development Goals Report,” 2008.

[8] B. Lomborg, “The Skeptical Environmentalist (Cambridge University Press),” p. 22, 2001.

[9] <http://www.unesco.org/water>, “1er Informe de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos en el mundo, Water for People, Water for Life.” 2003.

[10] “<http://www.wri.org/resources/charts-Graphs/water-Stress-Country> (Fecha de consulta: 05/11/2014).” 2014.

[11] “U. World Water Assessment Programme (United Nations), UN-Water, Managing Water under Uncertainty and Risk.” 2012.

[12] J. M. A. B. C. Orozco Barrenetxea, A. Pérez Serrano, M.N. González Delgado, F.J. Rodríguez Vidal, *Contaminación ambiental. Una visión desde la química*. Madrid, 2002.

[13] Metcalf y Eddy, *Wastewater engineering. Treatment, Disposal and Reuse*. New York, 2003.

[14] “<http://www.fao.org/nr/aquastat> (Fecha de consulta: 05/11/2014).” 2014.

[15] “<http://www.ine.es/revistas/cifraine/0108.pdf> (Fecha de consulta: 06/11/2014).” 2014.

[16] M. Torres Riera, *Electroquímica, UV i altres tècniques aplicades a la decoloració i reutilització d'efluents de tintura amb colorants reactius*. 2010.

[17] R. García Payá, *Alcoy y sus aguas. desarrollo histórico-tecnológico, Ayuntamiento de Alcoy*. 2007.

[18] European Commission, “Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference Document on Best Available Techniques for the Textile Industry.” European Commission.

[19] K. and B. Lacasse, *Textile Chemicals: Environement data and facts*. Dormunt, Germany, 2004.

[20] et al. Chequer, F. Oliveira, “Textile Dyes: Dyeing Process and Enviromental impact,” *Eco-Friendly Text. Dye. Finish.*, 2013.

[21] S. R. . Shukla, “Pollution abatement and waste minimisation in textile dyeing,” *Environement Asp. Text. Dye.*, pp. 116–148, 2007.

[22] V. R. A. Ghaly, R. Ananthashankar, M. Alhattab, “Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review,” *Eng. Process Technol*, vol. 5, pp. 1–19, 2014.

[23] [Http/www.magrama.es](http://www.magrama.es), “INE(Instituto Nacional de Estadística).”

[24] [Http/www.hispagua.cedex.es](http://www.hispagua.cedex.es), “Sistema Español de Informacion sobre el Agua.”

[25] C. . Meseguer, “El agua como factor de competitividad de competitividad en el ennoblecimiento del tectil en Cataluña,” *Rev. Quim. Text.*, vol. 117, pp. 22–35, 1994.

[26] I. and S. Bisschops, “Literature review on textile wastewater characterisation,” *Environ. Technol.*, vol. 24 (11), pp. 1399–1411, 2003.

[27] D. L. D. F. et al; Mattioli, “Efficient use of water in the textile finishing industry,” in *E-Water European Water Assotiation On Line*, 2005, pp. 1–18.

[28] P. . et al ; Manenti, D.R; Soares, “Performance evaluation of different solar advanced oxidation processes applied to the treatment of a real textile dyeing wastewater,” *Environement Sci. Pollut. Res.*, vol. 22 (2), pp. 833–845, 2015.

[29] M. A. M.S. Nawaz, “Comparison of physico-chemical, advanced oxidation and biological techniques for the textile wastewater treatment,” *Alexandria Eng. J.*, vol. 2014, pp. 717–722, 53AD.

[30] B. R. I.I. Savin, “Wastewater Characteristics in Textile Finishing Mills,” *Environ. Eng. Manag. J.*, vol. 7, pp. 859–864, 2008.

[31] Y. M. Slokar and A. Majcen Le Marechal, “Methods of decoloration of textile wastewaters,” *Dye. Pigment.*, vol. 37, no. 4, pp. 335–356, May 1998.

[32] A. A. et al; Ghaly, “Production, characterization and treatment of textile

- effluents: a critical review," *J Chem. Eng. Process Technol.*, vol. 5 (1), pp. 182–210, 2014.
- [33] B. Smith, "Identification and reduction of pollution sources in textile wet procesing," *Pollut. Prev. Pays Program, Dep. Nat. Resour. Commuunity Dev.*, p. 133, 1986.
- [34] M. G. Ikehata, K; El-Din, "Degradation of recalcitrant surfactants in wastewater by ozonation and avanced oxidation processes: a review," *Ozone Sci. Eng.*, vol. 26(4), pp. 327–343, 2004.
- [35] E. Huerga Pérez, *Desarrollo de alternativas de tratamiento de aguas residuales industriales mediante el uso de tecnologías limpias dirigidas al reciclaje y/o valoración de contaminantes*. 2005.
- [36] G. G. Ying, "Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment," *Environ. Int.*, vol. 32 (4), pp. 417–431, 2006.
- [37] S. Sarayu, K; Sandhya, "Current technologies for biological treatment of textile wastewater: a review," *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 167(3), pp. 645–661, 2012.
- [38] P. B. A.K. Verma, R.R. Dash, "A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters.," *J. Environ. Manag.*, vol. 93, pp. 154–168, 2012.
- [39] E. D. J. Dasgupta, J. Sikder, S. Chakraborty, S. Curcio, "Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: A state of the art review," *J. Environ. Manag.*, vol. 147, pp. 55–72, 2015.
- [40] M. D. C. Fersi, L. Gzara, "Treatment of textile effluents by membrane technologies, Desalination," *Desalination*, vol. 185, pp. 399–409, 2005.
- [41] A. T. B.K. Körbahti, "Continuous electrochemical treatment of simulated industrial textile wastewater from industrial components in a tubular reactor," *J. Hazard. Mater.*, vol. 170, no. 771–778, 2009.
- [42] L. Y. U.Y. Nigmat Uzal, "Nanofiltration and Reverse Osmosis for Reuse of Indigo Dye Rinsing Waters," *Sep. Sci. Technol*, vol. 45, pp. 331–338, 2010.
- [43] M. C. M. Riera-Torres, C. Gutiérrez-Bouzán, "Combination of coagulation–flocculation and nanofiltration techniques for dye removal and water reuse in textile effluents," *Desalination*, vol. 252, pp. 53–59, 2010.
- [44] W. E. D. De Jager, M.S. Sheldon, "Colour removal from textile wastewater using a pilot-scale dual-stage MBR and subsequent RO system," *Sep. Purif. Technol*, vol. 135, pp. 135–144, 2014.
- [45] J. D. S. Danwittayakul, M. Jaisai, "Efficient solar photocatalytic degradation of textile wastewater using ZnO/ZTO composites," *Appl. Catal. B Env.*, vol. 163, pp. 1–8, 2015.
- [46] C. K. S. Sathian, M. Rajasimman, G. Radha, V. Shanmugapriya, "Performance of SBR for the treatment of textile dye wastewater: Optimization and kinetic studies," *Alexandria Eng. J*, vol. 53, pp. 417–426, 2014.
- [47] J. G.-M. J. Blanco, F. Torrades, M. Morón, M. Brouta-Agnésa, "Photo-Fenton and sequencing batch reactor coupled to photo-Fenton processes for textile wastewater reclamation: Feasibility of reuse in dyeing processes," *Chem. Eng. J.*, vol. 240, pp. 469–475, 2014.
- [48] J. G.-M. J. Blanco, F. Torrades, M. De la Varga, "Fenton and biological-Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse," *Desalination*, vol. 286, pp. 394–399, 2012.
- [49] M. F. M. Solís, A. Solís, H.I. Pérez, N. Manjarrez, "Microbial decolouration of azo dyes: A review," *Process Biochem*, vol. 47, pp. 1723–1748, 2012.
- [50] C. O'Neill, F. R. Hawkes, D. L. Hawkes, N. D. Louren, H. M. Pinheiro, and W. Del, "Colour in textile effluents - Sources, measurement, discharge consents and simulation: A review," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 74, no. 11, pp. 1009–1018, 1999.
- [51] R. M. Christie, *Colour Chemistry*. 2001.
- [52] E. R. A. F.M. Drumond Chequer, G. Augusto Rodrigues de Oliveira and D. P.

- de O. Ferraz, J. Carvalho Cardoso, M.V. Boldrin Zanoni, "Chapter 6: Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact, in: M. Günay (Ed.)," *Chapter 6 Text. Dye. Dye. Process Environ. Impact, M. Günay (Ed.), Eco- Friendly Text. Dye. Finish. InTech*, 2013.
- [53] "Guía de Mejores Técnicas Disponibles en España en el Sector de la Química Orgánica Fina, Ministerio de Medio Ambiente." 2006.
- [54] K. B. R. A. Prasad Arun, "Physico Chemical Characterization of Textile Effluent and Screening for Dye Decolorizing Bacteria," *Glob. J. Biotechnol. Biochem*, vol. 5, pp. 80–86, 2010.
- [55] A. R. Elmoubarki, F.Z. Mahjoubi, H. Tounsadi, J. Moustadraf, M. Abdennouri and et al. Zouhri, "Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics," *Water Resour. Ind*, 2014.
- [56] P. A. Carneiro, M. E. Osugi, C. S. Fugivara, N. Boralle, M. Furlan, and M. V. B. Zanoni, "Evaluation of different electrochemical methods on the oxidation and degradation of Reactive Blue 4 in aqueous solution," *Chemosphere*, vol. 59, no. 3, pp. 431–439, Apr. 2005.
- [57] R.L.M. Allen, "Colour Chemistry," *Nelson & Sons, London*. 1971.
- [58] C. C. I. Guaratini, A. G. Fogg, and M. V. B. Zanoni, "Studies of the Voltammetric Behavior and Determination of Diazo Reactive Dyes at Mercury Electrode," *Electroanalysis*, pp. 1535–1543, 2001.
- [59] C. C. I. Guaratini, A. G. Fogg, M. Valnice, and B. Zanoni, "Assessment of the application of cathodic stripping voltammetry to the analysis of diazo reactive dyes and their hydrolysis products," *Dye. Pigment.*, vol. 50, pp. 211–221, 2001.
- [60] A. J. Greaves, J. H. Churchley, M. G. Hutchings, D. A. S. Phillips, and J. A. Taylor, "A CHEMOMETRIC APPROACH TO UNDERSTANDING THE BIOELIMINATION OF ANIONIC , WATER-SOLUBLE DYES BY A BIOMASS USING EMPIRICAL AND SEMI-EMPIRICAL MOLECULAR DESCRIPTORS," vol. 35, no. 5, pp. 1225–1239, 2001.
- [61] Brown D., *Ecotoxicol.* pp. 139–147, 1987.

3. ESTADO DE LA CUESTIÓN

“Cada día sabemos más y entendemos menos”.

Albert Einstein (1879-1955). Físico alemán

3. ESTADO DE LA CUESTIÓN

3.1. TRATAMIENTOS DE ELIMINACION DEL COLOR DE EFLUENTES TEXTILES

La necesidad de restablecer el equilibrio medioambiental ha hecho que en los últimos años se desarrollen métodos cada vez más efectivos en la eliminación de contaminantes, entre los que se encuentran los colorantes textiles. El principal objetivo de estos métodos es lograr la mayor mineralización posible o, como mínimo, producir intermedios menos agresivos para el medioambiente. Por lo tanto, el tratamiento ideal es aquél que no genera ningún otro residuo contaminante adicional que persista en el medio y, además, que resulte lo más económico posible [1].

Los vertidos de colorantes a los efluentes contaminan y colorean las aguas, muchos de ellos son tóxicos y además pueden provocar efectos mutagenicos siendo dañinos para la vida acuática [2]–[4]. Las moléculas de colorante presentan anillos aromáticos y son muy estables frente a los tratamientos tradicionales de degradación y eliminación.

Debido a la amenaza ambiental que esto supone, surge la necesidad del tratamiento de estas aguas antes de la descarga a los efluentes naturales.

Las plantas de tratamiento convencionales de depuración de aguas no son eficaces en la decoloración y mineralización de la mayoría de colorantes [5].

Los tratamientos biológicos [6]–[9], físicos (precipitación, filtración, flotación, sedimentación, ultrafiltración, evaporación, absorción)[10] y químicos (floculación, precipitación, osmosis inversa, reducción electrolítica, oxidación-reducción química)[11] convencionales resultan ineficaces en la decoloración y mineralización completa de estos vertidos y requieren generalmente de tratamientos posteriores.

En la actualidad tenemos diferentes métodos para la eliminación de colorantes de efluentes industriales que se pueden resumir en la Figura (3.1) [5], [12], todos ellos buscan conseguir la mayor mineralización posible sin que se produzcan intermedios contaminantes además de una eliminación del color en las aguas.

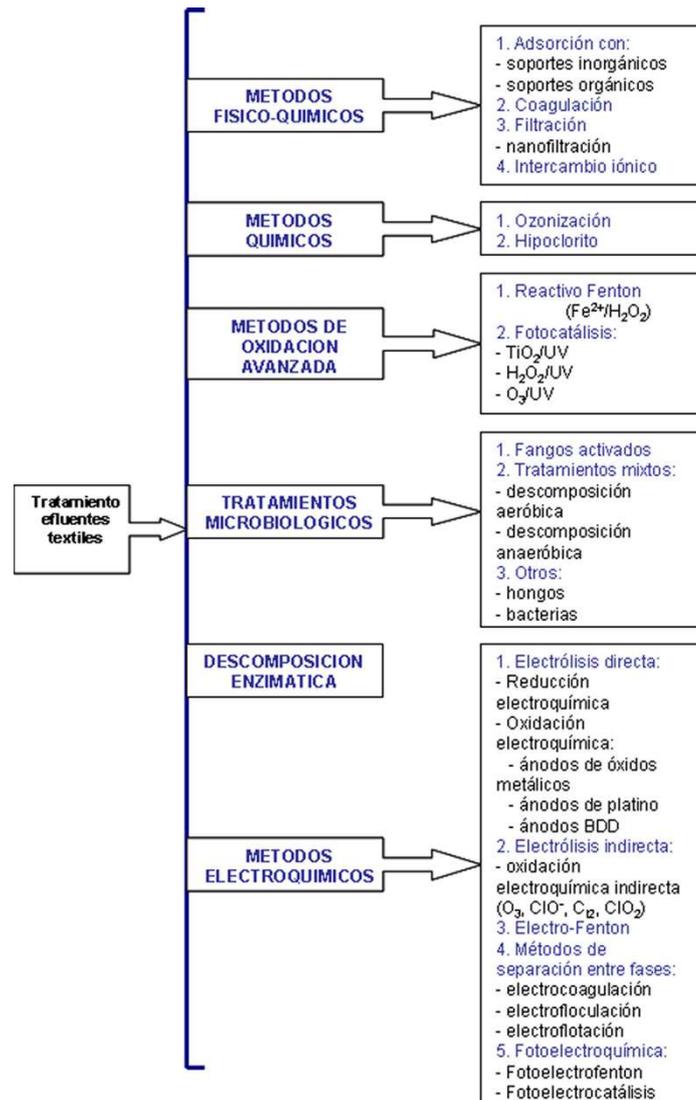


Figura 3.1. Principales métodos empleados para la degradación de colorantes [5], [12]

3.1.1. MÉTODOS FÍSICO-QUÍMICOS: ADSORCIÓN, COAGULACIÓN, FILTRACIÓN (NANOFILTRACION), INTERCAMBIO IÓNICO.

Los métodos físico-químicos tradicionales se basan en la separación del colorante del agua residual, ofrecen buenos resultados en cuanto a decoloración de éstas aguas, no son métodos destructivos sino que únicamente transfieren el colorante desde la fase acuosa a otra fase, esto implica la necesidad de tener que regenerar los materiales adsorbentes regularmente y aplicar un posterior tratamiento de los residuos sólidos generados lo que encarece el proceso [8], [10]

En los tratamientos de adsorción [13], se han utilizado diferentes materiales adsorbentes, carbón activo, gel de sílice y alúmina que han de ser regenerados después de algunos tratamientos [14], la filtración y el uso de membranas (generalmente nanomembranas) también necesitan tratamientos posteriores de limpieza de la membrana [15], [16]

3.1.2. DESCOMPOSICIÓN ENZIMÁTICA.

Los procesos enzimáticos también se han estudiado, en ellos la temperatura y la presión deben de ser controladas para evitar la desnaturalización de las enzimas y debido a la alta selectividad de las enzimas empleadas solo resultan efectivos cuando la concentración del colorante es elevada respecto a otros contaminantes presentes en los efluentes [6], [17], [18]

3.1.3. MÉTODOS DE OXIDACIÓN QUÍMICA: OZONIZACIÓN Y OXIDACIÓN QUÍMICA CON HIPOCLORITO.

Los métodos de oxidación química generalmente degradan los contaminantes sin generar residuos, pero necesitan de la adición de reactivos y presentan algunas dificultades técnicas [19]

La ozonización [17], [20], [21], es un proceso que utiliza el ozono como oxidante. El ozono es un fuerte oxidante químico que es capaz de oxidar selectivamente insaturaciones y estructuras aromáticas [22], comenzó a utilizarse al principio de la década de 70. La degradación y decoloración de colorantes textiles por este método ha sido muy utilizado, no obstante uno de los inconvenientes del método es la corta vida del ozono, que viene a rondar los 20 minutos, por lo que se ha de generar de un modo continuo suponiendo un elevado coste [23]

La oxidación química con hipoclorito consigue degradar los colorantes con grupos amino (sustituídos o no) unidos a estructuras naftalénicas [24] y además se favorece la ruptura del grupo azo, el problema radica en que se generan aminas aromáticas cancerígenas.

3.1.4. TRATAMIENTOS MICROBIOLÓGICOS: FANGOS ACTIVADOS, TRATAMIENTOS MIXTOS (DESCOMPOSICIÓN AERÓBICA O ANAERÓBICA), OTROS (HONGOS, BACTERIAS)

Las aguas residuales textiles también pueden ser degradadas empleando microorganismos, Los diversos métodos microbiológicos se muestran en la Figura (3.1) por lo general estos métodos no ha resultado ser completamente eficientes por la baja biodegradabilidad de los colorantes [6]–[8], [25]. Ensayos de degradación desarrollados el Laboratorio de Control de la Contaminación de INTEXTER sobre el colorante C.I. Reactive Orange 4 [26] según la norma 302B OECD , han demostrado la necesidad de técnicas alternativas que permitan decolorar y mineralizar las aguas que contienen este tipo de colorante, Figura (3.2).

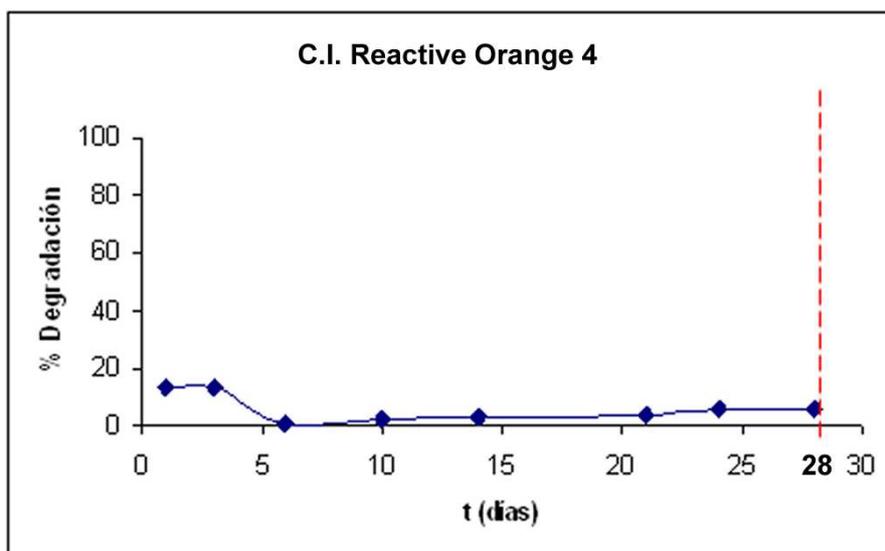


Figura 3.2. Biodegradabilidad de C.I. Reactive Orange 4[26]

3.2. MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS

En los últimos diez años la comunidad científica ha centrado cada vez más su atención en la electroquímica para resolver los problemas medioambientales directamente relacionados con la industria textil y sus aguas residuales. El tratamiento electroquímico como solución a los problemas medioambientales ha sido objeto de estudio en diferentes libros y reviews [5], [12], [19], [27]–[34] mostrando considerables beneficios en términos de coste y seguridad, presenta rendimientos elevados de degradación y eliminación de sustancias contaminantes con un alto nivel de eficiencia energética, es fácil de usar, el proceso electroquímico se puede controlar con precisión, no requiere la adición de productos químicos (el electrón es el reactivo principal), presenta un diseño compacto [27] pudiéndose aplicar de forma combinada con procesos biológicos, la degradación tiene lugar sin el paso de los contaminantes de una fase a otra, además permite actuar en una amplia variedad de contaminantes [28], [31], [34] y ofrece la posibilidad de finalizarlo en cuestión de segundos. Se trata, en definitiva, de una técnica sencilla, limpia, versátil y precisa donde el único reactivo es el electrón [27], [28].

La aplicación del tratamiento electroquímico para la eliminación de contaminantes data del siglo XIX, cuando se propone como alternativa para la descomposición del cianuro [35]. Actualmente se trata de una técnica muy utilizada para el tratamiento de aguas residuales, también de aguas residuales textiles [36]–[41].

Generalmente el tratamiento electroquímico de colorantes presentes en aguas residuales de la industria textil se lleva a cabo mediante procesos de oxidación u oxido-reducción electroquímica, también se han llevado a cabo estudios de degradación y decoloración mediante reducción electroquímica. A continuación describimos los diferentes métodos electroquímicos:

3.2.1. SEPARACION ENTRE FASES; ELECTROCOAGULACIÓN, ELECTROFLOCULACION Y ELECTROFLOTACION.

Se han estudiado métodos de electrocoagulación para eliminar colorantes textiles utilizando electrodos de hierro [42], [43] o aluminio [44]. Se trata de un método indirecto en el que a partir del material electródico (Fe o Al) se generan agentes coagulantes ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ o Al^{3+}) que a pH básico forman $\text{Fe}(\text{OH})_3$ o $\text{Al}(\text{OH})_3$. Estos compuestos pueden reaccionar formando complejos con los colorantes [45], o formar agregados por atracción electrostática. De este modo los contaminantes forman unos agregados (en fase sólida) que podrán ser separados mediante electro-flotación (cuando son arrastrados a la superficie por el hidrógeno (H_2) generado en el cátodo o por el oxígeno generado en el ánodo).

El inconveniente de esta técnica es que no degrada los colorantes, sino que los separa del medio. Se generan productos secundarios que se deben degradar mediante tratamientos adicionales.

3.2.2. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (AOP'S): REACTIVO FENTON, FOTOELECTROCATÁLISIS.

Son métodos electroquímicos foto-asistidos. Se basan en la exposición del efluente contaminado a una fuente de radiación UV durante el tratamiento electroquímico para ayudar a generar compuestos altamente oxidantes que permitan degradar los contaminantes. En estos casos la longitud de onda incidente juega un papel determinante en la velocidad de degradación de los contaminantes.

Los procesos foto-electrofenton se basan en generar electroquímicamente el reactivo Fenton (Fe^{2+} y H_2O_2) a partir de la reducción de una sal férrica y oxígeno disuelto en agua. Después el reactivo Fenton es el que genera los compuestos oxidantes (radicales hidroxilo) que reaccionan con los contaminantes para degradarlos.

El empleo de reactivo Fenton consigue buenas eliminaciones de DQO, color y toxicidad y es un método que puede ser aplicado a colorantes solubles e insolubles en agua [46]–[49]. Diversos colorantes han sido tratados empleando este método. Ejemplos de ello son: C.I. Reactive Red 141, C.I. Reactive red 238 [49], C.I. Reactive Yellow 84, C.I. Reactive Red 120 [47], Red M5B, Blue MR, ácido 1-amino-8-naftol-3, 6-disulfónico (H-acid) [46] y C.I. Reactive Black 5 [48].

Dentro de los métodos de oxidación avanzada (AOP's), destacan la Fotocatálisis que combina la radiación UV con peróxido de hidrógeno [50]–[52], ozono [53] o la fotocatalisis heterogénea [54]–[56] en la que se utiliza un catalizador sólido TiO_2 como ánodo, en este caso el H_2O_2 se genera electroquímicamente y la producción de radicales altamente oxidantes (hidroxilo) es in situ. Este método comparado con el foto-electrofenton, es más barato, menos tóxico y utiliza electrodos más estables evitando la foto-corrosión.

Mientras que la principal ventaja de la aplicación de estos métodos a la degradación de aguas textiles es que no se generan fangos, presentan el inconveniente de la generación de intermedios como pueden ser haluros, metales, ácidos inorgánicos, ácidos orgánicos y otros compuestos orgánicos [57], [58] contaminantes que han de depurarse posteriormente.

3.2.3. REDUCCION ELECTROQUÍMICA

La reducción electroquímica de colorantes es otra alternativa viable para la degradación y decoloración de soluciones de colorantes textiles, el número de artículos que se han publicado al respecto es limitado comparado con los métodos de oxidación y oxido-reducción (tanto directa como indirecta) y en ellos no se estudia la modificación de la superficie del cátodo durante la electrolisis y su influencia en la actividad del electrodo [38], [39], [59]–[68]. Uno de los mayores inconvenientes del proceso es la generación de aminas aromáticas de carácter cancerígeno.

El proceso de reducción electroquímica de soluciones de Amarante fue investigado por Fan et al. [60], [61], trabajando en condiciones galvanostáticas se obtuvo un 95% de eliminación del color y disminuciones de DQO de hasta un 62%, mientras que en condiciones potencioestáticas, consiguieron eliminaciones de COT y DQO en torno al 60%.

Por otra parte, Bechtold y sus colaboradores constituyen también uno de los grupos de investigación pioneros en el estudio de la reducción electroquímica de colorantes azoicos [62], [65], [67], consideran que el método es apropiado para el tratamiento de efluentes coloreados con colorantes reactivos con grupos “azo”. La reducción de estos colorantes da lugar a la formación de hidracina (cuando la reducción es parcial) o a la formación de amino-compuestos cuando la reducción es total.

También se ha demostrado que la reducción catódica de colorantes que contienen grupos azo es posible con la utilización del sistema Fe-TEA y una célula multi-cátodo de acero inoxidable con uno o dos ánodos. Esta configuración permite un funcionamiento de la celda con una superficie máxima de cátodo y mínima de ánodo [67], [69].

3.2.4. OXIDACION ELECTROQUÍMICA

El proceso de oxidación electroquímica está basado en la oxidación de los contaminantes, puede llevarse a cabo por oxidación directa que generalmente produce poca degradación o por oxidación anódica indirecta cuando las especies generadas electroquímicamente, como los radicales hidroxilo o óxidos del metal (MO) son los que reaccionan con los contaminantes orgánicos produciendo la degradación total o parcial, ambos procesos se representan en la Figura (3.3).

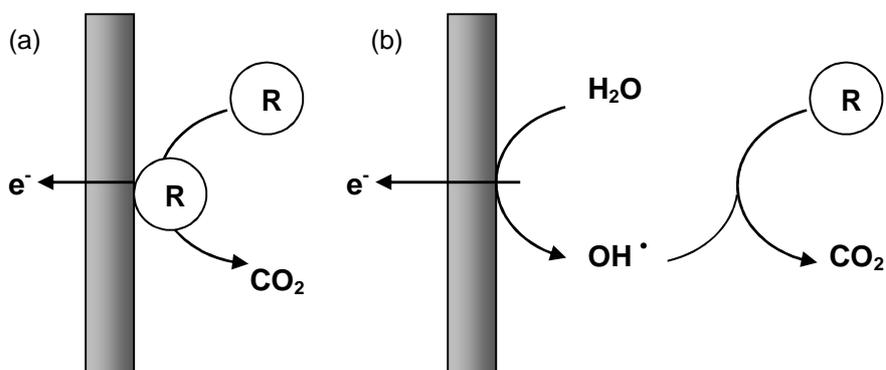


Figura 3.3. Representación de los distintos procesos que tienen lugar en el ánodo durante el tratamiento electroquímico de compuestos orgánicos (R): (a) por oxidación directa; (b) por oxidación indirecta vía radicales hidroxilo producidos por la descarga del agua en la superficie del electrodo [26].

En la oxidación directa, el compuesto orgánico se absorbe directamente en la superficie anódica donde es oxidado sin implicación ninguna de otra sustancia activa que no sea el electrón, existe una relación directa entre la actividad electrocatalítica del ánodo y la eficiencia del proceso. En este sentido algunos autores han empleado como ánodo metales nobles como platino o paladio [70], [71]. Yoshida y sus colaboradores llevaron a cabo la decoloración del Amarante obteniendo los mejores resultados en cuanto a la actividad catalítica para el platino [70]. También se han empleado ánodos de óxidos metálicos como el dióxido de iridio o dióxido de rutenio, sin embargo este tipo de ánodos presenta una disminución de la actividad catalítica por contaminación de su superficie, lo que se acentúa cuando la sustancia a tratar es un compuesto orgánico [72].

Para el caso de la oxidación electroquímica indirecta, se requiere de la presencia de una especie electroactiva mediadora para llevar a cabo la transferencia electrónica que puede ser generada de modo reversible [73] o irreversible [74].

También se ha estudiado la oxidación electroquímica con ánodos no solubles [36], [38], [42], [59]–[61], [75]–[82]. En la oxidación de los colorantes azoicos se obtienen los siguientes compuestos, dióxido de carbono, nitrógeno y sulfato de sodio con la posible formación de ésteres aromáticos, fenoles, aminas aromáticas, etc. En primer lugar se oxida el grupo azo y posteriormente el resto de compuestos [76].

3.2.5. FACTORES QUE INFLUYEN EN EL TRATAMIENTO ELECTROQUIMICO

Existen diversos factores cuya interrelación y optimización juegan un papel mas que relevante en el desarrollo del tratamiento electroquímico. Algunos de ellos son los siguientes [29]:

1. El potencial de electrodo y la densidad de corriente aplicada.
2. Una correcta distribución de la corriente de forma que el proceso sea lo más homogéneo posible.
3. El régimen de transporte de materia.
4. El material electródico.
5. El diseño de la célula electroquímica
6. La elección del electrolito.

De estos factores los más importantes son el material electródico, el diseño de la célula electroquímica y la elección del electrolito.

Material electródico:

Para mejorar la eficacia del tratamiento electroquímico muchas investigaciones se han centrado en el desarrollo de diferentes materiales anódicos como por ejemplo grafito [83]–[85], fibra de carbono activo [61], platino [77], [86]–[88], o electrodos de diamante dopado con boro [79], [89], [90], entre otros.

La utilización de Ánodos Dimensionalmente Estables (Dimensionally Stable Anodes DSA) se ha mostrado como una técnica eficaz siendo un área activa de investigación en la degradación de colorantes orgánicos [91]–[93]. Su descubrimiento tuvo lugar en la década de los sesenta cuando Henri Bernard Beer patentó los ánodos de titanio recubierto con dióxido de rutenio [94]–[96], este tipo de electrodos se denominaron Activated Titanium Anodes (ATA), también conocidos como Oxide-Coated Titanium Anode (OCTA), ya en 1990 pasaron a denominarse Mixed Metal Oxides (MMO) y

actualmente han pasado a denominarse DSA, nombre que les ha sido asignado por la gran estabilidad dimensional que presentan, estabilidad geométrica y potencial constante durante la electrolisis. Se han publicado numerosos trabajos sobre cómo preparar y mejorar nuevos recubrimientos de óxidos metálicos para su aplicación en electroquímica. Los recubrimientos de RuO_2 se han utilizado en la industria cloro-sosa y en la producción de clorato, los recubrimientos de IrO_2 o Ta_2O_5 han resultado ser la mejor fórmula para la reacción de evolución de oxígeno [97]–[103]

En la última década, el SnO_2 y en especial los electrodos de SnO_2 dopado con antimonio ($\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$) han demostrado ser efectivos en el tratamiento electroquímico de contaminantes orgánicos. Las propiedades del SnO_2 han sido ampliamente estudiadas [78], [104]–[106], entre todas ellas cabe destacar el alto sobrepotencial de evolución de oxígeno (η_{O_2}) que presentan. Esta propiedad les confiere gran versatilidad a la hora de oxidar diferentes compuestos orgánicos ya que la generación de oxígeno es una reacción indeseada y disminuye la eficiencia, también se caracterizan por presentar una buena estabilidad, baja resistividad y alta conductividad eléctrica (gracias al dopaje). Se les conoce como electrodos “no activos” ya que no participan en la oxidación, solo proporcionan sitios de adsorción para los radicales OH^\bullet , generando como resultado la descarga de agua.

La influencia del tipo de recubrimiento fue estudiada y comparada por Panizza y Cerisola y se muestra en la Tabla (3.1) [107]

Ánodo	Valor SHE	vs.	Medio
RuO_2	1.47		H_2SO_4 0.5M
IrO_2	1.52		H_2SO_4 0.5M
Pt	1.6		H_2SO_4 0.5M
Grafito orientado pirolítico	1.7		H_2SO_4 0.5M
SnO_2	1.9		H_2SO_4 0.05M
PbO_2	1.9		H_2SO_4 1M
BDD	2.3		H_2SO_4 0.5M

Tabla 3.1. Valores de potencial para la evolución de oxígeno obtenidos para distintos tipos de ánodo [107]

Como puede verse, a excepción del ánodo BDD, el SnO_2 muestra el potencial para la descarga de oxígeno más elevado (junto con el de PbO_2).

Estudios realizados por Comniellis y sus colaboradores han demostrado que la naturaleza del óxido metálico tiene relación directa con la selectividad y eficiencia en la oxidación [108]–[110], proponen un modelo representado en la Figura (3.4) en el que se diferencian dos procesos distintos: Ánodos activos y ánodos no activos.

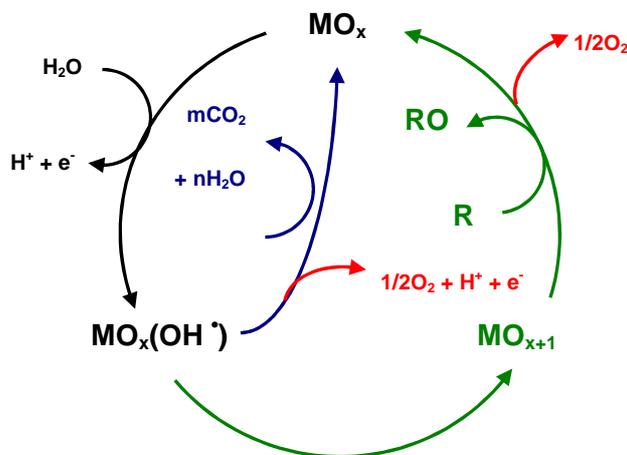


Figura 3.4. Esquema de la oxidación de compuestos orgánicos (R) en ánodos de óxidos metálicos (MO_x) propuesto por Conniellis y col. En verde, proceso de oxidación electroquímica que tiene lugar con ánodos activos. En azul, proceso de oxidación electroquímica que tiene lugar con ánodos no-activos. En rojo, reacción de generación de oxígeno en cada caso [108], [110], [111]

Ánodos activos: Aquellos ánodos en los que el potencial de oxidación electroquímica no es muy elevado y como consecuencia son buenos electrocatalizadores de la reacción de evolución de oxígeno. Este tipo de ánodos presentan sitios activos sobreoxidados (M_{x+1}) como resultado de la quimisorción de radicales OH^\cdot procedentes de la hidrólisis del agua. Estos sitios activos son los que intervienen directamente en la oxidación parcial y selectiva del compuesto orgánico. Los óxidos metálicos cuyos sitios electroactivos se encuentren entre 1.23 V y 1.77 V pertenecen a ese grupo. Ejemplos de ello son el RuO_2 ($E_{(RuO_2/RuO_4)} = 1.39$ V) y el IrO_2 ($E_{(IrO_2/IrO_3)} = 1.35$ V) [112]

Ánodos no activos: Estos ánodos presentan un alto sobrepotencial de evolución de oxígeno (η_{O_2}). Esto les convierte en malos electrocatalizadores de la reacción de evolución de oxígeno y la oxidación electroquímica del compuesto orgánico tiene lugar de forma no selectiva para dar CO_2 . En este caso, el ánodo no interviene en el proceso de oxidación sino que únicamente proporciona los sitios de adsorción física de los radicales OH^\cdot . Dentro de esta categoría se incluye el PbO_2 , el BDD o el SnO_2 dopado con antimonio.

Diseño de la célula electroquímica:

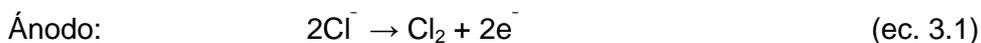
El diseño del reactor electroquímico es un factor importante a la hora de obtener máxima eficiencia de corriente, para obtenerla necesitaremos reactores que optimicen el transporte de materia. Algunos autores han empleado células convencionales de tres electrodos [60], [61], [112]–[115]. Otros autores han empleado células electroquímicas de un único compartimento con dos electrodos [116], [117] o reactores tubulares o cilíndricos [45], [118]. Raghu y Basha emplearon un reactor cilíndrico a escala piloto con ánodo de Ti/RuO_2 y cátodo de acero inoxidable para la degradación electroquímica del colorante bifuncional *Procion Black 5*, que tiene dos vinilsulfonas como grupos reactivos, obtuvieron eliminaciones de DQO en torno al 75% y decoloraciones del 100% (en presencia de $NaCl$ como electrolito), en su trabajo

recomiendan la aplicación industrial de este tipo de reactores colocados en serie y a densidades de corriente en torno a 1-2.5 A/dm² [45]. Muthukumar y sus colaboradores trataron aguas residuales textiles empleando un reactor de discos bipolares [119] con ánodo también de Ti/RuO₂ y cátodo de titanio en presencia de NaCl como electrolito, la principal desventaja de este reactor era la presencia de corrientes parasitas. Tanto Raghu y Basha como Muthukumar y sus colaboradores coinciden en que la velocidad de flujo es importante en el funcionamiento de estos reactores. También se han estudiado reactores con electrodos paralelos [37], [40], [120]–[122], este tipo de reactores presentan la ventaja de una menor caída óhmica debido a la pequeña distancia de separación que existe entre los electrodos lo que favorece la eficiencia de la degradación electroquímica del colorante.

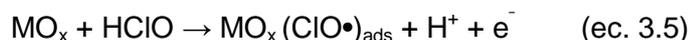
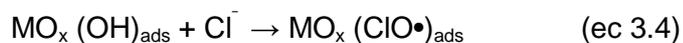
Electrolito

La eficiencia de la oxidación electroquímica también está relacionada directamente con el tipo de electrolito, se han empleado una extensa gama de electrolitos tales como H₂SO₄ [59], [123], KNO₃ [84], HClO₄ [93], NaF [59], Na₂SO₄, [36], [61], [124]–[129], y NaCl (o KCl) [36], [42], [119], [124], [125], [129]–[135], con la utilización de cloruro como electrolito se obtienen buenos resultados en la degradación de colorantes, en este caso el compuesto orgánico a degradar no intercambia directamente los electrones en la superficie anódica sino que el proceso tiene lugar a través de intermedios electroactivos que actúan como mediadores de la transferencia electrónica, este fenómeno presenta el inconveniente de que se genera hipoclorito ClO⁻, un agente fuertemente oxidante que afecta a la estabilidad de los electrodos tipo DSA, lo que reduce la vida útil del electrodo y genera subproductos clorados tóxicos.

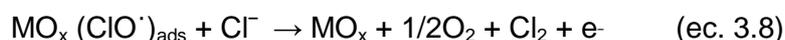
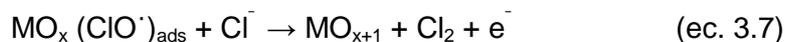
Este fenómeno de generación de hipoclorito (ClO⁻) como agente fuertemente oxidante se muestra en las ecuaciones 1-3:



En el caso de emplear ánodos de óxidos metálicos tiene lugar, además, un proceso de oxidación directa donde los radicales OH• que se encuentran adsorbidos en la superficie anódica en la forma de MO_x(OH•)_{ads} reaccionan con los iones Cl⁻ generando sitios sobreoxidados MO_{x+1}. Sobre estos sitios MO_{x+1} tendrá lugar la posterior oxidación directa del compuesto orgánico (ecuaciones 3.4-3.6).



Por otra parte, la especie MO_x(ClO•)_{ads} puede reaccionar con los iones cloruro en una reacción paralela generando también sitios sobreoxidados MO_{x+1} sobre la superficie del ánodo (ecuación 3.7), oxígeno y cloro (ecuación 3.8) [86], [93], [110], [130], [136]–[139].

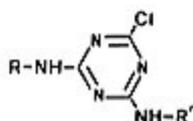


Queda patente, entonces, que el empleo de cloruros ayuda a mejorar sustancialmente la eficiencia de oxidación de un compuesto orgánico. No obstante, la elevada producción de ClO^- afecta directamente a la estabilidad del ánodo reduciendo su vida útil. Además, hay que señalar que el empleo de cloruros como electrolito da lugar a la generación de compuestos organoclorados. Esto ha sido confirmado en diversos estudios mediante análisis de GC-MS. Szpyrkowicz y sus colaboradores estudiaron una mezcla de diversos colorantes dispersos en NaCl 0.1 M a $\text{pH} = 4$ empleando un ánodo de $\text{Ti/TiO}_2\text{-RhO}_x$ e identificaron diversos compuestos organoclorados, algunos de ellos fueron: 2-cloro-2-metilbutano, cis-3-cloropropanato, 2-cloroetanobenzene, cis-1,3-diclorociclopentano, trans-1,2-diclorociclopentano y trans-1,2-diclorociclopentano [140]. Por otra parte, Donaldson y col. detectaron 4, 6-dicloro-7-dimetilamino-3H-fenotiazin-3-uno como principal intermedio dicloroaromático tras la oxidación electroquímica del colorante azul de metileno [141]. Sakalis y col. estudiaron la degradación de un colorante azoico sencillo como es el Acid Yellow 9 por medio de oxidación y de reducción electroquímica en presencia de NaCl . Mientras que la reducción electroquímica daba como resultado la hidrogenación del grupo azo, la oxidación electroquímica degradaba completamente este grupo, sin embargo, en este último caso, se daba la desventaja, de nuevo, de la generación de diversos compuestos organoclorados [132].

El Na_2SO_4 es un electrolito inerte que no produce especies reactivas durante la electrolisis, excepto en condiciones especiales en las que se puede generar peroxodisulfato [60], [75], [121], [142]

3.3. DEGRADACIÓN ELECTROLÍTICA DE COLORANTES REACTIVOS BIFUNCIONALES A TRAVÉS DEL TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE ÓXIDO-REDUCCIÓN EN UNA CÉLULA FILTRO-PRENSA, EMPLEANDO UN CÁTODO DE ACERO INOXIDABLE Y UN ÁNODO TIPO DSA ($\text{Ti/SNO}_2\text{-Sb-Pt}$)

En este trabajo nos centraremos en el estudio de la degradación de los tres colorantes reactivos bifuncionales que componen la tricromía Procion H-EXL: Procion Yellow H-EXL, Procion Crimson H-EXL y Procion Navy H-EXL. Este tipo de colorantes presentan dos grupos monoclorotriazínico como grupos reactivos [143].



Y dos grupos azo ($-\text{N}=\text{N}-$) como cromóforos.

Bajo condiciones reductoras el enlace azoico se rompe y se forman aminas aromáticas, con la consiguiente desaparición del color debido a la escisión del grupo cromóforo. La Directiva Europea del Parlamento 2002/61/EC de Julio del 2002 prohíbe el uso de los colorantes azoicos que en su reducción produzcan alguna de las 22 aminas aromáticas clasificadas como cancerígenas o potencialmente cancerígenas que están referenciadas en el Standard Europeo TC 248 WI 331:2001, Parte 1.

Uno de los métodos utilizados en la eliminación del color de las disoluciones de dichos colorantes es la reducción química con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [144], [145] y es el método normativo

para la reducción de los colorantes azoicos en el Standard Europeo TC 248 WI 331:2001, Partes 1 y 2.

El otro gran grupo de técnicas utilizadas son los métodos biológicos que son más baratos que otras técnicas. Uno de los métodos utilizados es el bioreactor anaeróbico-aeróbico [146]. En la fase anaeróbica se produce la reducción del enlace azoico y la consiguiente formación de aminas aromáticas, que no son eliminadas en estas condiciones. En la fase aeróbica se oxida la mayor parte de estas aminas aromáticas y es donde tiene lugar la mayor parte de la pérdida de DQO. Un método combinado de reducción/ oxidación es más efectivo que cualquiera de ellos por separado.

La reducción electroquímica de los colorantes azoicos ha sido probada utilizando diferentes materiales electródicos como diamante dopado [70] o grafito pirolítico (PGE) [147]. También ha sido documentado el uso de electrodos de Fe como material anódico [148]. Los mecanismos de reducción han sido ampliamente estudiados mediante técnicas electroquímicas [149]–[152].

Estudios previos llevados a cabo con colorantes reactivos monofuncionales y bifuncionales han demostrado que los tratamientos electroquímicos son métodos aptos para la decoloración/degradación de aguas residuales que contengan este tipo de colorantes.

En el grupo de investigación GESEP (Grupo de Electrocatálisis, Síntesis Electroquímica y Caracterización de Polímeros) se han llevado a cabo estudios de degradación electrolítica (oxidación y reducción) de colorantes reactivos monofuncionales tales como Procion Orange MX-2R [68], [82], y bifuncionales como Remazol Black-5 [153] o Procion Yellow H-EXL [154] que han demostrado la mayor eficacia del proceso combinado de óxido-reducción aplicando una densidad de corriente (j) de 125 mA/cm² frente a la oxidación o reducción separadas con una importante mejora en la biodegradabilidad lo que permite, por tanto, un posterior tratamiento biológico.

De entre los distintos diseños (célula de vidrio, célula en H, reactor filtro prensa) que se han utilizado en el estudio de la decoloración/degradación de colorantes reactivos, el reactor filtro-prensa destaca por ser un sistema sencillo. Permite tratar mayores volúmenes de disolución y favorece el transporte de materia hacia los electrodos. Además, presenta una caída óhmica menor a la de otros sistemas y una buena distribución del potencial [40], [154], [155].

3.4. REUTILIZACION DE AGUAS PROCEDENTES DE EFLUENTES DE TINTURA

El agua es un bien escaso y como tal debemos de tomar las medidas adecuadas para su conservación. Las actuales presiones medioambientales referentes al consumo de agua y energía nos llevan a plantear tratamientos en los que se reciclen o reutilicen los componentes de los efluentes, principalmente el agua. La idea de reutilizar las aguas procedentes de baños de tintura surge a mediados de la década de los 70 del pasado siglo, cuando los costes de la energía comenzaban a ser un factor importante en los costes totales de producción [156]. Estudios recientes han demostrado que los efluentes decolorados foto-electroquímicamente pueden ser reutilizados en nuevas tinturas [157]. La reutilización del 70% del agua del efluente tratado electroquímicamente y con radiación UV, presenta poca diferencia ($DE_{CMC(2:1)} \leq 1$) entre el tejido con agua reutilizada frente a la muestra inicial. No obstante la diferencia

de color va aumentando con los ciclos de reutilización del efluente manteniéndose constante a partir del 4º y 5º ciclo de reutilización para los colorantes estudiados (Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL y Procion Navy HEXL). En este estudio, una vez alcanzado el estado estacionario cuando se trabaja con el baño reutilizado es necesario añadir colorante para conseguir el color deseado.

Desde un punto de vista económico la posibilidad de reutilización de los efluentes es una de las ventajas del proceso de decoloración ya que representa una importante reducción en el consumo de agua y electrolito para la industria. Desde el punto de vista medioambiental el método nos sirve para reducir la salinidad de ríos y acuíferos además del ahorro de consumo de agua.

Existen diversos estudios referentes a la reutilización de aguas decoloradas procedentes de baños de tintura [158]–[170]. En todos los casos la reutilización del baño es directa sin que haya un tratamiento previo del efluente. El procedimiento de reutilización del baño de tintura de la mayoría de estos casos es mediante un solo baño que se almacena, se analiza, se reformula y finalmente se reutiliza, ha diferentes tipos de colorantes, como los dispersos [158], [160], [164], directos [159], ácidos [160], [170] y reactivos [159], [163], [166], [167]. En el caso de los colorantes reactivos el baño de reutilización sigue conteniendo el resto de colorantes hidrolizados, por lo que a cada ciclo de reutilización la concentración de los mismos aumenta haciendo cada vez más difícil el tratamiento posterior.

Respecto a los temas económicos la amortización de la inversión es de aproximadamente un año [163], la reducción de costes aprovechando hasta quince veces las aguas de vertido puede llegar a 100.000\$ [165]. El ahorro de productos auxiliares puede llegar al 67% [164], el ahorro de agua puede llegar al 58% y el ahorro en costes energéticos puede alcanzar el 76% [160]

Robert Karr [171] publicó en 1980 un review con 912 referencias donde se resumen estos artículos entre 1967 y 1978 que incluyen los métodos de reutilización y recirculación para diferentes tipos de efluentes industriales.

El artículo publicado por Brent Smith [156], cita diferentes industrias que reutilizan las aguas de los vertidos para diferentes tipos de colorantes y procesos, según la bibliografía consultada no se ha encontrado ningún caso de reutilización industrial de efluentes de tinturas con colorantes reactivos y en tejidos de algodón.

Mireia Sala en su tesis doctoral[172] ha realizado un estudio acerca de más de 100 patentes relacionadas con el tratamiento de efluentes que contienen colorantes, de todas las patentes consultadas, el 84% hacen referencia al tratamiento de aguas por diferentes métodos y solo en 15% de estas utilizan métodos electroquímicos. Hay muy pocos casos en los que después del tratamiento de degradación del efluente se vuelva a reutilizar en posteriores tinturas. En la Tabla (3.2) se exponen algunos ejemplos de patentes de procedimientos para el tratamiento de efluentes coloreados encontradas

ESTADO DE LA CUESTION

Nº de Patente	Titulo	Descripción
US 3915820	Process of purifying wastewater by electrolysis	Proceso de purificación de agua residual que contenga colorantes mediante un proceso de electrolisis en dos etapas y dos rangos de pH diferentes, a pH inferior a 7 se utiliza un ánodo de hierro y cátodo de aluminio, para pH superiores a 7 se utiliza ánodo de hierro y cátodo de carbono
US 20030201159	Method for treating colored liquid and apparatus for treating colored liquid	Proceso para el tratamiento de aguas con color pero de baja cromaticidad a través de la electrolisis de una solución acuosa bajo la radiación UV
US 5750035	Process for dye removal	Proceso de decoloración en varias etapas de aguas residuales procedentes de industrias que utilicen o fabriquen colorantes. Estos efluentes coloreados son tratados por reducción con hidrosulfito sodico combinado con un polímero (mezcla de hidroxiclora aluminio/catiónico) seguido de la adición de un floculador
DE 19725096	Removing reactive dyes from highly colored waste water soluble polyampholye, then membrane filtering	Proceso de extracción de colorantes reactivos y sus derivados hidrolizados mediante la adición de un compuesto soluble en agua y la posterior separación del complejo formado mediante filtración
BE 865452	Procède de traitement d'effluents aqueux colores et procede de teinture de matieres textiles	Proceso de tratamiento de aguas coloreadas procedentes de fábricas y talleres en diferentes sectores industriales (impresas, tintorerías...) que permite decolorar los efluentes que contienen colorantes mediante el tratamiento simultaneo de un oxidante (clorado) y un agente precipitador con la Formacion de un gel metálico
ES 2238933B1	Proceso de tratamiento y reutilización de efluentes textiles por técnicas electroquímicas	Método de tratamiento y reutilización de aguas residuales procedentes de la tintura textil, el proceso consta de tres etapas, decoloración, almacenaje y reutilización)
P 201131159, patente de mejora de la ES 2238933B1	Proceso de tratamiento y reutilización de efluentes textiles por técnicas electroquímicas	Se trata de una mejora de la patente anterior, consta de cuatro etapas similares incluyendo una etapa de acondicionamiento del efluente para eliminar ciertos compuestos que interfieren en la calidad de posteriores tinturas

Tabla 3.2 Ejemplos de patentes de procedimientos para el tratamiento de efluentes coloreados [172]

Basándonos en estos antecedentes, la presente Tesis Doctoral se ha centrado en el estudio de la degradación electrolítica de colorantes reactivos bifuncionales a través del tratamiento electroquímico de óxido-reducción a 125mA cm^{-2} en una célula filtro-prensa, empleando un cátodo de acero inoxidable (Cr 18-19% y Ni 8,5-9%), como ánodo se utiliza un electrodo tipo DSA de Ti/SnO_2 dopado con antimonio y con pequeñas cantidades de platino ($\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Pt}$). El objetivo fundamental es estudiar la decoloración/degradación electroquímica de disoluciones que contengan colorantes reactivos bifuncionales para, posteriormente, aplicarlo a baños de tintura a escala de laboratorio de estos mismos colorantes y la obtención de aguas decoloradas con el fin de poder reutilizarlas en posteriores procesos de tintura.

3.5. REFERENCIAS

- [1] M. Stoyanova, S. G. Christoskova, and M. Georgieva, "Low-temperature catalytic oxidation of water containing 4-chlorophenol over Ni-oxide catalyst," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 248, no. 1–2, pp. 249–259, Aug. 2003.
- [2] J. J. S. M.C. Venceslau, S. Tom, "Characterisation of textile wastewaters," *Environ. Technol*, vol. 15, pp. 917–929, 1994.
- [3] K. P. Sharma, S. Sharma, S. Sharma, P. K. Singh, S. Kumar, R. Grover, and P. K. Sharma, "A comparative study on characterization of textile wastewaters (untreated and treated) toxicity by chemical and biological tests.," *Chemosphere*, vol. 69, no. 1, pp. 48–54, Aug. 2007.
- [4] S. M. A. G. Ulson de Souza, E. Forgiarini, and A. A. Ulson de Souza, "Toxicity of textile dyes and their degradation by the enzyme horseradish peroxidase (HRP).," *J. Hazard. Mater.*, vol. 147, no. 3, pp. 1073–8, Aug. 2007.
- [5] C. A. Martínez-Huitle and E. Brillas, "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 87, no. 3–4, pp. 105–145, Apr. 2009.
- [6] G. Oros, E. Forgacs, and T. Cserha, "Removal of synthetic dyes from wastewaters : a review," vol. 30, pp. 953–971, 2004.
- [7] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, and P. Nigam, "Remediation of dyes in textile effluent : a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative," vol. 77, pp. 247–255, 2001.
- [8] B. Santos, F. J. Cervantes, and J. B. Van Lier, "Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters : Perspectives for anaerobic biotechnology," vol. 98, pp. 2369–2385, 2007.
- [9] C. K. D. S.J. Perey, L. Brian, C. Pei, H. Chin-Pao, "Enhanced biodegradation of azo dyes using an integrated elemental iron-activated sludge system: II. Effects of physical–chemical parameters," *Water Env.*, vol. 78, pp. 26–30, 2006.
- [10] C. Galindo, "Photooxidation of the phenylazonaphthol AO20 on TIO_2 : kinetic and mechanistic investigations," vol. 45, pp. 997–1005, 2001.
- [11] Y. Dong, K. He, B. Zhao, Y. Yin, L. Yin, and A. Zhang, "Catalytic ozonation of azo dye active brilliant red X-3B in water with natural mineral brucite," vol. 8, pp. 1599–1603, 2007.
- [12] J. C. E. Brillas, P.L. Cabot, *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants Environmental and Industrial Applications*. 2003.
- [13] M. M. Dávila-Jiménez, M. P. Elizalde-González, and A. A. Peláez-Cid, "Adsorption interaction between natural adsorbents and textile dyes in aqueous solution," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 254, no. 1–3, pp. 107–114, Mar. 2005.
- [14] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, and P. Nigam, "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative," *Bioresour. Technol.*, vol. 77, no. 3, pp. 247–255, May 2001.

- [15] F. Meksi, N. Kechida, M. Mhenmi, *Chem. Eng. J.*, vol. 131, pp. 187–193, 2007.
- [16] Thetford D. Chorlton AP; “No Title,” *Dye. Pigment.*, vol. 61, pp. 49–62, 2004.
- [17] P. Peralta-Zamora, A. Kunz, S. G. de Moraes, R. Pelegrini, P. de Campos Moleiro, J. Reyes, and N. Duran, “Degradation of reactive dyes I. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes,” *Chemosphere*, vol. 38, no. 4, pp. 835–852, Feb. 1999.
- [18] Y. Anjaneyulu, N. Sreedhara Chary, and D. Samuel Suman Raj, “Decolourization of industrial effluents - Available methods and emerging technologies - A review,” *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, vol. 4, no. 4, pp. 245–273, 2005.
- [19] M. C. M.C. Gutierrez, *J. Soc. Dye. Col.*, vol. 115, p. 142, 1999.
- [20] K. SARAYU, K. SWAMINATHAN, and S. SANDHYA, “Assessment of degradation of eight commercial reactive azo dyes individually and in mixture in aqueous solution by ozonation,” *Dye. Pigment.*, vol. 75, no. 2, pp. 362–368, 2007.
- [21] C. Wang, A. Yediler, D. Lienert, Z. Wang, and A. Kettrup, “Ozonation of an azo dye C.I. Remazol Black 5 and toxicological assessment of its oxidation products.,” *Chemosphere*, vol. 52, no. 7, pp. 1225–32, Aug. 2003.
- [22] C.D. Adams y S. Grog, *J. Env.*, vol. 128, p. 293, 2002.
- [23] Y. X. y R. E. Lebrun, *Separ. Sci. Technol.*, vol. 34, p. 2501, 1999.
- [24] T. Omura, *Dye. Pigment.*, vol. 26, p. 33, 1994.
- [25] C. Allègre, P. Moulin, M. Maisseu, and F. Charbit, “Treatment and reuse of reactive dyeing effluents,” *J. Memb. Sci.*, vol. 269, no. 1–2, pp. 15–34, Feb. 2006.
- [26] A. I. del Rio, “Estudio de la reduccion, oxidacion y oxido-reduccion electroquimica aplicado a la decoloracion/degradacion de aguas de tintura textiles que contienen colorantes reactivos con grupos azo como grupo cromoforo,” Universidad Politecnica de Valencia, 2011.
- [27] N. W. D. Genders, “Electrochemistry for a Cleaner Environment,” *Electrosynthesis Co. Inc., New York*, 1992.
- [28] Krishnan Rajeshwar; Jorge G Ibanez, “Environmental electrochemistry : fundamentals and applications in pollution abatement - Universidad Politécica de Valencia,” *San Diego etc. : Academic Press, cop. 1997*, 1997. [Online]. Available: http://polibuscador.upv.es/primo_library/libweb/action/display.do?tabs=detailsTab&ct=display&fn=search&doc=aleph000111207&indx=1&reclds=aleph000111207&recldxs=0&elementId=0&renderMode=poppedOut&displayMode=full&frbrVersion=&dscnt=0&facet_frbrgroupid&. [Accessed: 31-Mar-2016].
- [29] F. C. W. D. Pletcher, *Industrial Electrochemistry*. 1993.
- [30] D. Simonson, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 26, p. 181, 1997.
- [31] G. Chen, “Electrochemical technologies in wastewater treatment,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 38, no. 1, pp. 11–41, 2004.
- [32] M. Panizza and G. Cerisola, “Application of diamond electrodes to electrochemical processes,” *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 2, pp. 191–199, Oct. 2005.
- [33] C.A. Martínez-Huitle y S. Ferro, “Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment : direct and indirect processes { {,” pp. 1324–1340, 2006.
- [34] A. Kraft, G. Gmbh, and K. Str, “Doped Diamond : A Compact Review on a New , Versatile Electrode Material,” vol. 2, pp. 355–385, 2007.
- [35] A.T. Kuhn, 1971.
- [36] I. G. A. Fernandes, A. Morão, M. Magrinho, A. Lopes, “Electrochemical degradation of C. I. Acid Orange 7,” *Dye. Pigm.*, vol. 61, pp. 287–296, 2004.
- [37] L. S. Andrade, T. T. Tasso, D. L. da Silva, R. C. Rocha-Filho, N. Bocchi, and S. R. Biaggio, “On the performances of lead dioxide and boron-doped diamond electrodes in the anodic oxidation of simulated wastewater containing the Reactive Orange 16 dye,” *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 7, pp. 2024–2030, Feb. 2009.
- [38] P. a Carneiro, C. S. Fugivara, R. F. P. Nogueira, N. Boralle, and M. V. B. Zanoni, “A Comparative Study on Chemical and Electrochemical Degradation of Reactive Blue 4 Dye,” *Port. Electrochim. Acta*, vol. 21, pp. 49–67, 2003.
- [39] M. Cerón-Rivera, M. M. Dávila-Jiménez, and M. P. Elizalde-González,

- "Degradation of the textile dyes Basic yellow 28 and Reactive black 5 using diamond and metal alloys electrodes," *Chemosphere*, vol. 55, no. 1, pp. 1–10, Apr. 2004.
- [40] L. S. Andrade, L. A. M. Ruotolo, R. C. Rocha-Filho, N. Bocchi, S. R. Biaggio, J. Iniesta, V. García-García, and V. Montiel, "On the performance of Fe and Fe,F doped Ti-Pt/PbO₂ electrodes in the electrooxidation of the Blue Reactive 19 dye in simulated textile wastewater.," *Chemosphere*, vol. 66, no. 11, pp. 2035–43, Mar. 2007.
- [41] V. López-Grimau and M. C. Gutiérrez, "Decolourisation of simulated reactive dyebath effluents by electrochemical oxidation assisted by UV light.," *Chemosphere*, vol. 62, no. 1, pp. 106–12, Jan. 2006.
- [42] M. Muthukumar, M. T. Karuppiah, and G. B. Raju, "Electrochemical removal of Cl Acid orange 10 from aqueous solutions," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 55, no. 2, pp. 198–205, Jun. 2007.
- [43] M. B. K. N. Daneshvar, H.A. Sorkhabi, "Decolorization of dye solution containing Acid Red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections," *J. Hazard. Mater.*, vol. 112, pp. 55–62, 2004.
- [44] O. T. Can, M. Bayramoglu, and M. Kobya, "Decolorization of Reactive Dye Solutions by Electrocoagulation Using Aluminum Electrodes," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, no. 14, pp. 3391–3396, Jul. 2003.
- [45] S. Raghu and C. A. Basha, "Electrochemical treatment of Procion Black 5B using cylindrical flow reactor--a pilot plant study.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 139, no. 2, pp. 381–90, Jan. 2007.
- [46] K. Swaminathan, S. Sandhya, A. Carmalin Sophia, K. Pachhade, and Y. . Subrahmanyam, "Decolorization and degradation of H-acid and other dyes using ferrous–hydrogen peroxide system," *Chemosphere*, vol. 50, no. 5, pp. 619–625, Feb. 2003.
- [47] M. Neamtu, A. Yediler, I. Siminiceanu, and A. Kettrup, "Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and Fenton-like processes," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 161, no. 1, pp. 87–93, Nov. 2003.
- [48] M. S. Lucas, A. A. Dias, A. Sampaio, C. Amaral, and J. A. Peres, "Degradation of a textile reactive Azo dye by a combined chemical-biological process: Fenton's reagent-yeast.," *Water Res.*, vol. 41, no. 5, pp. 1103–9, Mar. 2007.
- [49] L. Núñez, J. A. García-Hortal, and F. Torrades, "Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes," *Dye. Pigment.*, vol. 75, no. 3, pp. 647–652, 2007.
- [50] S.G. Schrank, J.N. Ribeiro dos Santos, D. Santos Souza, E.E. Santos Souza, "No Title," *J. Photochem. Photobiol.*, vol. 186, p. 125, 2007.
- [51] A. Majcen-Le Marechal, Y. M. Slokar, and T. Taufer, "Decoloration of chlorotriazine reactive azo dyes with H₂O₂/UV," *Dye. Pigment.*, vol. 33, no. 4, pp. 281–298, Apr. 1997.
- [52] A. ALEBOYEH, Y. MOUSSA, and H. ALEBOYEH, "Kinetics of oxidative decolourisation of Acid Orange 7 in water by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 43, no. 2, pp. 143–148, May 2005.
- [53] G. Tezcanli-Güyer and N. H. Ince, "Individual and combined effects of ultrasound, ozone and UV irradiation: a case study with textile dyes.," *Ultrasonics*, vol. 42, no. 1–9, pp. 603–9, Apr. 2004.
- [54] J. R. Domínguez, J. Beltrán, and O. Rodríguez, "Vis and UV photocatalytic detoxification methods (using TiO₂, TiO₂/H₂O₂, TiO₂/O₃, TiO₂/S₂O₈²⁻, O₃, H₂O₂, S₂O₈²⁻, Fe³⁺/H₂O₂ and Fe³⁺/H₂O₂/C₂O₄²⁻) for dyes treatment," *Catal. Today*, vol. 101, no. 3–4, pp. 389–395, Apr. 2005.
- [55] D. a. Makarov, N. a. Kuznetsova, and O. L. Kaliya, "Regularities of the photodestruction of acridine dyes in aqueous media," *Russ. J. Phys. Chem.*, vol. 80, no. 2, pp. 268–274, 2006.
- [56] C. Guillard, J. Disdier, C. Monnet, J. Dussaud, S. Malato, J. Blanco, M. I. Maldonado, and J.-M. Herrmann, "Solar efficiency of a new deposited titania

- photocatalyst: chlorophenol, pesticide and dye removal applications," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 46, no. 2, pp. 319–332, Nov. 2003.
- [57] M. B. Y. Yang, D.T. Wyatt, *Text. Chem. Color*, vol. 30, p. 27, 1998.
- [58] I. K. Konstantinou and T. A. Albanis, "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 49, no. 1, pp. 1–14, Apr. 2004.
- [59] J. Hastie, D. Bejan, M. Teutli-León, and N. J. Bunce, "Electrochemical Methods for Degradation of Orange II (Sodium 4-(2-Hydroxy-1-naphthylazo)benzenesulfonate)," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no. 14, pp. 4898–4904, Jul. 2006.
- [60] L. Fan, Y. Zhou, W. Yang, G. Chen, and F. Yang, "Electrochemical degradation of aqueous solution of Amaranth azo dye on ACF under potentiostatic model," *Dye. Pigment.*, vol. 76, no. 2, pp. 440–446, 2008.
- [61] L. Fan, Y. Zhou, W. Yang, G. Chen, and F. Yang, "Electrochemical degradation of Amaranth aqueous solution on ACF," *J. Hazard. Mater.*, vol. 137, no. 2, pp. 1182–1188, Sep. 2006.
- [62] T. Bechtold, E. Burtscher, and A. Turcanu, "Cathodic decolourisation of textile waste water containing reactive dyes using a multi-cathode electrolyser," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 76, no. 3, pp. 303–311, 2001.
- [63] T. Bechtold, E. Burtscher, and A. Turcanu, "Cathodic reduction of CI Acid Red 27 and CI Reactive Black 5 - Basic investigations of decoloration of textile waste water," *Text. Res. J.*, vol. 71, no. 10, pp. 870–878, 2001.
- [64] A. M. R.N. Goyal, "Electrochemical behaviour of the bisazo dye Direct Red 81," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 193, pp. 231–240, 1985.
- [65] T. Bechtold, C. Mader, and J. Mader, "Cathodic decolourization of textile dyebaths: Tests with full scale plant," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 32, no. 9, pp. 943–950, 2002.
- [66] Z. Shen, W. Wang, J. Jia, J. Ye, X. Feng, and A. Peng, "Degradation of dye solution by an activated carbon fiber electrode electrolysis system," *J. Hazard. Mater.*, vol. 84, no. 1, pp. 107–116, Jun. 2001.
- [67] T. Bechtold and A. Turcanu, "Cathodic decolonisation of dyes in concentrates from nanofiltration and printing pastes," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 34, no. 9, pp. 903–910, 2004.
- [68] A. I. del Río, J. Molina, J. Bonastre, and F. Cases, "Study of the electrochemical oxidation and reduction of C.I. Reactive Orange 4 in sodium sulphate alkaline solutions," *J. Hazard. Mater.*, vol. 172, no. 1, pp. 187–195, Dec. 2009.
- [69] A. T. T. Bechtold, E. Burtscher, "Cathodic decolourisation of textile waste water containing reactive dyes using a multi-cathode electrolyser," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 76, pp. 303–311, 2001.
- [70] M. . Dávila-Jiménez, M. . Elizalde-González, A. Gutiérrez-González, and A. . Peláez-Cid, "Electrochemical treatment of textile dyes and their analysis by high-performance liquid chromatography with diode array detection," *J. Chromatogr. A*, vol. 889, no. 1–2, pp. 253–259, Aug. 2000.
- [71] Y. Yoshida, S. Ogata, S. Nakamatsu, T. Shimamune, K. Kikawa, H. Inoue, and C. Iwakura, "Decoloration of azo dye using atomic hydrogen permeating through a Pt-modified palladized Pd sheet electrode," *Electrochim. Acta*, vol. 45, no. 3, pp. 409–414, Oct. 1999.
- [72] C. C. G. Foti, D. Gandini, *Curr. Top. Electrochem*, vol. 5, p. 71, 1997.
- [73] D. C. J. S.K. Jhonson, L.L. Houk, J. Feng, R.S. Houk, "No Title," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 33, p. 2638, 1999.
- [74] C. C. y A. Nerini, *J. Appl. Electrochem*, vol. 25, p. 23, 1995.
- [75] A. M. Faouzi, B. Nasr, and G. Abdellatif, "Electrochemical degradation of anthraquinone dye Alizarin Red S by anodic oxidation on boron-doped diamond," *Dye. Pigment.*, vol. 73, no. 1, pp. 86–89, Jan. 2007.
- [76] M. Gutiérrez, M.C. , Pepió M. , Crespi, "Electrochemical oxidation of reactive dyes: method validation and application," *Color. Technol.*, vol. 118, 2002.

- [77] M. Panizza, "Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants," *Water Res.*, vol. 34, no. 9, pp. 2601–2605, Jun. 2000.
- [78] J. Iniesta, "Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode," *Electrochim. Acta*, vol. 46, no. 23, pp. 3573–3578, Aug. 2001.
- [79] F. Montilla, P. . Michaud, E. Morallón, J. . Vázquez, and C. Comninellis, "Electrochemical oxidation of benzoic acid at boron-doped diamond electrodes," *Electrochim. Acta*, vol. 47, no. 21, pp. 3509–3513, Aug. 2002.
- [80] C. Borrás, T. Laredo, and B. R. Scharifker, "Competitive electrochemical oxidation of p-chlorophenol and p-nitrophenol on Bi-doped PbO₂," *Electrochim. Acta*, vol. 48, no. 19, pp. 2775–2780, Aug. 2003.
- [81] P. Cañizares, J. García-Gómez, C. Sáez, and M. A. Rodrigo, "Electrochemical oxidation of several chlorophenols on diamond electrodes: Part II. Influence of waste characteristics and operating conditions," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 34, no. 1, pp. 87–94, Jan. 2004.
- [82] A. I. del Río, J. Molina, J. Bonastre, and F. Cases, "Influence of electrochemical reduction and oxidation processes on the decolourisation and degradation of C.I. Reactive Orange 4 solutions," *Chemosphere*, vol. 75, no. 10, pp. 1329–1337, 2009.
- [83] N. A. Y.M. Awad, "Electrochemical oxidation of phenol using graphite anodes," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 34, pp. 699–708, 1999.
- [84] S. Agarwal, P. Cluxton, M. Kemper, D. D. Dionysiou, and S. R. Al-Abed, "Assessment of the functionality of a pilot-scale reactor and its potential for electrochemical degradation of calmagite, a sulfonated azo-dye.," *Chemosphere*, vol. 73, no. 5, pp. 837–43, Oct. 2008.
- [85] C. C. M.A. Sanromán, M. Pazos, "Optimisation of electrochemical decolourisation process of an azo dye, Methyl Orange," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 79, no. 12, pp. 1349–1353, 2004.
- [86] F. Montilla, "Fabricación y Caracterización de Nuevos Materiales Electrónicos para la Transformación-Eliminación de Compuestos Aromáticos en Disolución Acuosa," Universidad de Alicante, Alicante, Spain, 2002.
- [87] F. Montilla, E. Morallón, and J. . Vázquez, "Electrochemical study of benzene on Pt of various surface structures in alkaline and acidic solutions," *Electrochim. Acta*, vol. 47, no. 27, pp. 4399–4406, Oct. 2002.
- [88] S. S. L. Szpyrkowicza, S.N. Kaulb, R.N. Netib, *Water Res.*, vol. 39, p. 1601, 2005.
- [89] A. Perret, W. Haenni, N. Skinner, X.-M. Tang, D. Gandini, C. Comninellis, B. Correa, and G. Foti, "Electrochemical behavior of synthetic diamond thin film electrodes," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 8, no. 2–5, pp. 820–823, Mar. 1999.
- [90] X. Chen, G. Chen, F. Gao, and P. L. Yue, "High-Performance Ti/BDD Electrodes for Pollutant Oxidation," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 21, pp. 5021–5026, 2003.
- [91] M. Gonçalves, M. M. Alves, J. P. Correia, and I. P. Marques, "Electrooxidation as the anaerobic pre-treatment of fats: oleate conversion using RuO₂ and IrO₂ based anodes.," *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 17, pp. 8207–11, Nov. 2008.
- [92] G. R. P. Malpass, D. W. Miwa, S. A. S. Machado, and A. J. Motheo, "Decolourisation of real textile waste using electrochemical techniques: effect of electrode composition.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 156, no. 1–3, pp. 170–7, Aug. 2008.
- [93] N. Mohan, N. Balasubramanian, and C. A. Basha, "Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 147, no. 1–2, pp. 644–51, Aug. 2007.
- [94] H. B. Beer, "US Patente 3.234.110," 1966.
- [95] H. B. Beer, "US Patente 3.265.526," 1966.
- [96] H. B. Beer, "US Patente 3.711.385," 1973.
- [97] X.-Y. Li, Y.-H. Cui, Y.-J. Feng, Z.-M. Xie, and J.-D. Gu, "Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes.,"

- Water Res.*, vol. 39, no. 10, pp. 1972–81, May 2005.
- [98] Y.J. Feng y X.Y. Li, *Water Res.*, vol. 37, p. 2399, 2003.
- [99] J. M. Kesselman, O. Weres, N. S. Lewis, and M. R. Hoffmann, "Electrochemical Production of Hydroxyl Radical at Polycrystalline Nb-Doped TiO₂ Electrodes and Estimation of the Partitioning between Hydroxyl Radical and Direct Hole Oxidation Pathways," *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 14, pp. 2637–2643, 1997.
- [100] J. T. Z. J.M. Hu, J.Q. Zang, H.M. Meng, "No Title," *Electrochim. Acta*, vol. 50, p. 5370, 2005.
- [101] O. Scialdone, S. Randazzo, A. Galia, and G. Filardo, "Electrochemical oxidation of organics at metal oxide electrodes: The incineration of oxalic acid at IrO₂-Ta₂O₅ (DSA-O2) anode," *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 4, pp. 1210–1217, Jan. 2009.
- [102] G. T. O. De Nora, G. Bianchi, A. Nidola, "US Patente 3.878.083," 1975.
- [103] G. P. V. Ch. Comninellis," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 21, p. 335, 1991.
- [104] F. Vicent, E. Morallón, C. Quijada, J.L. Vázquez, A. Aldaz and F. Cases, "Characterization and stability of doped SnO₂ anodes," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 28, pp. 607–612, 1998.
- [105] W. S. S. Stucki, R. Kotz, B. Carcer, "Electrochemical wastewater treatment using high overvoltage anodes. II: anode performance and applications," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 21, pp. 99–104, 1991.
- [106] B. Correa-Lozano, C. Comninellis, and a . D. Battisti, "Service life of Ti/SnO₂-Sb₂O₅ anodes," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 27, no. October 1996, pp. 970–974, 1997.
- [107] M. P. y G. Cerisola, *Electrochemical processes for the treatment of organic pollutants. Advances in Chemistry Research*, vol. 2. 2006.
- [108] Ch. Comninellis, "No Title," *Electrochim. Acta*, vol. 39, p. 1857, 1994.
- [109] J. C. Ch. Comninellis y A. De Battisti, *J. Chim. Phys.*, vol. 93, p. 673, 1996.
- [110] O. Simond, V. Schaller, and C. Comninellis, "Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes," *Electrochim. Acta*, vol. 42, no. 13–14, pp. 2009–2012, Jan. 1997.
- [111] A. de B. B. Correa-Lozano, Ch. Comninellis, "J. Appl. Electrochem," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 26, p. 683, 1996.
- [112] T. Bechtold, A. Turcanu, and W. Schrott, "Electrochemical decolourisation of dispersed indigo on boron-doped diamond anodes," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 15, no. 10, pp. 1513–1519, Oct. 2006.
- [113] I. G. alves A. Fernandes, M. Morao, M. Magrinho, A. Lopes, "Electrochemical degradation of C.I. Acid Orange 7," *Dye. Pigment.*, vol. 61, pp. 287–296, 2004.
- [114] a Lopes, S. Martins, a Morão, M. Magrinho, and I. Gonçalves, "Degradation of a Textile Dye C. I. Direct Red 80 by Electrochemical Processes," *Port. Electrochim. Acta*, vol. 22, no. 3, pp. 279–294, 2004.
- [115] Y. Xiong, P. J. Strunk, H. Xia, X. Zhu, and H. T. Karlsson, "Treatment of dye wastewater containing acid orange II using a cell with three-phase three-dimensional electrode," *Water Res.*, vol. 35, no. 17, pp. 4226–4230, Dec. 2001.
- [116] M. D. S. Hammamia, N. Bellakhal, N. Oturan, M.A. Oturan, *Chemosphere*, vol. 73, p. 678, 2008.
- [117] H. S. Awad and N. A. Galwa, "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*, vol. 61, no. 9, pp. 1327–35, Dec. 2005.
- [118] B.K. Körbahtia y A. Tanyolaç, *J. Hazard. Mater.*, vol. 170, p. 771, 2009.
- [119] C. A. B. K. Muthukumar, P.S. Sundaram, N. Anantharaman, "Treatment of textile dye wastewater by using an electrochemical bipolar disc stack reactor," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 79, pp. 1135–1141, 2004.
- [120] M. Panizza and G. Cerisola, "Electrocatalytic materials for the electrochemical oxidation of synthetic dyes," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 75, no. 1–2, pp. 95–101, Aug. 2007.
- [121] G. C. M. Panizza, "Removal of colour and COD from wastewater containing acid

- blue by electrochemical oxidation," *J. Hazard. Mater.*, vol. 153, pp. 83–88, 2007.
- [122] E. Butrón, M. E. Juárez, M. Solis, M. Teutli, I. González, and J. L. Nava, "Electrochemical incineration of indigo textile dye in filter-press-type FM01-LC electrochemical cell using BDD electrodes," *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 24, pp. 6888–6894, Aug. 2007.
- [123] Y. H. Wang, K. Y. Chan, X. Y. Li, and S. K. So, "Electrochemical degradation of 4-chlorophenol at nickel-antimony doped tin oxide electrode.," *Chemosphere*, vol. 65, no. 7, pp. 1087–93, Nov. 2006.
- [124] M. C. Gutierrez, M. Pepio, and M. Crespi, "Electrochemical oxidation of reactive dyes: method validation and application," *Color. Technol.*, vol. 118, no. 1, pp. 1–5, Jan. 2002.
- [125] M. Panizza and G. Cerisola, "Electrochemical oxidation as a final treatment of synthetic tannery wastewater," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, no. 20, pp. 5470–5475, 2004.
- [126] A. S. Kopalal, Y. Yavuz, C. Gürel, and U. B. Oğütveren, "Electrochemical degradation and toxicity reduction of C.I. Basic Red 29 solution and textile wastewater by using diamond anode.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 145, no. 1–2, pp. 100–8, Jun. 2007.
- [127] M. Hamza, R. Abdelhedi, E. Brillas, and I. Sirés, "Comparative electrochemical degradation of the triphenylmethane dye Methyl Violet with boron-doped diamond and Pt anodes," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 627, no. 1–2, pp. 41–50, Mar. 2009.
- [128] L. Ciriaco, C. Anjo, J. Correia, M. J. Pacheco, and A. Lopes, "Electrochemical degradation of Ibuprofen on Ti/Pt/PbO₂ and Si/BDD electrodes," *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 5, pp. 1464–1472, Feb. 2009.
- [129] M. Wu, G. Zhao, M. Li, L. Liu, D. Li, "Applicability of boron-doped diamond electrode to the degradation of chloride-mediated and chloride-free wastewaters," *J. Hazard. Mater.*, vol. 163, pp. 26–31, 2009.
- [130] N. Mohan and N. Balasubramanian, "In situ electrocatalytic oxidation of acid violet 12 dye effluent.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 136, no. 2, pp. 239–43, Aug. 2006.
- [131] D. Rajkumar, B. J. Song, and J. G. Kim, "Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds," *Dye. Pigment.*, vol. 72, no. 1, pp. 1–7, Jan. 2007.
- [132] A. Sakalis, D. Vaněrková, M. Holcapek, P. Jandera, and A. Voulgaropoulos, "Electrochemical treatment of a simple azodye and analysis of the degradation products using high performance liquid chromatography-diode array detection-tandem mass spectrometry.," *Chemosphere*, vol. 67, no. 10, pp. 1940–8, May 2007.
- [133] J. Bandara, P. T. Wansapura, and S. P. B. Jayatilaka, "Indium tin oxide coated conducting glass electrode for electrochemical destruction of textile colorants," *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 12, pp. 4161–4166, Mar. 2007.
- [134] R. Jain, S. Varshney, and S. Sikarwar, "Electrochemical techniques for the removal of Reactofix Golden Yellow 3 RFN from industrial wastes.," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 313, no. 1, pp. 248–53, Sep. 2007.
- [135] E.-S. Z. El-Ashtoukhy, N. K. Amin, and O. Abdelwahab, "Treatment of paper mill effluents in a batch-stirred electrochemical tank reactor," *Chem. Eng. J.*, vol. 146, no. 2, pp. 205–210, Feb. 2009.
- [136] A. Buso, L. Balbo, M. Giomo, G. Farnia, and G. Sandonà, "Electrochemical Removal of Tannins from Aqueous Solutions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, no. 2, pp. 494–499, Feb. 2000.
- [137] M. Panizza, P. A. Michaud, G. Cerisola, and C. Comninellis, "Electrochemical treatment of wastewaters containing organic pollutants on boron-doped diamond electrodes: Prediction of specific energy consumption and required electrode area," *Electrochem. commun.*, vol. 3, no. 7, pp. 336–339, Jul. 2001.
- [138] A. Vlyssides, E. M. Barampouti, S. Mai, D. Arapoglou, and A. Kotronarou, "Degradation of methylparathion in aqueous solution by electrochemical oxidation," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, no. 22, pp. 6125–6131, 2004.

- [139] K. P. D. Rajkumar, J.G. Kim, "Indirect electrochemical oxidation of phenol in the presence of chloride for wastewater treatment," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 28, pp. 98–105, 2005.
- [140] L. Szpyrkowicz, R. Cherbanski, and G. H. Kelsall, "Hydrodynamic Effects on the Performance of an Electrochemical Reactor for Destruction of Disperse Dyes," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, no. 7, pp. 2058–2068, 2005.
- [141] J. D. Donaldson, S. M. Grimes, N. G. Yasri, B. Wheals, J. Parrick, and W. E. Errington, "Anodic oxidation of the dye materials methylene blue, acid blue 25, reactive blue 2 and reactive blue 15 and the characterisation of novel intermediate compounds in the anodic oxidation of methylene blue," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 77, no. 7, pp. 756–760, Jul. 2002.
- [142] J. G. I. K. Rajeshwar, *Environmental electrochemistry: fundamentals and applications in pollution abatement* -. 1997.
- [143] R. M. Christie, *Colour Chemistry*. 2001.
- [144] A. Pielesz, I. Baranowska, A. Rybak, and A. Włochowicz, "Detection and Determination of Aromatic Amines as Products of Reductive Splitting from Selected Azo Dyes," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 53, no. 1, pp. 42–47, Sep. 2002.
- [145] F. Reche, M. . Garrigós, M. . Marín, and A. Jiménez, "Determination of N-nitrosamines in latex by sequential supercritical fluid extraction and derivatization," *J. Chromatogr. A*, vol. 976, no. 1–2, pp. 301–307, Nov. 2002.
- [146] M. İşik and D. T. Sponza, "Monitoring of toxicity and intermediates of C.I. Direct Black 38 azo dye through decolorization in an anaerobic/aerobic sequential reactor system.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 114, no. 1–3, pp. 29–39, Oct. 2004.
- [147] N. K. Goyal Rajendra N., Verma, Madhu S., Singhal, "No Title," *Croat. Chem. Acta*, vol. 71, pp. 715–726, 1998.
- [148] McClung S. M. and L. A. T, *Wastewater Treat.*, vol. 26:8, pp. 17–22.
- [149] C. C. I. Guaratini, A. G. Fogg, and M. V. B. Zanoni, "Studies of the Voltammetric Behavior and Determination of Diazo Reactive Dyes at Mercury Electrode," *Electroanalysis*, pp. 1535–1543, 2001.
- [150] M. Uçar, M., Aksu, M.L., Solak, A.O., *Bull. Electrochem.*, vol. 18:5, pp. 223–230, 2002.
- [151] N. Menek, S. Başaran, G. Turgut, and M. Odabaşoğlu, "Polarographic and voltammetric investigation of 3-allyl-4-hydroxyazobenzene," *Dye. Pigment.*, vol. 61, no. 1, pp. 85–91, Apr. 2004.
- [152] R. Podsiadły, J. Sokołowska, A. Marcinek, J. Zielonka, A. Socha, and M. Kaźmierska, "The relationship between the electrochemical and photochemical reduction of some azo dyes derived from 2-aminobenzothiazole," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 171, no. 1, pp. 69–76, Apr. 2005.
- [153] A. I. del Río, M. J. Benimeli, J. Molina, J. Bonastre, and F. Cases, "Electrochemical treatment of C.I. reactive black 5 solutions on stabilized doped Ti/SnO₂ electrodes," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, no. 12, pp. 13074–13092, 2012.
- [154] E. Duval, J. Molina, J. Bonastre, and F. Cases, "Tratamiento electroquímico del colorante C. I. Reactive Yellow 138:1 en un reactor filtro-prensa," no. 1, pp. 1–14, 2009.
- [155] M. Sala, A. I. Del Río, J. Molina, F. Cases, and M. C. Gutiérrez-Bouzán, "Influence of cell design and electrode materials on the decolouration of dyeing effluents," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, no. 12, pp. 12470–12488, 2012.
- [156] Smith B., *Am. Dyest. Report.*, vol. 78, p. 5, 1989.
- [157] C. M. Vilaseca M, Gutierrez MC, Lopez-Grimau V, Lopez-Mesas M, *Water Env. Res*, vol. 82, pp. 176–182, 2009.
- [158] N. J. Agudelo CA, Lis MJ, Valldeperas J, *Bol. INTEXTER*, p. 129, 2006.
- [159] E. P. Raheel M, "Bol. INTEXTER", p. 112, 1997.
- [160] Tincher WC, *Am. Dyest. Report.*, vol. 66, pp. 36–44, 1977.
- [161] Tincher WC, *Environ. Resour. Cent.*, vol. 7, p. 77, 1977.
- [162] C. J. White B, Tincher WC, *Text. Chem. Color.*, vol. 30, pp. 25–30, 1998.

- [163] T. W. Cook FL, *ACS Simp. Ser. ISSN 00976156*, pp. 201–241, 1978.
- [164] S. D. Chackraborty M, *AATCC Rev.*, vol. 1, pp. 43–45, 2001.
- [165] B. LA Tincher WC, Cook FL, *B. Pap. Natl. Tech. Conf. AATCC*, pp. 271–276, 1981.
- [166] G. C. Burkinshaw SM, *Dye. Pigment.*, vol. 28, pp. 193–206, 1995.
- [167] C. A. Scheyer LE, Rai V, *Text Res J*, vol. 70, p. 59, 2000.
- [168] Cook FL., *Text World*, vol. 133, pp. 144–147, 1983.
- [169] A. M. Cook FL, Tincher WC, Carr WW, Olson LH, *Text Chem Color*, vol. 12, pp. 1–10, 1980.
- [170] T. W. Cook FL, *Text Chem Color*, vol. 10, pp. 21–25, 1978.
- [171] Karr R., “Industrial reuses and recycles of wastewaters Environmental Research Laboratory, EPA-600/2-80-183,” 1980.
- [172] M. Sala Gastón, “Aplicació de tècniques electroquímiques i fotoelectroquímiques per la degradació de compostos poc biodegradables en efluents industrials tèxtils,” p. 310, 2012.

4. HIPÓTESIS DE TRABAJO

"Los científicos que formulan hipótesis deberían construir sobre ellas grandes edificios que las alberguen."

Jean Piaget (1896-1980) Psicólogo y pedagogo suizo

4. HIPOTESIS DE TRABAJO

Estudios previos citados en el apartado 3.3 de la presente tesis con colorantes azoicos reactivos monofuncionales y bifuncionales han demostrado que los tratamientos electroquímicos son métodos aptos para la decoloración/degradación de aguas residuales que contengan este tipo de colorantes.

La elección del tratamiento electroquímico se ha basado en anteriores investigaciones llevadas a cabo con diversos colorantes reactivos. En el grupo de investigación GESEP (Grupo de Electrocatálisis, Síntesis Electroquímica y Caracterización de Polímeros) se han llevado a cabo estudios de degradación electrolítica (oxidación y reducción) de colorantes reactivos monofuncionales tales como Procion Orange MX-2R [1], [2], y bifuncionales como Remazol Black-5 [3] o Procion Yellow H-EXL [4] que han demostrado la mayor eficacia del proceso combinado de óxido-reducción aplicando una densidad de corriente (j) de 125 mA/cm^2 frente a la oxidación o reducción separadas con una importante mejora en la biodegradabilidad lo que permite, por tanto, un posterior tratamiento biológico. El proceso de óxido-reducción a 125 mA/cm^2 es el que presenta mejores resultados

De entre los distintos diseños (célula de vidrio, célula en H, reactor filtro prensa) que se han utilizado en el estudio de la decoloración/degradación de colorantes reactivos, el reactor filtro-prensa destaca permitir tratar mayores volúmenes de disolución y favorece el transporte de materia hacia los electrodos, además, presenta una caída óhmica menor a la de otros sistemas y una buena distribución del potencial [4]–[6].

Las células electroquímicas del tipo filtro-prensa sin separación de compartimentos son capaces de tratar 0,5-1 litro de disolución, disponen de electrodos ($10 \times 10 \text{ cm}$).

Los electrodos de acero inoxidable en el estudio de los procesos de reducción electroquímica se han planteado como un interesante material electródico. Además de los buenos resultados obtenidos en la decoloración y degradación de colorantes, es destacable el bajo coste del material.

Los electrodos DSA destacan, entre otras cosas, por presentar un mayor sobrepotencial de producción de oxígeno lo que permite trabajar con una amplia gama de compuestos orgánicos. En este sentido, los resultados obtenidos por nuestro grupo de investigación durante el desarrollo de anteriores proyectos, han demostrado la eficiencia de la utilización de los ánodos DSA de Ti recubiertos con SnO_2 dopados con Sb y con la incorporación de pequeñas cantidades de Pt (fabricados por nosotros), en la decoloración/degradación de disoluciones colorantes reactivos tanto monofuncionales como bifuncionales [6], la introducción de platino en la capa de SnO_2 aumenta significativamente la estabilidad electroquímica de la interfase sustrato óxido de este tipo de electrodos (se impide la pasivación superficial por formación de TiO_2) [7], [8]. El dopado con antimonio ha resultado ser el más adecuado para aumentar su conductividad. Como ánodo se utiliza un electrodo tipo DSA de Ti/SnO_2 dopado con antimonio y con pequeñas cantidades de platino ($\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Pt}$).

Investigaciones anteriores nos permiten establecer las siguientes hipótesis de trabajo:

1. La oxidación-reducción electroquímica ha aportado buenos resultados en el tratamiento de decoloración/degradación de colorantes reactivos tipo azo monofuncionales y bifuncionales.

HIPOTESIS DE TRABAJO

2. El proceso de óxido-reducción a 125 mA/cm^2 es el que presenta mejores resultados
3. El reactor filtro-prensa es un sistema electroquímico que permite trabajar de forma sencilla a escala de laboratorio.
4. Los electrodos de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Pt}$ destacan entre otras cosas por presentar un alto sobrepotencial de oxígeno (η_{O_2}) lo que permite trabajar con una alta gama de compuestos orgánicos.
5. La introducción de platino en la capa del SnO_2 aumenta significativamente la estabilidad electroquímica de la interfase sustrato-óxido de este tipo de electrodos ya que la pasivación superficial por formación de TiO_2 queda impedida
6. Los electrodos de acero inoxidable como cátodo son eficientes en el tratamiento y decoloración de disoluciones con colorantes reactivos monofuncionales. El acero inoxidable es un interesante material en la reducción electroquímica de colorantes reactivos, particularmente los de tipo azo.
7. Los ensayos preliminares realizados con colorantes mono y bifuncionales y trabajos publicados por otros autores [9]–[13] demuestran la viabilidad de los métodos electroquímicos en la decoloración de sus disoluciones acuosas
8. El alto contenido en sales de los efluentes textiles supone una ventaja en la aplicación de tratamientos electroquímicos en decoloración, degradación y reutilización de estas aguas ya que proporcionan un medio conductor de la electricidad.
9. El tratamiento electroquímico de disoluciones constituidas por mezclas de colorantes reactivos y de otros compuestos presentes en los baños de tintura, es posible con los sistemas electroquímicos hasta ahora desarrollados.
10. En base a la hipótesis anterior, es posible la reutilización de los baños tratados para sucesivas tinturas.

4.1 REFERENCIAS

- [1] A. I. del Río, J. Molina, J. Bonastre, and F. Cases, "Influence of electrochemical reduction and oxidation processes on the decolourisation and degradation of C.I. Reactive Orange 4 solutions," *Chemosphere*, vol. 75, no. 10, pp. 1329–1337, 2009.
- [2] A. I. del Río, J. Molina, J. Bonastre, and F. Cases, "Study of the electrochemical oxidation and reduction of C.I. Reactive Orange 4 in sodium sulphate alkaline solutions," *J. Hazard. Mater.*, vol. 172, no. 1, pp. 187–195, Dec. 2009.
- [3] A. I. del Río, M. J. Benimeli, J. Molina, J. Bonastre, and F. Cases, "Electrochemical treatment of C.I. reactive black 5 solutions on stabilized doped Ti/SnO₂ electrodes," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, no. 12, pp. 13074–13092, 2012.
- [4] E. Duval, J. Molina, J. Bonastre, and F. Cases, "Tratamiento electroquímico del colorante C. I. Reactive Yellow 138:1 en un reactor filtro-prensa," no. 1, pp. 1–14, 2009.
- [5] L. S. Andrade, L. A. M. Ruotolo, R. C. Rocha-Filho, N. Bocchi, S. R. Biaggio, J. Iniesta, V. García-García, and V. Montiel, "On the performance of Fe and Fe,F doped Ti-Pt/PbO₂ electrodes in the electrooxidation of the Blue Reactive 19 dye in simulated textile wastewater.," *Chemosphere*, vol. 66, no. 11, pp. 2035–43, Mar. 2007.
- [6] M. Sala, A. I. Del Río, J. Molina, F. Cases, and M. C. Gutiérrez-Bouzán, "Influence of cell design and electrode materials on the decolouration of dyeing effluents," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, no. 12, pp. 12470–12488, 2012.
- [7] F. Vicent, E. Morallon, C. Quijada, J. L. Vazquez, A. Aldaz and F. Cases, "Characterization and stability of doped SnO₂ anodes," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 28, pp. 607–612, 1998.
- [8] A. I. Del Río, J. Fernández, J. Molina, J. Bonastre, and F. Cases, "On the behaviour of doped SnO₂ anodes stabilized with platinum in the electrochemical degradation of reactive dyes," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 24, pp. 7282–7289, 2010.
- [9] T. Panswad y W. Luangdilok, *Wat. res*, vol. 34, p. 4177, 2000.
- [10] E. Forgacs, T. Cserhádi, and G. Oros, "Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review.," *Environ. Int.*, vol. 30, no. 7, pp. 953–71, Sep. 2004.
- [11] J. G. K. D. Rajkumar, *J. Hazard. Mater*, vol. 136, p. 203, 2006.
- [12] A. M. L. M. D. B. V. T. Kurbus, *Dye. Pigment.*, vol. 58, p. 245, 2003.
- [13] M. Cerón-Rivera, M. M. Dávila-Jiménez, and M. P. Elizalde-González, "Degradation of the textile dyes Basic yellow 28 and Reactive black 5 using diamond and metal alloys electrodes," *Chemosphere*, vol. 55, no. 1, pp. 1–10, Apr. 2004.

5. OBJETIVOS

“Sólo hay una cosa que hace que un sueño sea imposible de lograr: el miedo al fracaso”

Paulo Coelho.(1947). Novelista y dramaturgo brasileño

5. OBJETIVOS

Los objetivos de esta investigación se exponen a continuación:

OBJETIVO PRINCIPAL:

1. Estudiar la decoloración/degradación electroquímica de disoluciones que contengan colorantes reactivos bifuncionales para, posteriormente, aplicarlo a baños de tintura a escala de laboratorio de estos mismos colorantes. Se estudiarán los comportamientos de disoluciones de colorantes por separado y en tricromías formadas por tres colorantes.

OBJETIVOS CONCRETOS:

1. Puesta a punto del procedimiento a seguir en el empleo del reactor filtro-prensa en el proceso electroquímico de reducción/oxidación combinada a densidades de corriente de 125 mA/cm^2 utilizando electrodos de Ti/SnO₂-Sb-Pt para la decoloración de disoluciones de colorantes reactivos bifuncionales.

2. Evaluar la estabilidad de los electrodos empleados en función de las condiciones experimentales.

3. Estudiar si las condiciones de trabajo óptimas en el tratamiento electroquímico de colorantes reactivos monofuncionales permiten también obtener buenos resultados cuando la molécula es más compleja (caso de mezclas de colorantes bifuncionales).

4. En caso contrario encontrar aquellas condiciones que permitan una decoloración/degradación óptimas y mejorar el rendimiento del proceso.

5. Evaluar la eficiencia con la que tiene lugar el proceso de degradación y decoloración mediante la oxidación-reducción de aguas que contengan este tipo de colorantes.

6. Determinar la velocidad de decoloración y el orden de reacción del proceso de oxidación-reducción para cada una de las condiciones experimentales estudiadas.

7. Determinar los intermedios generados en el proceso de oxidación-reducción.

8. Comprobar según el Reglamento del Dominio Público Hidráulico que el proceso de oxidación-reducción es una técnica viable para el tratamiento de aguas residuales de la industria textil.

9. Obtener aguas decoloradas con el fin de poder reutilizarlas en posteriores procesos de tintura.

6. JUSTIFICACIÓN GENERAL DE LA METODOLOGÍA DE TRABAJO

“Usa el método científico. Probando varias veces, llegarás a la verdad”.

Marco Tulio Cicerón(106-43 a.C). Politico y escritor romano

6. JUSTIFICACION GENERAL DE LA METODOLOGIA DE TRABAJO

A continuación, se expone la metodología de trabajo para cada uno de los objetivos propuestos en el capítulo anterior:

1. Puesta a punto del procedimiento a seguir en el empleo del reactor filtro-prensa en el proceso electroquímico de reducción/oxidación combinada a densidades de corriente de 125 mA/cm^2 con disoluciones de colorantes reactivos bifuncionales.

1.1. La elección del tratamiento electroquímico se ha basado en anteriores investigaciones llevadas a cabo con diversos colorantes reactivos. Los resultados obtenidos con anterioridad revelaron que las mejores condiciones de trabajo corresponden al proceso de óxido-reducción aplicando una densidad de corriente (j) de 125 mA/cm^2 .

1.2. El tratamiento electroquímico de cada disolución se llevó a cabo en un reactor filtro prensa sin separación de compartimentos.

1.3. Los procesos electroquímicos se llevaron a cabo empleando un cátodo de acero inoxidable (Cr 18-19% y Ni 8.5-9%) al que se le ha realizado un pretratamiento consistente en sucesivas etapas de tratamiento mecánico, químico y electroquímico con el fin de eliminar las grasas y óxidos superficiales.

1.4. Como ánodo un electrodo de Ti/SnO_2 dopado con antimonio y con pequeñas cantidades de platino en su composición ($\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Pt}$).

2. Evaluar la estabilidad de los electrodos empleados en función de las condiciones experimentales.

2.1 Determinación de las horas de servicio en las condiciones experimentales utilizadas, controlando, sobre todo, el aumento de la diferencia de potencial aplicada para mantener las condiciones de electrolisis.

2.2 Evaluación de las diferencias de comportamiento de los electrodos, en función de su estado de degradación o de modificación superficial.

3. Estudiar si las condiciones de trabajo óptimas en el tratamiento electroquímico de colorantes reactivos monofuncionales permiten también obtener buenos resultados cuando la molécula es más compleja (caso de mezclas de colorantes bifuncionales).

3.1. Se estudiara el grado de mineralización y de oxidación de las disoluciones que contengan uno o varios colorantes reactivos bifuncionales a lo largo de cada proceso electroquímico de oxidación-reducción. Para ello se realizaran análisis de parámetros como COT y DQO.

3.2. Se evaluara el grado de decoloración obtenida mediante espectroscopia UV-Visible

4. En caso contrario encontrar aquéllas condiciones que permitan una decoloración/degradación óptimas y mejorar el rendimiento del proceso.

4.1. Se compararan los resultados de la decoloración utilizando diferentes electrolitos en las disoluciones, Na_2SO_4 y NaCl .

5. Evaluar la eficiencia con la que tiene lugar el proceso de degradación y decoloración mediante la oxidación-reducción de aguas que contengan este tipo de colorantes.

5.1. A partir de los resultados de eliminación de COT y DQO se obtendrá información del Estado de Oxidación Promedio (EOP), Estado de Oxidación del Carbono (EOC), Eficiencia de Corriente Instantánea (ECI) y Eficiencia de Corriente Promedio (ECP).

6. Determinar la velocidad de decoloración y el orden de reacción del proceso de oxidación-reducción para cada una de las condiciones experimentales estudiadas.

6.1 A través de la Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC), podemos realizar los ajustes a los diferentes modelos cinéticos de decoloración considerando que el área del pico cromatográfico correspondiente a cada colorante estudiado en la longitud de onda de máxima absorción, λ_{max} se encuentra en relación directa con su concentración.

6.2 Una vez conocidos el orden de la reacción de decoloración y la velocidad de decoloración se realizara una estimación del valor de carga específica requerido para decolorar la disolución de colorante en un 99%

7. Determinar los intermedios generados en el proceso de oxidación-reducción.

7.1. Mediante Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC) y la Espectroscopia UV-Visible se realizara un estudio comparativo de los diferentes picos cromatográficos obtenidos a lo largo de los procesos de oxidación-reducción.

7.2 Se estudiaran los espectros IR-FTIR de las muestras obtenidas a lo largo de los procesos de oxidación-reducción de las disoluciones de los distintos colorantes.

8. Comprobar según el Reglamento del Dominio Público Hidráulico que el proceso de oxidación-reducción es una técnica viable para el tratamiento de aguas residuales de la industria textil.

8.1 Una vez conocidos el orden de la reacción de decoloración y la velocidad de decoloración se realizara una estimación del valor de carga específica requerido para decolorar la disolución de colorante en un 99%

9. Obtener aguas decoloradas con el fin de poder reutilizarlas en el proceso de tintura.

9.1. Se realizaran tinturas con aguas decoloradas mediante el proceso de oxidación-reducción y se comparara la igualación de estas muestras con las obtenidas a partir de tinturas utilizando solo agua para el baño.

9.2 Se realizaran hasta 5 tinturas y degradaciones sucesivas utilizando en cada una de las tinturas el agua procedente de la degradación electrolítica de la tintura anterior.

9.3 La determinación la igualación del color de las diferentes muestras de tejidos tintados se realizara de acuerdo con la norma UNE-EN ISO 105-J03: 1997[1], utilizando un espectrofotómetro de reflexión con un iluminante D65 y el observador sandard de 10°.

7. MÉTODOS Y DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

“Dejamos de temer aquello que se ha aprendido a entender”.

Marie Curie(1867-1934). Científica polaca

7. METODOS Y DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

7.1 DISOLUCIONES Y REACTIVOS

7.1.1 COLORANTES

En este trabajo se estudiará la degradación de los tres colorantes reactivos bifuncionales que componen la Tricromía H-EXL: Procion Yellow H-EXL, Procion Crimson H-EXL y Procion Navy H-EXL. Este tipo de colorantes presentan como grupo reactivo dos grupos monoclorotriazínicos y como grupo cromóforo (grupo responsable del color) presentan dos grupos azo ($-\text{N}=\text{N}-$). Los colorantes reactivos nos han sido proporcionados por la compañía Dystar.

En la Tabla (7.1), se muestra el nombre, grupos funcionales y la longitud de onda de máxima absorción de los colorantes seleccionados.

Abreviado	Nombre Comercial	C.I. Nombre	Cromóforo	Grupo Reactivo	λ_{max} (nm)
PY	Procion Yellow H-EXL	Reactive Yellow 138:1	Diazo	Monoclorotriazínico	420
PC	Procion Crimson H-EXL	Reactive Red 231	Diazo	Monoclorotriazínico	549
PN	Procion Navy H-EXL	No registrado	Diazo	Monoclorotriazínico	610

Tabla 7.1 Descripción de los colorantes que componen la tricromía H-EXL

En la Fig. (7.1) se muestra la estructura molecular de los colorantes seleccionados.

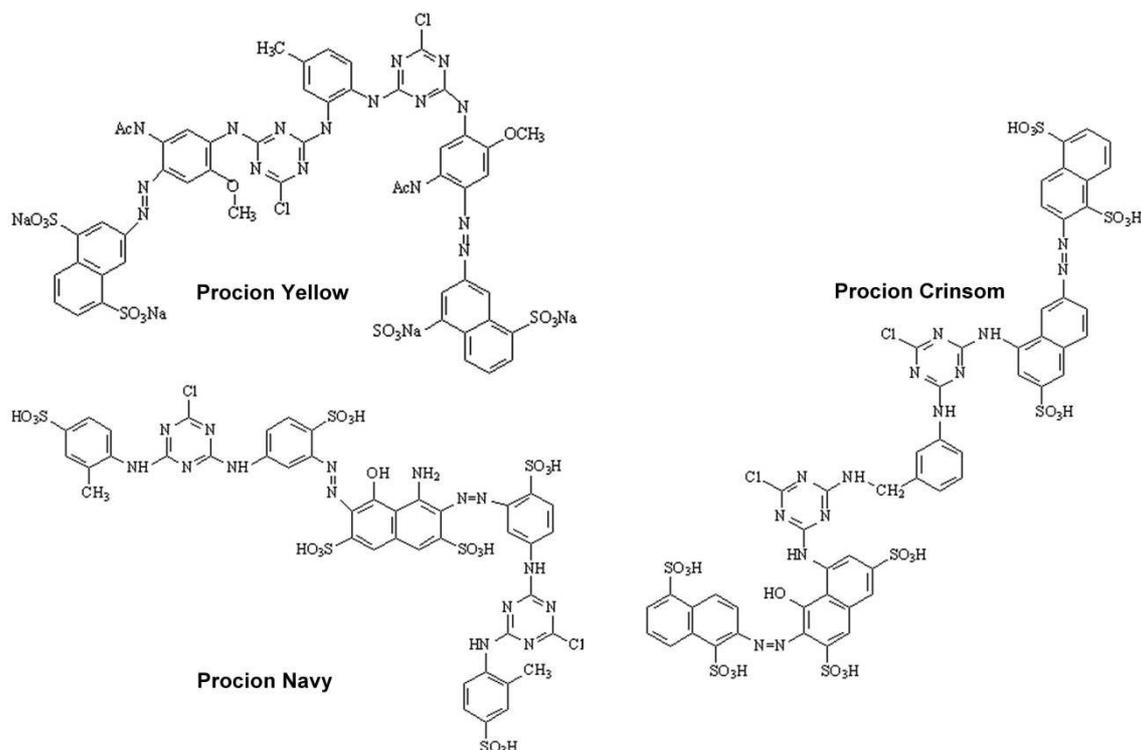


Figura 7.1: Estructuras moleculares de los tres colorantes que componen la tricromía H-EXL.

METODOS Y DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

Se determinara la eficiencia del tratamiento electroquímico en la degradación y decoloración de aguas residuales que contengan este tipo de colorantes en su composición.

Una de las razones para la elección de estos colorantes es que su fórmula química no está protegida por ninguna patente, por lo que es una formula conocida. Por tratarse de colorantes reactivos, el principal problema que presentan es que parte del colorante reacciona con la fibra de algodón pero además existe una reacción de hidrolisis paralela que provoca que este colorante hidrolizado no reaccione con el tejido y se quede en las aguas de vertido con el consiguiente daño medioambiental.

En una primera fases se han preparado disoluciones que contengan colorantes hidrolizados para simular las condiciones de los efluentes industriales tras la tintura con colorantes reactivos, las concentraciones de los colorantes se han tomado en base a los datos bibliográficos consultados, según O'Neill y col. [1], los efluentes industriales procedentes de tinturas en las que se ha utilizado colorantes con un bajo grado de agotamiento pueden llegar a tener hasta 0,7 g/L del colorante en su forma hidrolizada, si bien esta concentración suele encontrarse comprendida entre 0,01g/L y más de 0,25 g/L dependiendo del colorante y del proceso de tintura

La concentración de los efluentes simulados encontrados en la literatura varía desde 0,01 g/L hasta 0,7 g/L tal y como se muestra en la Tabla (7.2)

Autor	Concentración (g L ⁻¹)	Colorante	Referencia
Hastie y col.	0.011 0.035 0.060	Orange II	[2]
Andrade y col.	0.025	C.I. Reactive Blue 19	[3]
Fan y col.	0.08	Amarante	[4]
Muthukumar y col.	0.1	C.I. Acid Orange 10	[5]
López-Grimau y Gutiérrez		C.I. Reactive Orange 4	[6]
Cerón-Rivera y col.		Basic Yellow 28 C.I. Reactive Black 5	[7]
Fernandes y col.	0.25	C.I. Acid Orange 7	[8]
Lopes y col.	0.35	C.I. Direct Red 80	[9]
Yi y col.	0.7	Alizarin Red	[10]

Tabla 7.2. Resumen orientativo de las distintas concentraciones empleadas en aguas textiles sintéticas.

METODOS Y DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

En los siguientes ensayos se han realizado ya tinturas a nivel de laboratorio de tejidos de algodón con estos colorantes. En estas disoluciones preparadas para los procesos de tintura la concentración de colorante inicial previo a la tintura ha sido de 1,50 g/L en el caso de utilizar un solo colorante y de 0.50 g/L, por colorante, en el caso de tricromías, en este último caso la concentración total de colorante también es de 1,50 g/L, se trata de concentraciones similares a las utilizadas habitualmente por la industria en las tinturas de tejidos de algodón.

7.1.2 REACTIVOS GENERALES

La mayoría de los reactivos químicos generales que se han utilizado en este trabajo tienen una pureza analítica, incluso en algunos casos de grado cromatográfico. En la Tabla (7.3) se presenta la recopilación de todos estos reactivos, indicando su fórmula molecular, el proveedor, su grado de pureza así como su utilización en los distintos métodos analíticos empleados.

Reactivo	Fórmula molecular	Proveedor	Pureza	Empleo
Agua destilada	H ₂ O	Millipore	5,3 µS/cm	Preparación disoluciones
Agua ultrapura	H ₂ O	Millipore	18,2 MΩcm	Preparación disoluciones Limpieza
Peróxido de hidrógeno	H ₂ O ₂	Panreac	30 % _{p/v}	Limpieza Semiblanqueo tejidos
Permanganato potásico	KMnO ₄	Scharlau	99-10 %	Limpieza
Hidróxido sódico	NaOH	Merck	99 %	Hidrólisis Semiblanqueo tejidos Tinturas Ajuste de pH
Sulfato sódico	Na ₂ SO ₄	Merck	99 %	Tinturas
Cloruro sódico	NaCl	Fluka	> 99.5 %	Tinturas
Metanol	CH ₃ OH	Merck	≥ 99.9 %	Eluyente HPLC
Tampón de Fosfato pH=6.9	NaH ₂ PO ₄ Na ₂ HPO ₄	Merck	99 -102 % 99.5 %	Eluyente HPLC
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	Merck	95 -97 %	Limpieza Ajuste de pH

Tabla 7.3 (1). Reactivos generales utilizados durante el desarrollo de los diferentes experimentos.

METODOS Y DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

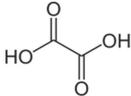
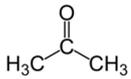
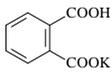
Reactivo	Fórmula molecular	Proveedor	Pureza	Empleo
SbCl ₃	SbCl ₃	Fluka	>99%	Síntesis de los electrodos de SnO ₂ dopados (Ti/SnO ₂ -Sb-Pt)
Acido clohídrico	HCl	Merck	37 %	COT Ajuste de pH Síntesis de los electrodos de SnO ₂ dopados (Ti/SnO ₂ -Sb-Pt)
SnCl ₄ 5H ₂ O	SnCl ₄ 5H ₂ O	Sigma Aldrich	>98%	Síntesis de los electrodos de SnO ₂ dopados (Ti/SnO ₂ -Sb-Pt)
H ₂ PtCl ₆ 6H ₂ O	H ₂ PtCl ₆ 6H ₂ O	Merck	>37% Pt base	Síntesis de los electrodos de SnO ₂ dopados (Ti/SnO ₂ -Sb-Pt)
Etanol	CH ₃ -CH ₂ -OH	Scharlab	96%	Síntesis de los electrodos de SnO ₂ dopados (Ti/SnO ₂ -Sb-Pt)
Acido oxálico		Panreac	-	Síntesis de los electrodos de SnO ₂ dopados (Ti/SnO ₂ -Sb-Pt)
Acetona		Panreac	99,5%	Síntesis de los electrodos de SnO ₂ dopados (Ti/SnO ₂ -Sb-Pt) Limpieza electrodos de acero
Disolución estándar de pH 7 (Fosfatos potásico y disódico + germicida)	K ₃ PO ₄ Na ₂ HPO ₄	Crisom	Estándar	Medidas pH
Disolución estándar de pH 4 (Ftalato ácido de potasio + germicida)		Crisom	Estándar	Medidas pH
Cloruro potásico	KCl	Crisom	0.0010 M (147 μS/cm a 25°C)	Conductividad

Tabla 7.3 (2). Reactivos generales utilizados durante el desarrollo de los diferentes experimentos

METODOS Y DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

Reactivo	Fórmula molecular	Proveedor	Pureza	Empleo
Cloruro potásico	KCl	Crisom	0.010 M (1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C)	Conductividad
Cloruro potásico	KCl	Crisom	0.100 M (12.88 mS/cm a 25°C)	Conductividad
Kit de análisis DQO: Dicromato potásico Ácido sulfúrico Sulfato de plata Sulfato mercúrico	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ H_2SO_4 Ag_2SO_4 HgSO_4	Merck	Rango medida: 25-1500 $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$	Análisis DQO
Aire exento de CO_2	-	Purge gas generator	-	Análisis Carbono Orgánico Total (COT) y FTIR
AUXIDET RD	Condensado de ácido graso	Auxicolor S.A.	-	Lavado tejidos

Tabla 7.3 (3). Reactivos generales utilizados durante el desarrollo de los diferentes experimentos

Teniendo en cuenta que la presencia de pequeñas cantidades de impurezas, especialmente de tipo orgánico puede afectar al comportamiento electroquímico de los electrodos empleados en esta investigación, fue necesario realizar una limpieza exhaustiva del material de vidrio empleado tanto en la preparación de las disoluciones como en las electrolisis.

El procedimiento de limpieza es el siguiente: El material de vidrio se sumerge en una disolución de KMnO_4 en medio básico (NaOH) durante 24 horas. A continuación se extrae de la disolución oxidante y se lava con peróxido de hidrogeno diluido y ligeramente acidificado (H_2SO_4). De este modo se obtienen como productos O_2 y sales de Mn^{2+} , no perjudiciales para el medioambiente.

Finalmente el material se enjuaga con agua ultrapura.

7.1.3 TEJIDO PATRON

Para las tinturas de laboratorio se ha utilizado un tejido 100% algodón que previamente ha sido semiblanqueado (blanqueo químico con H_2O_2 y NaOH) fabricado en telar de lizos con ligamento de falso tafetán con 380 g/m^2 de gramaje y utilizando 28 hilos/cm en urdimbre y 14 pasadas/cm en trama Fig. (7.2)

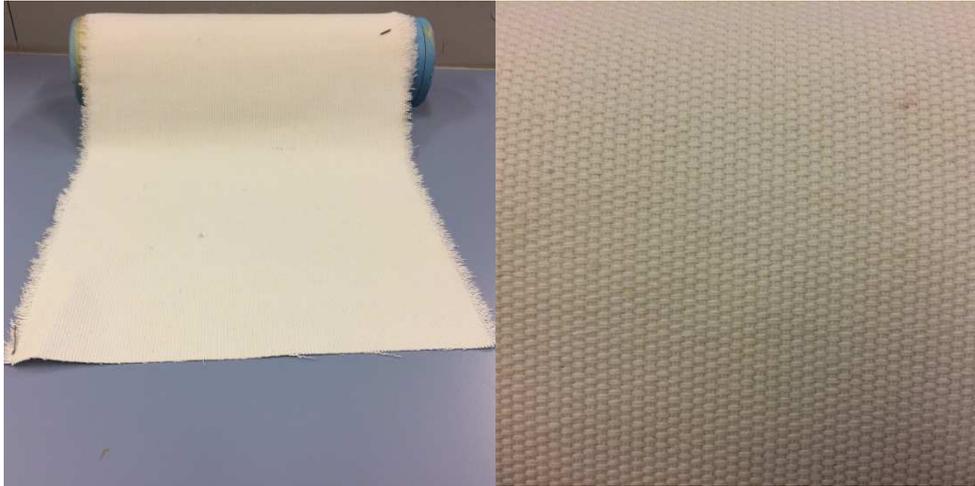


Figura 7.2. Tejido Algodón 100% semiblanqueado

7.2 TECNICAS DE CARACTERIZACION Y ANÁLISIS INSTRUMENTAL

En este apartado se exponen los fundamentos teóricos en que se basan las técnicas de caracterización empleadas en el desarrollo de la presente investigación que han sido las siguientes: Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier por Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR), Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC) y Espectroscopia UV-Visible.

7.2.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR-ATR)

Los espectros FTIR-ATR se registraron con un espectrofotómetro FTIR NICOLET 6700, Figura (7.3), equipado un detector DTGS y con un dispositivo ATR horizontal, en el que la superficie exterior del prisma de ZnSe sirve como cavidad para muestras acuosas. Para obtener los espectros de las diferentes muestras se requirió la sustracción de la señal de fondo (solución acuosa de Na_2SO_4 y NaOH en las mismas condiciones que las muestras obtenidas después del teñido y libre de colorante). Los espectros fueron obtenidos con una resolución de 8 cm^{-1} con un promedio de 400 barridos.



Figura 7.3. Espectrómetro FTIR NICOLET 6700 con detector DTGS

La Espectroscopía Infrarroja nos permite la determinación de los grupos funcionales que contiene el material objeto de estudio.

El espectro de IR consiste en la representación el porcentaje de transmitancia de la radiación frente al número de ondas, como cada grupo funcional absorbe solo a unas frecuencias características de la radiación infrarroja, el espectro de IR nos permitirá identificar los grupos químicos reconocibles en la muestra estudiada.

Ningún detector de IR conocido puede monitorizar con precisión suficiente la frecuencia y la intensidad de la radiación de IR de modo simultáneo a una resolución que resulte práctica.

El método de transformada de Fourier presenta una solución a este problema que ha encontrado aplicaciones muy amplias.

En un espectrómetro por transformada de Fourier se sustituye el monocromador convencional por el interferómetro de Michelson que está formado por un divisor de haz, un espejo fijo y un espejo móvil. Con este dispositivo conseguiremos conservar la información de la frecuencia y de la intensidad simultáneamente.

El interferómetro es capaz de codificar las frecuencias incidentes (tomando físicamente la transformada de Fourier de la radiación) convirtiéndolas en una señal que el detector es capaz de leer en el tiempo.

Para obtener finalmente el espectro recuperando la frecuencia individual se utiliza la transformada inversa de Fourier que es un método matemático que descodifica la señal.

La versatilidad y el alcance de la espectroscopía IR, como herramienta de análisis cualitativo, ha aumentado sustancialmente por la técnica de la Reflectancia Total Atenuada (ATR).

En esta técnica la radiación infrarroja atraviesa un prisma fabricado con un material que presente un índice de refracción alto, el cual transmite la radiación infrarroja de forma que la radiación se refleja una o más veces en las paredes internas del prisma.

Se crea una onda capaz de penetrar en la muestra que se encuentra en contacto con la pared externa del prisma, el material absorbe energía a determinadas longitudes de onda y el haz la pierde en esas longitudes de onda. El espectro de absorción del material será la representación de esta radiación atenuada frente al número de ondas obteniendo un resultado similar al de un espectro IR de transmisión normal

La radiación penetra en la muestra sólo unas cuantas micras independientemente del espesor de la muestra. Por este motivo, los espectros ATR pueden obtenerse para muchas muestras, sólidas o líquidas, que no pueden estudiarse con los métodos de transmisión normales. Así, puede ser usado con muestras intratables por encontrarse en cantidades mínimas; también con materiales sin previa preparación o en estudios de superficie.

7.2.2. CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN CON DETECCIÓN DIODO ARRAY (HPLC-DAD)

La Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC) es la técnica de separación más ampliamente utilizada de entre las técnicas cromatográficas cuya fase móvil es líquida. Está implantada tanto en la industria como en los diversos campos de la ciencia y se caracteriza sobre todo por emplear fases estacionarias de reducido tamaño de partícula. Esto implica la necesidad de impulsar la fase móvil a través de la fase estacionaria con un sistema de alta presión [11], [12].



Figura 7.4. Sistema de HPLC Hitachi Lachrom-Elite equipado con columna Lichrospher 100 RP-18 (5 μ m) y sistema de detección Diodo Array L-2450 empleado para las medidas cromatográficas.

En esta Tesis Doctoral se ha utilizado esta técnica para el análisis tanto cualitativo como cuantitativo del colorante en disolución y de los intermedios generados durante la electrólisis. Para ello se ha empleado un sistema cromatográfico Hitachi Lachrom-

Elite, Figura (7.4), empleando un procedimiento de trabajo de acuerdo con la norma EN 14362-2:2003/A.

El equipo de HPLC consta de los siguientes elementos:

1. Sistema de bombeo que suministra la fase móvil a través de la fase estacionaria. El tipo de bomba empleado en nuestro caso fue una bomba de pistón L-2130 con un límite de presión máximo de 400 Kg/ cm². Este tipo de bombas son capaces de bombear volúmenes de fase móvil considerables proporcionando caudales constantes muy reproducibles. Por otra parte, permiten trabajar en un intervalo de presiones elevado siendo fácilmente adaptables para trabajar en la modalidad de gradiente.

La Figura (7.5) muestra los gradientes empleados, donde A es metanol (CH₃OH) y B una disolución tampón de fosfato a pH = 6.9 (NaH₂PO₄/Na₂HPO₄).

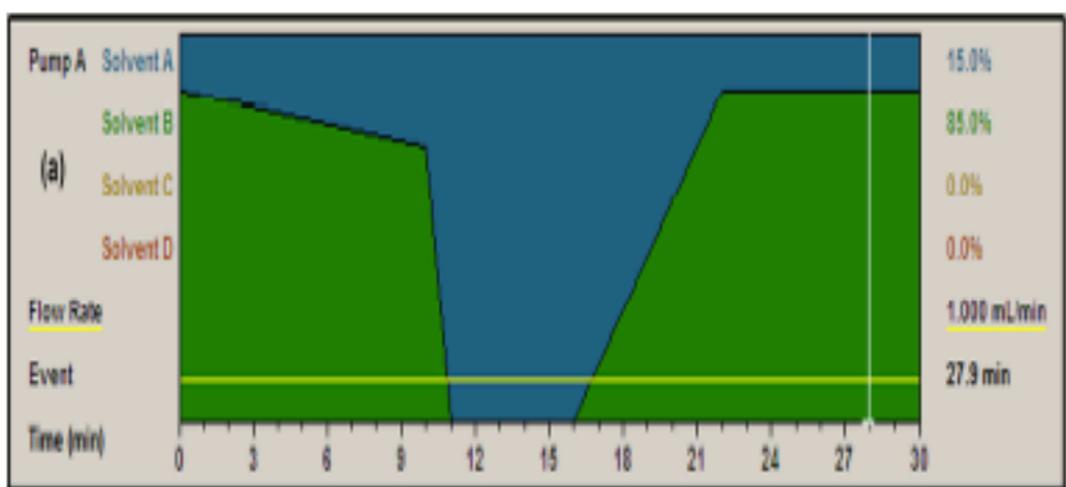


Figura 7.5. Gradiente de elución empleado en las medidas cromatográficas de los colorantes Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL y Procion Crimson HEXL.

2. Sistema de inyección de muestra. El sistema empleado en este trabajo son unas válvulas rotatorias de alta presión de varias vías manuales. El volumen de inyección fue de 80 µL con una velocidad de flujo de 1 mL/ min a 25,0 °C. En la Figura (7.6) se muestra el funcionamiento del sistema de inyección empleado.

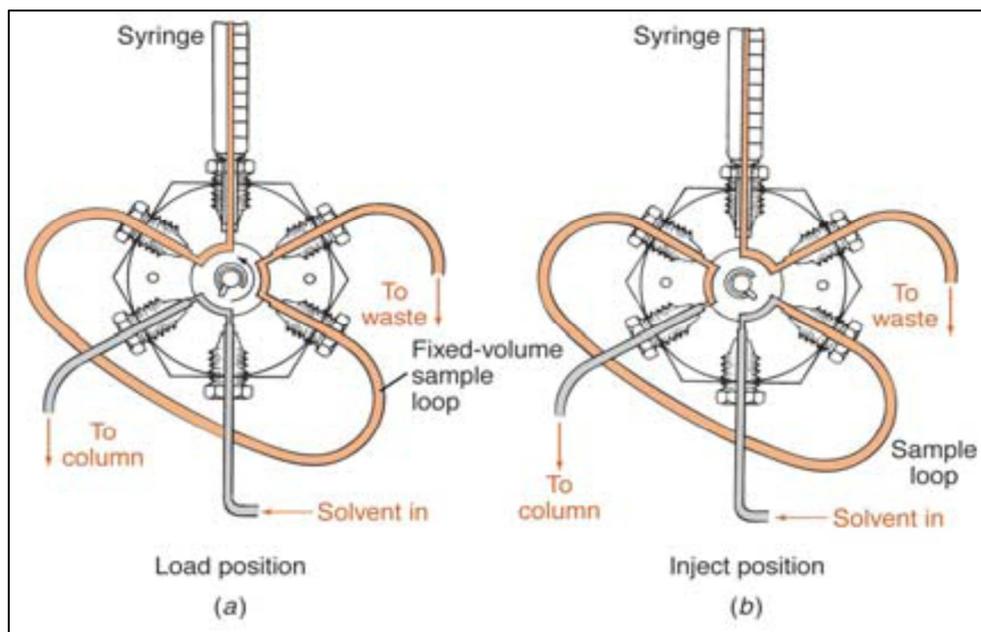


Figura 7.6. Posiciones de llenado (a) y de inyección (b).

3. La columna cromatográfica empleada fue una columna Lichrospher 100 RP-18C. La fase estacionaria se sitúa entre dos discos porosos situados en los extremos de la columna y consiste en un relleno de micropartículas porosas de gel de sílice modificada químicamente. El relleno era gel de sílice enlazada a un hidrocarburo aromático de 18 carbonos, lo que aumenta su estabilidad con respecto a otros rellenos. El tamaño de partícula fue de 5 μm , un factor importante ya que a menor tamaño de partícula la resolución es mayor.
4. Detector Diodo-Array L-2450 compuesto por dos lámparas (D_2 y W) para cubrir el amplio rango espectral con la máxima sensibilidad. El rango de longitudes de onda es de 190 a 850 nm (valor mínimo) y de 240 a 900 nm (valor máximo). En todas las medidas realizadas en esta investigación se configuró el detector para cubrir un rango espectral de 190-900 nm. La resolución en todos los casos fue de 4 nm. Este tipo de detectores, además de registrar el espectro completo de la muestra, también permiten obtener cromatogramas tridimensionales útiles para la determinación cualitativa. Un requisito fundamental para trabajar con este tipo de detectores es que la fase móvil no sea muy absorbente.

La decoloración durante las electrólisis se controló por medio de la técnica de HPLC, las concentraciones de colorantes están directamente relacionadas con el área del pico cromatográfico por lo que se midió la evolución de la concentración de colorante durante la electrólisis de acuerdo con el área cromatográfica normalizada (S / S_0) del pico asociado a cada colorante (donde S_0 es el área del pico cuando $Q = 0,00 \text{ Ah/ L}$) La longitud de onda del detector se fijó en: 420 nm para Procion Yellow HEXL, 549 nm para Procion Crimson HEXL y 610 nm para Procion Navy HEXL.

Además, en todos los casos el detector se fijó también a 250 nm para estudiar compuestos aromáticos.

7.2.3 CINÉTICA DE DEGRADACION

La cinética de reacción nos proporciona información acerca de la velocidad de la reacción de degradación de los colorantes en el proceso de electrolisis. De acuerdo con la bibliografía consultada la eliminación de compuestos orgánicos sigue una cinética de pseudo-primer orden [13] y estudios de degradación de colorantes reactivos con técnicas electroquímicas [14]–[17] nos indican que la decoloración de estos colorantes también corresponde a cinéticas de pseudo-primer orden.

Las constantes de decoloración K_d se calculan a partir de la pendiente obtenida del ajuste de la siguiente ecuación:

$$\ln(S/S_0) = K_d \cdot Q \quad (\text{ec 7.7})$$

Donde:

S/S_0 es el área normalizada correspondiente al pico cromatográfico de cada colorante detectado a la longitud de onda de máxima absorción λ_{\max} y Q es la carga específica aplicada (Ah/L).

7.2.4. ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VISIBLE

Las medidas de Espectrofotometría UV-Visible se realizaron empleando el equipo cromatográfico Hitachi Lachrom-Elite (Figura 7.4). Tal y como se ha comentado en el apartado anterior, este sistema está equipado con un detector de fotodiodos compuesto por una lámpara de D_2 y otra de Wolframio. Sustituyendo la columna cromatográfica por una pieza tubular de acero inoxidable sin ningún relleno en su interior, este dispositivo nos permite obtener los espectros UV-Visible de las muestras analizadas empleando volúmenes de muestra del orden de μL , aspecto interesante cuando el volumen de muestra disponible limitado. El rango espectral y la resolución empleados son los indicados en el punto 5 del apartado anterior.

7.3. ANÁLISIS DE PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Los resultados de este trabajo se han completado con la medida de parámetros físico-químicos como son el Carbono Orgánico Total (COT) y la Demanda Química de Oxígeno (DQO). A continuación se describe el procedimiento seguido para la realización de estas medidas.

7.3.1. ANALIZADOR DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL (COT) Y NITROGENO TOTAL (TN)

Para cuantificar la cantidad de Carbono Orgánico Total (COT) presente en una muestra se realizaron análisis en un equipo Shimadzu modelo TOC-VCSN, Figura (7.7). Este equipo consta de una válvula de inyección automática, un horno que puede calentar hasta $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, un catalizador de platino sobre un soporte de alúmina, una trampa (scrubber) para halógenos, un deshumidificador, un recipiente con una disolución de ácido clorhídrico (necesario para acidificar la muestra y medir el carbono inorgánico), entrada y salida del gas portador para la combustión catalítica (aire comprimido exento de CO_2) y un detector de infrarrojo no dispersivo (NDIR) que va conectado a un registrador y analizador automático.

La técnica analítica se basa en la combustión catalítica de la muestra a 680°C en el horno. El carbono total de la muestra se oxida a CO₂ que es arrastrado por el flujo de oxígeno de alta pureza. Después de ser enfriado y secado mediante el deshumidificador se mide mediante el detector de infrarrojos. El área del pico que se genera es proporcional a la cantidad de carbono de la muestra, cifra que es integrada mediante un procesador de datos para indicar la cantidad de carbono (mg/L).

La determinación del Carbono Orgánico Total (COT) permite evaluar y comparar el grado de mineralización de las muestras a lo largo del proceso de electrolisis

Este mismo equipo también nos permite analizar el Nitrógeno Total que contiene la muestra, TN (mg/L)

La determinación del TN nos permitirá evaluar la eliminación de los grupos Triazínicos presentes en la estructura de los colorantes.

Todas las muestras analizadas fueron diluidas (1:5) para llevarlas a concentraciones dentro del rango operativo del equipo y las mediciones se han realizado a 1193 K y 20,0 µl de inyección de muestra con un caudal de aire de 0,150 L/ min (libre de CO₂).



Figura 7.7. Analizador de Carbono Orgánico Total (COT) y Nitrógeno total (TN)

7.3.2. ANALIZADOR DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)

La Demanda Química de Oxígeno es la cantidad de oxígeno consumido en la oxidación de la materia (orgánica e inorgánica) presente en la misma, en condiciones específicas de agente oxidante, temperatura (148°C) y tiempo (2h), para su cálculo la disolución es oxidada en solución sulfúrica caliente de Dicromato potásico y Sulfato de plata como catalizador. Los cloruros son enmascarados con Sulfato de mercurio.

Este proceso tiene lugar en un termo-reactor MERCK TR-320, Figura (7.8), con controlador automático de la temperatura. A continuación se determina espectrofotométricamente la concentración de iones Cr³⁺.



Figura 7.8. Termo-reactor MERCK TR-320

Este ensayo permite estimar la cantidad de materia oxidable en la muestra y se expresa en miligramos de oxígeno consumido por litro (mgO_2/L).

Para determinar la Demanda Química de Oxígeno (DQO) se ha empleado el método espectrofotométrico, concordante con EPA 410.4, US Standard Methods 5220 D e ISO 15705.

Para la determinación de la DQO se utilizan los kits Spectroquant de Merck, estos kits son tubos Corning de vidrio Pírex de 16x100 mm. con 10ml de capacidad y contienen el Dicromato potásico y el Sulfato de plata y en ellos se produce la digestión de la muestra. En nuestro trabajo se han utilizado el rango de medida de 25-1500 mgO_2/L y las muestras a analizar se han diluido en una proporción 1/10.

El método es el siguiente:

Agitar el tubo para disolver los sólidos de Sulfato de plata depositados en el fondo, añadir 3ml de la muestra y volver a agitar para una correcta homogeneización a continuación se coloca el tubo en el termoreactor durante un tiempo de 120 min a una temperatura de 148°C. Transcurrido ese tiempo se deja enfriar el tubo a temperatura ambiente del laboratorio al menos 30 min y se mide con el fotómetro MERCK modelo NOVA 60, Figura (7.9)



Figura 7.9. Fotómetro MERK modelo NOVA 60

7.3.3. PARÁMETROS DE EFICIENCIA DEL PROCESO

En los estudios de electrólisis se ha utilizado una serie de parámetros que proporcionan una información detallada de la eficiencia de cada proceso. Estos parámetros son calculados a partir de los resultados de COT y/o DQO y son los siguientes:

1. Eficiencia en Corriente Promedio (ECP):

Indica la fracción de la corriente aplicada que se utiliza para disminuir la DQO inicial en un cierto porcentaje. Este parámetro da una idea de la eficiencia global del proceso. En esta Tesis Doctoral se ha empleado el método de cálculo basado en medidas de DQO [18]–[24]. Es interesante destacar que el empleo de las medidas de COT es inadecuado en la estimación de la eficiencia debido a que si se forman intermedios estables en disolución la variación de COT no resulta representativa de la degradación obtenida de la molécula inicial. La expresión empleada para el cálculo de la ECP es la siguiente:

$$ECP = \frac{DQO_0 - DQO_f}{8 \cdot I \cdot t} \cdot F \cdot V \cdot 100 \quad (\text{ec. 7.1})$$

Donde DQO_0 y DQO_f son los valores de DQO inicial y final, en (mgO_2/L), F es la constante de Faraday (96487 C/mol), V el volumen de disolución en L, I es la corriente aplicada en amperios (A) y t el tiempo de electrólisis (s) y 8 es el peso equivalente de oxígeno.

2. Eficiencia en Corriente Instantánea (ECI).

La eficiencia en corriente del proceso electroquímico en el instante t nos informa de la cantidad de carga efectivamente consumida en la oxidación de la materia orgánica. Un valor bajo de este parámetro implica predominio de la reacción competitiva de evolución de O_2 y por tanto un desaprovechamiento de la energía consumida. Nos da una idea de la eficiencia requerida para obtener la disminución de DQO del intervalo comprendido entre t y $t + \Delta t$. En este caso, estamos trabajando con eficiencias correspondientes a intervalos de tiempo muy pequeños por lo que se trata de eficiencia en corriente instantánea.

$$ECI = \left[\frac{(DQO_{t-1} - DQO_t) F \cdot V_{t-1}}{8 \cdot I \cdot \Delta t_{t-(t-1)}} \right] \quad (\text{ec. 7.2})$$

Donde I es la corriente en amperios. V es el volumen en litros. Δt intervalo de tiempo en segundos. DQO_t es la demanda química de oxígeno de la disolución al inicio, (mgO_2/L). $DQO_{t+\Delta t}$ es la demanda química de oxígeno al final del breve intervalo de tiempo, (mgO_2/L). $F = 96487$ C/mol.

3. Eficiencia en Corriente Promedio por unidad de DQO inicial (ECP/DQO₀):

Mientras que la ECP nos da una idea global de la fracción de corriente que se emplea en el proceso estudiado, la relación ECP/DQO₀ se refiere a la eficiencia con la que la corriente aplicada en dicho proceso es empleada en eliminar una unidad del valor de DQO inicial. Esta relación viene definida por la siguiente expresión:

$$\frac{ECP}{DQO_0} = \left[\frac{\left(\frac{DQO_0 - DQO_t}{DQO_0} \right) FV}{8It} \right] \times 100 \quad (\text{ec. 7.3})$$

4. Estado de Oxidación del Carbono (EOC):

Indica el grado de oxidación de la materia orgánica contenida en las muestras recogidas durante el tratamiento. Utiliza el carbono orgánico inicial como referencia y se calcula de acuerdo con la siguiente expresión [18]:

$$EOC = 4 \frac{(COT_0 - DQO_t)}{COT_0} \quad (\text{ec. 7.4})$$

Donde COT_0 es el carbono orgánico total inicial de la solución. Tanto el valor de COT como los valores de DQO se expresan en unidades molares.

5. Estado de Oxidación Promedio (EOP):

Este parámetro indica las variaciones de la composición de la muestra que podrían afectar la toxicidad / biodegradabilidad de la solución. Este parámetro se calcula utilizando la siguiente expresión [25]–[27]:

$$EOP = 4 \frac{(COT_t - DQOt)}{COT_o} \quad (\text{ec. 7.5})$$

Dónde COT y DQO están expresados en unidades molares y se determinaron en el momento del muestreo

Estos dos parámetros (EOP y EOC) son indicadores del grado de oxidación que produce en la materia orgánica de la muestra a medida que avanza el tratamiento. La principal diferencia es que el EOP emplea para su cálculo el valor de carbono orgánico de cada muestra (es decir, sólo se tiene en cuenta el carbono orgánico presente en cada muestra) mientras que el EOC utiliza el valor del carbono orgánico inicial (donde se tiene en cuenta el que se ha mineralizado). El hecho de que en este último caso, el valor de carbono orgánico total sea el inicial implica que se está considerando tanto el carbono orgánico que no se mineraliza como el que sí que lo hace para generar CO₂.

Se fija el valor de +4 como el máximo valor de oxidación que puede alcanzar el carbono (CO₂) y un valor de -4 (CH₄) para el mayor estado de reducción del carbono.

Mientras que el EOC representa la eficiencia de la oxidación, el EOP no es un parámetro en sí indicativo de eficiencia sino más bien de las variaciones que tienen lugar en la composición del efluente y que pueden variar la toxicidad/biodegradabilidad de éste.

Aunque los parámetros EOC y ECP son ambos representativos de la eficiencia, es necesario señalar la diferencia existente entre ambos. Mientras que el EOC proporciona una estimación de la eficiencia con la que es degradada la estructurada carbonada de la molécula de colorante, el valor de ECP (al igual que el de ECP/DQO₀) aporta información sobre la eficiencia de degradación no sólo de la estructura carbonada sino también de aquellos grupos funcionales que contienen heteroátomos.

7.3.4 IGUALACION DE COLOR

La determinación de la igualación del color de las diferentes muestras de tejidos tintados según el método descrito en el apartado 7.4.1 (Tintura) se ha realizado de acuerdo con la norma UNE-EN ISO 105-J03: 1997 [28], utilizando un espectrofotómetro de reflexión GretaMacbeth TH 7000, Figura (7.10), con un iluminante D65 y el observador sandard de 10°.

El espectrofotómetro consta de un receptáculo en cuyo interior se sitúa una fuente de luz, generalmente una lámpara de Xenón, la cual proporciona un flash de luz de unos nanosegundos de duración, que interacciona con la muestra coloreada para obtener el espectro de reflectancia. Las medidas de reflectancia se producen entre 400 y 700nm y a cada 20nm.



Figura 7.10. Espectrofotómetro de reflexión GretaMacbeth TH 7000

El espectrofotómetro evalúa las coordenadas cromáticas de cada tejido coloreado y determina las diferencias de color entre diferentes muestras tomando una de ellas como tipo o standard. Estas coordenadas se pueden definir mediante los tres parámetros (ejes) de la Figura (7.11), Claridad, Croma y Matiz.

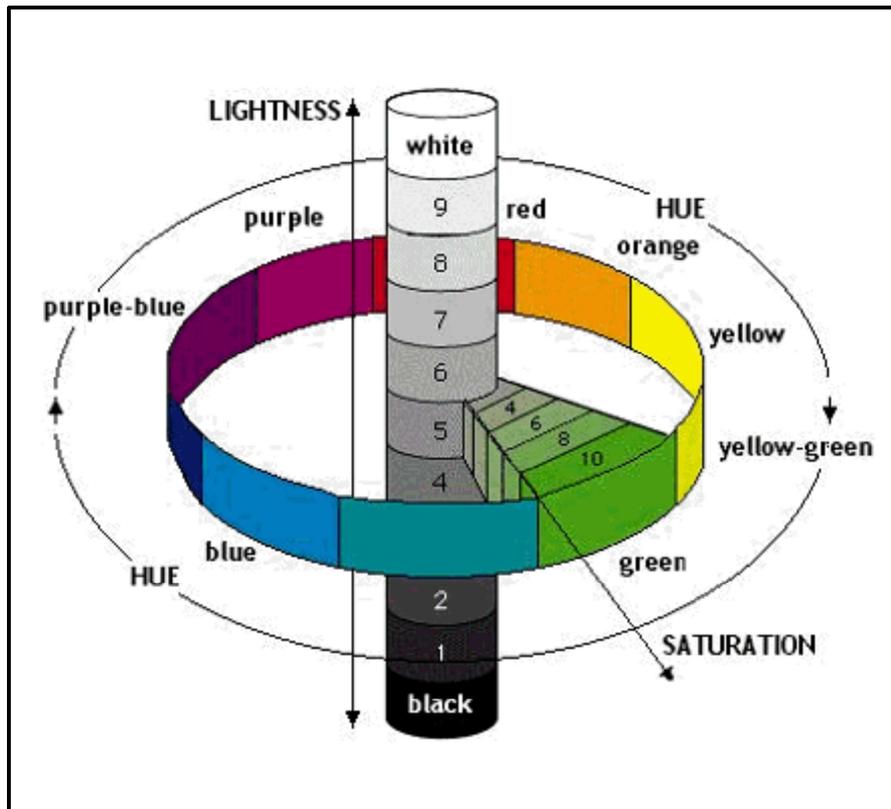


Figura 7.11. Coordenadas cromáticas (<http://www.regional.org.au>)

- Claridad, L ("Lightness"): Toma valores comprendidos entre 0 (negro) y 10 (blanco)
- Cromo. C ("Crome"): Nos permite diferencias los colores en función de su tonalidad mas o menos gris
- Matiz, H ("Hue"): Toma valores de 0° hasta 360°, partiendo del rojo, pasando por amarillo, verde, azul hasta el violeta y todos sus intermedios.

A partir de los diferentes valores de L, C y H obtenidos para cada muestra, se pueden calcular los valores DL, DC, DH, que nos indican las diferencias entre las coordenadas cromáticas de dos muestras diferentes de tejidos.

Las diferencias de color se obtienen utilizando el parámetro indicador $DE_{CMC(2:1)}$ de acuerdo con la ecuación (7.6) y según la norma UNE-EN ISO 105-J03: 1997 [28].

$$DE_{CMC(2:1)} = [(DL^*/2SL)^2 + (DC^*_{ab}/S_c)^2 + (DH^*_{ab}/S_H)^2]^{1/2} \quad (\text{Ec. 7.6})$$

Donde:

$$S_L = 0,040975L^*_{R}/(1 + 0,01765L^*_{R}) \text{ si } L^*_{R} \geq 16$$

$$\text{o } S_L = 0,511 \text{ si } L^*_{R} < 16;$$

$$S_C = [0,0638C^*_{R}/(1 + 0,0131C^*_{R})] + 0,638;$$

$$S_H = (F_T + 1 - F)S_C$$

$$F = \{(C^*_{R})^4/[(C^*_{R})^4 + 1900]\}^{1/2};$$

$$T = 0,36 + |0,4\cos(35 + h_R)| \text{ si } h_R \geq 345^\circ \text{ o } h_R \leq 164^\circ$$

$$o T = 0,56 + |0,2 \cos(168 + h_R)| \text{ si } 164^\circ < h_R < 345^\circ.$$

L^*_R , C^*_R , h^*_R , son las coordenadas cromáticas de los tejidos de referencia.

Generalmente, el límite máximo de aceptación de diferencias de color en la industria textil es de una unidad ($DE_{CMC(2:1)} \leq 1$). Se trata de un criterio ampliamente utilizado en el sector como control de calidad a la hora de comparar diferencias de color entre dos tinturas diferentes.

El procedimiento operativo consiste primero en la calibración del espectrofotómetro, después tomaremos como referencia una muestra de tejido tintada, la colocamos en la ventana del espectrofotómetro y medimos en cuatro lugares diferentes las coordenadas cromáticas para que los valores que obtengamos sean representativos para todas las zonas del tejido y lo marcamos como "referencia", a continuación hacemos lo mismo con el resto de los tejidos tintados, el espectrofotómetro evalúa las coordenadas cromáticas de cada tejido coloreado y determinara las diferencias de color entre diferentes muestras tomando como referencia standard la muestra tintada indicada como "referencia".

7.3.5 OTROS PARAMETROS

Además de los parámetros indicados anteriormente se han determinado también los siguientes parámetros:

7.3.5.1 pH

Las medidas de pH de las diferentes muestras se han realizado con un pH-metro SARTORIUS modelo Professional Metter PP-50, el equipo dispone de un electrodo de pH de vidrio y un electrodo de referencia con compensador de temperatura.

7.3.5.2 CONDUCTIVIDAD

Para la obtener la conductividad de las muestras se ha utilizado un conductímetro CRISON modelo BASIC 30. Este equipo dispone de una célula de conductividad con electrodo de platino y compensador automático de temperatura.

7.4. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

7.4.1 PREPARACION DEL EFLUENTE SINTETICO DE TINTURA

En una primera fase de este trabajo se han utilizado disoluciones previamente hidrolizadas mediante la adición de NaOH hasta obtener un pH básico. Con ello se persigue reproducir las condiciones en las que un efluente conteniendo colorantes reactivos es vertido al medio. El resultado del proceso de hidrolisis es la sustitución de átomos de cloro por grupo hidroxilo, obteniendo de este modo la forma hidrolizada de los colorantes.

Utilizar disoluciones de colorantes hidrolizados es una estrategia útil para valorar la eficacia del tratamiento porque estas disoluciones simuladas presentan siempre una composición constante y conocida y porque se facilita el desarrollo de la investigación por no depender de la localización y de la disponibilidad de un efluente real.

En estas disoluciones la concentración del colorante ha sido de 1,40 g/L para la que contiene un solo colorante y de 0,10 g/L por colorante para la que contiene los tres colorantes, en total 0,30 g/L, concentraciones similares a las presentes en efluentes reales.

Para llevar a cabo la hidrólisis, se disuelve el colorante en un 10% del volumen total a preparar con agua ultrapura. Posteriormente se añade el mismo volumen de una disolución de NaOH diluida para ajustar el pH a 12. Seguidamente se calienta la disolución en placa calefactora durante un tiempo comprendido entre una hora y una hora y media. Tras 24 horas de reposo en un lugar fresco, se mide de nuevo el pH para comprobar que la reacción de hidrólisis se ha dado de forma satisfactoria.

Además para alcanzar a la conductividad de los efluentes industriales se añade Na_2SO_4 como electrolito.

7.4.2 PREPARACION DE LOS BAÑOS DE TINTURA A NIVEL DE LABORATORIO

Para el desarrollo de este trabajo se preparan las siguientes disoluciones que contienen los colorantes de la Tricromía Procion HEXL, para proceder a realizar tinturas a nivel de laboratorio de tejidos de algodón.

En las disoluciones preparadas para los procesos de tintura la concentración de colorante inicial previo a la tintura ha sido de 1,50 g/L en el caso de utilizar un solo colorante y de 0.50 g/L por colorante en el caso de tricromías, en este último caso la concentración total de colorante también es de 1,50 g/L, se trata de concentraciones similares a las utilizadas habitualmente por la industria en las tinturas de tejidos de algodón.

Disolución YELLOW, (Procion Yellow H-EXL). La concentración de colorante Procion Yellow H-EXL, previo a la tintura, fue inicialmente de 1.50 g/L.

Disolución NAVY, (Procion Navy H-EXL). La concentración de colorante Procion Navy H-EXL, previo a la tintura, fue inicialmente de 1.50 g/L.

Disolución CRIMSON, (Procion Crimson H-EXL). La concentración de colorante Procion Crimson H-EXL, previo a la tintura, fue inicialmente de 1.50 g/L.

Disolución TRICROMIA (Procion Yellow H-EXL, Procion Crimson H-EXL y Procion Navy H-EXL). Para llevar a cabo el mismo estudio con una mezcla de los colorantes Procion H-EXL en concentración similar a las de un efluente real, se seleccionó una concentración inicial previa a la tintura de 0.50 g/L para cada uno de los tres colorantes (concentración total, 1,50 g/L) de la tricromía Procion H-EXL.

Se disuelve el colorante en agua destilada y posteriormente se añade el electrolito Na_2SO_4 (45,00g/L) para alcanzar valores de conductividad de 40,0 mS/cm. El pH inicial en todas las disoluciones es aproximadamente 7, que se ha elevado durante la tintura en el proceso de fijación del colorante a un intervalo comprendido entre 10,8 y 11, utilizaremos para ello NaOH. Se seleccionó NaOH como base por ser este reactivo el más habitual en industrias que disponen de sistemas de adición automática de álcali.

Una vez preparadas estas disoluciones se procede a la tintura de una muestra de tejido de algodón, ajustando temperatura y pH.

Las disoluciones que se han utilizado en la parte correspondiente al estudio de la igualación y reutilización se preparan de modo idéntico a la disolución TRICROMIA, pero utilizando agua procedente de la reutilización de baños de tintura que previamente se han sometido a un proceso de electrolisis.

En la última parte de esta Tesis también se realizara un estudio utilizando una disolución idéntica a la Disolución TRICROMIA pero cambiando el electrolito, en lugar de Na_2SO_4 , se utilizara NaCl .

En todos los casos la forma hidrolizada del colorante es la responsable directa de la alta coloración y carga orgánica de los efluentes procedentes de estas tinturas.

7.4.3. TINTURA

Para realizar las tinturas a nivel de laboratorio utilizaremos un equipo RED-TEST marca UNGOLINI modelo RT-P (Figura 7.12) que dispone de un sistema calefactor por aire y de un programador digital para el control de tiempos y temperaturas.



Figura 7.12. Equipo RED-TEST marca UNGOLINI modelo RT-P

Cada muestra a tinter con su correspondiente baño de tintura se coloca en el interior de un tubo de acero inoxidable de 40 mm. de diámetro y 160 mm. de altura con capacidad máxima de 180 ml de baño.

El equipo dispone de 10 portamuestras en las que se insertan los tubos que contienen el baño de tintura y el tejido a teñir estos tubos giran alrededor de un eje para conseguir una agitación constante.

Este equipo asegura la repetitividad de los ensayos y permite relaciones de baño bajas.

Estas tinturas se han realizado en las instalaciones de la empresa TEXCOY S.L, dedicada a acabados y tintorería textil y ubicada en Alcoy (Alicante).

Prepararemos las probetas, cada una de las cuales contiene:

- 0,125 L de disolución de colorante.
- 10,00 g. de tejido 100% algodón semiblanqueado (previamente lavado con una disolución de H₂O₂ y NaOH)
- Relación de baño 1/12,5 (g tejido/ mL disolución)
- Porcentaje de colorante en relación al tejido, intensidad de la tintura 1,87% s.p.f (g. col/g. tejido en %)

A continuación estas probetas se introducen en el equipo RED-TEST con el siguiente programa representado en la Figura (7.13) y recomendado por la compañía DYSTAR para la tintura de fibras celulósicas con colorantes Procion H-EXL:

- Temperatura inicial ambiente, 15,0 °C-20,0 °C
- Gradiente de temperatura 1,5 °C/min
- Temperatura final 80,0 °C (+- 2°C)

El álcali (NaOH) se añade a los 60 minutos, una vez comenzada la tintura para alcanzar un pH de 10,8-11 con el fin de que se produzca la fijación del colorante a la fibra, a pH inferiores el colorante se deposita sobre la fibra pero no reacciona con ella.

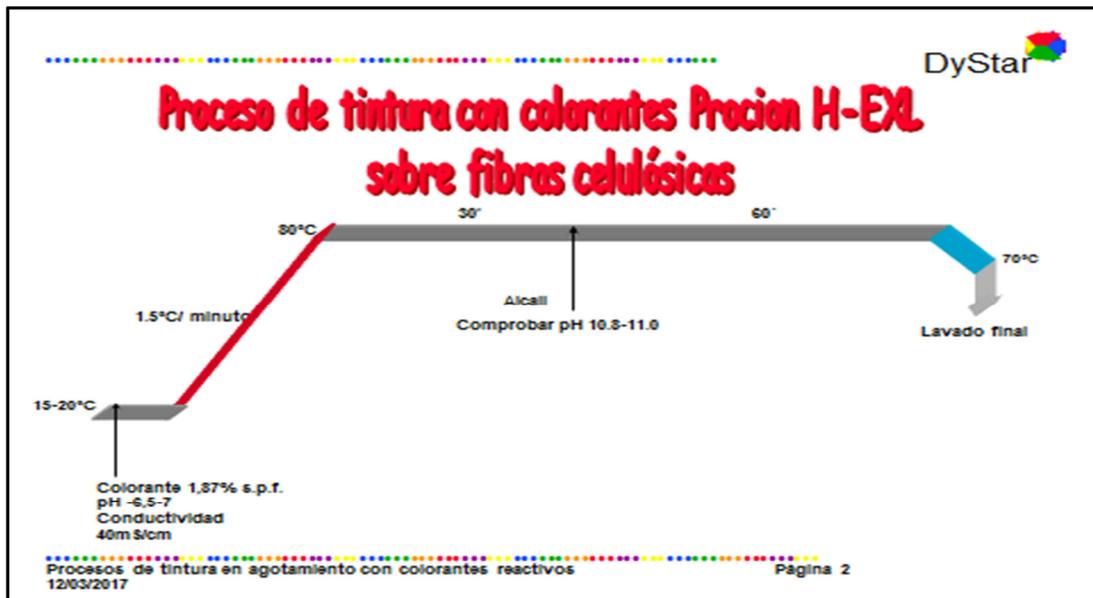


Figura 7.13. Diagrama del proceso de tintura de algodón con colorantes reactivos de la gama Procion HEXL

La tintura se da por finalizada a las 2h de su comienzo, quedando en el baño el colorante hidrolizado que no ha llegado a reaccionar con la fibra.

Tras el proceso de tintura se realiza el lavado de los tejidos, donde el colorante no fijado a la fibra es eliminado. El proceso de lavado consiste en una neutralización previa de las muestras y un tratamiento posterior con una disolución de 2g/L de AUXIDET RD a ebullición durante veinte minutos.

7.4.4. ELECTROLISIS

Los procesos electroquímicos producen transformaciones químicas como resultado de las transferencias electrónicas que tienen lugar entre un sustrato y un electrodo. El estudio de las reacciones electroquímicas, sobre todo desde un punto de vista sintético (obtención de intermedios y productos), puede llevarse a cabo mediante la electrólisis.

Aunque se pueden llevar a cabo electrólisis a corriente constante y a potencial constante, en este trabajo únicamente se realizaron electrólisis a corriente constante ya que la implantación industrial de las electrólisis a corriente constante es más sencilla tecnológicamente y más viable económicamente. Esto se debe a la gran dificultad que presenta mantener en un reactor industrial formado por varios electrodos en paralelo un potencial constante en todos los puntos.

El dispositivo experimental utilizado para realizar las electrólisis consta de las siguientes partes:

1. Célula electroquímica
2. Fuente alimentación (Grelco GVD310 0-30Vcc/0-10 A) conectada al ánodo y al cátodo para aplicar una corriente continua.

3. Bomba centrífuga para la circulación de la disolución
4. Deposito

La densidad de corriente aplicada en las distintas electrólisis fue de 125 mA/cm^2 utilizando una célula filtro prensa, con los datos obtenidos en estas electrólisis se pudo determinar la carga de decoloración Q_{dec} de cada colorante, esta es la carga aplicada en la cual nos quedaría solo el 1% de colorante y el agua podría ser vertida al dominio público de nuevo, tras esta determinación se deciden llevar los procesos de electrólisis hasta cargas del orden de 90 Ah/L , que es un valor donde ya se ha eliminado el 99% de los colorantes.

7.4.4.1 CELULA ELECTROQUIMICA

Las electrólisis se han realizado en una célula filtro prensa. Este tipo de célula permite trabajar a una escala mayor de laboratorio, con un mayor volumen de disolución. Presenta diversas ventajas entre las que destacan una menor caída óhmica a través de la célula debido a una menor distancia interelectródica y un mayor transporte de materia hacia la superficie electrodródica.

En la Figura (7.14) se muestra el diseño detallado de este tipo de célula electroquímica. En función del proceso a estudiar, la célula filtro prensa puede configurarse con separación de compartimentos, para estudiar la oxidación y la reducción por separado, y sin separación de compartimentos en caso de estudiar el proceso de óxido-reducción combinada.

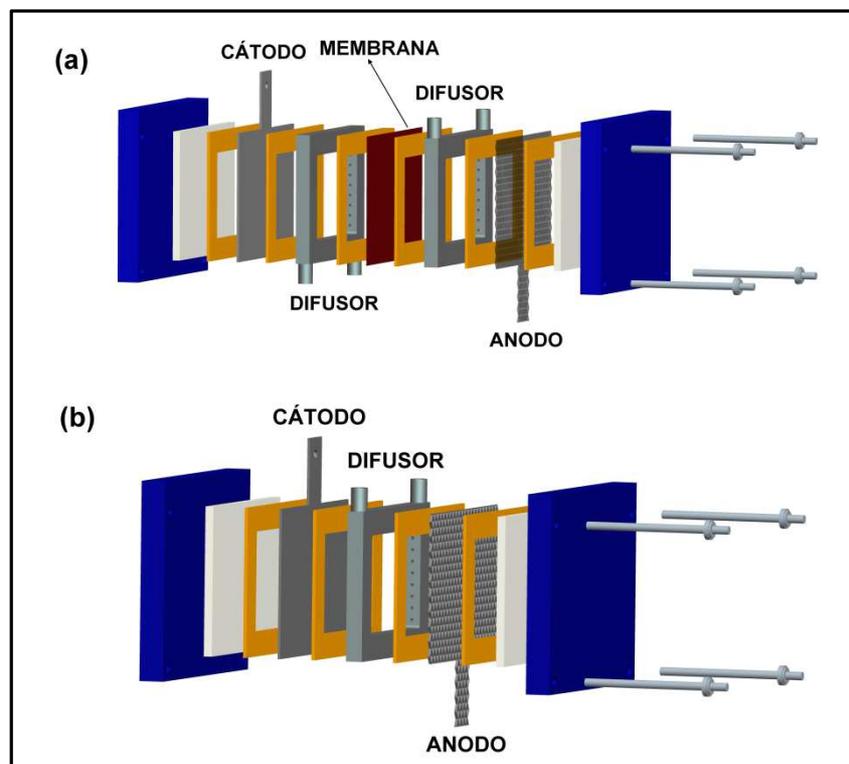


Figura 7.14. Célula filtro prensa con separación de compartimentos(a) y sin separación de compartimentos (b).

Para la realización de este trabajo, la electrólisis se realizó en una célula filtro prensa, sin separación de compartimentos, ya que el objetivo principal es estudiar la oxidación-reducción del colorante.

El diseño completo del sistema empleado cuando se utiliza una célula filtro prensa se muestra en la Figura (7.15). En ella se señalan los distintos componentes de este dispositivo. El electrolito se hace circular a través de la célula mediante una bomba centrífuga desde un depósito cuya capacidad es de 0.5 L. El área geométrica de la ventana en contacto con los electrolitos es de $48,8 \text{ cm}^2$.



Figura 7.15. Sistema de electrólisis empleado con una célula filtro prensa sin separación de compartimentos.

Los electrodos que se pueden utilizar en este tipo de célula pueden ser electrodos planos, placas, metales expandidos o redes, o bien electrodos tridimensionales como filtros, lechos de partículas, esponjas, etc. No es aconsejable el empleo de electrodos frágiles en estas células debido a la elevada presión que hay que ejercer entre las distintas partes del sistema para conseguir un correcto sellado del dispositivo.

Preparación y montaje de la célula filtro prensa.

Antes de comenzar el montaje de la célula filtro prensa se debe pesar el ánodo con los dos marcos, es un control de la estabilidad del electrodo, si su masa se mantiene constante a lo largo de las electrólisis, se podrá considerar que el ánodo es estable. El peso de los marcos junto con el electrodo se mantiene constante alrededor de los 36,5 g. Es necesario introducir la membrana en agua ultrapura durante 24 horas para

activarla, si se va a trabajar en compartimentos separados. En este estudio no se realizó con separación de compartimentos por lo que la membrana no se utilizó.

La célula debe estar completamente limpia, por lo que tras cada electrólisis, y para mantener el sistema limpio y en buenas condiciones, se debe pasar agua para limpiarla. En este estudio se ha dejado unas 3 horas cada limpieza, para expulsar todo el contaminante posible en los conductos, bombas y depósitos, ya que los colorantes son muy resistentes a ser expulsados.

Las partes que componen la célula son las siguientes, siguiendo la Figura (7.16) de izquierda a derecha:

1. placa de apriete.
2. junta de goma ciega.
3. marco de goma.
4. cátodo de acero inoxidable.
5. marco de goma.
6. distribuidor de líquido: el distribuidor de líquido presenta dos orificios, uno de entrada y otro de salida de líquido, en su cara externa, y unos orificios en dos de sus cara internas por donde el fluido que circula por el interior del distribuidor sale y entra. De esta forma el líquido se pone en contacto con el cátodo o con el ánodo y además se establece un régimen turbulento que favorece el transporte de materia...
7. marco de goma.
8. ánodo de Ti/SnO₂-Sb-Pt en nuestro caso.
9. marco de goma.
10. junta de goma ciega.
11. placa de apriete.

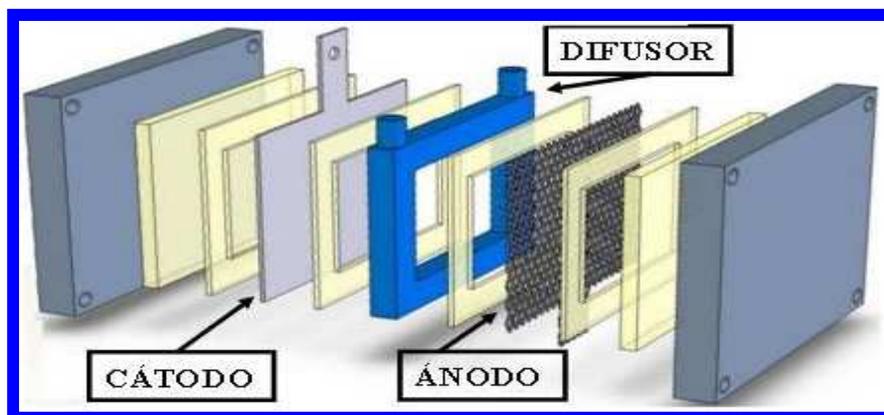


Figura 7.16. Célula filtro prensa sin separación de compartimentos.

Montaje del sistema de electrólisis empleado con una célula filtro prensa sin separación de compartimentos.

Una vez montada la célula filtro-prensa, se lleva a cabo la conexión de esta con la bomba que se encargarán de impulsar el líquido de los depósitos a través de la célula.

La bomba succiona líquido desde el depósito y lo bombea al compartimentos anódico/catódico al bombear sale de cada compartimento el líquido que vuelve al depósito, esta es la recirculación de líquido que se produce en una filtro prensa. La bomba nos proporciona una velocidad de flujo de 5,57L/min.

Procedimiento para la realización de la electrólisis:

Se introducen 0,420 L de disolución de colorante con electrolito en el depósito, podría introducirse hasta 0,500 L, aunque con ese volumen y por la agitación provocada por la bomba en la circulación de la disolución se produce espuma y el líquido se sale del depósito. Se introduce el electrodo de referencia por uno de los orificios del depósito y se conecta al multímetro digital, para medir el potencial del ánodo.

Se conecta el ánodo al positivo de la fuente de alimentación (Grelco GVD 310 0-30 Vcc/0-10 A) y al multímetro digital. Se conecta el cátodo al negativo de la fuente de alimentación. Se ajusta la intensidad de corriente necesaria para la carga pasada que se requiere en esta experiencia.

A lo largo de la electrólisis se deben controlar los siguientes parámetros: potencial fuente de alimentación (V), potencial del ánodo frente el electrodo de referencia Ag/AgCl (KCl 3 M) valores iniciales y a cada toma de muestra.

Se hacen extracciones de muestra conforme va avanzando la electrólisis. Para las tomas de muestra, es conveniente parar la bomba unos segundos, para que sea exacta la toma con la pipeta y no se produzca un error por el flujo turbulento (se puede aspirar aire con la micropipeta). Toma de muestra (6mL) para HPLC, TOC, DQO y UV-VIS.

7.4.4.2. ELECTRODOS. DESCRIPCIÓN Y TRATAMIENTO.

Los procesos electroquímicos se llevaron a cabo empleando un cátodo de acero inoxidable en forma de placa (Cr 18-19% y Ni 8,5-9%), Figura (7.17) al que se le ha realizado un pretratamiento de limpieza consistente en pulido mecánico y desengrasado en un baño de acetona sometido a la acción de ultrasonidos con el fin de eliminar grasas y óxidos superficiales. Estos electrodos de acero inoxidable en el estudio de los procesos de reducción electroquímica se han planteado como un interesante material electródico. Además de los buenos resultados obtenidos en la decoloración y degradación de colorantes, es destacable el bajo coste.

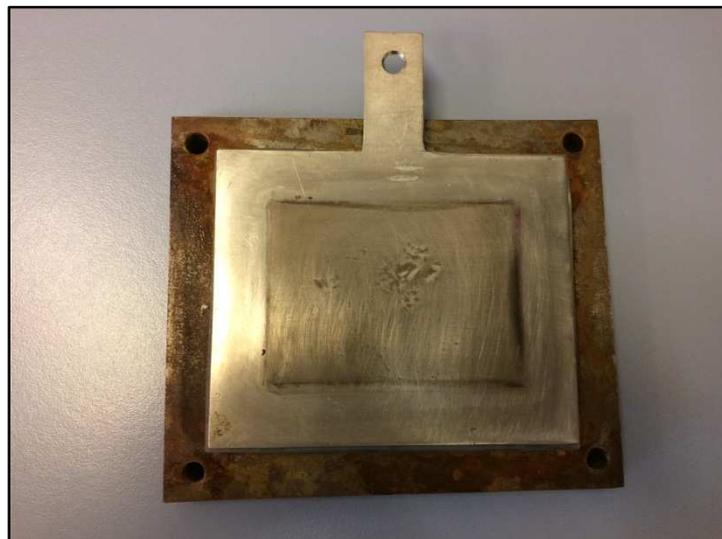


Figura 7.17. Cátodo de acero inoxidable en forma de placa (Cr 18-19% y Ni 8,5-9%).

Como ánodo se utiliza un electrodo tipo DSA de Ti/SnO_2 dopado con antimonio y con pequeñas cantidades de platino ($\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb-Pt}$). Figura (7.18)

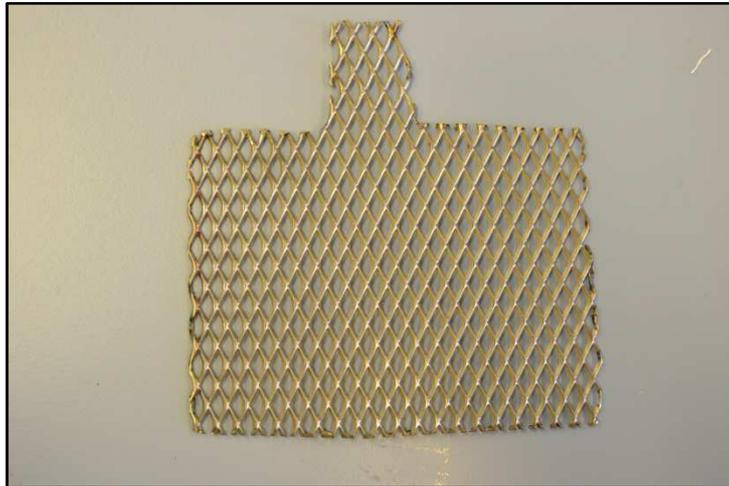


Figura 7.18. Ánodo tipo DSA de Ti/SnO_2 dopado con antimonio y con pequeñas cantidades de platino ($\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb-Pt}$)

Los electrodos DSA destacan, entre otras cosas, por presentar un mayor sobrepotencial de producción de oxígeno. En este sentido, los resultados obtenidos por nuestro grupo de investigación durante el desarrollo de anteriores proyectos, han demostrado la eficiencia de la utilización de los ánodos DSA de Ti recubiertos con SnO_2 dopados con Sb y con la incorporación de pequeñas cantidades de Pt (fabricados por nosotros), en la decoloración/degradación de disoluciones colorantes reactivos tanto monofuncionales como bifuncionales [29]. La incorporación de platino aporta una alta estabilidad alargando así su vida útil [30], [31]. En este trabajo los ánodos utilizados tienen geometría en forma de malla y presentan una superficie activa de $48,8 \text{ cm}^2$.

La fabricación de los electrodos de $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb-Pt}$ consta de las siguientes etapas:

1. Pretratamiento sustrato de Óxido de titanio (Ti O_2):

El pretratamiento persigue dos objetivos, eliminar la capa de óxido superficial que pasiva al metal (TiO_2) por su naturaleza aislante y aumentar la rugosidad del electrodo para favorecer que el depósito de SnO_2 se adhiriera mejor [32].

Primero se tratan los sustratos de TiO_2 con acetona para realizar un desengrasado previo, después se trata la superficie de la malla con ácido oxálico (10%) hirviendo durante una hora. De este modo se eliminan los óxidos de Ti quedando la disolución de color marrón por la presencia de los citados óxidos, Figura (7.19).

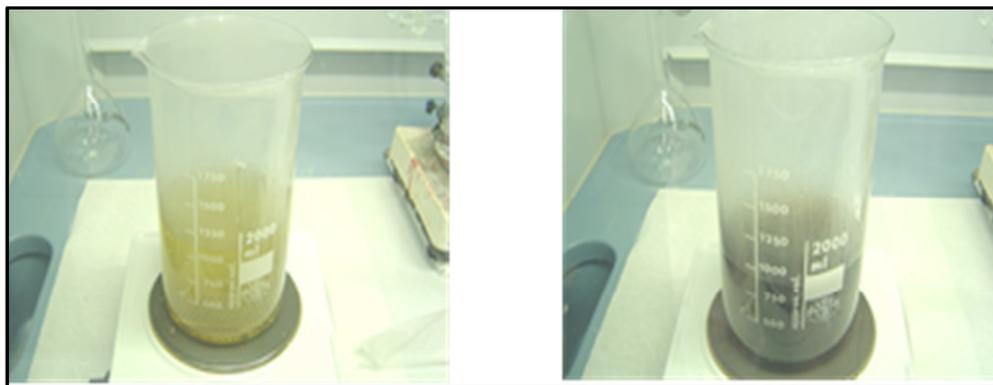


Figura 7.19. Oscurecimiento observado en la disolución de ácido oxálico (10%) tras hervir durante una hora con el sustrato de Ti.

2. Aplicación de la disolución precursora:

La disolución precursora se prepara a partir de una disolución de etanol con la mínima cantidad de HCl (5 ó 6 mL) para disolver las siguientes sales:

- 10% de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- 1% de SbCl_3
- 0.252 % de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Esta disolución es aplicada con un pincel sobre la superficie de Ti ya tratada.

3. Formación del óxido térmico:

Una vez seca la disolución aplicada, el electrodo es introducido en una mufla a 400 °C durante 10 minutos. Como resultado de este tratamiento térmico, se produce la reacción de formación de los óxidos de estaño por hidrólisis de la sal de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. La reacción es la siguiente [33], [34]:



Este proceso de aplicación-secado-mufla se repite sucesivamente hasta que el peso total de la malla haya aumentado entre 1,8 y 2 mg/cm^2 respecto al peso inicial (aproximadamente unos 20 recubrimientos).

4. Tratamiento térmico final:

El tratamiento térmico final consiste en dejar la malla en la mufla a 600°C durante 1 hora para conseguir una mejora de las propiedades eléctricas de la capa de óxidos superficiales.

7.5 REFERENCIAS

- [1] C. O'Neill, F. R. Hawkes, D. L. Hawkes, N. D. Loureno, H. M. Pinheiro, and W. De, "Colour in textile effluents - Sources, measurement, discharge consents and simulation: A review," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 74, no. 11, pp. 1009–1018, 1999.
- [2] J. Hastie, D. Bejan, M. Teutli-León, and N. J. Bunce, "Electrochemical Methods for Degradation of Orange II (Sodium 4-(2-Hydroxy-1-naphthylazo)benzenesulfonate)," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no. 14, pp. 4898–4904, Jul. 2006.
- [3] L. S. Andrade, L. A. M. Ruotolo, R. C. Rocha-Filho, N. Bocchi, S. R. Biaggio, J. Iniesta, V. García-García, and V. Montiel, "On the performance of Fe and Fe,F doped Ti-Pt/PbO₂ electrodes in the electrooxidation of the Blue Reactive 19 dye in simulated textile wastewater.," *Chemosphere*, vol. 66, no. 11, pp. 2035–43, Mar. 2007.
- [4] L. Fan, Y. Zhou, W. Yang, G. Chen, and F. Yang, "Electrochemical degradation of Amaranth aqueous solution on ACF," *J. Hazard. Mater.*, vol. 137, no. 2, pp. 1182–1188, Sep. 2006.
- [5] M. Muthukumar, M. T. Karuppiah, and G. B. Raju, "Electrochemical removal of CI Acid orange 10 from aqueous solutions," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 55, no. 2, pp. 198–205, Jun. 2007.
- [6] V. López-Grimau and M. C. Gutiérrez, "Decolourisation of simulated reactive dyebath effluents by electrochemical oxidation assisted by UV light.," *Chemosphere*, vol. 62, no. 1, pp. 106–12, Jan. 2006.
- [7] M. Cerón-Rivera, M. M. Dávila-Jiménez, and M. P. Elizalde-González, "Degradation of the textile dyes Basic yellow 28 and Reactive black 5 using diamond and metal alloys electrodes," *Chemosphere*, vol. 55, no. 1, pp. 1–10, Apr. 2004.
- [8] I. G. A. Fernandes, A. Morão, M. Magrinho, A. Lopes, "Electrochemical degradation of C. I. Acid Orange 7," *Dye. Pigm.*, vol. 61, pp. 287–296, 2004.
- [9] A Lopes, S. Martins, a Morão, M. Magrinho, and I. Gonçalves, "Degradation of a Textile Dye C. I. Direct Red 80 by Electrochemical Processes," *Port. Electrochim. Acta*, vol. 22, no. 3, pp. 279–294, 2004.
- [10] C. Y. F. Yi, S. Chen, *J. Hazard. Mater.*, vol. 30, p. 79, 2008.
- [11] R. A. H. P.R. Brown, *High Performance Liquid Cromatography*. 1989.
- [12] J. W. D. Lloyd R. Snyder, Joseph J. Kirkland, *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, 3^a ed. 2009.
- [13] N. L. Torrades F, Garcia Hortal JA, *Color. Technol.*, vol. 124, p. 370, 2008.
- [14] G. M. Riera-Torres M, *Chem Eng J*, vol. 156, pp. 114–120, 2010.
- [15] A. I. del Río, J. Molina, J. Bonastre, and F. Cases, "Study of the electrochemical oxidation and reduction of C.I. Reactive Orange 4 in sodium sulphate alkaline

- solutions," *J. Hazard. Mater.*, vol. 172, no. 1, pp. 187–195, Dec. 2009.
- [16] A. I. del Río, J. Molina, J. Bonastre, and F. Cases, "Influence of electrochemical reduction and oxidation processes on the decolourisation and degradation of C.I. Reactive Orange 4 solutions," *Chemosphere*, vol. 75, no. 10, pp. 1329–1337, 2009.
- [17] A. I. del Río, J. Fernández, J. Molina, J. Bonastre, and F. Cases, "Electrochemical treatment of a synthetic wastewater containing a sulphonated azo dye. Determination of naphthalenesulphonic compounds produced as main by-products," *Desalination*, vol. 273, no. 2–3, pp. 428–435, 2011.
- [18] Ch. Comninellis y C. Pulgarin, "Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment," *J. Appl. Electrochem*, vol. 21, pp. 703–708, 1991.
- [19] G. C. Ch. Comninellis, *Electrochemistry for the Environment* Title. 2010.
- [20] L. S. Andrade, R. C. Rocha-Filho, N. Bocchi, S. R. Biaggio, J. Iniesta, V. García-García, and V. Montiel, "Degradation of phenol using Co- and Co,F-doped PbO₂ anodes in electrochemical filter-press cells," *J. Hazard. Mater.*, vol. 153, no. 1, pp. 252–260, 2008.
- [21] G. F. and C. C. A. Kapalka, "Electrochemistry for the Environment," 1st ed. New York, 2010.
- [22] J. Iniesta, "Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode," *Electrochim. Acta*, vol. 46, no. 23, pp. 3573–3578, Aug. 2001.
- [23] K. P. D. Rajkumar, J.G. Kim, "Indirect electrochemical oxidation of phenol in the presence of chloride for wastewater treatment," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 28, pp. 98–105, 2005.
- [24] C. Sáez, M. Panizza, M.A. Rodrigo, "Electrochemical incineration of dyes using a boron-doped diamond anode," *J. Chem. Technol. Biot*, vol. 82, pp. 575–581, 2007.
- [25] T. R. R. and L. S. C. A.E. Greenberg, "Standard Methods for Examination of Water and Wastewater" 16th Ed. 1985.
- [26] F. Montilla, P. . Michaud, E. Morallón, J. . Vázquez, and C. Comninellis, "Electrochemical oxidation of benzoic acid at boron-doped diamond electrodes," *Electrochim. Acta*, vol. 47, no. 21, pp. 3509–3513, Aug. 2002.
- [27] W. Stumm and J.J. Morgan, "Aquatic Chemistry," 2nd Ed. New York, 1981.
- [28] "UNE-EN ISO 105 J03.1997.pdf." .
- [29] M. Sala, A. I. Del Río, J. Molina, F. Cases, and M. C. Gutiérrez-Bouzán, "Influence of cell design and electrode materials on the decolouration of dyeing effluents," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, no. 12, pp. 12470–12488, 2012.
- [30] F. Vicent, E. Morallón, C. Quijada, J.L. Vázquez, A. Aldaz and F. Cases, "Characterization and stability of doped SnO₂ anodes," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 28, pp. 607–612, 1998.
- [31] A. I. Del Río, J. Fernández, J. Molina, J. Bonastre, and F. Cases, "On the behaviour of doped SnO₂ anodes stabilized with platinum in the electrochemical degradation of reactive dyes," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 24, pp. 7282–7289,

- 2010.
- [32] J. H. G.P. Verseci, J. Rolewicz, Ch. Comninellis, "Thermochim. Acta," vol. 176, p. 31, 1991.
- [33] Ch. Comninellis, G.P. Verseci, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 21, p. 335, 2001.
- [34] A. de B. B. Correa-Lozano, Ch. Comninellis, "J. Appl. Electrochem," *J. Appl. Electrochem*, vol. 26, p. 683, 1996.

8.- RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

“Nuestra recompensa se encuentra en el esfuerzo y no en el resultado.

Un esfuerzo total es una victoria completa”

Mahatma Gandhi. (1869-1948. Pensador y político indio

8. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

8.1 TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE COLORANTES BIFUNCIONALES PROCION HEXL EN UNA CÉLULA FILTRO PRENSA A NIVEL DE LABORATORIO.

En esta primera parte del estudio se estudiara el tratamiento electroquímico para la degradación de colorantes reactivos azoicos bifuncionales pertenecientes a la tricromía Procion HEXL, Procion Yellow HEXL, Procion Navy HEXL y Procion Crimson HEXL.

El estudio ha sido realizado empleando disoluciones en las que se simularon las características principales de los baños residuales de tintura por agotamiento de fibras de algodón. Estas características son, entre otras, su elevada conductividad y alcalinidad como resultado de la adición de sales y álcali durante el proceso de tintura.

8.1.1 DISOLUCIONES

Para el desarrollo de este trabajo se han empleado dos tipos de disoluciones diferentes que contienen uno o varios de los colorantes que componen la Tricromía HEXL y cuyas estructuras moleculares se muestran en el capítulo 7, Fig. (7.1). Inicialmente, se estudió una disolución, Disolución (1) que contenía únicamente el colorante Procion Yellow y Na_2SO_4 como electrolito, un electrolito muy común en los procesos de tintura realizados con este tipo de colorantes. El objetivo de ésta primera parte del estudio es evaluar la degradación y decoloración obtenida de un solo colorante.

La segunda parte del trabajo consistió en el estudio de una mezcla de los tres colorantes que componen la Tricromía Procion HEXL (Procion Yellow, Procion Crimson y Procion Navy) en concentración similar a las de un efluente real, Disolución (2). El electrolito empleado en este caso fue también Na_2SO_4 en concentración 0.1M.

Disolución (1), (Procion Yellow H-EXL). La concentración de colorante Procion Yellow H-EXL, fue inicialmente de 1.42 g/L y Na_2SO_4 0.1 M como electrolito.

Disolución (2) TRICROMIA (Procion Yellow H-EXL, Procion Crimson H-EXL y Procion Navy H-EXL). La concentración inicial es de 0.10 g/L para cada uno de los tres colorantes de la tricromía Procion H-EXL y Na_2SO_4 0,1 M como electrolito.

Para la preparación de las disoluciones se utiliza agua destilada.

Las dos disoluciones fueron previamente hidrolizadas mediante la adición de NaOH hasta obtener un pH básico (aproximadamente 13). Con ello se persigue reproducir las condiciones en las que un efluente real (que contiene colorantes reactivos) es vertido al medio. El resultado del proceso de hidrólisis es la sustitución de átomos de cloro por grupos hidroxilo, obteniendo así la forma hidrolizada de los colorantes.

8.1.2 PROCESO DE ELECTROLISIS

La elección del tratamiento electroquímico se ha basado en anteriores investigaciones llevadas a cabo con diversos colorantes reactivos [1]–[4]]. Los resultados obtenidos con anterioridad revelaron que las mejores condiciones de trabajo corresponden al proceso de óxido-reducción aplicando una densidad de corriente (j) de 125 mA/ cm². El tratamiento electroquímico de cada disolución se llevó a cabo en un reactor filtro prensa sin separación de compartimentos.

Los procesos electroquímicos se llevaron a cabo empleando un cátodo de acero inoxidable (Cr 18-19% y Ni 8.5-9%) al que se le ha realizado un pretratamiento consistente en sucesivas etapas de tratamiento mecánico, químico y electroquímico con el fin de eliminar las grasas y óxidos superficiales. Como ánodo un electrodo de Ti/SnO₂ dopado con antimonio y con pequeñas cantidades de platino en su composición (Ti/SnO₂-Sb-Pt). La presencia del platino favorece, entre otras cosas, la estabilidad electroquímica de este tipo de electrodos[5]. Todas las electrólisis se realizaron en condiciones galvanostáticas donde la densidad de corriente aplicada fue 125 mA/ cm² hasta una carga total de 74 Ah/ L.

Para el control y medida de la corriente aplicada se utiliza una fuente de alimentación (Grelco GVD 310 0-30 Vcc/0-10 A) y un multímetro.

La disolución se vierte en un depósito, conectado a la célula filtro prensa y ambos a una bomba que asegura la circulación del fluido con un caudal de 5,570 L/min. Inicialmente se vierten 0,450 L de disolución de colorantes procedentes del baño de tintura (con el Na₂SO₄ como electrolito) en el depósito y se conectan ánodo y cátodo a la fuente de alimentación.

Periódicamente se extraen volúmenes de 6,0 mL de disolución del depósito con el fin de realizar un seguimiento de la degradación mediante las medidas de Carbono Orgánico Total, (COT), Nitrógeno Total (TN), Demanda Química de Oxígeno (DQO), análisis cromatográficos y espectroscópicos.

8.1.3 INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO ELECTROQUIMICO EN LA MINERALIZACION Y OXIDACION DE LOS COLORANTES DE LA TRICROMIA PROCION HEXL.

A lo largo de los procesos de electrolisis en la célula filtro prensa se extraen periódicamente volúmenes de 6,0mL de las disoluciones con las que haremos un seguimiento de la degradación.

En la Figura (8.1) podemos ver la decoloración en el proceso de electrolisis de la Disolución (1) que contiene el colorante hidrolizado Proción Yellow HEXL en una concentración de 1,4g/L al paso de la carga, consideramos que la decoloración es completa cuando la concentración del cromóforo es menor del 1% esto se ha producido una carga de 55,04 Ah/L.



Figura 8.1. Decoloración obtenida a lo largo del proceso de electrolisis del Procion Yellow HEXL en concentración 1,4g/L al aplicar una carga máxima de 74Ah/L

En la Figura (8.2) podemos ver la decoloración en el proceso de electrolisis de la Disolución (2) que contiene la mezcla de los tres colorantes hidrolizados Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL y Procion Navy HEXL en concentraciones de 0,1g/L cada uno al paso de la carga. La decoloración ha sido total al aplicar una carga de 74Ah/L



Figura 8.2. Decoloración obtenida en el proceso de electrolisis de la mezcla de colorantes Procion Yellow, Procion Navy y Procion Crimson en concentración 0,1 g/L cada uno de ellos.

En este trabajo consideramos que la decoloración es completa cuando la concentración del cromóforo es menor del 1% y como podremos ver en los datos del apartado “8.1.3.2 HPLC (CROMATOGRAFÍA LIQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN). CINÉTICA DE DEGRADACIÓN DE LOS GRUPOS CROMÓFOROS”. en las figuras (8.1) y (8.2) podemos ver que esto ocurre para valores de carga de 55,04 Ah/L para el colorante Procion Yellow HEXL en la Disolución (1), 39,58 Ah/L para el colorante Procion Navy HEXL en la Disolución (2), 47,16 Ah/L para el colorante Procion Yellow HEXL en la Disolución (2) y 55,63 Ah/L para el colorante Procion Crimson HEXL en la Disolución (2).

En la Figura (8.2) se puede ver que el primer color que desaparece es el azul, seguido del amarillo y por último del rojo.

Cuantificaremos esto a lo largo del presente capítulo.

8.1.3.1 VARIACIÓN COT, TN, DQO, EOP, EOC, ECP.

En la Tabla (8.1) se muestran los resultados correspondientes a la oxido-reducción del Procion Yellow HEXL en concentración 1.4 g/ L, Disolución (1) y a la oxido-reducción de la mezcla de colorantes de la tricromía HEXL en una concentración total de 0.3 g/L, Disolución (2) al aplicar una carga de 74,0 Ah/L

	Δ COT (%)	Δ TN (%)	Δ DQO (%)	Δ EOP	Δ EOC	ECP (%)
Disolución (1)	29.84	14,17	32.14	+0.15	+1.48	2.35
Disolución (2)	33.01	20,73	45.26	+1,01	+2.50	0.77
(1) Concentración Procion Yellow H-EXL 1.42 g/ L Na ₂ SO ₄ 0.1M						
(2) Concentración total tricromía 0.3 g /L Na ₂ SO ₄ 0.1 M						

Tabla 8.1. Resultados de eliminación de COT, TN, DQO, variación de EOP, EOC y ECP en el proceso de oxidación-reducción al aplicar una carga de 74,0 Ah/L en la Disolución (1) y en la Disolución (2)

Eliminación de Carbono Orgánico total (COT).

En el proceso de electrolisis aplicando una carga de 74,0 Ah/L en la Disolución (1) se ha obtenido una eliminación de COT del 29,84% mientras que en la Disolución (2) la eliminación de COT ha sido del 33.01%, En ambos casos ha habido eliminación de COT, similar en ambos casos, algo mayor en la tricromía.

Eliminación de Nitrógeno Total (TN)

En el proceso de electrolisis aplicando una carga de 74,0 Ah/L en la Disolución (1) se ha obtenido una eliminación de TN del 14,17% mientras que en la Disolución (2) la eliminación de TN ha sido del 20,73%, En ambos casos ha habido eliminación de TN, mayor en la tricromía.

Eliminación de Demanda Química de Oxígeno (DQO).

En el proceso de electrolisis aplicando una carga de 74,0 Ah/L en la Disolución (1) se ha obtenido una eliminación de DQO del 32,14% mientras que en la Disolución (2) la eliminación de DQO ha sido del 45,26%, En ambos experimentos ha disminuido el DQO siendo mayor en la tricromía

En los dos casos la eliminación de DQO es mayor que la de COT y la de TN. Esto se traduce en una generación de intermedios cuyo estado de oxidación es mas positivo que el inicial (de ahí el mayor descenso de DQO) pero que no llegan a ser totalmente degradados a CO₂ y N₂ lo que indica que son estables en disolución.

Variación del Estado de Oxidación Promedio (EOP).

A lo largo del proceso de electrolisis al aplicar una carga de 74,0 Ah/L ambas disoluciones presentan estados de oxidación del carbono más positivos siendo mayor en la tricromía, Disolución (2).

Variación del Estado de Oxidación del carbono (EOC).

A lo largo del proceso de electrolisis al aplicar una carga de 74,0 Ah/L la Disolución (2) presenta un incremento del EOC bastante mayor que en el caso de la Disolución (1).

Los incrementos de EOP y EOC son mayores en la electrolisis de la Disolución (2). Las especies generadas en la disolución que contiene la tricromía HEXL se encuentran más oxidadas y, por lo tanto, más degradadas que en el caso de la disolución que únicamente contiene Procion Yellow.

Variación de la Eficiencia de corriente Promedio (ECP).

En el caso de la ECP, el resultado obtenido es inverso, una explicación de esto sería que al principio la reacción principal es la degradación de colorante y a medida que disminuye su concentración debido a su degradación la electrólisis del agua constituye un proceso paralelo que se da cada vez en más extensión haciendo que la eficacia decrezca y como la materia orgánica oxidable en la Disolución (2) alcanza estados de oxidación más altos la eficiencia será menor en ella.

Recordar en este punto que la ECP hace referencia a la eficiencia de la oxidación de la estructura carbonada y de los grupos funcionales que contienen heteroátomos.

En resumen, tal y como se aprecia en la Tabla (8.1), tras la oxido-reducción de la Disolución (1) que contiene el colorante Procion Yellow HEXL hidrolizado y de la Disolución (2) que contiene la mezcla de los colorantes Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL Y Procion Navy HEXL hidrolizados, en ambos casos la eliminación de DQO es mayor que la de COT. Esta tendencia indica la generación de especies bastante oxidadas.

La eliminación de COT es similar en ambos casos, sin embargo la eliminación de DQO obtenida tras la oxido-reducción de la Disolución (2) es muy superior a la obtenida tras la oxido-reducción de la Disolución (1) lo que nos indica que el grado de oxidación obtenido es mayor en la disolución que contiene la mezcla de los tres colorantes, esto se comprueba por medio de la evolución del Estado de Oxidación Promedio (EOP).

Tras el tratamiento electroquímico el EOP presenta un incremento hacia valores positivos en ambos casos, siendo superior en el caso de la Disolución (2) por lo que podemos decir que los intermedios generados tras la oxidación-reducción de la disolución que contiene la tricromía están más degradados que en el caso disolución que contiene únicamente el Procion Yellow.

La eficiencia del proceso es evaluada mediante el Estado de Oxidación del Carbono (EOC) y la Eficiencia en Corriente Promedio (ECP), de acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla (8.1), el incremento de EOC es mayor tras la oxido-reducción de la mezcla de colorantes, sin embargo la ECP es menor en la Disolución (2) debido a que en esta disolución se alcanzan estados de oxidación más altos con lo que influencia de la reacción de degradación del colorante que en un principio era la reacción principal cede protagonismo a la reacción de electrólisis del agua que constituye un proceso paralelo y que se da cada vez en más extensión haciendo que la eficacia decrezca en esto también tiene importancia la menor concentración de la Disolución (2). Además se ha de tener en cuenta que este trabajo se ha desarrollado con colorantes cuya pureza es desconocida debido a que se encuentran protegidos por patentes, por lo tanto la existencia en la disolución de alguna especie secundaria que pueda afectar a la fracción de intensidad empleada estrictamente en oxidar la/s molécula/s de colorante/s no puede ser descartada.

8.1.3.2 HPLC (CROMATOGRAFÍA LIQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN). CINÉTICA DE DEGRADACIÓN DE LOS GRUPOS CROMÓFOROS

Las diferentes muestras tomadas a lo largo de la electrolisis se analizan por Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC).

Se obtienen las áreas de los picos correspondientes a longitudes de onda a las que absorben los grupos cromóforos de cada colorante.

- Procion Yellow HEXL, 420nm
- Procion Crimson HEXL, 549nm
- Procion Navy HEXL, 610nm

El área cromatografica se encuentra en relación directa con la concentración del colorante por lo que podemos obtener información acerca de la cantidad de colorante con su grupo cromóforo inalterado que aún permanece en la disolución y la evolución de estas áreas nos proporciona la información acerca de los procesos de desaparición de los grupos cromóforos.

Disolución (1). (Procion Yellow HELX, 1,42 g/L, SO₄Na₂ 0,1M).

La evolución del área de los picos del cromóforo del colorante presenta una disminución exponencial conforme aumenta la carga, que es el comportamiento típico de una cinética de decoloración de pseudo-primer orden, confirmado por la representación logarítmica de la Figura (8.3), Variación logarítmica de las áreas normalizadas de los picos del cromóforo $\ln(S/S_0)$ a 420nm frente a la carga aplicada Q (Ah/L) en el proceso de electrolisis de la Disolución (1) que contiene el colorante Procion Yellow HEXL hidrolizado, de la que tras realizar el correspondiente ajuste obtenemos la ecuación siguiente:

$$y = -0,0892x + 0,31$$

La pendiente de esta recta se corresponde con la constante de velocidad de decoloración, K_{ap} (L/Ah) del proceso de óxido-reducción del colorante hidrolizado Procion Yellow HEXL.

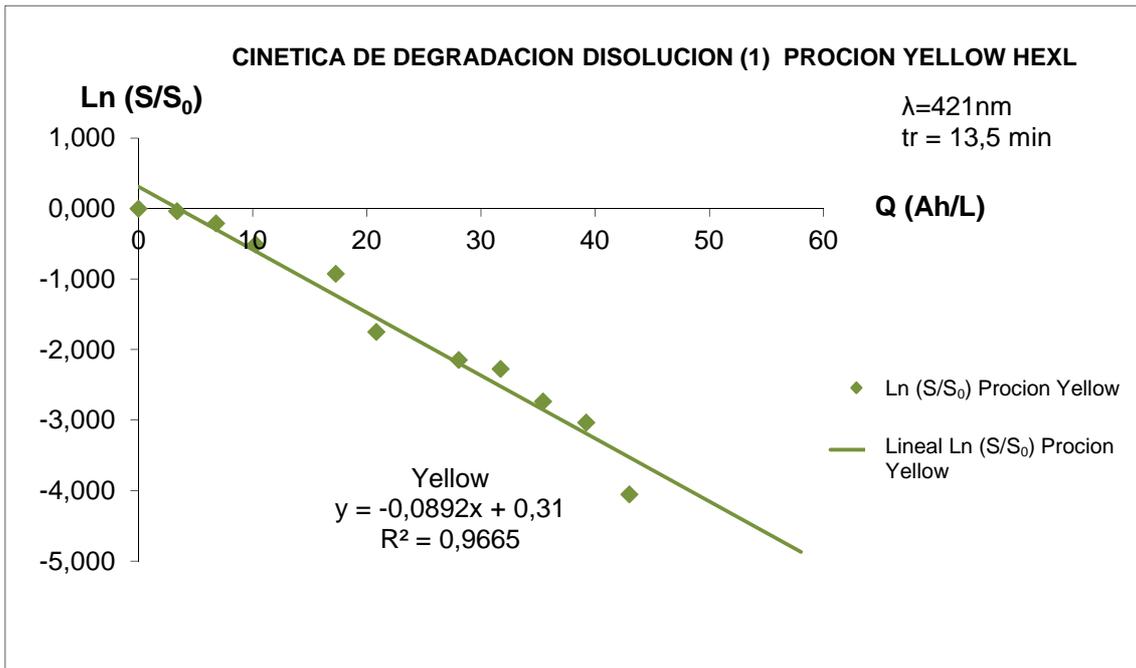


Figura 8.3. Variación logarítmica de las áreas normalizadas de los picos del cromóforo, Ln(S/S₀) a 420nm frente a la carga aplicada Q (Ah/L) en el proceso de electrolysis de la Disolución (1) (Procion Yellow)

Del ajuste de la recta se obtiene la carga de decoloración $Q_{dec}=55,04\text{Ah/L}$, que hemos definido como aquella carga a la que ya solo nos quedara un 1% del cromóforo y en ese punto consideramos que la decoloración ha sido completa, como podemos apreciar en la Figura (8.4)



Fig. 8.4 Decoloración obtenida en el proceso de electrolysis del Procion Yellow en concentración 1,42g/L en la Disolución (1)

Disolución (2). (Procion Yellow HEXL, Crimson HEXL y Navy HEXL, 0,3 g/L, 0,1M SO₄Na₂)

En la Disolución (2) que contiene los tres colorantes Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL y Procion Navy HEXL hidrolizados la evolución de las áreas de los picos de los cromóforos de los colorantes presenta en siempre una disminución exponencial conforme aumenta la carga, que es el comportamiento típico de una cinética de decoloración de pseudo-primer orden, confirmado por la representación logarítmica de la Figura (8.5) Variación logarítmica de las áreas normalizadas de los picos de los cromóforos de los colorantes Yellow, Crimson y Navy (Ln S/S₀) a 420nm, 549nm y a 610nm frente a la carga aplicada Q (Ah/L) en el proceso de electrolysis de la Disolución (2) que contiene los tres colorantes hidrolizados de la que tras realizar el correspondiente ajuste obtenemos las ecuaciones siguientes:

Procion Yellow HEXL	$y = -0,0991x + 0.0732$
Procion Crimson HEXL	$y = -0,0851x + 0,1340$
Procion Navy HEXL	$y = -0,1196x + 0,1337$

Las pendientes de estas rectas se corresponden con las constantes de velocidad de decoloración, K_{ap} (L/Ah) del proceso de óxido-reducción de los tres colorantes hidrolizados Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL y Procion Navy HEXL

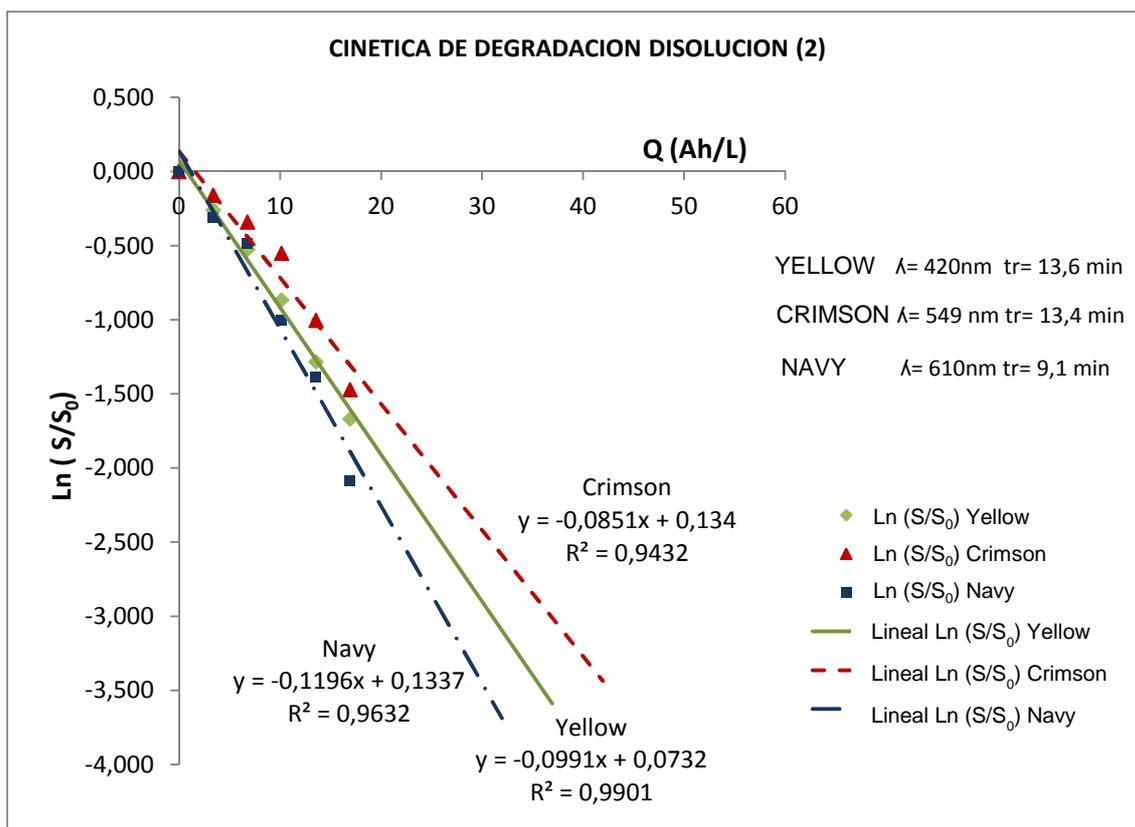


Figura 8.5, Variación logarítmica de las áreas normalizadas de los picos del cromóforo de los colorantes Yellow, Crimson y Navy, $\ln(S/S_0)$ a 420nm, 549nm y a 610nm frente a la carga aplicada Q (Ah/L) en el proceso de electrolisis de la Disolución (2) (Procion Yellow HEXL, Crimson HEXL y Navy HEXL)

En esta disolución no se han podido tomar más valores de áreas debido a que la concentración de cada uno de los colorantes es inferior a la que había en la Disolución (1), con lo que a partir de valores de carga superiores a 20 Ah/L las áreas de los picos no se pueden cuantificar. Se ha de extrapolar.

Los valores de la carga a los que se produce la decoloración completa Q_{dec} (1% del cromóforo) son los siguientes:

- Q_{dec} (Procion Navy HEXL)= 39,58 Ah/L
- Q_{dec} (Procion Yellow HEXL)= 47,16 Ah/L
- Q_{dec} (Procion Crimson HEXL)= 55,63 Ah/L

Visualmente podemos apreciar la decoloración en la Figura (8.6). Se ve que el primer color que se va eliminando es el azul del Navy.



Figura 8.6 Decoloración obtenida en el proceso de electrolisis de la mezcla de colorantes Proción Yellow, Proción Navy y Proción Crimson en concentración 0,1 g/L cada uno de ellos.

Estos análisis nos permiten comprobar que los picos correspondientes al cromóforo de cada colorante desaparecen completamente en los procesos de óxido-reducción en las dos disoluciones, presentando evoluciones similares cuando tenemos un solo colorante y cuando están los tres presentes en una disolución.

Las cinéticas de decoloración son siempre de pseudo-primer orden.

En la Tabla (8.2) se incluyen las constantes cinéticas de decoloración, K_{ap} (L/Ah) obtenidas para cada colorante en las dos disoluciones, Disolución (1) en la que hay un solo colorante y en la Disolución (2), en la que se encuentran presentes los tres colorantes, en todos los casos las constantes son similares por lo que la velocidad de decoloración es bastante similar. En esta tabla (8.2) también se presenta la carga de decoloración, Q_{dec} (Ah/L) que es el valor de carga al cual solo queda un 1% del cromóforo punto en el cual consideramos que la decoloración ha sido total.

	C(g/L)	Na ₂ SO ₄ (M)	λ (nm)	Tr (min)	Kap(L/Ah)	Qdec (Ah/L)
DISOLUCION 1						
PROCION YELLOW	1,4	0,1	420	13,5	0,09	55,04
DISOLUCION 2						
PROCION YELLOW	0,1	0,1	420	13,6	0,10	47,16
PROCION CRIMSON	0,1	0,1	549	11,1-12,3	0,08	55,63
PROCION NAVY	0,1	0,1	610	9,5-10,4	0,12	39,58

Cinética pseudo-primer orden, j (mA/cm²)= 125, Intensidad (A)= 6,1

Tabla 8.2. Valores de la constante de velocidad de decoloración correspondientes al proceso de óxido-reducción de las disoluciones 1 (Yellow) y 2 (Yellow, Navy, Crimson) y valores de la carga de decoloración Q_{dec} (Ah/L) para cada uno de los colorantes en las electrolisis de las diferentes disoluciones

8.1.1.3 EVOLUCIÓN DE LOS COMPUESTOS AROMÁTICOS

Se estudia la evolución de las áreas de los diferentes picos que aparecen en la zona de longitud de onda correspondiente a los 250nm. Estos picos corresponden a compuestos aromáticos. La evolución de las áreas de dichos picos nos da información

acerca de la variación de las concentraciones de los mismos a lo largo de la electrolisis y por tanto de los posibles cambios estructurales de la molécula de colorante en el transcurso de la electrolisis.

Disolución 1. (Procion Yellow HELX, 1,42 g/L, Na₂SO₄ 0,1M).

En las Figuras (8.7) y (8.8) se observa la evolución del área correspondiente a cada uno de los picos cromatograficos que aparecen en la zona de longitud de onda correspondiente a 250 nm que es un valor dentro del rango Ultravioleta. Dicha variación se representa en función de la carga específica aplicada Q (Ah/L) y del tiempo de retención tr a lo largo del proceso de electrolisis de las Disoluciones (1) (Procion Yellow HELX, 1,42 g/L, Na₂SO₄ 0,1M) y (2) ((Procion Yellow HEXL, Crimson HEXL y Navy HEXL, 0,3 g/L, Na₂SO₄ 0,05M)

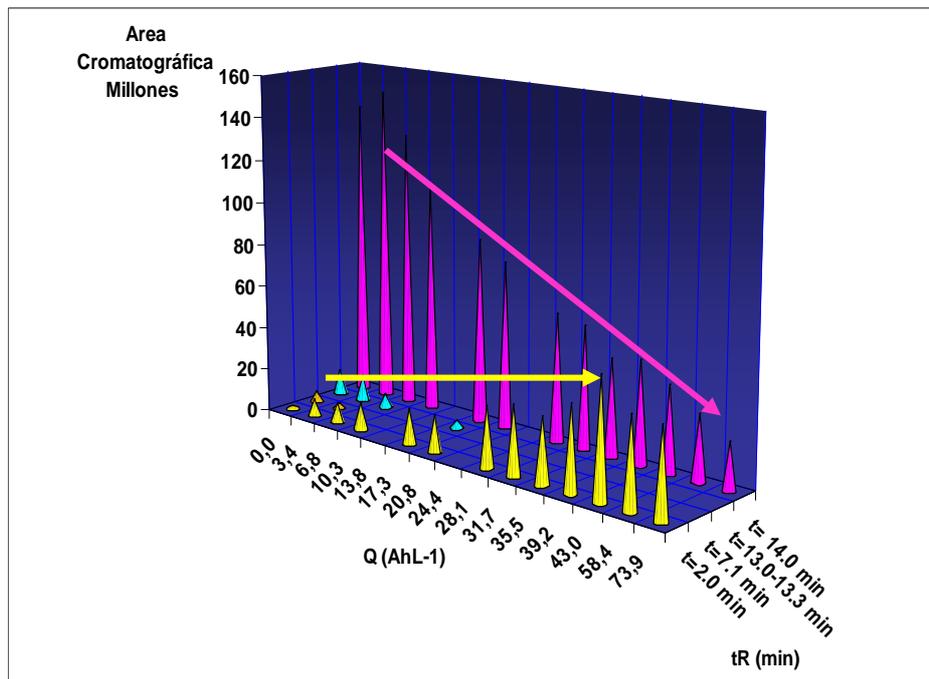


Figura 8.7, Evolución del área de los picos cromatograficos detectados a 250 nm en función de la carga específica aplicada Q (Ah/L) y del tiempo de retención tr (min) a lo largo del proceso de electrolisis de la Disolución 1 (Procion Yellow HELX)

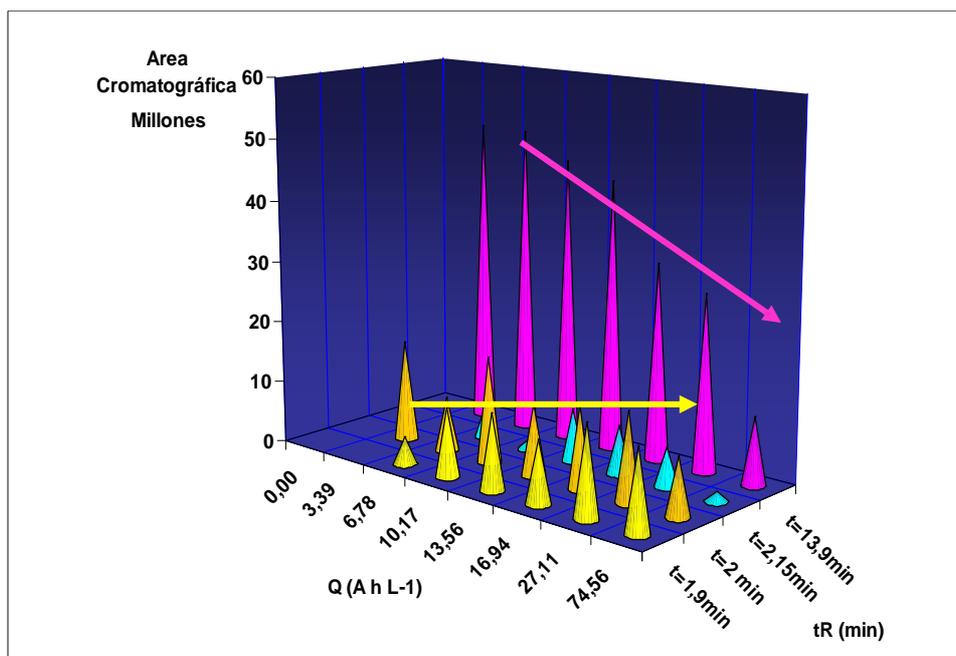


Figura 8.8, Evolución del área de los picos cromatograficos detectados a 250 nm en función de la carga especifica aplicada Q (Ah/L) y del tiempo de retención t_R (min) a lo largo del proceso de electrolisis de la Disolución 2 (Procion Yellow HEXL, Crimson HEXL y Navy HEXL)

En ambos casos vemos que las áreas de los diferentes picos van variando con el paso de la carga, por la continua variación en la composición y concentración de las estructuras aromáticas en el proceso de oxidación-reducción, la complejidad de las moléculas de colorante puede ser una posible explicación.

8.1.3.4 EVOLUCION DE LA ESPECTROSCOPIA UV-VIS

Mediante espectroscopia UV-Visible también se hace seguimiento de la degradación de los grupos cromóforos. A continuación se muestran los espectros UV-Visible correspondientes a las distintas muestras extraídas a lo largo de la electrolisis de las dos disoluciones, Figuras (8.9) y (8.10). La banda correspondiente al grupo azo de cada colorante se sitúa en torno a 420nm, 610 nm y 549 nm para el Procion Yellow, Procion Navy y Procion Crimson respectivamente.

Se obtienen los espectros de todas las muestras y comparamos la evolución de los picos obtenidos en la zona visible, su evolución nos proporciona la información acerca de la decoloración.

En la Figura (8.9) se representan los espectros UV-Visible de la Disolución (1), Procion Yellow HELX, 1,42 g/L, Na_2SO_4 0,1M. Al paso de la carga, se observa en las diferentes curvas la disminución de la banda de los 420 nm (zona de absorción del cromóforo del Procion Yellow HEXL) hasta la total eliminación.

A valores de carga de 67,78 Ah/L, no hay absorción en los 420 nm., confirmando que en ese punto la decoloración ha sido total.

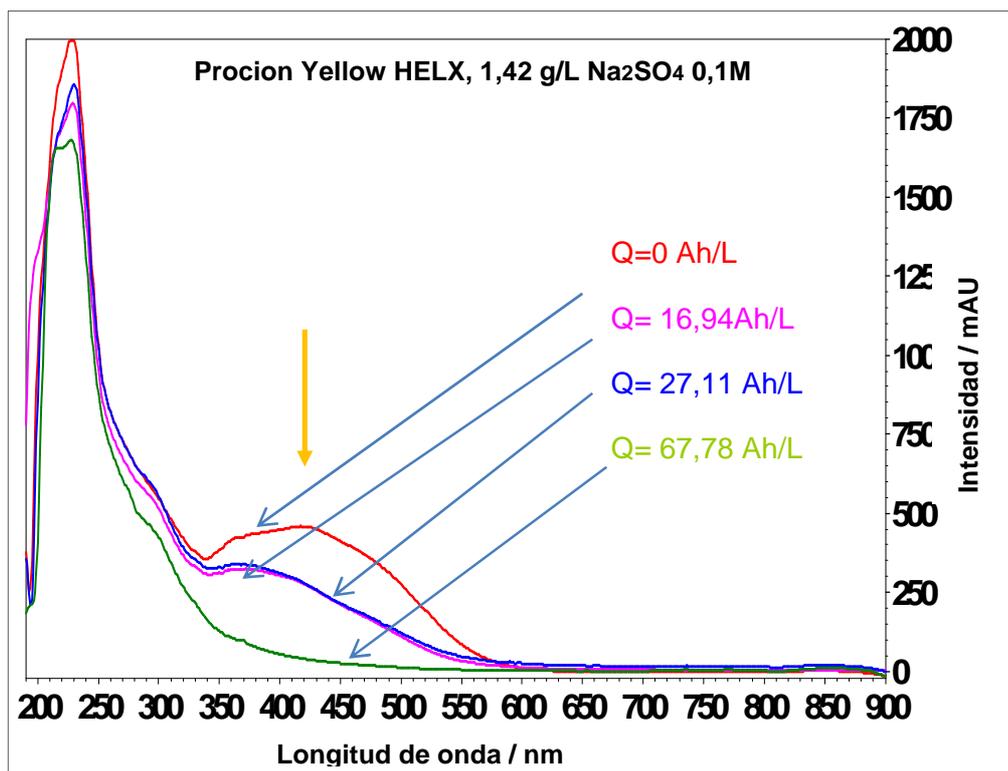


Figura 8.9. Evolución UV-Visible con la carga específica aplicada Q (Ah/L) a lo largo del proceso de electrolisis de la disolución 1. La banda correspondiente al grupo azo (cromóforo) se sitúa en torno a los 420 nm.

La información obtenida en los espectros se puede comprobar visualmente en la figura (8.5).

En la Figura (8.10) se representan los espectros UV-Visible de la Disolución (2), Procion Yellow HEXL, Crimson HEXL y Navy HEXL, 0,3 g/L, Na_2SO_4 0,05 M. Representamos los diferentes espectros obtenidos de las muestras extraídas a lo largo de la electrolisis.

Al paso de la carga, se observa en las diferentes curvas la disminución de las bandas de los 420, 549 y 610 nm (zona de absorción de los cromóforos de los colorantes) hasta la total eliminación.

A valores de carga de 74,56 Ah/L, no hay absorción en los 420, 549 y 610 nm., confirmando que en ese punto la decoloración ha sido total.

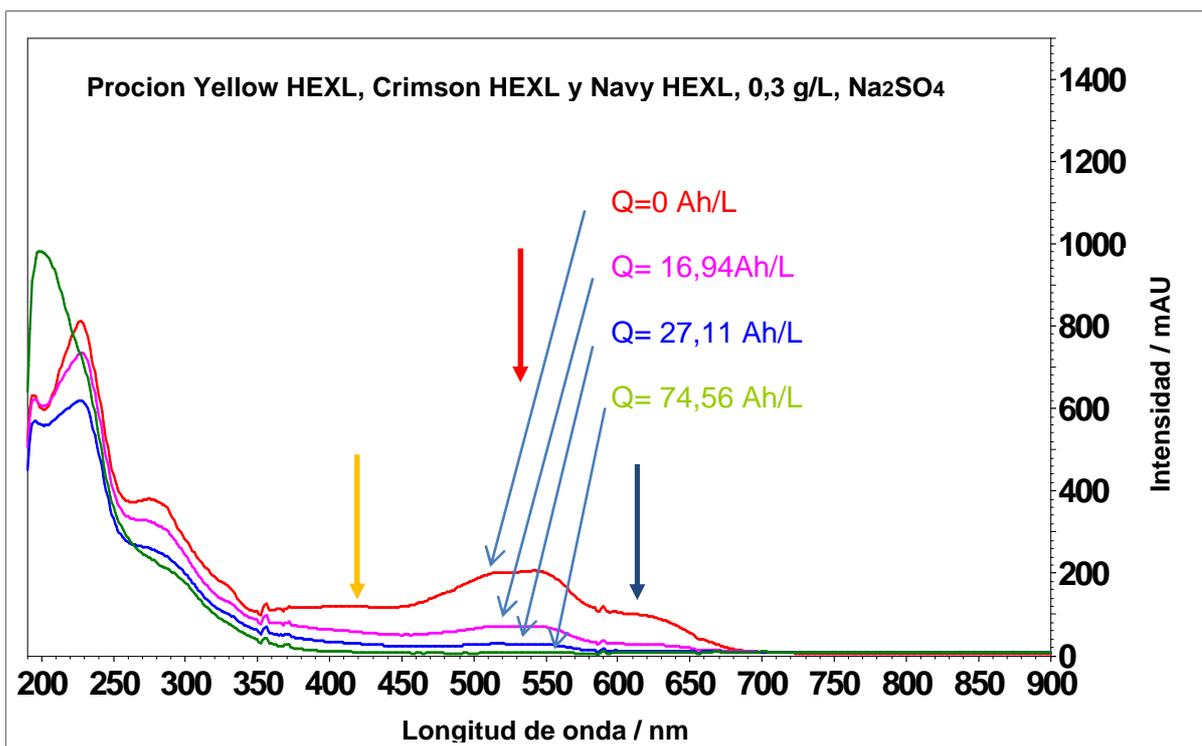


Figura 8.10, Evolución UV-Visible con la carga específica aplicada Q (Ah/L) a lo largo del proceso de electrolysis de la disolución 2. Las bandas correspondientes a los tres grupos azo (cromóforos) se sitúan en torno a 420nm, 549nm y 610 nm para el Proción Yellow, Proción Crimson y Proción Navy respectivamente.

La información obtenida en los espectros se puede comprobar visualmente en la Figura (8.6).

La banda centrada en torno a 280 nm, que está asociada a la presencia de grupos triazínicos [6], desaparece completamente, confirmando la eliminación obtenida de Nitrógeno Total de un 14,17% en la Disolución (1) y un 20,73 % en la Disolución (2). La banda a 230 nm, que corresponde a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ de los anillos bencénicos [8]–[11], no desaparece indicando que la degradación de estas estructuras no es total. Al final de la electrolysis aparece una nueva banda alrededor de 210 nm típicamente asociada a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de especies oxidadas tipo carbonilo [6].

En todos los casos las bandas asociadas a compuestos aromáticos situadas en torno a los 250nm evolucionan variando en su tamaño y posición pero sin desaparecer lo que nos indica que se produce una decoloración completa y una mineralización parcial. En resumen, se ha eliminado por completo el cromóforo, nos quedan compuestos aromáticos que van evolucionando variando la composición de la disolución.

8.1.4 DISCUSIÓN

Tal como se aprecia en la Tabla (8.1), tras la oxido-reducción de la Disolución (1) y de la Disolución (2), la eliminación de DQO es mayor que la de COT y que la de TN en ambos casos. Esta tendencia indica la generación de especies oxidadas. La eliminación de COT es bastante similar en ambos casos, la eliminación de TN es mayor en la Disolución (2) que en la Disolución (1) y la eliminación de DQO obtenida tras la oxido-reducción de la Disolución (2) es superior a la obtenida tras la oxido-

reducción de la Disolución (1). Esto revela que el grado de oxidación obtenido es mayor en la disolución que contiene la mezcla de los tres colorantes. Este hecho puede comprobarse por medio del Estado de Oxidación Promedio (EOP). Como se observa en la Tabla (8.1), tras el tratamiento electroquímico el EOP presenta un incremento hacia valores positivos en ambos casos. No obstante, este incremento es superior en el caso de la Disolución (2) por lo que podemos decir que las especies intermedias generadas tras la oxido-reducción de la disolución que contiene la tricromía están más degradadas que en el caso de la disolución que únicamente contiene el Procion Yellow.

La eficiencia del proceso puede ser evaluada mediante el Estado de Oxidación del Carbono (EOC) y la Eficiencia en Corriente Promedio (ECP). En base a los resultados mostrados en la Tabla (8.1), el incremento de EOC es mayor tras la oxido-reducción de la mezcla de colorantes (Disolución 2). Este hecho podría venir determinado por la menor concentración de la Disolución (2). Sin embargo, los valores de ECP presentan una tendencia inversa, esto es debido a que en esta disolución se alcanzan estados de oxidación más altos, con lo que influencia de la reacción de degradación del colorante, que en un principio era la reacción principal, cede protagonismo a la reacción de electrólisis del agua que constituye un proceso paralelo y que se da cada vez en más extensión haciendo que la eficiencia decrezca. En esto también tiene importancia la menor concentración de la Disolución (2). Además se ha de tener en cuenta que este trabajo se ha desarrollado con colorantes cuya pureza es desconocida debido a que se encuentran protegidos por patentes, por lo tanto la existencia en la disolución de alguna especie secundaria que pueda afectar la fracción de corriente empleada estrictamente en oxidar la/s molécula/s de colorante/s no puede ser descartada.

El estudio cinético de la decoloración obtenida durante la oxido-reducción de la Disolución (1) y Disolución (2) no reveló diferencias muy significativas, tal y como se observa en las Figuras (8.3) y (8.5). De hecho, de acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla (8.2), la velocidad de decoloración correspondiente a las dos disoluciones estudiadas es bastante similar. Por lo tanto, el hecho de que la Disolución (2) presente una matriz más complicada (por ser mezcla de tres colorantes) no parece ser un factor muy determinante a la hora de decolorar.

El grado de decoloración también ha sido evaluado mediante espectroscopía UV-Visible, tal y como se muestra en las Figuras (8.9) y (8.10). Esta técnica permitió realizar un seguimiento de la banda asociada al grupo azo de cada colorante. Como puede verse, en ambos casos dicha banda desaparece completamente lo que indica que tiene lugar una decoloración completa de la disolución. Esto se aprecia claramente en las Figuras (8.3) y (8.6). en la Tabla (8.2) tenemos el valor de carga al cual la concentración de colorante con el grupo cromóforo sin degradar es de sólo un 1 %. Como vemos, tanto para la Disolución 1 como para la Disolución 2, se encuentra comprendida entre 39 y 55 Ah /L, valores muy similares entre sí.

Según lo establecido en el Reglamento del Dominio Público Hidráulico, una de las condiciones mínimas en la estima del tratamiento de vertidos es que el color sea inapreciable tras realizar una dilución 1:40, 1:30 o 1:20. La correspondiente dilución 1:10 de la muestra en el momento estimado como decoloración completa en cada caso, reveló que el proceso de óxido-reducción es viable a la hora de cumplir con lo establecido en dicho Reglamento.

Pese a que tiene lugar una completa desaparición de la banda asociada al grupo cromóforo de los colorantes, se observó que las bandas del espectro situadas en la región ultravioleta no desaparecían tras el tratamiento electroquímico, llegando incluso

algunas a aumentar en intensidad, tal y como se muestra en las Figuras (8.11) y (8.12). Este hecho evidencia la presencia de especies intermedias con estructura aromática y que permanecen estables en disolución, lo cual, a su vez, concuerda con los resultados de eliminación de COT.

Para confirmarlo, se acudió a la técnica de HPLC fijando la longitud de onda del detector a un valor comprendido en la región ultravioleta. Se detectaron diversos picos cromatograficos, como se observa en las Figuras (8.7) y (8.8). En los dos casos, el pico cromatográfico cuyo tiempo de retención (t_r) en torno a los 14.0 minutos corresponde a los colorantes. Como puede verse, a medida que aumenta la carga aplicada este pico disminuye progresivamente. A medida que esto sucede, tiene lugar la aparición de nuevos picos cromatograficos correspondientes a las diversas especies intermedias que se generan de la degradación de cada colorante.

Estos resultados nos confirman que las condiciones experimentales seleccionadas son adecuadas para su aplicación en casos de tinturas reales que será el siguiente paso de esta tesis.

8.1.5 RESUMEN Y CONCLUSIONES

En el desarrollo de esta investigación, se ha realizado un estudio previo de la oxidoreducción electroquímica de un colorante reactivo bifuncional, el Procion Yellow H-EXL. La segunda parte del trabajo se ha centrado en trabajar con una mezcla de colorantes correspondientes a la tricromía H-EXL, empleando las mismas condiciones de trabajo que en la primera parte y en concentración similar a la que se puede encontrar en un efluente real.

De los resultados obtenidos podemos extraer las siguientes conclusiones:

- Los resultados de eliminación de COT y TN han revelado que tiene lugar una mineralización parcial tanto de la disolución que contiene un solo colorante como de la que contiene la mezcla. Este dato, junto con los resultados de eliminación de DQO, aporta indicios obvios sobre la generación de especies intermedias (estables en disolución) cuyo grado de oxidación es mayor en comparación con la molécula de colorante sin tratar.
- Los resultados de EOP indican que las especies generadas durante la oxidoreducción de la disolución que contiene la mezcla de colorantes (Disolución (2)) se encuentran más oxidadas y, por lo tanto, más degradadas. Esto podría estar en relación directa con la menor concentración empleada en esta disolución y no con la matriz más compleja que ésta presenta.
- Los análisis cromatograficos mediante HPLC han permitido estudiar la cinética de decoloración confirmándose que ésta se ajusta a un modelo de pseudo-primer orden. Por lo tanto, la velocidad de decoloración en los dos casos estudiados depende únicamente de la concentración de colorante. La velocidad de decoloración presenta valores similares de orden y magnitud en todos los casos independientemente de la concentración de colorante/s y de la matriz de la disolución. Se ha confirmado, además, que la concentración y composición de compuestos aromáticos generados durante el tratamiento electroquímico va variando aunque este tipo de compuestos no son completamente eliminados.
- La espectroscopía UV-Visible ha confirmado la completa decoloración obtenida en los dos casos estudiados ya que las bandas correspondientes al grupo cromóforo de los colorantes son eliminadas en los dos casos. Las bandas asociadas a estructuras aromáticas permanecen en el espectro correspondiente a las muestras finales indicando la presencia de especies aromáticas o, lo que es lo mismo, que no se ha alcanzado una total degradación de la muestra. En todos los casos

estudiados se comprueba la degradación prácticamente total de los grupos triazínicos confirmado por los datos de eliminación de Nitrógeno en ambas disoluciones.

Considerando todo lo anterior, este tratamiento podría ser una alternativa viable en la depuración de efluentes textiles reales que contienen este tipo de colorantes. El siguiente paso será realizar el estudio de la decoloración y degradación de los colorantes de la Tricromía Procion HEXL en tinturas reales de algodón a nivel de laboratorio y de la posible reutilización de los baños de tintura que contienen este tipo de colorantes reactivos tras ser sometidos a este tratamiento y comprobaremos si se cumplen los resultados obtenidos para disoluciones preparadas en el laboratorio.

8.1.6 REFERENCIAS

- [1] A. I. del Río, J. Molina, J. Bonastre, and F. Cases, "Influence of electrochemical reduction and oxidation processes on the decolourisation and degradation of C.I. Reactive Orange 4 solutions," *Chemosphere*, vol. 75, no. 10, pp. 1329–1337, 2009.
- [2] A. I. del Río, J. Molina, J. Bonastre, and F. Cases, "Study of the electrochemical oxidation and reduction of C.I. Reactive Orange 4 in sodium sulphate alkaline solutions," *J. Hazard. Mater.*, vol. 172, no. 1, pp. 187–195, 2009.
- [3] A. I. Del Río, J. Fernández, J. Molina, J. Bonastre, and F. Cases, "On the behaviour of doped SnO₂ anodes stabilized with platinum in the electrochemical degradation of reactive dyes," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 24, pp. 7282–7289, 2010.
- [4] A. I. del Río, J. Fernández, J. Molina, J. Bonastre, and F. Cases, "Electrochemical treatment of a synthetic wastewater containing a sulphonated azo dye. Determination of naphthalenesulphonic compounds produced as main by-products," *Desalination*, vol. 273, no. 2–3, pp. 428–435, 2011.
- [5] F. Vicent, E. Morallón, C. Quijada, J.L. Vázquez, A. Aldaz and F. Cases, "Characterization and stability of doped SnO₂ anodes," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 28, pp. 607–612, 1998.
- [6] G. C. M. R.M.C. Silverstein, G.C. Basdler, *Spectrophotometric identification of organic compounds*. New York: Wiley; New York, 1991.
- [7] W. Feng, D. Nansheng, and H. Helin, "Degradation mechanism of azo dye C. I. reactive red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions."
- [8] C. Galindo, P. Jacques, and A. Kalt, "Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and VIS/TiO₂," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 130, no. 1, pp. 35–47, 2000.
- [9] J. Yang, *Analysis of Dye*. Chemical Industry Press, Beijing Ed, 1987.
- [10] M. Styliidi, D. I. Kondarides, and X. E. Verykios, "Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 47, no. 3, pp. 189–201, 2004.
- [11] W. Feng, D. Nansheng, and H. Helin, "Degradation mechanism of azo dye C. I. reactive red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions," *Chemosphere*, vol. 41, no. 8, pp. 1233–1238, 2000.

8.2 TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO EN UNA CÉLULA FILTRO PRENSA DE AGUAS RESIDUALES TEXTILES EN CONDICIONES REALES. TRICROMIA PROCION HEXL

En esta parte del trabajo se estudia la degradación y comportamiento electroquímico de los colorantes, Procion Yellow HELX, Procion Crimson HELX y Procion Navy HELX tras la tintura de tejidos de algodón.

Se realizan tinturas a nivel de laboratorio con cada uno de los tres colorantes por separado y también con una mezcla de los tres colorantes correspondientes a la tricromía, posteriormente las aguas resultantes de estos baños de tintura se someten a un tratamiento electroquímico de óxido-reducción a $125\text{mA}/\text{cm}^2$ en una célula filtro-prensa. Este proceso es el que investigaciones anteriores se ha mostrado como el que presenta mejores resultados.[1], [2]

8.2.1 DISOLUCIONES, TINTURA Y ELECTROLISIS.

Para el desarrollo de esta parte de esta tesis doctoral se preparan las siguientes disoluciones que contienen los colorantes de la Tricromía Procion HEXL.

Disolución YELLOW, (Procion Yellow H-EXL). La concentración de colorante Procion Yellow H-EXL, previo a la tintura, fue inicialmente de 1.50 g/L,

Disolución NAVY, (Procion Navy H-EXL). La concentración de colorante Procion Navy H-EXL, previo a la tintura, fue inicialmente de 1.50 g/L.

Disolución CRIMSON, (Procion Crimson H-EXL).La concentración de colorante Procion Crimson H-EXL, previo a la tintura, fue inicialmente de 1.50 g/L

Disolución TRICROMIA (Procion Yellow H-EXL, Procion Crimson H-EXL y Procion Navy H-EXL). Para llevar a cabo el mismo estudio con una mezcla de los colorantes Procion H-EXL en concentración similar a las de un efluente real, se seleccionó una concentración inicial previa a la tintura de 0.50 g/L para cada uno de los tres colorantes (concentración total, 1,50 g/L) de la tricromía Procion H-EXL.

Posteriormente con estas disoluciones se procede a la tintura de tejidos de algodón a nivel de laboratorio de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado "7.4.3. TINTURA" de esta tesis. Tras las tinturas las disoluciones procedentes de los baños de tintura que contienen los colorantes hidrolizados se someten a un proceso electroquímico de oxidación-reducción combinada en una célula filtro-prensa sin separación de compartimentos descrito en el apartado "7.4.4 ELECTROLISIS" de la presente tesis doctoral.

8.2.2. INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO ELECTROQUIMICO EN LA MINERALIZACION Y OXIDACION DE LOS COLORANTES DE LA TRICROMIA PROCION HEXL TRAS EL PROCESO DE TINTURA.

A continuación se exponen los principales resultados obtenidos en el desarrollo de esta parte de nuestro trabajo.

A lo largo de los procesos de electrolisis en la célula filtro prensa se extraen periódicamente volúmenes de 6,0mL de las disoluciones con las que haremos un seguimiento de la degradación.

En la Figura (8.11) se pueden apreciar visualmente la evolución de las decoloraciones de las diferentes disoluciones obtenidas tras las tinturas en las extracciones realizadas a lo largo del proceso de electrolisis.

Las cargas aplicadas han sido de 239,41Ah/L en la Disolución YELLOW, 244,00 Ah/L en la Disolución NAVY, 218,78 Ah/L en la Disolución CRIMSON y 247,39 Ah/L en la Disolución TRICROMIA. Para estos valores de carga la decoloración ha sido total.

En este trabajo consideramos que la decoloración es completa cuando la concentración del cromóforo es menor del 1% y como podremos ver en los datos del apartado “8.2.4.9 CINETICA DE DEGRADACION DE LOS GRUPOS CROMOFOROS, HPLC (CROMATOGRAFIA LIQUIDA DE ALTA RESOLUCION)” esto ocurre para valores de carga de 62,12 Ah/L para la Disolución YELLOW, 75,73 Ah/L para la Disolución NAVY, 89,85 Ah/L para la Disolución CRIMSON, 126,94 Ah/L para el colorante Procion Yellow HEXL en la disolución TRICROMIA y 85,16 Ah/L para el colorante Procion Crimson HEXL en la disolución TRICROMIA, respecto al colorante Procion Navy HEXL en la disolución TRICROMIA debido a su baja concentración no se han podido obtener valores de carga de decoloración.



Figura 8.11. Evolución de la degradación y decoloración de las muestras de las disoluciones YELLOW, CRIMSON, NAVY, TRICROMIA a lo largo del proceso de electrolisis.

8.2.2.1. ELIMINACIÓN DE COT, TN Y DQO, VALORES DE ECI, EOP, EOC, ECP.

En la Tabla (8.3) se muestran los resultados correspondientes a la eliminación de COT TN y DQO así como los valores de ECP, ECI, EOC y EOP obtenidos al principio y al final de las electrólisis con valores de carga (Q) de 240Ah/L aproximadamente. Este valor de la carga específica total aplicada se seleccionó para comparar las muestras

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

finales cuando los parámetros tales como COT, TN y DQO eran prácticamente invariables.

En la Tabla (8.3) también se muestran los valores intermedios obtenidos a una carga cargada cercana a 90,00 Ah/ L. Se comprobó a través de los análisis cromatográficos que para estos valores de carga quedara menos del 1% de concentración del grupo cromóforo y en ese punto consideramos que la decoloración ha sido completa.

COLORANTE	Q (A.h/L)	COT(mg/L)	% ELIM COT	DQO (mg/L)	% ELIM DQO	TN (mg/L)	%ELIM TN	ECP (%)	ECI (%)	EOC	ΔEOC	EOP	ΔEOP
PROCION YELLOW HEXL	0,00	271,55	-	882,67	-	29,150	-	-	-	-0,88	-	-0,88	-
1,5 g/L previo tintura	89,71	232,50	14,38	648,00	26,59	21,065	27,74	1,11	3,78	-0,15	0,72	-0,18	0,70
	239,41	170,25	37,30	520,00	41,09	20,970	28,06	0,70	0,69	-0,36	0,51	-0,58	0,29
PROCION NAVY HEXL	0,00	351,45	-	1312,00	-	46,485	-	-	-	-1,60	-	-1,60	-
1,5 g/L previo tintura	92,42	293,65	16,45	826,00	37,04	41,945	9,77	2,24	4,83	-0,18	1,42	-0,22	1,38
	244,00	206,20	41,33	533,33	59,35	39,740	14,51	1,50	0,63	0,07	1,67	0,12	1,72
PROCION CRIMSON HEXL	0,00	422,00	-	1768,00	-	39,690	-	-	-	-2,28	-	-2,28	-
1,5 g/L previo tintura	89,71	388,35	7,97	1319,33	25,38	31,035	21,81	2,12	4,33	-1,01	1,28	-1,10	1,19
	218,78	338,80	19,72	986,00	44,23	27,575	30,52	1,63	0,78	-0,29	1,99	-0,37	1,92
TRICROMIA	0,00	346,35	-	1192,00	-	26,480	-	-	-	-1,16	-	-1,16	-
0,5 gr/L por colorante previo tint	92,42	300,20	13,32	896,50	24,79	23,115	12,71	1,36	2,40	-0,42	0,74	-0,48	0,68
	247,39	252,70	27,04	682,67	42,73	22,475	15,12	0,97	0,79	-0,04	1,12	-0,05	1,11

Tabla 8.3. Resultados de eliminación de COT, TN y DQO y valores de ECI, EOP, EOC, ECP en los procesos de óxido-reducción de las disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura de los colorantes Procion HEXL

8.2.2.2. ELIMINACIÓN DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL (COT)

En todos los casos se observa una considerable eliminación de COT

Para valores de carga del orden de 250 Ah/L se ha producido eliminación de COT, comprendida entre el 27,04% de la disolución TRICROMIA y el 41,33%, en la disolución NAVY.

Para valores de carga del orden de 90 Ah/L, la eliminación de COT está comprendida entre valores del 13,32% de la disolución TRICROMIA y el 16,45% de la disolución NAVY.

Estos resultados se muestran en la Tabla (8.4), resultados de eliminación de COT en los procesos de óxido-reducción de las disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura de los colorantes Procion HEXL

COLORANTE	Q (A.h/L)	COT(mg/L)	% ELIM COT
PROCION YELLOW HEXL	0,00	271,55	-
1,5 g/L previo tintura	89,71	232,50	14,38
	239,41	170,25	37,30
PROCION NAVY HEXL	0,00	351,45	-
1,5 g/L previo tintura	92,42	293,65	16,45
	244,00	206,20	41,33
PROCION CRIMSON HEXL	0,00	422,00	-
1,5 g/L previo tintura	89,71	388,35	7,97
	218,78	338,80	19,72
TRICROMIA	0,00	346,35	-
0,5 gr/L por colorante previo tint	92,42	330,10	13,32
	247,39	252,70	27,04

Tabla 8.4. Resultados de eliminación de COT en los procesos de óxido-reducción de las disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura de los colorantes Procion HEXL

8.2.2.3 ELIMINACION DE NITROGENO TOTAL (TN)

En todos los casos hay una considerable disminución del Nitrógeno presente en las disoluciones.

Para valores de carga del orden de 250Ah/L se han obtenido valores de eliminación comprendidos entre el 14,51% en la disolución NAVY y el 30,52% de la disolución CRIMSON.

Para valores de carga del orden de 90Ah/L se obtienen eliminaciones de Nitrógeno comprendidas entre el 9,77% en la disolución NAVY y el 27,74% en la disolución YELLOW

Estos resultados se muestran en la Tabla (8.5), resultados de eliminación de TN en los procesos de óxido-reducción de las disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura de los colorantes Procion HEXL

COLORANTE	Q (A.h/L)	TN	%ELIM TN
PROCION YELLOW HEXL	0,00	29,150	-
1,5 g/L previo tintura	89,71	21,065	27,74
	239,41	20,970	28,06
PROCION NAVY HEXL	0,00	46,485	-
1,5 g/L previo tintura	92,42	41,945	9,77
	244,00	39,740	14,51
PROCION CRIMSON HEXL	0,00	39,690	-
1,5 g/L previo tintura	89,71	31,035	21,81
	218,78	27,575	30,52
TRICROMIA	0,00	26,480	-
0,5 gr/L por colorante previo tint	92,42	23,115	12,71
	247,39	22,475	15,12

Tabla 8.5. Resultados de eliminación de TN en los procesos de óxido-reducción de las disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura de los colorantes Procion HEXL

8.2.2.4. ELIMINACIÓN DEMANDA QUÍMICA DE OXIGENO (DQO)

En todos los casos ha disminuido de un modo importante la Demanda Química de Oxígeno.

Para valores de carga del orden de 250 Ah/L se han obtenido eliminaciones de DQO comprendidas entre el 41,09% en la disolución YELLOW y 59,35% en la disolución NAVY.

Para valores de carga del orden de 90 Ah/L se obtienen eliminaciones comprendidas entre el 24,79% de la disolución TRICROMIA y el 37,04% en la disolución NAVY.

Estos resultados se muestran en la Tabla (8.6), resultados de eliminación de DQO en los procesos de óxido-reducción de las disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura de los colorantes Procion HEXL

COLORANTE	Q (A.h/L)	DQO (mg/L)	% ELIM DQO
PROCION YELLOW HEXL	0,00	882,67	-
1,5 g/L previo tintura	89,71	648,00	26,59
	239,41	520,00	41,09
PROCION NAVY HEXL	0,00	1312,00	-
1,5 g/L previo tintura	92,42	826,00	37,04
	244,00	533,33	59,35
PROCION CRIMSON HEXL	0,00	1768,00	-
1,5 g/L previo tintura	89,71	1319,33	25,38
	218,78	986,00	44,23
TRICROMIA	0,00	1192,00	-
0,5 gr/L por colorante previo tint	92,42	896,50	24,79
	247,39	682,67	42,73

Tabla 8.6. Resultados de eliminación de DQO en los procesos de óxido-reducción de las disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura de los colorantes Procion HEXL

En todos los casos la eliminación de DQO es mayor que la de COT. Esto implica la generación de especies carbonadas bastante oxidadas que permanecen estables en la disolución. Se han obtenido porcentajes de eliminación de COT y DQO significativos esto se explica por la generación de radicales hidroxilo (OH^\cdot) en la superficie del ánodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Pt}$. Estas especies presentan un carácter fuertemente oxidante que favorece la mineralización de la materia orgánica presente en la disolución.

8.2.2.5. VARIACIÓN DEL ESTADO DE OXIDACIÓN PROMEDIO (EOP)

Las variaciones en el EOP implican cambios en la composición de la disolución como consecuencia del proceso electroquímico. Tendencias positivas del EOP respecto al valor inicial nos indican que los compuestos finales están más oxidados que la molécula de colorante sin tratar [2].

Todas las disoluciones tratadas presentan estados de oxidación del carbono más positivos.

Para valores de carga del orden de 250 Ah/L se obtienen incrementos comprendidos entre 0,29 en la disolución YELLOW y 1,72 en la disolución NAVY

Para Valores de carga del orden de 90 Ah/L, se obtienen incrementos comprendidos entre 0,70 en la disolución YELLOW y 1,38 en la disolución NAVY.

Estos resultados se muestran en la Tabla (8.7), evolución del Estado de Oxidación Promedio en los procesos de óxido-reducción de las disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura de los colorantes Procion HEXL

COLORANTE	Q (A.h/L)	EOP	Δ EOP
PROCION YELLOW HEXL	0,00	-0,88	-
1,5 g/L previo tintura	89,71	-0,18	0,70
	239,41	-0,58	0,29
PROCION NAVY HEXL	0,00	-1,60	-
1,5 g/L previo tintura	92,42	-0,22	1,38
	244,00	0,12	1,72
PROCION CRIMSON HEXL	0,00	-2,28	-
1,5 g/L previo tintura	89,71	-1,10	1,19
	218,78	-0,37	1,92
	452,58	-0,98	1,31
TRICROMIA	0,00	-1,16	-
0,5 gr/L por colorante previo tintura	92,42	-0,07	1,09
	247,39	-0,05	1,11

Tabla 8.7. Evolución del Estado de Oxidación Promedio en los procesos de óxido-reducción de las disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura de los colorantes Procion HEXL

8.2.2.6 VARIACIÓN DEL ESTADO DE OXIDACIÓN DEL CARBONO (EOC)

los cambios en los valores de EOC están relacionados con los cambios en la composición de la solución como consecuencia del tratamiento electroquímico. En todos los casos se observó un aumento en los valores de EOC.

Para valores de carga del orden de 250 Ah/L se obtienen incrementos de EOC comprendidos entre 0,51 en la disolución YELLOW y 1,67 en la disolución NAVY.

Para valores de carga del orden de 90 Ah/L, los incrementos de EOC están comprendidos entre 0,72 para la disolución YELLOW y el 1,42 para la disolución NAVY

Estos resultados se muestran en la Tabla (8.8), Evolución del Estado de Oxidación del Carbono en los procesos de óxido-reducción de las disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura de los colorantes Procion HEXL

COLORANTE	Q (A.h/L)	EOC	ΔEOC
PROCION YELLOW HEXL	0,00	-0,88	-
1,5 g/L previo tintura	89,71	-0,15	0,72
	239,41	-0,36	0,51
PROCION NAVY HEXL	0,00	-1,60	-
1,5 g/L previo tintura	92,42	-0,18	1,42
	244,00	0,07	1,67
PROCION CRIMSON HEXL	0,00	-2,28	-
1,5 g/L previo tintura	89,71	-1,01	1,28
	218,78	-0,29	1,99
TRICROMIA	0,00	-1,16	-
0,5 gr/L por colorante previo tint	92,42	-0,07	1,09
	247,39	-0,04	1,12

Tabla 8.8. Evolución del Estado de Oxidación del Carbono en los procesos de óxido-reducción de las disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura de los colorantes Procion HEXL

Después de todas las electrólisis, la materia orgánica que permanece en solución tiene estados de oxidación más positivos [2] y estos productos intermedios oxidados deben ser estables en solución, tal como se indican los resultados de eliminación de COT. En otras palabras, los productos de electrólisis presentan un estado de oxidación más alto que los colorantes antes de la electrólisis. Este comportamiento fue confirmado por el aumento de los valores de EOP asociados con los procesos.

A continuación en las Figuras (8.12, 8.13, 8.14 y 8.15) se muestran gráficamente las variaciones de EOC y EOP en cada una de las disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura de los colorantes Procion HEXL a lo largo de las electrólisis.

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

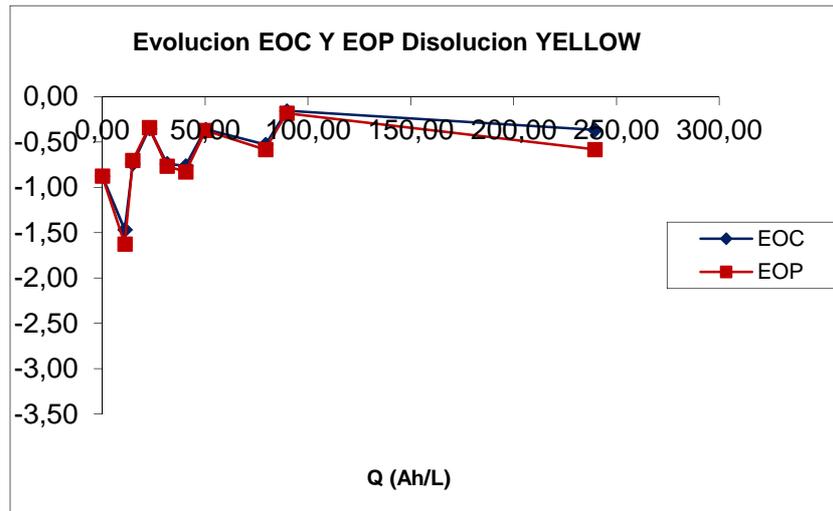


Figura 8.12. Evolución del Estado de Oxidación del Carbono y del Estado de Oxidación Promedio en los procesos de óxido-reducción de la disolución YELLOW a lo largo de la electrolisis

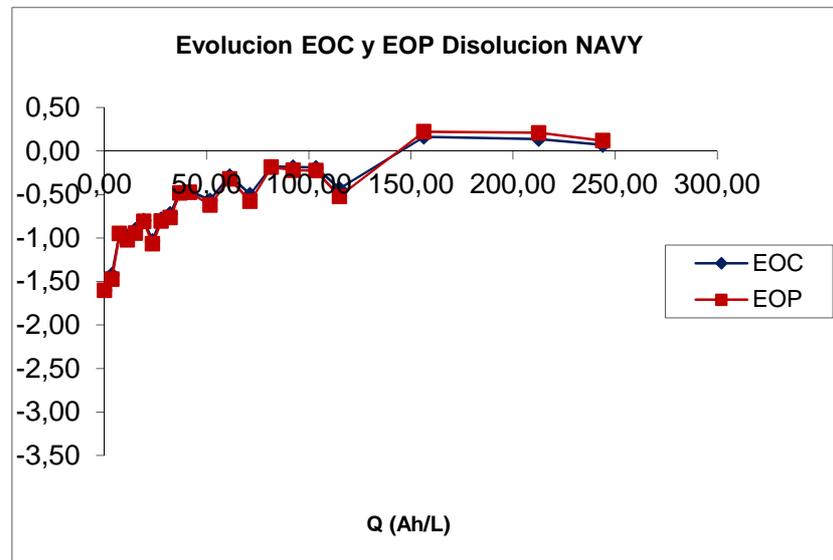


Figura 8.13. Evolución del Estado de Oxidación del Carbono y del Estado de Oxidación Promedio en los procesos de óxido-reducción de la disolución NAVY a lo largo de la electrolisis

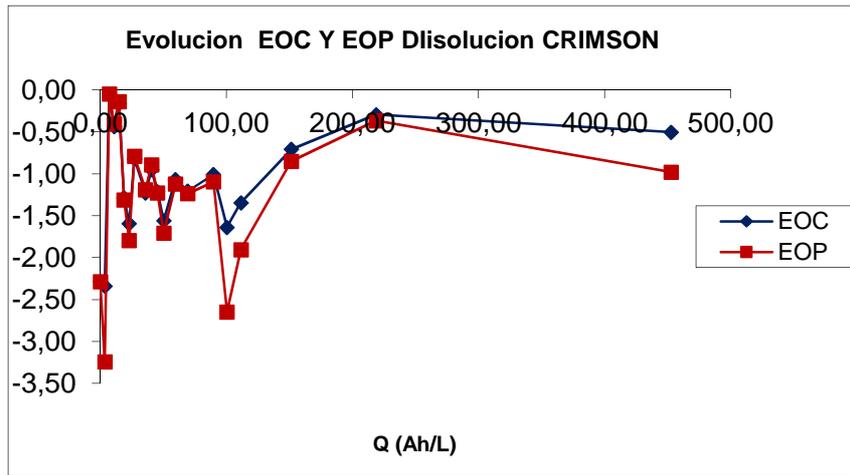


Figura 8.14. Evolución del Estado de Oxidación del Carbono y del Estado de Oxidación Promedio en los procesos de óxido-reducción de la disolución CRIMSON a lo largo de la electrolisis

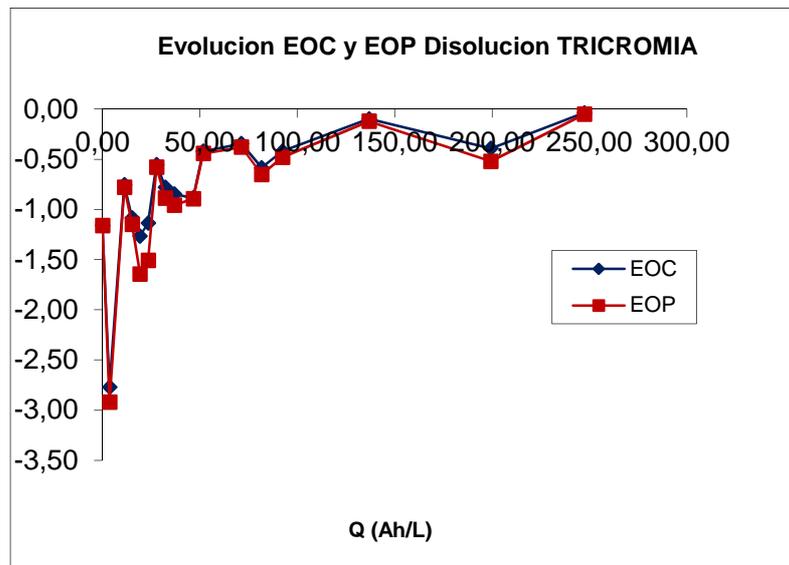


Figura 8.15. Evolución del Estado de Oxidación del Carbono y del Estado de Oxidación Promedio en los procesos de óxido-reducción de la disolución TRICROMIA a lo largo de la electrolisis

En los cuatro casos mostrados en las Figuras (8.12, 8.13, 8.14 y 8.15) se observa una primera fase en la que EOC y EOP son crecientes, es decir, la oxidación de la disolución tiene lugar de forma preferente a la mineralización.

Posteriormente se observa una fase en la que EOC y EOP permanecen prácticamente constantes. Esto implica que, aunque el proceso es capaz de continuar oxidando y mineralizando la muestra, ambos procesos suceden a velocidades similares por lo que la composición de la muestra podría considerarse invariable.

8.2.2.7. VARIACIÓN EFICIENCIA DE CORRIENTE PROMEDIO (ECP)

La Eficiencia de Corriente Promedio nos indica la fracción de corriente que se ha empleado en disminuir la DQO en un determinado porcentaje, mientras que la EOC proporciona información sobre la eficiencia con que es degradada la estructura carbonada de la molécula de colorante, el valor de ECP nos aporta una estimación acerca de la eficiencia de la degradación de toda la molécula.

Para valores de carga del orden de 250 A.h/L se obtienen valores de ECP comprendidos entre 0,70% en la disolución YELLOW y 1,63% en la disolución CRIMSON

Para valores de carga del orden de 90 A.h/L se obtienen valores de ECP comprendidos entre 1.11% en la disolución YELLOW y 2,24 % en la disolución NAVY

Estos resultados se muestran en la Tabla (8.9), Evolución de la eficacia en Corriente Promedio en los procesos de óxido-reducción de las disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura de los colorantes Procion HEXL

COLORANTE	Q (A.h/L)	ECP (%)
PROCION YELLOW HEXL	0,00	-
1,5 g/L previo tintura	89,71	1,11
	239,41	0,70
PROCION NAVY HEXL	0,00	-
1,5 g/L previo tintura	92,42	2,24
	244,00	1,50
PROCION CRIMSON HEXL	0,00	-
1,5 g/L previo tintura	89,71	2,12
	218,78	1,63
TRICROMIA	0,00	-
0,5 gr/L por colorante previo tintura	92,42	1,36
	247,39	0,97

Tabla 8.9. Evolución de la Eficacia en Corriente Promedio en los procesos de óxido-reducción de las disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura de los colorantes Procion HEXL

En todos los casos, se produce una disminución del porcentaje de ECP durante el tiempo de electrólisis, esto podría explicarse por el hecho de que inicialmente las reacciones principales son la degradación de los cromóforos y los grupos reactivos de las moléculas de colorante pero a medida que disminuye su concentración van dejando paso a reacciones de degradación más complejas y a la electrólisis del agua por lo que la eficiencia disminuye a lo largo del proceso.

El presente trabajo se refiere a la degradación electroquímica de tres colorantes reactivos cuyo peso molecular es muy superior al de otros colorantes comúnmente estudiados, y además sin presencia de un mediador inorgánico como el "cloro activo". Adicionalmente, se debe tener en cuenta que los colorantes estudiados en este trabajo

están protegidos por patentes para que su pureza sea desconocida. Por este motivo entre otros las soluciones que se obtienen después de un proceso de tintura real de tejidos de algodón proporcionan solutos no controlados.

8.2.2.8. VARIACIÓN DE LA EFICIENCIA EN CORRIENTE INSTANTÁNEA (ECI)

La Eficiencia en Corriente Instantánea (ECI) del proceso electroquímico en un instante t , nos informa de la cantidad de carga efectivamente consumida en la oxidación de la materia orgánica. La variación de la ECI nos da una idea de la carga requerida para obtener la disminución de DQO propia del intervalo comprendido entre $t + \Delta t$, Los resultados obtenidos se pueden ver en la Tabla (8.10). Evolución de la Eficacia en Corriente Instantánea en los procesos de óxido-reducción de las disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura de los colorantes Procion HEXL y en las Figuras (8.16). Evolución de la Eficiencia de Corriente Instantánea Normalizada (ECI (t)/ECI (i)) en la electrolisis de la Disolución YELLOW y de la Disolución CRIMSON y (8.17) Evolución de la Eficiencia de Corriente Instantánea Normalizada (ECI (t)/ECI (i)) en la electrolisis de la Disolución NAVY y de la Disolución TRICROMIA.

Los procesos llevados a cabo presentan una primera fase en la que la eficiencia en corriente instantánea presenta variaciones tanto en sentido positivo y negativo sin definir una tendencia, esto puede ser debido a una necesidad inicial del sistema para obtener las condiciones óptimas de eficiencia. Posteriormente, a partir de cargas de aprox 100 Ah/L se observa un valor de eficiencia en corriente instantánea normalizada que se va estabilizando tendiendo a cero por lo que la Eficiencia en Corriente Instantánea va disminuyendo progresivamente al aumentar la carga pasada.

COLORANTE	Q (A.h/L)	ECI (%)
PROCION YELLOW HEXL	0,00	-
1,5 g/L previo tintura	89,71	3,78
	239,41	0,69
PROCION NAVY HEXL	0,00	-
1,5 g/L previo tintura	92,42	4,83
	244,00	0,63
PROCION CRIMSON HEXL	0,00	-
1,5 g/L previo tintura	89,71	4,33
	218,78	0,78
TRICROMIA	0,00	-
0,5 gr/L por colorante previo tint	92,42	2,40
	247,39	0,79

Tabla 8.10. Evolución de la Eficacia en Corriente Instantánea en los procesos de óxido-reducción de las disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura de los colorantes Procion HEXL

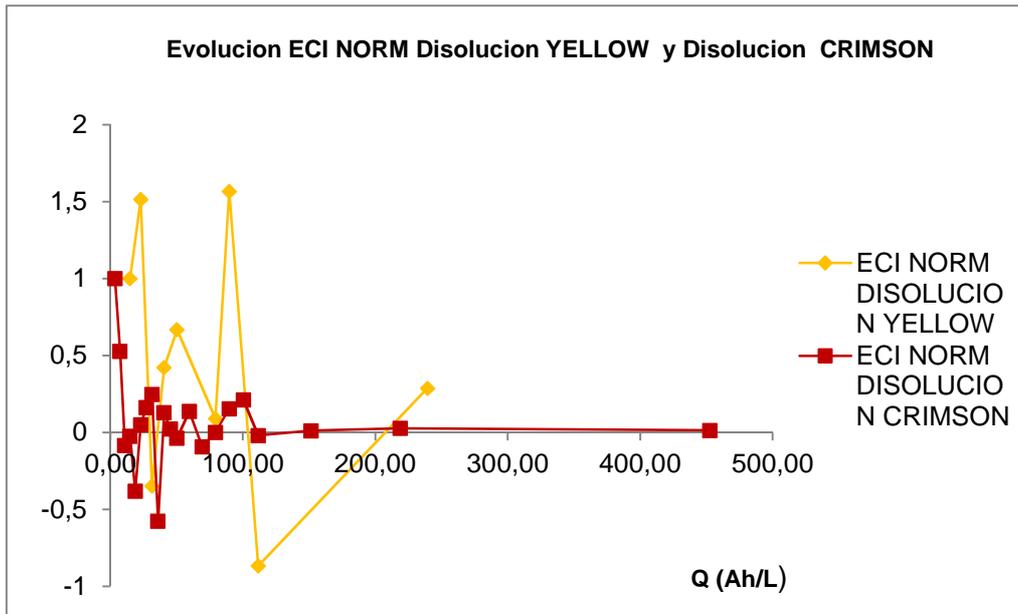


Figura 8.16. Evolución de la Eficiencia de Corriente Instantánea Normalizada ($ECI(t)/ECI(i)$) en la electrólisis de la Disolución YELLOW y de la Disolución CRIMSON

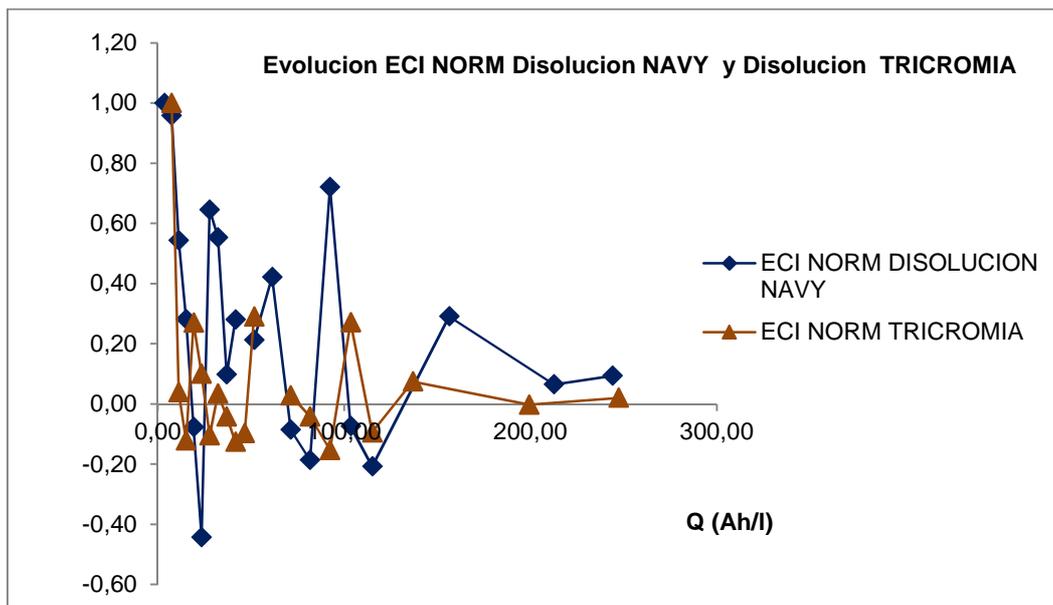


Figura 8.17. Evolución de la Eficiencia de Corriente Instantánea Normalizada ($ECI(t)/ECI(i)$) en la electrólisis de la Disolución NAVY y de la Disolución TRICROMIA

Es interesante el hecho de que, a medida que transcurren las electrólisis, la eficiencia va disminuyendo. Esto se explica si tenemos en cuenta que al principio la reacción principal es la degradación de colorante y a medida que disminuye su concentración, debido a su degradación, la electrólisis del agua constituye un proceso paralelo que se da cada vez en más extensión haciendo que la eficacia decrezca.

8.2.2.9. VARIACIÓN DE LA EFICIENCIA DE CORRIENTE PROMEDIO (ECP) EN RELACIÓN A LA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGENO (DQO). ECP/DQO

La ECP por unidad de DQO inicial (ECP/DQO₀) es un parámetro importante que nos ofrece una idea global de la eficiencia de un proceso electroquímico. Mientras que la ECP da una idea de la eficiencia global del proceso electroquímico, la ECP/DQO₀ se refiere a la eficiencia con la que se elimina una unidad del valor de DQO inicial [2].

COLORANTE	Q (A.h/L)	DQO (mg/L)	ECP (%)	ECP/DQO ₀
PROCION YELLOW HEXL	0,00	882,67	-	-
1,5 g/L previo tintura	89,71	648,00	1,11	0,13%
	239,41	520,00	0,70	0,08%
PROCION NAVY HEXL	0,00	1312,00	-	-
1,5 g/L previo tintura	92,42	826,00	2,24	0,17%
	244,00	533,33	1,50	0,11%
PROCION CRIMSON HEXL	0,00	1768,00	-	-
1,5 g/L previo tintura	89,71	1319,33	2,12	0,12%
	218,78	986,00	1,63	0,09%
TRICROMIA	0,00	1192,00	-	-
0,5 gr/L por colorante previo tintura	92,42	896,50	1,36	0,11%
	247,39	682,67	0,97	0,08%

Tabla 8.11. Evolución de la ECP/DQO₀ en los procesos de óxido-reducción de las disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura de los colorantes Procion HEXL

La Tabla (8.11). Evolución de la ECP/DQO₀ en los procesos de óxido-reducción de las disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura de los colorantes Procion HEXL muestra los resultados obtenidos para éstos la ECP y la ECP/DQO₀ en dos puntos clave de los procesos de óxido-reducción y oxidación. Por un lado, se ha tenido en cuenta el punto de la electrólisis en el que el grupo azo del colorante (-N=N-) ha sido degradado en un 99 %. El valor de carga correspondiente a este punto se ha determinado teóricamente considerando la cinética de decoloración (ruptura del grupo -N=N-) [3] el segundo punto de la electrólisis a tener en cuenta es el final de las electrólisis. Como puede verse en los resultados de la Tabla (8.10), tanto ECP como ECP/DQO₀ son mayores en el momento de decoloración completa que al final de la electrólisis lo cual es lógico considerando que la eficiencia disminuye con el tiempo.

8.2.2.10. CINÉTICA DE DEGRADACIÓN DE LOS GRUPOS CROMÓFOROS, HPLC (CROMATOGRAFÍA LIQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN)

Las diferentes muestras tomadas a lo largo de la electrólisis se analizan por Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC).

Se obtienen las áreas de los picos correspondientes a longitudes de onda a las que absorben los grupos cromóforos de cada colorante.

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

- Procion Yellow HEXL, 420nm
- Procion Navy HEXL, 610nm
- Procion Crimson HEXL, 549nm

El área cromatografica se encuentra en relación directa con la concentración del colorante por lo que podemos obtener información acerca de la cantidad de colorante con su grupo cromóforo inalterado que aún permanece en la disolución y la evolución de estas áreas nos proporciona la información acerca de los procesos de desaparición de los grupos cromóforos.

En la Figura (8.18) “Evolucion de la decoloración de las disoluciones YELLOW, CRIMSON, NAVY y TRICROMIA en las muestras extraídas a lo largo de cada uno de los procesos de óxido-reducción” podemos observar la decoloración de las muestras obtenidas en el proceso de oxidación-reducción correspondientes a las diferentes disoluciones, YELLOW, NAVY, CRIMSON y disolución TRICROMIA. En ellas se ha marcado la muestra correspondiente a la Q_{dec} que es el valor de carga necesaria para obtener una decoloración completa (suponiendo una disminución de la concentración de colorante del 99% como decoloración completa).

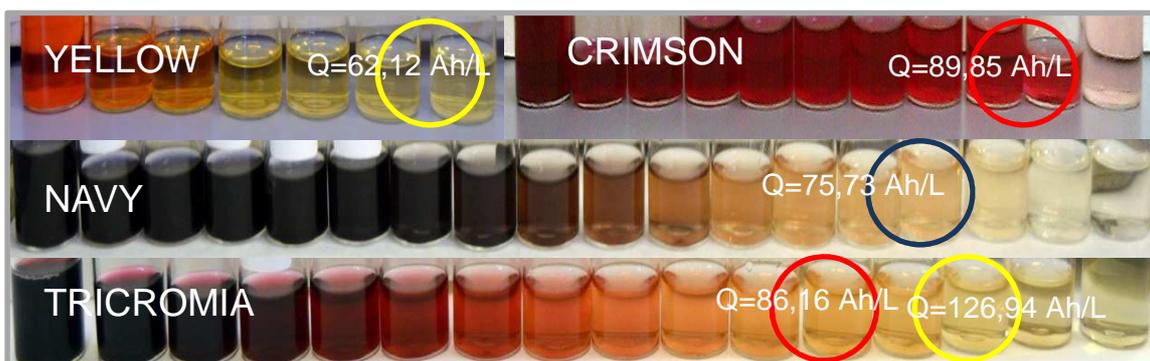


Figura 8.18. Evolucion de la decoloración de las disoluciones YELLOW, CRIMSON, NAVY y TRICROMIA en las muestras extraídas a lo largo de cada uno de los procesos de óxido-reducción

En la disolución TRICROMIA a simple vista podemos apreciar que el primer color que se va eliminando es el azul del Navy seguido del rojo del Crimson y por último desaparece el amarillo del Yellow.

En las siguientes Figuras (8.19-8.21) se muestra la evolución cromatografica durante la electrólisis de las disoluciones correspondientes a cada colorante; Procion Yellow HEXL, Procion Navy HEXL, y Procion Crimson HEXL, a la longitud de onda de máxima absorción para cada uno de ellos $\lambda=420$ nm, $\lambda=610$ nm y $\lambda=549$ nm respectivamente en función de la carga especifica aplicada Q (Ah/ L) en las muestras obtenidas durante el proceso de oxidación-reducción a 125 mA/ cm^2 . Las soluciones iniciales fueron los tres colorantes hidrolizados obtenidos después de los procesos de tintura.

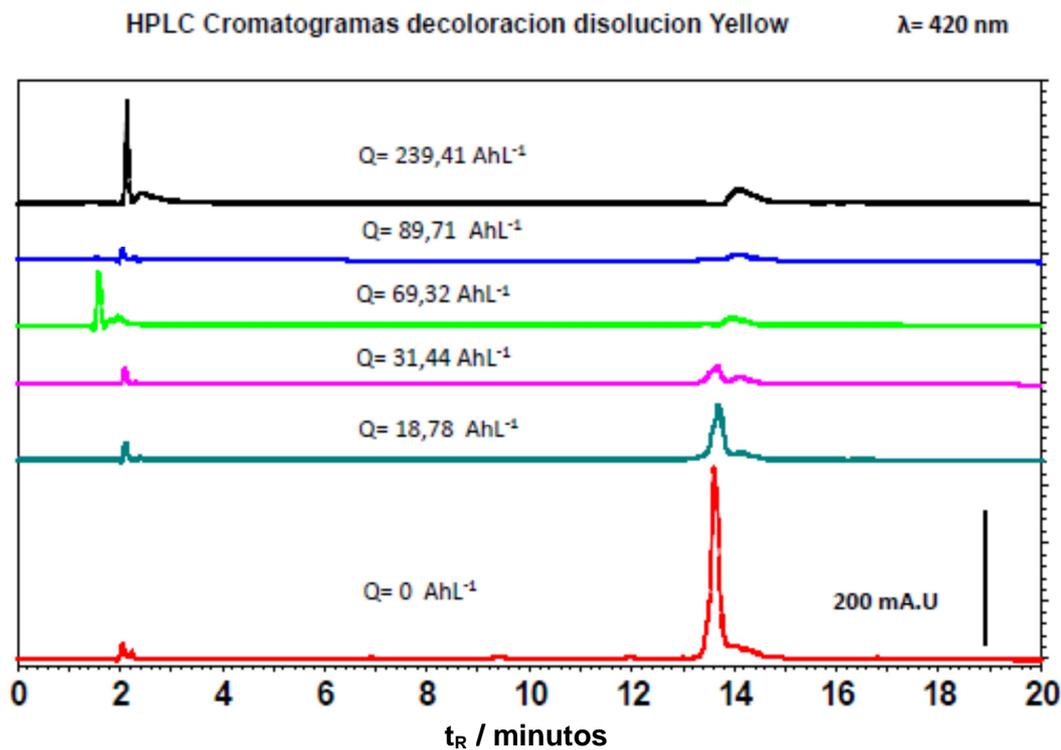


Figura 8.19. Evolución cromatografica durante la electrólisis de la disolución Yellow, frente a la carga aplicada Q (Ah/ L) de las muestras obtenidas durante el proceso de oxidación-reducción a 125 mA/ cm^2 .

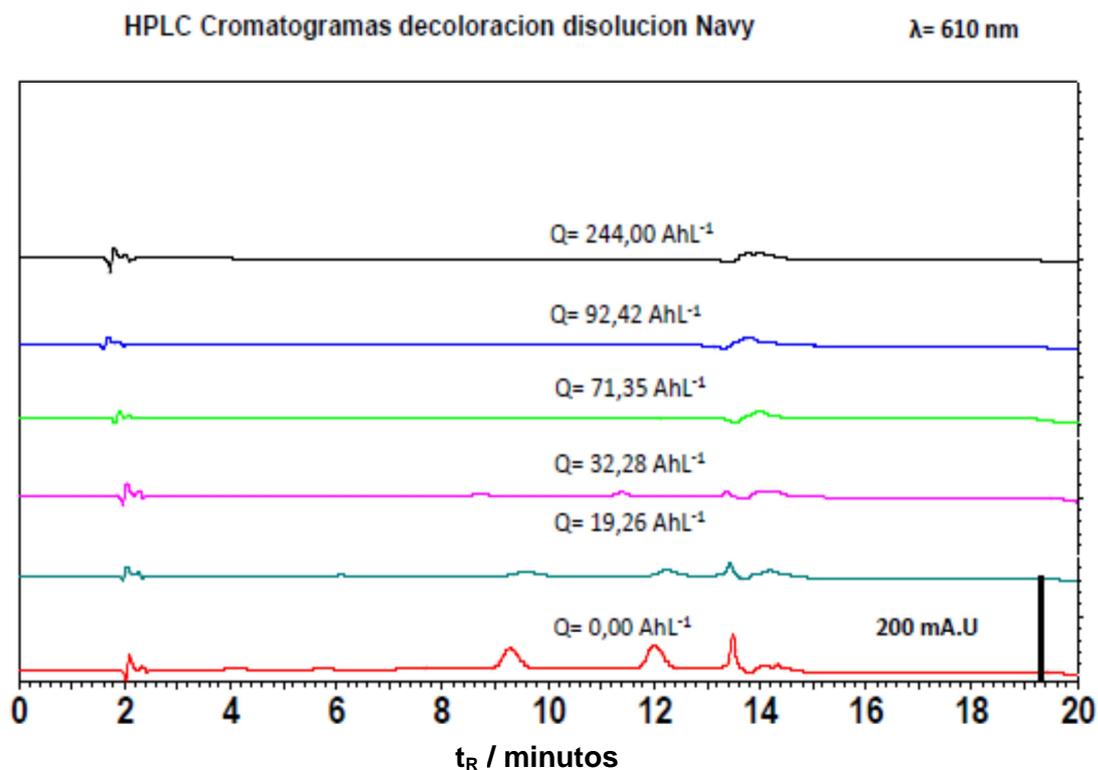


Figura 8.20. Evolución cromatografica durante la electrólisis de la disolución Navy, frente a la carga aplicada Q (Ah/ L) de las muestras obtenidas durante el proceso de oxidación-reducción a 125 mA/ cm^2 .

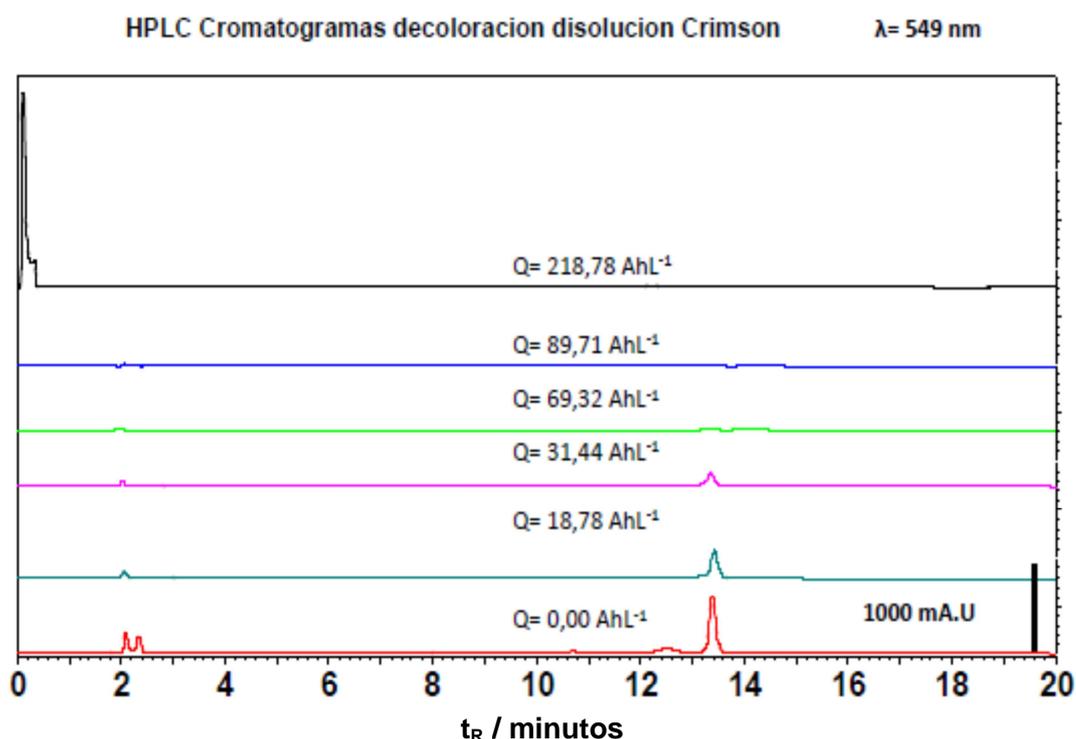


Figura 8.21. Evolución cromatografica durante la electrólisis de la disolución Crimson, frente a la carga aplicada Q (Ah/ L) de las muestras obtenidas durante el proceso de oxidación-reducción a 125 mA/ cm^2 .

En la Figura (8.22) se representa la variación logarítmica de las áreas normalizadas $\ln(S/S_0)$ de los picos de los cromóforos en las disoluciones YELLOW, NAVY y CRIMSON correspondientes a cada colorante; Procion Yellow HEXL, Procion Navy HEXL, y Procion Crimson HEXL, a la longitud de onda de máxima absorción para cada uno de ellos $\lambda=420 \text{ nm}$, $\lambda=610 \text{ nm}$ y $\lambda=549 \text{ nm}$ respectivamente en función de la carga específica aplicada Q (Ah/L) en el proceso de electrolisis.

La evolución del área de los picos de los cromóforos de cada colorante en estas disoluciones presenta una disminución exponencial conforme aumenta la carga, que es el comportamiento típico de una cinética de decoloración de pseudo-primer orden. Este aspecto se confirma en la Figura (8.24) de la que se obtienen tres rectas de las que tras realizar el correspondiente ajuste obtenemos siguientes ecuaciones

$$\begin{aligned} \text{Disolución YELLOW: } & y = -0,0759x + 0,1146 \\ \text{Disolución NAVY: } & y = -0,0615x + 0,0575 \\ \text{Disolución CRIMSON: } & y = -0,0539x + 0,1623 \end{aligned}$$

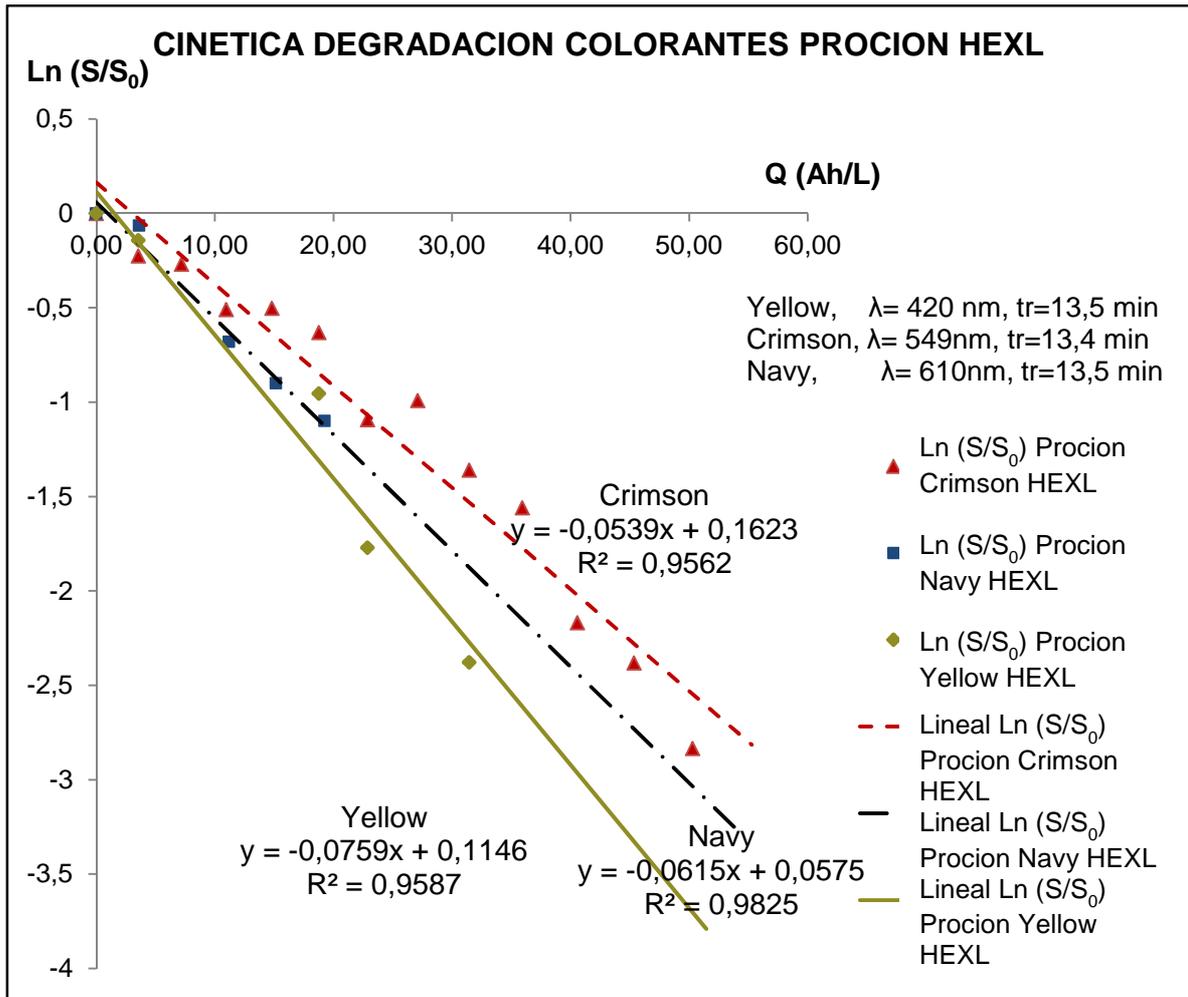


Figura 8.22. Variación logarítmica de las áreas normalizadas de los picos de los cromóforos de los colorantes Yellow, Navy y Crimson, $\text{Ln}(S/S_0)$ a 420nm, 610nm y a 549 nm frente a la carga Q (Ah/L) aplicada en el proceso de electrolisis de las disoluciones YELLOW, NAVY y CRIMSON.

La pendiente de cada una de estas rectas se corresponde con la constante de velocidad de decoloración, K_{ap} (L/Ah) del proceso de óxido-reducción de cada uno de los colorantes, Tabla (8.12)

Del ajuste de las rectas obtenemos que al aplicar una carga $Q_{dec} = 62,12 \text{ Ah/L}$ nos quedara un 1% del cromóforo del colorante Yellow, al aplicar una carga $Q_{dec} = 75,73 \text{ Ah/L}$ quedaría un 1% del cromóforo del colorante Navy y al aplicar una carga $Q_{dec} = 89,85 \text{ Ah/L}$ quedaría un 1% del cromóforo del colorante Crimson.

En la Figura (8.23) se observa la variación logarítmica de las áreas normalizadas de los picos de los cromóforos de los colorantes Yellow y Crimson, $\text{Ln}(S/S_0)$ a 420nm y a 549nm frente a la carga aplicada Q (Ah/L) en el proceso de electrolisis de la disolución TRICROMIA en la que estaban presentes los tres colorantes.

La evolución del área de los picos de los cromóforos de cada colorante en la disolución TRICROMIA también presenta una disminución exponencial conforme aumenta la carga, que es el comportamiento típico de una cinética de decoloración de

pseudo-primero orden. Este aspecto nos lo confirma la representación logarítmica en la Figura (8.23) en la que se obtienen dos rectas de las que tras realizar el correspondiente ajuste obtenemos siguientes ecuaciones:

Procion Yellow HEXL $y = -0,0364x - 0,0304$
 Procion Crimson HEXL $y = -0,0562x + 0,1692$

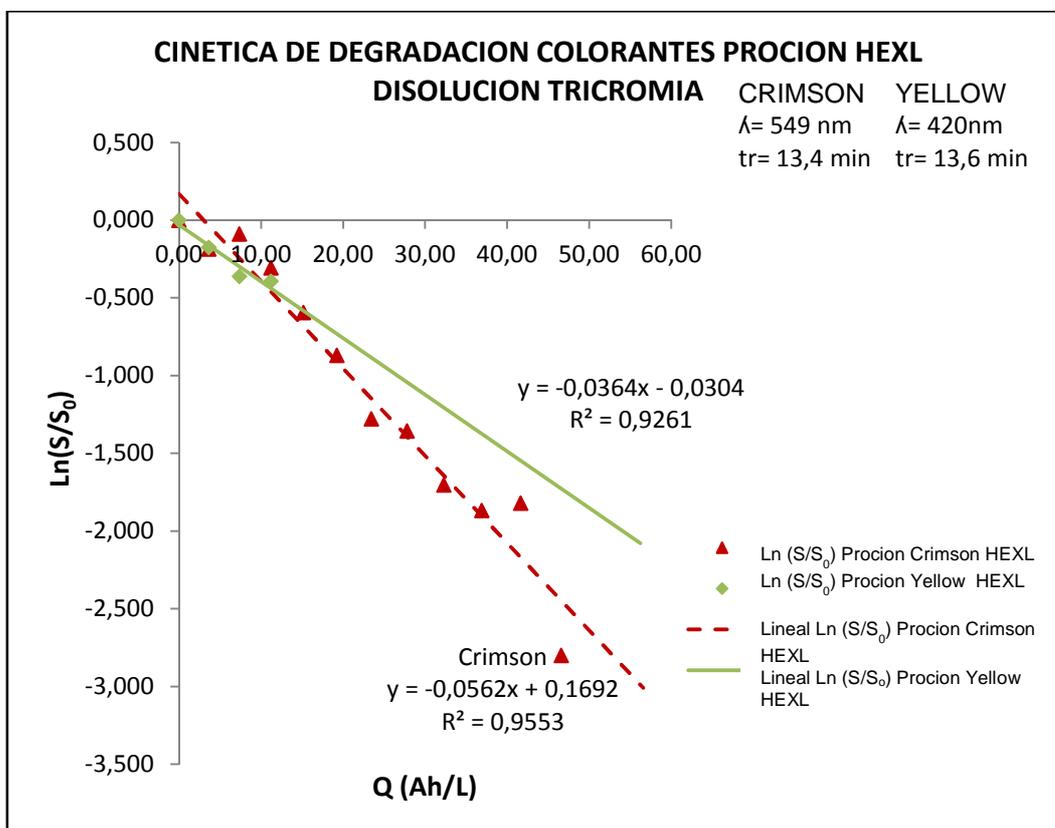


Figura 8.23. Variación logarítmica de las áreas normalizadas de los picos del cromóforo de los colorantes Yellow y Crimson. Ln(S/S₀) a 420nm y a 549nm frente a la carga aplicada Q (Ah/L) en el proceso de electrolisis de la disolución TRICROMIA.

En esta disolución no se han podido tomar más valores de áreas debido a que la concentración de cada uno de los colorantes es inferior a la que había en la disolución de cada colorante individual, con lo que las áreas de los picos no se pueden cuantificar. Se ha de extrapolar. Tampoco hay valores del Navy debido a que a la concentración del experimento no se ha registrado ningún valor del área. Necesitaríamos concentraciones mayores de colorante.

La pendiente de estas dos rectas se corresponde con la constante de velocidad de decoloración, K_{ap} (L/Ah) del proceso de óxido-reducción de cada uno de los colorantes, Tabla (8.12)

Del ajuste de las rectas obtenemos que al aplicar una carga $Q_{dec}=85,16$ Ah/L nos quedara un 1% del cromóforo Crimson, al aplicar una carga $Q_{dec}=126,94$ Ah/L quedaría un 1% del cromóforo Yellow. Del cromóforo del Navy podemos decir que ha desaparecido con anterioridad ya que no se han podido tomar valores de los picos.

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

Estos análisis nos permiten comprobar que los picos correspondientes al cromóforo de cada colorante desaparecen completamente en los procesos de óxido-reducción en las diferentes disoluciones, presentando evoluciones similares cuando tenemos un solo colorante y cuando están los tres presentes en una disolución.

Las cinéticas de decoloración son siempre de pseudo-primer orden.

La Tabla (8.12) muestra el resumen de las constantes cinéticas de decoloración obtenidas para cada colorante tanto en las disoluciones en las que hay un solo colorante como en la disolución TRICROMIA en la que se encuentran presentes los tres colorantes obtenidos del análisis de regresión lineal $\ln(S/S_0)$ frente a Q (Ah/ L).

1% AZO					
Colorante/ Disolución	Concentración (g/L)	λ (nm)	Tr (min)	K_{ap} (L/Ah)	Q_{dec} (Ah/L)
Procion Yellow HEX/ Disolución Yellow	1,5 g/L previo tintura	420	13,5	0,076	62,12
Procion Navy HEXL/Disolución Navy	1,5 g/L previo tintura	610	13,5	0,061	75,73
Procion Crimson HEXL/ Disolución Crimson	1,5 g/L previo tintura	549	13,4	0,054	89,85
Procion Yellow HEXL/Disolución TRICROMIA	0,5 gr/L por colorante previo tintura	420	13,6	0,036	126,94
Procion Navy HEXL/Disolución Tricromía	0,5 gr/L por colorante previo tintura	610	13.5	-	-
Procion Crimson HEXL/ Disolución Tricromía	0,5 gr/L por colorante previo tintura	549	13,4	0,056	85,16

Tabla 8.12. Valores de la constante de velocidad de decoloración, K_{ap} (L/Ah) correspondientes al proceso de óxido-reducción de las disoluciones YELLOW, NAVY, CRIMSON y TRICROMIA y valores de la carga de decoloración Q_{dec} (Ah/L) para una decoloración completa (99 por ciento) para cada uno de los colorantes en las electrolisis de las diferentes disoluciones

En el análisis de los datos se observa diferencia de valores tanto en la constante de decoloración (K_{ap}) como en la carga de decoloración (Q_{dec}) para el Procion Yellow cuando está solo y cuando está en disolución con otros colorantes, la causa de esta diferencia radica en que la concentración del colorante cuando esta solo es mucho mayor que cuando está formando parte de la tricromía y en este último caso tenemos pocos valores para el ajuste de la recta de regresión por lo que el error cometido puede ser considerable y solo lo tenemos que considerar como tendencia. Todas las constantes de decoloración muestran valores muy similares, entre 0,05 y 0,08 (L/ Ah).

En la Tabla (8.12) también se presenta la carga de decoloración (Q_{dec}) que es el valor de carga necesaria para obtener una decoloración completa (suponiendo una disminución de la concentración de colorante del 99% como decoloración completa), lo cual se producen en el intervalo de 60.00-126,94 Ah/ L.

Estos resultados nos indican que el agua tratada podría ser vertida ya a los efluentes sin que generara contaminación por aporte de color pero además nos abre la posibilidad de que también pueda ser reutilizada en varios procesos de teñido, con el consiguiente ahorro de agua y de electrolito.

8.2.2.11. EVOLUCIÓN DE LOS COMPUESTOS AROMÁTICOS

En las Figuras (8.24, 8.25, 8.26 y 8.27) se representa la evolución del área correspondiente a cada uno de los picos cromatograficos que aparecen en la zona de longitud de onda correspondiente a 250 nm que es un valor dentro del rango Ultravioleta. Dicha variación se representa en función de la carga específica aplicada $Q(Ah/L)$ y del tiempo de retención t_r (min) a lo largo del proceso de electrolisis de las disoluciones YELLOW, NAVY, CRIMSON y TRICROMIA

La absorbancia a longitudes de onda comprendidas en la región ultravioleta del espectro indica que la especie absorbente posee una estructura aromática y la evolución de las áreas de los picos cromatograficos detectados aporta información acerca de la variación de las concentraciones de los mismos a lo largo de la electrolisis

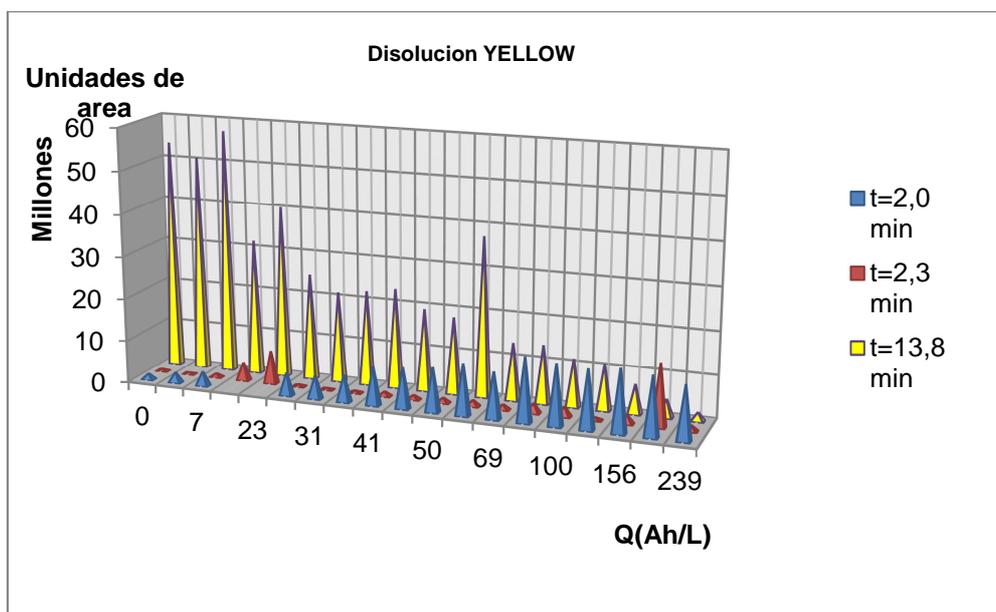


Figura 8.24. Evolución del área de los picos cromatograficos detectados a 250 nm en función de la carga específica aplicada Q (Ah/L) y del tiempo de retención t_r (min) a lo largo del proceso de electrolisis de la Disolución YELLOW.

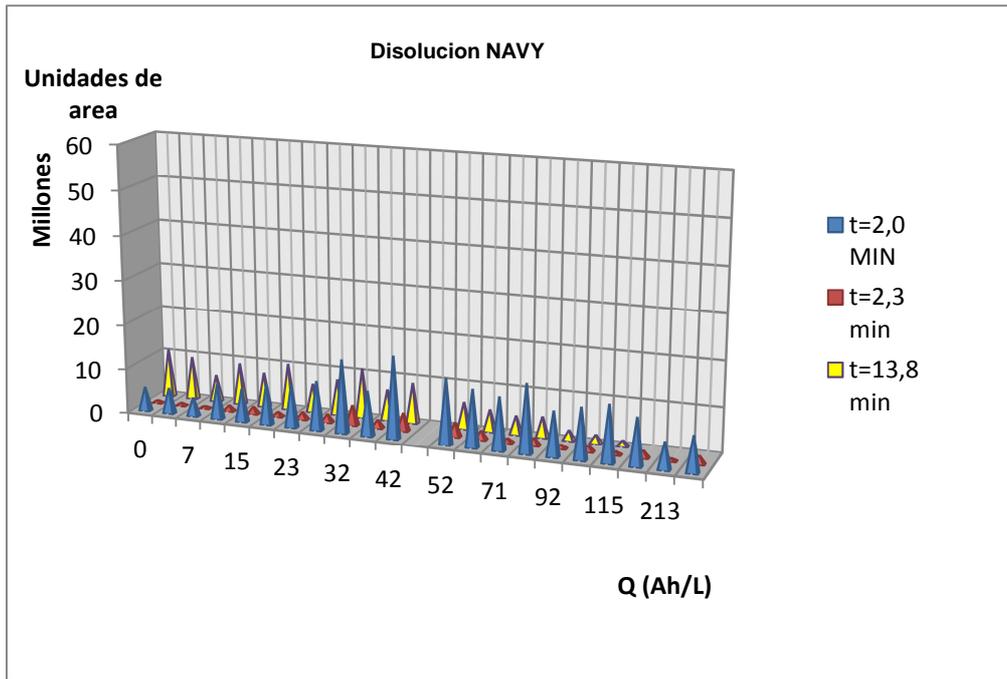


Figura 8.25. Evolución del área de los picos cromatograficos detectados a 250 nm en función de la carga especifica aplicada Q (Ah/L) y del tiempo de retención tr (min) a lo largo del proceso de electrolisis de la Disolución NAVY.

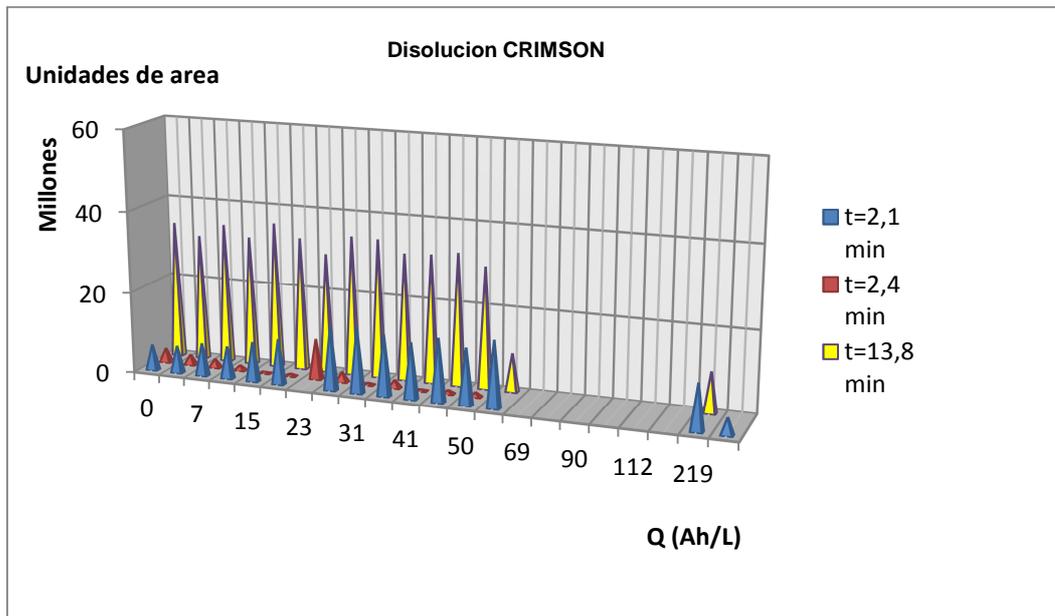


Figura 8.26. Evolución del área de los picos cromatograficos detectados a 250 nm en función de la carga especifica aplicada Q (Ah/L) y del tiempo de retención tr (min) a lo largo del proceso de electrolisis de la Disolución CRIMSON.

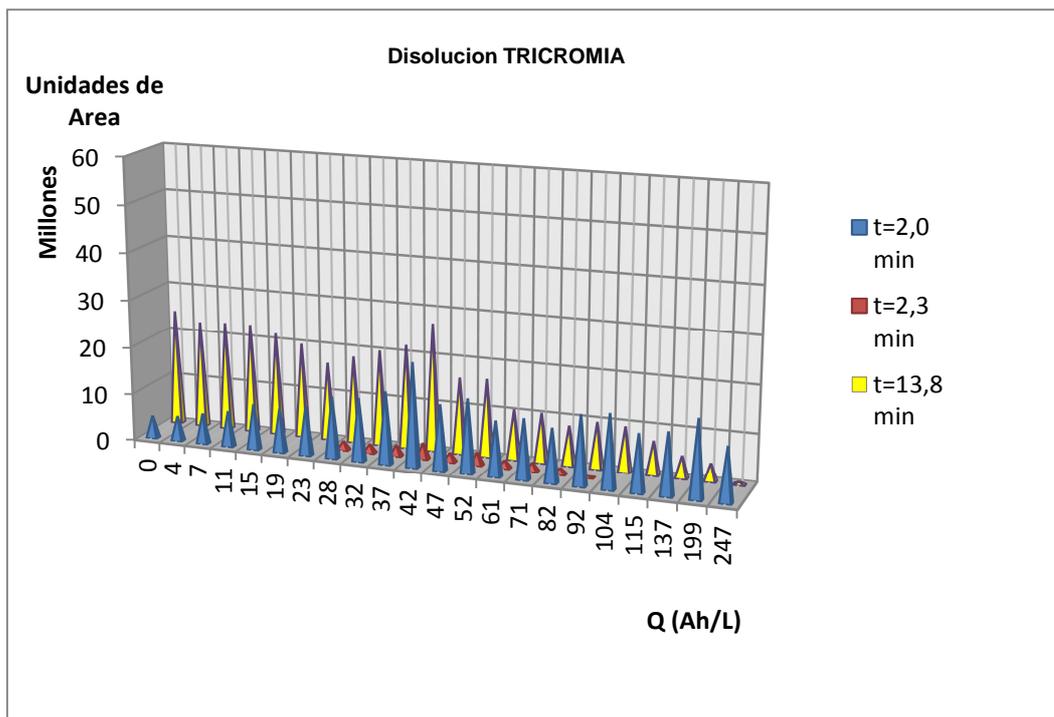


Figura 8.27. Evolución del área de los picos cromatograficos detectados a 250 nm en función de la carga específica aplicada Q (Ah/L) y del tiempo de retención t_r (min) a lo largo del proceso de electrolisis de la Disolución TRICROMIA.

En todos los casos vemos que las áreas de los diferentes picos van variando con el paso de la carga, por la continua variación en la composición y concentración de los compuestos aromáticos en el proceso de oxidación-reducción esto es debido a la complejidad de las moléculas, la espectroscopia UV-Vis y FTIR nos confirmaran estos detalles y proporcionararan más información al respecto.

8.2.2.12. EVOLUCION DE LOS ESPECTROS UV-VISIBLE y FTIR

Mediante espectroscopia UV-Visible también se hace seguimiento de la degradación de los grupos cromóforos. A continuación se muestran los espectros UV-Visible correspondientes a las distintas muestras extraídas a lo largo de la electrolisis de las cuatro disoluciones, Figuras (8.28, 8.29, 8.30 y 8.31). La banda correspondiente al grupo azo de cada colorante se sitúa en torno a 420nm, 610 nm y 549 nm para el Procion Yellow, Procion Navy y Procion Crimson respectivamente.

Se obtienen los espectros de todas las muestras y comparamos la evolución de los picos obtenidos en la zona visible, su evolución nos proporciona la información acerca de la decoloración.

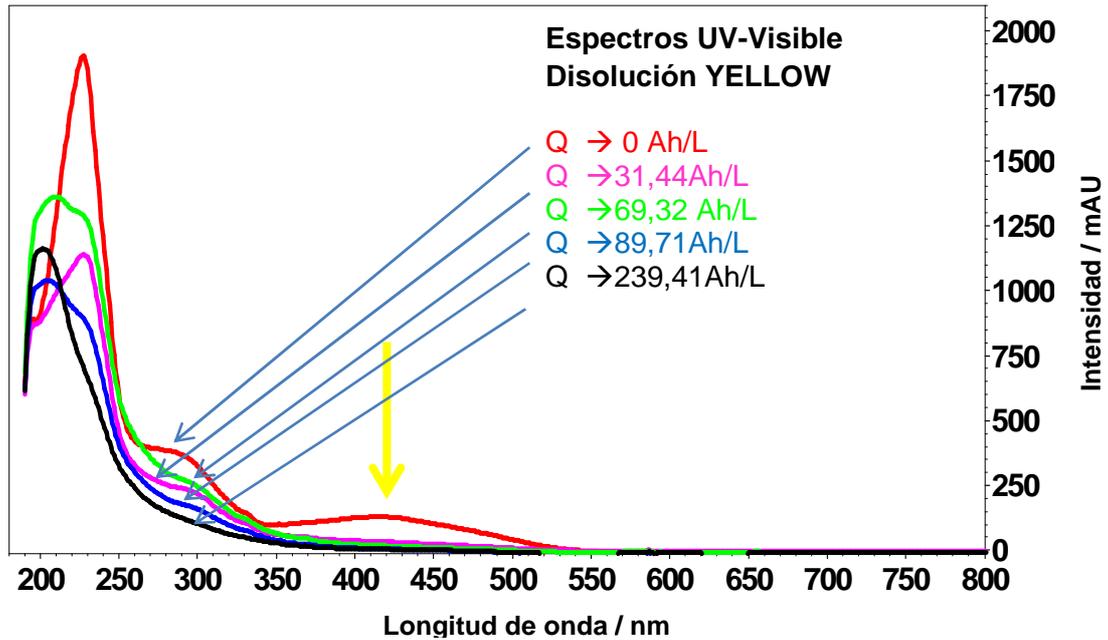


Figura 8.28. Evolución UV-Visible con la carga específica aplicada Q (Ah/L) a lo largo del proceso de electrolisis de la disolución YELLOW. La banda correspondiente al grupo azo (cromóforo) se sitúa en torno a los 420 nm.

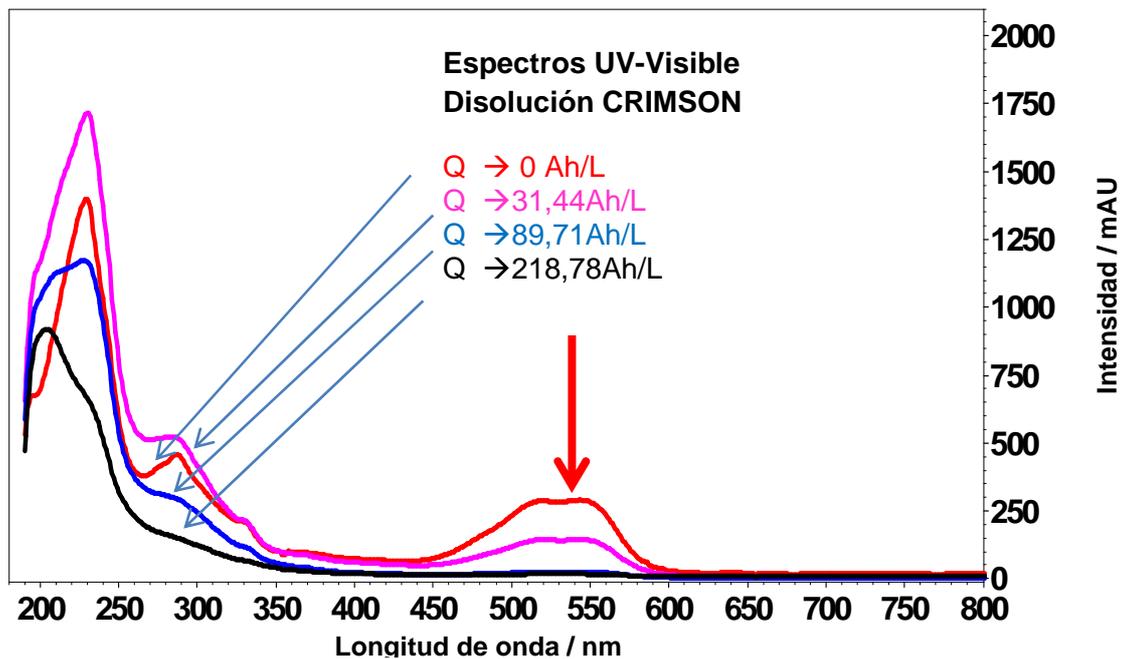


Figura 8.29. Evolución UV-Visible con la carga específica aplicada Q (Ah/L) a lo largo del proceso de electrolisis de la disolución CRIMSON. La banda correspondiente al grupo azo (cromóforo) se sitúa en torno a los 549 nm.

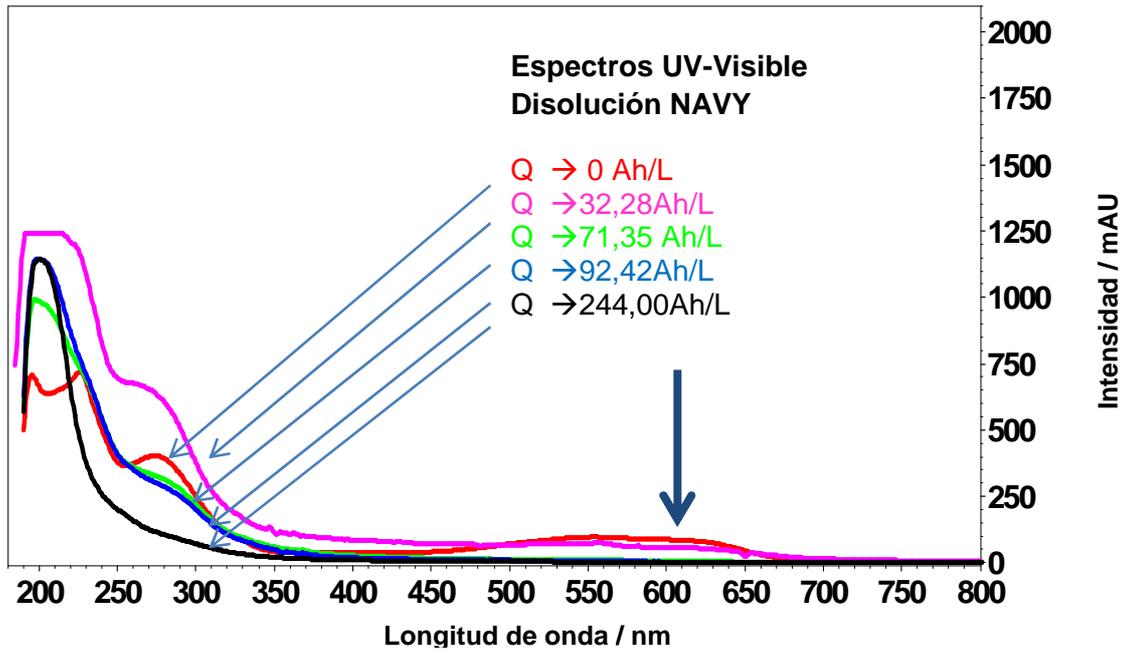


Figura 8.30. Evolución UV-Visible con la carga específica aplicada Q (Ah/L) a lo largo del proceso de electrólisis de la disolución NAVY. La banda correspondiente al grupo azo (cromóforo) se sitúa en torno a los 610 nm.

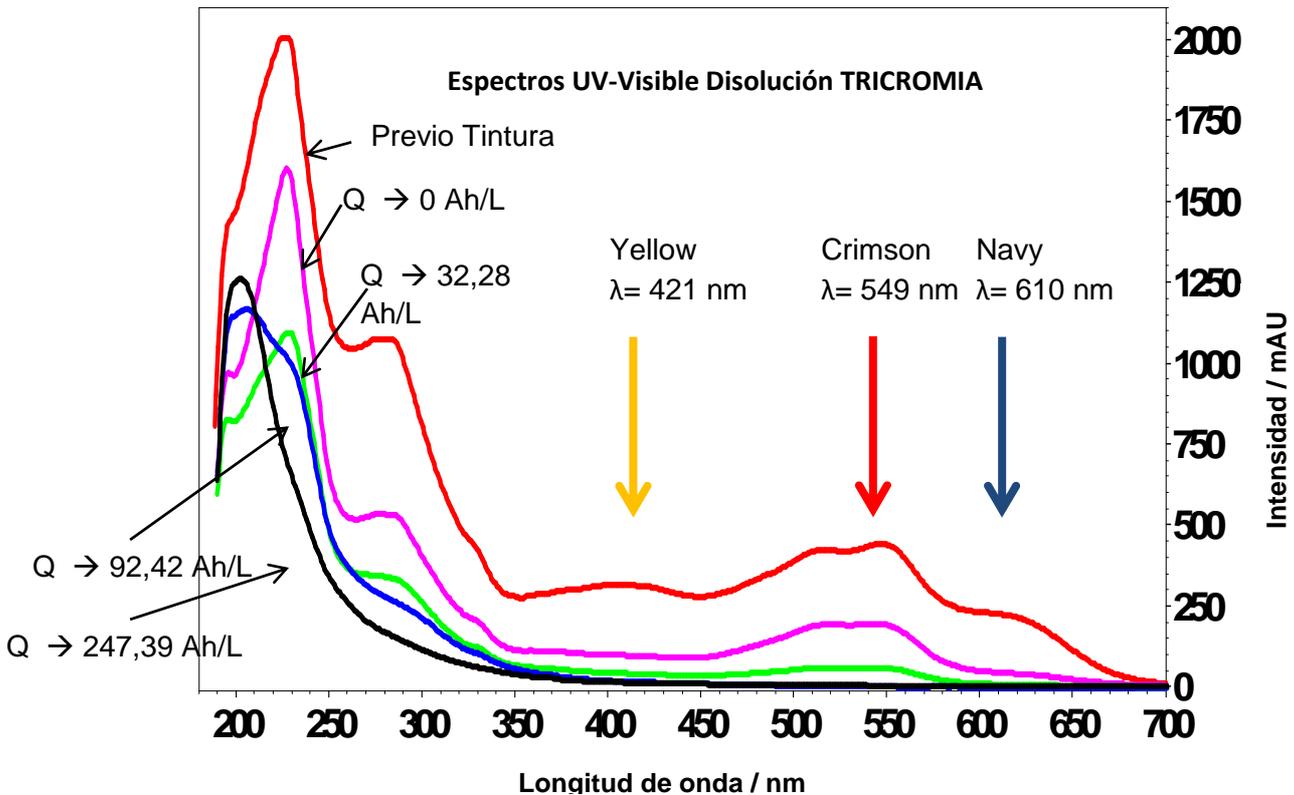


Figura 8.31. Evolución UV-Visible con la carga específica aplicada Q (Ah/L) a lo largo del proceso de electrólisis de la disolución TRICROMIA. Las bandas correspondientes a los tres grupos azo (cromóforos) se sitúan en torno a 420nm, 549nm y 610 nm para el Proción Yellow, Proción Crimson y Proción Navy respectivamente.

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

En las figuras anteriores podemos apreciar que las bandas correspondientes a los grupo azo de cada colorante situada en torno a 420nm, 549nm y 610 nm asociadas a los grupos cromóforos del Procion Yellow, Procion Crimson y Procion Navy respectivamente desaparecen completamente al paso de la carga en las diferentes electrolisis confirmando que hay decoloración completa en todos los casos.

La banda centrada en torno a 280 nm, que está asociada a la presencia de grupos triazínicos [4], desaparece completamente al inicio de la hidrolisis. Esta eliminación de grupos triazínicos está confirmada por los datos de eliminación de TN ya que al aplicar una carga de 92,42 Ah/L se ha eliminado un 12,71% de nitrógeno presente en la disolución.

La banda a 230 nm, que corresponde a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ de los anillos bencénicos [5]–[8], no desaparece indicando que estas estructuras moleculares permanecen como productos de la electrólisis.

Al final de la electrolisis aparece una nueva banda alrededor de 210 nm típicamente asociada a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de especies oxidadas tipo carbonilo [4].

En todos los casos las bandas asociadas a compuestos aromáticos situadas en torno a los 250nm evolucionan variando en su tamaño y posición pero sin desaparecer lo que nos indica que se produce una decoloración completa y una mineralización parcial. Se ha eliminado por completo el cromóforo, nos quedan compuestos aromáticos que van evolucionando variando la composición de la disolución.

La Figura (8.32) muestra los espectros FTIR de disolución TRICROMIA antes y después de la electrólisis.

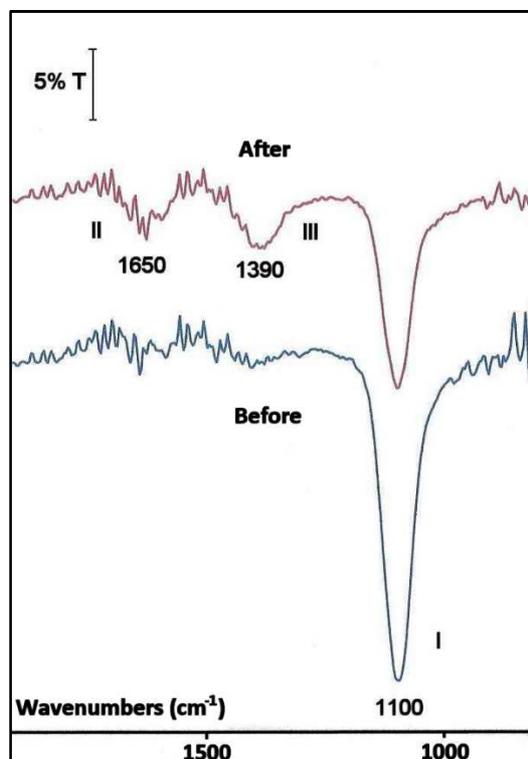


Figura 8.32. Espectros FTIR de la disolución TRICROMIA antes y después de la electrólisis.

En el espectro FTIR de la disolución utilizada antes de la electrólisis, puede observarse claramente una banda (banda I) centrada a 1100 cm^{-1} . Esta banda disminuye después de la electrólisis y al mismo tiempo aparecieron dos bandas centradas alrededor de 1650 cm^{-1} (banda II) y 1390 cm^{-1} (banda III). Estas dos bandas están presentes en el espectro antes de la electrólisis, pero su intensidad es menor.

Si tenemos en cuenta el tratamiento de oxidación-reducción de la solución y los resultados obtenidos mediante espectroscopia UV-Vis, es posible explicar las bandas anteriormente mencionadas.

La banda I puede estar asociada con la vibración C-O de estiramiento de los grupos hidroxilo [9] o con la vibración de estiramiento simétrica de C-O de los éteres alquilarilo [10], ambos presentes en las moléculas originales. La banda antes mencionada disminuye después de la electrólisis al mismo tiempo que la banda II aumenta. La banda II puede estar asociada a la oxidación de los hidroxilos y éteres, entre otros, dando, por ejemplo, estructuras quinoides (que están en presencia de grupos hidroxilo o amina) [10] o grupos carbonilo en el anillo aromático [9].

La aparición de vibraciones de flexión de N-H como un producto de la reducción del grupo azo no pudo ser descartada. Ambas deducciones, la aparición de grupos oxidados y la eliminación del grupo cromóforo, se hicieron cuando se analizaron los espectros UV-Vis. Además, se sabe que como consecuencia de la electrólisis EOP y EOC presentan un aumento significativo.

Sin embargo, incluso al aplicar intensidades bajas, la banda II ya aparece en el espectro de la solución original. Por lo tanto, no es posible rechazar la posibilidad de que exista una superposición con las bandas asociadas a: los modos de vibración del anillo aromático [11], los grupos imina (C = N-) se presenta en la forma tautomérica del grupo azo [10] y amidas secundarias donde el sustituyente de la N es un anillo aromático [10]. Todos los cuales están presentes en el espectro antes de la electrólisis.

La transformación parcial de la molécula como consecuencia de la electrólisis (deducida por la disminución de COT y DQO, 27% y 43%, respectivamente) y la banda centrada a 230 nm observada en el espectro UV-Vis (asociado con anillos bencénicos) cuya intensidad no cambió permitió afirmar que la apertura parcial de los anillos naftalénicos desempeña un papel importante en el aumento de la banda después de la electrólisis, ya que se formaron compuestos bencénicos y son más estables en las condiciones experimentales.

8.2.3. DISCUSION

Como se aprecia en las Tablas (8.3 - 8.6) En todos los casos la eliminación de DQO es mayor que la de COT y TN esto indica la generación de especies carbonadas y nitrogenadas bastante oxidadas que permanecen estables en la disolución. Tanto los valores de eliminación de DQO como los de eliminación de COT obtenidos en el proceso de óxido-reducción son similares en cuanto a orden de magnitud. Se han obtenido porcentajes de eliminación de COT, TN y DQO significativos esto se explica por la generación de radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) en la superficie del ánodo de Ti/SnO₂-Sb-Pt. Estas especies presentan un carácter fuertemente oxidante que favorece la mineralización de la materia orgánica presente en la disolución.

La eficiencia del proceso en cuanto a oxidación y mineralización se puede evaluar analizando la variación de Estado de Oxidación del Carbono (EOC) y la variación del Estado de Oxidación Promedio (EOP), En los cuatro casos mostrados en la Figuras

(8.12, 8.13, 8.14 y 8.15) se observa una primera fase en la que EOC y EOP son crecientes, es decir, la oxidación de la disolución tiene lugar de forma preferente a la mineralización.

Posteriormente se observa un descenso de EOC y EOP esto indica que en ese intervalo de carga comienza a prevalecer el proceso de mineralización. Por último, se diferencia una tercera fase en la que EOC y EOP permanecen prácticamente constantes. Esto implica que, aunque el proceso es capaz de continuar oxidando y mineralizando la muestra, ambos procesos suceden a velocidades similares.

La eficiencia del proceso de óxido-reducción de las cuatro disoluciones se evalúa mediante el análisis de la variación de la Eficiencia de Corriente Instantánea (ECI) y la variación de la Eficiencia de Corriente Promedio (ECP) y también mediante la variación de la Eficiencia de Corriente Promedio por unidad de DQO (ECP/DQO_0). Como puede verse en los resultados de la Tabla (8.11), tanto ECP como ECP/DQO_0 son mayores en el momento de decoloración completa que al final de la electrólisis lo cual es lógico considerando que la eficiencia disminuye con el tiempo.

En la Tabla (8.10) y las Figuras (8.16 y 8.17) se puede observar que los procesos llevados a cabo presentan una primera fase en la que la Eficiencia en Corriente Instantánea (ECI) presenta variaciones tanto en sentido positivo y negativo sin definir una tendencia, esto puede ser debido a una necesidad inicial del sistema para obtener las condiciones óptimas de eficiencia. Posteriormente, a partir de cargas de aprox 100 Ah/L se observa un valor de eficiencia en corriente instantánea normalizada que se va estabilizando tendiendo a cero por lo que la Eficiencia en Corriente Instantánea (ECI) va disminuyendo progresivamente al aumentar la carga pasada, esto se explica si tenemos en cuenta que al principio la reacción principal es la degradación de colorante y a medida que disminuye su concentración debido a su degradación la electrólisis del agua constituye un proceso paralelo que se da cada vez en más extensión haciendo que la eficacia decrezca

El estudio cinético de la oxido-reducción en todos los casos presenta resultados similares de acuerdo con lo expuesto en la Tabla (8.12), todos los procesos de electrólisis presentan una cinética de pseudo-primer orden con velocidades de decoloración dentro de un orden de magnitud. En la Tabla (8.12) también se presenta la carga de decoloración (Q_{dec}) que es el valor de carga al cual solo queda un 1% del cromóforo punto en el cual consideramos que la decoloración ha sido total, obteniéndose valores de carga (Q) similares en los cuatro procesos comprendidos entre 60 y 90 Ah/L. Según lo establecido en el Reglamento de Dominio Público Hidráulico, una de las condiciones mínimas establecidas en el tratamiento de vertidos está en que el color sea inapreciable tras realizar una dilución 1:40, 1:30 o 1:20. La dilución de los colorantes de cada disolución 1:10 en el momento estimado como decoloración completa (Q_{dec}) en cada caso nos indica que el proceso de óxido-reducción es viable a la hora de cumplir con el citado Reglamento [1], [3].

El grado de decoloración se ha evaluado mediante espectroscopia UV-Visible. La espectroscopía UV-Visible (Figuras (8.28, 8.29, 8.30 y 8.31) y ATR-FTIR (Fig. 8.32) permiten realizar un seguimiento de la banda asociada al grupo azo de cada colorante, en todos los casos la citada banda desaparece completamente por lo que podemos decir que se produce una decoloración total de las diferentes disoluciones en el proceso de óxido-reducción, también lo podemos ver en la Figura (8.18). Las bandas asociadas a estructuras aromáticas permanecen indicando que aunque la decoloración ha sido completa no se ha llegado a una total mineralización, se confirmó la presencia, después de la electrólisis, de intermedios estables, estos contienen, en su estructura molecular, grupos carbonilo aromáticos y anillos bencénicos con

estructura de quinoides formados parcialmente durante la apertura parcial de los anillos naftalénicos originales.

Este hecho evidencia la presencia de especies intermedias con estructura aromática que permanecen estables en disolución, lo cual concuerda con los resultados de eliminación de COT.

Para confirmarlo se ha utilizado una técnica de HPLC fijando la longitud de onda del detector a un valor comprendido en la región ultravioleta. Se detectan picos cromatograficos tal y como se puede ver en las Figuras (8.24, 8.25, 8.26 y 8.27) que van variando con el paso de la carga, por la continua variación en la composición y concentración de los compuestos aromáticos en el proceso de oxidación-reducción, esto es debido a la complejidad de las moléculas y la especies intermedias generadas en la degradación de cada colorante.

8.2.4. RESUMEN Y CONCLUSIONES

La electrólisis de aguas residuales de colorantes reales se llevó a cabo en una celda de filtro-prensa en condiciones galvanostaticas y usando electrodo de Ti / SnO₂-Sb-Pt como ánodo y electrodo de acero inoxidable como cátodo. Se utilizaron soluciones acuosas obtenidas después de procesos de tintura de tejidos de algodón con colorantes azoicos bifuncionales en solitario, (Procion Yellow HEXL, Procion Navy HEXL y Procion Crimson HEXL), y como una mezcla de estos colorantes correspondientes a la tricromía HEXL en concentraciones similares a la que se puede encontrar en un efluente real. El electrolito utilizado fue Na₂SO₄ (sin adición externa de cloruro).

Se ha obtenido la decoloración completa en todos los casos y no hubo ninguna diferencia notable en la carga cargada necesaria para tal decoloración en solución con un solo colorante o con la tricromía (alrededor de 90,00 Ah/ L en las presentes condiciones experimentales). Por lo tanto, la naturaleza del cromóforo y la estructura molecular similar parece ser el hecho de que influye principalmente en el mecanismo de descoloración.

En todos los casos se obtiene una disminución y eliminación de DQO, TN y COT. La eliminación de DQO es mayor que la de COT y que la de TN indicando así la presencia de especies intermedias (estables en disolución) cuyo grado de oxidación es más positivo que el de la molécula de colorante sin tratar. Esto se ha podido comprobar por medio de la evolución del EOP.

Los datos de EOP y EOC nos indican que aumenta el estado de oxidación del C en todas las disoluciones tratadas.

Los resultados de ECP y EOC demuestran que este proceso tiene lugar de forma eficiente.

Los análisis cromatograficos mediante HPLC permiten realizar un estudio de la cinética de la decoloración y comprobar que los picos correspondientes a los grupos cromóforos de cada colorante desaparecen completamente a lo largo de la electrólisis de las disoluciones al paso de la carga.

La cinética de decoloración de todos los procesos corresponde a un modelo pseudo-primer orden. La velocidad de decoloración presenta valores similares de orden y

magnitud en todos los casos independientemente naturaleza de los colorantes en la disolución.

La espectroscopía UV-Visible y ATR-FTIR revela que las bandas correspondientes al grupo cromóforo de los colorantes son eliminadas en todos los casos confirmando la completa decoloración de las disoluciones. Las bandas asociadas a estructuras aromáticas permanecen indicando que aunque la decoloración ha sido completa no se ha llegado a una total mineralización. Se confirmó la presencia, después de la electrólisis, de intermedios estables, estos contienen, en su estructura molecular, grupos carbonilo aromáticos y anillos bencénicos con estructura de quinoides formados parcialmente durante la apertura parcial de los anillos naftalénicos originales.

La eliminación de COT, TN y DQO, el aumento de EOP y EOC y la evolución de los espectros UV-Vis y ATR-FTIR nos indican que al inicio de la electrólisis las principales reacciones son la degradación de los cromóforos y los grupos reactivos del colorante.

El hecho de que se trate de una mezcla de tres colorantes distintos (con estructuras moleculares distintas y datos de pureza desconocidos por estar protegidos por patentes) no parece influir negativamente en la decoloración y degradación obtenidas.

Por todo esto, podemos concluir, que este tratamiento podría ser una alternativa viable en la depuración de efluentes textiles reales que contienen este tipo de colorantes.

La reutilización de los baños de tinción de colorantes reactivos decolorados por métodos electroquímicos es un elemento que se ha de tener en cuenta desde un punto de vista medioambiental debido al consiguiente ahorro de agua y electrolito (hasta un 70%), esto evita, además, la descarga de efluentes textiles con un alto contenido en sales al medio, por lo que continuaremos este trabajo estudiando su viabilidad y la reproducibilidad de las tinturas obtenidas en varios procesos de degradación y tinturas posteriores.

8.2.5 REFERENCIAS

- [1] A. I. del Río, J. Fernández, J. Molina, J. Bonastre, and F. Cases, "Electrochemical treatment of a synthetic wastewater containing a sulphonated azo dye. Determination of naphthalenesulphonic compounds produced as main by-products," *Desalination*, vol. 273, no. 2–3, pp. 428–435, 2011.
- [2] A. I. del Río, J. Molina, J. Bonastre, and F. Cases, "Influence of electrochemical reduction and oxidation processes on the decolourisation and degradation of C.I. Reactive Orange 4 solutions," *Chemosphere*, vol. 75, no. 10, pp. 1329–1337, 2009.
- [3] A. I. del Río, J. Molina, J. Bonastre, and F. Cases, "Study of the electrochemical oxidation and reduction of C.I. Reactive Orange 4 in sodium sulphate alkaline solutions," *J. Hazard. Mater.*, vol. 172, no. 1, pp. 187–195, 2009.
- [4] G. C. M. R.M.C. Silverstein, G.C. Basdler, *Spectrophotometric identification of organic compounds*. New York: Wiley; New York, 1991.
- [5] J. Yang, *Analysis of Dye*. Chemical Industry Press, Beijing Ed, 1987.
- [6] W. Feng, D. Nansheng, and H. Helin, "Degradation mechanism of azo dye C. I. reactive red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions," *Chemosphere*, vol. 41, no. 8, pp. 1233–1238, 2000.
- [7] C. Galindo, P. Jacques, and A. Kalt, "Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and VIS/TiO₂," *J. PhoCOThem. Photobiol. A Chem.*, vol. 130, no. 1, pp. 35–47, 2000.
- [8] M. Styliidi, D. I. Kondarides, and X. E. Verykios, "Visible light-induced photoCOTatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 47, no. 3, pp. 189–201, 2004.
- [9] P. a Carneiro, C. S. Fugivara, R. F. P. Nogueira, N. Boralle, and M. V. B. Zanoni, "A Comparative Study on Chemical and Electrochemical Degradation of Reactive Blue 4 Dye," *Port. Electrochim. Acta*, vol. 21, pp. 49–67, 2003.
- [10] G. Sócrates, "Infrared Characteristic Group Frequencies," *John Wiley Sons, Inc.*, 1997.
- [11] S. V. J. and H. J. M. Snehalatha, C. Ravikumar, N. Sekar, "FT–Raman, IR and UV-visible spectral investigations and ab initio computations of a nonlinear food dye amaranth," *J. Raman Spectrosc*, vol. 39, pp. 928–936, 2008.

8.3 REUTILIZACION DE AGUAS RESIDUALES TEXTILES TRAS LA TINTURA CON COLORANTES DE LA TRICROMIA PROCION HEXL Y POSTERIOR TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO EN UNA CÉLULA FILTRO PRENSA PARA POSTERIORES TINTURAS

En los apartados anteriores de este trabajo hemos comprobado que el tratamiento electroquímico de óxido-reducción a $125\text{mA}/\text{cm}^2$ en una célula filtro-prensa de aguas residuales procedentes de baños de tintura de colorantes reactivos azoicos bifuncionales, en particular los pertenecientes a la Tricromía Procion HEXL (Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL y Procion Navy HEXL) es efectivo consiguiendo una importante reducción de DQO y de COT así como la decoloración de las disoluciones tratadas.

El siguiente paso será estudiar y verificar si estas aguas tratadas pueden ser reutilizadas en posteriores tinturas consiguiendo valores aceptables de igualación en los tejidos teñidos. También verificaremos que la degradación y decoloración en las sucesivas reutilizaciones sigue siendo efectiva.

Inicialmente se realizara un estudio de igualación del color de los tejidos de algodón tintados con baños de tintura con colorantes reactivos azoicos bifuncionales de la Tricromía Procion HEXL (Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL y Procion Navy HEXL) compuestos de:

- Disolución DP; 100% Agua Destilada.
- Disolución DR; 100%; Disolución procedente de la electrolisis de un baño de tintura.
- Disolución D90R; 90% Disolución procedente de la electrolisis de un baño de tintura y 10% Agua Destilada
- Disolución D70R; 70% Disolución procedente de la electrolisis de un baño de tintura y 30% Agua Destilada.
- Disolución D50R; 50% Disolución procedente de la electrolisis de un baño de tintura y 50% Agua Destilada.

Utilizaremos estas cinco disoluciones con distintas proporciones de agua destilada y agua de recuperación para realizar cinco tinturas y verificaremos la igualación de las mismas, los datos que obtengamos de este estudio nos permitirán escoger un baño de tintura “tipo” que es el que utilizaremos para realizar posteriormente un proceso de cinco tinturas/electrolisis reutilizando en cada tintura los baños procedentes de las degradaciones de tinturas anteriores.

El primer paso será la realización de una tintura para obtener un baño que contenga los colorantes hidrolizados para proceder a su degradación electrolítica, utilizaremos esta disolución decolorada DR para preparar tinturas con las disoluciones DP, DR, D90R, D70R y D50R y verificaremos el grado de igualación del color en las mismas. La determinación del color de las diferentes muestras de tejidos tintados se ha realizada de acuerdo con la norma UNE-EN ISO 105-J03: 1997[1], utilizando un espectrofotómetro de reflexión Gretamachbeth TH 7000, (Fig. 7,10), con un iluminante D65 y el observador sandard de 10° .

Con los resultados obtenidos en cuanto a decoloración del baño e igualación de color en los tejidos en este primer “tanteo” decidiremos la composición de las disoluciones

que utilizaremos para realizar posteriormente cuatro electrolisis y cinco tinturas consecutivas reutilizando aguas procedentes de baños decolorados.

8.3.1 ESTUDIO PREVIO DE LAS DISOLUCIONES A UTILIZAR COMO BAÑOS DE TINTURA EN LAS REUTILIZACIONES

8.3.1.1 PREPARACION DE LA DISOLUCION INICIAL PARA SU POSTERIOR REUTILIZACION.

Se prepara 1,000L de disolución que contenga una mezcla de los colorantes de la Tricromía Procion HEXL (Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL Y Procion Navy HEXL) con una concentración inicial previa a la tintura de 0.50 g/L para cada uno de estos tres colorantes (concentración total, 1,50 g/L). Para la preparación de la disolución se utiliza agua destilada. Como electrolito se utilizó Na_2SO_4 , 45,00 g/L con lo que se obtiene un valor de conductividad de 39,6 mS/cm. El pH inicial en la disolución es de 7,3 que se ha elevar durante la tintura en el proceso de fijación del colorante a un intervalo comprendido entre 10,8 y 11, utilizaremos para ello NaOH.

Con este baño realizamos la tintura de tejidos de algodón en siete probetas de acuerdo con el procedimiento indicado en el apartado “7.4.3. TINTURA” de esta tesis:

El baño de tintura que contiene los colorantes hidrolizados que no han reaccionado con la fibra se somete a un proceso electroquímico de oxidación-reducción combinada en una célula filtro-prensa sin separación de compartimentos de acuerdo con el procedimiento indicado en el apartado “7.4.4. ELECTROLISIS” de la presente tesis.

Realizaremos dos electrolisis con lo que obtendremos 0,840 L de disolución decolorada y en cada una de ellas aplicamos una carga de 95,31 Ah/L. Se escoge ese valor de carga ya que de acuerdo con lo que hemos visto en los apartados 8.1 y 8.2 de la presente tesis sabemos que se ha producido la completa decoloración de los tres colorantes.

Esta disolución obtenida tras la electrolisis es la que utilizaremos para las tinturas que describiremos a continuación, y la denominaremos Disolución DR.

8.3.1.1.1 RESULTADOS DEL TRATAMIENTO ELECTROQUIMICO EN LA MINERALIZACION Y OXIDACION DE LOS COLORANTES DE LA TRICROMIA PROCION HEXL TRAS LA TINTURA.

A continuación se exponen los principales resultados obtenidos en el desarrollo de esta parte de nuestro trabajo.

En la Figura (8.33). “Evolución de la degradación y decoloración de las muestras de las disoluciones que contienen los colorantes de la Tricromía Procion HEXL tras la tintura a lo largo del proceso de electrolisis llevado hasta una carga de $Q=95,31\text{Ah/L}$ ” se pueden ver las decoloraciones y degradación de las extracciones realizadas a lo largo del proceso de electrolisis al paso de la carga en las dos disoluciones que contienen los colorantes de la Tricromía Procion HEXL hidrolizados tras la tintura. Se puede ver que al aplicar una carga de 95,31 Ah/L hay una importante decoloración

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

aunque esta no es completa a la vista, utilizaremos esta disolución resultante (DR) para realizar una tintura posterior y poder evaluar la posibilidad de reutilización en estas condiciones experimentales.



Figura. 8.33. Evolución de la degradación y decoloración de las muestras de las disoluciones que contienen los colorantes de la Tricromía Procion HEXL tras la tintura a lo largo del proceso de electrolisis llevado hasta una carga de $Q=95,31 \text{ Ah/L}$

8.3.1.1.2 ELIMINACIÓN DE COT Y DQO, VALORES DE ECP, EOP, EOC.

En la Tabla (8.13), “Resultados de eliminación de COT y DQO y valores de ECP, EOP, EOC, en los procesos de óxido-reducción de las dos disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura de los colorantes Procion HEXL”. se muestran los resultados correspondientes a la eliminación de COT y DQO así como los valores de ECP, EOC y EOP obtenidos al principio y al final de las electrólisis con valores de carga (Q) de $95,31 \text{ Ah/L}$.

DISOLUCION	Q (A.h/L)	COT(mg/L)	%ELIM COT	DQO (mg/L)	%ELIM DQO	ECP (%)	EOC	Δ EOC	EOP	Δ EOP
1ª ELECTROLISIS DISOLUCION DR	0,00	430,00	-	1246,67	-	-	-0,35	-	-0,35	-
	95,31	361,15	16,01	978,00	21,55	1,03	-0,05	0,30	-0,06	0,29
2ª ELECTROLISIS DISOLUCION DR	0,00	422,50	-	1186,00	-	-	-0,21	-	-0,21	-
	95,31	377,80	10,58	998,67	15,80	0,72	0,03	0,24	0,03	0,24

Tabla 8.13. Resultados de eliminación de COT y DQO y valores de ECP, EOP, EOC, en los procesos de óxido-reducción de las dos disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura de los colorantes Procion HEXL.

Se verifica que en ambos casos hay eliminación de COT y de DQO, siendo mayor la eliminación de DQO, predomina la oxidación frente a la mineralización. Los datos obtenidos en estos ensayos son coherentes con los que se han obtenido en las anteriores experiencias de la presente tesis que se exponen en los apartados 8.1.3.1 (VARIACIÓN COT, TN DQO, EOP, EOC, ECP) en el proceso de oxidación-reducción de las disoluciones de colorantes hidrolizados en el laboratorio y 8.2.2.1 (ELIMINACIÓN DE COT, TN Y DQO, VALORES DE ECI, EOP, EOC, ECP) en el proceso de oxidación-reducción de las disoluciones procedentes de baños de tintura que contienen los colorantes hidrolizados.

Los valores de Eficiencia en Corriente Promedio (%ECP), Estado de Oxidación del Carbono (Δ EOC) y Estado de Oxidación Promedio (Δ EOP), nos indican que el proceso es eficiente y el estado de oxidación del carbono toma valores más positivos tras las electrolisis.

8.3.1.2 TINTURA E IGUALACION DEL COLOR EN UNA PRIMERA REUTILIZACION UTILIZANDO DIFERENTES PROPORCIONES DE BAÑOS DECOLORADOS Y AGUA

8.3.1.2.1 TINTURA REUTILIZACION

En este apartado procederemos a la realizar cinco tinturas utilizando baños que contienen diferentes proporciones de agua destilada y de la Disolución DR, de este modo podremos obtener un baño base o modelo para tinter que contenga la máxima cantidad de Disolución DR (procedente de la degradación electrolítica) y que nos pueda dar resultados aceptables en cuanto a la igualación de las tinturas.

Para realizar las tinturas utilizaremos 0,250L de cada una de las disoluciones, DP, DR, D90R, D70R Y D50R.

A cada una de ellas se añade una mezcla de los colorantes de la Tricromía Procion HEXL (Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL Y Procion Navy HEXL) con una concentración inicial de 0.50 g/L para cada uno de estos ellos (concentración total, 1,50 g/L). Como electrolito se utilizó Na_2SO_4 . En la disolución DP cuyo disolvente está formado solo por agua destilada se añaden 45,00 g/L de Na_2SO_4 presentando una conductividad de 42,5 mS/cm, en las otras añadimos cantidades proporcionales de Na_2SO_4 , hasta alcanzar conductividades similares. En este punto se ha de comentar que el electrolito no se elimina en el proceso de tintura y electrolisis, por tanto en cada disolución solo añadiremos una cantidad de sulfato proporcional al volumen de agua destilada que hemos añadido en cada disolución. En cuanto al pH aunque en cada tintura se añade NaOH hasta alcanzar valores de 10-11, este disminuye durante las electrolisis debido a que en este proceso se están consumiendo protones (H^+) e hidroxilos (OH^-), estos últimos en mayor proporción, bajando hasta valores comprendidos entre 6-7, con lo que no ha sido necesario en ningún caso la modificación del mismo. los valores de pH y conductividad de cada una de las disoluciones que utilizaremos para las tinturas se indican en la Tabla (8.14) "Valores de pH y conductividad en las disoluciones DP, DR, D90R, D70R, D50R"

Disolución	Conductividad (mS/cm)	pH
DP (100% Agua)	42,5	6,16
DR (100% baño de reutilización)	39,1	6,15
D90R (90% baño de reutilización)	41,2	6,85
D70R (70% baño de reutilización)	42,1	6,87
R50R (50% baño de reutilización)	40,9	7,00

Tabla 8.14. Valores de pH y conductividad en las disoluciones DP, DR, D90R, D70R, D50R.

El pH inicial en estas disoluciones se ha de elevar durante la tintura en el proceso de fijación del colorante a un intervalo comprendido entre 10,8 y 11 mediante la adición de NaOH.

De cada una de las disoluciones anteriores, DP, DR, D90R, D70R, D50R, prepararemos dos tubos portaprobetas y procederemos a la tintura de acuerdo con el procedimiento indicado en el apartado "7.4.3. TINTURA".

8.3.1.2.2. IGUALACION DEL COLOR

Las muestras de tejido de algodón tintado procedentes de los cinco baños se secan y se planchan para poder evaluar las diferencias del color resultante en cada una de ellas.

La igualación del color en las diferentes muestras de tejidos de algodón tintados se ha realizado de acuerdo con la norma UNE-EN ISO 105-J03: 1997 [1], de acuerdo con el procedimiento indicado en el apartado "7.3.4 IGUALACION DE COLOR" de la presente tesis. A partir de los diferentes valores de L, C y H obtenidos para cada muestra, se pueden calcular los valores DL, DC, DH, que nos indican las diferencias entre las coordenadas cromáticas de dos muestras diferentes de tejidos y se obtienen los valores de diferencias de color $DE_{CMC(2:1)}$ de la Tabla (8.15) "Valores de diferencias de color $DE_{CMC(2:1)}$ en las tinturas realizadas con las disoluciones DP, DR, D90, D70 y D50, Iluminante D65 10° Factor de tolerancia 1" y su representación gráfica en la Figura (8.34) "Valores de diferencias de color $DE_{CMC(2:1)}$ en las tinturas realizadas con las disoluciones DP, DR, D90, D70 y D50, Iluminante D65 10° Factor de tolerancia 1"

DISOLUCIONES	DL cmc	DC cmc	DH cmc	DE cmc (2:1)
DP (Agua)	-0,39	0,43	0,06	0,58
DR (100% Reutilización)	1,06	0,40	0,02	1,13
D90 (90% Reutilización)	0,88	0,48	0,43	1,09
D70 (70% Reutilización)	0,68	0,11	-0,12	0,70
D50 (50% Reutilización)	0,37	0,64	-0,51	0,91

Tabla 8.15. Valores de diferencias de color $DE_{CMC(2:1)}$ en las tinturas realizadas con las disoluciones DP, DR, D90, D70 y D50, Iluminante D65 10° Factor de tolerancia 1

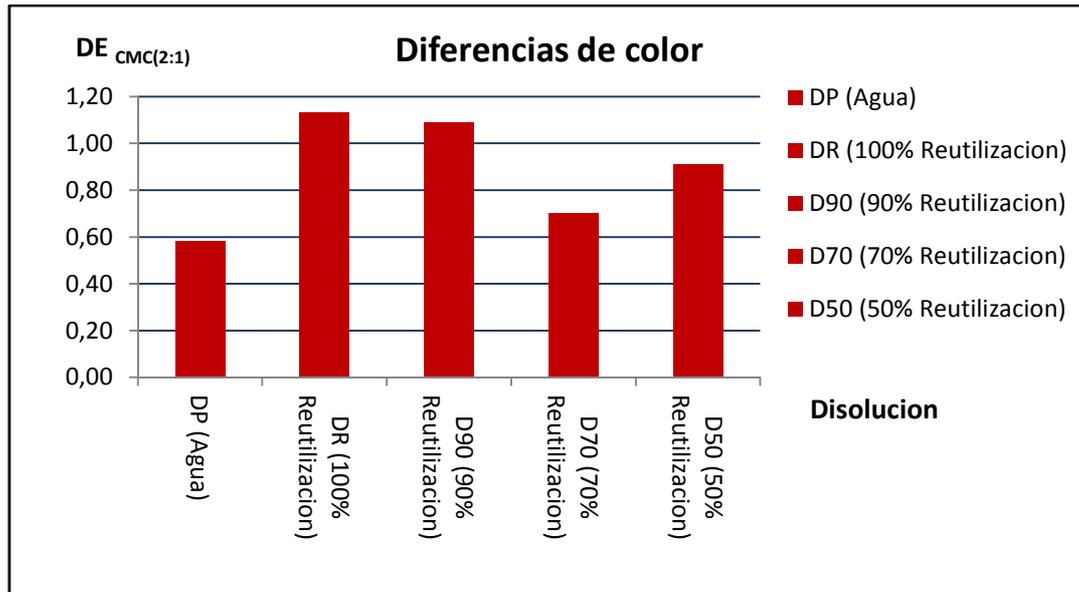


Figura 8.34. Valores de diferencias de color $DE_{CMC(2:1)}$ en las tinturas realizadas con las disoluciones DP, DR, D90, D70 y D50, Iluminante D65 10^0 Factor de tolerancia 1

En la siguiente Figura (8.35) podemos ver las muestras de tejidos de algodón tintados y valores de diferencias de color $DE_{CMC(2:1)}$ en las tinturas realizadas con las disoluciones DP, DR, D90, D70 y D50, Iluminante D65 10^0 Factor de tolerancia 1



Figura 8.35. Muestras de tejidos de algodón tintados y valores de diferencias de color $DE_{CMC(2:1)}$ en las tinturas realizadas con las disoluciones DP, DR, D90, D70 y D50, Iluminante D65 10º Factor de tolerancia 1

Generalmente, el límite máximo de aceptación de diferencias de color en la industria textil es de una unidad ($DE_{CMC(2:1)} \leq 1$), este valor se utiliza como control de calidad a la hora de comparar diferencias de color entre dos tinturas diferentes. Nuestros valores de diferencias $DE_{CMC(2:1)}$, están comprendidos entre 0,58 para los tejidos tintados en el mismo baño DP (Agua) pero en diferentes tubos y 1,13 para el tejido tintado con el baño de la Disolución DR (100% reutilización) podemos ver que los resultados obtenidos estarían en unos rangos aceptables, además vemos que las disoluciones D70 (70% Reutilización) y D50 (50% Reutilización) ya dan valores de $DE_{CMC(2:1)}$ inferiores a uno por lo que para proseguir con nuestro trabajo y evaluar la igualación del color en 5 procesos de tintura/electrolisis consecutivos utilizando agua procedente de un baño y sus reutilizaciones posteriores pensamos que será viable utilizar disoluciones formadas por un 30% de agua y un 70% de baño de tintura decolorado en proceso electroquímico de reducción/oxidación combinada en una célula filtro-prensa sin separación de compartimentos aplicando una carga de 95 Ah/L, de acuerdo con el procedimiento de electrolisis indicado en el apartado 7.4.4. ELECTROLISIS, de esta tesis.

8.3.2 REUTILIZACIONES DE BAÑOS DE TINTURA DE COLORANTES REACTIVOS AZOICOS BIFUNCIONALES DE LA TRICROMIA PROCION HEXL TRAS EL TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO EN UNA CÉLULA FILTRO PRENSA PARA POSTERIORES TINTURAS

8.3.2.1. PROCESO REUTILIZACION

En esta etapa de nuestro trabajo procederemos a la realización de cinco tinturas consecutivas a nivel de laboratorio utilizando para cada una de ellas el agua procedente del baño de la anterior que contiene los colorantes hidrolizados que no han reaccionado con la fibra y que será sometida a un tratamiento de oxidación-reducción en una célula filtro prensa sin separación de compartimentos y mezclada en una proporción de 70/30 con agua destilada.

En los baños de tintura las concentraciones de colorantes, serán siempre las mismas, mezcla de colorantes Procion HEXL (Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL y Procion Navy HEXL) con concentraciones iniciales previas a la tintura de 0.50 g/L para cada uno de estos tres colorantes (concentración total, 1,50 g/L), la concentración de Na₂SO₄ para la primera disolución será de 45g/L, para las siguientes añadiremos la cantidad necesaria para ajustar mantener los valores de conductividad del orden de 40 mS/cm, en cuanto al pH si bien en cada tintura este se eleva hasta valores de 10,8-11, posteriormente disminuye en el proceso de degradación electrolítica ya que en este proceso además de degradar las moléculas de colorante se están generando protones (H⁺) e hidroxilos (OH⁻) con lo que al final de la electrolisis el baño queda siempre con valores de pH cercanos a 7 por lo que no será necesario corregir este parámetro en ningún caso.

Las tinturas se llevan a cabo según el procedimiento o indicado en el apartado “7.4.3. TINTURA” de esta tesis.

Los baños obtenidos en cada una de estas tinturas que contienen los colorantes hidrolizados que no han reaccionado con la fibra se someten a un proceso electroquímico de reducción/oxidación combinada en una célula filtro-prensa sin separación de compartimentos, de acuerdo con el procedimiento indicado en el apartado “7.4.4. ELECTROLISIS” de esta tesis. En cada electrolisis aplicamos una carga del orden de 95-110 Ah/L, Se escoge ese valor de carga porque de acuerdo con lo que hemos visto en los apartados 8.1 y 8.2 de la presente tesis ya hemos obtenido una completa decoloración de los colorantes, este punto se define como el momento en que queda menos de un 1% del cromóforo.

Cada una de estas disoluciones obtenidas tras la electrolisis las iremos utilizando para las tinturas siguientes y las denominaremos como sigue:

- Disolución DR0 → Disolución inicial, 100% Agua
- Disolución DR2 → 1ª Tintura, 1ª Electrolisis,
- Disolución DR4 → 2ª Tintura, 2ª Electrolisis
- Disolución DR6 → 3ª Tintura, 3ª Electrolisis
- Disolución DR8 → 4ª Tintura, 4ª Electrolisis

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

Los valores de pH y conductividad de cada una de las disoluciones que utilizaremos para las tinturas se indican en la Tabla (8.16) “Valores de pH y conductividad en las disoluciones DRO, DR2, DR4, DR6, DR8”

Disolución	Conductividad (mS/cm)	pH
DR0 (Disolución inicial 100%agua)	42,4	6,58
DR2 (1ª Reutilización)	42,0	6,79
DR4 (2ª Reutilización)	39,2	6,59
DR6 (3ª Reutilización)	39,6	6,87
DR8 (4ª Reutilización)	39,8	6,95

Tabla 8.16. Valores de pH y conductividad en las disoluciones DRO, DR2, DR4, DR6, DR8

El proceso se repite cinco veces de acuerdo con lo representado en la Figura (8.36) “Proceso seguido para realizar cuatro reutilizaciones de un baño de tintura con colorantes (Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL, Procion Navy HEXL) hidrolizados consistente en tinturas y posteriores degradaciones electrolíticas” y en cada uno de estos procesos de tinturas y electrolisis sucesivas estudiaremos la evolución de COT, DQO, valores de eficiencia, cinética, espectros UV así como la igualación del color en los tejidos tintados en cada una de las tinturas.

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION



Figura 8.36. Proceso seguido para realizar cuatro reutilizaciones de un baño de tinte con colorantes (Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL, Procion Navy HEXL) hidrolizados consistente en tinturas y posteriores degradaciones electrolyticas.

En este punto se ha de indicar que tras detectar al inicio del proceso de la segunda electrolysis un aumento en los valores de diferencia de potencial se procede a la sustitución del ánodo DSA ($\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Pt}$) que se había utilizado hasta el momento en todas las electrolysis de la presente tesis así como a la limpieza mediante un lijado del cátodo de acero para poder continuar con las electrolysis.

Los valores habituales de diferencia de potencial externo en las electrolysis anteriores se encuentran alrededor de 7V y en el ánodo alrededor de 3V, en la electrolysis previa al cambio teníamos valores de 10V medidos en la fuente de alimentación y de 5V en el ánodo, esto es indicativo de que la resistencia del electrodo ha aumentado porque se ha perdido el depósito de $\text{SnO}_2\text{-Sb-Pt}$ y lo que queda en la superficie es óxido de Ti,

muy poco conductor, estos incrementos de tensión nos indican que el ánodo ya ha llegado al final de su vida útil[2] y que se debe de sustituir por uno nuevo.

En la Figura (8.37) podemos ver el electrodo DSA (Ti/SnO₂-Sb-Pt), desechado y se puede observar la diferencia de color en la superficie que está en contacto con las disoluciones lo que nos indica que se ha reducido el depósito de SnO₂-Sb-Pt aumentando la resistencia del electrodo.

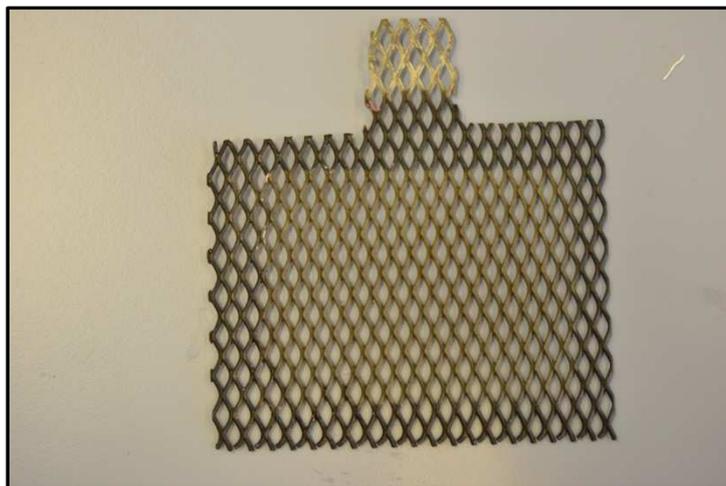


Figura 8.37. Electrodo DSA (Ti/SnO₂-Sb-Pt), desechado al inicio de la segunda electrolisis

Con el ánodo nuevo ya volvemos a los valores habituales de potencial y podemos continuar con las experiencias.

8.3.2.2 INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO ELECTROQUIMICO EN LA MINERALIZACION Y OXIDACION DE LOS COLORANTES DE LA TRICROMIA PROCION HEXL TRAS EL PROCESO DE TINTURA EN CUATRO REUTILIZACIONES.

En esta parte de la tesis y con el fin de comprobar la viabilidad de la reutilización de baños procedentes de sucesivas tinturas y degradaciones se han llevado a cabo cuatro electrolisis y cinco tinturas, a continuación se exponen los principales resultados obtenidos.

En la Figura (8.38) “Evolución de la degradación y decoloración de las muestras obtenidas a lo largo del proceso de electrolisis de cada una de las disoluciones DR02, DR04, DR06 y DR08” se puede ver la degradación y decoloración de las muestras extraídas a lo largo de las cuatro electrolisis realizadas a las disoluciones DR02, DR04, DR06 y DR08, procedentes de baños de tintura de colorantes reactivos hidrolizados de la Tricromía Proción HEXL y de sus posteriores reutilizaciones. Podemos ver que aplicando cargas entre 95,00 y 108,18 Ah/L se obtienen decoloraciones importantes. Se ha de indicar que en la primera electrolisis la decoloración es menor porque el ánodo ya presentaba un rendimiento anormalmente bajo.

Es importante resaltar que aunque estamos utilizando baños que ya presentan algo de color antes de añadir los colorantes, el proceso de decoloraciones posteriores sigue

siendo efectivo sin que vaya aumentando la coloración de los baños en los sucesivos procesos.



Fig. 8.38. Evolución de la degradación y decoloración de las muestras obtenidas a lo largo del proceso de electrolisis de cada una de las disoluciones DR02, DR04, DR06 y DR08

En los siguientes apartados de esta tesis cuantificaremos estas degradaciones y veremos si las disoluciones obtenidas se pueden reutilizar para posteriores tinturas.

8.3.2.2.1. ELIMINACIÓN DE COT Y DQO, VALORES DE ECP, EOP, EOC.

En la Tabla (8.17) "Resultados de eliminación de COT y DQO y valores de ECP, EOP, EOC, en los procesos de óxido-reducción de las disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura de los colorantes Procion HEXL en cuatro reutilizaciones sucesivas". se muestran los resultados correspondientes a la eliminación de COT y DQO así como los valores de ECP, EOC y EOP obtenidos al principio y al final de cada una de las electrolisis con valores de carga Q (Ah/L) comprendidos entre 95,31 y 108,18 Ah/L. Las electrolisis se llevan hasta estos valores de carga debido a que a través de los análisis cromatográficos obtenidos en el apartado 8.2.4 de la presente tesis se ha comprobado que en estos rangos de carga aplicada nos quedara menos del 1% de concentración del grupo cromóforo y en ese punto consideramos que la decoloración ha sido completa.

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

DISOLUCION	Q (A.h/L)	COT(mg/L)	% ELIM COT	DQO (mg/L)	% ELIM DQO	ECP (%)	EOC	ΔEOC	EOP	ΔEOP
1ª ELECTROLISIS DISOLUCION DR2	0,00	486,10	-	1467,33	-	-	-0,53	-	-0,53	-
	95,31	434,65	10,58	1152,50	21,46	1,09	0,02	0,55	0,02	0,55
2ª ELECTROLISIS DISOLUCION DR4	0,00	664,00	-	1888,00	-	-	-0,27	-	-0,27	-
	108,18	393,75	40,70	1012,00	46,40	2,62	0,09	0,35	0,20	0,47
3ª ELECTROLISIS DISOLUCION DR6	0,00	693,00	-	1803,33	-	-	0,10	-	0,10	-
	103,52	561,50	18,98	1290,00	28,47	1,64	0,45	0,35	0,55	0,46
4ª ELECTROLISIS DISOLUCION DR8	0,00	617,00	-	1846,67	-	-	-0,49	-	-0,49	-
	106,85	458,95	25,62	1082,00	41,41	2,35	0,34	0,83	0,46	0,95

Tabla 8.17. Resultados de eliminación de COT y DQO y valores de ECP, EOP, EOC, en los procesos de óxido-reducción de las disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura de los colorantes Procion HEXL en cuatro reutilizaciones sucesivas.

En los siguientes apartados analizamos con detalle la evolución de estos parámetros.

8.3.2.2.2. ELIMINACIÓN DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL (COT)

Se ha producido la eliminación de COT que está comprendida entre los valores de 10,58% de la disolución DR02 en la primera electrolisis y el 40,70% de la disolución DR04 en la segunda electrolisis. Estos valores tan dispares se deben a que el ánodo de Ti/SnO₂ dopado con Sb-Pt se cambia al finalizar la primera electrolisis, en la segunda electrolisis ya con el ánodo nuevo se observa un rendimiento excepcionalmente alto que se estabiliza en las siguientes electrolisis. En las otras dos electrolisis obtenemos porcentajes de eliminación de COT de 18,98% en la tercera electrolisis y de un 25,62% en la cuarta, valores que indican importantes eliminaciones de COT.

Estos resultados se muestran en la Figura, (8.39) “COT inicial y final en las cuatro reutilizaciones de un baño de tintura con colorantes Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL y Procion Navy HEXL hidrolizados, consistente en tinturas y posteriores degradaciones electrolíticas”. En ella podemos ver que para la primera electrolisis partimos de un valor de COT de 486,10 mg/L de ahí a la segunda hay un salto hasta valores de COT de 664,00 mg/L lo que significa un 37% de incremento pero en las siguientes reutilizaciones ya no se observa incremento manteniéndose en valores del orden de los 600-700 mg/L es decir que en el proceso continuamente estamos mineralizando y degradando los colorantes.

Los valores obtenidos en esta parte del trabajo son comparables y mejores que los obtenidos en el Apartado 8.2 de esta tesis en el que en el proceso de óxido-reducción de la disolución TRICROMIA (Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL y Procion Navy HEXL con una concentración inicial previa a la tintura de 0.50 g/L para cada uno de estos tres colorantes) en la que se ha obtenido una eliminación de COT del 13,32%, esto se puede atribuir a que hemos utilizado un electrodo nuevo.

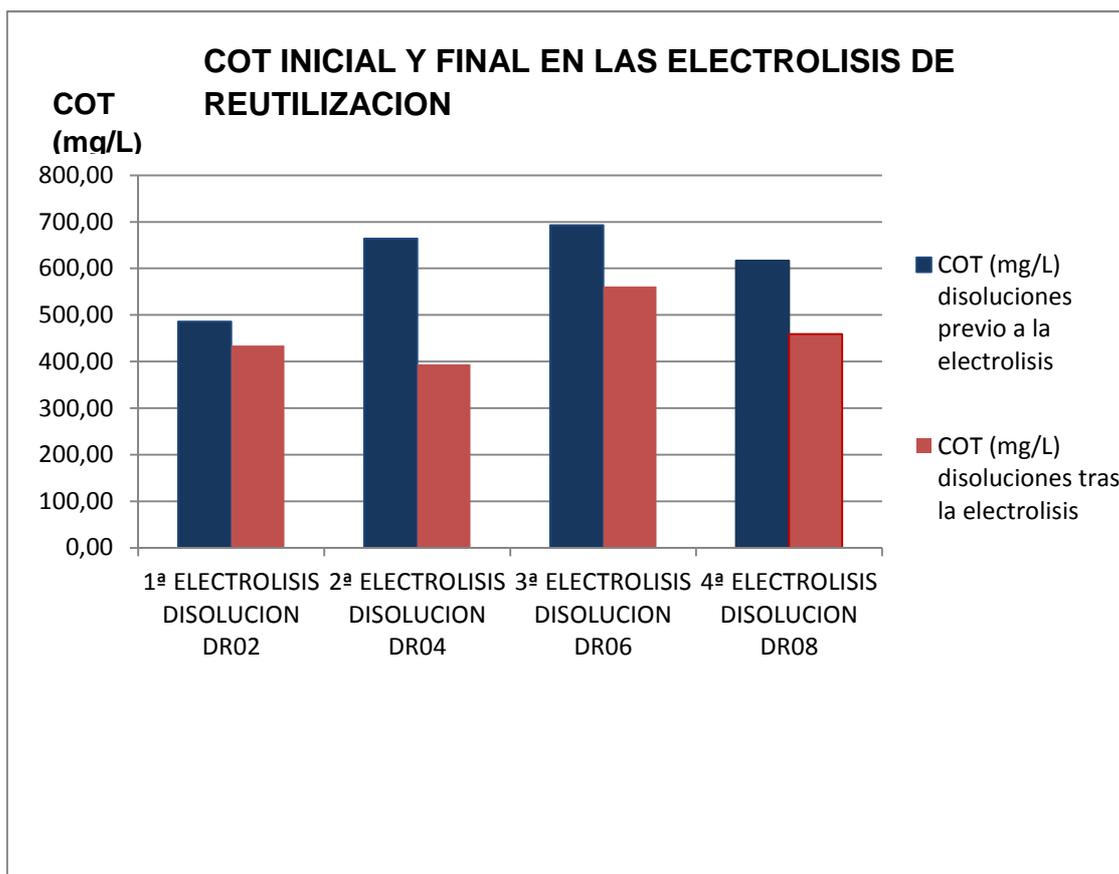


Figura 8.39. COT inicial y final en las cuatro reutilizaciones de un baño de tintura con colorantes Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL y Procion Navy HEXL hidrolizados consistente en tinturas y posteriores degradaciones electrolíticas.

8.3.2.2.3. ELIMINACIÓN DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGENO (DQO)

En todos los casos ha disminuido el DQO, los porcentajes de eliminación van desde un 21,46 % en la primera electrolisis de la disolución DR02 hasta un máximo de eliminación de un 46,40% en la segunda electrolisis correspondiente a la disolución DR04, esta diferencia la podemos atribuir al cambio del ánodo entre las dos electrolisis citadas, pero además hemos de indicar que los porcentajes de eliminación en las otras dos electrolisis, 28,47% y 41,41% son valores importantes y conseguimos que no se dispare el valor de DQO en las sucesivas reutilizaciones.

Estos resultados se muestran en la Figura (8.40), “DQO inicial y final en las cuatro reutilizaciones de un baño de tintura con colorantes Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL y Procion Navy HEXL hidrolizados consistente en tinturas y posteriores degradaciones electrolíticas”. En ella podemos ver en la primera electrolisis partimos de un valor de DQO de 1467,33 mg/L en la disolución DR02, en la segunda electrolisis ya tenemos un valor inicial de DQO de 1888,00 mg/L en la disolución DR04, equivalente a un aumento del 28%, sin embargo en las siguientes reutilizaciones el DQO inicial se mantiene en valores del orden de los 1800mg/L, lo que nos indica que el proceso es sostenible ya que no aumenta la carga de materia oxidable en las disoluciones. Como ocurre en el caso del COT en las sucesivas reutilizaciones no hay un aumento significativo de DQO,

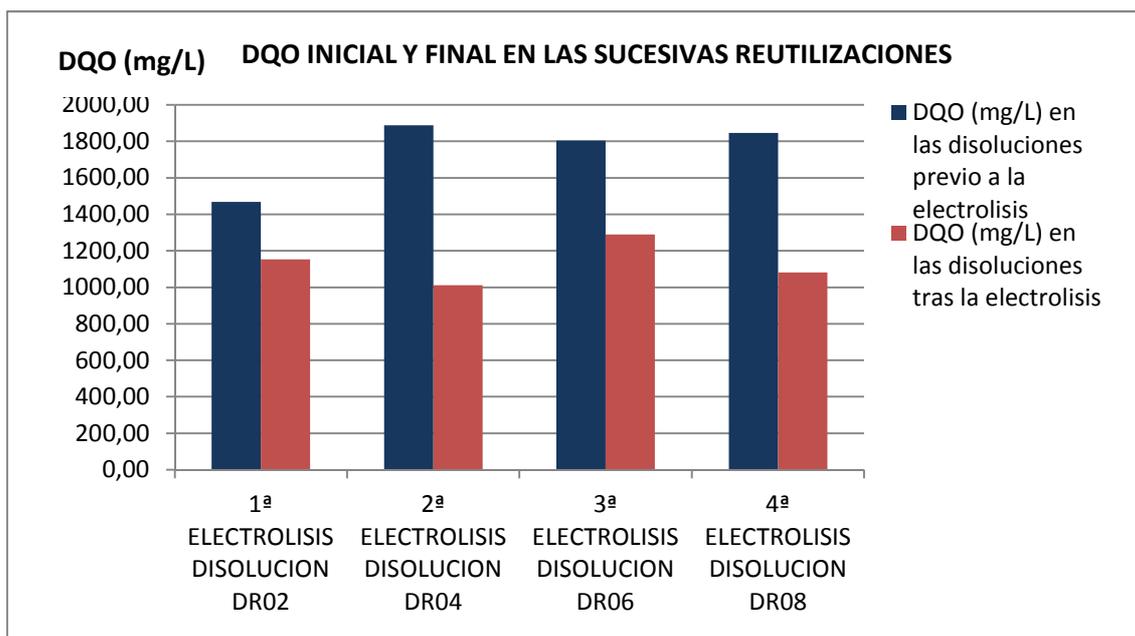


Figura 8.40. DQO inicial y final en las cuatro reutilizaciones de un baño de tintura con colorantes Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL y Procion Navy HEXL hidrolizados consistente en tinturas y posteriores degradaciones electrolíticas.

En todos los casos la eliminación de DQO es mayor que la de COT. Esto implica la generación de especies carbonadas bastante oxidadas que permanecen estables en la disolución. Se han obtenido porcentajes de eliminación de COT y DQO significativos debido a la generación de radicales hidroxilo (OH^\cdot) en la superficie del ánodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Pt}$. Estas especies presentan un carácter fuertemente oxidante que favorece la mineralización de la materia orgánica presente en la disolución.

Los valores obtenidos en esta parte del trabajo son comparables y mejores que los obtenidos en el Apartado 8.2 de esta tesis en el que en el proceso de óxido-reducción de la disolución TRICROMIA (Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL y Procion Navy HEXL con una concentración inicial previa a la tintura de 0.50 g/L para cada uno de estos tres colorantes) en la que se ha obtenido una eliminación de DQO del 24,79%

8.3.2.2.4. VARIACIÓN EFICIENCIA EN CORRIENTE PROMEDIO (% ECP)

La Eficiencia de Corriente Promedio nos indica la fracción de corriente que se ha empleado en disminuir la DQO en un determinado porcentaje, el valor de ECP nos aporta una estimación acerca de la eficiencia de la degradación de toda la molécula.

Los valores de Eficiencia de Corriente Promedio se muestran en la Tabla (8.18) "Valores de Eficiencia de Corriente Promedio (% ECP) en cada una de las cuatro reutilizaciones de un baño de tintura con colorantes Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL y Procion Navy HEXL hidrolizados consistente en tinturas y posteriores degradaciones electrolíticas" y en la Figura (8.41) "Valores de Eficiencia de Corriente Promedio (% ECP) en cada una de las cuatro reutilizaciones de un baño de tintura con colorantes Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL y Procion Navy HEXL hidrolizados consistente en tinturas y posteriores degradaciones electrolíticas".

DISOLUCION	Q (A.h/L)	ECP (%)
1ª ELECTROLISIS DISOLUCION DR02	95,31	1,09
2ª ELECTROLISIS DISOLUCION DR04	108,18	2,62
3ª ELECTROLISIS DISOLUCION DR06	103,52	1,64
4ª ELECTROLISIS DISOLUCION DR08	106,85	2,35

Tabla 8.18. Valores de Eficiencia de Corriente Promedio (%ECP) en cada una de las cuatro reutilizaciones de un baño de tintura con colorantes Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL y Procion Navy HEXL hidrolizados consistente en tinturas y posteriores degradaciones electrolíticas

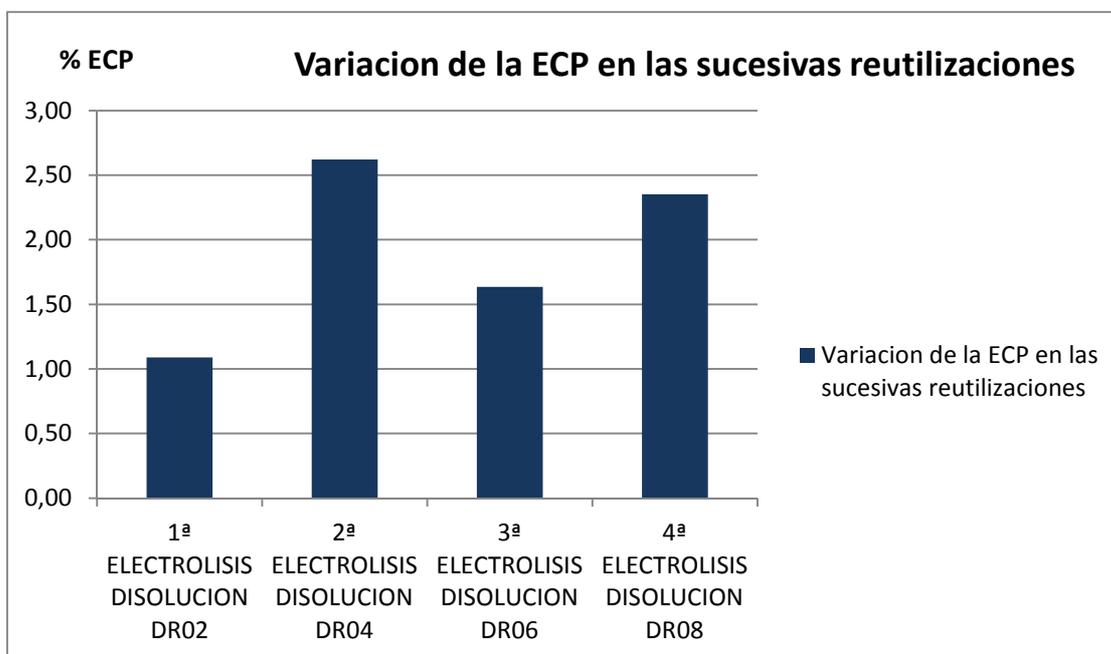


Figura 8.41. Valores de Eficiencia de Corriente Promedio (% ECP) en cada una de las cuatro reutilizaciones de un baño de tintura con colorantes Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL y Procion Navy HEXL hidrolizados consistente en tinturas y posteriores degradaciones electrolíticas.

Se han obtenido valores de Eficiencia de Corriente Promedio (% ECP) comprendidos entre el 1,09 de la primera electrolisis correspondiente a la disolución DR2 y 2,62 para la segunda electrolisis correspondiente a la segunda disolución DR4.

Al igual que ocurre con la variación de COT y DQO la primera electrolisis es la que tiene peores valores y la segunda los mejores, se ha de tener en cuenta que entre estas electrolisis se ha cambiado el ánodo, pero es interesante resaltar que los valores de ECP obtenidos en las tres últimas reutilizaciones están dentro de un orden de magnitud entre 2,62 y 1,64. Estos valores también están en concordancia con la ECP obtenida en el proceso de electrolisis del apartado 8.2 de la presente tesis que

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

nos daba un valor para la disolución TRICROMIA al aplicar una carga de 92,42 Ah/L de 1,36.

8.3.2.2.5. VARIACIÓN DEL ESTADO DE OXIDACIÓN PROMEDIO (EOP) Y DEL ESTADO DE OXIDACION DEL CARBONO (EOC)

Las variaciones en el EOP implican cambios en la composición de la disolución como consecuencia del proceso electroquímico. Tendencias positivas del EOP respecto al valor inicial nos indican que los compuestos finales están más oxidados que la molécula de colorante sin tratar [3]. Todas las disoluciones tratadas presentan estados de oxidación del carbono más positivos.

Los cambios en los valores de EOC también están relacionados con los cambios en la composición de la solución como consecuencia del tratamiento electroquímico. En todos los casos se observó un aumento en los valores de EOC.

Estos resultados se muestran en la Tabla (8.19). “Valores de Estado de Oxidación del Carbono (EOC), Estado de Oxidación Promedio (EOP) y sus variaciones (Δ EOC, Δ EOP) en cada una de las cuatro reutilizaciones de un baño de tintura con colorantes Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL y Procion Navy HEXL hidrolizados consistente en tinturas y posteriores degradaciones electrolíticas” y en la Figura (8.42). “Representación de las variaciones de los valores de Estado de Oxidación del Carbono (Δ EOC) y Estado de Oxidación Promedio (Δ EOP) en cada uno de los procesos de óxido-reducción de las disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura de los colorantes Procion HEXL y su posterior reutilización”, en las que tenemos valores de Δ EOC comprendidos entre 0,35 para la segunda y tercera electrolisis y 0,83 para la cuarta y valores de Δ EOP comprendidos entre 0,46 para la tercera electrolisis y 0,95 para la cuarta.

DISOLUCION	Q (A.h/L)	EOC	Δ EOC	EOP	Δ EOP
1ª ELECTROLISIS DISOLUCION DR02	0.00	-0,53	-	-0,53	-
	95,31	0,02	0,55	0,02	0,55
2ª ELECTROLISIS DISOLUCION DR04	0.00	-0,27		-0,27	-
	108,18	0,09	0,35	0,20	0,47
3ª ELECTROLISIS DISOLUCION DR06	0.00	0,10	-	0,10	-
	103,52	0,45	0,35	0,55	0,46
4ª ELECTROLISIS DISOLUCION DR08	0,00	-0,49	-	-0,49	-
	106,85	0,34	0,83	0,46	0,95

Tabla 8.19. Valores de Estado de Oxidación del Carbono (EOC), Estado de Oxidación Promedio (EOP) y sus variaciones (Δ EOC, Δ EOP) en cada una de las cuatro reutilizaciones de un baño de tintura con colorantes (Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL, Procion Navy HEXL) hidrolizados consistente en tinturas y posteriores degradaciones electrolíticas.

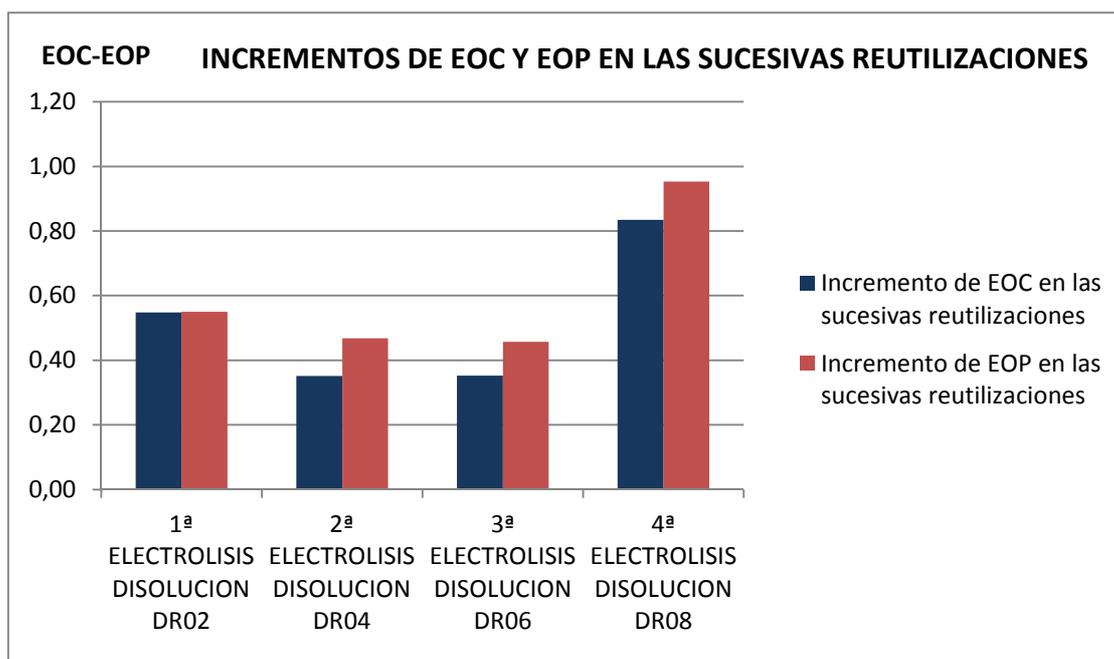


Figura 8.42. Representación de las variaciones de los valores de Estado de Oxidación del Carbono (ΔEOC) y Estado de Oxidación Promedio (ΔEOP) en cada uno de los procesos de óxido-reducción de las disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura de los colorantes Procion HEXL y su posterior reutilización

Después de cada una de las electrólisis, la materia orgánica que permanece en solución tiene siempre estados de oxidación más positivos [3] y estos productos intermedios oxidados son estables en solución, tal como se indican los resultados de eliminación de COT. En otras palabras, los productos de electrólisis presentan un estado de oxidación más alto que los colorantes antes de la electrólisis. Este comportamiento fue confirmado por el aumento de los valores de EOP asociados con los procesos.

Estos valores también están en concordancia con los valores de EOC y EOP obtenidos en el proceso de electrólisis del apartado 8.2 de la presente tesis que se obtienen valores de ΔEOC de 1,09 y de ΔEOP de 1,09 para la disolución TRICROMIA al aplicar una carga de 92,42 Ah/L.

A continuación en las Figuras (8.43). “Valores de Estado de Oxidación del Carbono (EOC), antes y después de cada uno de los procesos de óxido-reducción de las disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura de los colorantes Procion HEXL y su posterior reutilización” y (8.44) “Valores de Estado de Oxidación Promedio (EOP) antes y después de cada uno de los procesos de óxido-reducción de las disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura de los colorantes Procion HEXL y su posterior reutilización”, se muestran gráficamente los valores de EOC y EOP en cada una de las disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura de los colorantes Procion HEXL antes y después de cada una de las cuatro electrólisis.

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

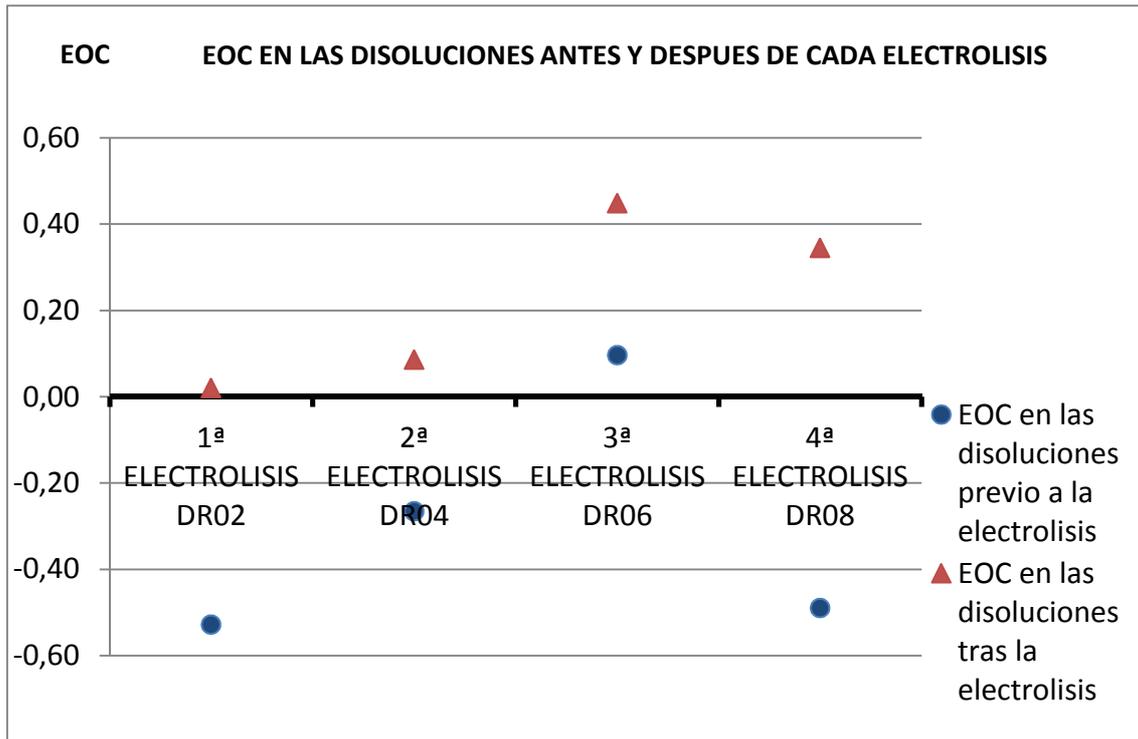


Figura 8.43. Valores de Estado de Oxidación del Carbono (EOC), antes y después de cada uno de los procesos de óxido-reducción de las disoluciones resultantes de los baños residuales de tincura de los colorantes Procion HEXL y su posterior reutilización

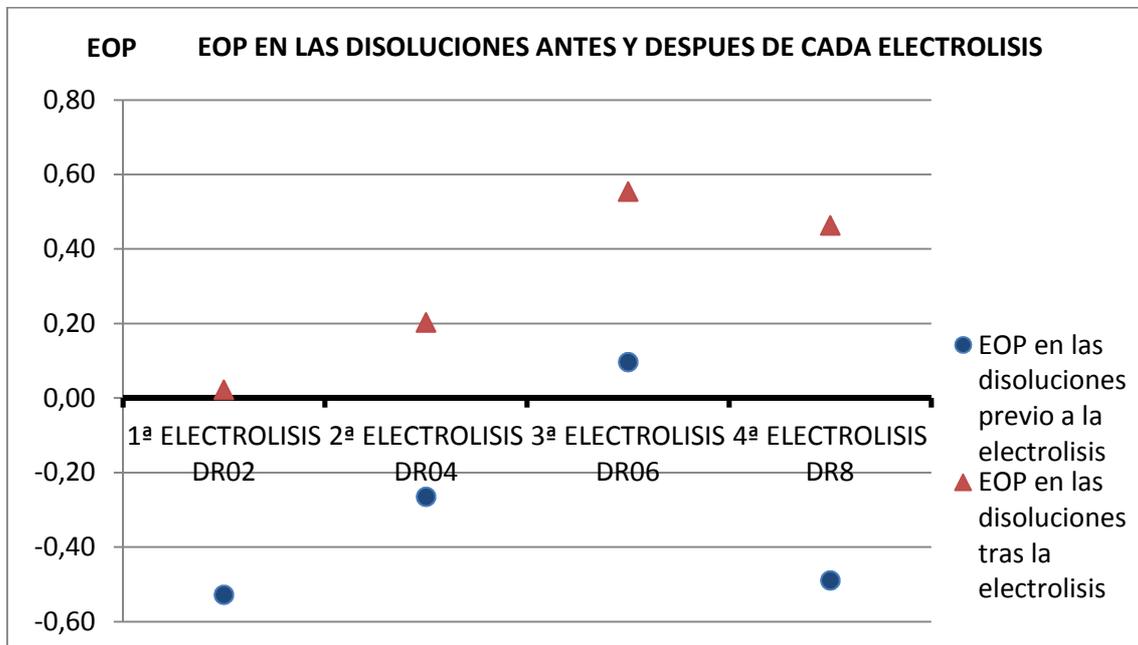


Figura 8.44. Valores de Estado de Oxidación Promedio (EOP) antes y después de cada uno de los procesos de óxido-reducción de las disoluciones resultantes de los baños residuales de tincura de los colorantes Procion HEXL y su posterior reutilización.

8.3.2.2.6. CINÉTICA DE DEGRADACIÓN DE LOS GRUPOS CROMÓFOROS, HPLC (CROMATOGRAFÍA LIQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN)

Las diferentes muestras tomadas a lo largo de la electrolisis se analizan por Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC).

Se obtienen las áreas de los picos correspondientes a longitudes de onda a las que absorben los grupos cromóforos de cada colorante, Procion Yellow HEXL, 420nm, Procion Navy HEXL, 610nm y Procion Crimson HEXL, 549nm.

A través de estas áreas cromatográficas obtendremos información de la cantidad de colorante con su grupo cromóforo inalterado que permanece en cada disolución. La evolución de estas áreas nos proporcionara información acerca de los procesos de desaparición de los grupos cromóforos azoicos.

En la Figura (8.45) "Evolución de la decoloración de las disoluciones DR02 (1ª electrolisis), DR04 (2ª electrolisis), DR06 (3ª electrolisis) DR08 (4ª electrolisis) de las muestras extraídas a lo largo de cada uno de los sucesivos procesos de óxido-reducción" podemos observar la decoloración de las muestras obtenidas en el proceso de oxidación-reducción correspondientes a las diferentes disoluciones, DR02, DR04, DR06 y DR08. En ellas se ha marcado la muestra correspondiente a la Q_{dec} que es el valor de carga necesaria para obtener una decoloración completa (suponiendo una disminución de la concentración de colorante del 99% como decoloración completa).



Figura. 8.45. Evolución de la decoloración de las disoluciones DR02 (1ª electrolisis), DR04 (2ª electrolisis), DR06 (3ª electrolisis) DR08 (4ª electrolisis) de las muestras extraídas a lo largo de cada uno de los sucesivos procesos de óxido-reducción.

No se ha marcado la Q_{dec} para el Procion Navy HEXL, ya que el cromóforo correspondiente a este colorante desaparece inmediatamente al comenzar los procesos de electrolisis y no se han podido obtener valores de áreas cromatográficas para él. En todos los casos el cromóforo que primero se elimina es el del Procion Navy HEXL, seguido del Procion Yellow HEXY y el último que se elimina es el del Procion Crimson HEXL, al igual que nos ocurría en el apartado 8.2.2.10. CINÉTICA DE

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

DEGRADACIÓN DE LOS GRUPOS CROMÓFOROS, HPLC (CROMATOGRAFÍA LIQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN para la disolución TRICROMIA.

En las siguientes Figuras (8.46-8.49) se muestra la evolución cromatografica durante la electrólisis de las disoluciones DR02, DR04, DR06 y DR08 correspondientes a cada colorante; Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL y Procion Navy HEXL, a la longitud de onda de máxima absorción para cada uno de ellos $\lambda=420$ nm, $\lambda=549$ nm y $\lambda=610$ nm respectivamente en función de la carga especifica aplicada Q (Ah/ L) en las muestras obtenidas durante el proceso de oxidación-reducción a 125 mA/ cm^2 .

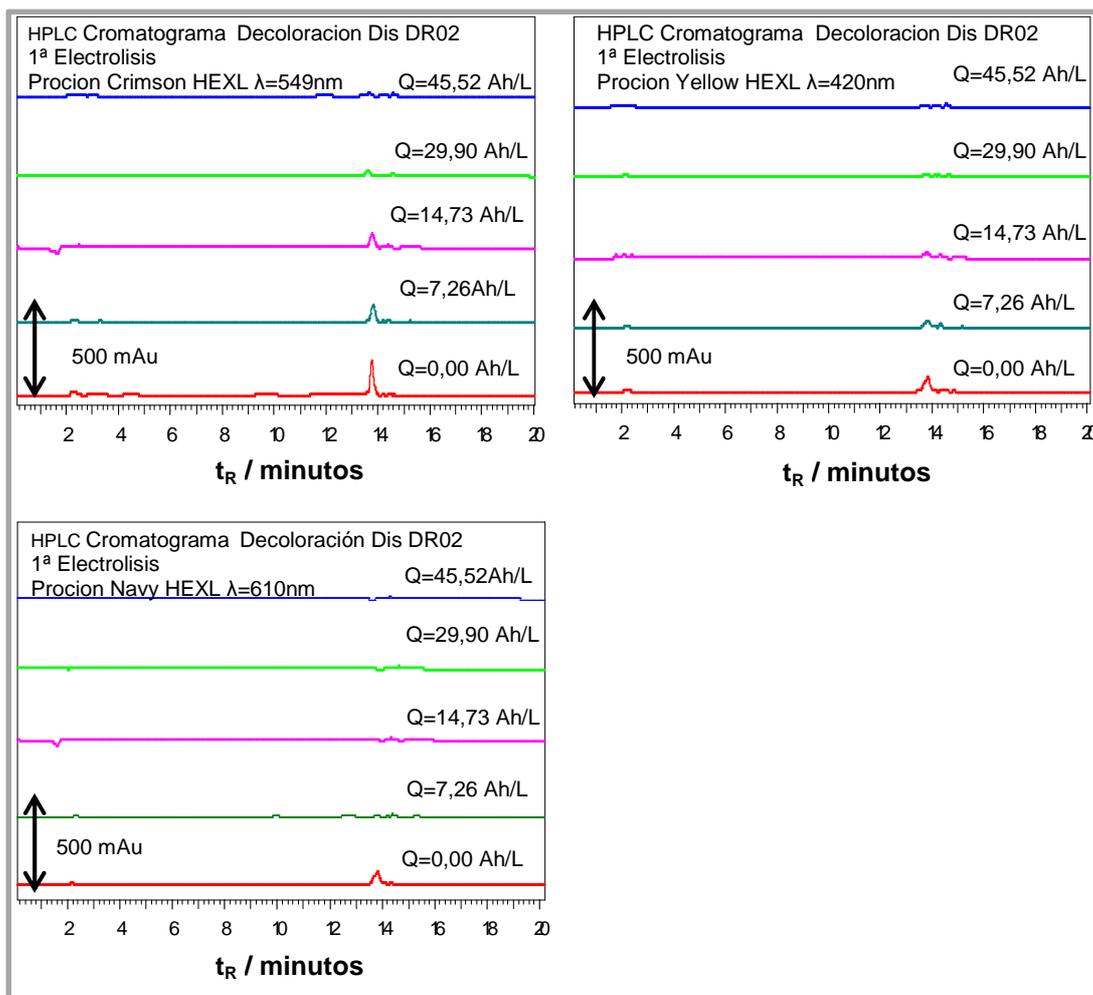


Figura 8.46. Evolución cromatografica durante la electrólisis de la disolución DR02 (1ª Electrolisis), frente a la carga aplicada Q (Ah/L) de las muestras obtenidas durante el proceso de oxidación-reducción a 125 mA/ cm^2 .

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

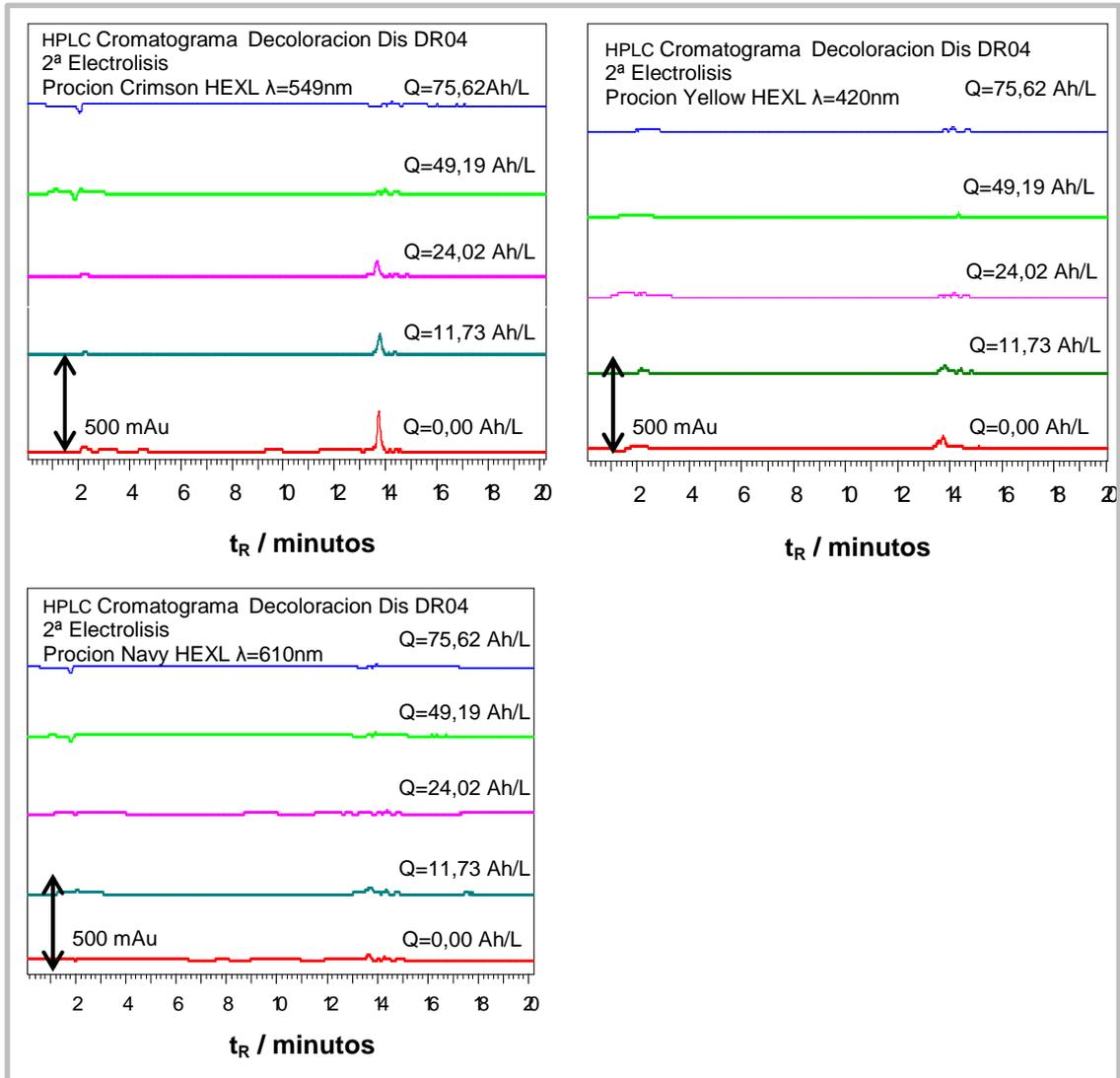


Figura 8.47. Evolución cromatográfica durante la electrólisis de la disolución DR04(2^a electrólisis), frente a la carga aplicada Q (Ah/L) de las muestras obtenidas durante el proceso de oxidación-reducción a 125 mA/ cm².

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

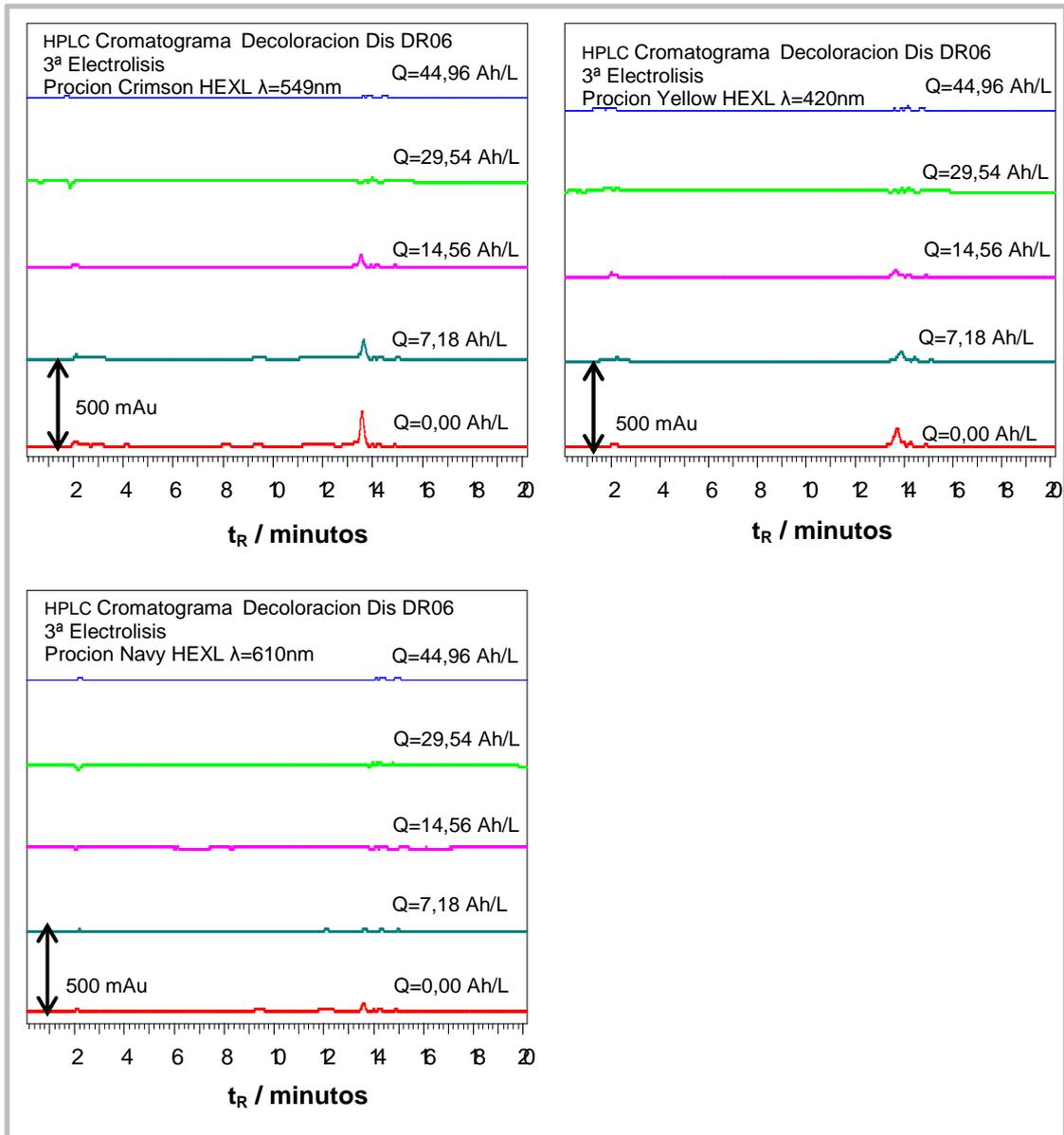


Figura 8.48. Evolución cromatográfica durante la electrólisis de la disolución DR06 3ª electrólisis), frente a la carga aplicada Q (Ah/L) de las muestras obtenidas durante el proceso de oxidación-reducción a 125 mA/ cm^2 .

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

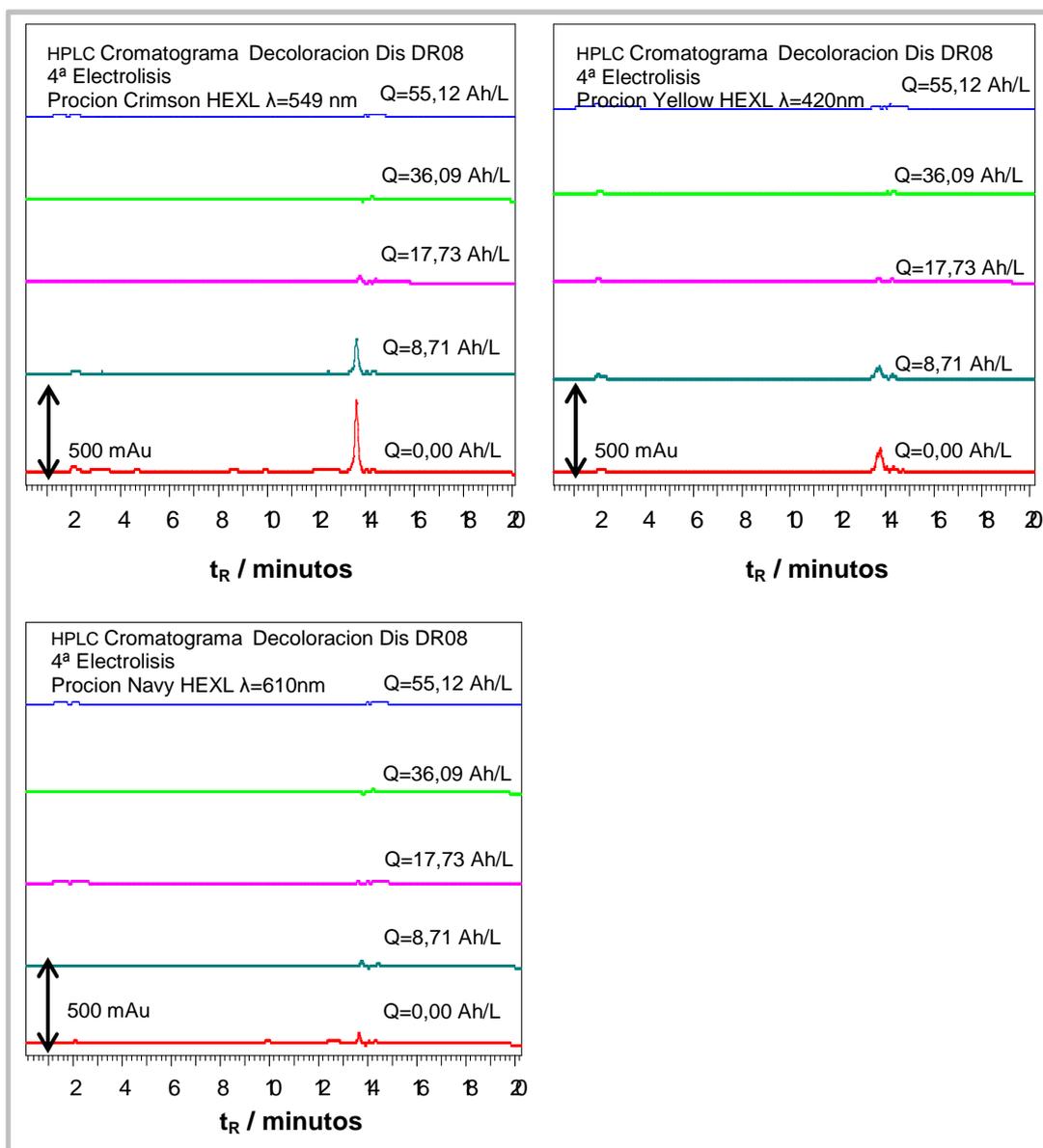


Figura 8.49. Evolución cromatografica durante la electrólisis de la disolución DR06 3ª (1ª electroplatación), frente a la carga aplicada Q (Ah/L) de las muestras obtenidas durante el proceso de oxidación-reducción a 125 mA/ cm^2 .

En las Figuras (8.51-8.54) se representa la variación logarítmica de las áreas normalizadas $\ln(S/S_0)$ de los picos de los cromóforos en las disoluciones DR02 (1ª electroplatación), DR04 (2ª ELECTROLISIS), DR06 (3ª electroplatación) y DR08 (4ª electroplatación), correspondientes a cada colorante; Procion Yellow HEXL, y Procion Crimson HEXL, a la longitud de onda de máxima absorción para cada uno de ellos $\lambda=420 \text{ nm}$ y $\lambda=549 \text{ nm}$ respectivamente en función de la carga específica aplicada Q (Ah/L) en cada proceso de electroplatación.

En estas disoluciones no se han podido tomar mas valores de áreas debido a que la concentración de cada uno de los colorantes pequeña con lo que las áreas de los picos no se pueden cuantificar. Tampoco hay valores del Navy debido a que a la concentración del experimento no se ha registrado solo se han registrado valores de área antes de aplicar carga o como máximo al aplicar una carga de 7,5 Ah/L. Necesitaríamos concentraciones mayores de colorante.

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

La evolución del área de los picos de los cromóforos de cada colorante en estas disoluciones presenta una disminución exponencial conforme aumenta la carga, que es el comportamiento típico de una cinética de decoloración de pseudo-primer orden. Este aspecto se confirma en la Figuras (8.50-8.53) de las que en cada una de ellas se obtienen dos rectas de las que tras realizar el correspondiente ajuste obtenemos siguientes ecuaciones:

DISOLUCION DR02 (1ª Electrolisis):

Procion Yellow HEXL	$y = -0,0758x - 0,1011$
Procion Crimson HEXL	$y = -0,055x + 0,0834$

DISOLUCION DR04 (2ª Electrolisis):

Procion Yellow HEXL	$y = -0,0798x + 0,0639$
Procion Crimson HEXL	$y = -0,0708x + 0,0339$

DISOLUCION DR06 (3ª Electrolisis):

Procion Yellow HEXL	$y = -0,071x - 0,314$
Procion Crimson HEXL	$y = -0,0607x - 0,3715$

DISOLUCION DR08 (4ª Electrolisis):

Procion Yellow HEXL	$y = -0,1059x + 0,1622$
Procion Crimson HEXL	$y = -0,0708x - 0,1173$

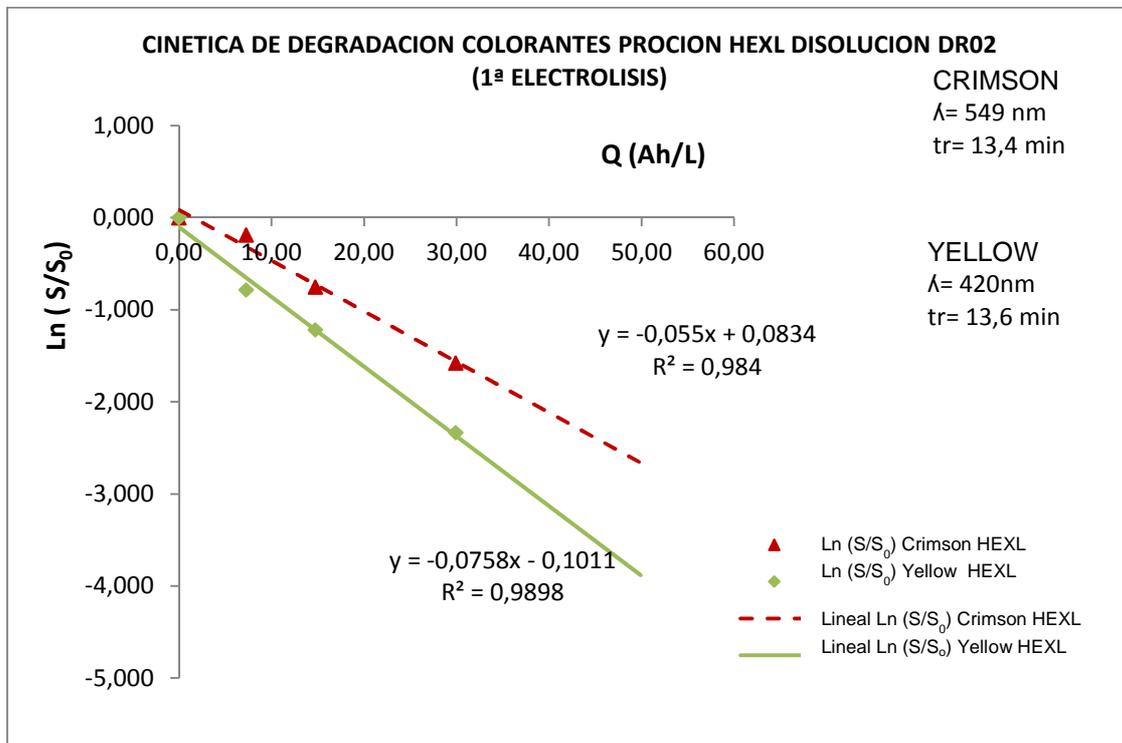


Figura 8.50. Variación logarítmica de las áreas normalizadas de los picos de los cromóforos de los colorantes Yellow y Crimson $\ln(S/S_0)$ a 420nm y a 549nm frente a la carga aplicada Q (Ah/L) en el proceso de electrolisis de la disolución DR02 (1ª Electrolisis).

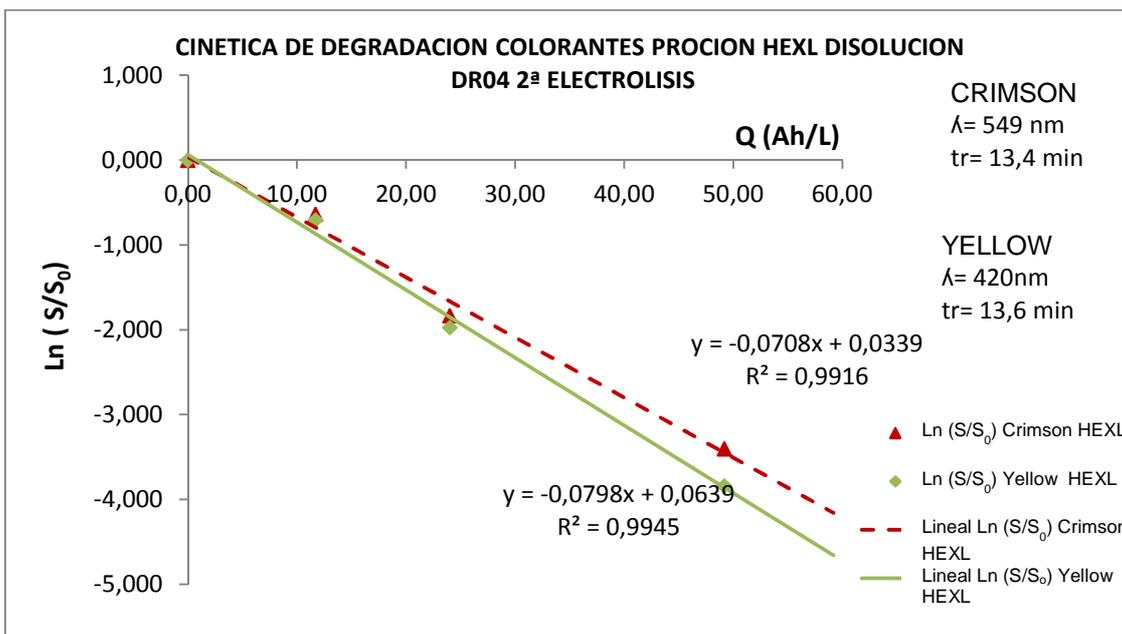


Figura 8.51. Variación logarítmica de las áreas normalizadas de los picos de los cromóforos de los colorantes Yellow y Crimson ($\text{Ln } S/S_0$) a 420nm y a 549nm frente a la carga aplicada Q (Ah/L) en el proceso de electrolisis de la disolución DR04 (2ª Electrolisis).

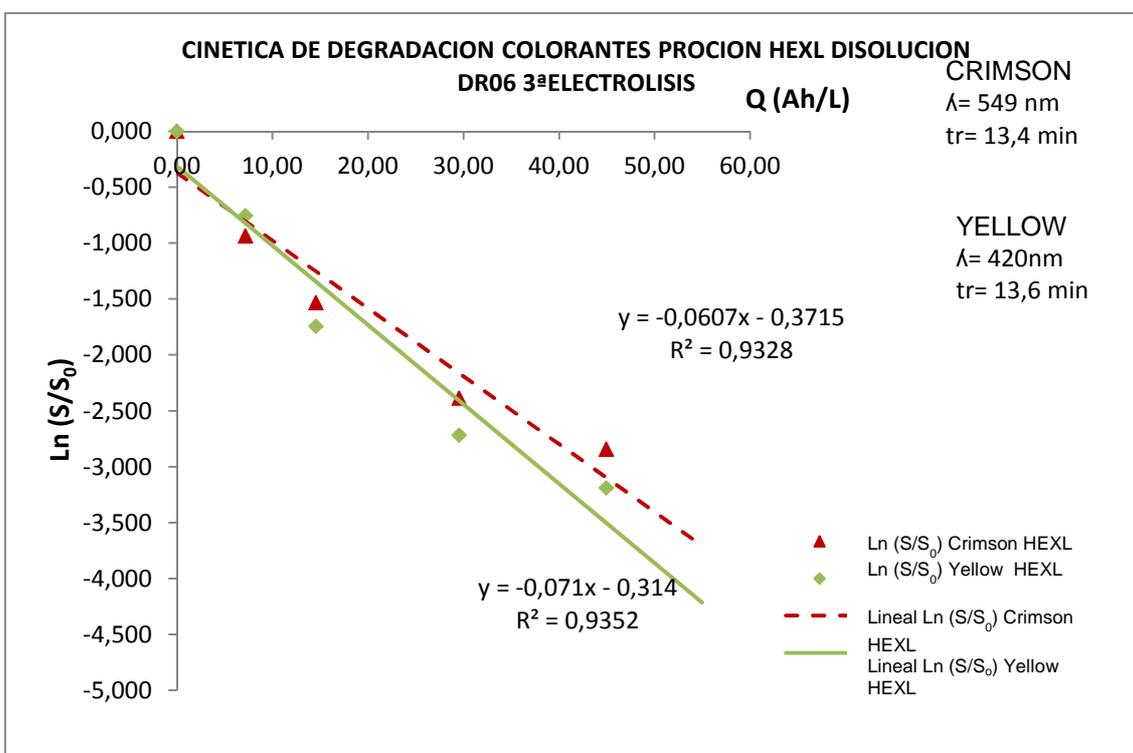


Figura 8.52. Variación logarítmica de las áreas normalizadas de los picos de los cromóforos de los colorantes Yellow y Crimson ($\text{Ln } S/S_0$) a 420nm y a 549nm frente a la carga aplicada Q (Ah/L) en el proceso de electrolisis de la disolución DR06 (3ª Electrolisis).

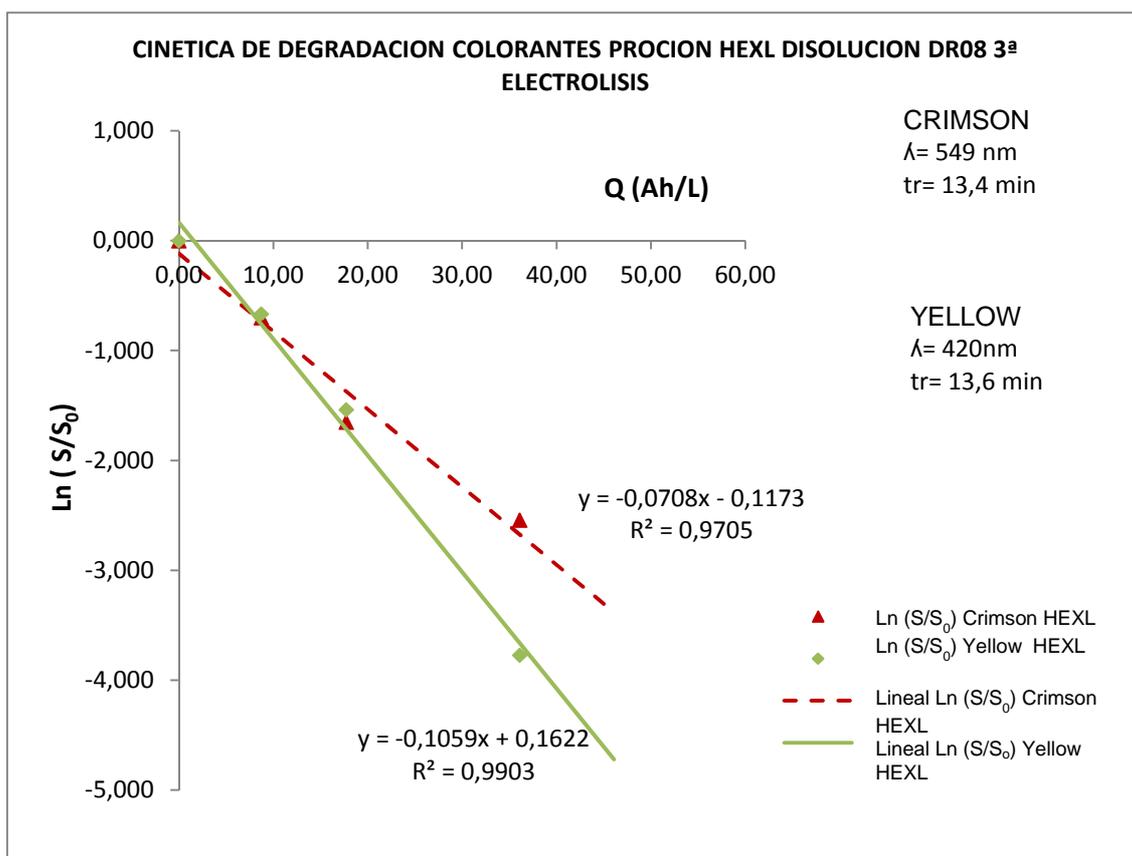


Figura 8.53. Variación logarítmica de las áreas normalizadas de los picos de los cromóforos de los colorantes Yellow y Crimson ($\text{Ln } S/S_0$) a 420nm y a 549nm frente a la carga aplicada Q (Ah/L) en el proceso de electrolysis de la disolución DR08 (4ª Electrolysis).

La pendiente de cada una de estas rectas se corresponde con la constante de velocidad de decoloración K_{ap} (L/Ah) del proceso de óxido-reducción de cada uno de los colorantes y las tenemos representadas en la Tabla (8.19). Las cinéticas de decoloración son siempre de pseudo-primer orden. Para el Procion Yellow HEXL los valores de K_{ap} (L/Ah) están comprendidos entre 0,1059 L/Ah en la disolución DR08 (cuarta electrolysis) y 0,0710 L/Ah en la disolución DR06 (tercera electrolysis) y para el Procion Crimson HEXL se sitúan entre 0,0708 L/Ah en la disolución DR08 (cuarta electrolysis) y 0,0550 L/Ah en la disolución DR02 (primera electrolysis).

Del ajuste de las rectas obtenemos la carga Q_{dec} (Ah/L), que es aquella a la que nos quedara un 1% del cromóforo de cada colorante en cada una de las disoluciones DR02, DR04, DR06 y DR08. Para el Procion Yellow HEXL los valores de Q_{dec} están comprendidos entre 44,97 Ah/L en la disolución DR08 (cuarta electrolysis) y 60,36Ah/L en la disolución DR06 (tercera electrolysis) y para el Procion Crimson HEXL se sitúan entre 63,31 Ah/L en la disolución DR08 (cuarta electrolysis) y 85,15Ah/L en la disolución DR02 (primera electrolysis).

En todos los casos se produce primero la eliminación del cromóforo correspondiente al Procion Navy HEXL, seguido del cromóforo del Procion Yellow HEXL y por último se elimina en correspondiente al Procion Crimson HEXL.

Estos datos nos permiten confirmar que los picos correspondientes al cromóforo de cada colorante desaparecen completamente en los procesos de óxido-reducción en las diferentes disoluciones, presentando evoluciones similares en las sucesivas reutilizaciones.

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

En la Tabla (8.20) se exponen los valores de la constante de velocidad de decoloración K_{ap} (L/Ah) correspondientes al proceso de óxido-reducción de las disoluciones DR02, DR04, DR06 y DR08 y valores de la carga de decoloración Q_{dec} (Ah/L) para cada uno de los colorantes en las electrolisis de las anteriores disoluciones obtenidos del análisis de regresión lineal $\ln(S/S_0)$ frente a Q (Ah/ L).

COLORANTES	Concentración/g/L	λ (nm)	Tr (min)	K_{ap} (L/Ah)	Q_{dec} (Ah/L)
DISOLUCION DR02 1ª					
ELECTROLISIS					
Procion Yellow HEXL	0,5 gr/L por colorante	421	13,6	0,0758	59,35
Procion Navy HEXL	0,5 gr/L por colorante	610	13,6	-	-
Procion Crimson HEXL	0,5 gr/L por colorante	549	13,4	0,0550	85,15
DISOLUCION DR04 2ª					
ELECTROLISIS					
Procion Yellow HEXL	0,5 gr/L por colorante	421	13,6	0,0798	58,45
Procion Navy HEXL	0,5 gr/L por colorante	610	13,6	-	-
Procion Crimson HEXL	0,5 gr/L por colorante	549	13,4	0,0708	65,64
DISOLUCION DR06 3ª					
ELECTROLISIS					
Procion Yellow HEXL	0,5 gr/L por colorante	421	13,6	0,0710	60,36
Procion Navy HEXL	0,5 gr/L por colorante	610	13,6	-	-
Procion Crimson HEXL	0,5 gr/L por colorante	549	13,4	0,0607	69,66
DISOLUCION DR08 4ª					
ELECTROLISIS					
Procion Yellow HEXL	0,5 gr/L por colorante	421	13,6	0,1059	44,97
Procion Navy HEXL	0,5 gr/L por colorante	610	13,6	-	-
Procion Crimson HEXL	0,5 gr/L por colorante	549	13,4	0,0708	63,31

Tabla 8.20. Valores de la constante de velocidad de decoloración K_{ap} (L/Ah) correspondientes al proceso de óxido-reducción de las disoluciones DR02, DR04, DR06 y DR08 y valores de la carga de decoloración Q_{dec} (Ah/L) para una decoloración completa (99 por ciento) para cada uno de los colorantes en las electrolisis de las diferentes disoluciones.

Entre estos valores tanto de K_{ap} (L/Ah) como de Q_{dec} (Ah/L) no se aprecian diferencias sensibles y podemos afirmar que en los sucesivos procesos de tintura-electrolisis no hay incrementos importantes de coloración y que en cada electrolisis se eliminan completamente los cromóforos por lo que el agua procedente de baños de tintura de colorantes reactivos azoicos bifuncionales, en concreto los correspondientes a la Tricromía Procion HEXL mezclada con un 30% de agua sin colorantes puede ser reutilizada tras someterla a un proceso de óxido-reducción en una célula filtro-prensa en condiciones galvanostáticas aplicando una densidad de corriente $j=125$ mA/cm² y usando un electrodo de Ti / SnO₂-Sb-Pt como ánodo y un electrodo de acero inoxidable como cátodo

Estos resultados son concordantes con los obtenidos en el apartado 8.2.2.10. CINÉTICA DE DEGRADACIÓN DE LOS GRUPOS CROMÓFOROS, HPLC (CROMATOGRAFÍA LIQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN) de la presente tesis, en la que se hace un estudio de la cinética de degradación de disoluciones de baños

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

procedentes de tinturas de uno de los colorantes Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL, Procion Navy HEXL y de los tres en un mismo baño de tintura.

8.3.2.2.7. EVOLUCION DE LOS ESPECTROS UV-VISIBLE

Mediante espectroscopia UV-Visible también se hace seguimiento de la degradación de los grupos cromóforos. A continuación se muestran los espectros UV-Visible correspondientes a las distintas muestras extraídas a lo largo de la electrolisis de las cuatro disoluciones DR02, DR04, DR06 y DR08, Figura (8.54).” Evolución UV-Visible con la carga específica aplicada Q (Ah/L) a lo largo del proceso de electrolisis de las disoluciones DR02 (1ª Electrolisis), DR04 (2ª Electrolisis), DR06 (3ª Electrolisis) y DR08 (4ª Electrolisis)”. La banda correspondiente al grupo azo de cada colorante se sitúa en torno a 420nm, 610 nm y 549 nm para el Procion Yellow, Procion Navy y Procion Crimson respectivamente.

Se obtienen los espectros de todas las muestras y comparamos la evolución de los picos obtenidos en la zona visible, su evolución nos proporciona la información acerca de la decoloración.

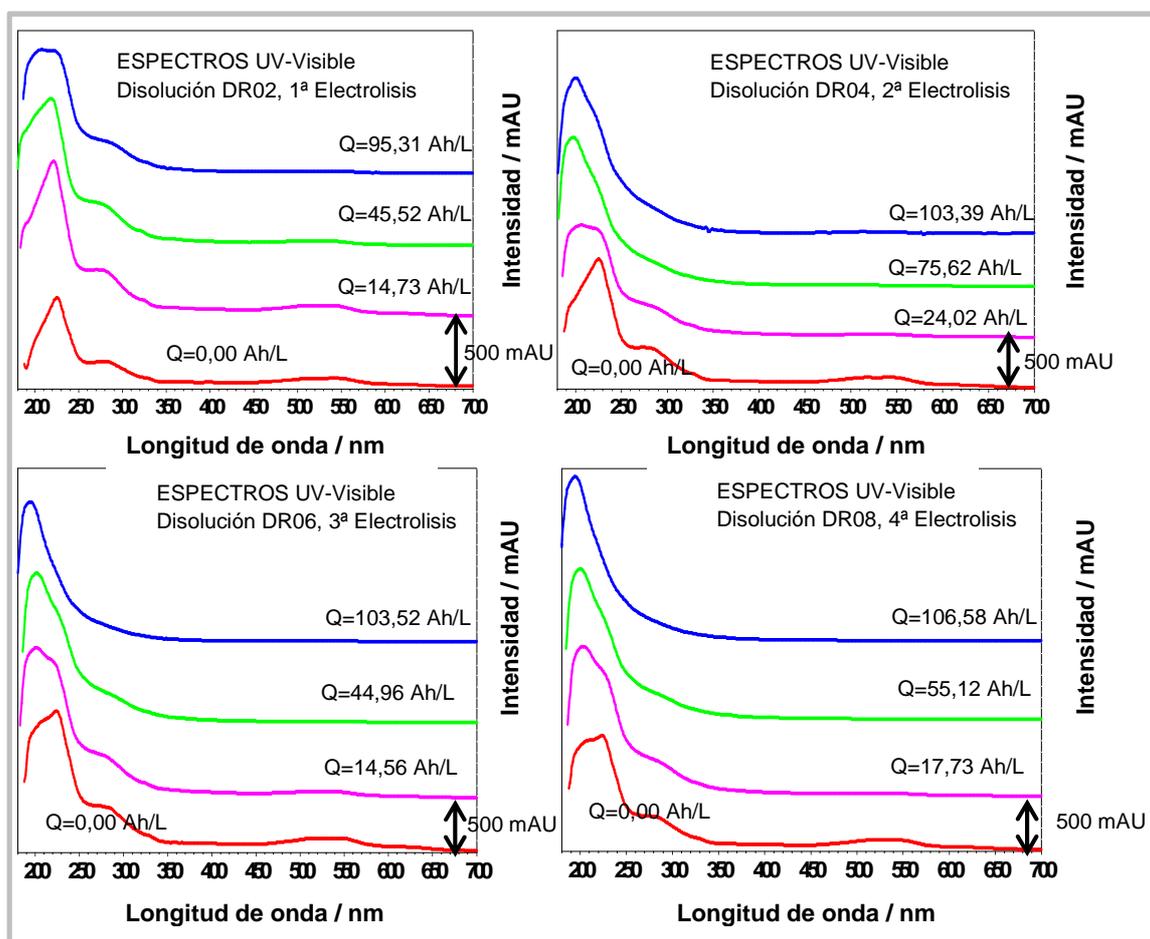


Figura 8.54. Evolución UV-Visible con la carga específica aplicada Q (Ah/L) a lo largo del proceso de electrolisis de las disoluciones DR02 (1ª Electrolisis), DR04 (2ª Electrolisis), DR06 (3ª Electrolisis) y DR08 (4ª Electrolisis). Las bandas correspondientes a los tres grupos azo (cromóforos) se sitúan en torno a 420nm, 549nm y 610 nm para el Procion Yellow, Procion Navy y Procion Crimson respectivamente.

En las figuras anteriores podemos apreciar que las bandas correspondientes a los grupo azo de cada colorante situada en torno a 420nm, 549nm y 610 nm asociadas a los grupos cromóforos de los colorantes Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL y Procion Navy HEXL respectivamente desaparecen completamente al paso de la carga en las diferentes electrolisis confirmando que hay decoloración completa en todos los casos.

La banda centrada en torno a 280 nm, que está asociada a la presencia de grupos triazínicos [4], desaparece completamente en la hidrolisis.

La banda a 230 nm, que corresponde a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ de los anillos bencénicos [5]–[8], no desaparece indicando que estas estructuras moleculares permanecen como productos de la electrólisis.

En todos los casos las bandas asociadas a compuestos aromáticos situadas en torno a los 250nm evolucionan variando en su tamaño y posición pero sin desaparecer lo que nos indica que se produce una decoloración completa y una mineralización parcial. Se ha eliminado por completo el cromóforo y nos quedan compuestos aromáticos que van evolucionando variando la composición de la disolución.

Estos resultados son concordantes con los obtenidos en el apartado “8.2.2.12. EVOLUCION DE LOS ESPECTROS UV-VISIBLE y FTIR” de la presente tesis doctoral para disoluciones que contienen uno solo o los tres colorantes de la Tricromía Procion HEXL.

8.3.2.2.8. IGUALACION DEL COLOR EN LAS SUCESIVAS REUTILIZACIONES

Las muestras de tejido tintado procedentes de los cuatro baños de reutilización y del baño de tintura inicial se secan y se planchan para poder analizar la igualación del color resultante en cada una de ellas.

La igualación del color en las diferentes muestras de tejidos tintados se ha realizado de acuerdo con la norma UNE-EN ISO 105-J03: 1997 [1], utilizando un espectrofotómetro de reflexión GretaMacbeth TH 7000, (Fig. 7,10), con un iluminante D65 y el observador sandard de 10° , de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado “7.3.4 IGUALACION DE COLOR” de la presente tesis.

A partir de los diferentes valores de Claridad, L (“Lightness”), Cromo. C (“Crome”) y Matiz, H (“Hue”) obtenidos para cada muestra, se pueden calcular los valores DL, DC, DH, que nos indican las diferencias entre las coordenadas cromáticas de dos muestras diferentes de tejidos y se obtienen los valores de diferencias de color $DE_{CMC(2:1)}$ de la Tabla (8.21) “Valores de diferencias de color DECMC(2:1) en las tinturas realizadas con las disoluciones DR0, DR2, DR4, DR6 y DR8, Iluminante D65 10° Factor de tolerancia 1” y su representación gráfica en la Figura (8.55) “Valores de diferencias de color DECMC(2:1) en las tinturas realizadas con las disoluciones DR0, DR2, DR4, DR6 y DR8, Iluminante D65 10° Factor de tolerancia 1”

Para evaluar las diferencias de color en las diferentes reutilizaciones hemos tomado como patrón de referencia el tejido tintado en la primera reutilización, vemos que nos da una diferencia $DE_{CMC(2:1)}$, de 1,52 frente al tejido tintado utilizando solo agua sin reutilización, este valor es superior a uno y está fuera de los límites aceptados en la industria textil ($DE_{CMC(2:1)} \leq 1$), es un factor a tener en cuenta pero no es importante para los resultados de este trabajo ya que lo habitual sería que se trabajara siempre con baños de tintura procedentes de reutilizaciones y en estos casos las diferencias $DE_{CMC(2:1)}$, siempre nos han dado menor o igual que uno, por lo tanto son aceptables.

En la primera reutilización y para tener referencias dado que estamos trabajando a nivel de laboratorio y en ocasiones las condiciones de igualación no son las mejores hemos comparado el color de las tinturas realizadas en dos tubos diferentes con la misma composición de baño y se obtiene una diferencia de color $DE_{CMC(2:1)}$ de 0,90, que podemos considerar como un margen de error aceptable entre dos tinturas diferentes.

DISOLUCIONES	DL cmc	DC cmc	DH cmc	DE cmc (2:1)
1ª TINTURA DISOLUCION DR0	-1,09	0,62	-0,85	1,52
2ª TINTURA DISOLUCION DR2	-0,26	0,62	-0,59	0,90
3ª TINTURA DISOLUCION DR4	0,82	0,36	-0,26	0,93
4ª TINTURA DISOLUCION DR6	0,80	0,51	-0,31	1,00
5ª TINTURA DISOLUCION DR8	0,34	0,42	-0,28	0,60

Tabla 8.21. Valores de diferencias de color $DE_{CMC(2:1)}$ en las tinturas realizadas con las disoluciones DR0, DR2, DR4, DR6 y DR8, Iluminante D65 10º Factor de tolerancia 1

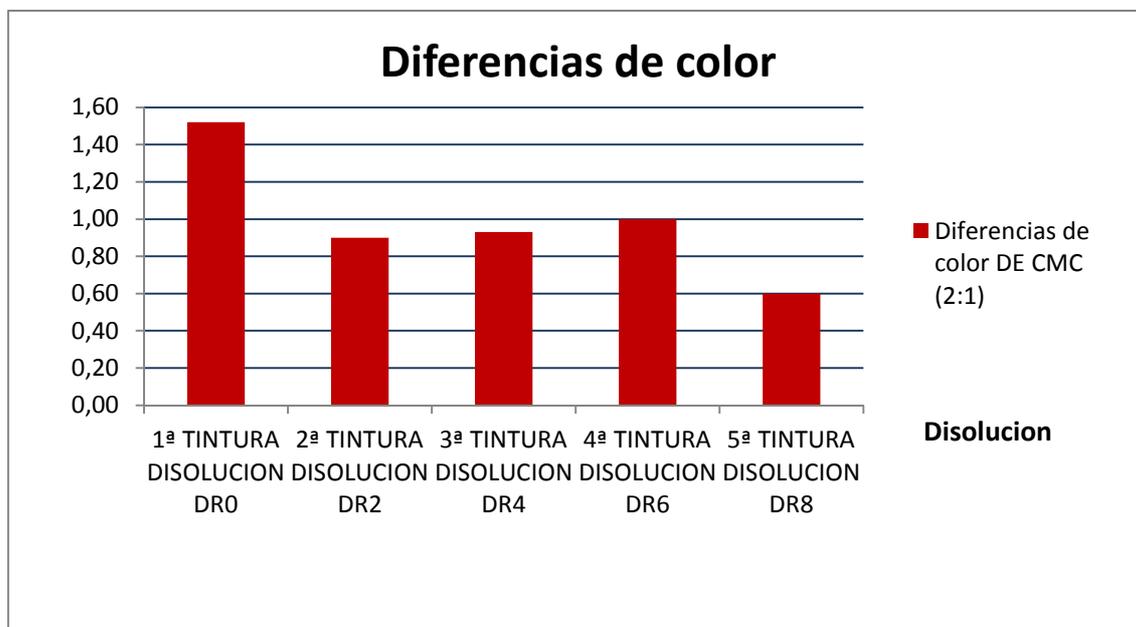


Figura 8.55. Valores de diferencias de color $DE_{CMC(2:1)}$ en las tinturas realizadas con las disoluciones DR0, DR2, DR4, DR6 y DR8, Iluminante D65 10º Factor de tolerancia 1

En la siguiente Figura (8.56) podemos ver las muestras de tejidos tintados y valores de diferencias de color $DE_{CMC(2:1)}$ en las tinturas realizadas con las disoluciones DR0, DR2, DR4, DR6 y DR8, Iluminante D65 10º Factor de tolerancia 1

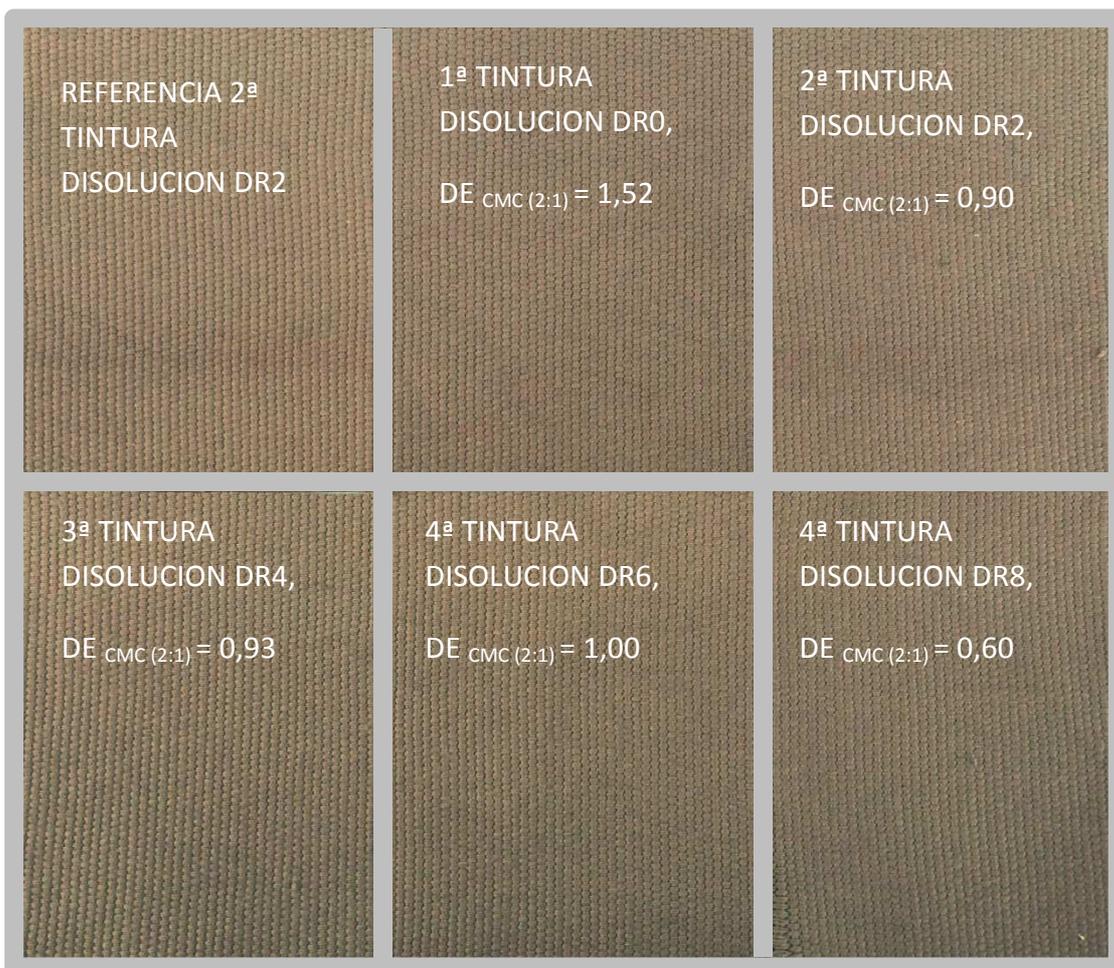


Figura 8.56. Muestras de tejidos tintados y valores de diferencias de color $DE_{CMC(2:1)}$ en las tinturas realizadas con las disoluciones DR0, DR2, DR4, DR6 y DR8, Iluminante D65 10º Factor de tolerancia 1

El límite máximo de aceptación de diferencias de color en la industria textil es de una unidad ($DE_{CMC(2:1)} \leq 1$), y nuestros valores de diferencias $DE_{CMC(2:1)}$, están comprendidos entre 0,60 para los tejidos tintados en la cuarta reutilización y 0,93 para el tejido tintado en la segunda reutilización. No tendremos en cuenta la diferencia de color $DE_{CMC(2:1)}$, de 1,52 obtenida al comparar el color del tejido teñido utilizando solo agua sin reutilización.

Podemos afirmar que los resultados de igualación de color obtenidos en tinturas de tejidos de algodón con colorantes reactivos azoicos bifuncionales de la Tricromía Procion HEXL (Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL y Procion Navy HEXL) utilizando para ellas baños constituidos por un 70% de aguas procedentes de la degradación y decoloración de aguas residuales de anteriores tinturas y un 30% de agua están en rangos aceptables y que por tanto la hipótesis planteada de reutilización de baños formadas por un 30% de agua y un 70% de baño de tintura con colorantes reactivos azoicos bifuncionales de la Tricromía Procion HEXL decolorado en proceso electroquímico de reducción/oxidación combinada en una célula filtro-prensa sin separación de compartimentos aplicando una carga del orden de 95-110 Ah/L, de acuerdo con el procedimiento de electrolisis indicado en el apartado 7.4.4. ELECTROLISIS, de esta tesis es viable.

8.3.3. DISCUSION

Como se aprecia en las Tablas (8.13) y (8.17) se han obtenido porcentajes de eliminación de COT y DQO significativos esto se explica por la generación de radicales hidroxilo (OH[·]) en la superficie del ánodo de Ti/SnO₂-Sb-Pt. Estas especies presentan un carácter fuertemente oxidante que favorece la mineralización de la materia orgánica presente en la disolución. En todos los casos la eliminación de DQO es mayor que la de COT esto indica la generación de especies carbonadas bastante oxidadas que permanecen estables en la disolución. Tanto los valores de eliminación de DQO como los de eliminación de COT obtenidos en cada proceso de óxido-reducción son similares en cuanto a orden de magnitud. En este punto debemos destacar que de acuerdo con los datos de la Tabla (8.17) los valores de COT y DQO del baño procedente de la primera tintura (COT= 486,10mg/L, DQO= 1467,33) son muy inferiores a los de las siguientes tinturas, sin embargo a partir de la primera reutilización estos valores se mantienen en un rango de magnitud (COT entre 617,00 mg/L y 693,00mg/L y DQO entre 1803,33mg/L y 1888,00 mg/L) no aumentando significativamente en los sucesivos procesos de reutilización, lo que nos indica que el proceso es sostenible ya que no aumenta la carga de materia oxidable en las disoluciones.

La eficiencia del proceso en cuanto a oxidación y mineralización se evalúa analizando la variación de Estado de Oxidación del Carbono (EOC), variación del Estado de Oxidación Promedio (EOP) y la Eficiencia de Corriente Promedio (% ECP). , los resultados expuestos en las Tablas (8.13), (8.17), (8.18) y 8.19) y en las Figuras (8.41) y (8.42) nos indican que después de cada electrolisis, la materia orgánica que permanece en disolución tiene siempre estados de oxidación más positivos y que estos productos intermedios oxidados son estables en disolución tal y como nos indican los resultados de eliminación de COT. Los productos de la electrolisis presentan siempre estados de oxidación más altos que los colorantes antes de la electrolisis, obteniéndose valores de ΔEOC comprendidos entre 0,24 y 0,83 y de ΔEOP comprendidos entre 0,24 y 0,95. En cuanto a la variación de la Eficiencia de Corriente Promedio (% ECP) se obtienen valores comprendidos entre 0,72 y 2,62, valores que nos indican que el proceso tiene lugar de forma eficiente en las diferentes reutilizaciones.

Del estudio cinético de la oxido-reducción se deduce que todos los procesos de electrolisis presentan una cinética de pseudo-primer orden con velocidades de decoloración similares dentro de un orden de magnitud de acuerdo con lo expuesto en la Tabla (8.19), todos los procesos de electrolisis presentan una cinética de pseudo-primer orden. En la Tabla (8.20) también se presenta la carga de decoloración (Q_{dec}) que es el valor de carga al cual solo queda un 1% del cromóforo punto en el cual consideramos que la decoloración ha sido total, obteniéndose valores de carga (Q) similares dentro de un orden en los cuatro procesos de reutilización comprendidos entre 44 y 85 Ah/L. Según lo establecido en el Reglamento de Dominio Público Hidráulico, una de las condiciones mínimas establecidas en el tratamiento de vertidos está en que el color sea inapreciable tras realizar una dilución 1:40, 1:30 o 1:20. La dilución de los colorantes de cada disolución 1:10 en el momento estimado como decoloración completa (Q_{dec}) en cada caso nos indica que el proceso de óxido-reducción es viable a la hora de cumplir con el citado Reglamento.

El grado de decoloración se ha evaluado mediante espectroscopia UV-Visible, Figura (8.54), que nos permite realizar un seguimiento de la banda asociada al grupo azo de cada colorante, en todos los casos la citada banda desaparece completamente por lo que podemos decir que se produce una decoloración total de las diferentes disoluciones en el proceso de óxido-reducción. Las bandas asociadas a estructuras

aromáticas permanecen indicando que aunque la decoloración ha sido completa no se ha llegado a una total mineralización, se confirmó la presencia, después de la electrólisis, de intermedios estables, estos contienen, en su estructura molecular, grupos carbonilo aromáticos y anillos bencénicos con estructura de quinoides formados parcialmente durante la apertura parcial de los anillos naftalénicos originales.

Los datos obtenidos con anterioridad ratifican lo que ya conocíamos y se ha reflejado en los apartados 8.1 TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE COLORANTES BIFUNCIONALES PROCION HEXL EN UNA CÉLULA FILTRO PRENSA A NIVEL DE LABORATORIO y 8.2 TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO EN UNA CÉLULA FILTRO PRENSA DE AGUAS RESIDUALES TEXTILES EN CONDICIONES REALES. TRICROMIA PROCION HEXL de la presente tesis. Ahora nos queda analizar las diferencias de color de los tejidos tintados en las diferentes reutilizaciones.

De acuerdo con los datos de la Tabla (8.21) y la Figura (8.55) en las que se exponen las diferencias de color obtenidas en las diferentes reutilizaciones podemos afirmar que los datos de igualación obtenidos para tinturas en las que se utilicen baños formados con la mezcla de un 30% de agua y de un 70% de aguas procedentes de baños de tintura con colorantes reactivos azoicos bifuncionales de la Tricromía Procion HEXL decolorados mediante un proceso electroquímico de reducción/oxidación combinada en una célula filtro-prensa sin separación de compartimentos aplicando una carga del orden de 95-110 Ah/L son buenos ya que los valores de diferencias $DE_{CMC(2:1)}$, que hemos obtenido están comprendidos entre 0,60 para los tejidos tintados en la cuarta reutilización y 0,93 para el tejido tintado en la segunda reutilización y son inferiores al límite máximo de aceptación de diferencias de color en la industria textil que es de una unidad ($DE_{CMC(2:1)} \leq 1$).

8.3.4. RESUMEN Y CONCLUSIONES

En esta parte del trabajo se ha estudiado la viabilidad de la reutilización en posteriores tinturas de baños procedentes de la decoloración y degradación electroquímica de aguas residuales obtenidas de procesos de tintura de tejidos de algodón con colorantes reactivos azoicos bifuncionales pertenecientes a la Tricromía Procion HEXL.

La electrólisis de aguas residuales de colorantes reactivos se llevó a cabo en una célula filtro-prensa en condiciones galvanostáticas aplicando una densidad de corriente $j=125 \text{ mA/cm}^2$ y usando un electrodo de Ti / SnO_2 -Sb-Pt como ánodo y un electrodo de acero inoxidable como cátodo. Se utilizaron soluciones acuosas compuestas por un 30% de agua y un 70% de disoluciones obtenidas después de procesos de tintura de tejidos de algodón con colorantes reactivos azoicos bifuncionales, (Procion Yellow HEXL, Procion Navy HEXL y Procion Crimson HEXL), en concentraciones similares a la que se puede encontrar en un efluente real. El electrolito utilizado fue Na_2SO_4 (sin adición externa de cloruro). La carga aplicada está comprendida entre 95,31 y 108,18Ah/L

Se ha obtenido la decoloración completa en los cuatro procesos de electrolisis y no hubo ninguna diferencia notable en decoloración en las disoluciones obtenidas en las sucesivas reutilizaciones. Por lo tanto el proceso es viable y sostenible pudiendo ser aplicado de un modo continuo.

En todos los casos se obtiene una disminución y eliminación de DQO y COT. La eliminación de DQO es mayor que la de COT indicando así la presencia de especies intermedias (estables en disolución) cuyo grado de oxidación es más positivo que el de

la molécula de colorante sin tratar. Esto se ha podido comprobar por medio de la evolución del EOP.

Los datos de EOP y EOC nos indican que aumenta el estado de oxidación del C en todas las disoluciones tratadas.

Los resultados de ECP y EOC demuestran que este proceso tiene lugar de forma eficiente.

Los análisis cromatograficos mediante HPLC permiten realizar un estudio de la cinética de la decoloración y comprobar que los picos correspondientes a los grupos cromóforos de cada colorante desaparecen completamente a lo largo de la electrolisis de las disoluciones al paso de la carga.

La cinética de decoloración de todos los procesos corresponde a un modelo pseudo-primer orden. La velocidad de decoloración presenta valores similares de orden y magnitud en todos los casos independientemente del número de reutilizaciones que se realicen a partir de un baño de tintura con colorantes reactivos azoicos bifuncionales de la Tricromía Procion HEXL.

La espectroscopía UV-Visible revela que las bandas correspondientes al grupo cromóforo de los colorantes son eliminadas en todos los casos confirmando la completa decoloración de las disoluciones. Las bandas asociadas a estructuras aromáticas permanecen indicando que aunque la decoloración ha sido completa no se ha llegado a una total mineralización.

Los resultados de igualación color $DE_{CMC(2:1)}$ en las tejidos tintados en las cuatro reutilizaciones son inferiores al límite máximo de aceptación de diferencias de color en la industria textil que es de una unidad ($DE_{CMC(2:1)} \leq 1$).

El tratamiento electroquímico de óxido-reducción a $125\text{mA}/\text{cm}^2$ en una célula filtro-prensa de aguas residuales procedentes de baños de tintura de colorantes reactivos azoicos bifuncionales, en particular los pertenecientes a la Tricromía Procion HEXL (Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL y Procion Navy HEXL) es efectivo consiguiendo una importante reducción de DQO y de COT así como la decoloración total de las disoluciones tratadas y estas aguas decoloradas podrían ser reutilizadas en posteriores procesos de tintura lo que conlleva una importante reducción en el consumo de agua y electrolito.

Por todo esto, podemos concluir, que este tratamiento de sucesivas tinturas y decoloraciones podría ser una alternativa viable en la depuración de efluentes textiles reales que contienen este tipo de colorantes con consiguiente ahorro de agua y electrolito (hasta un 70%), esto evita además la descarga de efluentes textiles con un alto contenido en sales al medio.

8.3.5 REFERENCIAS

- [1] "UNE-EN ISO 105 J03.1997.pdf." .
- [2] F. Vicent, E. Morallón, C. Quijada, J.L. Vázquez, A. Aldaz and F. Cases, "Characterization and stability of doped SnO₂ anodes," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 28, pp. 607–612, 1998.
- [3] A. I. del Río, J. Molina, J. Bonastre, and F. Cases, "Influence of electrochemical reduction and oxidation processes on the decolourisation and degradation of C.I. Reactive Orange 4 solutions," *Chemosphere*, vol. 75, no. 10, pp. 1329–1337, 2009.
- [4] G. C. M. R.M.C. Silverstein, G.C. Basdler, *Spectrophotometric identification of organic compounds*. New York: Wiley; New York, 1991.
- [5] J. Yang, *Analysis of Dye*. Chemical Industry Press, Beijing Ed, 1987.
- [6] W. Feng, D. Nansheng, and H. Helin, "Degradation mechanism of azo dye C. I. reactive red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions," *Chemosphere*, vol. 41, no. 8, pp. 1233–1238, 2000.
- [7] C. Galindo, P. Jacques, and A. Kalt, "Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and VIS/TiO₂," *J. PhoCOThem. Photobiol. A Chem.*, vol. 130, no. 1, pp. 35–47, 2000.
- [8] M. Styliidi, D. I. Kondarides, and X. E. Verykios, "Visible light-induced photoCOTatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 47, no. 3, pp. 189–201, 2004.

8.4 ESTABILIDAD DE LOS ELECTRODOS EMPLEADOS EN FUNCIÓN DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES.

Los electrodos de SnO_2 dopado con antimonio ($\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$) han demostrado ser efectivos en el tratamiento electroquímico de contaminantes orgánicos. Las propiedades del SnO_2 han sido ampliamente estudiadas [1]–[4], entre todas ellas cabe destacar el alto sobrepotencial de evolución de oxígeno (η_{O_2}) que presentan. Esta propiedad les confiere gran versatilidad a la hora de oxidar diferentes compuestos orgánicos ya que la generación de oxígeno es una reacción indeseada y disminuye la eficiencia, también se caracterizan por presentar una buena estabilidad, baja resistividad y alta conductividad eléctrica (gracias al dopaje). En las electrolisis que se han realizado en la presente tesis de colorantes reactivos azoicos bifuncionales de la Tricromía Proción HEXL se ha utilizado un mismo ánodo tipo DSA de Ti/SnO_2 dopado con antimonio y con pequeñas cantidades de platino ($\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Pt}$) hasta que se detecta que hay un aumento en los valores de diferencia de potencial habituales, esto es indicativo de que la resistencia del electrodo ha aumentado porque se ha perdido el depósito de $\text{SnO}_2\text{-Sb-Pt}$ y lo que queda en la superficie es óxido de Ti, muy poco conductor, estos incrementos de tensión nos indican que el ánodo ya ha llegado al final de su vida útil [1] y que se debe de sustituir por uno nuevo.

Los valores habituales de diferencia de potencial externo en las electrolisis anteriores al cambio se encuentran alrededor de 7V y en el ánodo alrededor de 3V, en la electrolisis previa al cambio teníamos valores de 10V medidos en la fuente de alimentación y de 5V en el ánodo.

En la Figura (8.57) podemos ver el electrodo DSA ($\text{Ti/SnO}_2\text{-SbPt}$) antes de ser utilizado en el que se puede ver que toda su superficie es regular no presentando ninguna diferencia de color y el desechado, en este último sí que se puede observar la diferencia de color en la superficie que está en contacto con las disoluciones lo que nos indica que se ha reducido el depósito de $\text{SnO}_2\text{-Sb-Pt}$ aumentando la resistencia del electrodo.

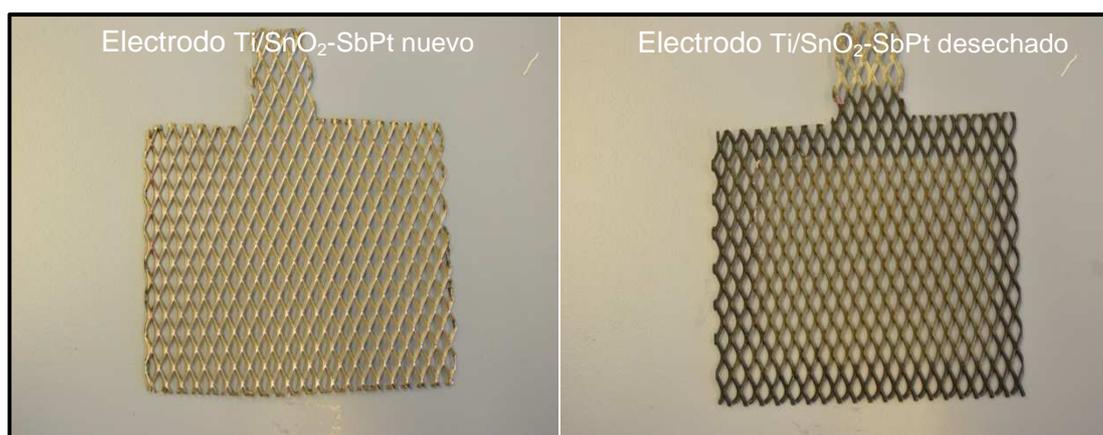


Figura. 8.57. Electrodo DSA ($\text{Ti/SnO}_2\text{-SbPt}$), nuevo y después de ser utilizado

Con el electrodo desechado se han realizado 20 electrolisis, durante 156,8 horas de servicio y aplicando una carga total (Q) de 2998,61 Ah/L antes de ser sustituido.

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

En cuanto al cátodo de acero utilizado ha demostrado su estabilidad a lo largo de todo el trabajo.

En la Tabla (8.22) podemos ver una relación de la utilización del ánodo Ti/SnO₂-SbPt, hasta que lo hemos sustituido.

Fecha	Tiempo(h)	Carga(Ah/L)	E Ánodo (V)	Potencial Ext (V)	Colorantes
09/09/2009	12	239,93	3,40	7,20	Yellow laboratorio
15/11/2010	5,5	98,10	3,98	7,40	Tricromía laboratorio
13/04/2011	12	239,41	3,20	7,20	Tricromía laboratorio
30/06/2011	12	239,41	3,10	7,10	Tricromía laboratorio
14/03/2012	12	239,41	3,07	6,90	Procion Yellow Texcoy
26/07/2012	12	239,41	3,04	7,10	Tricromía Texcoy
21/02/2013	12	239,41	3,20	7,10	Procion Navy Texcoy
10/02/2013	12	239,41	3,21	7,40	Procion Crimson Texcoy
24/06/2014	6	93,85	3,25	7,20	Procion Yellow Texcoy para reutilización
24/09/2015	3,5	108,38	3,02	6,80	Procion Yellow Texcoy reutilización
30/09/2015	6	92,42	3,39	8,10	Procion Yellow reutilización
13/01/2016	6	96,83	3,06	7,60	Tricromía reutilización
26/01/2016	3,8	117,31	3,10	6,80	Tricromía reutilización
03/03/2016	6	96,83	2,97	7,90	Tricromía reutilización
12/05/2016	6	117,87	3,10	8,20	Tricromía reutilización
17/05/2016	6	96,83	3,20	8,10	Tricromía reutilización
17/10/2016	6	95,31	3,82	8,10	Tricromía reutilización
18/10/2016	6	95,31	3,90	8,20	Tricromía reutilización
14/11/2016	6	95,31	4,35	8,60	Tricromía reutilización
05/12/2016	6	117,87	5,45	9,90	Tricromía reutilización

156,8 2998,61

Tabla 8.22. Resumen de la utilización ánodo Ti/SnO₂-SbPt, hasta que lo hemos sustituido

8.4.1 REFERENCIAS

- [1] F. Vicent, E. Morallón, C. Quijada, J.L. Vázquez, A. Aldaz and F. Cases "Characterization and stability of doped SnO₂ anodes," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 28, pp. 607–612, 1998.
- [2] W. S. S. Stucki, R. Kotz, B. Carcer, "Electrochemical wastewater treatment using high overvoltage anodes. II: anode performance and applications," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 21, pp. 99–104, 1991.
- [3] B. Correa-Lozano, C. Comninellis, and a . D. Battisti, "Service life of Ti/SnO₂-Sb₂O₅ anodes," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 27, no. October 1996, pp. 970–974, 1997.
- [4] J. Iniesta, "Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode," *Electrochim. Acta*, vol. 46, no. 23, pp. 3573–3578, Aug. 2001.

9. CONCLUSIONES GENERALES

“Los argumentos más fuertes no prueban nada, siempre y cuando las conclusiones no son verificadas por la experiencia. La ciencia experimental es la reina de las ciencias y la meta de toda especulación”

Roger Bacon (1214-desc) Filósofo inglés

9. CONCLUSIONES GENERALES

En este trabajo se ha realizado un estudio de la oxido-reducción electroquímica de colorantes azoicos bifuncionales Procion Yellow HEXL, Procion Navy HEXL y Procion Crimson HEXL en concentraciones similares a las que se puede encontrar en un efluente real.

La elección del tratamiento electroquímico se ha basado en anteriores investigaciones que han concluido que las mejores condiciones de trabajo corresponden al proceso de óxido-reducción a 125 mA/ cm^2 . en una célula FILTRO-PRENSA [1]–[4]. Utilizando como ánodo un electrodo DSA de Ti / SnO_2 -Sb-Pt como ánodo y electrodo de acero inoxidable como cátodo.

En primer lugar se ha realizado un estudio de la decoloración con disoluciones preparadas en el laboratorio con los colorantes previamente hidrolizados, posteriormente se realiza el análisis de la degradación con baños procedentes de tinturas de algodón que contienen uno de los colorantes de la Tricromía Procion HEXL y los tres en una misma tintura. Posteriormente se hace el estudio de la decoloración en cuatro reutilizaciones de un mismo baño de tintura con los tres colorantes de la Tricromía Procion HEXL utilizando en cada tintura un baño formado por un 70% agua procedente de la decoloración de la tintura anterior y un 30% de agua.

Se ha obtenido la decoloración completa en todos los casos y no hubo ninguna diferencia notable en la carga necesaria para tal decoloración en solución con un solo colorante o con la tricromía (alrededor de $90,00 \text{ Ah/L}$ en las presentes condiciones experimentales). Por lo tanto, la naturaleza del cromóforo y la estructura molecular similar parece ser el hecho de que influye principalmente en el mecanismo de decoloración.

En todos los casos se obtiene una disminución y eliminación de DQO, COT y TN. La eliminación de DQO es mayor que la de COT indicando así la presencia de especies intermedias (estables en disolución) cuyo grado de oxidación es más positivo que el de la molécula de colorante sin tratar. Esto se ha podido comprobar por medio de la evolución del EOP.

Los datos de EOP y EOC nos indican en todos los casos que se produce un aumento del estado de oxidación del C en todas las disoluciones tratadas.

Los resultados de ECP y EOC demuestran que este proceso tiene lugar de forma eficiente [5]–[8].

La eliminación de TOC y DQO, el aumento de EOP y EOC y la evolución de los espectros UV-Vis y FTIR nos indican que al inicio de la electrólisis las principales reacciones son la degradación de los cromóforos y los grupos reactivos del colorante.

El hecho de que se trate de una mezcla de tres colorantes distintos (con estructuras moleculares distintas y datos de pureza desconocidos por estar protegidos por patentes) no parece influir negativamente en la decoloración y degradación obtenidas.

Los análisis cromatograficos mediante HPLC permiten realizar un estudio de la cinética de la decoloración y comprobar que los picos correspondientes a los grupos

CONCLUSIONES GENERALES

cromóforos de cada colorante desaparecen completamente a lo largo de la electrolisis de las disoluciones al paso de la carga.

La cinética de decoloración de todos los procesos corresponde a un modelo pseudo-primer orden. La velocidad de decoloración presenta valores similares de orden y magnitud en todos los casos independientemente naturaleza de los colorantes en la disolución.

Se ha confirmado que la concentración y composición de los compuestos aromáticos generados durante los tratamientos electroquímicos va variando y que este tipo de compuestos no son completamente eliminados.

La espectroscopía UV-Visible revela que las bandas correspondientes al grupo cromóforo de los colorantes son eliminadas en todos los casos confirmando la completa decoloración de las disoluciones. La banda centrada en torno a 280 nm, que está asociada a la presencia de grupos triazínicos desaparece completamente. La banda a 230 nm, que corresponde a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ de los anillos no desaparece indicando que la degradación de estas estructuras no es total. Al final de la electrolisis aparece una nueva banda alrededor de 210 nm típicamente asociada a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de especies oxidadas tipo carbonilo. Las bandas asociadas a estructuras aromáticas permanecen indicando que aunque la decoloración ha sido completa no se ha llegado a una total mineralización.

Se confirmó la presencia, después de la electrólisis, de intermedios estables, estos contienen, en su estructura molecular, grupos carbonilo aromáticos y anillos bencénicos con estructura de quinoides formados parcialmente durante la apertura parcial de los anillos naftalénicos originales.

En relación a la viabilidad de la reutilización en posteriores tinturas de baños procedentes de la decoloración y degradación electroquímica de aguas residuales obtenidas de procesos de tintura de tejidos de algodón con colorantes reactivos azoicos bifuncionales pertenecientes a la Tricromía Procion HEXL podemos decir que:

Se utilizaron soluciones acuosas compuestas por un 30% de agua y un 70% de disoluciones obtenidas después de procesos de tintura de tejidos de algodón con colorantes azoicos bifuncionales, (Procion Yellow HEXL, Procion Navy HEXL y Procion Crimson HEXL), en concentraciones similares a la que se puede encontrar en un efluente real. El electrolito utilizado fue Na_2SO_4 . La carga aplicada está comprendida entre 95,31 y 108,18Ah/L

Se ha obtenido la decoloración completa en los cuatro procesos de electrolisis y no hubo ninguna diferencia notable en decoloración en las disoluciones obtenidas en las sucesivas reutilizaciones. Por lo tanto el proceso es viable y sostenible pudiendo ser aplicado de un modo continuo.

Los resultados de igualación del color $DE_{\text{CMC}(2:1)}$ en las tejidos tintados en las cuatro reutilizaciones son inferiores al límite máximo de aceptación de diferencias de color en la industria textil que es de una unidad ($DE_{\text{CMC}(2:1)} \leq 1$).

Por todo esto, podemos concluir, que este tratamiento podría ser una alternativa viable en la depuración de efluentes textiles reales que contienen este tipo de colorantes.

La reutilización de los baños de tintura de colorantes reactivos decolorados por métodos electroquímicos es un elemento que se ha de tener en cuenta desde un

punto de vista medioambiental debido al consiguiente ahorro de agua y electrolito (hasta un 70%). Esto evita, además, la descarga de efluentes textiles con un alto contenido en sales al medio.

9.1 REFERENCIAS

- [1] A. I. del Río, J. Molina, J. Bonastre, and F. Cases, "Influence of electrochemical reduction and oxidation processes on the decolourisation and degradation of C.I. Reactive Orange 4 solutions," *Chemosphere*, vol. 75, no. 10, pp. 1329–1337, 2009.
- [2] A. I. del Río, J. Molina, J. Bonastre, and F. Cases, "Study of the electrochemical oxidation and reduction of C.I. Reactive Orange 4 in sodium sulphate alkaline solutions," *J. Hazard. Mater.*, vol. 172, no. 1, pp. 187–195, Dec. 2009.
- [3] A. I. del Río, M. J. Benimeli, J. Molina, J. Bonastre, and F. Cases, "Electrochemical treatment of C.I. reactive black 5 solutions on stabilized doped Ti/SnO₂ electrodes," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, no. 12, pp. 13074–13092, 2012.
- [4] E. Duval, J. Molina, J. Bonastre, and F. Cases, "Tratamiento electroquímico del colorante C. I. Reactive Yellow 138:1 en un reactor filtro-prensa," no. 1, pp. 1–14, 2009.
- [5] L. S. Andrade, R. C. Rocha-filho, N. Bocchi, and S. R. Biaggio, "Degradation of phenol using Co- and Co , F-doped PbO 2 anodes in electrochemical filter-press cells," vol. 153, pp. 252–260, 2008.
- [6] M. Panizza and G. Cerisola, "Removal of colour and COD from wastewater containing acid blue 22 by electrochemical oxidation," *J. Hazard. Mater.*, vol. 153, no. 1, pp. 83–88, 2008.
- [7] E. Chatzisyneon, N. P. Xekoukoulotakis, A. Coz, N. Kalogerakis, and D. Mantzavinou, "Electrochemical treatment of textile dyes and dyehouse effluents," *J. Hazard. Mater.*, vol. 137, no. 2, pp. 998–1007, 2006.
- [8] Y. Wang, B. Gu, and W. Xu, "Electro-catalytic degradation of phenol on several metal-oxide anodes," *J. Hazard. Mater.*, vol. 162, no. 2, pp. 1159–1164, 2009.

10. EXPERIENCIAS FUTURAS Y NUEVAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

“Podemos saber poco del futuro, pero lo suficiente para darnos cuenta de que hay mucho que hacer”

Alan Turing (1912-1954) Logico y matemático británico

10. EXPERIENCIAS FUTURAS Y NUEVAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

Hasta ahora hemos realizado el estudio de la degradación electroquímica mediante un proceso de óxido-reducción a 125 mA/ cm^2 . en una célula FILTRO-PRENSA. Utilizando como ánodo un electrodo DSA de Ti / SnO_2 -Sb-Pt como ánodo y electrodo de acero inoxidable como cátodo de los colorantes reactivos Azoicos bifuncionales de la Tricromía Procion HEXL, Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL y Procion Navy HEXL partiendo de disoluciones preparadas con concentraciones de los colorantes en condiciones reales, es decir simulando tinturas reales a nivel de laboratorio sin adición de los productos auxiliares y de lavado utilizados habitualmente en estos procesos industriales. También hemos estudiado la viabilidad de reutilizar las aguas procedentes de estos baños de tintura para posteriores tinturas una vez han sido decolorados.

Una vez comprobada la viabilidad de este proceso podemos seguir la investigación en los siguientes puntos:

1. Estudiar la viabilidad del proceso de reutilización en tinturas reales de algodón con baños de tintura que contengan los auxiliares además de los colorantes, analizando la influencia de estos auxiliares en la decoloración y posterior reutilización, también hemos de tener en cuenta la posibilidad de utilizar aguas procedentes de los lavados posteriores en las tinturas mezcladas en diferentes proporciones con las aguas decoloradas.
2. Se procederá al estudio de la viabilidad de utilización de ánodos y cátodos con menores restricciones dimensionales basados en tejidos de carbono activo modificados superficialmente.
3. En el caso de que estos electrodos sean eficientes, desarrollar prototipos de células electroquímicas adaptados a electrodos basados en tejidos y que puedan utilizarse a nivel industrial
4. Otro factor a estudiar será el coste y viabilidad económica de estos procesos. Para estudiar la rentabilidad hemos de tener en cuenta los costes económicos frente a los beneficios medioambientales del proceso.
5. Se debe estudiar el proceso con otros tipos de colorantes reactivos por ejemplo los que contienen grupos reactivos tipo vinilsulfona. e incluso extenderlo a colorantes pertenecientes a otras familias tintoreras.
6. Se estudiara la biodegradabilidad de las aguas tratadas

11. APENDICES

11. APENDICES

11.1. BIBLIOGRAFIA GENERAL

A Lopes, S. Martins, A Morão, M. Magrinho, and I. Gonçalves, "Degradation of a Textile Dye C. I. Direct Red 80 by Electrochemical Processes," *Port. Electrochim. Acta*, vol. 22, no. 3, pp. 279–294, 2004.

A. A. et al; Ghaly, "Production, characterization and treatment of textile effluents: a critical review," *J Chem. Eng. Process Technol.*, vol. 5 (1), pp. 182–210, 2014.

A. ALEBOYEH, Y. MOUSSA, and H. ALEBOYEH, "Kinetics of oxidative decolourisation of Acid Orange 7 in water by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 43, no. 2, pp. 143–148, May 2005.

A. Buso, L. Balbo, M. Giomo, G. Farnia, and G. Sandonà, "Electrochemical Removal of Tannins from Aqueous Solutions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, no. 2, pp. 494–499, Feb. 2000.

A. de B. B. Correa-Lozano, Ch. Comninellis, "J. Appl. Electrochem," *J. Appl. Electrochem*, vol. 26, p. 683, 1996.

A. I. del Río, "Estudio de la reducción, oxidación y oxido-reducción electroquímica aplicado a la decoloración/degradación de aguas de tinción textiles que contienen colorantes reactivos con grupos azo como grupo cromóforo," Universidad Politécnica de Valencia, 2011.

A. I. del Río, J. Fernández, J. Molina, J. Bonastre, and F. Cases, "Electrochemical treatment of a synthetic wastewater containing a sulphonated azo dye. Determination of naphthalenesulphonic compounds produced as main by-products," *Desalination*, vol. 273, no. 2–3, pp. 428–435, 2011.

A. I. Del Río, J. Fernández, J. Molina, J. Bonastre, and F. Cases, "On the behaviour of doped SnO₂ anodes stabilized with platinum in the electrochemical degradation of reactive dyes," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 24, pp. 7282–7289, 2010.

A. I. del Río, J. Molina, J. Bonastre, and F. Cases, "Influence of electrochemical reduction and oxidation processes on the decolourisation and degradation of C.I. Reactive Orange 4 solutions," *Chemosphere*, vol. 75, no. 10, pp. 1329–1337, 2009.

A. I. del Río, J. Molina, J. Bonastre, and F. Cases, "Study of the electrochemical oxidation and reduction of C.I. Reactive Orange 4 in sodium sulphate alkaline solutions," *J. Hazard. Mater.*, vol. 172, no. 1, pp. 187–195, 2009.

A. I. del Río, J. Molina, J. Bonastre, and F. Cases, "Study of the electrochemical oxidation and reduction of C.I. Reactive Orange 4 in sodium sulphate alkaline solutions," *J. Hazard. Mater.*, vol. 172, no. 1, pp. 187–195, Dec. 2009.

A. I. del Río, M. J. Benimeli, J. Molina, J. Bonastre, and F. Cases, "Electrochemical treatment of C.I. reactive black 5 solutions on stabilized doped Ti/SnO₂ electrodes," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, no. 12, pp. 13074–13092, 2012.

- A. J. Greaves, J. H. Churchley, M. G. Hutchings, D. A. S. Phillips, and J. A. Taylor, "A CHEMOMETRIC APPROACH TO UNDERSTANDING THE BIOELIMINATION OF ANIONIC, WATER-SOLUBLE DYES BY A BIOMASS USING EMPIRICAL AND SEMI-EMPIRICAL MOLECULAR DESCRIPTORS," vol. 35, no. 5, pp. 1225–1239, 2001.
- A. Kraft, G. Gmbh, and K. Str, "Doped Diamond: A Compact Review on a New, Versatile Electrode Material," vol. 2, pp. 355–385, 2007.
- A. M. Cook FL, Tincher WC, Carr WW, Olson LH, Text Chem Color, vol. 12, pp. 1–10, 1980.
- A. M. Faouzi, B. Nasr, and G. Abdellatif, "Electrochemical degradation of anthraquinone dye Alizarin Red S by anodic oxidation on boron-doped diamond," Dye. Pigment., vol. 73, no. 1, pp. 86–89, Jan. 2007.
- A. M. L. M. D. B. V. T. Kurbus, Dye. Pigment., vol. 58, p. 245, 2003.
- A. M. R.N. Goyal, "Electrochemical behaviour of the bisazo dye Direct Red 81," J. Electroanal. Chem, vol. 193, pp. 231–240, 1985.
- A. Majcen-Le Marechal, Y. M. Slokar, and T. Taufer, "Decoloration of chlorotriazine reactive azo dyes with H₂O₂/UV," Dye. Pigment., vol. 33, no. 4, pp. 281–298, Apr. 1997.
- A. Perret, W. Haenni, N. Skinner, X.-M. Tang, D. Gandini, C. Comninellis, B. Correa, and G. Foti, "Electrochemical behavior of synthetic diamond thin film electrodes," Diam. Relat. Mater., vol. 8, no. 2–5, pp. 820–823, Mar. 1999.
- A. Pielesz, I. Baranowska, A. Rybak, and A. Włochowicz, "Detection and Determination of Aromatic Amines as Products of Reductive Splitting from Selected Azo Dyes," Ecotoxicol. Environ. Saf., vol. 53, no. 1, pp. 42–47, Sep. 2002.
- A. R. Elmoubarki, F.Z. Mahjoubi, H. Tounsadi, J. Moustadraf, M. Abdennouri and et al. Zouhri, "Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics," Water Resour. Ind, 2014.
- A. S. Koparal, Y. Yavuz, C. Gürel, and U. B. Oğütveren, "Electrochemical degradation and toxicity reduction of C.I. Basic Red 29 solution and textile wastewater by using diamond anode.," J. Hazard. Mater., vol. 145, no. 1–2, pp. 100–8, Jun. 2007.
- A. Sakalis, D. Vaněrková, M. Holcapek, P. Jandera, and A. Voulgaropoulos, "Electrochemical treatment of a simple azodye and analysis of the degradation products using high performance liquid chromatography-diode array detection-tandem mass spectrometry.," Chemosphere, vol. 67, no. 10, pp. 1940–8, May 2007.
- A. T. B.K. Körbahti, "Continuous electrochemical treatment of simulated industrial textile wastewater from industrial components in a tubular reactor," J. Hazard. Mater., vol. 170, no. 771–778, 2009.
- A. T. T. Bechtold, E. Burtscher, "Cathodic decolourisation of textile waste water containing reactive dyes using a multi-cathode electrolyser," J. Chem. Technol. Biotechnol, vol. 76, pp. 303–311, 2001.
- A. Vlyssides, E. M. Barampouti, S. Mai, D. Arapoglou, and A. Kotronarou, "Degradation of methylparathion in aqueous solution by electrochemical oxidation," Environ. Sci. Technol., vol. 38, no. 22, pp. 6125–6131, 2004.

A.T. Kuhn, 1971.

B. Correa-Lozano, C. Comninellis, and a . D. Battisti, "Service life of Ti/SnO₂-Sb₂O₅ anodes," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 27, no. October 1996, pp. 970–974, 1997.

B. LA Tincher WC, Cook FL, "No Title," *B. Pap. Natl. Tech. Conf. AATCC*, pp. 271–276, 1981.

B. Lomborg, "The Skeptical Environmentalist (Cambridge University Press)," p. 22, 2001.

B. R. I.I. Savin, "Wastewater Characteristics in Textile Finishing Mills," *Environ. Eng. Manag. J.*, vol. 7, pp. 859–864, 2008.

B. Santos, F. J. Cervantes, and J. B. Van Lier, "Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters : Perspectives for anaerobic biotechnology," vol. 98, pp. 2369–2385, 2007.

B. Smith, "Identification and reduction of pollution sources in textile wet procesing," *Pollut. Prev. Pays Program, Dep. Nat. Resour. Commuunity Dev.*, p. 133, 1986.

B.K. Körbahtia y A. Tanyolaç, *J. Hazard. Mater.*, vol. 170, p. 771, 2009.

Brown D., "No Title," *Ecotoxicol.* pp. 139–147, 1987.

C. . Meseguer, "El agua como factor de competitividad de competitividad en el ennoblecimiento del tectil en Cataluña," *Rev. Quim. Text.*, vol. 117, pp. 22–35, 1994.

C. A. B. K. Muthukumar, P.S. Sundaram, N. Anantharaman, "Treatment of textile dye wastewater by using an electrochemical bipolar disc stack reactor," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 79, pp. 1135–1141, 2004.

C. A. Martínez-Huitle and E. Brillas, "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 87, no. 3–4, pp. 105–145, Apr. 2009.

C. A. Scheyer LE, Rai V, *Text Res J*, vol. 70, p. 59, 2000.

C. Allègre, P. Moulin, M. Maisseu, and F. Charbit, "Treatment and reuse of reactive dyeing effluents," *J. Memb. Sci.*, vol. 269, no. 1–2, pp. 15–34, Feb. 2006.

C. Borrás, T. Laredo, and B. R. Scharifker, "Competitive electrochemical oxidation of p-chlorophenol and p-nitrophenol on Bi-doped PbO₂," *Electrochim. Acta*, vol. 48, no. 19, pp. 2775–2780, Aug. 2003.

C. C. G. Foti, D. Gandini, *Curr. Top. Electrochem*, vol. 5, p. 71, 1997.

C. C. I. Guaratini, A. G. Fogg, and M. V. B. Zanoni, "Studies of the Voltammetric Behavior and Determination of Diazo Reactive Dyes at Mercury Electrode," *Electroanalysis*, pp. 1535–1543, 2001.

C. C. I. Guaratini, A. G. Fogg, M. Valnice, and B. Zanoni, "Assessment of the application of cathodic stripping voltammetry to the analysis of diazo reactive dyes and their hydrolysis products," *Dye. Pigment.*, vol. 50, pp. 211–221, 2001.

- C. C. M.A. Sanromán, M. Pazos, "Optimisation of electrochemical decolourisation process of an azo dye, Methyl Orange," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 79, no. 12, pp. 1349–1353, 2004.
- C. C. y A. Nerini, *J. Appl. Electrochem*, vol. 25, p. 23, 1995.
- C. Galindo, "Photooxidation of the phenylazonaphthol AO20 on TiO_2 : kinetic and mechanistic investigations," vol. 45, pp. 997–1005, 2001.
- C. Galindo, P. Jacques, and A. Kalt, "Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/ H_2O_2 , UV/ TiO_2 and VIS/ TiO_2 ," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 130, no. 1, pp. 35–47, 2000.
- C. Guillard, J. Disdier, C. Monnet, J. Dussaud, S. Malato, J. Blanco, M. I. Maldonado, and J.-M. Herrmann, "Solar efficiency of a new deposited titania photocatalyst: chlorophenol, pesticide and dye removal applications," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 46, no. 2, pp. 319–332, Nov. 2003.
- C. J. White B, Tincher WC, ext. *Chem. Color.*, vol. 30, pp. 25–30, 1998.
- C. K. D. S.J. Perey, L. Brian, C. Pei, H. Chin-Pao, "Enhanced biodegradation of azo dyes using an integrated elemental iron-activated sludge system: II. Effects of physical–chemical parameters," *Water Env.*, vol. 78, pp. 26–30, 2006.
- C. K. S. Sathian, M. Rajasimman, G. Radha, V. Shanmugapriya, "Performance of SBR for the treatment of textile dye wastewater: Optimization and kinetic studies," *Alexandria Eng. J.*, vol. 53, pp. 417–426, 2014.
- C. M. Vilaseca M, Gutierrez MC, Lopez-Grimau V, Lopez-Mesas M, "No Title," *Water Env. Res.*, vol. 82, pp. 176–182, 2009.
- C. O'Neill, F. R. Hawkes, D. L. Hawkes, N. D. Loureno, H. M. Pinheiro, and W., "Colour in textile effluents - Sources, measurement, discharge consents and simulation: A review," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 74, no. 11, pp. 1009–1018, 1999.
- C. Sáez, M. Panizza, M.A. Rodrigo, "Electrochemical incineration of dyes using a boron-doped diamond anode," *J. Chem. Technol. Biot.*, vol. 82, pp. 575–581, 2007.
- et al. Chequer, F. Oliveira, "Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental impact," *Eco-Friendly Text. Dye. Finish.*, 2013.
- C. Wang, A. Yediler, D. Lienert, Z. Wang, and A. Kettrup, "Ozonation of an azo dye C.I. Remazol Black 5 and toxicological assessment of its oxidation products," *Chemosphere*, vol. 52, no. 7, pp. 1225–32, Aug. 2003.
- C. Y. F. Yi, S. Chen, *J. Hazard. Mater*, vol. 30, p. 79, 2008.
- C.A. Martínez-Huitle y S. Ferro, "Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes { {," pp. 1324–1340, 2006.
- C.D. Adams y S. Grog, "No Title," *J. Env.*, vol. 128, p. 293, 2002.
- Ch. Comninellis y C. Pulgarin, "Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment," *J. Appl. Electrochem*, vol. 21, pp. 703–708, 1991.
- Ch. Comninellis, *Electrochim. Acta*, vol. 39, p. 1857, 1994.
- Ch. Comninellis, G.P. Verseci, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 21, p. 335, 2001.

Cook FL., *Text World*, vol. 133, pp. 144–147, 1983.

D. A. Makarov, N. a. Kuznetsova, and O. L. Kaliya, “Regularities of the photodestruction of acridine dyes in aqueous media,” *Russ. J. Phys. Chem.*, vol. 80, no. 2, pp. 268–274, 2006.

D. C. J. S.K. Jhonson, L.L. Houk, J. Feng, R.S. Houk,” *Environ. Sci. Technol*, vol. 33, p. 2638, 1999.

D. L. D. F. et al; Mattioli, “Efficient use of water in the textile finishing industry,” in *E-Water European Water Assotiation On Line*, 2005, pp. 1–18.

D. Rajkumar, B. J. Song, and J. G. Kim, “Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds,” *Dye. Pigment.*, vol. 72, no. 1, pp. 1–7, Jan. 2007.

D. Simonson, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 26, p. 181, 1997.

E. Butrón, M. E. Juárez, M. Solis, M. Teutli, I. González, and J. L. Nava, “Electrochemical incineration of indigo textile dye in filter-press-type FM01-LC electrochemical cell using BDD electrodes,” *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 24, pp. 6888–6894, Aug. 2007.

E. Chatzisymeon, N. P. Xekoukoulotakis, A. Coz, N. Kalogerakis, and D. Mantzavinos, “Electrochemical treatment of textile dyes and dyehouse effluents,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 137, no. 2, pp. 998–1007, 2006.

E. D. J. Dasgupta, J. Sikder, S. Chakraborty, S. Curcio, “Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: A state of the art review,” *J. Environ. Manag.*, vol. 147, pp. 55–72, 2015.

E. Duval, J. Molina, J. Bonastre, and F. Cases, “Tratamiento electroquímico del colorante C. I. Reactive Yellow 138:1 en un reactor filtro-prensa,” no. 1, pp. 1–14, 2009.

E. Forgacs, T. Cserhádi, and G. Oros, “Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review,” *Environ. Int.*, vol. 30, no. 7, pp. 953–71, Sep. 2004.

E. Huerga Pérez, *Desarrollo de alternativas de tratamiento de aguas residuales industriales mediante el uso de tecnologías limpias dirigidas al reciclaje y/o valoración de contaminantes*. 2005.

E. P. Raheel M, *Bol. INTEXTER*, p. 112, 1997.

E. R. A. F.M. Drumond Chequer, G. Augusto Rodrigues de Oliveira and D. P. de O. Ferraz, J. Carvalho Cardoso, M.V. Boldrin Zanoni, “Chapter 6: Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact, in: M. Günay (Ed.),” Chapter 6 *Text. Dye. Dye. Process Environ. Impact*, M. Günay (Ed.), *Eco- Friendly Text. Dye. Finish. InTech*, 2013.

E.-S. Z. El-Ashtoukhy, N. K. Amin, and O. Abdelwahab, “Treatment of paper mill effluents in a batch-stirred electrochemical tank reactor,” *Chem. Eng. J.*, vol. 146, no. 2, pp. 205–210, Feb. 2009.

European Commission, "Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference Document on Best Available Techniques for the Textile Industry." European Commission.

F. C. W. D. Pletcher, *Industrial Electrochemistry*. 1993.

F. Meksi, N. Kechida, M. Mhenmi, "No Title," *Chem. Eng. J.*, vol. 131, pp. 187–193, 2007.

F. Montilla, "Fabricación y Caracterización de Nuevos Materiales Electrónicos para la Transformación-Eliminación de Compuestos Aromáticos en Disolución Acuosa," Universidad de Alicante, Alicante, Spain, 2002.

F. Montilla, E. Morallón, and J. . Vázquez, "Electrochemical study of benzene on Pt of various surface structures in alkaline and acidic solutions," *Electrochim. Acta*, vol. 47, no. 27, pp. 4399–4406, Oct. 2002.

F. Montilla, P. . Michaud, E. Morallón, J. . Vázquez, and C. Comninellis, "Electrochemical oxidation of benzoic acid at boron-doped diamond electrodes," *Electrochim. Acta*, vol. 47, no. 21, pp. 3509–3513, Aug. 2002.

F. Reche, M. . Garrigós, M. . Marín, and A. Jiménez, "Determination of N-nitrosamines in latex by sequential supercritical fluid extraction and derivatization," *J. Chromatogr. A*, vol. 976, no. 1–2, pp. 301–307, Nov. 2002.

F. Vicent, E. Morallón, C. Quijada, J.L. Vázquez, A. Aldaz and F. Cases, "Characterization and stability of doped SnO₂ anodes," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 28, pp. 607–612, 1998.

Fao. Consultado el 30 de abril de 2009., "Fao. Consultado el 30 de abril de 2009.," 2009.

G. C. Burkinshaw SM, *Dye. Pigment.*, vol. 28, pp. 193–206, 1995.

G. C. Ch. Comninellis, *Electrochemistry for the Environment* Title. 2010.

G. C. M. Panizza, "Removal of colour and COD from wastewater containing acid blue by electrochemical oxidation," *J. Hazard. Mater.*, vol. 153, pp. 83–88, 2007.

G. C. M. R.M.C. Silverstein, G.C. Basdler, *Spectrophotometric identification of organic compounds*. New York: Wiley; New York, 1991.

G. Chen, "Electrochemical technologies in wastewater treatment," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 38, no. 1, pp. 11–41, 2004.

G. F. and C. C. A. Kapalka, "Electrochemistry for the Environment," 1st ed. New York, 2010.

G. G. Ying, "Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment," *Environ. Int.*, vol. 32 (4), pp. 417–431, 2006.

G. M. Riera-Torres M, "No Title," *Chem Eng J*, vol. 156, pp. 114–120, 2010.

G. Oros, E. Forgacs, and T. Cserha, "Removal of synthetic dyes from wastewaters : a review," vol. 30, pp. 953–971, 2004.

G. P. V. Ch. Comninellis, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 21, p. 335, 1991.

G. R. P. Malpass, D. W. Miwa, S. A. S. Machado, and A. J. Motheo, "Decolourisation of real textile waste using electrochemical techniques: effect of electrode composition.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 156, no. 1–3, pp. 170–7, Aug. 2008.

G. Sócrates, "Infrared Characteristic Group Frequencies," John Wiley Sons, Inc., 1997.
G. T. O. De Nora, G. Bianchi, A. Nidola, "US Patente 3.878.083," 1975.

G. Tezcanli-Güyer and N. H. Ince, "Individual and combined effects of ultrasound, ozone and UV irradiation: a case study with textile dyes.," *Ultrasonics*, vol. 42, no. 1–9, pp. 603–9, Apr. 2004.

"Guía de Mejores Técnicas Disponibles en España en el Sector de la Química Orgánica Fina, Ministerio de Medio Ambiente." 2006.

H. B. Beer, "US Patente 3.234.110," 1966.

H. B. Beer, "US Patente 3.265.526," 1966.

H. B. Beer, "US Patente 3.711.385," 1973.

H. S. Awad and N. A. Galwa, "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*, vol. 61, no. 9, pp. 1327–35, Dec. 2005.

"<http://www.unesco.org/wáter>", "1er Informe de las Naciones Unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos en el mundo, Water for People, Water for Life." 2003.

"<http://www.hispagua.cedex.es>", "Sistema Español de Información sobre el Agua."

"<http://www.magrama.es>", "INE(Instituto Nacional de Estadística)."

"<http://www.fao.org/nr/aquastat> (Fecha de consulta: 05/11/2014)." 2014.

"<http://www.ine.es/revistas/cifraine/0108.pdf> (Fecha de consulta: 06/11/2014)." 2014.

"<http://www.wri.org/resources/charts-Graphs/water-Stress-Country> (Fecha de consulta: 05/11/2014)." 2014.

I. G. A. Fernandes, A. Morão, M. Magrinho, A. Lopes, "Electrochemical degradation of C. I. Acid Orange 7," *Dye. Pigment.*, vol. 61, pp. 287–296, 2004.

I. G. Alves A. Fernandes, M. Morao, M. Magrinho, A. Lopes, "Electrochemical degradation of C.I. Acid Orange 7," *Dye. Pigment.*, vol. 61, pp. 287–296, 2004.

I. K. Konstantinou and T. A. Albanis, "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 49, no. 1, pp. 1–14, Apr. 2004.

Instituto Nacional de Estadística (INE), "Cifras INE. Estadísticas e Indicadores del Agua. Boletín Informativo del Instituto Nacional de Estadística (INE)." pp. 1579–2277, 2008.

J. Bandara, P. T. Wansapura, and S. P. B. Jayathilaka, "Indium tin oxide coated conducting glass electrode for electrochemical destruction of textile colorants," *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 12, pp. 4161–4166, Mar. 2007.

J. C. Ch. Comninellis y A. De Battisti, *J. Chim. Phys.*, vol. 93, p. 673, 1996.

J. C. E. Brillas, P.L. Cabot, *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants Environmental and Industrial Applications*. 2003.

J. D. Donaldson, S. M. Grimes, N. G. Yasri, B. Wheals, J. Parrick, and W. E. Errington, "Anodic oxidation of the dye materials methylene blue, acid blue 25, reactive blue 2 and reactive blue 15 and the characterisation of novel intermediate compounds in the anodic oxidation of methylene blue," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 77, no. 7, pp. 756–760, Jul. 2002.

J. D. S. Danwittayakul, M. Jaisai, "Efficient solar photocatalytic degradation of textile wastewater using ZnO/ZTO composites," *Appl. Catal. B Env.*, vol. 163, pp. 1–8, 2015.

J. G. I. K. Rajeshwar, *Environmental electrochemistry: fundamentals and applications in pollution abatement* -. 1997.

J. G. K. D. Rajkumar, "No Title," *J. Hazard. Mater*, vol. 136, p. 203, 2006.

J. G.-M. J. Blanco, F. Torrades, M. De la Varga, "Fenton and biological-Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse," *Desalination*, vol. 286, pp. 394–399, 2012.

J. G.-M. J. Blanco, F. Torrades, M. Morón, M. Brouta-Agnésa, "Photo-Fenton and sequencing batch reactor coupled to photo-Fenton processes for textile wastewater reclamation: Feasibility of reuse in dyeing processes," *Chem. Eng. J.*, vol. 240, pp. 469–475, 2014.

J. H. G.P. Verseci, J. Rolewicz, Ch. Comninellis, "Thermochim. Acta," vol. 176, p. 31, 1991.

J. Hastie, D. Bejan, M. Teutli-León, and N. J. Bunce, "Electrochemical Methods for Degradation of Orange II (Sodium 4-(2-Hydroxy-1-naphthylazo)benzenesulfonate)," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no. 14, pp. 4898–4904, Jul. 2006.

J. Iniesta, "Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode," *Electrochim. Acta*, vol. 46, no. 23, pp. 3573–3578, Aug. 2001.

J. J. S. M.C. Venceslau, S. Tom, "Characterisation of textile wastewaters," *Environ. Technol*, vol. 15, pp. 917–929, 1994.

J. M. A. B. C. Orozco Barrenetxea, A. Pérez Serrano, M.N. González Delgado, F.J. Rodríguez Vidal, *Contaminación ambiental. Una visión desde la química*. Madrid, 2002.

J. M. Kesselman, O. Weres, N. S. Lewis, and M. R. Hoffmann, "Electrochemical Production of Hydroxyl Radical at Polycrystalline Nb-Doped TiO₂ Electrodes and Estimation of the Partitioning between Hydroxyl Radical and Direct Hole Oxidation Pathways," *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 14, pp. 2637–2643, 1997.

J. R. Domínguez, J. Beltrán, and O. Rodríguez, "Vis and UV photocatalytic detoxification methods (using TiO₂, TiO₂/H₂O₂, TiO₂/O₃, TiO₂/S₂O₈²⁻, O₃, H₂O₂, S₂O₈²⁻, Fe³⁺/H₂O₂ and Fe³⁺/H₂O₂/C₂O₄²⁻) for dyes treatment," *Catal. Today*, vol. 101, no. 3–4, pp. 389–395, Apr. 2005.

J. T. Z. J.M. Hu, J.Q. Zang, H.M. Meng, *Electrochim. Acta*, vol. 50, p. 5370, 2005.

J. W. D. Lloyd R. Snyder, Joseph J. Kirkland, *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, 3a ed. 2009.

J. Yang, *Analysis of Dye*. Chemical Industry Press, Beijing Ed, 1987.

K. and B. Lacasse, *Textile Chemicals: Environment data and facts*. Dormunt, Germany, 2004.

K. B. R. A. Prasad Arun, "Physico Chemical Characterization of Textile Effluent and Screening for Dye Decolorizing Bacteria," *Glob. J. Biotechnol. Biochem*, vol. 5, pp. 80–86, 2010.

K. P. D. Rajkumar, J.G. Kim, "Indirect electrochemical oxidation of phenol in the presence of chloride for wastewater treatment," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 28, pp. 98–105, 2005.

K. P. Sharma, S. Sharma, S. Sharma, P. K. Singh, S. Kumar, R. Grover, and P. K. Sharma, "A comparative study on characterization of textile wastewaters (untreated and treated) toxicity by chemical and biological tests.," *Chemosphere*, vol. 69, no. 1, pp. 48–54, Aug. 2007.

K. SARAYU, K. SWAMINATHAN, and S. SANDHYA, "Assessment of degradation of eight commercial reactive azo dyes individually and in mixture in aqueous solution by ozonation," *Dye. Pigment.*, vol. 75, no. 2, pp. 362–368, 2007.

K. Swaminathan, S. Sandhya, A. Carmalin Sophia, K. Pachhade, and Y. . Subrahmanyam, "Decolorization and degradation of H-acid and other dyes using ferrous–hydrogen peroxide system," *Chemosphere*, vol. 50, no. 5, pp. 619–625, Feb. 2003.

Karr R., "Industrial reuses and recycles of wastewaters Environemntal Research Laboratory, EPA-600/2-80-183," 1980.

Krishnan Rajeshwar; Jorge G Ibanez, "Environmental electrochemistry : fundamentals and applications in pollution abatement - Universidad Politécnica de Valencia," San Diego etc.: Academic Press, cop. 1997, 1997. [Online]. Available: http://polibuscador.upv.es/primo_library/libweb/action/display.do?tabs=detailsTab&ct=display&fn=search&doc=aleph000111207&indx=1&reclds=aleph000111207&recldxs=0&elementId=0&renderMode=poppedOut&displayMode=full&frbrVersion=&dscnt=0&facet_frbrgroupid. [Accessed: 31-Mar-2016].

L. Ciríaco, C. Anjo, J. Correia, M. J. Pacheco, and A. Lopes, "Electrochemical degradation of Ibuprofen on Ti/Pt/PbO₂ and Si/BDD electrodes," *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 5, pp. 1464–1472, Feb. 2009.

L. Fan, Y. Zhou, W. Yang, G. Chen, and F. Yang, "Electrochemical degradation of Amaranth aqueous solution on ACF," *J. Hazard. Mater.*, vol. 137, no. 2, pp. 1182–1188, Sep. 2006.

- L. Fan, Y. Zhou, W. Yang, G. Chen, and F. Yang, "Electrochemical degradation of aqueous solution of Amaranth azo dye on ACF under potentiostatic model," *Dye. Pigment.*, vol. 76, no. 2, pp. 440–446, 2008.
- L. Núñez, J. A. García-Hortal, and F. Torrades, "Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes," *Dye. Pigment.*, vol. 75, no. 3, pp. 647–652, 2007.
- L. S. Andrade, L. A. M. Ruotolo, R. C. Rocha-Filho, N. Bocchi, S. R. Biaggio, J. Iniesta, V. García-García, and V. Montiel, "On the performance of Fe and Fe,F doped Ti-Pt/PbO₂ electrodes in the electrooxidation of the Blue Reactive 19 dye in simulated textile wastewater.," *Chemosphere*, vol. 66, no. 11, pp. 2035–43, Mar. 2007.
- L. S. Andrade, R. C. Rocha-filho, N. Bocchi, and S. R. Biaggio, "Degradation of phenol using Co- and Co , F-doped PbO 2 anodes in electrochemical filter-press cells," vol. 153, pp. 252–260, 2008.
- L. S. Andrade, R. C. Rocha-Filho, N. Bocchi, S. R. Biaggio, J. Iniesta, V. García-García, and V. Montiel, "Degradation of phenol using Co- and Co,F-doped PbO₂ anodes in electrochemical filter-press cells," *J. Hazard. Mater.*, vol. 153, no. 1, pp. 252–260, 2008.
- L. S. Andrade, T. T. Tasso, D. L. da Silva, R. C. Rocha-Filho, N. Bocchi, and S. R. Biaggio, "On the performances of lead dioxide and boron-doped diamond electrodes in the anodic oxidation of simulated wastewater containing the Reactive Orange 16 dye," *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 7, pp. 2024–2030, Feb. 2009.
- L. Szyrkowicz, R. Cherbanski, and G. H. Kelsall, "Hydrodynamic Effects on the Performance of an Electrochemical Reactor for Destruction of Disperse Dyes," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, no. 7, pp. 2058–2068, 2005.
- L. Y. U.Y. Nigmat Uzal, "Nanofiltration and Reverse Osmosis for Reuse of Indigo Dye Rinsing Waters," *Sep. Sci. Technol*, vol. 45, pp. 331–338, 2010.
- M. . Dávila-Jiménez, M. . Elizalde-González, A. Gutiérrez-González, and A. . Peláez-Cid, "Electrochemical treatment of textile dyes and their analysis by high-performance liquid chromatography with diode array detection," *J. Chromatogr. A*, vol. 889, no. 1–2, pp. 253–259, Aug. 2000.
- M. A. M.S. Nawaz, "Comparison of physico-chemical, advanced oxidation and biological techniques for the textile wastewater treatment," *Alexandria Eng. J.*, vol. 2014, pp. 717–722, 53AD.
- M. B. K. N. Daneshvar, H.A. Sorkhabi, "Decolorization of dye solution containing Acid Red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections," *J. Hazard. Mater*, vol. 112, pp. 55–62, 2004.
- M. B. Y. Yang, D.T. Wyatt, "No Title," *Text. Chem. Color*, vol. 30, p. 27, 1998.
- M. Baroni, L.; Cenci, L.; Tettamanti, M.; Berati, "Evaluating the environmental impact of various dietary patterns combined with different food production systems," *Eur. J. Clin. Nutr.*, vol. 61, pp. 279–286, 2007.
- M. C. Gutierrez, M. Pepio, and M. Crespi, "Electrochemical oxidation of reactive dyes: method validation and application," *Color. Technol.*, vol. 118, no. 1, pp. 1–5, Jan. 2002.

M. C. M. Riera-Torres, C. Gutiérrez-Bouzán, "Combination of coagulation– flocculation and nanofiltration techniques for dye removal and water reuse in textile effluents," *Desalination*, vol. 252, pp. 53–59, 2010.

M. C. Gutierrez, *J. Soc. Dye. Col.*, vol. 115, p. 142, 1999.

M. C. Gutiérrez, Pepió M, Crespi, "Electrochemical oxidation of reactive dyes: method validation and application," *Color. Technol.*, vol. 118, 2002.

M. Cerón-Rivera, M. M. Dávila-Jiménez, and M. P. Elizalde-González, "Degradation of the textile dyes Basic yellow 28 and Reactive black 5 using diamond and metal alloys electrodes," *Chemosphere*, vol. 55, no. 1, pp. 1–10, Apr. 2004.

M. D. C. Fersi, L. Gzara, "Treatment of textile effluents by membrane technologies," *Desalination*, vol. 185, pp. 399–409, 2005.

M. D. S. Hammamia, N. Bellakhal, N. Oturan, M.A. Oturan, *Chemosphere*, vol. 73, p. 678, 2008.

M. F. M. Solís, A. Solís, H.I. Pérez, N. Manjarrez, "Microbial decolouration of azo dyes: A review," *Process Biochem*, vol. 47, pp. 1723–1748, 2012.

M. G. Ikehata, K; El-Din, "Degradation of recalcitrant surfactants in wastewater by ozonation and advanced oxidation processes: a review," *Ozone Sci. Eng.*, vol. 26(4), pp. 327–343, 2004.

M. Gonçalves, M. M. Alves, J. P. Correia, and I. P. Marques, "Electrooxidation as the anaerobic pre-treatment of fats: oleate conversion using RuO₂ and IrO₂ based anodes," *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 17, pp. 8207–11, Nov. 2008.

M. Hamza, R. Abdelhedi, E. Brillas, and I. Sirés, "Comparative electrochemical degradation of the triphenylmethane dye Methyl Violet with boron-doped diamond and Pt anodes," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 627, no. 1–2, pp. 41–50, Mar. 2009.

M. Işık and D. T. Sponza, "Monitoring of toxicity and intermediates of C.I. Direct Black 38 azo dye through decolorization in an anaerobic/aerobic sequential reactor system.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 114, no. 1–3, pp. 29–39, Oct. 2004.

M. M. Dávila-Jiménez, M. P. Elizalde-González, and A. A. Peláez-Cid, "Adsorption interaction between natural adsorbents and textile dyes in aqueous solution," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 254, no. 1–3, pp. 107–114, Mar. 2005.

M. Muthukumar, M. T. Karuppiyah, and G. B. Raju, "Electrochemical removal of CI Acid orange 10 from aqueous solutions," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 55, no. 2, pp. 198–205, Jun. 2007.

M. Neamtu, A. Yediler, I. Siminiceanu, and A. Kettrup, "Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and Fenton-like processes," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 161, no. 1, pp. 87–93, Nov. 2003.

M. Panizza. y G. Cerisola, *Electrochemical processes for the treatment of organic pollutants. Advances in Chemistry Research*, vol. 2. 2006.

M. Panizza and G. Cerisola, "Application of diamond electrodes to electrochemical processes," *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 2, pp. 191–199, Oct. 2005.

M. Panizza and G. Cerisola, "Electrocatalytic materials for the electrochemical oxidation of synthetic dyes," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 75, no. 1–2, pp. 95–101, Aug. 2007.

M. Panizza and G. Cerisola, "Electrochemical oxidation as a final treatment of synthetic tannery wastewater," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, no. 20, pp. 5470–5475, 2004.

M. Panizza and G. Cerisola, "Removal of colour and COD from wastewater containing acid blue 22 by electrochemical oxidation," *J. Hazard. Mater.*, vol. 153, no. 1, pp. 83–88, 2008.

M. Panizza, "Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants," *Water Res.*, vol. 34, no. 9, pp. 2601–2605, Jun. 2000.

M. Panizza, P. A. Michaud, G. Cerisola, and C. Cominellis, "Electrochemical treatment of wastewaters containing organic pollutants on boron-doped diamond electrodes: Prediction of specific energy consumption and required electrode area," *Electrochem. commun.*, vol. 3, no. 7, pp. 336–339, Jul. 2001.

M. S. Lucas, A. A. Dias, A. Sampaio, C. Amaral, and J. A. Peres, "Degradation of a textile reactive Azo dye by a combined chemical-biological process: Fenton's reagent-yeast.," *Water Res.*, vol. 41, no. 5, pp. 1103–9, Mar. 2007.

M. Sala Gastón, "Aplicació de tècniques electroquímiques i fotoelectroquímiques per la degradació de compostos poc biodegradables en efluents industrials tèxtils," p. 310, 2012.

M. Sala, A. I. Del Río, J. Molina, F. Cases, and M. C. Gutiérrez-Bouzán, "Influence of cell design and electrode materials on the decolouration of dyeing effluents," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, no. 12, pp. 12470–12488, 2012.

M. Stoyanova, S. G. Christoskova, and M. Georgieva, "Low-temperature catalytic oxidation of water containing 4-chlorophenol over Ni-oxide catalyst," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 248, no. 1–2, pp. 249–259, Aug. 2003.

M. Styliidi, D. I. Kondarides, and X. E. Verykios, "Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 47, no. 3, pp. 189–201, 2004.

M. Torres Riera, *Electroquímica, UV i altres tècniques aplicades a la decoloració i reutilització d'efluents de tintura amb colorants reactius*. 2010.

M. Uçar, M., Aksu, M.L., Solak, A.O., "No Title," *Bull. Electrochem.*, vol. 18:5, pp. 223–230, 2002.

M.Wu, G. Zhao, M. Li, L. Liu, D. Li, "Applicability of boron-doped diamond electrode to the degradation of chloride-mediated and chloride-free wastewaters," *J. Hazard. Mater.*, vol. 163, pp. 26–31, 2009.

McClung S. M. and L. A. T, *Wastewater Treat.*, vol. 26:8, pp. 17–22.
Metcalf y Eddy, *Wastewater engineering. Treatment, Disposal and Reuse*. New York, 2003.

- N. A. Y.M. Awad, "Electrochemical oxidation of phenol using graphite anodes," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 34, pp. 699–708, 1999.
- N. J. Agudelo CA, Lis MJ, Valldeperas J, "No Title," *Bol. INTEXTER*, p. 129, 2006.
- N. K. Goyal Rajendra N., Verma, Madhu S., Singhal, "No Title," *Croat. Chem. Acta*, vol. 71, pp. 715–726, 1998.
- N. L. Torrades F, Garcia Hortal JA, *Color. Technol.*, vol. 124, p. 370, 2008.
- N. Menek, S. Başaran, G. Turgut, and M. Odabaşođlu, "Polarographic and voltammetric investigation of 3-allyl-4-hydroxyazobenzene," *Dye. Pigment.*, vol. 61, no. 1, pp. 85–91, Apr. 2004.
- N. Mohan and N. Balasubramanian, "In situ electrocatalytic oxidation of acid violet 12 dye effluent.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 136, no. 2, pp. 239–43, Aug. 2006.
- N. Mohan, N. Balasubramanian, and C. A. Basha, "Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 147, no. 1–2, pp. 644–51, Aug. 2007.
- N. W. D. Genders, "Electrochemistry for a Cleaner Environment," *Electrosynthesis Co. Inc.*, New York, 1992.
- O. Scialdone, S. Randazzo, A. Galia, and G. Filardo, "Electrochemical oxidation of organics at metal oxide electrodes: The incineration of oxalic acid at IrO₂–Ta₂O₅ (DSA-O₂) anode," *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 4, pp. 1210–1217, Jan. 2009.
- O. Simond, V. Schaller, and C. Comninellis, "Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes," *Electrochim. Acta*, vol. 42, no. 13–14, pp. 2009–2012, Jan. 1997.
- O. T. Can, M. Bayramoglu, and M. Kobya, "Decolorization of Reactive Dye Solutions by Electrocoagulation Using Aluminum Electrodes," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, no. 14, pp. 3391–3396, Jul. 2003.
- P. Manenti, D.R; Soares, et al, "Performance evaluation of different solar advanced oxidation processes applied to the treatment of a real textile dyeing wastewater," *Environement Sci. Pollut. Res.*, vol. 22 (2), pp. 833–845, 2015.
- P. A. Carneiro, C. S. Fugivara, R. F. P. Nogueira, N. Boralle, and M. V. B. Zanoni, "A Comparative Study on Chemical and Electrochemical Degradation of Reactive Blue 4 Dye," *Port. Electrochim. Acta*, vol. 21, pp. 49–67, 2003.
- P. A. Carneiro, M. E. Osugi, C. S. Fugivara, N. Boralle, M. Furlan, and M. V. B. Zanoni, "Evaluation of different electrochemical methods on the oxidation and degradation of Reactive Blue 4 in aqueous solution," *Chemosphere*, vol. 59, no. 3, pp. 431–439, Apr. 2005.
- P. B. A.K. Verma, R.R. Dash, "A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters.," *J. Environ. Manag.*, vol. 93, pp. 154–168, 2012.
- P. Cañizares, J. García-Gómez, C. Sáez, and M. A. Rodrigo, "Electrochemical oxidation of several chlorophenols on diamond electrodes: Part II. Influence of waste

characteristics and operating conditions,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 34, no. 1, pp. 87–94, Jan. 2004.

P. Peralta-Zamora, A. Kunz, S. G. de Moraes, R. Pelegrini, P. de Campos Moleiro, J. Reyes, and N. Duran, “Degradation of reactive dyes I. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes,” *Chemosphere*, vol. 38, no. 4, pp. 835–852, Feb. 1999.

R. A. H. P.R. Brown, *High Performance Liquid Chromatography*. 1989.

R. García Payá, *Alcoy y sus aguas. desarrollo histórico-tecnológico*, Ayuntamiento de Alcoy. 2007.

R. Jain, S. Varshney, and S. Sikarwar, “Electrochemical techniques for the removal of Reactofix Golden Yellow 3 RFN from industrial wastes.,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 313, no. 1, pp. 248–53, Sep. 2007.

R. M. Christie, *Colour Chemistry*. 2001.

R. Podsiadły, J. Sokołowska, A. Marcinek, J. Zielonka, A. Socha, and M. Kaźmierska, “The relationship between the electrochemical and photochemical reduction of some azo dyes derived from 2-aminobenzothiazole,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 171, no. 1, pp. 69–76, Apr. 2005.

R.L. Carson, *Silent Spring*. Boston, 1962.

R.L.M. Allen, “*Colour Chemistry*,” Nelson & Sons, London. 1971.

S. Agarwal, P. Cluxton, M. Kemper, D. D. Dionysiou, and S. R. Al-Abed, “Assessment of the functionality of a pilot-scale reactor and its potential for electrochemical degradation of calmagite, a sulfonated azo-dye.,” *Chemosphere*, vol. 73, no. 5, pp. 837–43, Oct. 2008.

S. Bisschops, “Literature review on textile wastewater characterisation,” *Environ. Technol.*, vol. 24 (11), pp. 1399–1411, 2003.

S. D. Chackraborty M, *AATCC Rev.*, vol. 1, pp. 43–45, 2001.

S. M. A. G. Ulson de Souza, E. Forgiarini, and A. A. Ulson de Souza, “Toxicity of textile dyes and their degradation by the enzyme horseradish peroxidase (HRP).,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 147, no. 3, pp. 1073–8, Aug. 2007.

S. R. Shukla, “Pollution abatement and waste minimisation in textile dyeing,” *Environement Asp. Text. Dye.*, pp. 116–148, 2007.

S. Raghu and C. A. Basha, “Electrochemical treatment of Procion Black 5B using cylindrical flow reactor--a pilot plant study.,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 139, no. 2, pp. 381–90, Jan. 2007.

S. S. L. Szpyrkowicza, S.N. Kaulb, R.N. Netib, “No Title,” *Water Res*, vol. 39, p. 1601, 2005.

S. Sarayu, K; Sandhya, “Current technologies for biological treatment of textile wastewater: a review,” *Appl. Biochem. Biotechnol.*, vol. 167(3), pp. 645–661, 2012.

APENDICES

S. V. J. and H. J. M. Snehalatha, C. Ravikumar, N. Sekar, "FT-Raman, IR and UV-visible spectral investigations and ab initio computations of a nonlinear food dye amaranth," *J. Raman Spectrosc*, vol. 39, pp. 928–936, 2008.

S.G. Schrank, J.N. Ribeiro dos Santos, D. Santos Souza, E.E. Santos Souza, "No Title," *J. Photochem. Photobiol*, vol. 186, p. 125, 2007.

Smith B., *Am. Dyest. Report.*, vol. 78, p. 5, 1989.

T. Bechtold and A. Turcanu, "Cathodic decolonisation of dyes in concentrates from nanofiltration and printing pastes," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 34, no. 9, pp. 903–910, 2004.

T. Bechtold, A. Turcanu, and W. Schrott, "Electrochemical decolourisation of dispersed indigo on boron-doped diamond anodes," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 15, no. 10, pp. 1513–1519, Oct. 2006.

T. Bechtold, C. Mader, and J. Mader, "Cathodic decolourization of textile dyebaths: Tests with full scale plant," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 32, no. 9, pp. 943–950, 2002.

T. Bechtold, E. Burtscher, and A. Turcanu, "Cathodic decolourisation of textile waste water containing reactive dyes using a multi-cathode electrolyser," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 76, no. 3, pp. 303–311, 2001.

T. Bechtold, E. Burtscher, and A. Turcanu, "Cathodic reduction of CI Acid Red 27 and CI Reactive Black 5 - Basic investigations of decoloration of textile waste water," *Text. Res. J.*, vol. 71, no. 10, pp. 870–878, 2001.

T. Omura, *Dye. Pigment.*, vol. 26, p. 33, 1994.

T. Panswad y W. Luangdilok, *Wat. res*, vol. 34, p. 4177, 2000.

T. R. R. and L. S. C. A.E. Greenberg, "Standard Methods for Examination of Water and Wastewater" 16th Ed. 1985.

T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, and P. Nigam, "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative," vol 77, pp. 247–255, 2001.

T. Robinson a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative," *Bioresour. Technol.*, vol. 77, no. 3, pp. 247–255, May 2001.

T. W. Cook FL, *ACS Simp. Ser.* ISSN 00976156, pp. 201–241, 1978.

T. W. Cook FL, *Text Chem Color*, vol. 10, pp. 21–25, 1978.

The Millennium Development Goals Report, "The Millennium Development Goals Report," 2008.

Thetford D. Chorlton AP;, "No Title," *Dye. Pigment.*, vol. 61, pp. 49–62, 2004.

Tincher WC, *Am. Dyest. Report.*, vol. 66, pp. 36–44, 1977.

Tincher WC, *Environ. Resour. Cent.*, vol. 7, p. 77, 1977.

U.S. Geological Survey, "Where is Earth's water."

"U. World Water Assessment Programme (United Nations), UN-Water, Managing Water under Uncertainty and Risk." 2012.

"UNE-EN ISO 105 J03.1997.pdf." .

V. López-Grimau and M. C. Gutiérrez, "Decolourisation of simulated reactive dyebath effluents by electrochemical oxidation assisted by UV light.," *Chemosphere*, vol. 62, no. 1, pp. 106–12, Jan. 2006.

V. R. A. Ghaly, R. Ananthashankar, M. Alhattab, "Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review," *Eng. Process Technol*, vol. 5, pp. 1–19, 2014.

W. E. D. De Jager, M.S. Sheldon, "Colour removal from textile wastewater using a pilot-scale dual-stage MBR and subsequent RO system," *Sep. Purif. Technol*, vol. 135, pp. 135–144, 2014.

W. Feng, D. Nansheng, and H. Helin, "Degradation mechanism of azo dye C. I. reactive red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions," *Chemosphere*, vol. 41, no. 8, pp. 1233–1238, 2000.

W. S. S. Stucki, R. Kotz, B. Carcer, "Electrochemical wastewater treatment using high overvoltage anodes. II: anode performance and applications," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 21, pp. 99–104, 1991.

W. Stumm and J.J. Morgan, "Aquatic Chemistry," 2nd Ed. New York, 1981.

World Commission on Environment and Development, "Our Common Future." Oxford University Press, Oxford, 1987.

X. Chen, G. Chen, F. Gao, and P. L. Yue, "High-Performance Ti/BDD Electrodes for Pollutant Oxidation," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 21, pp. 5021–5026, 2003.

X.-Y. Li, Y.-H. Cui, Y.-J. Feng, Z.-M. Xie, and J.-D. Gu, "Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes.," *Water Res.*, vol. 39, no. 10, pp. 1972–81, May 2005.

Y. Anjaneyulu, N. Sreedhara Chary, and D. Samuel Suman Raj, "Decolourization of industrial effluents - Available methods and emerging technologies - A review," *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, vol. 4, no. 4, pp. 245–273, 2005.

Y. Dong, K. He, B. Zhao, Y. Yin, L. Yin, and A. Zhang, "Catalytic ozonation of azo dye active brilliant red X-3B in water with natural mineral brucite," vol. 8, pp. 1599–1603, 2007.

Y. H. Wang, K. Y. Chan, X. Y. Li, and S. K. So, "Electrochemical degradation of 4-chlorophenol at nickel-antimony doped tin oxide electrode.," *Chemosphere*, vol. 65, no. 7, pp. 1087–93, Nov. 2006.

Y. M. Slokar and A. Majcen Le Marechal, "Methods of decoloration of textile wastewaters," *Dye. Pigment.*, vol. 37, no. 4, pp. 335–356, May 1998.

Y. Wang, B. Gu, and W. Xu, "Electro-catalytic degradation of phenol on several metal-oxide anodes," *J. Hazard. Mater.*, vol. 162, no. 2, pp. 1159–1164, 2009.

Y. X. y R. E. Lebrun, *Separ. Sci. Technol*, vol. 34, p. 2501, 1999.

Y. Xiong, P. J. Strunk, H. Xia, X. Zhu, and H. T. Karlsson, "Treatment of dye wastewater containing acid orange II using a cell with three-phase three-dimensional electrode," *Water Res.*, vol. 35, no. 17, pp. 4226–4230, Dec. 2001.

Y. Yoshida, S. Ogata, S. Nakamatsu, T. Shimamune, K. Kikawa, H. Inoue, and C. Iwakura, "Decoloration of azo dye using atomic hydrogen permeating through a Pt-modified palladized Pd sheet electrode," *Electrochim. Acta*, vol. 45, no. 3, pp. 409–414, Oct. 1999.

Y.J. Feng y X.Y. Li, *Water Res*, vol. 37, p. 2399, 2003.

Z. Shen, W. Wang, J. Jia, J. Ye, X. Feng, and A. Peng, "Degradation of dye solution by an activated carbon fiber electrode electrolysis system," *J. Hazard. Mater.*, vol. 84, no. 1, pp. 107–116, Jun. 2001.

11.2 INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Distribución del agua en la Tierra [2]8

Figura 2.2. Indicador global de estrés hídrico 2013 [3].....9

Figura 2.3. Consumo de agua en España en los diferentes sectores industriales 2004 [4] 11

Figura 2.4. Estructura general de un colorante reactivo 21

Figura 2.5. Ejemplo porcentaje de fijación de colorantes mono y bifuncionales.....22

Figura 2.6. Reacción de fijación a fibras de celulosa de colorantes reactivos con grupo reactivo clorotriazínico junto con la reacción de hidrólisis paralela [5].....24

Figura 3.1. Principales métodos empleados para la degradación de colorantes [6], [7]30

Figura 3.2. Biodegradabilidad de C.I. Reactive Orange 4 [8].....32

Figura 3.3. Representación de los distintos procesos que tienen lugar en el ánodo durante el tratamiento electroquímico de compuestos orgánicos (R): (a) por oxidación directa; (b) por oxidación indirecta vía radicales hidroxilo producidos por la descarga del agua en la superficie del electrodo [8].....34

Figura 3.4. Esquema de la oxidación de compuestos orgánicos (R) en ánodos de óxidos metálicos (MOx) propuesto por Comniellis y col. En verde, proceso de oxidación electroquímica que tiene lugar con ánodos activos. En azul, proceso de oxidación electroquímica que tiene lugar con ánodos no-activos. En rojo, reacción de generación de oxígeno en cada caso [108], [110], [111] 37

Fig. 7.1: Estructuras moleculares de los tres colorantes que componen la tricromía H-EXL63

Fig. 7.2. Tejido Algodón 100% semiblanqueado.....68

Figura 7.3. Espectrómetro FTIR NICOLET 6700 con detector DTGS.....69

Figura 7.4. Sistema de HPLC Hitachi Lachrom-Elite equipado con columna Lichrospher 100 RP-18 (5 µm) y sistema de detección Diodo Array L-2450 empleado para las medidas cromatográficas70

Figura 7.5. Gradiente de elución empleado en las medidas cromatográficas de los colorantes Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL y Procion Crimson HEXL...71

Figura 7.6. Posiciones de llenado (a) y de inyección (b).....72

Figura 7.7. Analizador de Carbono Orgánico Total (COT) y Nitrógeno total (TN).....74

Figura 7.8. Termo-reactor MERCK TR-320.....75

Figura 7.9. Fotómetro MERK modelo NOVA 60.....76

Figura 7.10. Espectrofotómetro de reflexión GretaMacbeth TH 7000.....79

Figura 7.11. Coordenadas cromáticas (<http://www.regional.org.au>).....80

Figura 7.12. Equipo RED-TEST marca UNGOLINI modelo RT-P.....83

APENDICES

Figura 7.13. Diagrama del proceso de tintura de algodón con colorantes reactivos de la gama Procion HEXL.....	85
Figura 7.14. Célula filtro prensa con separación de compartimentos(a) y sin separación de compartimentos (b).....	86
Figura 7.15. Sistema de electrólisis empleado con una célula filtro prensa sin separación de compartimentos.....	87
Figura 7.16. Célula filtro prensa sin separación de compartimentos.....	88
Figura 7.17. Catodo de acero inoxidable en forma de placa (Cr 18-19% y Ni 8,5-9%).....	89
Figura 7.18. Ánodo tipo DSA de Ti/SnO ₂ dopado con antimonio y con pequeñas cantidades de platino (Ti/SnO ₂ -Sb-Pt).....	90
Figura 7.19. Oscurecimiento observado en la disolución de ácido oxálico (10%) tras hervir durante una hora con el sustrato de Ti.....	91
Figura 8.1. Decoloración obtenida a lo largo del proceso de electrolisis del Procion Yellow HEXL en concentración 1,4g/L al aplicar una carga máxima de 74Ah/L.....	98
Figura 8.2. Decoloración obtenida en el proceso de electrolisis de la mezcla de colorantes Procion Yellow, Procion Navy y Procion Crimson en concentración 0,1 g/L cada uno de ellos.....	98
Figura 8.3., Variación logarítmica de las áreas normalizadas de los picos del cromóforo , Ln (S/S ₀) a 420nm frente a la carga aplicada Q (Ah/L) en el proceso de electrolisis de la Disolución (1) (Procion Yellow).....	102
Fig. 8.4 Decoloración obtenida en el proceso de electrolisis del Procion Yellow en concentración 1,42g/L en la Disolución (1).....	102
Figura 8.5, Variación logarítmica de las áreas normalizadas de los picos del cromóforo de los colorantes Yellow, Crimson y Navy, Ln (S/S ₀) a 420nm, 549nm y a 610nm frente a la carga aplicada Q (Ah/L) en el proceso de electrolisis de la Disolución (2) (Procion Yellow HEXL, Crimson HEXL y Navy HEXL).....	103
Figura 8.6 Decoloración obtenida en el proceso de electrolisis de la mezcla de colorantes Procion Yellow, Procion Navy y Procion Crimson en concentración 0,1 g/L cada uno de ellos.....	104
Figura 8.7, Evolución del área de los picos cromatograficos detectados a 250 nm en función de la carga especifica aplicada Q (Ah/L) y del tiempo de retención tr (min) a lo largo del proceso de electrolisis de la Disolución 1 (Procion Yellow HEXL).....	105
Figura 8.8, Evolución del área de los picos cromatograficos detectados a 250 nm en función de la carga especifica aplicada Q (Ah/L) y del tiempo de retención tr (min) a lo largo del proceso de electrolisis de la Disolución 2 (Procion Yellow HEXL, Crimson HEXL y Navy HEXL).....	106
Figura 8.9. Evolución UV-Visible con la carga específica aplicada Q (Ah/L) a lo largo del proceso de electrolisis de la disolución 1. La banda correspondiente al grupo azo (cromóforo) se sitúa en torno a los 420 nm.....	107
Figura 8.10, Evolución UV-Visible con la carga específica aplicada Q (Ah/L) a lo largo del proceso de electrolisis de la disolución 2. Las bandas correspondientes a los tres	

APENDICES

grupos azo (cromóforos) se sitúan en torno a 420nm, 549nm y 610 nm para el Procion Yellow, Procion Crimson y Procion Navy respectivamente.....	108
Figura 8.11. Evolución de la degradación y decoloración de las muestras de las disoluciones YELLOW, CRIMSON, NAVY, TRICROMIA a lo largo del proceso de electrolisis.....	113
Figura 8.12. Evolución del Estado de Oxidación del Carbono y del Estado de Oxidación Promedio en los procesos de óxido-reducción de la disolución YELLOW a lo largo de la electrolisis.....	120
Figura 8.13. Evolución del Estado de Oxidación del Carbono y del Estado de Oxidación Promedio en los procesos de óxido-reducción de la disolución NAVY a lo largo de la electrolisis.....	120
Figura 8.14. Evolución del Estado de Oxidación del Carbono y del Estado de Oxidación Promedio en los procesos de óxido-reducción de la disolución CRIMSON a lo largo de la electrolisis.....	121
Figura 8.15. Evolución del Estado de Oxidación del Carbono y del Estado de Oxidación Promedio en los procesos de óxido-reducción de la disolución TRICROMIA a lo largo de la electrolisis.....	121
Figura 8.16. Evolución de la Eficiencia de Corriente Instantánea Normalizada (ECI (t)/ECI (i)) en la electrolisis de la Disolución YELLOW y de la Disolución CRIMSON.....	124
Figura 8.17. Evolución de la Eficiencia de Corriente Instantánea Normalizada (ECI (t)/ECI (i)) en la electrolisis de la Disolución NAVY y de la Disolución TRICROMIA.....	124
Figura 8.18. Evolucion de la decoloración de las disoluciones YELLOW, CRIMSON, NAVY y TRICROMIA en las muestras extraídas a lo largo de cada uno de los procesos de óxido-reducción.....	126
Figura 8.19. Evolución cromatografica durante la electrólisis de la disolución Yellow, frente a la carga aplicada Q (Ah/ L) de las muestras obtenidas durante el proceso de oxidación-reducción a 125 mA/ cm ²	127
Figura 8.20. Evolución cromatografica durante la electrólisis de la disolución Navy, frente a la carga aplicada Q (Ah/ L) de las muestras obtenidas durante el proceso de oxidación-reducción a 125 mA/ cm ²	127
Figura 8.21. Evolución cromatografica durante la electrólisis de la disolución Crimson, frente a la carga aplicada Q (Ah/ L) de las muestras obtenidas durante el proceso de oxidación-reducción a 125 mA/ cm ²	128
Figura 8.22. Variación logarítmica de las áreas normalizadas de los picos de los cromóforos de los colorantes Yellow, Navy y Crimson, Ln (S/S ₀) a 420nm, 610nm y a 549 nm frente a la carga Q (Ah/L) aplicada en el proceso de electrolisis de las disoluciones YELLOW, NAVY y CRIMSON.....	129
Figura 8.23. Variación logarítmica de las áreas normalizadas de los picos del cromóforo de los colorantes Yellow y Crimson. Ln(S/S ₀) a 420nm y a 549nm frente a la carga aplicada Q (Ah/L) en el proceso de electrolisis de la disolución TRICROMIA.....	130

Figura 8.24. Evolución del área de los picos cromatograficos detectados a 250 nm en función de la carga especifica aplicada Q (Ah/L) y del tiempo de retención tr (min) a lo largo del proceso de electrolisis de la Disolución YELLOW.....	132
Figura 8.25. Evolución del área de los picos cromatograficos detectados a 250 nm en función de la carga especifica aplicada Q (Ah/L) y del tiempo de retención tr (min) a lo largo del proceso de electrolisis de la Disolución NAVY.....	133
Figura 8.26. Evolución del área de los picos cromatograficos detectados a 250 nm en función de la carga especifica aplicada Q (Ah/L) y del tiempo de retención tr (min) a lo largo del proceso de electrolisis de la Disolución CRIMSON.....	133
Figura 8.27. Evolución del área de los picos cromatograficos detectados a 250 nm en función de la carga especifica aplicada Q (Ah/L) y del tiempo de retención tr (min) a lo largo del proceso de electrolisis de la Disolución TRICROMIA.....	134
Figura 8.28. Evolución UV-Visible con la carga específica aplicada Q (Ah/L) a lo largo del proceso de electrolisis de la disolución YELLOW. La banda correspondiente al grupo azo (cromóforo) se sitúa en torno a los 420 nm	135
Figura 8.29. Evolución UV-Visible con la carga específica aplicada Q (Ah/L) a lo largo del proceso de electrolisis de la disolución CRIMSON. La banda correspondiente al grupo azo (cromóforo) se sitúa en torno a los 549 nm.....	135
Figura 8.30. Evolución UV-Visible con la carga específica aplicada Q (Ah/L) a lo largo del proceso de electrolisis de la disolución NAVY. La banda correspondiente al grupo azo (cromóforo) se sitúa en torno a los 610 nm.....	136
Figura 8.31. Evolución UV-Visible con la carga específica aplicada Q (Ah/L) a lo largo del proceso de electrolisis de la disolución TRICROMIA. Las bandas correspondientes a los tres grupos azo (cromóforos) se sitúan en torno a 420nm, 549nm y 610 nm para el Procion Yellow, Procion Crimson y Procion Navy respectivamente.....	136
Figura 8.32. Espectros FTIR de la disolución TRICROMIA antes y después de la electrólisis.....	137
Figura 8.33. Evolución de la degradación y decoloración de las muestras de las disoluciones que contienen los colorantes de la Tricromía Procion HEXL tras la tintura a lo largo del proceso de electrolisis llevado hasta una carga de Q=95,31Ah/L.....	145
Figura 8.34. Valores de diferencias de color $DE_{CMC(2:1)}$ en las tinturas realizadas con las disoluciones DP, DR, D90, D70 y D50, Iluminante D65 10° Factor de tolerancia1.....	148
Figura 8.35. Muestras de tejidos de algodón tintados y valores de diferencias de color $DE_{CMC(2:1)}$ en las tinturas realizadas con las disoluciones DP, DR, D90, D70 y D50, Iluminante D65 10° Factor de tolerancia 1.....	149
Figura 8.36. Proceso seguido para realizar cuatro reutilizaciones de un baño de tintura con colorantes (Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL, Procion Navy HEXL) hidrolizados consistente en tinturas y posteriores degradaciones electrolíticas.....	152
Figura 8.37. Electrodo DSA (Ti/SnO ₂ -Sb-Pt), desechado al inicio de la segunda electrolisis.....	153

Fig. 8.38. Evolución de la degradación y decoloración de las muestras obtenidas a lo largo del proceso de electrolisis de cada una de las disoluciones DR02, DR04, DR06 y DR08.....	154
Figura 8.39. COT inicial y final en las cuatro reutilizaciones de un baño de tintura con colorantes Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL y Procion Navy HEXL hidrolizados consistente en tinturas y posteriores degradaciones electrolíticas.....	156
Figura 8.40. DQO inicial y final en las cuatro reutilizaciones de un baño de tintura con colorantes Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL y Procion Navy HEXL hidrolizados consistente en tinturas y posteriores degradaciones electrolíticas.....	157
Figura 8.41. Valores de Eficiencia de Corriente Promedio (% ECP) en cada una de las cuatro reutilizaciones de un baño de tintura con colorantes Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL y Procion Navy HEXL hidrolizados consistente en tinturas y posteriores degradaciones electrolíticas.....	158
Figura 8.42. Representación de las variaciones de los valores de Estado de Oxidación del Carbono (Δ EOC) y Estado de Oxidación Promedio (Δ EOP) en cada uno de los procesos de óxido-reducción de las disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura de los colorantes Procion HEXL y su posterior reutilización.....	160
Figura 8.43. Valores de Estado de Oxidación del Carbono (EOC), antes y después de cada uno de los procesos de óxido-reducción de las disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura de los colorantes Procion HEXL y su posterior reutilización.....	161
Figura 8.44. Valores de Estado de Oxidación Promedio (EOP) antes y después de cada uno de los procesos de óxido-reducción de las disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura de los colorantes Procion HEXL y su posterior reutilización.....	161
Figura 8.45. Evolucion de la decoloración de las disoluciones DR02 (1ª electrolisis), DR04 (2ª electrolisis), DR06 (3ª electrolisis) DR08 (4ª electrolisis) de las muestras extraídas a lo largo de cada uno de los sucesivos procesos de óxido-reducción.....	162
Figura 8.46. Evolución cromatografica durante la electrólisis de la disolución DR02 (1ª Electrolisis), frente a la carga aplicada Q (Ah/L) de las muestras obtenidas durante el proceso de oxidación-reducción a 125 mA/ cm ²	163
Figura 8.47. Evolución cromatografica durante la electrólisis de la disolución DR04(2ª electrolisis), frente a la carga aplicada Q (Ah/L) de las muestras obtenidas durante el proceso de oxidación-reducción a 125 mA/ cm ²	164
Figura 8.48. Evolución cromatografica durante la electrólisis de la disolución DR06 3ª electrolisis), frente a la carga aplicada Q (Ah/L) de las muestras obtenidas durante el proceso de oxidación-reducción a 125 mA/ cm ²	165
Figura 8.49. Evolución cromatografica durante la electrólisis de la disolución DR06 3ª electrolisis), frente a la carga aplicada Q (Ah/L) de las muestras obtenidas durante el proceso de oxidación-reducción a 125 mA/ cm ²	166
Figura 8.50. Variación logarítmica de las áreas normalizadas de los picos de los cromóforos de los colorantes Yellow y Crimson ($\ln S/S_0$) a 420nm y a 549nm frente a	

la carga aplicada Q(Ah/L) en el proceso de electrolisis de la disolución DR02 (1ª Electrolisis).....	167
Figura 8.51. Variación logarítmica de las áreas normalizadas de los picos de los cromóforos de los colorantes Yellow y Crimson ($\ln S/S_0$) a 420nm y a 549nm frente a la carga aplicada Q (Ah/L) en el proceso de electrolisis de la disolución DR04 (2ª Electrolisis).....	168
Figura 8.52. Variación logarítmica de las áreas normalizadas de los picos de los cromóforos de los colorantes Yellow y Crimson ($\ln S/S_0$) a 420nm y a 549nm frente a la carga aplicada Q (Ah/L) en el proceso de electrolisis de la disolución DR06 (3ª Electrolisis).....	168
Figura 8.53. Variación logarítmica de las áreas normalizadas de los picos de los cromóforos de los colorantes Yellow y Crimson ($\ln S/S_0$) a 420nm y a 549nm frente a la carga aplicada Q (Ah/L) en el proceso de electrolisis de la disolución DR08 (4ª Electrolisis).....	169
Figura 8.54. Evolución UV-Visible con la carga específica aplicada Q (Ah/L) a lo largo del proceso de electrolisis de las disoluciones DR02 (1ª Electrolisis), DR04 (2ª Electrolisis), DR06 (3ª Electrolisis) y DR08 (4ª Electrolisis). Las bandas correspondientes a los tres grupos azo (cromóforos) se sitúan en torno a 420nm, 549nm y 610 nm para el Procion Yellow, Procion Crimson y Procion Navy respectivamente.....	171
Figura 8.55. Valores de diferencias de color $DE_{CMC(2:1)}$ en las tinturas realizadas con las disoluciones DR0, DR2, DR4, DR6 y DR8, Iluminante D65 10º Factor de tolerancia 1.....	173
Figura 8.56. Muestras de tejidos tintados y valores de diferencias de color $DE_{CMC(2:1)}$ en las tinturas realizadas con las disoluciones DR0, DR2, DR4, DR6 y DR8, Iluminante D65 10º Factor de tolerancia 1.....	174
Figura 8.57. Electrodo DSA (Ti/SnO ₂ -SbPt), nuevo y después de ser utilizado.....	179

11.2.1. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS EN LAS FIGURAS

- [1] Instituto Nacional de Estadística (INE), "Cifras INE. Estadísticas e Indicadores del Agua. Boletín Informativo del Instituto Nacional de Estadística (INE)." pp. 1579–2277, 2008.
- [2] U.S. Geological Survey, "Where is Earth's water." .
- [3] "<http://www.wri.org/resources/charts-Graphs/water-Stress-Country> (Fecha de consulta: 05/11/2014)." 2014.
- [4] "<http://www.ine.es/revistas/cifraine/0108.pdf> (Fecha de consulta: 06/11/2014)." 2014.
- [5] R. M. Christie, *Colour Chemistry*. 2001.
- [6] C. A. Martínez-Huitle and E. Brillas, "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review," *Appl.*

Catal. B Environ., vol. 87, no. 3–4, pp. 105–145, Apr. 2009.

- [7] J. C. E. Brillas, P.L. Cabot, *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants Environmental and Industrial Applications*. 2003.
- [8] A. I. del Rio, “Estudio de la reduccion, oxidacion y oxido-reduccion electroquimica aplicado a la decoloracion/degradacion de aguas de tintura textiles que contienen colorantes reactivos con grupos azo como grupo cromoforo,” Universidad Politecnica de Valencia, 2011.

11.3 INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Productos contaminantes que se pueden generar en la industria textil [1].	15
Tabla 2.2. Carga contaminante en los diferentes procesos textiles [2].	18
Tabla 2.3. Clasificación de los colorantes según uso o método de aplicación.	19
Tabla 2.4. Porcentajes de colorante susceptible de ser vertido al medio como resultado de una fijación incompleta a la fibra	20
Tabla 3.1. Valores de potencial para la evolución de oxígeno obtenidos para distintos tipos de ánodo [3]	36
Tabla 3.2 Ejemplos de patentes de procedimientos para el tratamiento de efluentes coloreados [4]	42
Tabla 7.1 Descripción de los colorantes que componen la tricromía H-EXL.	63
Tabla 7.2. Resumen orientativo de las distintas concentraciones empleadas en aguas textiles sintéticas.	64
Tabla 7.3 (1). Reactivos generales utilizados durante el desarrollo de los diferentes experimentos	65
Tabla 7.3 (2). Reactivos generales utilizados durante el desarrollo de los diferentes experimentos.	66
Tabla 7.3 (3). Reactivos generales utilizados durante el desarrollo de los diferentes experimentos	67
Tabla 8.1. Resultados de eliminación de COT, TN, DQO, variación de EOP, EOC y ECP en el proceso de oxidación-reducción al aplicar una carga de 74,0 Ah/L en la Disolución (1) y en la Disolución (2).	99
Tabla 8.2, Valores de la constante de velocidad de decoloración correspondientes al proceso de óxido-reducción de las disoluciones 1 (Yellow) y 2 (Yellow, Navy, Crimson) y valores de la carga de decoloración Qdec (Ah/L) para cada uno de los colorantes en las electrolisis de las diferentes disoluciones	104
Tabla 8.3. Resultados de eliminación de COT, TN y DQO y valores de ECI, EOP, EOC, ECP en los procesos de óxido-reducción de las disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura de los colorantes Procion HEXL.	114
Tabla 8.4. Resultados de eliminación de COT en los procesos de óxido-reducción de las disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura de los colorantes Procion HEXL.	115
Tabla 8.5. Resultados de eliminación de TN en los procesos de óxido-reducción de las disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura de los colorantes Procion HEXL.	116

APENDICES

Tabla 8.6. Resultados de eliminación de DQO en los procesos de óxido-reducción de las disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura de los colorantes Procion HEXL.....	117
Tabla 8.7. Evolución del Estado de Oxidación Promedio en los procesos de óxido-reducción de las disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura de los colorantes Procion HEXL.....	118
Tabla 8.8. Evolución del Estado de Oxidación del Carbono en los procesos de óxido-reducción de las disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura de los colorantes Procion HEXL.....	119
Tabla 8.9. Evolución de la Eficacia en Corriente Promedio en los procesos de óxido-reducción de las disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura de los colorantes Procion HEXL.....	122
Tabla 8.10. Evolución de la Eficacia en Corriente Instantánea en los procesos de óxido-reducción de las disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura de los colorantes Procion HEXL.....	123
Tabla 8.11. Evolución de la ECP/DQO ₀ en los procesos de óxido-reducción de las disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura de los colorantes Procion HEXL.....	125
Tabla 8.12. Valores de la constante de velocidad de decoloración, K_{ap} (L/Ah) correspondientes al proceso de óxido-reducción de las disoluciones YELLOW, NAVY, CRIMSON y TRICROMIA y valores de la carga de decoloración Q_{dec} (Ah/L) para una decoloración completa (99 por ciento) para cada uno de los colorantes en las electrolisis de las diferentes disoluciones.....	131
Tabla 8.13. Resultados de eliminación de COT y DQO y valores de ECP, EOP, EOC, en los procesos de óxido-reducción de las dos disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura de los colorantes Procion HEXL.....	145
Tabla 8.14. Valores de pH y conductividad en las disoluciones DP, DR, D90R, D70R, D50R.....	146
Tabla 8.15. Valores de diferencias de color DECMC(2:1) en las tinturas realizadas con las disoluciones DP, DR, D90, D70 y D50, Iluminante D65 10 ⁰ Factor de tolerancia 1...147	
Tabla 8.16. Valores de pH y conductividad en las disoluciones DRO, DR2, DR4, DR6, DR8.....	151
Tabla 8.17. Resultados de eliminación de COT y DQO y valores de ECP, EOP, EOC, en los procesos de óxido-reducción de las disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura de los colorantes Procion HEXL en cuatro reutilizaciones sucesivas.....	155
Tabla 8.18. Valores de Eficiencia de Corriente Promedio (%ECP) en cada una de las cuatro reutilizaciones de un baño de tintura con colorantes Procion Yellow HEXL,	

Procion Crimson HEXL y Procion Navy HEXL hidrolizados consistente en tinturas y posteriores degradaciones electrolíticas.....	158
Tabla 8.19. Valores de Estado de Oxidación del Carbono (EOC), Estado de Oxidación Promedio (EOP) y sus variaciones (Δ EOC, Δ EOP) en cada una de las cuatro reutilizaciones de un baño de tintura con colorantes (Procion Yellow HEXL, Procion Crimson HEXL, Procion Navy HEXL) hidrolizados consistente en tinturas y posteriores degradaciones electrolíticas.....	159
Tabla 8.20. Valores de la constante de velocidad de decoloración Kap (L/Ah) correspondientes al proceso de óxido-reducción de las disoluciones DR02, DR04, DR06 y DR08 y valores de la carga de decoloración Qdec (Ah/L) para una decoloración completa (99 por ciento) para cada uno de los colorantes en las electrolisis de las diferentes disoluciones.....	170
Tabla 8.21. Valores de diferencias de color $DE_{CMC(2:1)}$ en las tinturas realizadas con las disoluciones DR0, DR2, DR4, DR6 y DR8, Iluminante D65 10° Factor de tolerancia1.....	173
Tabla 8.22 Resumen de la utilización ánodo Ti/SnO ₂ -SbPt, hasta que lo hemos sustituido.....	180

11.3.1. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS EN LAS TABLAS

- [1] V. R. A. Ghaly, R. Ananthashankar, M. Alhattab, "Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review," Eng. Process Technol, vol. 5, pp. 1–19, 2014.
- [2] E. D. J. Dasgupta, J. Sikder, S. Chakraborty, S. Curcio, "Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: A state of the art review," J. Environ. Manag., vol. 147, pp. 55–72, 2015.
- [3] M. P. y G. Cerisola, Electrochemical processes for the treatment of organic pollutants. Advances in Chemistry Research, vol. 2. 2006.
- [4] M. Sala Gastón, "Aplicació de tècniques electroquímiques i fotoelectroquímiques per la degradació de compostos poc biodegradables en efluent industrials tèxtils," p. 310, 2012.

11.4. PRINCIPALES ABREVIATURAS

AOP'S → Métodos de Oxidación Avanzada

ATA → Ánodos Activados de Titanio

ATR → Reflectancia Total Atenuada

ATV→: Abwasser Technische Vereinigung (Waste Water Technical Association)

BDD→: Electrodo de Diamante Dopado con Boro

C.I. → Color Índice

CEE-CE →: Comunidad Económica Europea

CFC → Compuestos Cloro-Fluorocarbonados

COT →: Carbono Orgánico Total

COVs →: Compuestos Orgánicos Volátiles

D50R →: 50% Disolución procedente de la electrolisis de un baño de tintura y 50% Agua Destilada.

D70R →: 70% Disolución procedente de la electrolisis de un baño de tintura y 30% Agua Destilada.

D90R →: 90% Disolución procedente de la electrolisis de un baño de tintura y 10% Agua Destilada

DC_{CMC}→ Diferencias de Tono

DE_{CMC(2:1)}→ Diferencias de Color con un iluminante D65 y el observador sandard de 10°, Factor de tolerancia 1

DH_{CMC}→ Diferencias de Matiz

DL_{CMC}→ Diferencias de claridad

DP → Disolución 100% Agua Destilada.

DQO → Demanda Química de Oxigeno

DR → 100% Disolución procedente de la electrolisis de un baño de tintura.

DR0 → Disolución 1ª Tintura

DR02 →: Disolución 1ª Tintura, 1ª Electrolisis

APENDICES

- DR04 →: Disolución 2ª Tintura, 2ª Electrolisis
- DR06 → Disolución 3ª Tintura, 3ª electrolisis
- DR08 →: Disolución 4ª Tintura, 4ª Electrolisis
- DR2 → Disolución 2ª Tintura, 1ª Electrolisis
- DR4 → Disolución 3ª Tintura, 2ª Electrolisis
- DR6 → Disolución 4ª Tintura, 3ª Electrolisis
- DR8 → Disolución 5ª Tintura, 4ª Electrolisis
- DSA → Ánodos Dimensionalmente Estables
- DTGS → Detector para Espectroscopia Infrarroja
- ECl → Eficiencia en Corriente Instantanea
- ECP → Eficiencia en Corriente Promedio
- EEUU → Estados Unidos de América
- EMAS → Reglamento Comunitario de Ecogestión y Ecoauditoría
- EOC → Estado de Oxidación Promedio
- EPA → US Environmental Protection Agency
- EPO → Estado de Oxidación Promedio
- FTIR-ATR → Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier por Reflectancia Total Atenuada
- GC → Cromatografía de Gases
- GESEP → Grupo de Electrocatálisis, Síntesis Electroquímica y Caracterización de Polímeros
- HPLC → Cromatografía Líquida de Alta Resolución
- I → Intensidad de Corriente (A)
- INTEXTER → Instituto de investigación Textil y Cooperación Industrial de Terrassa
- IPPC → Prevención y Control Integrados de la Contaminación
- IR-FTIR → Espectroscopia Infrarroja
- ISO 14001 → Estándar Internacional de Gestión Medioambiental
- j → Densidad de Corriente (mA/cm²)
- K_d → Constante de Decoloración

APENDICES

$\ln(S/S_0)$ → Variación logarítmica de las áreas normalizadas de los picos del cromóforo

mAu → Unidades de Área

MMO → de Mezcla de Oxidos Metálicos

MOx → Oxido de metal

MS → Espectrometría de Masas

NDIR → Detector de Infrarrojo no Dispersivo

OCTA → Ánodos de titanio Recubiertos con Oxido

OECD → Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos

PGE → Electrodo de Grafito Pirolitico

Q → Carga aplicada (Ah/L)

Q_{dec} → Carga aplicada en la cual nos quedaría solo el 1% de colorante

SGMA → Sistema de Gestión Medioambiental

TN → Nitrógeno Total

Tr → Tiempo de Retención

UV → Ultravioleta

UV-Vis → Ultravioleta-Visible

V → Diferencia de Potencial (Voltios)

WWDR → Informe de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo

λ → Longitud de onda (nm)

ANEXO 1

TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO EN UNA CÉLULA FILTRO PRENSA DE AGUAS RESIDUALES TEXTILES EN CONDICIONES REALES. TRICROMIA PROCION HEXL UTILIZANDO CLORUROS COMO ELECTROLITO (TRICROMIA CL)

“Debe quedar claro que con todo lo que he dicho hasta en mi investigación tengo una deuda enorme con el trabajo de otros, mis colegas que han aportado muchas de las ideas que he usado y muchos ejemplos interesantes de análisis y mis colaboradores, sin cuyo cerebro, ojos y manos muy poco se habría hecho”.

Dorothy Crowfoot Hodgkin (1910-1994), Química y Premio Nobel inglesa

A1. TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO EN UNA CÉLULA FILTRO PRENSA DE AGUAS RESIDUALES TEXTILES EN CONDICIONES REALES. TRICROMIA PROCION HEXL UTILIZANDO CLORUROS COMO ELECTROLITO (TRICROMIA CL)

En esta parte del trabajo se estudia la degradación y comportamiento electroquímico de los colorantes, Procion Yellow HELX, Procion Crimson HELX y Procion Navy HELX tras la tintura de tejidos de algodón utilizando cloruros como electrolito.

Se realiza una tintura a nivel de laboratorio conteniendo la mezcla de los tres colorantes correspondientes a la tricromía utilizando cloruros como electrolito, posteriormente las aguas resultantes de estos baños de tintura se someten a un tratamiento electroquímico de óxido-reducción a $125\text{mA}/\text{cm}^2$ en una célula filtro-prensa. Este proceso es el que investigaciones anteriores se ha mostrado como el que presenta mejores resultados.[1], [2]

A1.1. DISOLUCIONES, TINTURA Y ELECTROLISIS.

Para el desarrollo de esta parte de esta tesis doctoral se prepara la siguiente disolución que contiene los colorantes de la Tricromía Procion HEXL.

Disolución TRICROMIA CL (Procion Yellow H-EXL, Procion Crimson H-EXL y Procion Navy H-EXL). Para llevar a cabo el estudio con los colorantes Procion H-EXL en concentración similar a las de un efluente real, se seleccionó una concentración inicial previa a la tintura de 0.50 g/L para cada uno de los tres colorantes (concentración total, 1,50 g/L) de la Tricromía Procion H-EXL. Como electrolito de utilizo NaCl en concentración de 32,00g/L.

Posteriormente con esta disolución se procede a la tintura de tejidos de algodón a nivel de laboratorio de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado "7.4.3. TINTURA" de esta tesis. Tras la tintura la disolución procedente del baño de tintura que contiene los colorantes hidrolizados se somete a un proceso electroquímico de oxidación-reducción combinada en una célula filtro-prensa sin separación de compartimentos descrito en el apartado "7.4.4 ELECTROLISIS" de la presente tesis doctoral.

A1.2. INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO ELECTROQUIMICO EN LA MINERALIZACION Y OXIDACION DE LOS COLORANTES DE LA TRICROMIA PROCION HEXL TRAS EL PROCESO DE TINTURA.

A continuación se exponen los principales resultados obtenidos en el desarrollo del esta parte de nuestro trabajo.

A lo largo de los procesos de electrolisis en la célula filtro prensa se extraen periódicamente volúmenes de 6,0mL de las disoluciones con las que haremos un seguimiento de la degradación.

En la Figura (A1.1) se puede apreciar visualmente la evolución de la decoloración de las diferentes disoluciones obtenidas tras las tinturas en las extracciones realizadas a lo largo del proceso de electrolisis desde una carga cero hasta una carga de 7,37 Ah/L a partir de ahí ya no se aprecia ningún color en la disolución, la electrolisis se ha continuado hasta aplicar una carga total de 225,93 Ah/L



Fig. A1.1. Evolución de la degradación y decoloración de las muestras de la disolución, TRICROMIA CL a lo largo del proceso de electrolisis hasta una carga de 7,37Ah/L.

A1.2.1. ELIMINACIÓN DE COT, TN Y DQO, VALORES DE EOP, EOC, ECP.

En la Tabla (A1.1.) se muestran los resultados correspondientes a la eliminación de COT, TN y DQO así como los valores de %ECP, Δ EOC y Δ EOP obtenidos a lo largo de dos electrolisis, una en la disolución TRICROMIA CL que contiene los colorantes de la tricromía Procion HEXL y en la que se utiliza NaCl como electrolito aplicando una carga de 101,67 Ah/L y otra en la disolución TRICROMIA que también contiene los colorantes de la tricromía Procion HEXL, en la misma concentración que en la disolución TRICROMIA CL y que utiliza Na₂SO₄ como electrolito al aplicar una carga de 92,42 Ah/L.

DISOLUCION	Q (A.h/L)	%ELIM COT	%ELIM DQO	%ELIM TN	ECP (%)	Δ EOC	Δ EOP
TRICROMIA CL	101,67	29,70	93,86	61,82	5,62	5,72	6,72
0,50 g/L por colorante previo tint,							
NaCl 32,00g/L							
TRICROMIA	92,42	13,32	24,79	12,71	1,36	0,74	0,68
0,50 g/L por colorante previo tint							
Na ₂ SO ₄ 45,00g/L							

Tabla A1.1. Resultados de eliminación de COT, TN y DQO y valores de, %ECP, Δ EOC y Δ EOP en los procesos de óxido-reducción de la disolución TRICROMIA CL que contiene los colorantes Procion HEXL utilizando NaCl como electrolito y en la disolución TRICROMIA que contiene los colorantes de la tricromía Procion HEXL y que utiliza Na₂SO₄ como electrolito.

A1.2.1.1. ELIMINACIÓN DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL (COT), NITROGENO TOTAL (TN) y DEMANDA QUIMICA DE OXIGENO (DQO)

En ambos casos, electrolisis con cloruros y con sulfato se observa una considerable eliminación de COT, superior en la disolución TRICROMIA CL, en la que se obtiene una eliminación del 29,7% para una carga de 101,67 Ah/L frente al 13,32% obtenido en la degradación de la disolución TRICROMIA al aplicar una carga de 92,42 Ah/L

En ambos casos (electrolisis con cloruros y con sulfato) también hay una disminución del Nitrógeno presente en las disoluciones, muy superior en la disolución TRICROMIA

CL, en la que se obtiene una eliminación del 61,82% para una carga de 101,67 Ah/L frente al 12,71% obtenido en la degradación de la disolución TRICROMIA al aplicar una carga de 92,42 Ah/L.

En ambos casos (electrolisis con cloruros y con sulfato) ha disminuido de un modo importante la Demanda Química de Oxígeno, siendo muy superior en la disolución TRICROMIA CL, en la que se obtiene una eliminación del 93,86% para una carga de 101,67 Ah/L frente al 24,79% obtenido en la degradación de la disolución TRICROMIA al aplicar una carga de 92,42 Ah/L.

En la siguiente Figura (A1.2) podemos ver la diferencia existente en la eliminación de COT, TN y DQO en las electrolisis de las disoluciones TRICROMIA en la que se utiliza Na_2SO_4 como electrolito para valores de carga de 92,42 Ah/L y en la disolución TRICROMIA CL en la que se utiliza NaCl como electrolito para valores de carga de 101,67 Ah/L

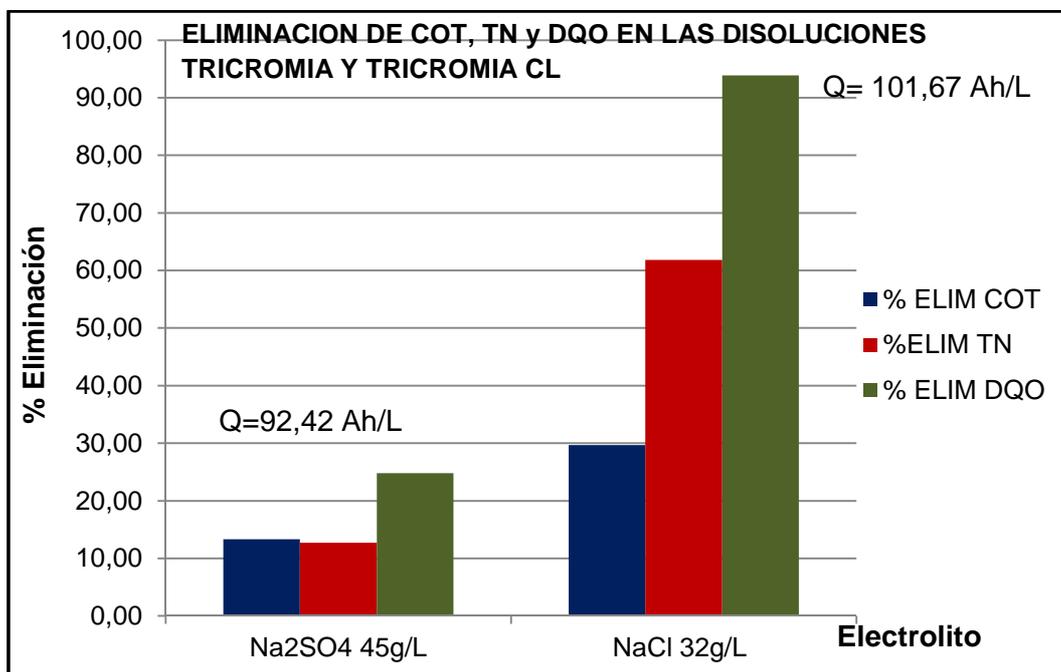
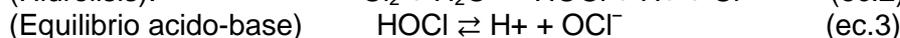
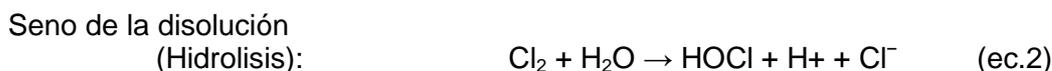


Figura A1.2. Eliminación de COT, TN y DQO en la disolución TRICROMIA que utiliza Na_2SO_4 como electrolito y en la disolución TRICROMIA CL que utiliza NaCl como electrolito para valores de carga de 101,67Ah/L

En todos los casos la eliminación de DQO es mayor que la de COT y la de TN. Esto implica la generación de especies carbonadas bastante oxidadas que permanecen estables en la disolución. Se han obtenido porcentajes de eliminación de COT y DQO significativos.

El hecho de que la eliminación de COT, TN y DQO sea muy superior al utilizar cloruros como electrolito frente a la obtenida utilizando Na_2SO_4 , es debido a la presencia de cloruro que tiene una gran influencia elevando la eficiencia del proceso electroquímico ya que es oxidado dando lugar a especies altamente oxidantes (como hipoclorito o el ácido hipocloroso, dependiendo del pH), tal y como se muestra en las reacciones (1-3). Estas especies son las que posteriormente reaccionan con el contaminante orgánico para degradarlo actuando como sustancias electroactivas mediadoras de la transferencia electrónica [3].



A1.2.1.2. VARIACIÓN DEL ESTADO DE OXIDACIÓN PROMEDIO (EOP) y ESTADO DE OXIDACION DEL CARBONO (EOC)

Las variaciones en el EOP implican cambios en la composición de la disolución como consecuencia del proceso electroquímico. Tendencias positivas del EOP respecto al valor inicial nos indican que los compuestos finales están más oxidados que la molécula de colorante sin tratar [2]. Los cambios en los valores de EOC están relacionados con los cambios en la composición de la disolución como consecuencia del tratamiento electroquímico. En todos los casos se observó un aumento en los valores de EOC y EOP.

La disolución TRICROMIA CL presenta estados de oxidación del carbono más positivos a lo largo de la electrolisis, lo podemos ver en la Tabla (A1.2.)

COLORANTE	Q (A.h/L)	ΔEOC	ΔEOP
TRICROMIA CL	0,00	-	-
0,50 g/L por colorante previo tint	101,67	5,72	6,72
	225,93	6,01	6,81

Tabla A1.2.. Evolución del Estado de Oxidación Promedio y Estado de Oxidación del Carbono en los procesos de óxido-reducción de las disoluciones resultantes del baño residual de tintura de los colorantes Procion HEXL en la disolución TRICROMIA CL con cloruro como electrolito

Para valores de carga del orden de 101,67 Ah/L se obtienen incrementos de EOC de 5,72 y de EOP de 6,72 y para valores de carga de 225,93 Ah/L tenemos incrementos de EOC de 6,01 y de EOP de 6,81 Ah/L.

Después de la electrólisis, la materia orgánica que permanece en solución tiene estados de oxidación más positivos [2] y estos productos intermedios oxidados deben ser estables en solución, tal como se indican los resultados de eliminación de COT. En otras palabras, los productos de electrólisis presentan un estado de oxidación más alto que los colorantes antes de la electrólisis. Este comportamiento fue confirmado por el aumento de los valores de EOP asociados con los procesos.

En la Figura (A1.3) se muestran los incrementos de EOC y EOP en las electrolisis realizadas a las disoluciones TRICROMIA CL en la que se utiliza NaCl como electrolito para valores de carga de 101,67 Ah/L y en la disolución TRICROMIA en la que se utiliza Na₂SO₄ como electrolito para valores de carga de 92,42 Ah/L, en ella vemos que el incremento en estos parámetros es muy superior en la electrolisis de la disolución TRICROMIA CL, debido a la formación de hipoclorito que es un producto fuertemente oxidante y colabora de forma importante en la degradación de los colorantes.

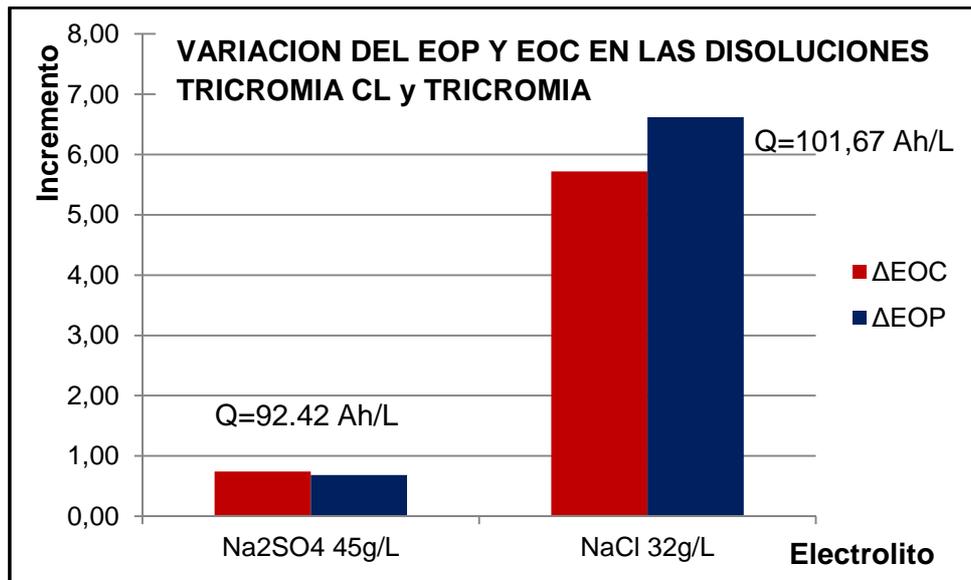


Figura A1.3. Variación de EOP y EOC en la disolución TRICROMIA que utiliza Na₂SO₄ como electrolito al aplicar una carga de 92,42Ah/L y en la disolución TRICROMIA CL que utiliza NaCl como electrolito para valores de carga de 101,67Ah/L

A continuación en las Figura (A1.4), se muestran gráficamente las variaciones de EOC y EOP en cada una de las disoluciones resultantes de los baños de tintura de los colorantes Procion HEXL a lo largo de la electrolisis de la disolución TRICROMIA CL.

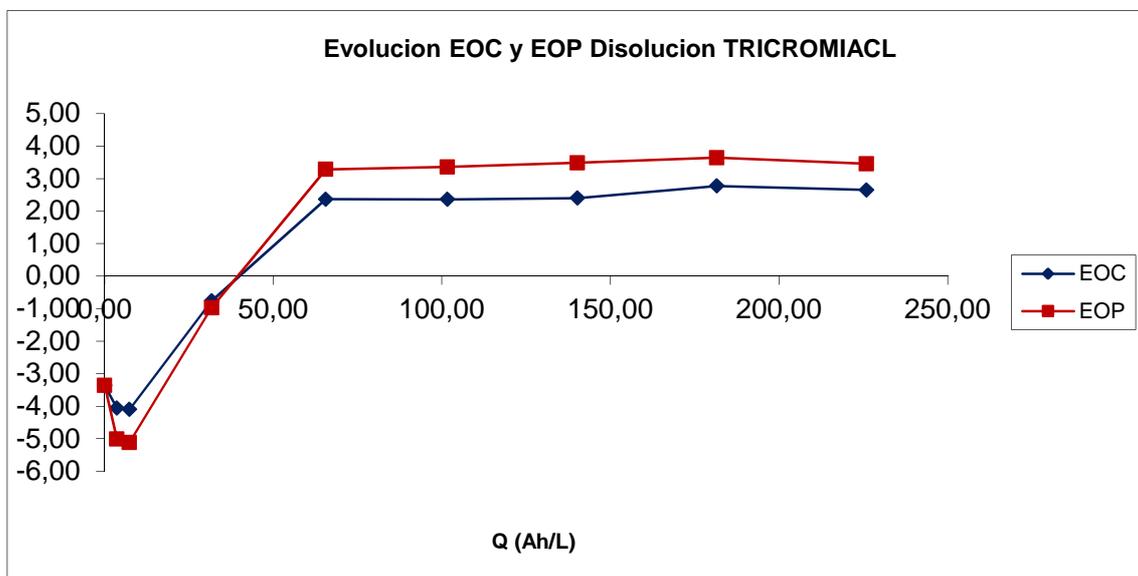


Figura A1.4. Evolución del Estado de Oxidación del Carbono y del Estado de Oxidación Promedio en los procesos de óxido-reducción de la disolución TRICROMIA CL a lo largo de la electrolisis

Se observa una primera fase en la que EOC y EOP son crecientes, es decir, la oxidación de la disolución tiene lugar de forma preferente a la mineralización.

Posteriormente se observa una fase en la que EOC y EOP permanecen prácticamente constantes. Esto implica que, aunque la electrolisis es capaz de continuar oxidando y mineralizando la muestra, ambos procesos suceden a velocidades similares.

A1.2.1.3. VARIACIÓN EFICIENCIA DE CORRIENTE PROMEDIO (ECP)

La Eficiencia de Corriente Promedio nos indica la fracción de corriente que se ha empleado en disminuir la DQO en un determinado porcentaje, mientras que la EOC proporciona información sobre la eficiencia con que es degradada la estructura carbonada de la molécula de colorante, el valor de ECP nos aporta una estimación acerca de la eficiencia de la degradación de toda la molécula.

Para valores de carga de 101,67Ah/L se obtienen valores de ECP (%) de 5,62 y al aplicar una carga de 225,93 se obtiene un ECP (%) de 2,53.

Estos resultados se muestran en la Tabla (A1.3.), Evolución de la eficacia en Corriente Promedio en los procesos de óxido-reducción de las disoluciones resultantes de los baños residuales de tintura de los colorantes Procion HEXL

COLORANTE	Q (A.h/L)	ECP (%)
TRICROMIA CL	0,00	-
0,50 g/L por colorante previo tint	101,67	5,62
	225,93	2,53

Tabla A1.3. Evolución de la Eficiencia en Corriente Promedio en EL proceso de óxido-reducción de la disolución TRICROMIA CL que contiene los colorantes Procion HEXL y utiliza NaCl como electrolito.

En la siguiente Tabla (A1.4.) se muestran los datos de Eficacia en Corriente Promedio de las electrolisis realizadas a las disoluciones TRICROMIA que tiene sulfato como electrolito para una carga de 92,42 Ah/L y TRICROMIA CL que utiliza cloruro como electrolito al aplicar una carga de 101,67 Ah/L.

COLORANTE	ECP (%)
TRICROMIA CL 0,50 g/L por colorante previo tint NaCl (32g/L) Q=101,67 Ah/l	5,62
TRICROMIA 0,50 g/L por colorante previo tint Na ₂ SO ₄ (45g/L) Q=92,42 Ah/l	1,36

Tabla A1.4. Evolución de la ECP (%) en los procesos de óxido-reducción de las disoluciones resultantes del baño residual de tintura de los colorantes Procion HEXL en las disoluciones TRICROMIA CL con cloruro como electrolito y TRICROMIA con sulfato como electrolito.

El proceso es más eficiente en presencia de cloruros por la generación de hipoclorito en la electrolisis.

Se produce una disminución del porcentaje de ECP durante el tiempo de electrólisis, esto podría explicarse por el hecho de que inicialmente las reacciones principales son

la degradación de los cromóforos y los grupos reactivos de las moléculas de colorante pero a medida que disminuye su concentración van dejando paso a reacciones de degradación más complejas y a la electrólisis del agua por lo que la eficiencia disminuye a lo largo del proceso.

A1.2.2. CINÉTICA DE DEGRADACIÓN DE LOS GRUPOS CROMÓFOROS, HPLC (CROMATOGRAFÍA LIQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN)

Las diferentes muestras tomadas a lo largo de la electrólisis se analizan por Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC).

Se obtienen las áreas de los picos correspondientes a longitudes de onda a las que absorben los grupos cromóforos de cada colorante.

- Proción Yellow HEXL, 420nm
- Proción Navy HEXL, 610nm
- Proción Crimson HEXL, 549nm

El área cromatográfica se encuentra en relación directa con la concentración del colorante por lo que podemos obtener información acerca de la cantidad de colorante con su grupo cromóforo inalterado que aún permanece en la disolución y la evolución de estas áreas nos proporciona la información acerca de los procesos de desaparición de los grupos cromóforos.

En la Figura (A1.5) podemos observar la decoloración de las muestras obtenidas en el proceso de oxidación-reducción correspondientes a la disolución TRICROMIA CL hasta aplicar una carga de 7.37Ah/L. No se presentan mas ya que a partir de ese punto las muestras extraídas no presentan ninguna coloración.



Fig. A1.5. Evolución de la degradación y decoloración de las muestras de la disolución, TRICROMIA CL a lo largo del proceso de electrólisis hasta una carga de 7,37Ah/L.

El primer cromoforo que se va eliminando es el azul del Navy seguido del rojo del Crimson y por último desaparece el amarillo del Yellow.

En la siguiente Figura (A1.6) se muestra la evolución cromatográfica durante la electrólisis de la disolución TRICROMIA CL para cada colorante; Proción Yellow HEXL, Proción Navy HEXL, y Proción Crimson HEXL, a la longitud de onda de máxima absorción para cada uno de ellos $\lambda=420$ nm, $\lambda=610$ nm y $\lambda=549$ nm respectivamente en función de la carga específica aplicada Q (Ah/L) en las muestras obtenidas durante el proceso de oxidación-reducción a 125 mA/ cm^2 .

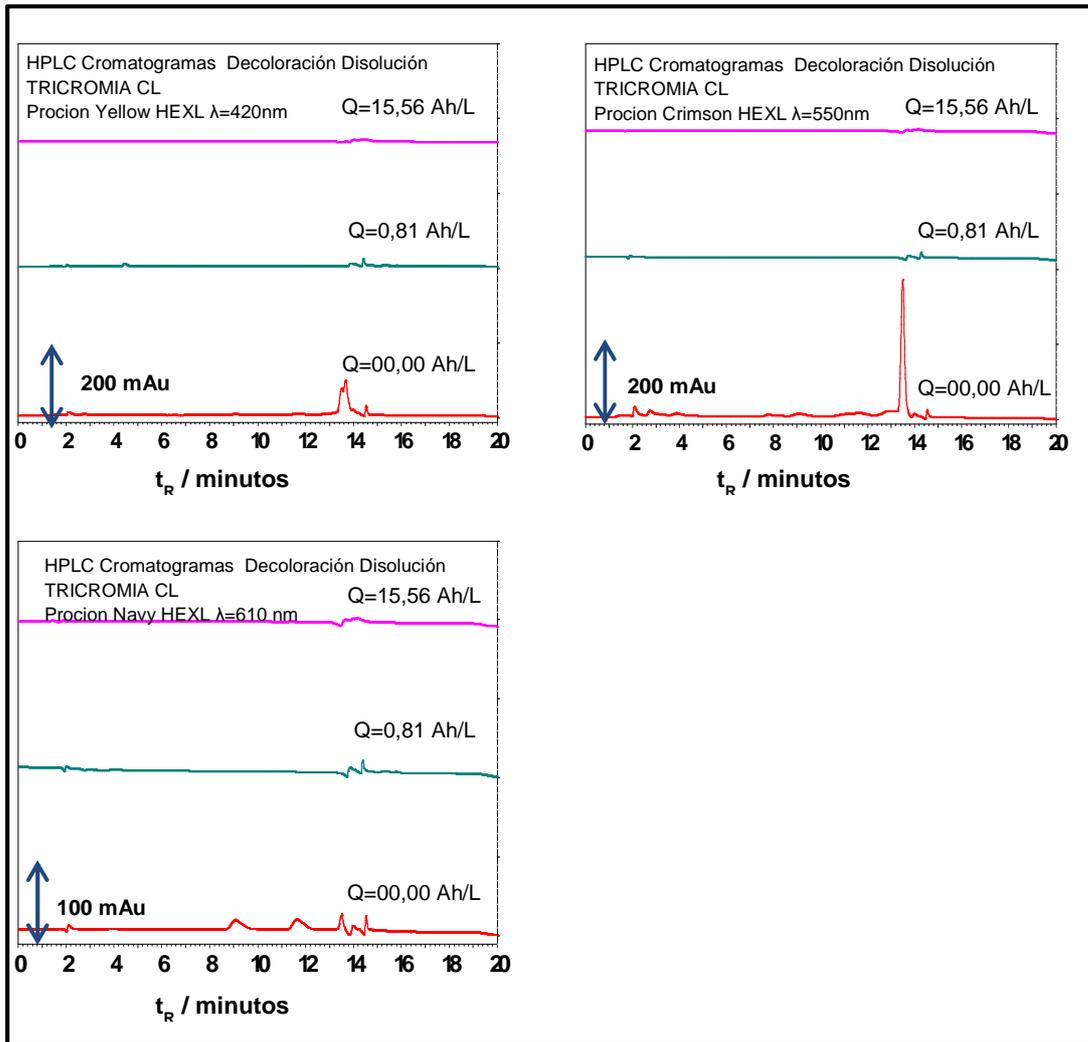


Fig. A1.6. Evolución cromatográfica durante la electrólisis de la disolución TRICROMIA CL, frente a la carga aplicada Q (Ah/ L) para cada colorante; Proción Yellow HEXL, Proción Navy HEXL, y Proción Crímsón HEXL, a la longitud de onda de máxima absorción para cada uno de ellos $\lambda=420$ nm, $\lambda=610$ nm y $\lambda=549$ nm respectivamente en función de la carga específica aplicada Q (Ah/L) en las muestras obtenidas durante el proceso de oxidación-reducción a 125 mA/ cm^2 .

Solo se presentan los cromatogramas obtenidos al aplicar como máximo cargas de $15,56$ Ah/L ya que para valores superiores de carga no aparece ningún pico a la longitud de onda de máxima absorción de los cromóforos de los tres colorantes.

Estos análisis nos permiten confirmar que los picos correspondientes al cromóforo de cada colorante desaparecen completamente en los procesos de óxido-reducción en la disolución TRICROMIA CL, siendo esta desaparición muchísimo más rápida que en la disolución TRICROMIA, en la que utilizábamos sulfatos como electrolito.

Estos resultados nos indican que el agua tratada podría ser vertida ya a los efluentes sin que se generara contaminación por aporte de color.

A1.2.3. EVOLUCIÓN DE LOS COMPUESTOS AROMÁTICOS

En la Figura (A1.7) se representa la evolución del área correspondiente a cada uno de los picos cromatográficos que aparecen en la zona de longitud de onda correspondiente a 250 nm que es un valor dentro del rango Ultravioleta. Dicha variación se representa en función de la carga específica aplicada Q (Ah/L) y del tiempo de retención t_r (min) a lo largo del proceso de electrolisis de la disolución TRICROMIA CL

La absorbancia a longitudes de onda comprendidas en la región ultravioleta del espectro indica que la especie absorbente posee una estructura aromática y la evolución de las áreas de los picos cromatográficos detectados aporta información acerca de la variación de las concentraciones de los mismos a lo largo de la electrolisis

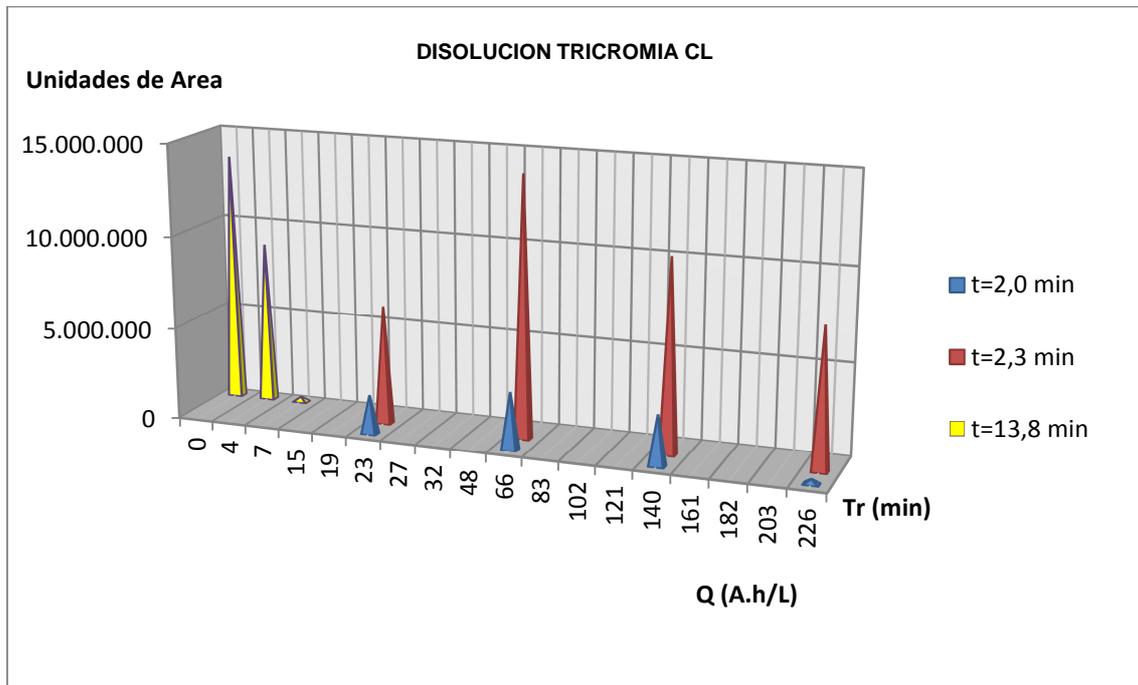


Figura A1.7. Evolución del área de los picos cromatográficos detectados a 250 nm en función de la carga específica aplicada Q (Ah/L) y del tiempo de retención t_r (min) a lo largo del proceso de electrolisis de la Disolución TRICROMIA CL.

En los cromatogramas obtenidos a longitudes de onda de 250nm representados en la Figura (A1.8), tenemos los picos cromatográficos comprobando que al principio de la electrolisis tenemos unos picos importantes a tiempos de retención del orden de 13,4-13,8 min. que desaparecen a lo largo de la electrolisis apareciendo otros a tiempos de retención del orden de 1-2 min que no se eliminan por lo que deducimos que en la disolución permanecen especies bastante oxidadas estables.

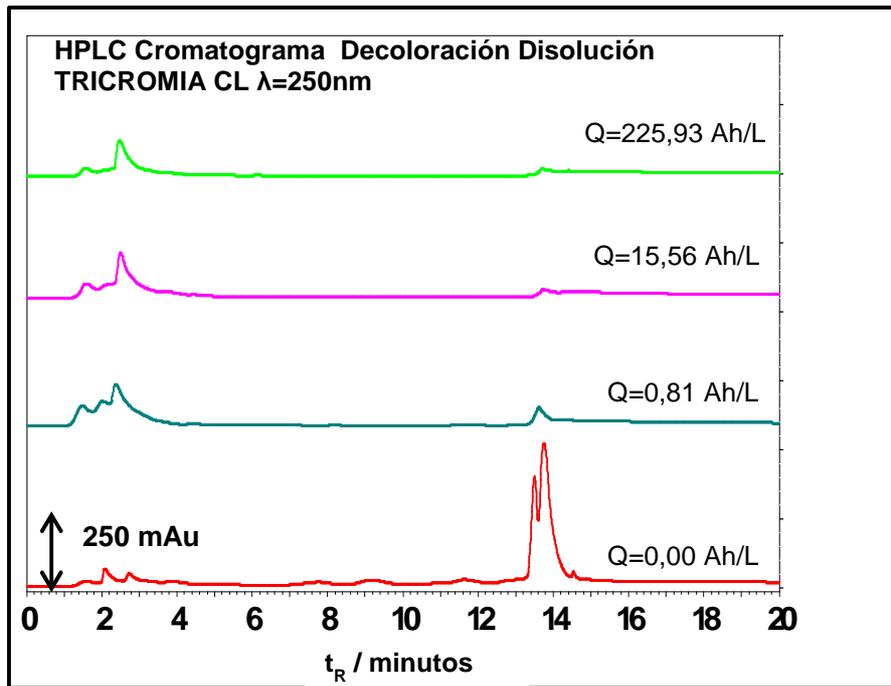


Fig. A1.8. Evolución cromatográfica durante la electrólisis de la disolución TRICROMIA CL, frente a la carga aplicada Q (Ah/ L) a la longitud de onda $\lambda=250$ nm en las muestras obtenidas durante el proceso de oxidación-reducción a 125 mA/ cm^2 .

Las áreas de los diferentes picos van variando con el paso de la carga, por la continua variación en la composición y concentración de los compuestos aromáticos en el proceso de oxidación-reducción esto es debido a la complejidad de las moléculas, la espectroscopia UV-Visible nos confirmara estos detalles y proporcionara más información al respecto.

A1.2.4. EVOLUCION DE LOS ESPECTROS UV-VISIBLE

Mediante espectroscopia UV-Visible también se hace seguimiento de la degradación de los grupos cromóforos. A continuación se muestran los espectros UV-Visible correspondientes a las distintas muestras extraídas a lo largo de la electrólisis de la disolución TRICROMIA CL, Figura (A1.9) La banda correspondiente al grupo azo de cada colorante se sitúa en torno a 420nm, 610 nm y 549 nm para el Proción Yellow, Proción Navy y Proción Crimson respectivamente.

Se obtienen los espectros de todas las muestras y comparamos la evolución de los picos obtenidos en la zona visible, su evolución nos proporciona la información acerca de la decoloración.

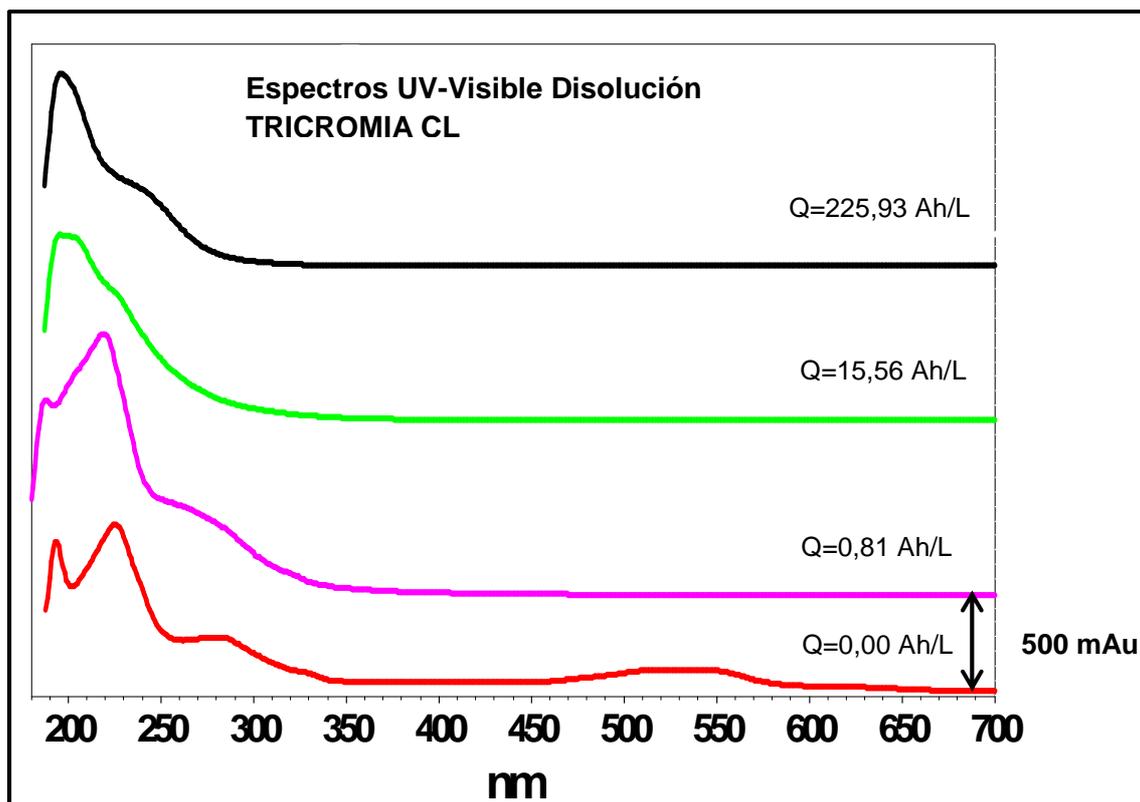


Figura A1.9. Evolución UV-Visible con la carga específica aplicada Q (Ah/L) a lo largo del proceso de electrolisis de la disolución TRICROMIA CL. Las bandas correspondientes a los tres grupos azo (cromóforos) se sitúan en torno a 420nm, 549nm y 610 nm para el Proción Yellow, Proción Crimson y Proción Navy respectivamente.

En las figuras anteriores podemos apreciar que las bandas correspondientes a los grupo azo de cada colorante situadas en torno a 420nm, 549nm y 610 nm asociadas a los grupos cromóforos del Proción Yellow, Proción Crimson y Proción Navy respectivamente desaparecen completamente al aplicar una mínima carga como puede ser 8,81 Ah/L confirmando que hay decoloración completa de modo muy rápido.

La banda centrada en torno a 280 nm, que está asociada a la presencia de grupos triazínicos [4], desaparece completamente también al inicio de la hidrólisis. Esta eliminación de grupos triazínicos está confirmada por los datos de eliminación de TN.

La banda a 230 nm, que corresponde a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ de los anillos bencénicos [5]–[8], no desaparece indicando que estas estructuras moleculares permanecen como productos de la electrolisis.

Al final de la electrolisis aparece una nueva banda alrededor de 210 nm típicamente asociada a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de especies oxidadas tipo carbonilo [4].

Las bandas asociadas a compuestos aromáticos situadas en torno a los 250nm evolucionan variando en su tamaño y posición pero sin desaparecer lo que nos indica que se produce una decoloración completa y una mineralización parcial. Se ha eliminado por completo el cromóforo, nos quedan compuestos aromáticos que van evolucionando variando la composición de la disolución.

A1.3. DISCUSION

Como se aprecia en las Tabla (A1.1) En todos los casos la eliminación de DQO es mayor que la de COT y TN esto indica la generación de especies carbonadas y nitrogenadas bastante oxidadas que permanecen estables en la disolución. Se han obtenido porcentajes de eliminación de COT, TN y DQO significativos esto se explica por la generación de radicales hidroxilo (OH^\cdot) en la superficie del ánodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Pt}$. Estas especies presentan un carácter fuertemente oxidante que favorece la mineralización de la materia orgánica presente en la disolución. Además si los comparamos con los valores de eliminación obtenidos en un experimento similar pero utilizando Na_2SO_4 como electrolito, Tabla (A1.2) y Figura (A1.2) los resultados de eliminación en el caso de utilizar cloruros son muy superiores debido a la formación de hipoclorito que es una especie fuertemente oxidante.

La eficiencia del proceso en cuanto a oxidación y mineralización se puede evaluar analizando la variación de Estado de Oxidación del Carbono (EOC) y la variación del Estado de Oxidación Promedio (EOP), en la Figura (A1.4) se observa una primera fase en la que EOC y EOP son crecientes, es decir, la oxidación de la disolución tiene lugar de forma preferente a la mineralización. Posteriormente se observa una fase en la que EOC y EOP permanecen prácticamente constantes. Esto implica que, aunque el proceso es capaz de continuar oxidando y mineralizando la muestra, ambos procesos suceden a velocidades similares.

Los valores de EOP y EOC obtenidos en la decoloración de la disolución TRICROMIA CL que contiene cloruro como electrolito son muy superiores a los obtenidos en la decoloración de la disolución TRICROMIA que contiene sulfato como electrolito, Fig. (A1.3).

El estudio cinético de la oxido-reducción no se ha podido realizar a causa de la rápida decoloración de la disolución TRICROMIA CL, a cargas de 0,81Ah/L ya no aparece el pico correspondiente a ninguno de los cromóforos, Fig. (A1.6), a la longitud de onda de su máxima absorción.

El grado de decoloración se ha evaluado mediante espectroscopia UV-Visible. La espectroscopía UV-Visible Figura (A1.9) permite realizar un seguimiento de la banda asociada al grupo azo de cada colorante, la citada banda desaparece completamente por lo que podemos decir que se produce una decoloración total de la disolución en el proceso de óxido-reducción. Las bandas asociadas a estructuras aromáticas permanecen indicando que aunque la decoloración ha sido completa no se ha llegado a una total mineralización.

Este hecho evidencia la presencia de especies intermedias con estructura aromática que permanecen estables en disolución, lo cual concuerda con los resultados de eliminación de COT.

Para confirmarlo se ha utilizado una técnica de HPLC fijando la longitud de onda del detector a un valor comprendido en la región ultravioleta. Se detectan picos cromatograficos tal y como se puede ver en las Figuras (A1.7) y (A1.8) que van variando con el paso de la carga, por la continua variación en la composición y concentración de los compuestos aromáticos en el proceso de oxidación-reducción, esto es debido a la complejidad de las moléculas y la especies intermedias generadas en la degradación de cada colorante.

A pesar de la mayor eficiencia del proceso cuando se utiliza cloruro sódico como electrolito, se pueden presentar algunos inconvenientes, ya que no se deben descartar la presencia, como productos de la reacción, de especies aromáticas cloro-sustituidas. Además, estudios realizados con otros colorantes demuestran la menor estabilidad de los depósitos de SnO_2 de los ánodos en estas condiciones.

A1.4. RESUMEN Y CONCLUSIONES

La electrólisis de aguas residuales de colorantes reales se llevó a cabo en una celda de filtro-prensa en condiciones galvanostáticas y usando electrodo de $\text{Ti} / \text{SnO}_2\text{-Sb-Pt}$ como ánodo y electrodo de acero inoxidable como cátodo. Se utiliza una solución acuosa obtenida después de procesos de tintura de tejidos de algodón con colorantes azoicos bifuncionales como una mezcla de los tres estos colorantes correspondientes a la Tricromía HEXL en concentraciones similares a la que se puede encontrar en un efluente real. El electrolito utilizado fue NaCl .

Se ha obtenido la decoloración completa.

Se obtiene una disminución y eliminación de DQO, TN y COT. La eliminación de DQO es mayor que la de COT y que la de TN indicando así la presencia de especies intermedias (estables en disolución) cuyo grado de oxidación es más positivo que el de la molécula de colorante sin tratar. Esto se ha podido comprobar por medio de la evolución del EOP. Esta disminución es muy superior a los valores obtenidos cuando se ha utilizado Na_2SO_4 como electrolito.

Los datos de EOP y EOC nos indican que aumenta el estado de oxidación del C en todas las disoluciones tratadas.

Los resultados de ECP y EOC demuestran que este proceso tiene lugar de forma eficiente.

Los datos de EOP, ECP y EOC son muy superiores a los obtenidos en la degradación de disoluciones en las que se ha utilizado Na_2SO_4 como electrolito.

La espectroscopía UV-Visible revela que las bandas correspondientes al grupo cromóforo de los colorantes son eliminadas en todos los casos confirmando la completa decoloración de las disoluciones. Las bandas asociadas a estructuras aromáticas permanecen indicando que aunque la decoloración ha sido completa no se ha llegado a una total mineralización. Se confirmó la presencia, después de la electrólisis, de intermedios estables en disolución.

La eliminación de COT, TN y DQO, el aumento de EOP y EOC y la evolución de los espectros UV-Vis nos indican que al inicio de la electrólisis las principales reacciones son la degradación de los cromóforos y los grupos reactivos del colorante.

La utilización de cloruros como electrolito mejora considerablemente el rendimiento de la decoloración electrolítica en una célula filtro prensa sin separación de compartimentos a una densidad de corriente de $125\text{mA}/\text{cm}^2$ utilizando un electrodo de $\text{Ti} / \text{SnO}_2\text{-Sb-Pt}$ como ánodo y electrodo de acero inoxidable como cátodo debido a que se genera hipoclorito que es un agente fuertemente oxidante, sin embargo el hipoclorito también es capaz de atacar la superficie del electrodo de $\text{Ti} / \text{SnO}_2\text{-Sb-Pt}$,

eliminando la capa de SnO₂-Sb-Pt, con lo que queda TiO₂, muy poco conductor aumentando la resistencia del mismo y acortando mucho la vida útil del mismo.

A1.5. REFERENCIAS

- [1] A. I. del Río, J. Fernández, J. Molina, J. Bonastre, and F. Cases, "Electrochemical treatment of a synthetic wastewater containing a sulphonated azo dye. Determination of naphthalenesulphonic compounds produced as main by-products," *Desalination*, vol. 273, no. 2–3, pp. 428–435, 2011.
- [2] A. I. del Río, J. Molina, J. Bonastre, and F. Cases, "Influence of electrochemical reduction and oxidation processes on the decolourisation and degradation of C.I. Reactive Orange 4 solutions," *Chemosphere*, vol. 75, no. 10, pp. 1329–1337, 2009.
- [3] M. Sala Gastón, "Aplicació de tècniques electroquímiques i fotoelectroquímiques per la degradació de compostos poc biodegradables en efluent industrial tèxtil," 2012.
- [4] G. C. M. R.M.C. Silverstein, G.C. Basdler, *Spectrophotometric identification of organic compounds*. New York: Wiley; New York, 1991.
- [5] J. Yang, *Analysis of Dye*. Chemical Industry Press, Beijing Ed, 1987.
- [6] W. Feng, D. Nansheng, and H. Helin, "Degradation mechanism of azo dye C. I. reactive red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions," *Chemosphere*, vol. 41, no. 8, pp. 1233–1238, 2000.
- [7] C. Galindo, P. Jacques, and A. Kalt, "Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and VIS/TiO₂," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 130, no. 1, pp. 35–47, 2000.
- [8] M. Stylidi, D. I. Kondarides, and X. E. Verykios, "Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 47, no. 3, pp. 189–201, 2004.