



UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA



DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA TEXTIL Y PAPELERA

de la

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

TESIS

***APLICACIÓN DE PROCESOS DE
OXIDACIÓN AVANZADA (FOTOCATÁLISIS
SOLAR) PARA TRATAMIENTO Y
REUTILIZACIÓN DE EFLUENTES TEXTILES***

Autor: JAIME PEY CLEMENTE

Directores: Dra. ANA MARÍA AMAT PAYÁ

Dr. ANTONIO ARQUES SANZ

Als meus pares

In memoriam

A la meva neta

Continua injecció d'optimisme

AGRADECIMIENTOS

A la familia por ser y estar, por aguantar y apoyar.

A los compañeros de área de conocimiento de Terrassa, Béjar y Alcoy, por su continuo estímulo, apoyo y ayuda.

Al personal del Departamento de Ingeniería Textil y Papelera por crear un ambiente de trabajo estimulante y grato.

Als companys de l'Escola Industrial, portem tants anys junts!

A los alumnos de Ingeniería Textil, pasados, presentes y . . . espero que futuros, hacéis que nos mantengamos mentalmente en forma y al día.

A mis directores de tesis por su saber, saber hacer y saber, hacer saber.

Y a tantos otros que aun sin nombrar, no puedo olvidar, maestros, amigos y compañeros.

RESUMEN

Título: *“Aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar) para tratamiento y reutilización de efluentes textiles”*

En el presente trabajo se ha estudiado el tratamiento de efluentes de tintura por agotamiento de tejidos de algodón con colorantes reactivos, mediante fotocátalisis solar, heterogénea con dióxido de titanio y foto-Fenton. En las diferentes experiencias se han utilizado colorantes con cromóforos azo, antraquinona y ftalocianina, solos y combinados entre sí.

El tratamiento de los baños residuales de tintura se realizó por exposición solar directa y por exposición en simulador solar, en reactores abiertos y en plantas piloto de detoxificación solar. La efectividad de los procesos se comprobó por espectrofotometría ultravioleta-visible y por el contenido de materia orgánica mediante análisis de la demanda química de oxígeno (DQO) y del contenido en carbono orgánico total (COT) de los baños, en función del tiempo de tratamiento.

La fotocátalisis heterogénea con dióxido de titanio se mostró efectiva en el tratamiento de baños residuales de colorantes con cromóforo azo y antraquinona, obteniéndose elevadas decoloraciones y posibilitando la reutilización de los baños tratados en nuevas tinturas. Sin embargo, los colorantes con cromóforo ftalocianina requieren tratamientos más enérgicos, como el foto-Fenton, para su degradación.

Los efluentes tratados se emplearon en la obtención de segundas tinturas por agotamiento de tejidos de algodón y los nuevos baños residuales, tratados nuevamente, se reutilizaron en terceras tinturas. Al comparar estas últimas con las efectuadas con agua nueva, mediante espectrofotometría reflectiva y evaluación de las solidez al lavado, se comprobó su completa reproductibilidad.

Los resultados del trabajo permiten afirmar que los tratamientos foto-Fenton proporcionan baños reutilizables en posteriores tinturas, sea cual sea el cromóforo de los colorantes. Todo ello debe facilitar el estudio de efluentes industriales de ennoblecimiento textil, con la finalidad de conseguir ahorros de agua y vertidos en los procesos, mediante técnicas de depuración sostenibles.

RESUM

Títol: *“Aplicació de processos d'oxidació avançada (fotocatàlisi solar) per al tractament i reutilització d'efluents tèxtils”*

En el present treball s'ha estudiat el tractament d'efluents de tintura per esgotament de teixits de cotó amb colorants reactius, per mitjà de fotocatàlisi solar heterogènia amb diòxid de titani i foto-Fenton. En les diferents experiències s'han utilitzat colorants amb cromófor azo, antraquinona i ftalocianina, sols i combinats entre ells.

El tractament dels banys residuals de tintura es va realitzar per exposició solar directa i per exposició en simulador solar, en reactors oberts i en plantes pilot de detoxificació solar. L'efectivitat dels processos es va comprovar per espectrofotometria ultravioleta-visible i pel contingut de matèria orgànica per mitjà de l'anàlisi de la demanda química d'oxigen (DQO) i del contingut en carboni orgànic total (COT) dels banys, en funció del temps de tractament.

La fotocatàlisi heterogènia amb diòxid de titani es va mostrar efectiva en el tractament de banys residuals de colorants amb cromófor azo i antraquinona, obtenint-se elevades decoloracions i possibilitant la reutilització dels banys tractats en noves tintures. No obstant això, els colorants amb cromófor ftalocianina requereixen tractaments més enèrgics, com el foto-Fenton, per a la seua degradació.

Els efluents tractats es van utilitzar en l'obtenció de segones tintures per esgotament de teixits de cotó i els nous banys residuals, tractats novament, es van reutilitzar en terceres tintures. Al comparar estes darreres amb les efectuades amb aigua nova, per mitjà d'espectrofotometria reflectiva i avaluació de les solideses al llavat, es va comprovar la seua completa reproductibilitat.

Els resultats del treball permeten afirmar que els tractaments foto-Fenton proporcionen banys reutilitzables en posteriors tintures, siga quin siga el cromófor dels colorants. Tot això ha de facilitar l'estudi d'efluents industrials d'ennobliment tèxtil, amb la finalitat d'aconseguir estalvis d'aigua i abocaments en els processos, per mitjà de tècniques de depuració sostenibles.

SUMMARY

Title: " *Advanced oxidation process (solar photocatalysis) applied to textile wastewater in order to be reused*".

The aim of this Project is to study of the applicability of solar photo-oxidative treatments (photo-Fenton and heterogeneous photocatalysis with TiO_2) to remediate wastewater from exhaust baths from dyeing cotton. In the experiments, reactive dyes containing different chromophores, namely azo, anthraquinone and phthalocyanin, were employed, and also combinations of them.

Bath treatment was carried out with sunlight and by means of a solar simulator; laboratory scale open glass reactors and pilot plant for solar detoxification were employed. Decoloration was followed spectrophotometrically analysis, chemical oxygen demand (COD), and the total organic carbon (TOC) were used to determine organic matter.

Titanium dioxide proved to be efficient to treat azo and anthraquinone dyes, as fast decoloration was achieved and preliminary experiments showed that the effluent could be recycled for further dyeing processes. Nevertheless, phthalocyanines could not be oxidised by this method and more aggressive photo-Fenton was needed.

Photo-treated wastewater was used to dye cotton by bath exhaust dyeing process. Results of dyeing were analyzed by reflectance spectrophotometric analysis and by colour fastness tests. Comparable results were obtained with fresh and re-used water when using each family of dyes and even polychromies containing different kinds of dyestuffs . These results confirm the efficiency and extent of the photo-Fenton treatment to reuse water on further dyeing treatments, regardless the nature of the dye. This is an important result in order to improve the sustainability of textile activities and research with real effluents in pilot scale appears meaningful.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	15
1.1. Industria textil y medio ambiente	17
1.2. Colorantes para fibras celulósicas	24
1.2.1. Colorantes reactivos	25
1.2.2. Procesos industriales de tintura con colorantes reactivos	31
1.2.3. Mejores técnicas disponibles con colorantes reactivos	35
1.2.3.1. Colorantes polirreactivos	37
1.2.3.2. Colorantes con baja adición de sal	39
1.2.3.3. Eliminación del empleo de detergentes en el lavado posterior	40
2. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA APLICADOS AL TRATAMIENTO DE AGUAS	43
2.1. Fotocatálisis solar	50
2.1.1. Fotocatálisis homogénea	52
2.1.1.1. Mecanismo de la fotocatálisis homogénea	52
2.1.1.2. Parámetros que influyen en el proceso foto-Fenton	53
2.1.2. Fotocatálisis heterogénea	54
2.1.2.1. Mecanismo de fotocatálisis con TiO ₂	56
2.1.2.2. Parámetros que influyen en la fotocatálisis heterogénea	58
2.1.3. Fotocatálisis solar aplicada al tratamiento de baños residuales de tintura	61
3. OBJETIVOS	63
4. METODOLOGÍA	67
4.1. Materiales y reactivos	69
4.1.1. Tejidos	69
4.1.2. Colorantes	69
4.1.3. Reactivos químicos	70
4.1.4. Agua desionizada	70

4.2.	Equipos para la obtención de tinturas y solideces	71
4.2.1.	Equipo para la realización de las tinturas	71
4.2.2.	Equipo para determinación de solideces a los tratamientos en húmedo	71
4.3.	Equipos y métodos de exposición de baños a la luz	73
4.3.1.	Exposición a la luz solar en reactores abiertos	73
4.3.2.	Exposición en simulador solar	74
4.3.3.	Planta piloto de fotocátalisis solar de 4 L	75
4.3.4.	Planta piloto de fotocátalisis solar de 25 L	75
4.4.	Equipos de análisis instrumental	77
4.4.1.	Balanza analítica	77
4.4.2.	ph-metro	77
4.4.3.	Conductímetro	78
4.4.4.	Analizador de la demanda química de oxígeno (DQO)	78
4.4.5.	Analizador de carbono orgánico total (COT)	80
4.4.6.	Espectrofotómetros de dispersión ultravioleta- visibles	80
4.4.7.	Espectrofotómetro de reflectancia	82
5.	RESULTADOS I: FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA DE BAÑOS RESIDUALES DE TINTURA DE COLORANTES REACTIVOS	85
5.1.	Fotocatálisis solar heterogénea del baño residual de tintura del colorante Reactive Red 110	88
5.2.	Fotocatálisis solar heterogénea del baño residual de tintura del colorante Reactive Black 5	96
5.3.	Comparación del tratamiento de colorantes con cromóforo azo, antraquinona y ftalocianina	101
5.4.	Reutilización de aguas tratadas mediante fotocátalisis solar heterogénea, en una segunda tintura	108
5.5.	Conclusiones al capítulo de resultados I	110

6. RESULTADOS II: TRATAMIENTO DE BAÑOS RESIDUALES DE TINTURA DEL COLORANTE REACTIVE BLUE 15	111
6.1. Fotocatálisis heterogénea	116
6.2. Foto-oxidación con H ₂ O ₂	118
6.3. Fotocatálisis con H ₂ O ₂ + TiO ₂	120
6.4. Tratamiento foto-Fenton	121
6.5. Conclusiones al capítulo de resultados II	124
7. RESULTADOS III: FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA, FOTOFENTON, DE BAÑOS RESIDUALES DE TINTURA DE COLORANTES REACTIVOS	125
7.1. Reactive Yellow 161	130
7.2. Reactive Red 43	133
7.3. Reactive Blue 4	136
7.4. Reactive Blue 15	139
7.5. Reactive Yellow 161 + Reactive Blue 15	142
7.5.1. Tratamiento en simulador solar	142
7.5.2. Tratamiento en planta piloto	144
7.6. Reactive Yellow 161 + Reactive Blue 15 + Reactive Red 43	148
7.7. Conclusiones al capítulo de resultados III	152
8. RESULTADOS IV: REUTILIZACIÓN DE BAÑOS TRATADOS, MEDIANTE PROCESO FOTOFENTON, EN NUEVAS TINTURAS	153
8.1. Comparación de tinturas con Reactive Blue 15	155
8.2. Tratamiento de baños de tintura del Reactive Blue 15	159
8.2.1. Tratamiento del baño de tintura con agua limpia	159
8.2.2. Tratamiento del baño de tintura con agua reutilizada	161
8.3. Comparación de tinturas con una combinación de cuatro colorantes	165
8.4. Tratamiento del baño de tintura con cuatro colorantes en planta piloto	168

8.5. Comparación de tinturas con Reactive Yellow 161	172
8.6. Conclusiones al capítulo de resultados IV	175
9. CONCLUSIONES	177
10. LINEAS FUTURAS	181
11. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	185

***APLICACIÓN DE PROCESOS DE
OXIDACIÓN AVANZADA (FOTOCATÁLISIS
SOLAR) PARA TRATAMIENTO Y
REUTILIZACIÓN DE EFLUENTES TEXTILES***

1.- INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1.- INDUSTRIA TEXTIL Y MEDIO AMBIENTE

La industria textil es uno de los sectores industriales clásicos de mayor complejidad, debido a que se trata de un sector muy fragmentado y heterogéneo, formado principalmente por pequeñas y medianas empresas.

La industria textil y de la confección abarca una extensa cadena industrial que incluye desde la obtención de materias primas textiles (fibras químicas), pasando por la producción de los diversos productos intermedios (hilados, tejidos, no tejidos, . . .), hasta la obtención de los artículos textiles finales, con aplicaciones en campos tan diversos como:

- ✓ Textiles para indumentaria
- ✓ Textiles para hogar y decoración
- ✓ Textiles para uso técnico

En cada una de las etapas de transformación, las materias textiles se ven sometidas a una serie de tratamientos en los que intervienen productos químicos, el medio habitual de aplicación de estos a las materias textiles es el agua, en la que se disuelven o dispersan los reactivos a utilizar en cada caso. El agua es el vehículo de transporte del producto químico a la materia. Por esta razón los procesos químico-textiles o de ennoblecimiento textil, se denominan habitualmente **procesos en húmedo (wet processes)** y a las industrias del sector, industrias del **Ramo del Agua**.

En la figura 1.1, se indican, de forma simplificada y esquemática, los principales procesos que se realizan en la cadena de producción de la industria textil, los cuales nos definen los diferentes subsectores en que se divide el sector textil ^[1.1].

Entre los principales aspectos medioambientales generados por la industria textil (consumo de agua y energía, generación de residuos sólidos, emisiones atmosféricas y generación de aguas residuales), los que provocan una mayor incidencia sobre el medio **son el consumo de agua y la generación de aguas residuales**, debido fundamentalmente a las industrias de ennoblecimiento textil que consumen importantes cantidades de agua y generan efluentes con cargas contaminantes elevadas.

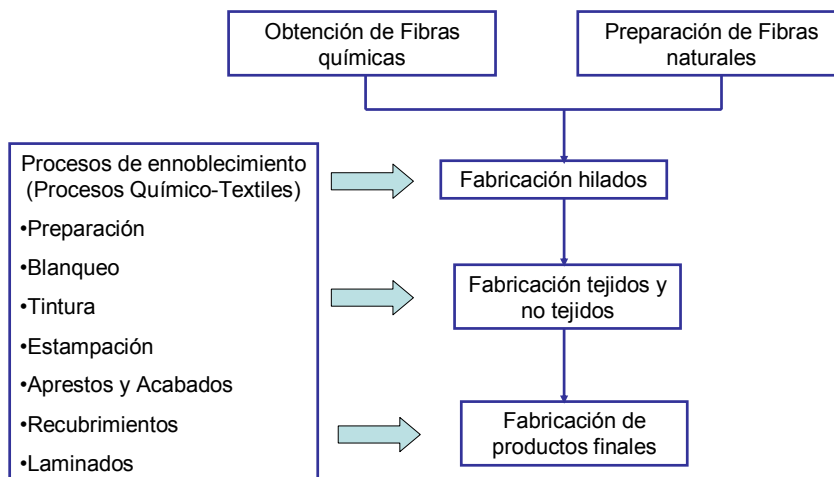


Figura 1.1- Principales procesos de la cadena de producción textil

En la figura 1.2 se detallan los principales aspectos ambientales del subsector de ennoblecimiento. La cantidad de agua consumida en los diferentes procesos y el impacto ambiental de los efluentes varía mucho dependiendo de la materia tratada, el proceso realizado y el tipo de maquinaria empleada.

- ✓ Consumo de agua:
 - Muy variable. Media ~ 125 m³/t producto
- ✓ Consumo de energía:
 - Calentamiento baños, secado y curado
- ✓ Generación de residuos sólidos:
 - Envases, mermas, residuos de limpieza, lodos
- ✓ Emisiones atmosféricas:
 - Focos derivados de procesos de combustión, procesos con disolventes
- ✓ Generación de aguas residuales:
 - Materia orgánica doble que en efluente doméstico

Figura 1.2.- Aspectos medioambientales de la industria textil

La incidencia sobre el medio atmosférico se centra en focos derivados de los procesos de combustión y los que utilizan disolventes. En la generación de residuos, se deben destacar los envases de materias primas y reactivos químicos, las mermas de los diferentes procesos, los residuos de limpieza y

los lodos de depuradora y baños. El consumo de energía se debe fundamentalmente a calentamiento de baños y procesos de secado y curado [1.1].

En la tabla 1.1 se dan valores de consumo de agua por unidad de materia procesada, de diferentes países y autores. La media de consumo en España es de unos 125 m³ por tonelada.

Consumo de agua m ³ /t	Referencia
España: 15-200 m ³ /t (media: 125 m ³ /t)	M. Crespi, Revista Química Textil, 177, 37 (1994) ^[1.2]
USA: 125-170 m ³ /t	USEPA 1997 ^[1.3]
Francia: 100-150 m ³ /t	ITF 1999 ^[1.4]
Alemania: 20-350 m ³ /t (media: 120 m ³ /t)	Böhm et al. 1997 ^[1.5] , Hillenbrand et al. 1999 ^[1.6]

Tabla 1.1.- Consumo de agua por unidad de materia procesada

Consideradas globalmente, las aguas residuales generadas en los procesos de ennoblecimiento, exceptuando el lavado de lana de esquila, se caracterizan por^[1.2]:

- ✓ Gran variabilidad de caudal y carga contaminante.
- ✓ Bajo contenido en materias coloidales y en suspensión.
- ✓ La mayor parte de la contaminación se encuentra en forma soluble.
- ✓ Aguas generalmente coloreadas.
- ✓ Carga orgánica media el doble aproximadamente de la de un agua residual urbana.
- ✓ No contienen generalmente productos tóxicos.
- ✓ Deficitarias en nutrientes.
- ✓ Exentas de microorganismos patógenos.

No obstante, las aguas residuales generadas por la industria textil presentan diferencias cualitativas y cuantitativas importantes dependiendo del subsector que se contemple y, dentro de estos, del proceso seguido en cada caso.

En la tabla 1.2 se recogen, a modo de ejemplo, datos sobre las cargas contaminantes de los efluentes de los subsectores de tintura y acabados de tejidos de algodón y lana ^[1.7].

Parámetros	Tintura y Acabado Tejidos de Algodón	Tintura y Acabado Tejidos de Lana
pH	10-12	6-7
DQO (mg/l)	1.500-2.800	300-1.500
DBO ₅ (mg/l)	400-900	250-500
MES (mg/l)	100-150	100-150
Conductividad (μS/cm)	4.000-9.600	2.200-3.000
Color (Pt-Co/l)	1.000-3.000	500-1.500
Ecotoxicidad (Equitox/m ³)	4-15	5-25

Tabla 1.2.- Cargas contaminantes de los efluentes de los subsectores de tintura y acabados de tejidos de algodón y lana

Como se observa en el listado y la tabla anteriores, además de las elevadas cargas orgánicas, uno de los parámetros que caracterizan a las aguas residuales textiles, es su fuerte coloración, especialmente las procedentes de la tintura de materias textiles, lo que produce problemas tanto estéticos como medioambientales. El primer efecto perceptible en un agua es el color. Una coloración elevada, no solo causa un impacto estético negativo, sino que puede interrumpir la fotosíntesis y afectar a la vida acuática.

Tanto los baños residuales de tintura como los procedentes de los necesarios lavados posteriores, contienen cierta cantidad de colorante no fijado. Los porcentajes de fijación varían considerablemente dependiendo de las diferentes familias tintóreas, siendo especialmente bajos en el caso de los colorantes reactivos y en el de los colorantes sulfurosos. En la tabla 1.3 se indican los porcentajes de colorante no fijado en los efluentes de las principales clases de colorantes, según diferentes autores ^[1.8].

Colorantes		EPA	OECD	ATV	Bayer *	Euratex	Spain
Ácidos	Lana	10	7-20	7-20		5-15	5-15
	Poliamida	20					
Básicos		1	2-3	2-3	2	-	0-2
Directos		30	5-20	5-30	10	5-35	5-20
Dispersos	Acetato	25	8-20	8-20	5	1-15	0-10
	Pes 1bar	15					
	Pes HT	5					
Azoicos		25	5-10	5-10	-	10-25	10-25
Reactivos**	Algodón	50-60	20-50	5-50	5-50	20-45	10-35
	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
<p>EPA: US Environmental Protection Agency</p> <p>OECD: Organisation for Economic Cooperation and Development</p> <p>ATV: Abwasser Technische Vereinigung (Waste Water Technical Association)</p> <p>*Ahora Dystar (incluye BASF)</p> <p>**Existen nuevos colorantes reactivos con elevadas fijaciones</p>							

Tabla 1.3.- Porcentaje de colorante no fijado en los efluentes de las principales clases de colorantes^[1,8]

Las moléculas de los colorantes empleados en la industria textil son de estructura muy variada y compleja, todos ellos están diseñados para resistir las degradaciones producidas por diferentes agentes externos. La gran mayoría son muy solubles en agua, resistentes a la acción de productos químicos y poco biodegradables.

La figura 1.3 refleja las características y aspectos medioambientales de los colorantes reactivos que suponen alrededor del 60% de los colorantes utilizados actualmente en la industria textil. Forman enlaces covalentes con las fibras, lo que les proporciona una excelente solidez a los tratamientos en húmedo. Sus estructuras presentan habitualmente el cromóforo azo, antraquinona o ftalocianina. Dadas sus características de solubilidad y estabilidad, los métodos tradicionales de floculación, sedimentación o adsorción no son útiles para su eliminación ^[1.9].

- ✓ Características de los efluentes:
 - Elevada coloración, baja fijación en fibra (50-80%)
 - pH 10-12. Alta conductividad. DQO elevada.
 - Efluentes no reutilizables (hidrólisis en la tintura)
 - ✓ Colorantes no bio-eliminables debido a:
 - No biodegradables
 - Bajo peso molecular y elevada solubilidad.
 - Baja afinidad por los adsorbentes. No adsorbidos en fangos activados.
 - No retenidos en las plantas de tratamiento. Se descargan con el efluente final.

Figura 1.3.- Principales características de los efluentes de colorantes reactivos

Los colorantes textiles no son biodegradables en condiciones oxidantes, aunque algunos pueden degradarse en otras condiciones (por ejemplo, los colorantes con cromóforo azo pueden escindirse en condiciones anaeróbicas). Las moléculas de colorantes insolubles y poco solubles (dispersos, tina, sulfurosos, algunos directos y pigmentos) pueden ser bio-eliminados de las aguas residuales, en gran medida, mediante coagulación/precipitación o por absorción/adsorción en fangos activados ^[1.8], por lo que pueden utilizarse como métodos alternativos para la eliminación del color ^[1.10]. Sin embargo, su éxito es muy limitado en el caso de los colorantes reactivos, debido a su relativamente bajo peso molecular, elevada solubilidad en agua y baja afinidad por estos adsorbentes ^[1.10-1.11].

Los colorantes poco bio-eliminables como es el caso de los colorantes reactivos, a menos que se sometan a técnicas de tratamiento destructivas, pasan a través de las plantas de tratamiento de aguas residuales y se descargan con el efluente final.

No existen actualmente tecnologías económicamente atractivas para la eliminación del color. Se han desarrollado tecnologías fisicoquímicas tales como la filtración con membranas o la adsorción en carbón activo, pero son caras y comercialmente poco atractivas. Además, estos procesos se limitan a transferir los contaminantes de una fase a otra en lugar de eliminarlos. Se sigue investigando actualmente en la recuperación y reutilización de colorantes y reactivos de los efluentes de tintura por agotamiento ^[1.11], pero esto no es posible con algunas familias de colorantes como la de los reactivos. El problema del color en los efluentes de tintura es evidente particularmente en el caso de la tintura de algodón - que representa alrededor del 50% del consumo mundial de fibras - con colorantes reactivos, puesto que hasta un 50% del colorante puede encontrarse al final de la tintura en su forma hidrolizada no fijada ^[1.12].

Los colorantes reactivos, que se encuentran en su forma hidrolizada en los baños agotados de tintura y en los de lavado, no pueden ser reutilizados en procesos de tintura, puesto que en esta forma no reaccionan con las fibras. Además, su estabilidad fotolítica/química y su extremadamente baja afinidad por diversos adsorbentes hace de los tratamientos convencionales una tarea difícil ^[1.12].

Recientes investigaciones experimentales han revelado que los colorantes reactivos pueden ser decolorados mediante procesos de oxidación avanzada (AOPs "Advanced Oxidation Processes") ^[1.10, 1.13 - 1.17]. Los AOPs implican la generación de radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$), oxidante muy potente y no selectivo, para la destrucción de contaminantes refractarios y peligrosos presentes en aguas subterráneas, superficiales e industriales ^[1.12].

El tratamiento de colorantes reactivos en disolución acuosa mediante diferentes AOPs, ha sido extensamente estudiado ^[1.10, 1.12-1.18]. Sin embargo, las investigaciones realizadas sobre aguas residuales procedentes de baños de tintura con colorantes reactivos (u otros) mediante oxidación avanzada, para su posible reutilización, son menos abundantes, aunque en los últimos años se está trabajando en ello tal y como demuestran publicaciones recientes ^[1.19-1.23]. De estos estudios se puede inferir que los constituyentes del baño de tintura (sales de sodio, detergentes, humectantes, secuestrantes, etc.) reducen considerablemente la eficiencia de los AOPs. El efecto de inhibición de los productos auxiliares empleados, especialmente el efecto de captura de los $\text{OH}\cdot$ debido a los iones carbonato (procedentes del Na_2CO_3 utilizado a elevadas concentraciones en la tintura) ^[1.12], es un problema que debe analizarse con detenimiento.

1.2.- COLORANTES PARA FIBRAS CELULÓSICAS

A pesar del gran crecimiento que han experimentado las fibras sintéticas, las fibras de algodón siguen representando aproximadamente la mitad de la producción mundial de fibras textiles; además de los artículos de algodón 100% gran cantidad de algodón se utiliza para la obtención de artículos de mezcla con poliéster.

Las fibras celulósicas pueden teñirse con una amplia gama de colorantes ^[1.24-1.26], las familias tintóreas más utilizadas en la tintura de estas fibras son:

- ✓ Reactivos
- ✓ Directos
- ✓ Tina
- ✓ Sulfurosos
- ✓ Azoicos insolubles (naftoles)

Los primeros en cuanto a la cantidad empleada (aunque no en cuanto a la cantidad de algodón teñido), son los colorantes sulfurosos, empleados para obtener tinturas muy intensas, con bajo precio y relativamente buenas solideces. Los colorantes sulfurosos, sin embargo, son de más difícil aplicación que otras familias tintóreas y presentan una gama de matices limitada.

Los colorantes directos, con una gama de matices más amplia y procesos de aplicación más simple, presentan bajas solideces a los tratamientos en húmedo, salvo tratamiento posterior, su uso se limita a sectores en los que este factor es secundario; combinan no obstante un buen precio con buenas solideces a la luz. Si se requieren unas solideces a los tratamientos en húmedo excelentes, deben usarse colorantes tina, reactivos o azoicos insolubles.

Los colorantes tina tienen unas excelentes solideces a todos los agentes, agua, luz, etc.; pero son los más caros y de aplicación tan compleja como los sulfurosos. Los colorantes azoicos insolubles, aunque siguen teniendo cierta importancia en tintura y en estampación, presentan limitaciones de aplicación y de intensidad.

Los colorantes reactivos tienen una gran importancia tanto en tintura como en estampación, presentan una amplia gama de matices y gran versatilidad en cuanto a procesos de aplicación. Proporcionan elevadas solideces en

húmedo, la solidez al cloro es ligeramente inferior a la de los colorantes tina, igual que la solidez a la luz en condiciones severas. Se aplican en su mayoría a tejidos, mediante procesos por fulardado, semicontinuos (pad-batch) y continuos; mientras que para floca, hilados y tejidos de punto, se emplean normalmente procesos discontinuos por agotamiento.

La elección adecuada de la familia de colorantes a emplear para la tintura de una determinada partida viene determinada por razones económicas, de proceso y de la calidad final del producto acabado. En la tabla 1.4 se indican las principales características de las diferentes familias de colorantes para fibras celulósicas.

FAMILIA	VENTAJAS	DESVENTAJAS
DIRECTOS	<ul style="list-style-type: none"> • Económicos • Proceso simple • Fácil corrección del matiz • Posible solidez luz alta 	<ul style="list-style-type: none"> • Bajas solideces a los tratamientos húmedo • Peligro de migración en el secado
REACTIVOS	<ul style="list-style-type: none"> • Buenas solideces húmedo • Extensa gama de matices • Procesos de tintura múltiples 	<ul style="list-style-type: none"> • Ciclo de tintura largo • Lavado a fondo después de tintura • Algo caros
TINAS	<ul style="list-style-type: none"> • Excelentes solideces • Matices ternarios 	<ul style="list-style-type: none"> • Muy caros • Gama de matices limitada • Ciclo de tintura largo
SULFUROSOS	<ul style="list-style-type: none"> • Muy económicos para matices intensos 	<ul style="list-style-type: none"> • Gama de matices limitada • Contaminación de aguas

Tabla 1.4.- Principales características de las diferentes familias de colorantes de aplicación a las fibras celulósicas.

1.2.1.- COLORANTES REACTIVOS

Los colorantes reactivos ^[1,25] se utilizan principalmente en la tintura de fibras celulósicas, aunque cada día gana en importancia su empleo para proteicas y poliamida.

Son los únicos colorantes que contienen un grupo específico capaz de formar enlace covalente con el sustrato textil. En el caso concreto de los colorantes reactivos para fibras celulósicas, presentan en su molécula un grupo reactivo que reacciona con los grupos hidroxilo, o más exactamente grupos hidroxilo

ionizados, de la celulosa dando enlace covalente. La energía requerida para romper este enlace es similar a la que se necesita para degradar el sustrato, de ahí su elevada solidez a los tratamientos en húmedo.

Los primeros colorantes reactivos se desarrollaron específicamente para procesos de tintura a la continua (o para estampación), juntando en su molécula un grupo cromóforo procedente de un colorante con baja afinidad por la celulosa (por ejemplo un colorante ácido para fibras proteicas), con un grupo reactivo capaz de dar en condiciones alcalinas, un enlace covalente con los grupos hidroxilo de la celulosa.

Gracias a esta combinación, fue posible conjuntar la brillantez de colores y la buena igualación de los colorantes ácidos, con las buenas solidesces a los tratamientos en húmedo aportadas por el enlace covalente obtenido.

En la figura 1.4 se indican las principales características de los colorantes reactivos y se representa su estructura molecular:

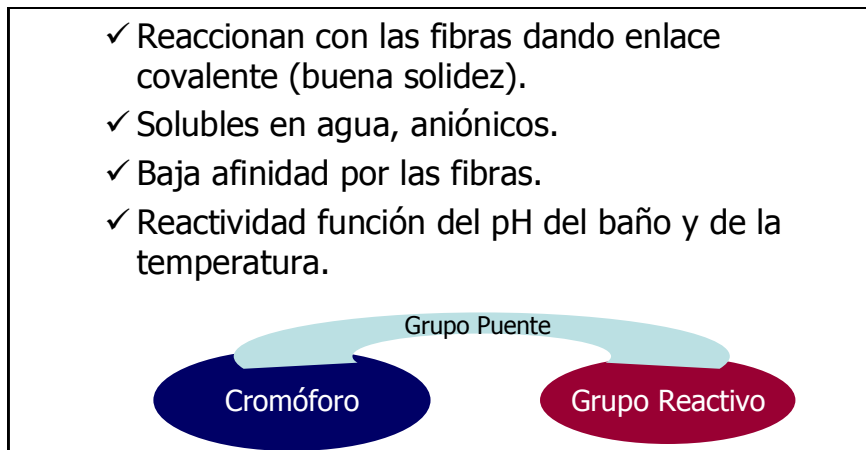


Figura 1.4.-Estructura molecular y características de los colorantes reactivos

En el esquema de la figura 1.4:

- ✓ **Cromóforo** representa el colorante de partida, normalmente ácido, utilizado para obtener el colorante reactivo final. Proporciona al colorante reactivo sus características de:
 - Solubilidad y carga eléctrica (presencia de grupos sulfónicos; $-\text{SO}_3\text{Na}$).

- Color, el cromóforo de estos colorantes es generalmente de tipo azo, antraquinona o ftalocianina.
- ✓ **Grupo puente** es el enlace entre el colorante y el grupo reactivo. Habitualmente, amino (-NH-), amido (-CO-NH-), sulfona (-SO₂-), sulfonamida (-SO₂-NH-).
- ✓ **Grupo reactivo** es el responsable de la reacción con las fibras y por tanto del proceso de aplicación del colorante.

Se han introducido a lo largo de los años una gran variedad de grupos reactivos, todos ellos pueden agruparse atendiendo por un lado a su reactividad y por otro a su estructura química, responsable del tipo de reacción con las fibras.

Atendiendo a la reactividad de sus grupos reactivos, los colorantes se clasifican en tres subgrupos, de alta, media y baja reactividad. Los parámetros que influyen en la reactividad de los grupos reactivos son el pH y la temperatura, cuanto más elevados sean ambos valores, mayor será la velocidad de reacción del colorante.

Según la reactividad, los colorantes reactivos se emplean en procesos de tintura en frío, tibio o caliente, es decir:

- ✓ Colorantes de tintura en frío, con temperaturas de tintura de 40°C (alta reactividad)
- ✓ Colorantes de tintura en tibio, con temperaturas de tintura de 60°C (media reactividad)
- ✓ Colorantes de tintura en caliente, con temperaturas de tintura de 80°C (baja reactividad)

Tal y como se ha dicho anteriormente, junto con la temperatura, la segunda variable que influye en la reactividad de los colorantes reactivos, es el pH; a mayor alcalinidad del baño, mayor velocidad de reacción.

Por otra parte, según su estructura química, los grupos reactivos se pueden clasificar en:

- ✓ **GRUPOS REACTIVOS AROMÁTICOS**, N-heterociclos con halógenos activados. Dan esteres de celulosa con las fibras celulósicas.

- ✓ GRUPOS REACTIVOS ALIFÁTICOS, semiésteres o halogenuros activados por grupos vecinos. Dan éteres de celulosa con las fibras celulósicas.

Ejemplos típicos de cada uno de los grupos reactivos para fibras celulósicas son los que se representan en la tabla 1.5, los tres primeros aromáticos y el cuarto alifático:

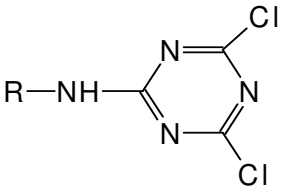
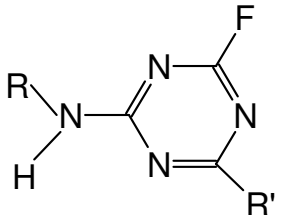
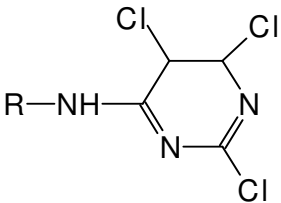
GRUPO REACTIVO	DENOMINACIÓN	NOMBRE COMERCIAL
	Diclorotriazina (tintura en frío)	Procion MX
	Amino-fluorotriazina (tintura en tibia)	Cibacron F
	Tricloro-pirimidina (tintura en caliente)	Cibacron T-E Drimaren X, Z
$R-SO_2-CH_2-CH_2-O-SO_3Na$	β -sulfato-etil-sulfona (tintura en tibia)	Remazol

Tabla 1.5.- Ejemplos significativos de cada uno de los grupos reactivos de los colorantes para fibras celulósicas [1,8]

Según la estructura química del grupo reactivo, se pueden dar dos mecanismos de reacción:

- ✓ Sustitución nucleófila, en el caso de los grupos reactivos aromáticos

- ✓ Eliminación y adición nucleófila, en el caso de los grupos reactivos alifáticos

En ambos casos, es necesario indicar que durante el proceso de tintura, entran en competencia dos reacciones:

1. Alcohólisis: colorante + fibra → colorante fijado en la fibra.
2. Hidrólisis: colorante + agua → colorante hidrolizado, que debe ser eliminado después de la tintura mediante lavado (reacción no deseada).

Las figuras 1.5 y 1.6 representan los mecanismos de reacción descritos.

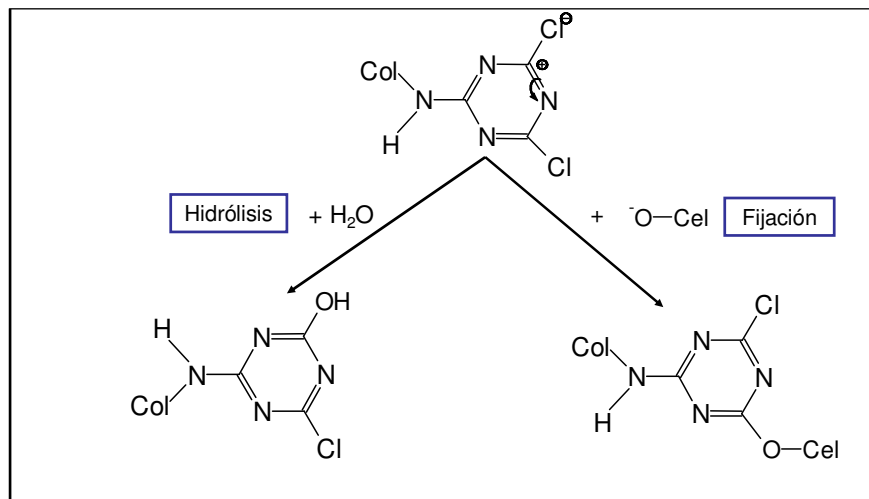


Figura 1.5.- Mecanismo de sustitución nucleofílica

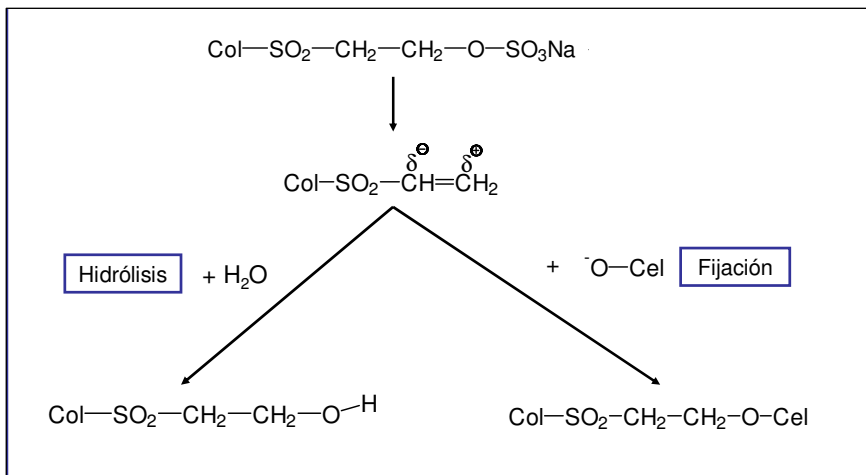


Figura 1.6.-Mecanismo de eliminación y adición

La reacción entre fibra celulósica y colorante requiere pH alcalino, en estas condiciones aumenta la reacción de hidrólisis, dando colorante hidrolizado que no reacciona ya con la fibra. La eficiencia (rendimiento) del proceso de tintura se incrementa favoreciendo la reacción con la fibra y disminuyendo la cantidad de colorante hidrolizado. La obtención de máximas solidesces a los tratamientos en húmedo, depende de la eliminación total, después de la tintura, de todo el colorante hidrolizado depositado en la fibra y no unido covalentemente a ella. Por esto es necesario siempre realizar, al final del proceso, una serie de enjuagados, lavados y jabonados lo más completos posible.

Para mejorar el rendimiento de la tintura se debe conseguir el máximo agotamiento del colorante antes de empezar la fase de reacción. Por eso en una primera fase se trabaja en baño neutro y con elevada adición de electrolito neutro para forzar el agotamiento del colorante en la fibra, hay que recordar que los colorantes reactivos son de baja afinidad. En una segunda fase, cuando la mayor parte del colorante se encuentra en la fibra, se añade el álcali necesario para provocar la reacción entre ambos.

Es importante recalcar desde un punto de vista medioambiental, que todo el colorante no fijado e hidrolizado, será descargado en los efluentes procedentes del baño de tintura y de los posteriores lavados.

1.2.2.- PROCESOS INDUSTRIALES DE TINTURA CON COLORANTES REACTIVOS

Los colorantes reactivos tienen gran versatilidad y pueden emplearse en prácticamente cualquier proceso de tintura existente en la industria textil del ramo. En la figura 1.7 se indican los distintos procesos de tintura empleados con colorantes reactivos.

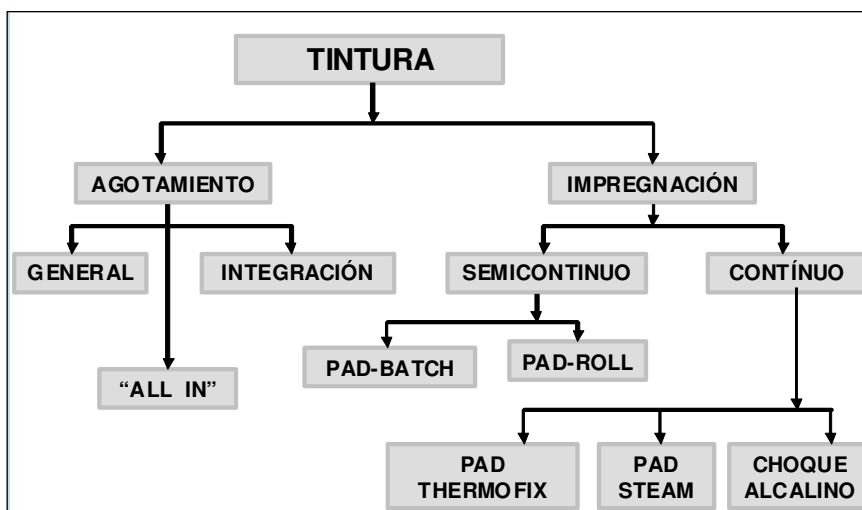


Figura 1.7.- Procesos industriales de aplicación de los colorantes reactivos

En los **procesos discontinuos por agotamiento**, se añade al baño colorante, álcali (hidróxido, carbonato o bicarbonato sódicos) y electrolito neutro (sulfato o cloruro sódicos), en una sola etapa al principio del proceso o en varias etapas. En los procesos con dosificación, el álcali se añade después de la absorción del colorante en la fibra. La cantidad viene determinada por la reactividad del sistema y la intensidad de la tintura (los colorantes de tintura en frío, se aplican a pH más bajo que los de tintura en tibio o en caliente).

La cantidad empleada de electrolito neutro (sal) depende de la afinidad del colorante y de la intensidad de tintura. Se requieren las mayores cantidades para matices intensos y colorantes de baja afinidad, como puede verse en la tabla 1.6.

Intensidad	Colorantes de alta afinidad	Colorantes de baja afinidad
<0'5%	10-30 g/l NaCl	Más de 60 g/l NaCl
>4%	≈ 50 g/l NaCl	Más de 80-100 g/l NaCl

Tabla 1.6.- Concentración de sal en la tintura con colorantes reactivos ^[1,8]

En la gráfica de la figura 1.8 se representa el mecanismo de tintura por agotamiento de los colorantes reactivos con fibras celulósicas ^[1,25, 1,27]. En una primera etapa (fase A de la figura) se trabaja en pH neutro y con sal, para agotar el colorante. En la segunda etapa (fase B) se añade el álcali para que el colorante reaccione con la fibra.

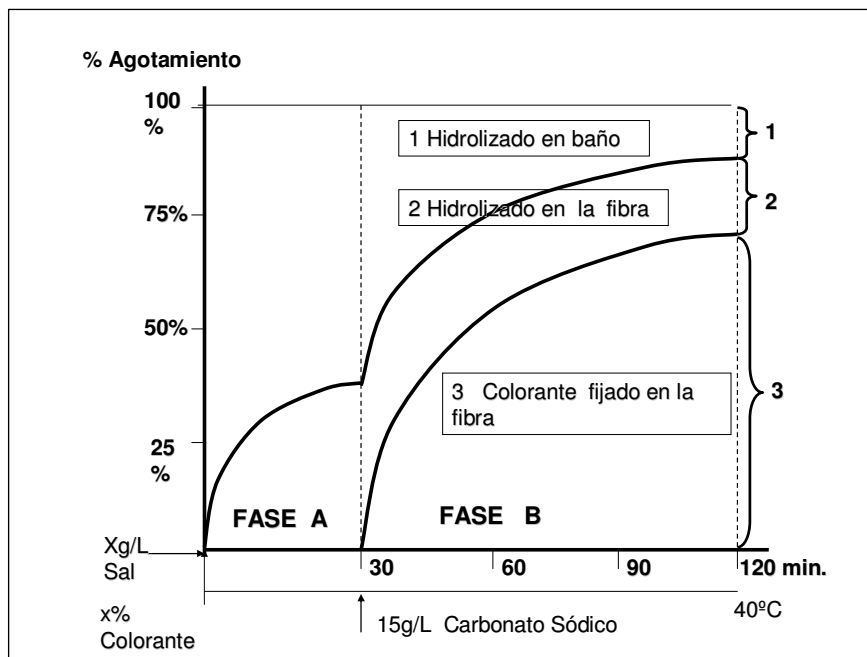


Figura 1.8.- Esquema del mecanismo de tintura de fibras celulósicas con colorantes reactivos

Después de la tintura, se drena el baño y la materia se enjuaga y jabona, con adición de auxiliares. Al final del proceso el colorante se encuentra en tres formas:

- ✓ Colorante fijado en la fibra (3 en la figura 1.8).

- ✓ Colorante hidrolizado en el baño (1 en la figura 1.8.). Se drena con el efluente al vaciar la máquina después de la tintura.
- ✓ Colorante hidrolizado en la fibra (2 en la figura 1.8.). Debe extraerse de las fibras durante los lavados y enjuagados posteriores a la tintura. Se elimina junto con los efluentes de los baños de lavado.

La figura 1.9 muestra ejemplos de curvas de tintura por agotamiento, para colorantes reactivos que trabajan en caliente (80°C) o en tibio (60°C), con las correspondientes adiciones de sal y álcali en varias etapas durante el proceso.

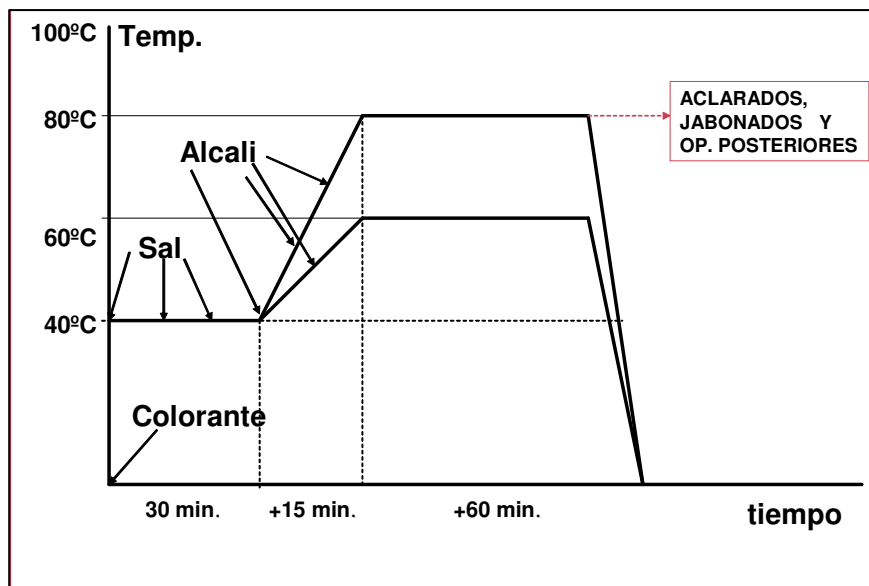


Figura 1.9.- Esquema de tintura de colorantes reactivos por agotamiento a distintas temperaturas

En los **procesos por fulardado**, el colorante y el álcali se pueden añadir juntos al baño de tintura, o por separado empleando dos fulards (u otro tipo de sistema de aplicación). Es importante considerar la estabilidad del baño de fulardado, cuando se aplican juntos todos los productos químicos. De hecho, a medida que aumenta la reactividad de los colorantes, existe mayor riesgo de que se produzca la hidrólisis del colorante con tiempos largos de permanencia en el fulard, antes de la reacción con la fibra. Por esta razón, el colorante y el álcali se introducen generalmente por separado. Por otra parte,

las cubetas del fulard se construyen actualmente de forma que el volumen de baño sea lo más bajo posible, con lo que se produce la renovación en menos de 5 minutos ^[1.8].

Entre los **procesos semi-continuos**, el más importante para los colorantes reactivos es el pad-batch. Después del fulardado con el colorante y el álcali, el textil se enrolla en un carro bota y se deja en reposo a temperatura ambiente, la fijación tiene lugar durante el almacenamiento.

En los **procesos continuos**, fulardado, fijado, lavados finales y secado, se realizan sin interrupción en un solo proceso en línea. La fijación se realiza por activación térmica, mediante termofijado (calor seco) o vaporizado (calor húmedo). Los procesos utilizados habitualmente son:

- ✓ Pad-steam: el método común es el proceso pad-dry-steam, que incluye: aplicación del colorante por fulardado, secado intermedio, aplicación de álcali por fulardado, fijación del colorante con vapor saturado, lavado y secado.
- ✓ Pad-dry-thermofix: fulardado conjunto del colorante y el álcali, el secado y fijado posterior del tejido se puede realizar en una sola etapa o se puede termofijar después de un secado intermedio, a continuación se realiza el lavado y secado final.

En todos los casos, después del fijado, el material se lava al ancho en un tranvía de lavado o bien en máquinas de lavar en cuerda, para eliminar completamente el colorante hidrolizado. Finalmente se seca.

En el proceso pad-dry termofix, se añadía habitualmente urea al baño de fulardado, que actúa durante el fijado como disolvente del colorante. La urea forma enlaces con el agua alrededor de los 100°C, se emplea como disolvente del colorante durante el secado con calor seco.

También se emplea habitualmente la urea en los procesos pad-batch para incrementar la solubilidad del colorante. El empleo de la urea como disolvente de tinte está en declive desde principios de los 90 ^[1.8]. Se están introduciendo en el mercado nuevos colorantes reactivos ^[1.28-1.30] de elevada solubilidad que no precisan urea ni en tinturas intensas, con baños muy concentrados.

En la tabla 1.7. se indican, a modo de resumen, los productos químicos básicos y auxiliares empleados durante los diferentes procesos de tinte de las fibras celulósicas con colorantes reactivos.

Colorante	Productos químicos y auxiliares	Procesos
Reactivo	<ul style="list-style-type: none"> ▪ pH 9'5-11'5 con Na₂CO₃ y/o NaOH. ▪ Sal (NaCl, Na₂SO₄) para aumentar el agotamiento del baño; se emplean altas concentraciones en colorantes de baja afinidad y en tinturas muy intensas. ▪ Las temperaturas de aplicación varían entre 40-80°C dependiendo del tipo de colorante. ▪ Urea o cianoguanidina en procesos por fulardado (con tendencia a su eliminación). ▪ Tensioactivos usados en los enjuagados, jabonados y lavados, posteriores a la tintura. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Discontinuos por agotamiento ✓ Pad-Batch ✓ Pad-Steam ✓ Pad-Dry-Thermofix

Tabla 1.7.- Productos químicos básicos y auxiliares necesarios en la tintura de fibras reactivas

1.2.3.- MEJORES TÉCNICAS DISPONIBLES CON COLORANTES

REACTIVOS

- ✓ **La Directiva 96/61/CE del Consejo**, de 24 de septiembre, relativa a la **prevención y control integrados de la contaminación (IPPC)**, establece que se han de considerar las **Mejores Técnicas Disponibles** para establecer los valores límites de emisión, los parámetros y las medidas técnicas de una actividad ^[1.31].
- ✓ La incorporación al ordenamiento interno español de la Directiva 96/61/CE se lleva a cabo, con carácter básico, mediante la **Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación** (BOE nº 157, de 02.07.02) ^[1.32]. Incluye un capítulo específico dedicado a las **Mejores Técnicas Disponibles** en el que se indica que en la **autorización ambiental integrada (AAI)** se deberán fijar los valores límite de

emisión de las sustancias contaminantes, teniendo en cuenta las **mejores técnicas disponibles**, las características técnicas de la instalación y su situación geográfica.

- ✓ **El Comité de las Regiones**, en su **Dictamen 1999/C 198/07** sobre el tema “**Hacia un mayor desarrollo de política comunitaria de medio ambiente y creación de una Unión ecológica**” recomienda y solicita a la Comisión Europea que ultime tan pronto como sea posible los **documentos técnicos (BREF)** para los diferentes tipos de instalaciones industriales incluidas en la Directiva 96/61/CE, que describan de manera concreta las normas exigidas a escala europea como valores límites de emisión.

La Directiva 96/61/CE del Consejo, de 24 de septiembre, relativa a la **prevención y control integrados de la contaminación (IPPC)** ^[1.31] define las mejores técnicas disponibles como: “La fase más eficaz y avanzada del desarrollo de actividades y de sus modalidades de explotación, que demuestren la capacidad práctica de determinadas técnicas para constituir, en principio, la base de los valores límite de emisión destinados a evitar o, cuando no sea posible, reducir las emisiones e impactos en el conjunto del medio ambiente y de la salud de las personas.”

Entre las mejores técnicas disponibles aplicables a la tintura de fibras celulósicas con colorantes reactivos, el documento técnico “BREF: Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Referente document on Best Available Techniques for the Textiles Industries (July 2003); de la Comisión Europea” ^[1.8], incluye las siguientes:

- ✓ Tintura por agotamiento de fibras celulósicas con colorantes polirreactivos de alta fijación.
- ✓ Tintura por agotamiento con colorantes reactivos con baja adición de sal.
- ✓ Eliminación del empleo de detergentes en los lavados posteriores a la tintura de algodón con colorantes reactivos.

1.2.3.1.- COLORANTES POLIRREACTIVOS

Uno de los principales objetivos de las casas productoras de colorantes, es el desarrollo de colorantes reactivos con fijaciones lo más elevadas posible. Los colorantes birreactivos (o polirreactivos), que contienen dos (o más) grupos reactivos iguales o no, ofrecen niveles de fijación muy elevados en la tintura por agotamiento.

La fijación de los colorantes reactivos a la celulosa puede expresarse como porcentaje del total de colorante aplicado (% de fijación o fijación absoluta) o como porcentaje del colorante agotado (% de agotamiento o eficiencia de fijación). En el caso de los colorantes monofuncionales, el porcentaje de fijación es aproximadamente del 60% (con un % de agotamiento de un 70%) mientras que el 40% del colorante aplicado se pierde en el efluente. En el caso de los bifuncionales, se consigue un 80% de fijación con un 90% de agotamiento. La consecuencia inmediata es una reducción significativa de colorante en las aguas residuales (reducción de color y de carga orgánica).

Debido a sus dos grupos reactivos, los colorantes birreactivos tienen una probabilidad de reacción con la celulosa incrementada respecto a los colorantes con un solo grupo, porque aunque uno de los grupos reactivos se hidrolice durante la tintura, el otro aún puede reaccionar químicamente con el grupo hidroxilo de la celulosa (figura 1.10).

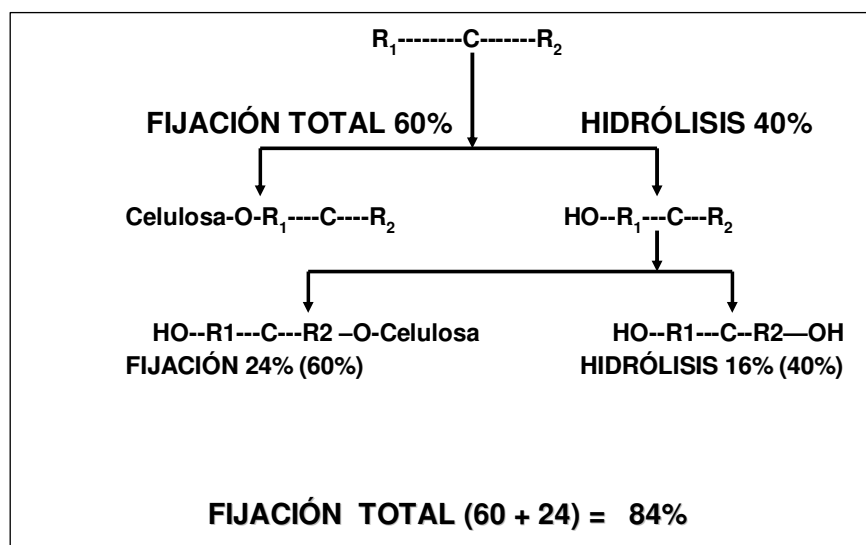


Figura 1.10.- Esquema de fijación de un colorante birreactivo.

- ✓ Con un colorante monorreactivo con una fijación del 60%, el 40% restante se hidroliza y no reacciona con la fibra.
- ✓ Con un colorante birreactivo con dos grupos reactivos (R_1 y R_2), con una fijación cada uno de ellos del 60%, como puede verse en la figura 1.10, se alcanza un porcentaje de fijación del 84%.

Las elevadas fijaciones son **particularmente ventajosas cuando se aplican técnicas de oxidación avanzada** al tratamiento de efluentes. Hay que hacer notar que una cantidad menor de colorante en el efluente, no produce necesariamente una reducción visual de color. La intensidad tintórea de los nuevos colorantes reactivos ha mejorado sensiblemente, se logran matices más intensos y profundos con menores cantidades de colorante. Se vierte menos colorante en el efluente, aunque la sensación visual de color pueda ser mayor ^[1.8].

Con los nuevos colorantes (y procesos), se obtienen ahorros de agua, energía y productos químicos. El lavado posterior para obtener las solidesces adecuadas, se realiza con relativamente poca energía y agua. Como consecuencia de la elevada fijación, solo una pequeña cantidad de colorante necesita ser eliminada por lavado. Es importante el hecho de que algunos de los nuevos colorantes están diseñados para que sus moléculas hidrolizadas presenten una afinidad reducida por la celulosa, con lo que las propiedades de lavado final son excelentes.

En la figura 1.11. se muestran diferentes estructuras de los colorantes reactivos, junto con los nombres de algunas de las gamas comercializadas por distintas productoras y el grupo o grupos reactivos que contienen en cada caso ^[1.30].

Como se observa en la figura, la síntesis de colorantes reactivos ha evolucionado hacia colorantes con dos grupos reactivos y dos cromóforos en su estructura, de esta forma además de obtener una mayor fijación, los colorantes presentan una mayor afinidad por las fibras y requieren menores cantidades de sal para su agotamiento.

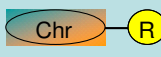
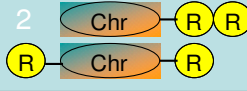
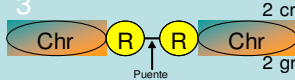
1.- Colorantes monorreactivos				
2.- Colorantes birreactivos con un solo cromóforo				
3.- Colorantes birreactivos con dos cromóforos				
1		1 cromóforo 1 grupo reactivo	Cibacron F Procion H Remazol Drimaren X Levafix E Levafix EA / Drimaren K	FT MCT VS TCP DCQ DFCP
2		1 cromóforo 2 grupo reactivos	Cibacron C/FN Sumifix Supra Remazol / Navies	FT/VS MCT/VS VS/VS
3		2 cromóforos 2 grupos reactivos	Procion H-E puente aromático (baja difusión) Cibacron LS puente alifático (buena difusión)	MCT/MCT FT/FT

Figura 1.11.- Estructura de los colorantes reactivos ^[1,30].

1.2.3.2.- COLORANTES CON BAJA ADICIÓN DE SAL

La tintura por agotamiento de fibras celulósica con colorantes reactivos requiere elevadas cantidades de sal, generalmente entre 50-60 g/l y hasta 100 g/l para matices oscuros. Muchas productoras han desarrollado familias de colorantes y procesos de aplicación que únicamente requieren 1/3 de estas cantidades. Ejemplos de estas gamas son:

- ✓ Cibacron LS (Ciba)
- ✓ Levafix OS (Dystar)
- ✓ Procion XL+ (Dystar)
- ✓ Sumifix HF (Sumitomo)

Muchos de estos colorantes son polirreactivos y proporcionan elevadas fijaciones, con el beneficio añadido de reducir la cantidad de colorante hidrolizado en los efluentes.

Debido a su mayor solubilidad, estos colorantes se pueden mantener en disolución a las altas concentraciones requeridas por las máquinas que

trabajan con relaciones de baño bajas. Esto ofrece la posibilidad de reducir la cantidad total de sal en el proceso, como se ilustra en la tabla 1.8.

Los colorantes con baja adición de sal, tienen elevada afinidad por las fibras, lo que los hace más difíciles de eliminar en los lavados finales que los colorantes de baja o media afinidad. Sin embargo, como se ha indicado con anterioridad, se están desarrollando colorantes reactivos con baja afinidad en su forma hidrolizada, lo que hace facilita el lavado posterior ^[1.30].

	Torniquete (R.B. 1/20)	Jet (R.B. 1/10)	Jet baja R.B. (R.B. 1/5)
Colorantes reactivos convencionales (60 g/l de sal)	1200 kg	600 kg	300 kg
Colorantes reactivos con baja adición de sal (40 g/l de sal)	800 kg	400 kg	200 kg

Tabla 1.8.- Cantidad de sal para la tintura de 1000 kg de tejido. Intensidad media ^[1.8]

Con el uso de menores cantidades de sal, el sistema es más sensible a los cambios de parámetros sobre el agotamiento. Las productoras de colorantes, han desarrollado tricromías con una elevada compatibilidad entre colorantes y con porcentajes de agotamiento muy similares para todos ellos. Las curvas temperatura-tiempo de cada colorante, pueden superponerse sin prácticamente variaciones. Lo que es muy importante para obtener alta reproductibilidad, baja dependencia a las variables de tintura (relación de baño, temperatura de tintura, concentración de sal) y tinturas a la primera ^[1.8].

1.2.3.3.- ELIMINACIÓN DEL EMPLEO DE DETERGENTES EN EL LAVADO POSTERIOR

La práctica habitual de lavado después de la tintura con colorantes reactivos, incluye cinco o seis baños entre lavados con agua fría y caliente, jabonado, neutralización y aclarado. La literatura internacional ^[1.33, 1.34] y la práctica industrial, muestran que los detergentes no aportan mejora en la eliminación de los colorantes reactivos hidrolizados ^[1.8].

Por el contrario, las altas temperaturas aumentan la efectividad del lavado. Ensayos realizados a 90-95°C han mostrado que el lavado es más efectivo a altas temperaturas. Se elimina alrededor de un 30% más de colorante hidrolizado no fijado, después de 10 minutos de lavado a 95°C que en un lavado a 75°C.

Muchas empresas han puesto en marcha el lavado en caliente, eliminando el uso de detergentes, la calidad del producto no se ha visto afectada. Por el contrario, a menudo, la solidez de los géneros ha aumentado en comparación con el lavado tradicional mediante neutralización en el primer baño de lavado, y empleo de detergentes y secuestrantes.

2.- PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA APLICADOS AL TRATAMIENTO DE AGUAS

2.- PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA APLICADOS AL TRATAMIENTO DE AGUAS

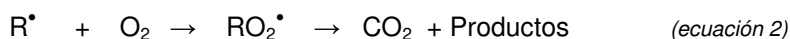
Una gran cantidad de estudios recientes sobre el tratamiento de aguas residuales, se centran en la oxidación de los contaminantes orgánicos persistentes disueltos en el agua, compuestos refractarios a su detoxificación, mediante procesos biológicos convencionales. Los métodos basados en la oxidación química o fotoquímica de dichos contaminantes constituyen un grupo de nuevas tecnologías denominadas genéricamente **Procesos de Oxidación Avanzada**.

Los Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs “Advanced Oxidation Processes”) son procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes ^[2.1-2.3].

Glaze y colaboradores ^[2.4], definieron los Procesos de Oxidación Avanzada como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, fundamentalmente el radical hidroxilo OH[•], especie de gran poder oxidante debido a su elevado potencial redox (2'80 V), sólo superado por el fluor ^[2.5]. Se debe indicar, sin embargo, que no en todos los AOPs se generan radicales hidroxilo y que en algunos casos no son la única especie oxidante implicada en el proceso ^[2.6].

Sin embargo, en la gran mayoría de procesos de oxidación avanzada, a partir de diferentes combinaciones de ozono ^[2.7], peróxido de hidrógeno ^[2.8], radiaciones UV ^[2.9, 2.10] y dióxido de titanio ^[2.7, 2.9], o mediante el reactivo Fenton (H₂O₂/Fe²⁺) ^[2.8-2.11], se producen radicales OH[•] ^[2.8-2.11].

Los radicales OH[•] generados en disolución son los responsables de la oxidación de los compuestos orgánicos (RH en la ecuación 1) por captura de hidrógeno y formación de un radical orgánico (ecuación 1), que puede reaccionar con el oxígeno atmosférico formando peroxirradicales (ecuación 2) que dan lugar a una serie de reacciones de degradación oxidativa, alcanzando en algunos casos la mineralización completa de la materia orgánica.



Los radicales hidroxilo pueden actuar frente a los compuestos orgánicos (R en la ecuación 3) mediante otros mecanismos de reacción, como la adición electrofílica (ecuación 3) o la transferencia de electrones (ecuación 4).



De igual forma se pueden producir recombinaciones entre radicales hidroxilo para formar peróxido de hidrógeno (ecuación 5), o se pueden formar radicales perhidroxilo en presencia de exceso de peróxido de hidrógeno (ecuación 6). Radical perhidroxilo que parece no contribuir a las degradaciones oxidativas, por su menor reactividad.



Los AOPs se clasifican en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos, en función de la utilización o no de radiaciones luminosas en el proceso. En la tabla 2.1 se indican algunos de los más utilizados actualmente

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ozonización ▪ Ozonización con H₂O₂/O₃. ▪ Procesos Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) y relacionados ▪ Oxidación electroquímica ▪ Radiólisis y tratamiento con haces de electrones ▪ Plasma no térmico ▪ Descarga electrohidráulica y ultrasonidos ▪ Oxidación en agua sub y supercrítica 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ultravioleta de vacío. ▪ UV/H₂O₂. ▪ UV/O₃ ▪ Foto-Fenton y relacionadas ▪ Fotocatálisis heterogénea: <ul style="list-style-type: none"> - Con semiconductores. - Con sensibilizadores orgánicos o complejos de metales de transición.

Tabla 2.1.- Procesos de oxidación avanzada más utilizados

Algunas de las ventajas de estas nuevas tecnologías frente a los métodos convencionales, para el tratamiento de aguas residuales industriales son las siguientes (Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, CIEMAT):

- ✓ Los contaminantes se destruyen, no se concentran ni cambian de fase.

- ✓ Puede alcanzarse la mineralización total de los contaminantes orgánicos.
- ✓ Usualmente no generan barros que requieren tratamiento y/o eliminación.
- ✓ Los reactivos utilizados como oxidantes son sustancias que se descomponen durante el proceso en productos inocuos.
- ✓ Son muy útiles para eliminar contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico. Mejoran la biodegradabilidad del agua residual, permitiendo acoplar un tratamiento biológico posterior ^[2,12].
- ✓ Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración.
- ✓ Generalmente mejoran las características organolépticas de las aguas tratadas.

Los Procesos de Oxidación Avanzada son especialmente útiles como pretratamiento antes de un tratamiento biológico frente a contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento para mejorar las características de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores ^[2,8, 2.13-2.15].

La eficiencia de estas técnicas se debe en gran medida, como se ha indicado anteriormente, a la participación del radical hidroxilo, que proporciona procesos termodinámicamente más favorables y velocidades de oxidación superiores, que empleando otros métodos de oxidación. El radical hidroxilo es capaz de atacar prácticamente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar $10^6 - 10^{12}$ veces más rápido que oxidantes alternativos como el ozono ^[2,16].

En la tabla 2.2. se indican los potenciales de oxidación de distintas especies, mostrando que después del flúor, el HO• es el oxidante más energético ^[2,17].

Especie	E ⁰ (V,25°C)
Flúor	3,03
Radical hidroxilo	2,80
Oxígeno atómico	2,42

Tabla 2.2a.- Potenciales de oxidación de distintas especies

Especie	E ⁰ (V,25°C)
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,78
Radical perhidroxilo	1,70
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Acido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Yodo	0,54

Tabla 2.2b.- Potenciales de oxidación de distintas especies

La tabla 2.3. comparan las velocidades de reacción del radical hidroxilo y el ozono con distintos compuestos orgánicos^[2,18].

Compuesto	OH [*]	O ₃
Alquenos clorados	10 ⁹ – 10 ¹¹	10 ⁻¹ – 10 ³
Fenoles	10 ⁹ – 10 ¹⁰	10 ³
Aromáticos	10 ⁸ – 10 ¹⁰	1 – 10 ²
Cetonas	10 ⁹ – 10 ¹⁰	1
Alcoholes	10 ⁸ – 10 ⁹	10 ⁻² – 1
Alcanos	10 ⁶ - 10 ⁹	10 ⁻²

Tabla 2.3.- Constantes de velocidad (k en L mol⁻¹ s⁻¹) del radical hidroxilo y el ozono

El principal inconveniente de los AOPs es el elevado coste de los reactivos utilizados (H₂O₂) y/o el elevado consumo eléctrico para la generación de

ozono y/o para las lámparas de UV. No obstante, las técnicas de ozonización y las de irradiación con UV, están total o parcialmente comercializadas.

Por otra parte, las técnicas de fotocatalisis solar, consistentes en utilizar la energía solar para la degradación de los contaminantes son, por su economía en recursos energéticos y dada la ubicación geográfica en la que nos encontramos, con altos índices de radiación durante todo el año, procesos potencialmente interesantes que se encuentran en una fase incipiente de comercialización ^[2.19, 2.20].

2.1.- FOTOCATÁLISIS SOLAR

El proceso de fotocatalisis, como se esquematiza en la figura 2.1, permite aprovechar directamente la energía solar que llega a la superficie terrestre, provocando la aceleración de una reacción fotoquímica mediante la presencia de un catalizador (sensibilizador), que da lugar a la eliminación de materia orgánica y metales pesados disueltos en las aguas de vertidos urbanos, industriales y agrícolas ^[2.21, 2.22].

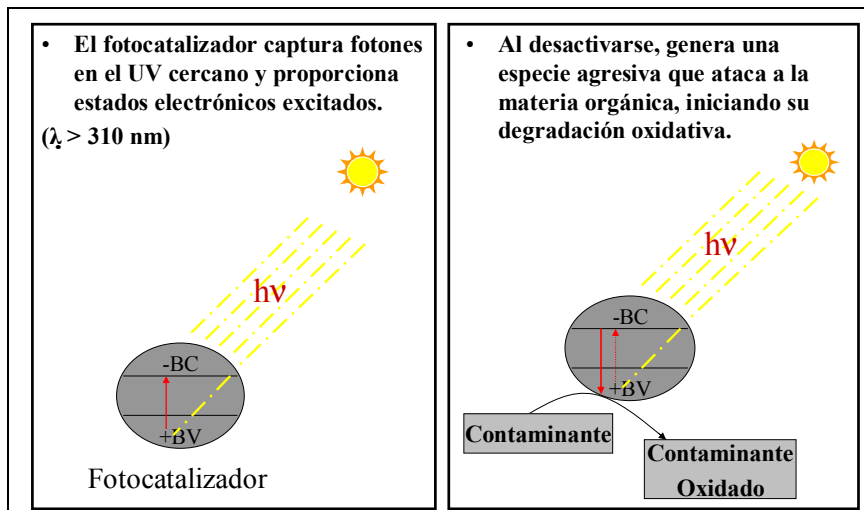


Figura 2.1. Esquema de absorción de energía radiante en el proceso de fotocatalisis

El contaminante por si mismo no es capaz de capturar fotones, se requiere el sensibilizador como absorbedor de la energía radiante y catalizador de la reacción de oxidación del contaminante. La aplicación de radiación solar para la realización de procesos fotoquímicos, sólo es posible mediante catálisis homogénea o heterogénea, usando cationes hierro ^[2.9] o dióxido de titanio ^[2.9, 2.23] respectivamente. Estos catalizadores absorben a longitudes de onda del espectro solar, mientras que el ozono y el peróxido de hidrógeno no absorben por encima de 300 nm.

Los primeros estudios acerca de la eliminación de contaminantes en fase acuosa y gaseosa, utilizando procedimientos de fotocatalisis se deben a Carey y colaboradores; aparecen las primeras publicaciones en el año 1976 ^[2.24]. A mediados de los 80 empiezan a aparecer publicaciones que plantean

la posibilidad de aplicar estos procesos a la eliminación de contaminantes en el agua ^[2.25].

En los 90 el número de publicaciones crece de forma espectacular, en la actualidad se considera que el proceso de fotocátalisis, es una tecnología que puede resultar viable y competitiva en aplicaciones específicas y concretas, frente a otras tecnologías ^[2.25].

Aunque la radiación UV por si misma es capaz de destruir materia orgánica, la eficiencia de la fotólisis directa aplicada a colorantes decae significativamente como consecuencia de la reactividad y la fotosensibilidad que presentan, La gran mayoría de los colorantes comerciales de aplicación al sector textil se caracterizan por presentar alta solidez a la luz y por consiguiente la radiación UV no es suficiente para su degradación ^[2.26].

Dentro del amplio abanico de tecnologías para la depuración de aguas, la fotocátalisis puede ser una técnica útil cuando se cumplen las siguientes condiciones ^[2.27, 2.28].

- ✓ **Concentración orgánica máxima de varios cientos de mg L⁻¹.** Los procesos de fotodegradación son eficientes cuando la concentración de los contaminantes es media o baja, hasta unos cientos de ppm de compuestos orgánicos. El límite de este rango varía con la naturaleza de los contaminantes, la fotocátalisis no es normalmente una opción conveniente si las concentraciones superan el valor de 1 g/L a no ser que se realice una dilución previa.
- ✓ **Contaminantes no biodegradables.** Los tratamientos biológicos son en general más económicos, pero si los contaminantes no son biodegradables, los procesos fotocatalíticos pueden constituir una alternativa de muy valiosa.
- ✓ **Contaminantes peligrosos presentes en mezclas de compuestos orgánicos complejos.** Una de las principales ventajas de la fotocátalisis es su escasa o nula selectividad. Si bien el proceso puede usarse para tratar aguas que contienen un único contaminante, sus ventajas comparativas aumentan cuando es necesario tratar mezclas complejas.
- ✓ **Contaminantes cuyo tratamiento convencional es difícil.** La fotocátalisis es especialmente útil en aquellos casos en los que los métodos convencionales son complejos y/o costosos.

Del listado anterior se infiere que la fotocatalisis solar es una técnica útil para el tratamiento de baños residuales de tintura por agotamiento, que contienen colorantes poco biodegradables, de difícil tratamiento por otras técnicas y cuyas concentraciones no superan generalmente los 0,5 g/L, incluyendo los baños de lavado. En la figura 2.2. se resumen las características de los efluentes, en función de la carga orgánica presente y del caudal a tratar, para que su tratamiento mediante fotocatalisis sea viable.

- ✓ Concentración de materia orgánica máxima de varios cientos de mg/L
 - A concentraciones > 1 g/L; dilución previa.
- ✓ Volúmenes no muy grandes < 500 m³/día.
- ✓ Contaminantes no biodegradables y cuyo tratamiento convencional es difícil.
- ✓ Mezclas de compuestos orgánicos complejos.
 - Tiene la ventaja de su escasa o nula selectividad.
 - Aumenta su ventaja en el tratamiento de mezclas complejas.

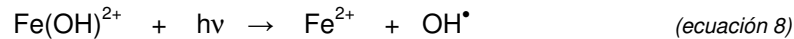
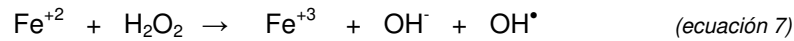
Figura 2.2.- Viabilidad del tratamiento de efluentes mediante fotocatalisis solar ^[2.27].

2.1.1.- FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA

Uno de los AOPs que se ha desarrollado con buenas perspectivas es el proceso Foto-Fenton. Mediante la absorción de la energía solar por medio de sales hierro y en presencia de peróxido de hidrógeno, se inicia la generación de radicales OH^{*}, especie capaz de oxidar la materia orgánica disuelta en el agua a tratar.

2.1.1.1.- MECANISMO DE LA FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA

El proceso se basa en la reacción Fenton ^[2.29] (ecuación 7) a la que se aumenta su eficiencia mediante iluminación, que produce la fotólisis de hidroxocomplejos de Fe⁺³ (ecuación 8). El Fe⁺² fotogenerado produce radicales OH^{*} adicionales (ecuación 8) ^[2.30]. El proceso es catalítico ya que el Fe⁺² oxidado a Fe⁺³ en la reacción de Fenton, se reduce de nuevo a Fe⁺² por acción de la radiación. Ambas reacciones generan radicales hidroxilo.



El proceso Foto-Fenton puede ser particularmente interesante en la degradación de materia orgánica que contenga cationes metálicos en su estructura, como es el caso de los colorantes con cromóforo "ftalocianina", que se representan en la figura 2.3.

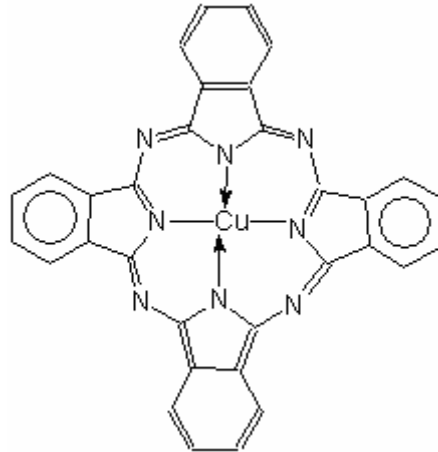


Figura 2.3.-Estructura de la ftalocianina en la que se aprecia el catión metálico en su estructura

Los colorantes con cromóforo azo, se encuentran entre los de mayor aplicación en el sector textil, con rangos de empleo entre el 70 y el 80% del total de colorantes según autores [2.7, 2.10, 2.15]. Debido a sus características altamente contaminantes [2.10]. Se aprecia un gran volumen de publicaciones recientes relacionadas con su tratamiento por procesos foto-Fenton [2.7, 2.10, 2.26, 2.31, 2.32] no obstante, tras la revisión bibliográfica se han encontrado muy pocas referencias a colorantes con cromóforo ftalocianina.

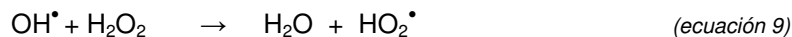
2.1.1.2.- PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN EL PROCESO FOTOFENTON

Efecto del pH

Los procesos Fenton y foto-Fenton, tienen una actividad catalítica máxima a un pH de 2,8 aproximadamente. El pH influye en la generación de radicales hidroxilo y por ello, en la eficiencia de la oxidación. Para valores del pH por encima de 4, la degradación disminuye drásticamente, aparecen precipitados de hidróxido de hierro y disminuye la cantidad de Fe^{2+} disponible [2.9, 2.33].

Influencia de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno

La velocidad de degradación aumenta con la cantidad de peróxido de hidrógeno, debido a la mayor producción de radicales hidroxilo ^[2.9, 2.34]. No obstante, a partir de una determinada cantidad de H₂O₂, la velocidad de la reacción puede verse negativamente afectada, debido posiblemente a la auto-descomposición del H₂O₂ en oxígeno y agua, por recombinación con radicales hidroxilo (ecuación 9).



La concentración de peróxido de hidrogeno óptima depende de la naturaleza y concentración del compuesto a tratar y de la concentración de hierro.

Efecto de la cantidad de sal de hierro

Igual que en el caso del peróxido de hidrógeno, la velocidad de degradación aumenta con la cantidad de sal empleada, pero a partir de una determinada concentración de hierro disminuye la eficiencia de la reacción. Esto puede deberse al aumento de la turbidez de la disolución, que dificulta la absorción de luz necesaria para la realización del proceso foto-Fenton, o a la reacción del Fe²⁺ con radicales hidroxilo (ecuación 10)



Varios autores ^[2.30, 2.35] han propuesto una relación molar óptima, H₂O₂/hierro, entre 10 y 25.

2.1.2.- FOTOCATÁLISIS HETEROGENEA

En la fotocatalisis heterogénea, el fotocatalizador, habitualmente un semiconductor de banda ancha, absorbe energía radiante (visible o UV) y en la interfase entre el catalizador excitado y la disolución, se producen las reacciones de degradación y/o de eliminación de los contaminantes.

La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas:

- ✓ Por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones en el proceso.

- ✓ Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, que a su vez inyectan electrones en el semiconductor.

En este estudio se discute sólo el primer caso, que es el más general y de mayor aplicación en fotocatalisis heterogénea. Los orbitales moleculares de los semiconductores tienen una estructura de banda. Las bandas de interés en la fotocatalisis son la banda ocupada de valencia (VB: valence band) y la banda desocupada de conducción (CB: conductance band), separadas entre si por una energía denominada “distancia energética entre bandas” (band gap; E_{bg}). Cuando iluminamos el semiconductor con luz ($h\nu$) de mayor energía que la distancia energética entre bandas (E_{bg}), un electrón promociona desde la banda de valencia a la banda de conducción, creando un hueco en la banda de valencia, como se esquematiza en la figura 2.4.

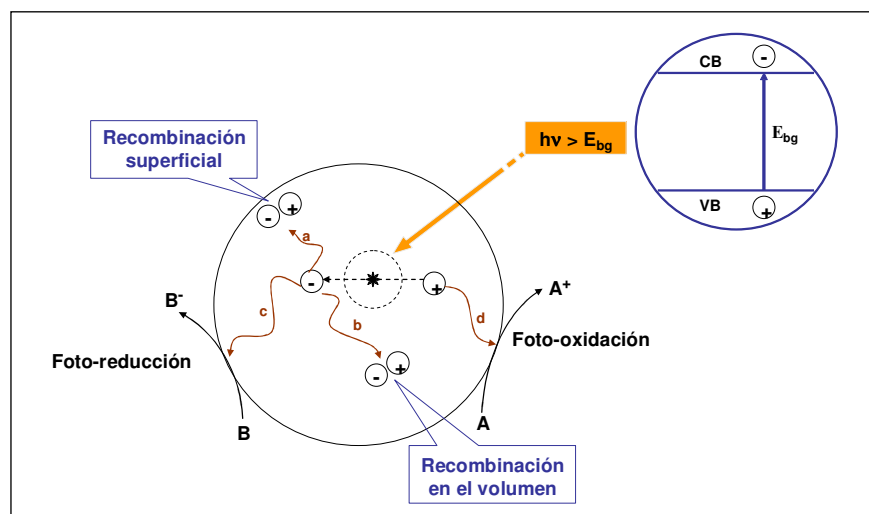


Figura 2.4.- Catálisis de la reacción entre el oxidante B y el reductor A [2.38]

Los pares electrón-hueco creados, tienen una vida media de nanosegundos, en ese lapso de tiempo migran a la superficie y reaccionan con especies adsorbidas (procesos c y d, de la figura 2.4) [2.6, 2.36]. Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie, se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar en la superficie y en el seno de la partícula (procesos a y b, de la figura 2.4). El proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante B y el reductor A (por ejemplo, O_2 y materia orgánica).

Muchos materiales pueden actuar como fotocatalizadores, TiO_2 , ZnO , CdS , óxidos de hierro, WO_3 , ZnS , etcétera; se excitan absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310$ nm). Los semiconductores más usuales presentan bandas de valencia con potencial oxidante (+1 a +3,5 V) y bandas de conducción moderadamente reductoras (+0,5 a -1,5 V) ^[2,37].

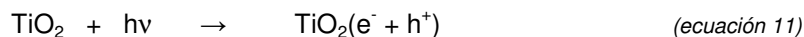
Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son óxidos metálicos semiconductores de banda ancha, particularmente el TiO_2 , económico y estable biológica y químicamente, apto para trabajar en un amplio rango de pH. Es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano (UV-A) ($\lambda < 387$ nm).

2.1.2.1.- MECANISMO DE FOTOCATÁLISIS CON TiO_2

El dióxido de titanio es un producto muy utilizado como pigmento, bloqueador solar, en cosmética, como relleno en comprimidos vitamínicos, etcétera. Se presenta en tres formas cristalinas: anastasa, rutilo y broquita, siendo las dos primeras las más comunes y la anastasa la más efectiva en el tratamiento de aguas residuales ^[2,9]. La distancia energética entre bandas es de aproximadamente 3.2 eV para la anastasa y de 3.0 eV para el rutilo. La anastasa es termodinámicamente menos estable que el rutilo, pero su formación se ve cinéticamente favorecida a temperaturas más bajas (<600°C), lo que explica su mayor superficie activa y su mayor densidad de sitios activos para la adsorción de sustancias y la catálisis.

El dióxido de titanio Degussa P-25 es el estándar en aplicaciones medioambientales para fotocatalisis ^[2,21], tiene un área superficial específica de $50 \pm 15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y un diámetro medio de partícula de 21 nm. El 90% del material se encuentra formando agregados complejos de aproximadamente $0.1 \mu\text{m}$ de diámetro. Los potenciales de banda de valencia y de conducción del Degussa P-25 se han calculado en +2.9 y -0.3 V, respectivamente, a $\text{pH}=0$ ^[2,9].

El dióxido de titanio absorbe radiación en el UV cercano ($\lambda < 380$ nm) generando pares electrón/hueco, tal y como se indica en la ecuación 11 y se representa en la figura 2.5.



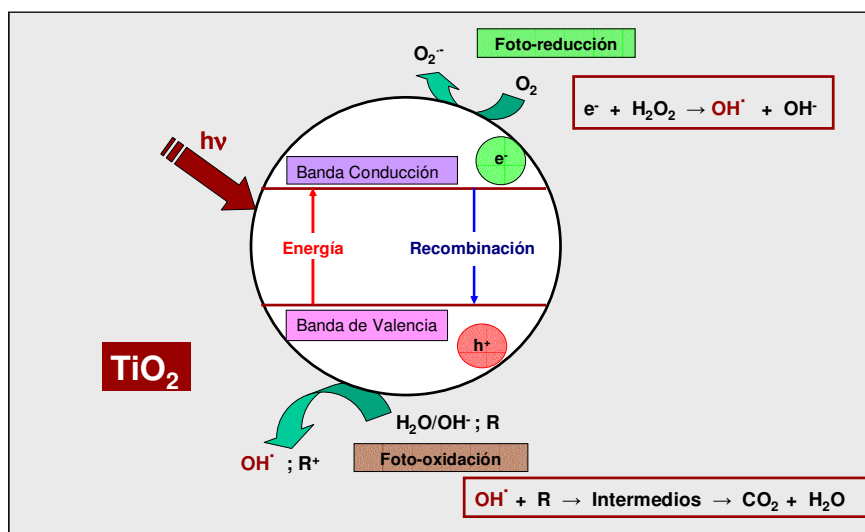
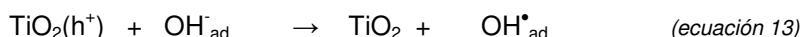
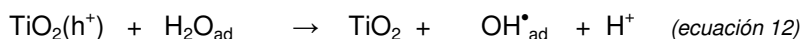


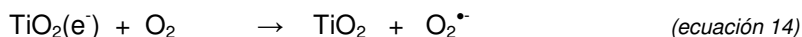
Figura 2.5.- Esquema de los procesos red-ox en la interfase semiconductor-electrolito [2.9]

En presencia de especies redox adsorbidas en la partícula del semiconductor y bajo iluminación, se producen simultáneamente reacciones de oxidación y de reducción en la superficie del semiconductor; los huecos fotogenerados dan lugar a las reacciones de foto-oxidación, mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar a las reacciones de foto-reducción, como se representa en la figura 2.5.

Los huecos, después de migrar a la superficie, reaccionan con sustancias adsorbidas, en particular con agua (ecuación 12) o con iones OH⁻ (ecuación 13), generando radicales OH[•]



En aplicaciones ambientales, los procesos fotocatalíticos se llevan a cabo normalmente en ambientes aeróbicos, con lo cual el oxígeno adsorbido es la principal especie aceptora de electrones (ecuación 14).



La adición de peróxido de hidrogeno aumenta considerablemente la velocidad de la fotodegradación, posiblemente debido a la generación de radicales OH[•] extra (ecuación 15) [2.9].



Los contaminantes orgánicos adsorbidos en la superficie de las partículas de dióxido de titanio, son oxidados por los radicales hidroxilos generados durante el proceso. La fotocatalisis heterogénea se ve afectada por diversos parámetros, que se comentan en la siguiente sección.

2.1.2.2.- PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

Un gran número de parámetros influyen tanto cualitativa como cuantitativamente en el proceso de oxidación-reducción fotocatalizado y resultan determinantes en la eficiencia global de la reacción ^[2.27, 2.36].

pH

Normalmente, el proceso de fotocatalisis es más eficiente en medio ácido $3 < \text{pH} < 5$. El pH afecta a las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a degradar, y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador.

Características y concentración del catalizador

Son características ventajosas para un fotocatalizador una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna.

En cuanto a la concentración de catalizador, el óptimo es aquel en el que todas las partículas están iluminadas y no existe un exceso que haga efecto pantalla y enmascare parte de la superficie de las partículas.

En el caso del TiO_2 Degussa P-25, el intervalo de concentraciones óptimo, para asegurar una adsorción total y eficiente de fotones es de entre 0.1 a 5.0 g l^{-1} ^[2.9, 2.39].

Temperatura

La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema, incluidos los ensayos llevados a cabo utilizando radiación solar. Este comportamiento es típico de reacciones iniciadas fotoquímicamente, por absorción de un fotón.

Intensidad de la radiación

En la figura 2.6 se muestra la influencia de la intensidad de la radiación en la velocidad de reacción. El cambio de un orden parcial de 1 a 0,5 significa que la recombinación de ebv^- y hbc^+ comienza a limitar el aprovechamiento de los fotones disponibles, y el cambio a un orden cero indica que el sustrato no puede generar más pares aun cuando aumente la intensidad de la radiación. Estos resultados son especialmente relevantes para el diseño de los colectores cuando se usa radiación solar ^[2.20].

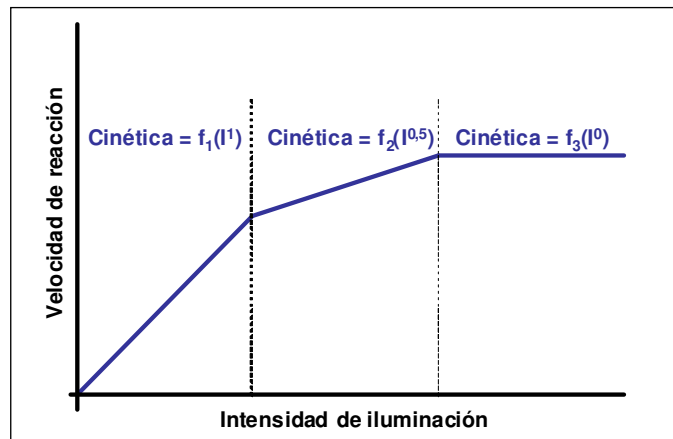


Figura 2.6 - Relación entre la Intensidad de iluminación y la velocidad de reacción ^[2.27]

Diseño del reactor

Los parámetros derivados del diseño y tipo del reactor juegan un importante papel en el resultado final de la reacción; factores como geometría, óptica, distribución de luz, tipo de flujo, etcétera, influyen en el rendimiento final del proceso.

Los colectores cilindro-parabólicos compuestos (CPC), figura 2.7, han resultado una de las mejores opciones tecnológicas en los tratamientos mediante fotocátalisis solar ^[2.27].

- **Utilizan tanto la radiación directa como la difusa (50%).**
- **Están constituidos por una superficie reflectante que sigue una forma involuta alrededor de un reactor cilíndrico.**
- **Pueden alcanzar una concentración de 10 soles.**

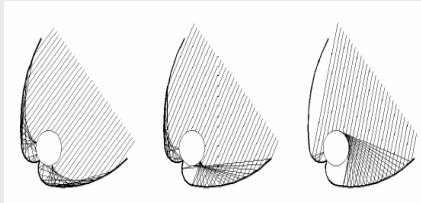


Figura 2.7.-Características de los colectores cilindro-parabólicos ^[2.27]

Naturaleza y concentración del contaminante

Generalmente, la cinética de degradación de compuestos sigue la ecuación de Langmuir-Hinshelwood (ecuación 16)

$$(dC/dt)_{\text{inicial}} = -kKC/(1 + KC) \quad (\text{ecuación 16})$$

En la que k es la constante de reacción; K es la constante de adsorción del compuesto y C la concentración inicial del mismo. Para disoluciones diluidas $KC \ll 1$, la reacción presenta una cinética de reacción de pseudoprimer orden. Para concentraciones elevadas, $KC \gg 1$, la velocidad de reacción es máxima y presenta una cinética de orden cero ^[2.40].

Aditivos

Determinadas sustancias pueden influir en la eficacia del proceso de fotocátalisis, bien inhibiendo, bien acelerando la velocidad de degradación del contaminante. Algunos aniones inorgánicos como cloruros, sulfatos y fosfatos inhiben el proceso; otros, como nitratos y percloratos, apenas si tienen influencia sobre la velocidad. La inhibición se relaciona con la adsorción de los iones en el catalizador, que compiten con la adsorción del contaminante.

Los oxidantes, necesarios para la degradación del contaminante, participan en la foto-oxidación al ser responsables de la semirreacción de captura de huecos. Cuanto más eficaz sea el oxidante en la captura de huecos, mayor será la velocidad del proceso. ^[2.27]

El oxígeno es el oxidante más empleado, el más barato y no compite con el sustrato en el proceso de adsorción. El segundo oxidante más estudiado es el peróxido de hidrógeno. En la gran mayoría de casos, la velocidad del proceso aumenta en el orden siguiente: $O_2 < H_2O_2 < (H_2O_2 + O_2)$.

2.1.3.- FOTOCATÁLISIS SOLAR APLICADA AL TRATAMIENTO DE BAÑOS RESIDUALES DE TINTURA

Como se ha comentado a lo largo de este capítulo, la fotocatalisis solar homogénea y heterogénea, son técnicas efectivas para el tratamiento de baños residuales de tintura de colorantes reactivos ^[2.42, 2.43]. Sin embargo, a pesar de los resultados positivos consignados en la bibliografía, existen aun problemas a resolver, como son:

- ✓ La mineralización de la materia orgánica es un proceso más complejo y largo que la decoloración.
- ✓ La elevada cantidad de sales presentes en los efluentes de tintura, pueden interferir o ralentizar el proceso de oxidación.
- ✓ La difícil degradación de los colorantes con cromóforo ftalocianina ^[2.43, 2.45-2.47] pueden dificultar el tratamiento de sus baños de tintura.

Muchos trabajos apuestan por el uso de la fotocatalisis, para aumentar la biodegradabilidad de los contaminantes, como tratamiento previo a un biológico ^[2.9, 2.44], consiguiendo la mineralización total en tiempos no muy largos y con bajos costes energéticos. Parece sin embargo muy interesante estudiar el tratamiento de los efluentes de tintura mediante fotocatalisis solar, aun sin alcanzar la total mineralización de los contaminantes, con la finalidad de obtener baños tratados de una calidad que permita su reutilización en procesos industriales posteriores.

3.- OBJETIVOS

3.- OBJETIVOS

El objetivo último que se planteó en este trabajo era la reutilización de las aguas residuales procedentes de la tintura de fibras celulósicas con colorantes reactivos. El trabajo se centró en los colorantes reactivos debido a que:

- ✓ Alrededor del 60% de los colorantes utilizados actualmente en la industria textil son colorantes reactivos.
- ✓ Hasta un 50% del colorante puede encontrarse al final de la tintura en su forma hidrolizada no fijada.
- ✓ El colorante en su forma hidrolizada no puede ser reutilizado en procesos de tintura, puesto que en esta forma no pueden reaccionar con las fibras.
- ✓ Los colorantes no son biodegradables y dadas sus características de solubilidad y estabilidad, los métodos tradicionales de floculación, sedimentación o adsorción no son útiles para su eliminación.

Para alcanzar el objetivo indicado, se propuso el estudio del tratamiento de los baños residuales de tintura, mediante fotocátalisis solar. La elección de la fotocátalisis solar se debió a que la revisión bibliográfica indicaba que:

- ✓ El tratamiento de colorantes reactivos en disolución acuosa mediante diferentes procesos de oxidación avanzada, fotocátalisis solar en particular, estaba ampliamente estudiado.
- ✓ Empezaban a aparecer en los últimos años referencias sobre el tratamiento mediante fotocátalisis solar, efluentes de tintura con colorantes reactivos. De estos estudios, se infería que los constituyentes del baño de tintura (aniones y cationes inorgánicos, detergentes, humectantes, etc.) llegaban a reducir considerablemente la eficiencia de los AOPs.
- ✓ No todos los cromóforos estaban igualmente tratados en la bibliografía. El cromóforo "ftalocianina" estaba mucho menos estudiado que los cromóforos "azo" y "antraquinona".
- ✓ No se encontraron referencias sobre la posibilidad de reutilizar los baños tratados en nuevas tinturas.

El plan de trabajo propuesto para llegar a comprobar la posibilidad de reutilización de los baños de tintura fue el siguiente:

1. Estudio de la fotocatalisis solar heterogénea con dióxido de titanio, de baños residuales de tintura por agotamiento de tejidos de algodón con colorantes reactivos.
2. Estudio de la fotocatalisis solar homogénea (foto-Fenton) de baños residuales de tintura de tejidos de algodón con colorantes reactivos.
3. Seguimiento de la degradación de los baños mediante medida de la absorbancia y del contenido en materia orgánica (DQO y COT) en función del tiempo de tratamiento.
4. Comparación de resultados y elección del método que proporcionara los baños más adecuados para posibilitar su reutilización.
5. Reutilización de dichos baños en nuevas tinturas. Comparación, mediante espectrofotometría reflectiva y ensayos de solidez al lavado, de las tinturas efectuadas con agua reutilizada y con agua nueva, realizadas ambas en las mismas condiciones.
6. Comparación de resultados entre los tratamientos de baños obtenidos en tinturas con aguas residuales, con los de baños obtenidos en tinturas con agua nueva.

Para los distintos tratamientos se emplearan baños residuales de tinturas realizadas con colorantes individuales y por combinación de varios. Se utilizarán colorantes reactivos que contengan cromóforo "azo", "antraquinona" y "ftalocianina".

La exposición a la luz de los baños durante los tratamientos de fotocatalisis solar se realizará según los casos por:

- ✓ Exposición directa a la luz solar en reactores abiertos.
- ✓ Exposición en simulador solar en reactores abiertos.
- ✓ Tratamiento en plantas piloto de detoxificación solar de 24 L de capacidad y de 4 L de capacidad.

4.- METODOLOGÍA

4.- METODOLOGÍA

4.1.- MATERIALES Y REACTIVOS

4.1.1.- TEJIDOS

Se emplearon tejidos de algodón 100% blanqueado químicamente, con un gramaje de 115 g/m², con ligamento tafetán, de 27 hilos/cm y 30 pasadas/cm.

4.1.2.- COLORANTES

Los colorantes utilizados en este trabajo, para comprobar la eficacia de los tratamientos de oxidación avanzada (en concreto fotocatalisis solar con TiO₂ y proceso foto-Fenton), todos ellos colorantes reactivos comerciales, son los que se indican a continuación.

- ✓ Reactive Red 110, forma comercial utilizada: Rojo Sumifix BB 150%, de Sumitomo Chemical Co., Ltd. Colorante con grupo reactivo vinilsulfona y cromóforo azo.
- ✓ Reactive Black 5, forma comercial utilizada: Sumifix Black B, de Sumitomo Chemical Co., Ltd. Colorante birreactivo, con dos grupos reactivos vinilsulfona y cromóforo disazo.
- ✓ Colorante comercial Azul Procion H-EXL de Dystar, colorante birreactivo di-monoclorotriacina, cromóforo antraquinona.
- ✓ Colorante comercial Marino Procion H-EXL de Dystar, colorante birreactivo di-monoclorotriacina, cromóforo azo.
- ✓ Colorante comercial Turquesa Procion H-A de Dystar, colorante birreactivo di-monoclorotriacina, cromóforo ftalocianina.
- ✓ Reactive Blue 15, forma comercial utilizada: Azul turquesa cibacron GF de Ciba. Colorante monoclorotriazina, cromóforo ftalocianina.
- ✓ Reactive Yellow 161, forma comercial utilizada: Amarillo Cibacron 2G-E, de Ciba. Colorante monoclorotriazina y cromóforo azo.
- ✓ Reactive Red 43, forma comercial: Escarlata cibacron 2G-E, de Ciba. Colorante monoclorotriazina y cromóforo azo.
- ✓ Reactive Blue 4, forma Comercial: Azul proción MX-2R de Dystar. Colorante monoclorotriazina y cromóforo antraquinona.

4.1.3.- REACTIVOS QUÍMICOS

En la tabla 4.1 se indican los reactivos químicos empleados en este trabajo, indicando su fórmula química, procedencia, grado de pureza y utilización en los distintos procesos y métodos analíticos utilizados.

PRODUCTO	FÓRMULA QUÍMICA	ORIGEN	TIPO	UTILIZACIÓN
Hidróxido sódico	NaOH	Prolabo	Min. 98% pureza	Tintura y control pH
Carbonato sódico	Na ₂ CO ₃	Prolabo	99,8%	Tintura
Ácido clorhídrico	HCl	Panreac	37% pureza d=1,19 kg/L	Control pH
Sulfato ferroso	FeSO ₄ ·7H ₂ O	Prolabo	99% pureza	foto-Fenton
Peróxido de hidrógeno	H ₂ O ₂	Panreac	30% (w/v)	foto-Fenton
Sulfato sódico anhidro	Na ₂ SO ₄	Comercial	99,5%	Tintura
Dióxido de titanio	TiO ₂	Degussa	Aeroxide® TiO ₂ P-25	Fotocatálisis heterogénea
		Aldrich	Purísimo	

Tabla 4.1- Reactivos químicos utilizados

4.1.4.- AGUA DESIONIZADA

El agua utilizada en tinturas, lavados y preparación de reactivos, se obtuvo en un equipo SETA OSMO BL-6 (Sociedad Española de Tratamiento de Aguas). El equipo está formado por un lecho de carbón activo, un filtro de 5 µ, dos cartuchos de ósmosis inversa y un tercer cartucho con resinas de intercambio iónico.

4.2.- EQUIPOS PARA LA OBTENCIÓN DE TINTURAS Y SOLIDECES

4.2.1.- EQUIPO PARA LA REALIZACIÓN DE LAS TINTURAS

Se utilizaron equipos de tintura de laboratorio Tint-Control MULTI-MAT de Renigal, con tres velocidades de calentamiento del baño de polietilenglicol (PEG 400) del interior del reactor, la temperatura del baño se regula por medio de un termostato. Las muestras de tejido, se suspenden en el interior del baño por medio de un portamaterias y se agitan mecánicamente. Para las tinturas de los tejidos de algodón se emplearon recipientes abiertos de acero inoxidable con capacidad para 500 ml de baño.



Figura 4.1- Equipos de tintura de laboratorio Tint-control de Renigal

4.2.2.- EQUIPO PARA DETERMINACIÓN DE SOLIDECES A LOS TRATAMIENTOS EN HÚMEDO

Para la determinación de la solidez al lavado de las muestras teñidas se utilizó el **Linitest**, equipo normalizado para evaluación de ensayos de solidez de las tinturas a los tratamientos en húmedo^[4.1]. La norma seguida en los ensayos fue la UNE-EN ISO 105-C10:2006 A(1), para ensayos de solidez de las tinturas al lavado a temperatura de 40°C, durante 30 minutos^[4.1]. En la figura 4.2, se muestra el linitest (1 y 2), los recipientes de tratamiento (3) y las probetas para la realización de los ensayos (4).

El linitest está compuesto por un baño de polietilenglicol (PEG 400) provisto de un rotor fijado a un eje, el cual lleva dispuestos radialmente 12 recipientes de acero inoxidable 50 mm de diámetro y 125 mm de altura, con una capacidad aproximada de 250 ml y cierre hermético. El fondo de los

recipientes está situado a 45 mm del centro del eje. El conjunto eje y recipientes gira a $40 \text{ min}^{-1} \pm 10 \text{ min}^{-1}$ (vueltas por minuto). La temperatura del baño se regula por medio de un termostato.



Figura 4.2- Linitest para la determinación de sólidos en húmedo. Recipientes y probetas

4.3.- EQUIPOS Y MÉTODOS DE EXPOSICIÓN DE BAÑOS A LA LUZ

4.3.1.- EXPOSICIÓN A LA LUZ SOLAR EN REACTORES ABIERTOS

El tratamiento de los baños se realizó en reactor de vidrio abierto en su parte superior, cilíndrico, con capacidad para 300 ml de baño, con un diámetro de 70 mm y altura de 90 mm. Las muestras se mantuvieron con agitación magnética durante todo el tratamiento. Ver figura 4.3.

<ul style="list-style-type: none">• Exposición a la luz solar en reactor abierto con agitación continua.• Enrase y toma de muestras (1 ml).• Filtración de la muestra y medida de la absorbancia.• Medida de pH, conductividad, DQO y TOC, de las muestras inicial y final.	 A photograph showing two glass reactors on magnetic stirrers. The reactor on the left is under a light source, while the one on the right is in the dark. Both contain blue liquid.
<ul style="list-style-type: none">• Pruebas simultaneas en la oscuridad y expuestas a luz solar sin fotocatalizador.	

Figura 4.3.- Fotocatálisis solar de baños de tinta en reactor abierto

Periódicamente, se tomaron muestras de 1 ml con pipeta de émbolo, antes de la toma se enrasaba al volumen inicial para reponer el agua perdida por evaporación, marcando un segundo enrase después de la extracción. Se eliminó el TiO_2 , mediante filtros VWR de polipropileno de $0,45 \mu\text{m}$, acoplables a las pipetas.

Como se indica en la figura 4.3, se realizaron, simultáneamente, pruebas manteniendo los baños en la oscuridad para descartar el efecto de la absorción y mediante exposición a la luz solar sin fotólisis, resultando insignificante el fotoblanqueo del colorante.

4.3.2.- EXPOSICIÓN EN SIMULADOR SOLAR

Se utilizó un simulador solar de la casa Oriel Instruments, modelo 81160 (figura 4.4) equipado con una lámpara de xenón, que puede trabajar desde 200 a 500 W, produciendo un espectro uniforme que simula la luz solar real.

El simulador consta de una carcasa que contiene la lámpara, el ignitor de la lámpara, el integrador óptico, lentes de colimación, compuerta y fuente de alimentación. Posee un reflector elipsoidal que recoge el 70% de la radiación producida. La radiación es focalizada en el integrador óptico, produciendo un haz de luz divergente recogido por las lentes, uniéndolo en un haz de área 51x51 mm.

La principal ventaja de este equipo radica en la posibilidad de trabajar de forma reproducible sin depender de la climatología y en condiciones idénticas de radiación.

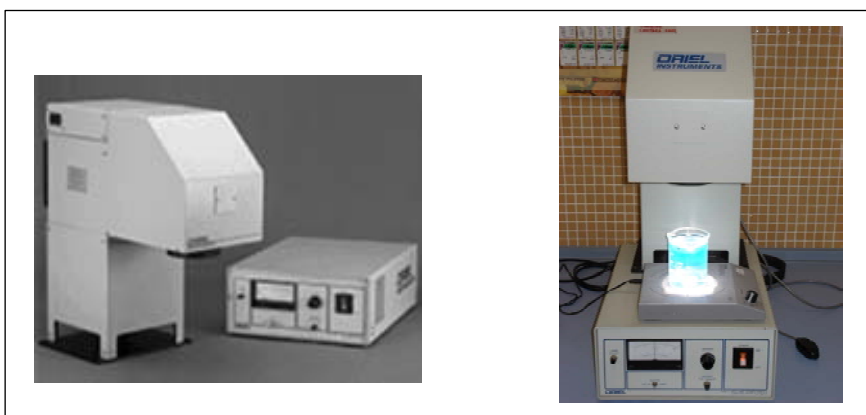


Figura 4.4- Simulador solar con lámpara de xenón

Las experiencias se realizaron a 300 W en reactor abierto con las mismas precauciones descritas en el apartado anterior, la toma de muestras se realizó de manera similar. El equipo trabaja con un filtro de bloqueo del ultravioleta B y C. La densidad de radiación es de 67 W/m^2 en la zona del UVA (320-400 nm).

4.3.3.- PLANTA PILOTO DE FOTOCATÁLISIS SOLAR DE 4 L

La planta solar de 4 L SOLARDETOX[®] ACADUS-2005/0.25 (Figura 4.5) es una pequeña planta de fotocátalisis, realizada totalmente en aluminio anodizado, lo que asegura una gran resistencia a la corrosión. Tiene acoplado un radiómetro ACADUS 85, que consta de un sensor ultravioleta de teflón, de tipo fotométrico (fotodiodos tipo Ga-As-P, de difusión, con filtro incorporado, rango de respuesta entre 300-400 nm con un pico de medición a 370 nm). La radiación solar se mide en unidades de potencia/superficie (W/m^2) y se integra automáticamente por el LS-3300 para indicar la energía recibida ($W\cdot h$), en el rango ultravioleta cercano. La planta solar de 4 L está equipada con una bomba centrífuga impulsora PanWorld 5PX-Z de propileno reforzado con fibra de vidrio con rotor cerrado y de escasa potencia (11 W), que requiere un volumen mínimo de 3,5 L para evitar problemas de burbujas de aire. Tiene 4 tubos de borosilicato, de 750 mm de longitud y 32 mm de diámetro, con un volumen de 2 L cada tubo, siendo el volumen irradiado de 1,8 L. Los tubos están sobre una superficie de espejos de aluminio tipo CPC de 1 sol de concentración y presentan una inclinación de 30°. La superficie útil irradiada es de 0,257 m² y el rango de volumen de trabajo varía entre 3,5 y 4,3 L, siendo la temperatura máxima de trabajo de 55 °C.

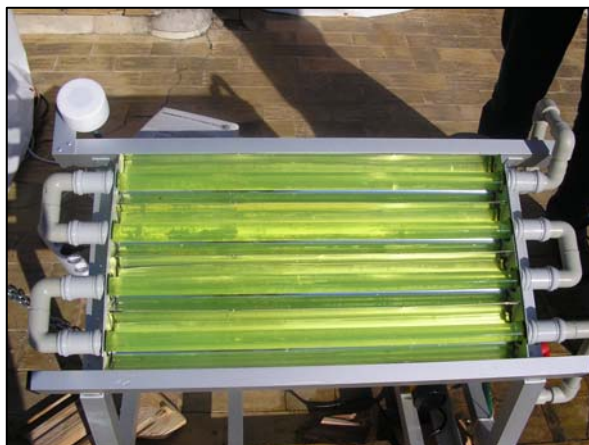


Figura 4.5- Planta piloto de fotocátalisis solar de 4 L

4.3.4.- PLANTA PILOTO DE FOTOCATÁLISIS SOLAR DE 25 L

La planta solar de 25 L es una SOLARDETOX[®] ACADUS-2001 (Figura 4.6), proporcionada por Ecosystem, es una planta solar de fotocátalisis que

presenta características similares a la anterior. El radiómetro utilizado para medir la intensidad solar es idéntico al de planta de 4 L, utiliza una bomba centrífuga impulsora PanWorld 100PX-X de propileno reforzado con fibra de vidrio y arrastre magnético y de mayor potencia que la anterior (140 W), requiere un volumen mínimo de 22 L para evitar problemas de burbujas de aire. Tiene 16 tubos de borosilicato, de 1500 mm de longitud y 32 mm de diámetro, con un volumen de 16 litros cada tubo; el volumen irradiado es de 15,1 litros. Los tubos están sobre una serie de espejos de aluminio tipo CPC de 1 sol de concentración y presentan una inclinación de 30°. La superficie útil irradiada es de 2,15 m² y el rango de volumen de trabajo varía entre 22 y 40 litros.



Figura 4.6- Planta piloto de fotocatalisis solar de 25 L

4.4.- EQUIPOS DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL

Los equipos descritos a continuación se utilizaron para el análisis de las muestras obtenidas en las sucesivas experiencias de exposición de baños de tintura de tejidos de algodón con colorantes reactivos, a la luz solar directa o en simulador solar.

La analítica realizada, contemplaba la caracterización de los baños al inicio y final del tratamiento, en cuanto a pH, conductividad y contenido en materia orgánica, demanda química de oxígeno (DQO) y carbono orgánico total (COT).

En segundo lugar, se realizaron medidas de la absorbancia de las sucesivas muestras obtenidas durante los tratamientos de fotocatalisis, con el fin de obtener información acerca de la decoloración y degradación de los colorantes presentes en los distintos baños.

Por último, se realizaron análisis de espectrofotometría de reflectancia y de solidez al lavado de las tinturas realizadas con baños tratados, para comprobar la reproductibilidad de dichas tinturas.

4.4.1- BALANZA ANALÍTICA

La balanza electrónica, de tipo analítico, empleada para la medida de todas las sustancias sólidas utilizadas en este trabajo, era de la marca comercial SARTORIUS, con un rango de medida de hasta 200 g y una sensibilidad de 0,1 mg. Ver figura 4.7.

4.4.2.- pH-METRO

El equipo empleado fue un pH-metro CRISON modelo micropH 2002), como el de la figura 4.7, con electrodos de pH de vidrio, electrodo de referencia y compensador de temperatura. La norma estandarizada empleada fue Standard Methods 4500-H^[4.2].

4.4.3- CONDUCTÍMETRO

El conductímetro empleado era de la marca CRISON, modelo microCM 2101 (Figura 4.7), con célula de conductividad en electrodo de platino y con compensador automático de la temperatura. La norma estandarizada empleada fue Standard Methods 2510-B^[4.2].

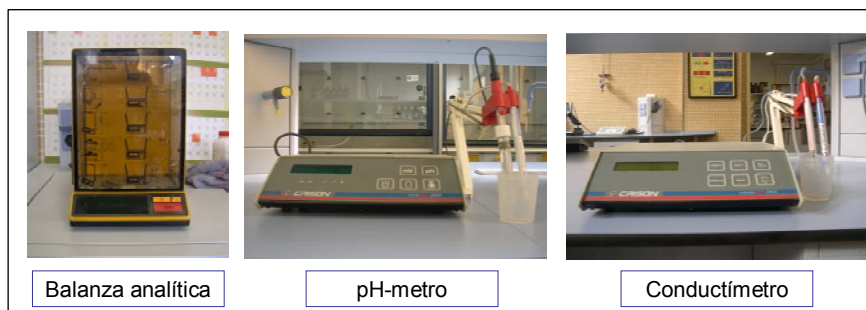


Figura 4.7- Balanza analítica, pH-metro y conductímetro

4.4.4.- ANALIZADOR DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)

Para determinar la Demanda Química de Oxígeno (DQO) se utilizaron unos tubos Corning de vidrio Pirex, de 16x100 mm con 10 ml de capacidad, de calidad óptica, donde se producía la digestión de la muestra a analizar. Estos tubos, cerrados con tapón de rosca hermético y junta de teflón, se colocaban en un bloque termorreactor MERCK modelo TR 300 (ver figura 4.8), con controlador automático de la temperatura.



Figura 4.8- Termorreactor y tubo corning

En la tabla 4.2 se indican las características de los tubos corning utilizados, como se observa en la tabla, se emplearon con un rango de medida de 25-1500 mgO₂/L

PRODUCTO	FÓRMULA QUÍMICA	ORIGEN	TIPO	UTILIZACIÓN
Dicromato potásico	K ₂ Cr ₂ O ₇	Merck	Rango de medida: 25-1500 mgO ₂ /L	DQO
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄			
Sulfato de plata	Ag ₂ SO ₄			
Sulfato mercuríco	HgSO ₄			

Tabla 4.2- Características de los kits empleados para determinación de la DQO

Para analizar los resultados obtenidos en la digestión de la muestra se utilizó un fotómetro, modelo SPECTROQUANT[®] PHOTOMETER NOVA 60 (Ver figura 4.9), que contiene 12 filtros a 340, 410, 445, 500, 525, 550, 565, 605, 620, 665, 690 y 820 nm. Su rango de medida está entre 0,001 UA y 1,000 UA y una resolución de 0,001 UA. Está equipado con celdas para cubetas rectangulares de 10, 20 y 50 mm y cilíndricas de 16 mm de diámetro.

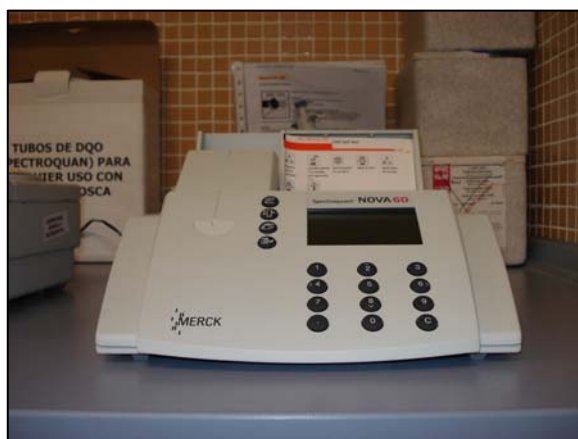


Figura. 4.9- Fotómetro NOVA 60

El fotómetro NOVA 60 mide la absorbancia o transmitancia de las muestras, y utilizando el software correspondiente (basado en la ley de Lamber-Beer y la

resolución de un ajuste por mínimos cuadrados de la relación entre la medida obtenida y unos patrones) da los resultados en mgO_2/L de forma directa.

4.4.5.- ANALIZADOR DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL (COT)

Los análisis se realizaron en un equipo Shimadzu modelo TOC-VCSH (Figura 4.10) que permite cuantificar la materia orgánica presente en una muestra líquida o sólida. Consta de una válvula de inyección automática, un horno con calentamiento hasta 950°C , un catalizador de platino sobre un soporte de alúmina, una trampa (scrubber) para halógenos y un deshumidificador, un recipiente para ácido fosfórico (necesario para acidificar la muestra y medir el carbono inorgánico, CI), entrada y salida del gas para la combustión catalítica, oxígeno, y un detector de infrarrojo no dispersivo (NDIR) conectado a un registrador y analizador automático.



Figura 4.10- Analizador de Carbono Orgánico Total (COT)

El equipo contiene un generador de ozono (con equipo térmico de destrucción del ozono), para poder medir la cantidad de nitrógeno total, por la reacción del ozono con los compuestos nitrogenados, y posterior quimioluminiscencia que se detecta en el IR, con un pico a 1200 nm .

4.4.6- ESPECTROFOTÓMETROS DE ULTRAVIOLETA-VISIBLE

Para la medida de la absorbancia se utilizaron dos espectrofotómetros distintos:

- ✓ Espectrofotómetro CECIL CE-1010 (ver figura 4.11), con lámpara de deuterio F-500 mA y de tungsteno TSA, para medir absorbancia y transmitancia en ultravioleta y visible, con un rango de longitudes de onda entre 300 y 1000 nm.
- ✓ Espectrofotómetro Genesys-10 (ver figura 4.11), con lámpara de xenón y de tungsteno-halógeno, para medir absorbancia y transmitancia en ultravioleta y visible, con un rango de longitudes de onda entre 190 y 1000 nm; con carrusel portaceldas para 1 a 6 cubetas.



Figura 4.11- Espectrofotómetros UV-visible

En las pruebas de espectrofotometría para la determinación de la absorbancia de los diversos baños sometidos a fotocatalisis solar, se empleó como prueba en blanco para medir la absorbancia y obtener la línea base para la realización de espectros, un baño ciego realizado simultáneamente con cada una de las tinturas en cada experiencia. El baño ciego se obtuvo en cada caso mediante el tratamiento de 10 g de tejido de algodón con un baño idéntico al de la tintura correspondiente, en cuanto a relación de baño, álcali, sal, temperatura, tiempo y curva de tratamiento, pero sin la adición de colorante.

Las medidas de absorbancia de los baños residuales de tintura y lavados, se realizaron por medición directa, salvo en el caso del Reactive Black 5 con el que se efectuaron diluciones previas.

Los baños residuales de tintura de alguno de los colorantes ensayados presentaban inicialmente a la longitud de onda de máxima absorbancia, en la zona del visible, valores superiores a 1 UA. No obstante, en todos los casos

al cabo de unos minutos de exposición y hasta el final de los tratamientos, las muestras presentaban en dicha zona una absorbancia inferior a 1 UA, ajustándose a la linealidad absorbancia/concentración, indicada por la ley de Lambert-Beer.

4.4.7.- ESPECTROFOTÓMETRO DE REFLECTANCIA

Se empleó un espectrofotómetro de reflectancia modelo CM-3600D de Minolta (ver figura 4.12), con medida de reflectancia: D/8 (iluminación difusa, 8° de visión), equipado con medida simultánea de SCI (componente especular incluida) y SCE (componente especular excluida), conforme a los estándares CIE nº 15, ISO 7724/1. Sensores: array de detectores de silicio de 40 elementos duales; sistema de separación espectral por red de difracción; con un rango de longitud de onda de 360 a 740 nm y ancho de banda de 10 nm. Rango de reflectancia: 0 a 200 % con una resolución 0.01% y fuente de luz de lámparas de xenón pulsantes(x4). Tiempo de medida: 5 segundos, con un intervalo mínimo entre medidas de 3 segundos.



Figura 4.12- Espectrofotómetro de reflectancia

Se utilizó el espectrofotómetro de reflectancia para la comparación de muestras teñidas, empleando el iluminante D65, observador 10° y trabajando en el espacio de color CIELAB. Para comparar las muestras se obtuvo el espectro de reflectancia y la curva K/S a longitudes de onda entre 400 y 700 nm, basada en la ley de Kubelka/Munk, que a continuación se representa:

$$\frac{K(\lambda)}{S(\lambda)} = \frac{[1 - R_{\infty}(\lambda)]^2}{2 \cdot R_{\infty}(\lambda)}$$

En la que:

- $K(\lambda)$ Coeficiente de absorción espectral
- $S(\lambda)$ Coeficiente de difusión espectral
- $R^\infty(\lambda)$ Factor de reflectancia intrínseca espectral

La figura 4.13 muestra (en la parte superior de la izquierda) las coordenadas cromáticas CIELAB en coordenadas cartesianas; la claridad L^* adopta valores que van desde 0 para el negro hasta 100 para el blanco, a^* y b^* forman un plano perpendicular a la claridad o luminosidad. El origen de los ejes principales del plano corresponde al valor 0, los valores positivos de a^* ($a^* > 0$) presentan tendencia hacia el rojo, mientras que los negativos ($a^* < 0$) serán colores verdosos. El eje de las coordenadas b^* cuando adopta valores positivos ($b^* > 0$) tiende hacia colores amarillos y si los valores son negativos ($b^* < 0$) los colores serán azules.

En la misma figura, en el esquema inferior de la derecha, se representa el espacio de color L^*C^*h , que utiliza en coordenadas polares el mismo espacio CIELAB, igual que en el anterior, la claridad L^* adopta valores de 0 a 100. El cromatismo C^*_{ab} ($=[a^{*2} + b^{*2}]^{1/2}$) adopta valores de 0 a 60. El matiz o tono h_{ab} ($= \arctan [b^*/a^*]$) expresado en la escala de 0° a 360° ^[4.3].

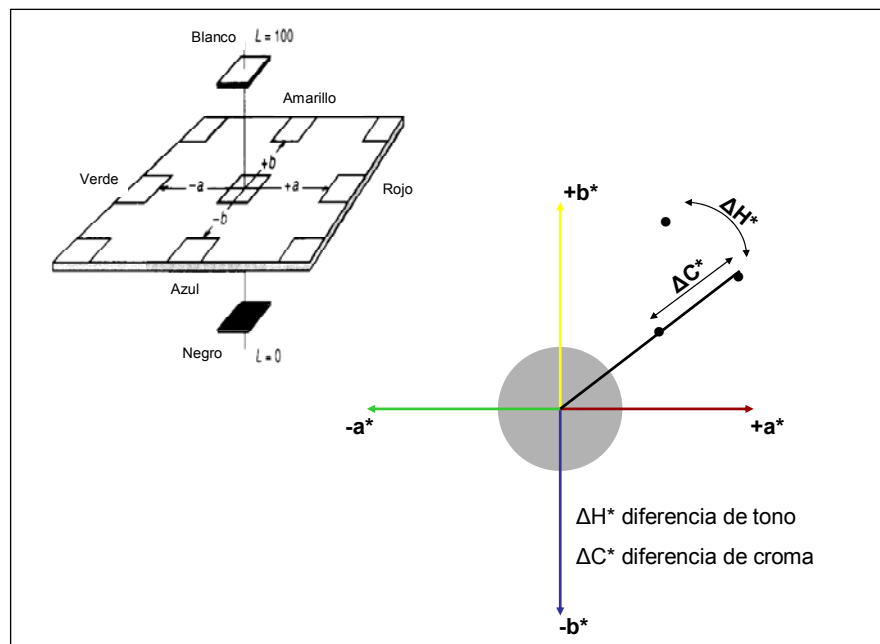


Figura 4.13.- Coordenadas colorimétricas CIELAB

El programa informático del espectrofotómetro a partir de las diferencias de claridad (ΔL^*), matiz o tono (ΔH^*), croma (ΔC^*) y coordenadas CIELAB (Δa^* , Δb^*), de dos muestras coloreadas, calcula la diferencia de color ΔE^*_{ab} , para juzgar la aceptabilidad de imitación de un color (tolerancia pasa/falla).

**5.- RESULTADOS I:
FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA
DE BAÑOS RESIDUALES DE
TINTURA DE COLORANTES
REACTIVOS**

5. - RESULTADOS I: FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA DE BAÑOS RESIDUALES DE TINTURA DE COLORANTES REACTIVOS

En este primer capítulo de resultados y siguiendo el plan de trabajo expuesto en el capítulo 3 de objetivos, se realizaron tratamientos de baños procedentes de la tintura por agotamiento de algodón con colorantes reactivos, mediante fotocátalisis heterogénea con dióxido de titanio como fotocatalizador.

Con estas primeras pruebas se pretendía comprobar la capacidad de degradación de los principales cromóforos (azo, antraquinona y ftalocianina) de los colorantes reactivos sometidos a fotocátalisis heterogénea, realizando pruebas por exposición solar en reactores abiertos y en plantas de detoxificación solar, con la finalidad de explorar la posibilidad de reutilización de los baños tratados.

Se trabajó en primer lugar con colorantes con cromóforo azo, debido a que era el grupo de colorantes más estudiado en la bibliografía, con buenos resultados^[5.1-5.5]. Con estos colorantes se trabajó en primer lugar en reactor abierto y en una segunda experiencia se empleó la planta piloto de detoxificación solar para el tratamiento de 25 a 40 litros de baño.

En una segunda fase, se emplearon colorantes con tres cromóforos diferentes, azo, antraquinona y ftalocianina, al objeto de comparar los resultados obtenidos con cada uno de ellos y comprobar la eficacia del tratamiento en cada caso. Para terminar las pruebas de este capítulo, se realizó una segunda tintura con uno de los baños tratados con resultado positivo para comprobar la viabilidad de su reutilización. A continuación se detallan las experiencias realizadas con cada uno de los colorantes empleados.

5.1. - FOTOCATÁLISIS SOLAR HETEROGÉNEA DEL BAÑO RESIDUAL DE TINTURA DEL COLORANTE REACTIVO RED 110

En esta primera prueba se utilizó un colorante reactivo de cromóforo azo, por ser estos colorantes, como se ha indicado anteriormente, los más estudiados en la bibliografía ^[5.1-5.5]. Se utilizó el colorante comercial Rojo Sumifix BB 150%; colorante reactivo con cromóforo azo y grupo reactivo vinilsulfona de Sumitomo Chemical Co. Ltd., correspondiente al Reactive Red 110.

El ensayo consistió, en el tratamiento de las aguas residuales procedentes de la tintura de algodón con el colorante Reactive Red 110, mediante fotocatalisis solar heterogénea con TiO_2 , por exposición solar directa en reactor abierto.

Las tinturas se realizaron por agotamiento en aparato de laboratorio Tint-control, sobre muestras de 10 g de tejido de algodón, en las condiciones que a continuación se detallan:

- ✓ Intensidad de tintura del 2% sobre peso de materia
- ✓ Relación de baño de 1/40
- ✓ Sulfato Sódico: 50 g/L
- ✓ Carbonato Sódico: 12 g/L

Después de la tintura, se realizó un jabonado en las condiciones indicadas en la figura 5.1, seguido de un lavado con agua a 95°C durante 30 minutos. El procedimiento se ajustó a la curva de tintura representada en la figura 5.1.

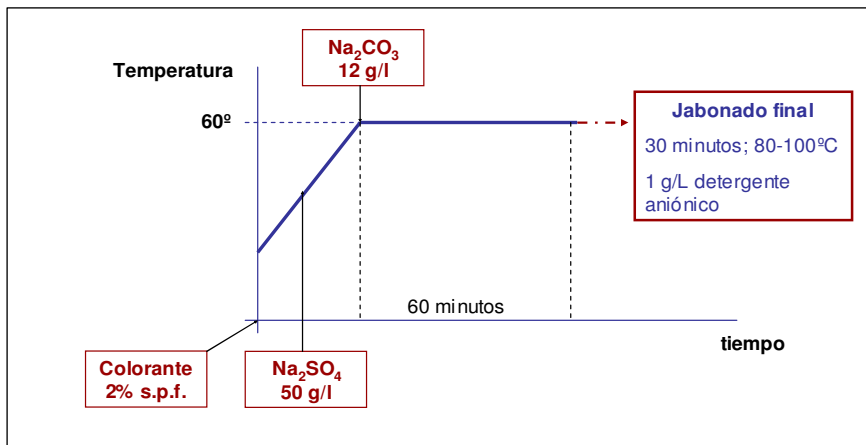


Figura 5.1.- Curva de tintura con el colorante Reactive Red 110

La toma de muestras durante el tratamiento de exposición a la luz solar, se realizaron siguiendo la metodología descrita para el caso en el apartado correspondiente del capítulo 4 de metodología.

Análisis de las muestras

Se realizó el barrido del espectro del colorante, como se observa en la gráfica de la figura 5.2, para obtener la longitud de onda en la máxima absorbancia, que se utilizó en la medida de la absorbancia de cada una de las muestras tomadas, a lo largo del ensayo, después de separar el TiO_2 por filtrado. Se determinaron además, el pH, la conductividad y la demanda química de oxígeno (DQO) de las muestras inicial y final.

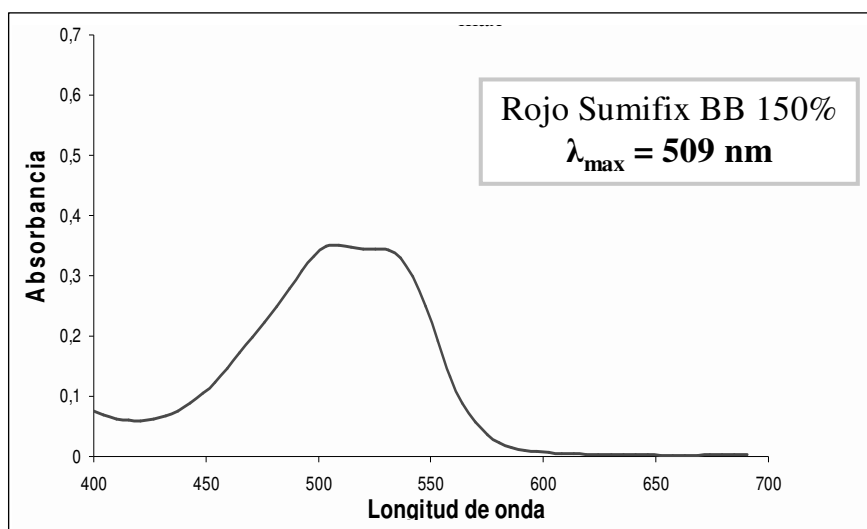


Figura 5.2.- Espectro del colorante Reactive Red 110

Antes de empezar los tratamientos de baños residuales de tintura del colorante Reactive Red 110, se analizó el tipo y cantidad de dióxido de titanio a utilizar en los ensayos posteriores.

Comparación TiO_2 Aldrich y Degussa

Se realizaron pruebas de degradación de los baños residuales de tintura con TiO_2 Aldrich y TiO_2 Degussa, resultando el segundo más efectivo (figuras 5.3 y 5.4), confirmando los datos de la bibliografía ^[5.5]; a partir de este resultado,

se utilizó el Aeroxide ® TiO₂ P25 de Degussa en todas las experiencias realizadas en el presente trabajo. Los baños empleados fueron:

- ✓ Baño 1: 250 ml de baño de tintura + 250 mg/L de TiO₂ Aldrich.
- ✓ Baño 2: 250 ml de baño de tintura + 250 mg/L de TiO₂ Degussa.

En la tabla y la gráfica de la figura 5.3 se muestra la absorbancia de cada uno de los baños tratados, en función de los tiempos de exposición.

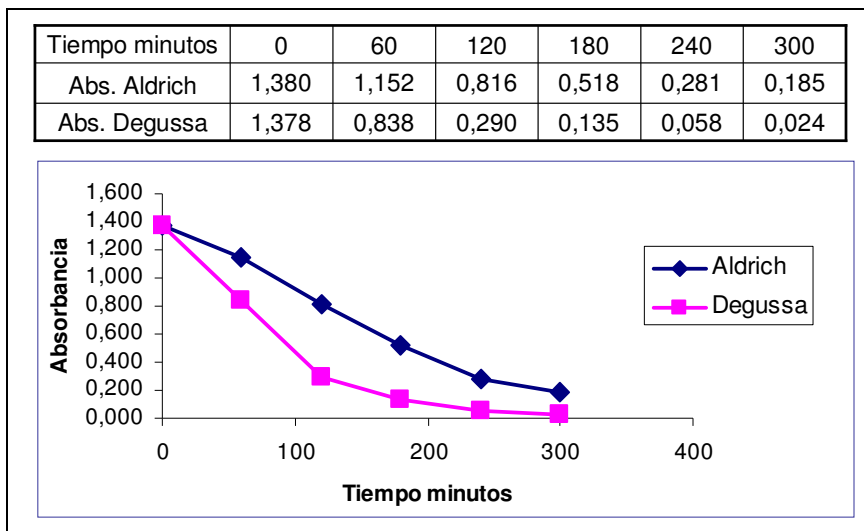


Figura 5.3.- Comparación entre dióxido de titanio de Aldrich y Degussa

En la gráfica de la figura 5.4. se comparan las cinéticas de degradación de los baños tratados. Aunque durante la degradación del baño residual de tintura de un colorante intervienen multitud de reacciones simultaneas, lo que no permite hablar de una sola cinética de reacción, para comparar resultados es útil asignar una pseudo-cinética al proceso.

En nuestro caso, la degradación de baños de tintura sometidos a fotocátalisis solar, se ajustaba bastante bien a una cinética de reacción de pseudoprimer orden [$kt = \ln(A_i/A_o)$], por lo que se utilizó para comparar resultados de los distintos tratamientos.

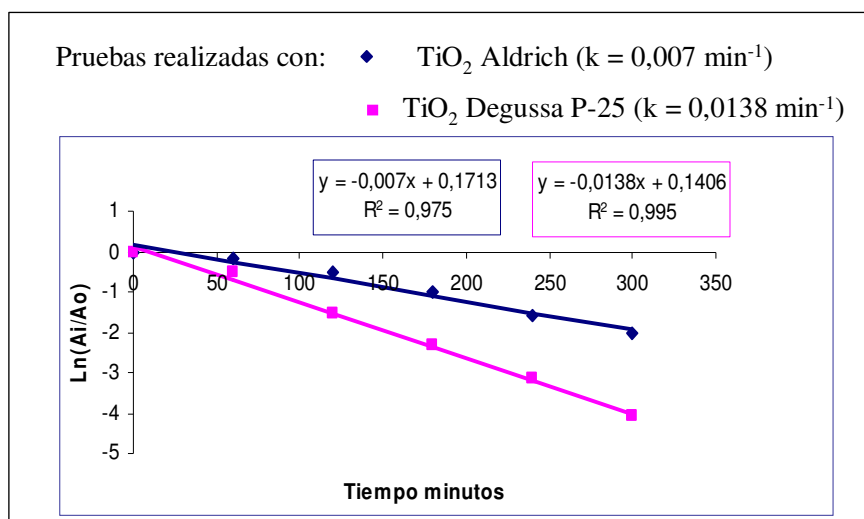


Figura 5.4.- Comparación de cinéticas de degradación de baños con TiO_2 Aldrich y Degussa

Cantidad de fotocatalizador a emplear

Aunque la bibliografía recomienda, para diferentes tipos de contaminantes orgánicos cantidades de TiO_2 de 0,20 g/L ^[5-6, 5-7], en el caso de los baños residuales de tintura, debido a su elevada coloración, en la bibliografía se recomienda emplear cantidades fotocatalizador más elevadas, de alrededor de 1 g/L ^[5,8].

Se comprobó que con mayores cantidades de TiO_2 la degradación se producía con mayor rapidez. Las cantidades de TiO_2 utilizadas fueron de 1 g/L y de 2 g/L.

A la vista de los resultados, se vio que la velocidad de degradación era mayor con estas concentraciones de dióxido de titanio, que con la empleada en las pruebas anteriores (0,25 g/L de TiO_2), por lo que se optó por tomar muestras cada 15 minutos, los resultados de la absorbancia de los baños en función del tiempo de tratamiento se muestran en la tabla y la gráfica de la figura 5.5.

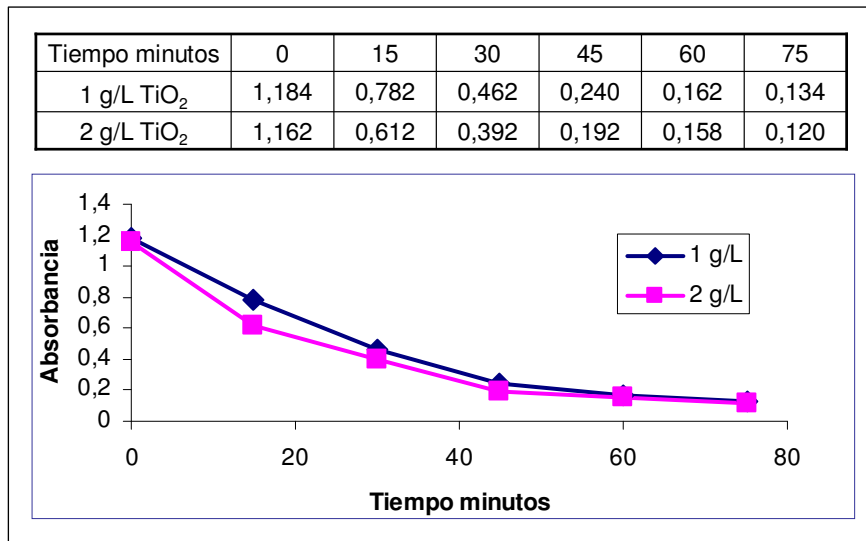


Figura 5.5.- Comparación de absorbancia en función del tiempo, para 1 y 2 g/L de TiO₂

En la gráfica de la figura 5.6, se muestran las cinéticas de degradación de los baños tratados con 1 y 2 g/L de dióxido de titanio; comparando ambas cinéticas, se consideró que era suficiente utilizar 1 g/L de dióxido de titanio para las siguientes pruebas.

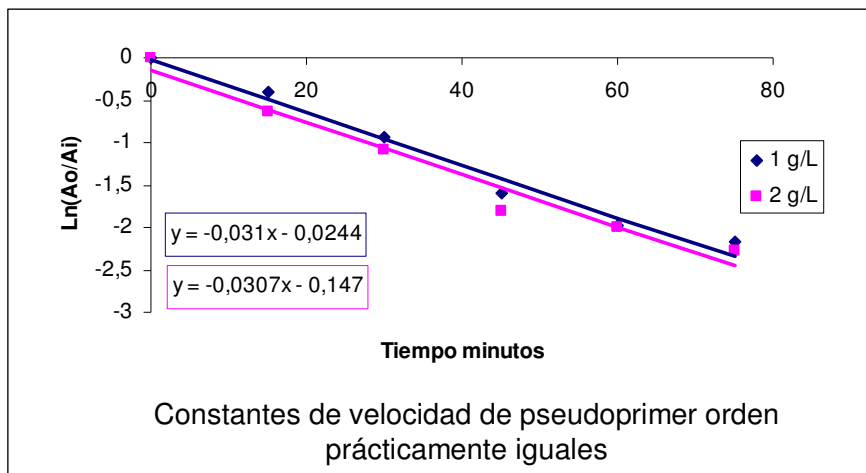


Figura 5.6.- Comparación de cinéticas de reacción a dos concentraciones de TiO₂

Fotocatálisis del baño residual de tintura

Una vez realizadas las pruebas previas, se comenzó con el tratamiento fotocatalítico de los baños. La tintura se realizó en las condiciones indicadas anteriormente, siguiendo la curva de tintura descrita en la figura 5.1. El baño residual obtenido expuesto a la luz solar se preparó en reactor abierto con 250 ml del baño resultante, a los que se añadió 1 g/l de TiO_2 Degussa P-25. Se tomaron muestras cada 15 minutos y se realizaron los análisis pertinentes. La tabla y la gráfica de la figura 5.7 nos muestran la evolución del baño durante el proceso de fotocatalisis heterogénea.

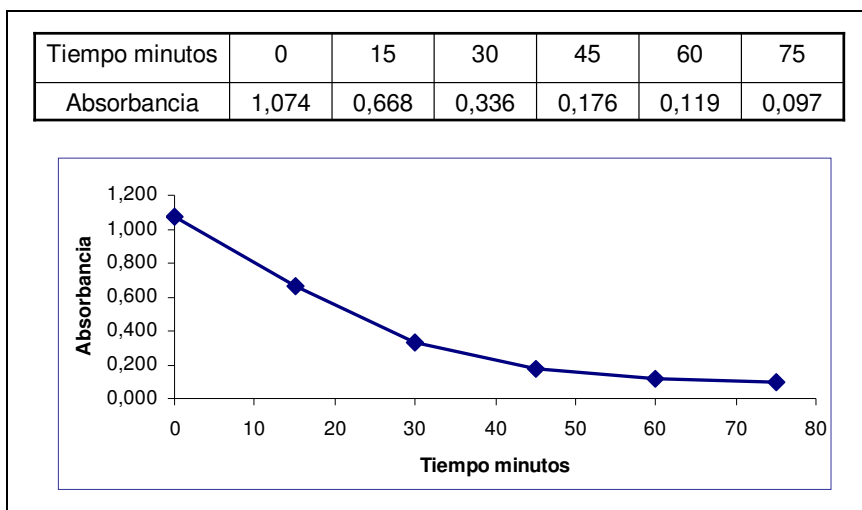


Figura 5.7- Fotocatálisis heterogénea del baño residual de tintura del Reactive Red 110

En la gráfica de la figura 5.8, se representa la degradación del baño mediante una cinética de reacción de pseudoprimer orden, con una constante de reacción $k = 0,034 \text{ min}^{-1}$.

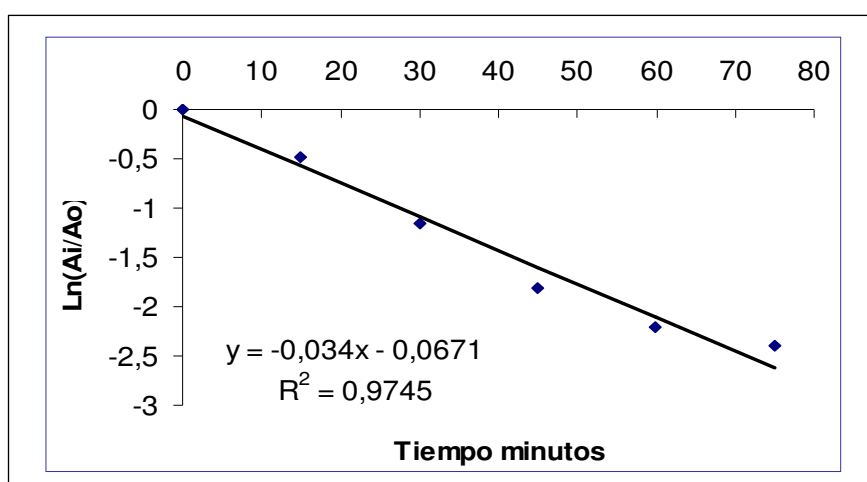


Figura 5.8.- Cinética de reacción del colorante Reactive Red 110

En la tabla 5.1, se muestran los parámetros de los baños antes de su tratamiento y al final del mismo.

Baño residual de tintura + TiO ₂	Baño inicial	Baño final
pH	10,55	10,80
Conductividad	46 mS/cm	44 mS/cm
DQO	100 mg/L	25 mg/L

5.1.- Parámetros de los baños de tintura inicial y tratado del Reactive Red 110

En la tabla 5.2, se observa la evolución del baño a lo largo del tratamiento.








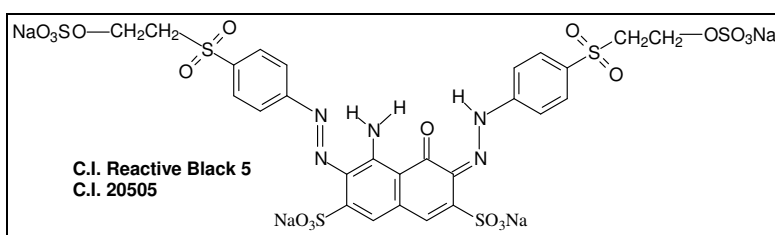
TIEMPO (MINUTOS)	ABSORBANCIA (UA)/COLOR
0	Absorbancia: 1,074 
15	Absorbancia: 0,668 
30	Absorbancia: 0,336 
45	Absorbancia: 0,176 
60	Absorbancia: 0,119 
75	Absorbancia: 0,097 
COMPARACIÓN 0 – 75	

Tabla 5.2.- Decoloración del baño residual de tinte del Reactive Red 110 en función del tiempo de tratamiento

5.2.- FOTOCATÁLISIS SOLAR HETEROGÉNEA DEL BAÑO RESIDUAL DE TINTURA DEL COLORANTE REACTIVE BLACK 5

Para esta segunda prueba, se seleccionó el colorante Reactive Black 5, muy estudiado en la bibliografía ^[5.9-5.12], con la finalidad de realizar el tratamiento en planta piloto de detoxificación solar. El tratamiento de las aguas residuales procedentes de la tintura de algodón con el colorante Reactive Black 5 (colorante bis-azoico con dos grupos reactivos vinilsulfona), mediante fotocatalisis solar heterogénea con TiO₂, se realizó en una planta piloto, con capacidad para el tratamiento simultáneo de entre 25 y 40 litros de baño. El colorante comercial empleado fue el Negro Sumifix B 150% de Sumitomo Chemical Co., Ltd.



Fórmula 5.1.- Reactive Black 5

Las tinturas sobre tejido de algodón, se realizaron por agotamiento en recipiente de gran volumen y empleando una plancha calefactora eléctrica para el calentamiento del baño, siguiendo la curva de tintura de la figura 5.9. Las condiciones de tintura fueron:

- ✓ Intensidad de tintura del 4% sobre peso de materia
- ✓ Relación de baño de 1/40
- ✓ Sulfato Sódico: 80 g/L
- ✓ Carbonato Sódico: 18 g/L

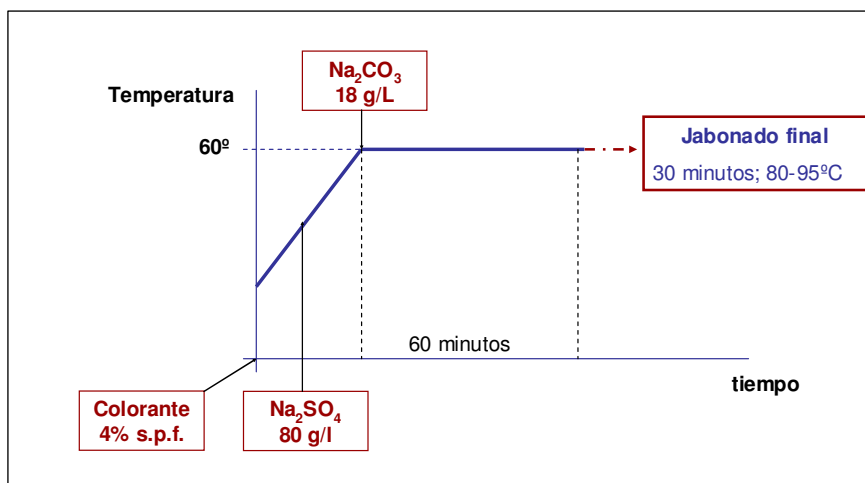


Figura 5.9.- Curva de tincura con el colorante Reactive Black 5

Con las tinturas realizadas, se obtuvo un volumen de baño residual de 15 litros. Para completar el volumen necesario para la puesta en marcha de la planta piloto y al objeto de rebajar en parte la elevada intensidad de color del mismo, se diluyó con agua en la proporción de 1/1, adicionando a continuación 1 g/L de TiO₂ para el tratamiento.

Análisis de las muestras

Se realizó el barrido del espectro del colorante, como muestra la gráfica de la figura 5.10, para obtener la longitud de onda en la máxima absorbancia, que se utilizó en la medida de la absorbancia de cada una de las muestras tomadas, a lo largo del ensayo, después de separar el TiO₂ por filtración. Se determinó además, el pH, la conductividad y el carbono orgánico total (COT) de las muestras inicial y final.

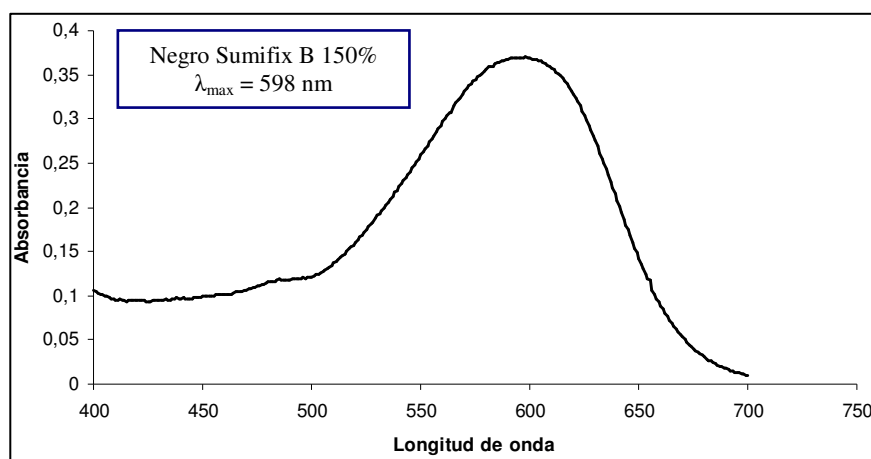


Figura 5.10.- Espectro del colorante Reactive Black 5

Tratamiento en planta piloto

Se mantuvo un tiempo total de exposición de 7 horas, tomando muestra al inicio del tratamiento, a las 2 y 5 horas de exposición y al final del proceso. En las fotografías de la figura 5.11 se observa la evolución del baño al principio y fin del ensayo.

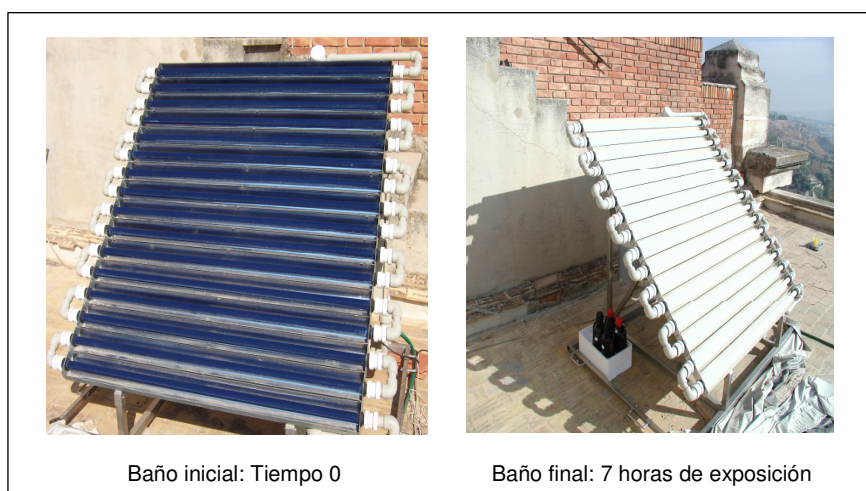


Figura 5.11.- Tratamiento en planta piloto del colorante Reactive Black 5

En la tabla y la gráfica de la figura 5.12 se puede seguir el proceso de decoloración del baño tratado en función de las horas de exposición y de la energía radiante acumulada.

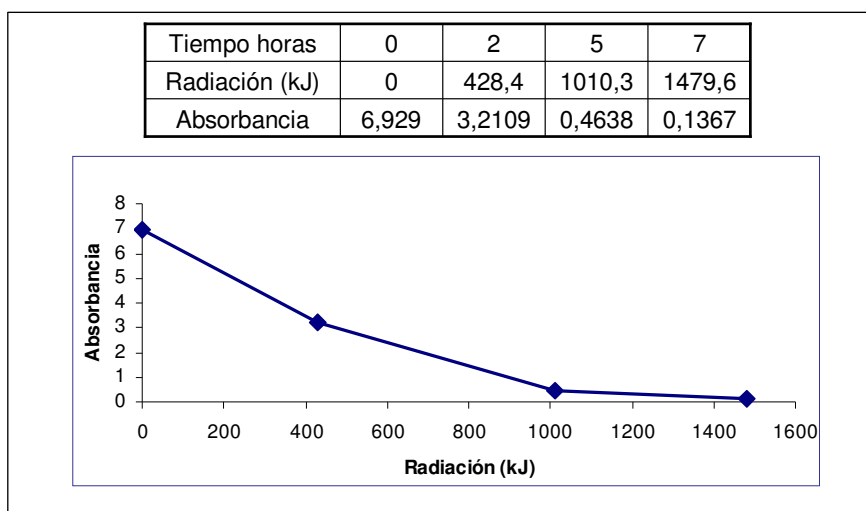


Figura 5.12.- Fotocatálisis solar heterogénea, del Reactive Black 5, en planta piloto

En la gráfica de la figura 5.13., se muestra la cinética de la decoloración del baño, ajustándola a una cinética de pseudoprimer orden. Se representa $\ln(A_i/A_o)$ frente al tiempo en minutos para poder comparar con otros ensayos.

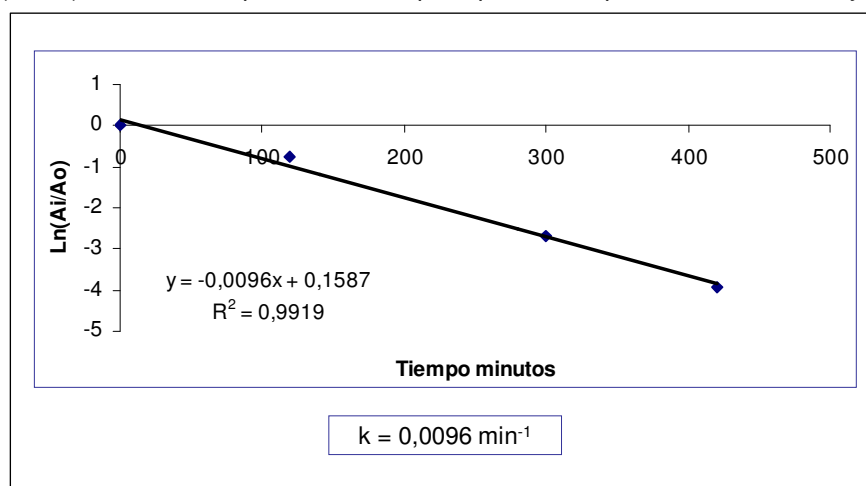


Figura 5.13.- Fotocatálisis solar heterogénea, del Reactive Black 5, en planta piloto: Cinética

En la tabla 5.3., se indican los resultados obtenidos en las distintas analíticas del baño de tintura antes del tratamiento y al final del mismo.

Baño de tintura + 1 g/L TiO ₂	Baño inicial	Baño final
pH	10,45	10,43
Conductividad	45,7 mS/cm	44,5 mS/cm
COT	322 mg/L	81,67 mg/L

Tabla 5.3- Parámetros de los baños inicial y final del Reactive Black 5

Respecto de la puesta a punto y utilización de la planta piloto, se debe indicar que debido al volumen de baño a tratar, dicha planta es un equipo excelente para la realización de pruebas y tratamientos con baños residuales procedentes de empresas del ramo; no obstante y por el mismo motivo, el trabajo a realizar resulta muy largo y laborioso, en el caso de tinturas de laboratorio, además de consumir gran cantidad de materia prima y reactivos.

5.3.- COMPARACIÓN DEL TRATAMIENTO DE COLORANTES CON CROMÓFORO AZO, ANTRAQUINONA Y FTALOCIANINA.

En esta tercera prueba, una vez puestos a punto todos los métodos y técnicas necesarios y comprobada la viabilidad del tratamiento de colorantes con cromóforo azo, se abordó el tratamiento, mediante fotocátalisis solar heterogénea con TiO_2 , de aguas residuales procedentes de los procesos de tintura de algodón con tres colorantes azules de la gama Procion H-EXL^[5,13], con el objetivo de comparar los resultados obtenidos con los tres cromóforos habituales en los colorantes de aplicación textil. Los colorantes utilizados fueron:

- ✓ Azul Procion H-EXL (cromóforo antraquinona)
- ✓ Marino Procion H-EXL (cromóforo azo)
- ✓ Turquesa Procion H-A (cromóforo ftalocianina)

Las tinturas, igual que en los casos anteriores, se realizaron en Tint-control, sobre muestras de 10 g de tejido de algodón, relaciones de baño de 1/40, con intensidades del 1% sobre peso de materia y siguiendo la curva de tintura indicada en la figura 5.14.

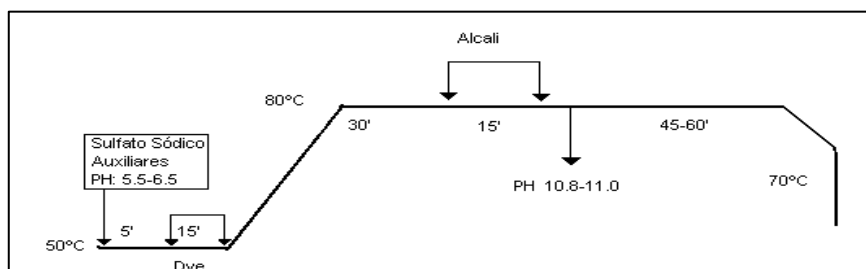


Figura 5.14.- Curva de tintura de los colorantes de la gama Procion H-EXL

Las cantidades tanto de sal, como de álcali vienen reflejadas en la tabla 5.4. (en azul las cantidades para las tinturas realizadas al 1% s.p.f.).

Las pruebas se realizaron por exposición solar directa, en reactor abierto y con agitación continua. La concentración de TiO_2 fue en todos los casos de 0.25 g/L, inferior a la de los ensayos anteriores debido a la menor intensidad de tintura y a que se emplearon colorantes birreactivos, con un mayor porcentaje de fijación en fibra. Las muestras se tomaron cada 45 minutos durante aproximadamente cuatro horas, enrasando previamente con agua

destilada para compensar la evaporación y marcando un nuevo enrase en cada toma.

Concentración (%)	Sulfato Sódico (g/l)		Álcali (g/l)	Tiempo de fijación
	Algodón no mercerizado	Algodón mercerizado	Carbonato sódico	
Más de 0.1	10	5	10	45
0.11-0.30	20	10	10	45
0.31-0.50	30	20	10	45
0.51-1.00	45	30	15	45
1.01-2.00	60	40	15	45
2.01-4.00	70	55	20	60
más de 4.00	90	65	20	60

Tabla 5.4.- Requerimientos de sal y álcali para colorantes Procion H-EXL: tiempo de fijación

Análisis de las muestras

Se realizó el barrido del espectro de los colorantes para obtener la longitud de onda en la máxima absorbancia; estos valores, indicados en la tabla 5.5, se utilizaron para las medidas de la absorbancia de cada una de las muestras tomadas, a lo largo del ensayo, después de separar el TiO_2 por filtración. Se determinó además, el pH, la conductividad y el carbono orgánico total (COT) de las muestras inicial y final.

Colorante	λ_{max}
Azul Procion	626
Marino Procion	602
Turquesa Procion	666

Tabla 5.5.- Longitudes de onda en la máxima absorbancia

En la tabla 5.6 se muestran los resultados obtenidos en las medidas del pH y la conductividad de las muestras iniciales y finales de cada uno de los colorantes tratados.

Colorante	pH		Conductividad (mS/cm)	
	Inicial	Final	Inicial	Final
Azul Procion	10.44	10.35	57.7	57.1
Marino Procion	10.42	10.35	56.8	56.3
Turquesa Procion	10.51	10.34	54.3	54.2

Tabla 5.6.- Parámetros de los baños antes y después de la fotocátalisis

Una vez más, como era de prever, los cambios de estos parámetros fueron mínimos en todos los casos, únicamente cabe reseñar la dilución producida por el enrase en cada toma de muestra. A continuación, en la tabla 5.7., se indican los valores de carbono orgánico total (COT) de los baños iniciales y finales de los tres colorantes, así como la variación de COT tras el proceso de fotocátalisis.

Colorante	Baño inicial	Baño final	Variación
	COT	COT	COT
Azul Procion	87	23	74%
Marino Procion	107	31	71%
Turquesa Procion	58	55	5%

Tabla 5.7.- Carbono orgánico total (mg/L) de los baños iniciales y finales

La disminución del carbono orgánico total, es una medida de la mineralización del colorante. A mayor degradación, mayor disminución del COT.

- ✓ Los dos azules muestran una disminución del COT superior al 70%.
- ✓ En el turquesa, el COT disminuye menos de un 5%.

Estos resultados muestran que el Turquesa Procion, sufre durante el proceso una oxidación parcial con una mínima mineralización. En cambio, tanto el Azul como el Marino Procion son oxidados en mayor medida, alcanzando mineralizaciones superiores al 70%. Se detallan a continuación los resultados de las pruebas realizadas con cada uno de los colorantes de la gama Procion H-EXL.

Azul Procion H-EXL

En la tabla y la gráfica de la figura 5.15. se muestra, para el colorante azul Procion, la absorbancia del baño, en función de los tiempos de exposición.

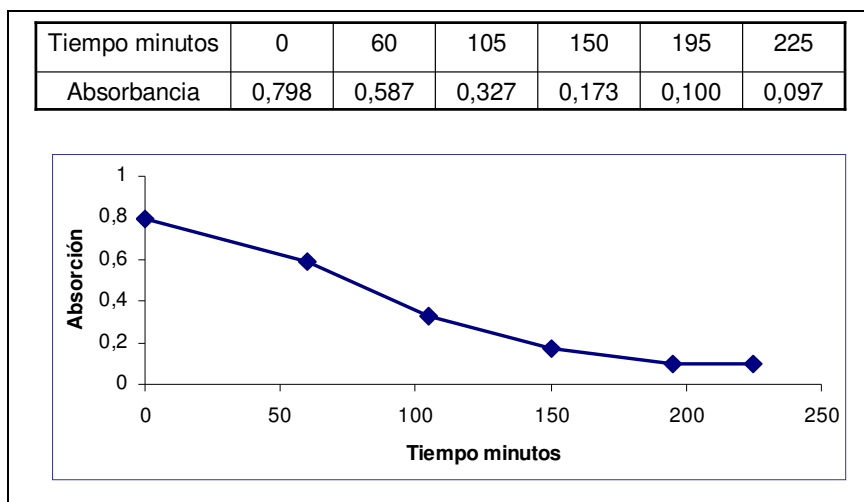


Figura 5.15.- Fotocatálisis heterogénea del Azul Procion H-EXL

En la fotografía de la figura 5.16. se muestra la comparación visual entre el baño inicial y final del colorante Azul Procion, tras ser sometido al proceso de fotocatalisis durante 3 horas y 45 minutos. El vaso de precipitados pequeño corresponde al baño inicial y el grande al final.



Figura 5.16.- Azul Procion: Baños de tintura antes y después del tratamiento

Marino Procion H-EXL

En la tabla y la gráfica de la figura 5.17. se muestra, para el colorante marino Procion, la absorbancia del baño en función de los tiempos de exposición.

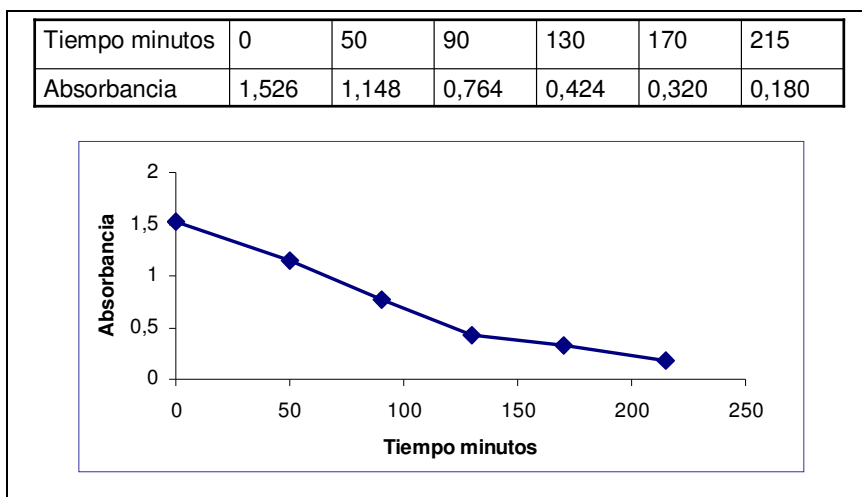


Figura 5.17.- Fotocatálisis heterogénea del Marino Procion H-EXL

Turquesa Procion H-A

En la tabla y la gráfica de la figura 5.18. se muestra, para el turquesa Procion, la absorbancia del baño tratado, en función de los tiempos de exposición.

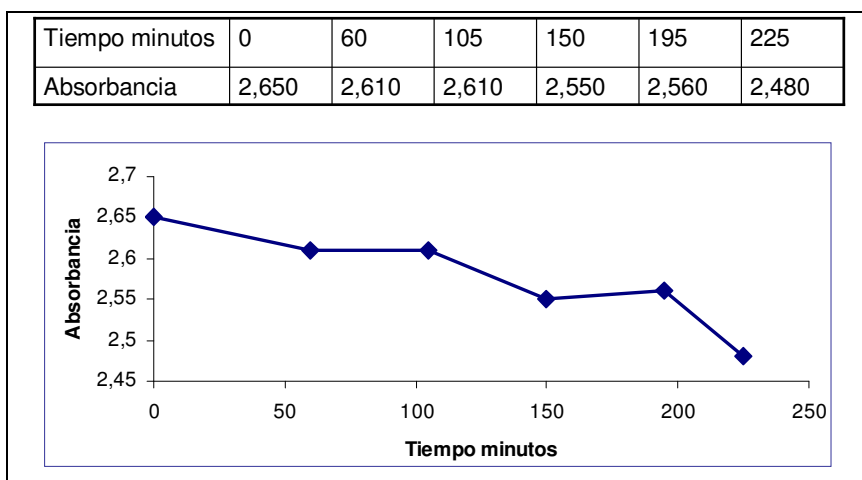


Figura 5.18.- Fotocatálisis solar del Turquesa Procion H-A

En la gráfica de la figura 5.19. se compara la evolución de la absorbancia en función del tiempo de tratamiento, de cada uno de los baños de los colorantes azul, marino y turquesa; en la gráfica de la figura 5.20., se comparan las cinéticas de reacción de los baños de tincura de los tres colorantes, ajustados a una cinética de reacción de pseudoprimer orden.

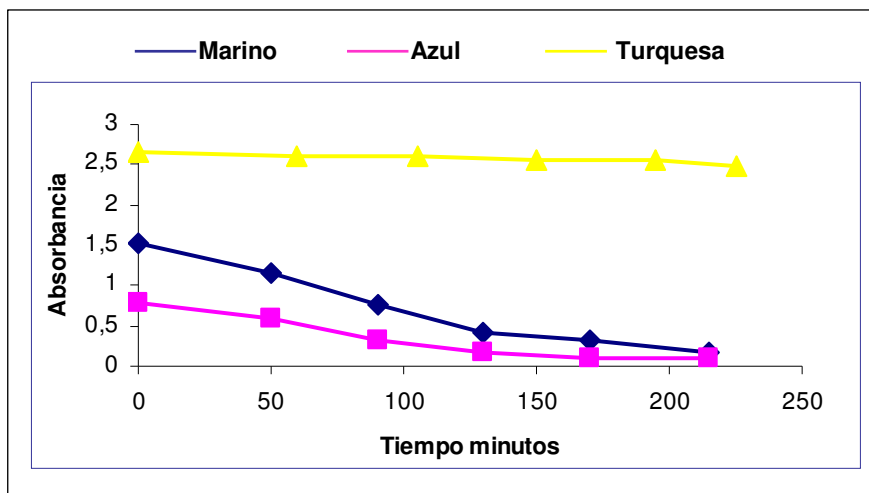


Figura 5.19.- Comparación de resultados de los tratamientos de los colorantes Procion H-EXL

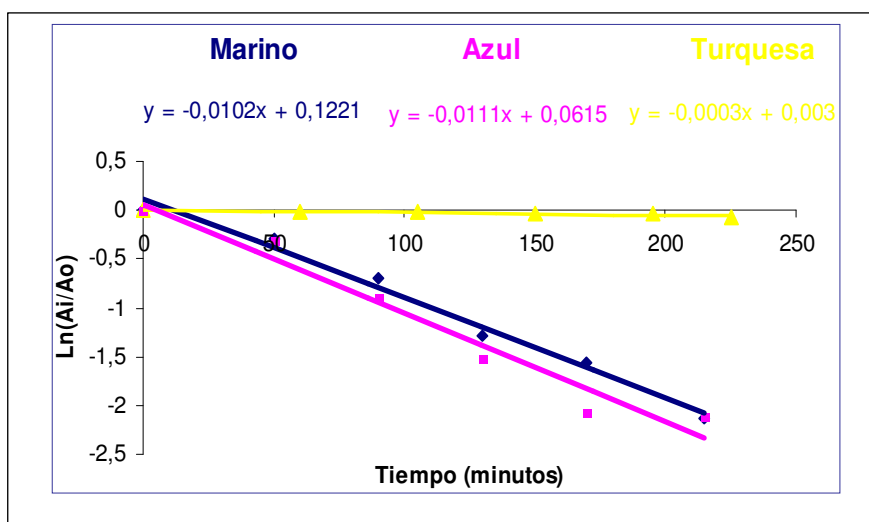


Figura 5.20.- Fotocatálisis heterogénea: Comparación de cinéticas de los colorantes Procion H-EXL

Finalmente, en tabla 5.8. se puede apreciar que los colorantes azul y marino presentan una cinética de degradación rápida ($k > 0,01 \text{ min}^{-1}$), comparada con el turquesa, junto con una pérdida de color elevada (88%) y una disminución del carbono orgánico total superior al 70%; en el caso del turquesa la degradación fue mínima en todos los aspectos.

Colorante	$k \text{ min}^{-1}$	Perdida de color	Disminución COT
Azul	0,0105	88%	74%
Marino	0,0102	88%	71%
Turquesa	0,0003	6,5%	5%

Tabla 5.8.- Variación de parámetros de los colorantes Prorción H-EXL

Estos resultados confirman las publicaciones ^[5.1-5.5] que indican la posibilidad de tratar los colorantes de cromóforo azo y antraquinona mediante fotocatalisis solar heterogénea y muestran la resistencia del cromóforo ftalocianina frente a estos tratamientos, por lo que deberá estudiarse su degradación mediante otros procesos de oxidación avanzada, como por ejemplo foto-Fenton o procesos like-Fenton.

5.4.- REUTILIZACIÓN DE AGUAS TRATADAS MEDIANTE FOTOCATÁLISIS SOLAR HETEROGÉNEA, EN UNA SEGUNDA TINTURA

Para terminar con este primer capítulo de resultados y como se propuso en la introducción del mismo, al objeto de comprobar la posibilidad de reutilización de los baños residuales de tintura tras su tratamiento mediante fotocátalisis solar heterogénea, se utilizó el baño tratado del colorante Reactive Red 110 (tras filtración para eliminar el TiO_2 y ajuste de pH y conductividad)) para realizar una nueva tintura, en las mismas condiciones que la inicial.

La tintura realizada con el agua tratada (2ª tintura en la figura 5.21.), siguiendo la curva de tintura 5.1., se comparó con la realizada en la prueba 5.1. con agua limpia (1ª tintura en la figura 5.21.), mediante espectrofotometría de reflectancia (% de reflectancia, curva K/S y diferencia global de color ΔE), los resultados se muestran en la figura 5.21. y en la tabla 5.9.

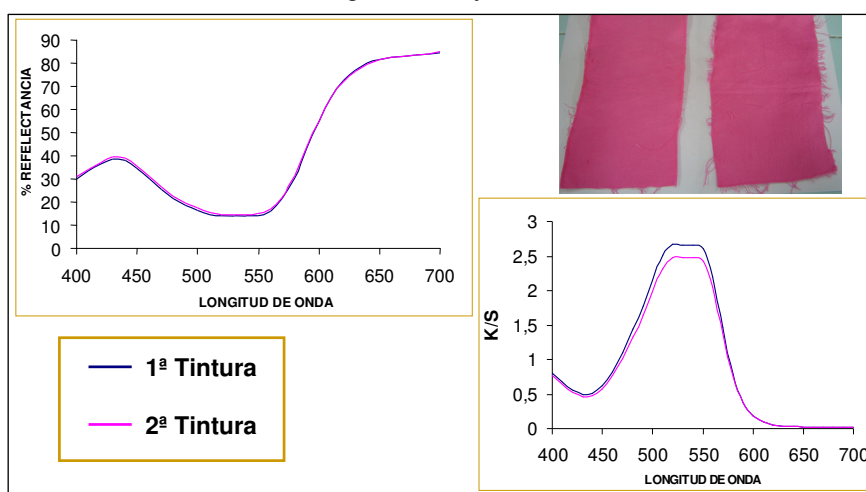


Figura 5.21.- Comparación de tinturas con el colorante Reactive Red 110 mediante espectrofotometría de reflectancia

D65/10 ^o	1 ^a Tintura	2 ^a Tintura	Incremento
L*	59,9993	60,5808	0,5815
a*	48,5516	47,3509	-1,2006
b*	-51529	-5,5286	-0,3757
C*	48,8242	47,6726	-1,1517
h	353,9418	353,3404	-0,5064
ΔE^*_{ab}	PASA		1,3859

Tabla 5.9.- Diferencia de color ΔE , Reactive Red 110

Por otra parte, se evaluó la solidez al lavado de ambas tinturas, según norma UNE-EN ISO 105-C10: 2006, ensayo A(1) a 40°C, durante 30 minutos. Los resultados, mostrados en la tabla 5.10. fueron en todos los casos prácticamente iguales para las dos muestras teñidas.

ESCALA DE GRISES: CAMBIO DE COLOR	
1 ^a Tintura	5
2 ^a Tintura	5
ESCALA DE GRISES: DESCARGA	
1 ^a Tintura	4 - 5
2 ^a Tintura	4 - 5

Tabla 5.10.- Evaluación de solidez al lavado: Norma UNE-EN ISO 105-C10: 2006. A(1)

5.5.- CONCLUSIONES AL CAPÍTULO DE RESULTADOS I

- ✓ El tratamiento del baño residual de tintura del colorante Reactive Red 110 (colorante de cromóforo azo), mediante fotocátalisis solar heterogénea con 1 g/l de TiO_2 (P-25 Degussa), conduce a una decoloración del 91%, medida en espectrofotómetro UV-visible, tras exposición a la luz solar durante 75 minutos. Se obtiene una reducción del 75% de la demanda química de oxígeno.
- ✓ En el caso del Reactive Black 5, después del tratamiento en planta piloto de detoxificación solar del baño residual de tintura de algodón, diluido a 1/1 y con 1 g/L de TiO_2 , se consigue una decoloración del 98% (medida en espectrofotómetro UV-visible) tras una irradiación de 1.500 kJ. Así mismo, se obtiene una pérdida de carbono orgánico total del 75%.

Con respecto a los tratamientos de baños residuales de tintura con los tres colorantes azules de cromóforos distintos, se puede apreciar que:

- ✓ Los colorantes de cromóforo azo y antraquinona presentan una cinética de degradación rápida ($k > 0,01 \text{ min}^{-1}$) junto con una pérdida de color del 88% y una disminución del carbono orgánico total superior al 70%.
- ✓ En el caso del colorante con cromóforo ftalocianina, la degradación fue mínima en todos los aspectos, lo que nos indica que estos los colorantes son más resistentes a la fotocátalisis solar heterogénea que los que presentan cromóforo "azo" y "antraquinona".

En cuanto a la reutilización de baños para una segunda tintura, los resultados obtenidos al comparar las muestras teñidas con el colorante Reactive Red 110, preparando los baños de tintura con agua limpia y con agua tratada:

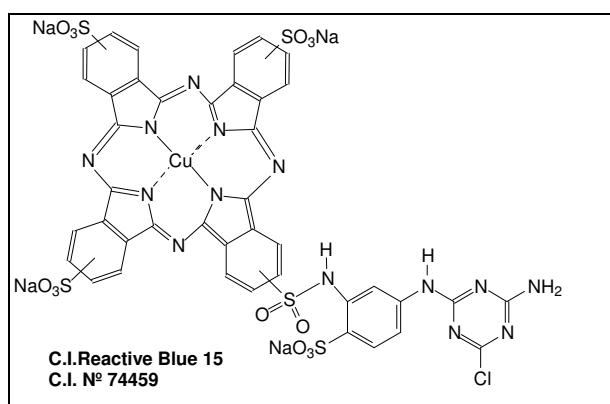
- ✓ Mostraron la igualdad del color obtenido (medido en espectrofotómetro de reflectancia), y la igualdad de solidez al lavado de las tinturas resultantes, lo que permite afirmar que la fotocátalisis heterogénea es útil para la reutilización de los baños de tintura, en el caso de colorantes con cromóforo azo.

**6.- RESULTADOS II:
TRATAMIENTO DE BAÑOS
RESIDUALES DE TINTURA DEL
COLORANTE REACTIVE BLUE 15**

6.- RESULTADOS II: TRATAMIENTO DE BAÑOS RESIDUALES DE TINTURA DEL COLORANTE REACTIVO BLUE 15

Los resultados del capítulo anterior (Resultados I: Experiencia 5.3) mostraron la necesidad de realizar nuevos trabajos experimentales con el fin de conseguir la decoloración de baños residuales de tintura que contengan colorantes con cromóforo ftalocianina, más resistentes a los tratamientos, si lo que se pretende finalmente es la reutilización de los baños procedentes de la tintura de algodón con cualquier combinación de colorantes.

Así pues, se realizaron distintos tratamientos de baños residuales procedentes de la tintura de algodón con un colorante reactivo con cromóforo ftalocianina. El colorante elegido fue el Reactive Blue 15, colorante con grupo reactivo monoclorotriazina y de cromóforo ftalocianina, como se observa en su estructura, representada a continuación.



Fórmula 6.1.- Reactive Blue 15

La elección de este colorante se debió a que siendo monorreactivo presentaba un porcentaje de fijación, en las tinturas, inferior a los birreactivos, con lo que la concentración de colorante en el baño residual era superior al birreactivo empleado en la experiencia 5.3. El colorante comercial empleado fue el Azul Turquesa Cibacrón GF de Ciba.

Se realizaron tratamientos por fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio y tratamientos basados en el empleo de peróxido de hidrógeno, solo o en presencia de sales de hierro para explorar los procesos Fenton y foto-Fenton.

Las tinturas se realizaron por agotamiento en Tint-control, sobre muestras de 10 g de tejido de algodón, en las condiciones indicadas a continuación y siguiendo la curva de tintura de la figura 6.1.

- ✓ Intensidad de tintura del 2% sobre peso de materia
- ✓ Relación de baño 1/40
- ✓ Sulfato sódico 60 g/L
- ✓ Hidróxido sódico de 36^ºBe, 4 ml/L

A continuación se hicieron dos lavados con relación de baño 1/40, con agua a 95°C, durante 30 minutos cada uno. Los baños de lavado se reservaron para mezclarlos con el baño residual de tintura.

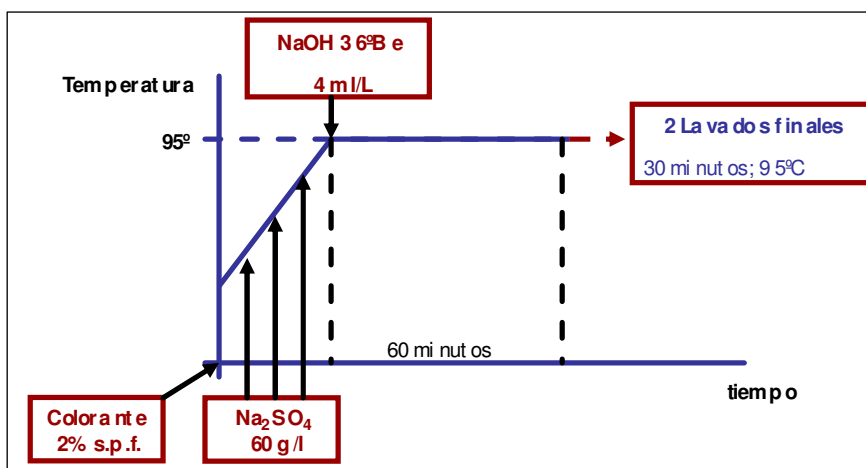


Figura 6.1.- Curva de tintura del colorante Reactive Blue 15

Las pruebas se realizaron, en todos los casos, por exposición en simulador solar de 250 ml de baño en reactor abierto, siguiendo la metodología descrita para el caso en el apartado correspondiente del capítulo 4. El baño para el tratamiento, se obtuvo por mezcla a partes iguales del baño residual de tintura, con los dos baños procedentes de los lavados posteriores.

Análisis de las muestras

Se realizó el barrido del espectro del baño, como muestra la gráfica de la figura 6.2., para obtener la longitud de onda en la máxima absorbancia, que se utilizó en la medida de la absorbancia de cada una de las muestras tomadas, a lo largo del ensayo, después de separar el TiO_2 por filtración en los casos necesarios.

Se determinaron además, pH, conductividad, demanda química de oxígeno (DQO) y carbono orgánico total (COT) de las muestras iniciales y finales de cada prueba.

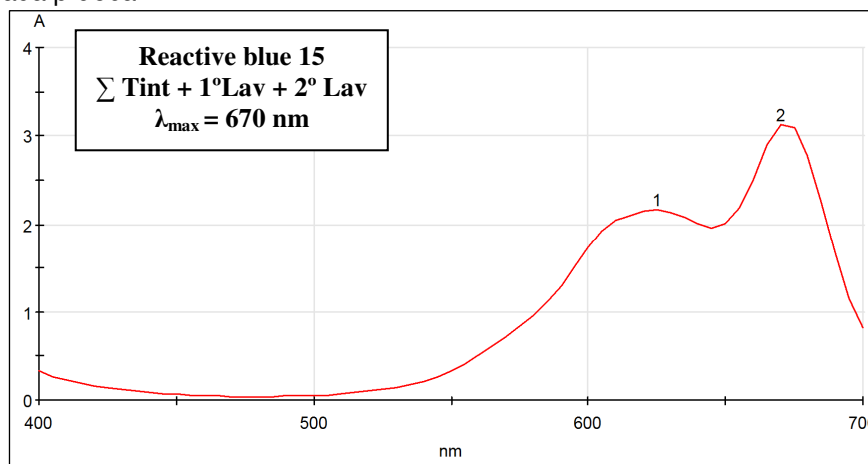


Figura 6.2.- Espectro del baño de tintura y lavados del colorante Reactive Blue 15

Caracterización del baño inicial

En la tabla 6.1. se muestran los parámetros del baño de tintura y lavados del colorante Reactive Blue 15, que se utilizó para los distintos tratamientos que se realizaron en estas experiencias.

	pH	Conductividad	DQO	COT
Σ Tint + 1ºLav + 2ºLav	11,87	26,7 mS/cm	258 mg/L	88,57 mg/L

Tabla 6.1.- Caracterización del baño de tintura y lavados del colorante Reactive Blue 15

6.1.- FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La primera de las pruebas realizadas con el baño procedente de la tintura y lavados de algodón con el Reactive Blue 15, fue mediante fotocatalisis heterogénea con adición de 1 g/L de TiO_2 (Degussa P-25). Las medidas de absorbancia se realizaron previa filtración del dióxido de titanio.

En la tabla y la gráfica de la figura 6.3. se muestra la absorbancia del baño tratado, en función de los tiempos de exposición; la pérdida de color fue del 79% .

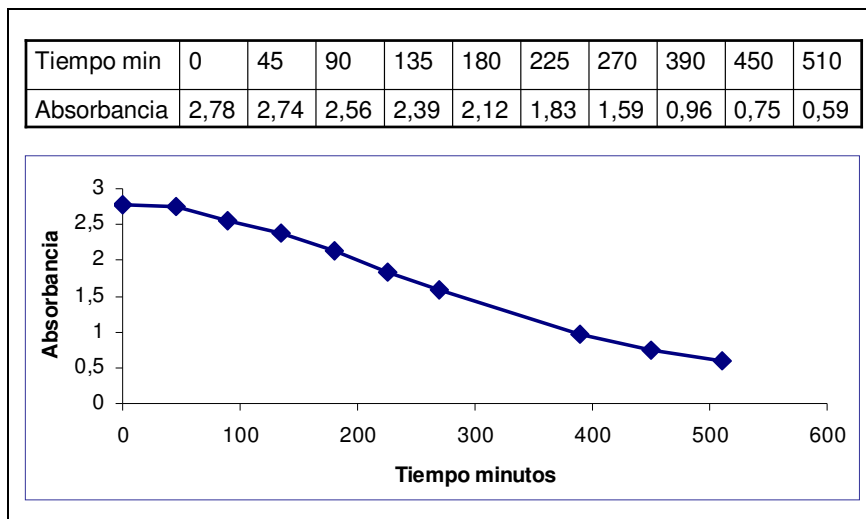


Figura 6.3.- Fotocatalisis heterogénea del Reactive Blue 15. Absorbancia en función del tiempo

En la gráfica de la figura 6.4. se muestra la cinética de la decoloración del baño a lo largo del proceso de fotocatalisis. Asignándole, como en las pruebas anteriores, una cinética de pseudoprimer orden. La constante de la reacción $k=0,0032 \text{ min}^{-1}$, nos indica que la decoloración es muy lenta.

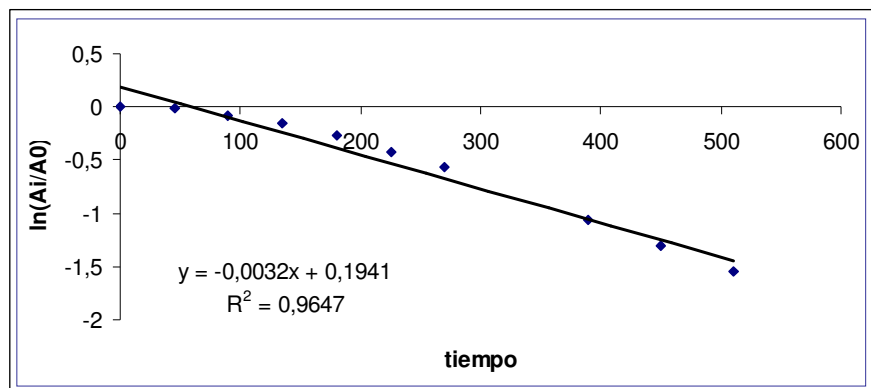


Figura 6.4.- Cinética de decoloración del Reactive Blue 15 mediante fotocatalisis heterogénea

6.2.- FOTO-OXIDACIÓN CON H₂O₂

Las siguientes pruebas se realizaron por exposición en simulador solar, utilizando peróxido de hidrógeno como oxidante, para explorar la posibilidad de un proceso like-Fenton, manteniendo el pH del baño. Se emplearon tres concentraciones de H₂O₂, 600, 900 y 1200 mg/L.

Hay que tener en cuenta que al pH de la disolución (≈ 12) no es posible realizar un proceso foto-Fenton, que requiere pHs ácidos próximos a 3, para evitar la precipitación del hierro necesario como fotocatalizador del proceso.

En la tabla y la gráfica de la figura 6.5, se comparan los resultados obtenidos en las tres pruebas, la decoloración, en cada caso es del 86%, 88% y 89% respectivamente.

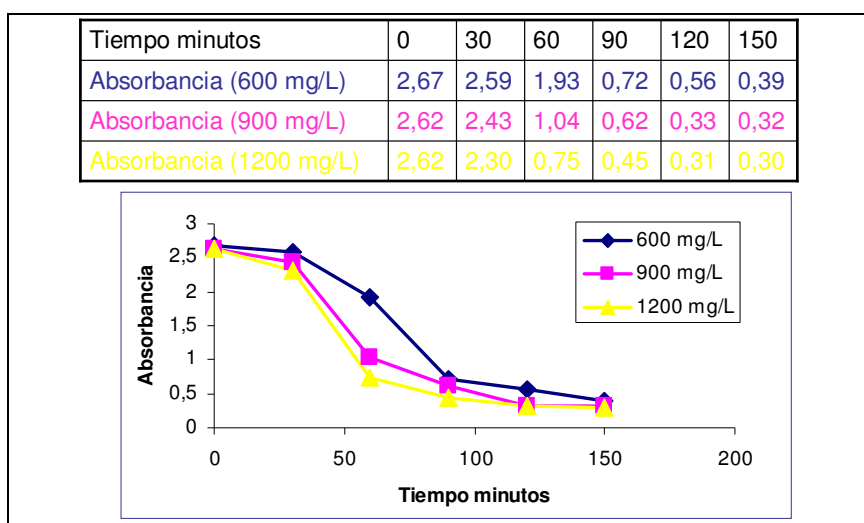
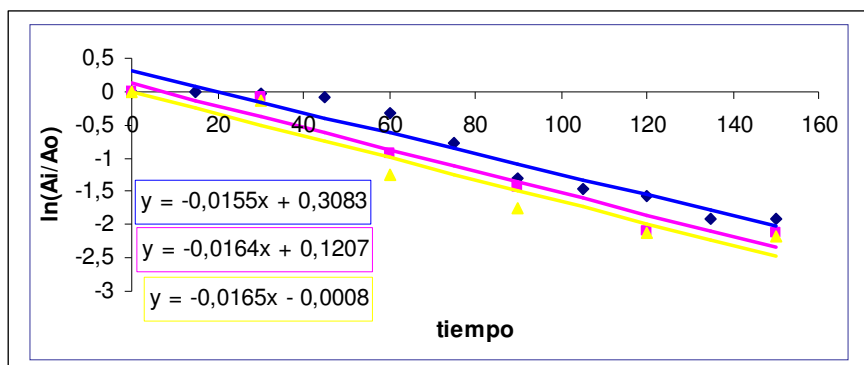


Figura 6.5.- Comparación de la foto-oxidación del Reactive Blue 15 con tres concentraciones de H₂O₂

En la gráfica de la figura 6.6. se comparan las cinéticas de las tres pruebas. Se observa que el proceso es mucho más rápido que en la fotocatalisis heterogénea con TiO₂ y que las constantes de reacción, igual que las respectivas pérdidas de color, son similares en los tres casos (la k de cada reacción es de 0,0155, 0,0164 y 0,0165 min⁻¹).

Figura 6.6.- Comparación de cinéticas del Reactive Blue 15 mediante foto-oxidación con H₂O₂

6.3.- FOTOCATÁLISIS CON H₂O₂ + TiO₂

A la vista de los resultados obtenidos en los dos ensayos anteriores, con TiO₂ y H₂O₂ respectivamente, el siguiente ensayo se realizó con 600 mg/L de peróxido de hidrógeno, reforzado con 1 g/L de dióxido de titanio, para establecer posibles sinergias entre ambos reactivos. En las gráficas de la figura 6.7, se muestra la absorbancia en función del tiempo y la cinética de la prueba. La pérdida de color es solo del 16% en 150 minutos y la cinética lenta, con una $k=0,0013 \text{ min}^{-1}$

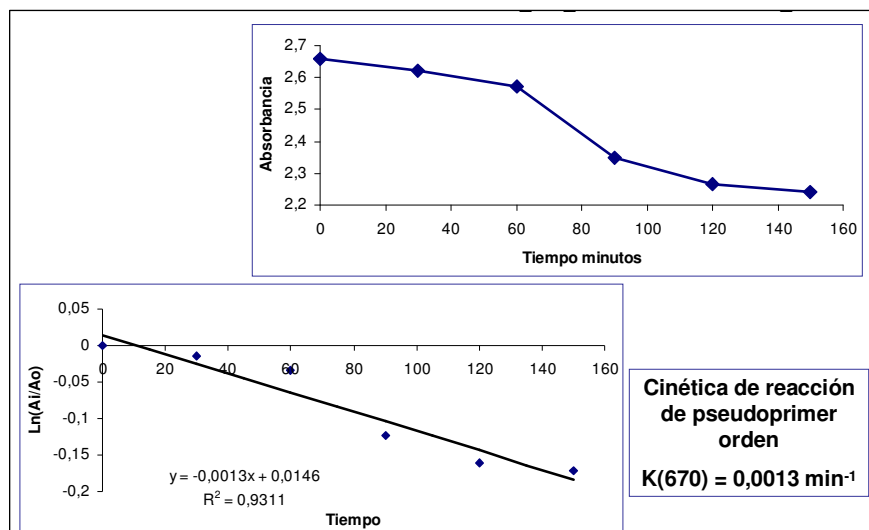


Figura 6.7.- Absorbancia/tiempo y cinética del Reactive Blue 15. Fotocatálisis con H₂O₂ + TiO₂

Como puede observarse, no se obtiene ninguna mejora con este tratamiento, produciéndose únicamente una decoloración del 16%, mientras que empleando solamente peróxido de hidrógeno la pérdida de color era del 86%.

6.4.- TRATAMIENTO FOTO-FENTON

La siguiente prueba realizada fue mediante el proceso foto-Fenton, pero previamente se realizó un Fenton convencional para comparar los resultados. Los baños se prepararon ajustando el pH a 2,8 con ácido clorhídrico diluido. La cantidad de peróxido de hidrógeno utilizado fue de 600 mg/L y como sal de hierro se emplearon 100 mg/L de sulfato ferroso heptahidratado (equivalente a 20 mg/L de hierro). Estas condiciones han sido consideradas como óptimas por diferentes autores^[6.1, 6.2] en el tratamiento de distintos contaminantes persistentes.

En el caso del Fenton se trataron 250 ml de baño en reactor abierto con agitación continua, en ausencia de luz y tomando muestras cada 30 minutos. Se indican los datos de absorbancia en la tabla 6.2., se observa una decoloración de tan solo el 23% durante las 2 horas y media de tratamiento.

Tiempo minutos	0	30	60	90	120	150
Absorbancia (UA)	1,542	1,406	1,330	1,298	1,226	1,186

Tabla 6.2.- Proceso Fenton, Reactive Blue 15: Absorbancia a 670 nm, frente a tiempo

Se debe hacer notar que al bajar el pH a 2,8, desde el pH 12 inicial, los picos de absorbancia máxima del espectro de los baños bajan, como puede apreciarse en la gráfica de la figura 6.8.

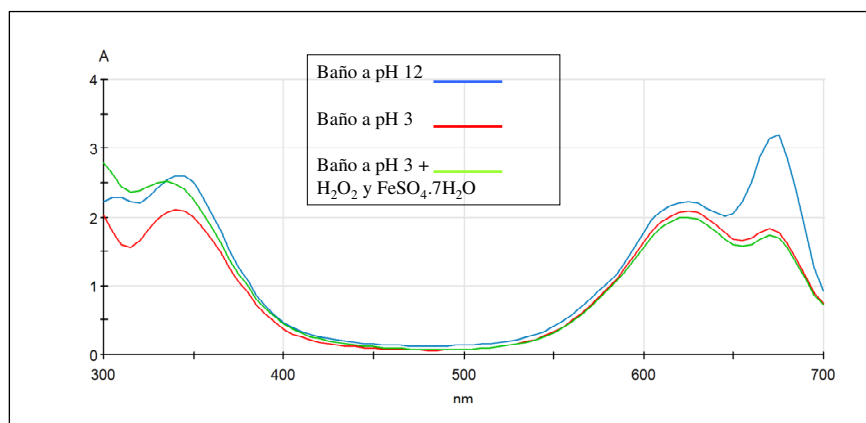


Figura 6.8.- Espectros de los baños del Reactive Blue 15 en función del pH

A continuación se trató el baño en las mismas condiciones y con las mismas cantidades de productos que en el caso anterior, pero sometiendo el baño a exposición en simulador solar. En la gráfica de la figura 6.9 se muestra la evolución del espectro del baño tratado en función del tiempo de tratamiento.

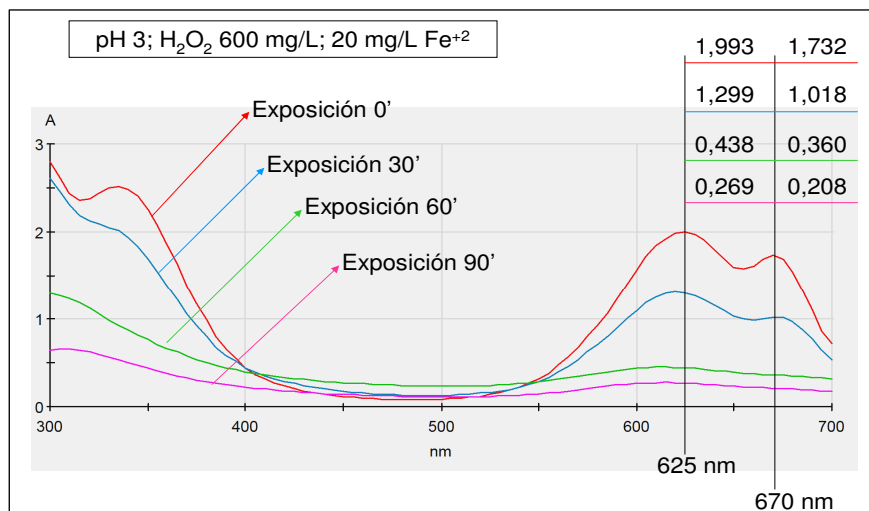


Figura 6.9.- Foto-Fenton: Espectro del baño de Reactive Blue15 según el tiempo de tratamiento

En las gráficas de la figura 6.10., se muestra la absorbancia en función del tiempo y la cinética de reacción.

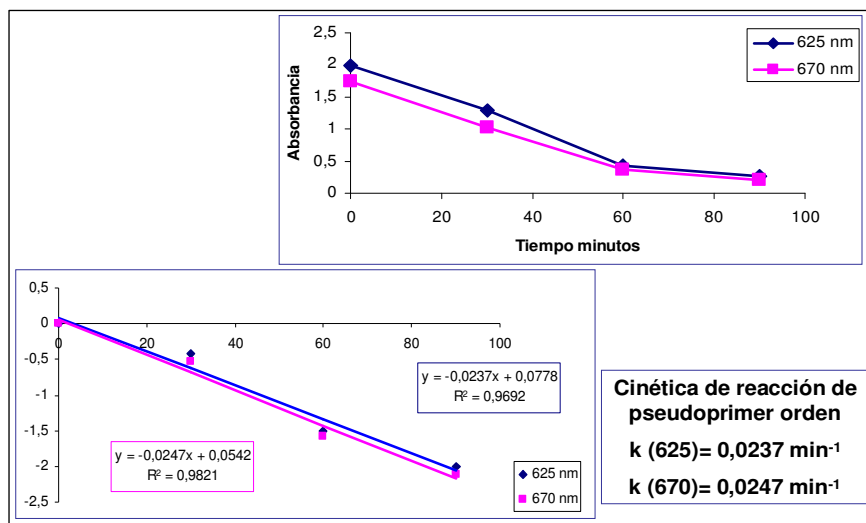


Figura 6.10.- Absorbancia/tiempo y cinética del Reactive Blue 15. Foto-Fenton

La pérdida de color, contemplada como pérdida de absorbancia en los dos picos correspondientes a 625 y 670 nm, es del 87% y 88% respectivamente.

Al dejar en reposo el baño tratado durante unos minutos, se aprecia la aparición de un precipitado verdoso, en el que una vez filtrado (figura 6.11.) y mediante análisis a la gota, con sulfocianuro potásico 0,5M en pH ácido, se detecta la presencia de hierro.

Cuando neutralizamos el pH del agua filtrada, mediante NaOH diluido, hasta un pH de 8, aparece un segundo precipitado amarillo de sales de hierro (figura 6.11). Filtrando por segunda vez este precipitado, se obtiene un agua de cuyo análisis resulta una DQO < 26 mg/L y un COT de 27,79 mg/L. En el análisis con sulfocianuro potásico no se detectó la presencia de hierro.

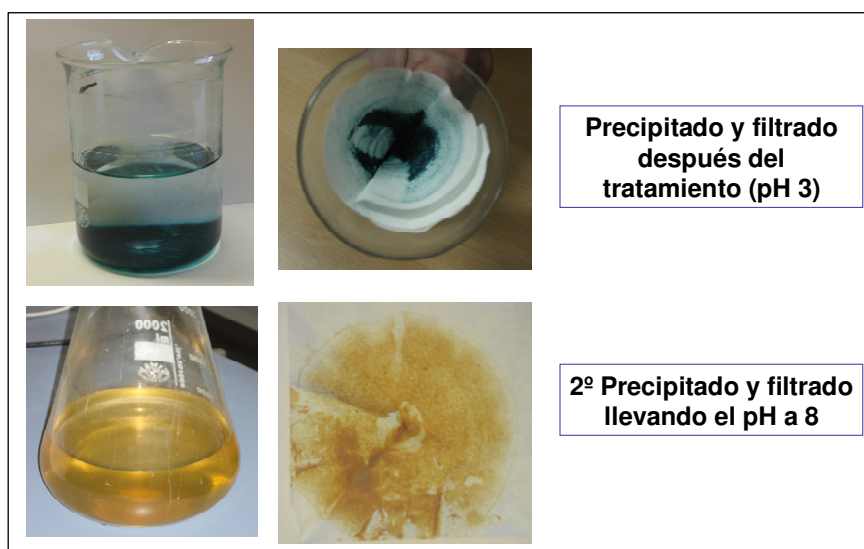


Figura 6.11.- Precipitados del baño del Reactive Blue 15 después de tratamiento Foto-Fenton

6.5.- CONCLUSIONES AL CAPÍTULO DE RESULTADOS II

- ✓ Los colorantes con cromóforo ftalocianina son los más resistentes a la decoloración, sin embargo el proceso foto-Fenton se muestra como una técnica de tratamiento de baños muy potente, proporcionando pérdidas de color superiores al 85% y disminuciones del contenido de materia orgánica (medida como DQO) de un 90%.

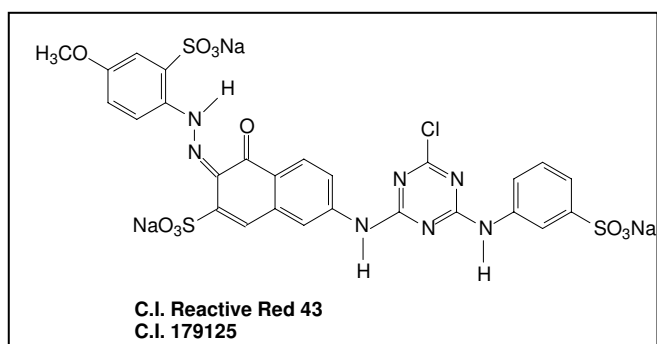
Con todo ello puede pensarse que los baños tratados y filtrados para eliminar los precipitados producidos, podrían ser susceptibles de reutilización en tinturas posteriores. En el siguiente capítulo se realizan pruebas con diferentes colorantes reactivos para comprobar la eficacia del proceso foto-Fenton con los distintos cromóforos.

**7.- RESULTADOS III:
FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA,
FOTO-FENTON, DE BAÑOS
RESIDUALES DE TINTURA DE
COLORANTES REACTIVOS**

7.- RESULTADOS III: FOTOCATÁLISIS HOMOGÉNEA, FOTO-FENTON, DE BAÑOS RESIDUALES DE TINTURA DE COLORANTES REACTIVOS

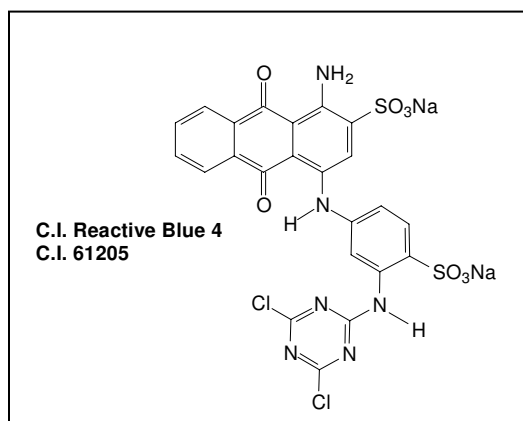
Vistas las posibilidades del proceso foto-Fenton, en este capítulo se realizaron tratamientos de baños procedentes de tinturas de algodón con colorantes reactivos de diferentes cromóforos, solos o en combinación, mediante proceso foto-Fenton. Los colorantes empleados en las diferentes experiencias fueron:

- ✓ Reactive Yellow 161 (cromóforo azo; grupo reactivo monoclortriazina). Forma comercial: Amarillo cibacron 2G-E
- ✓ Reactive Red 43 (cromóforo azo; grupo reactivo monoclortriazina). Forma comercial: Escarlata cibacron 2G-E



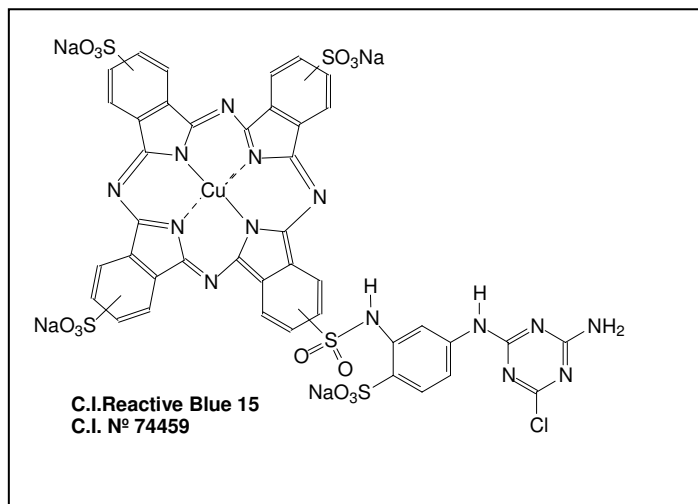
Fórmula 7.1.- Reactive Red 43

- ✓ Reactive Blue 4 (cromóforo antraquinona; grupo reactivo monoclortriazina). Forma comercial: Azul proción MX-2R



Fórmula 7.2.- Reactive Blue 4

- ✓ Reactive Blue 15 (cromóforo ftalocianina; grupo reactivo monoclorotriazina). Forma comercial: Azul turquesa cibacron GF



Fórmula 7.3.- Reactive Blue 15

Todos los colorantes presentaban grupo reactivo monoclorotriazina y se eligieron monorreactivos, para obtener baños residuales con un mayor contenido en colorante hidrolizado.

Las tinturas con cada uno de los colorantes indicados, se realizaron por agotamiento en aparato de laboratorio Tint-control, sobre muestras de 10 g de tejido de algodón, en las condiciones que a continuación se detallan y siguiendo en todos los casos, la misma curva de tintura representada en el capítulo anterior, capítulo 6. en la figura 6.1.

- ✓ Intensidad de tintura del 2% sobre peso de materia
- ✓ Relación de baño de 1/40
- ✓ Sulfato Sódico: 60 g/L
- ✓ Hidróxido sódico de 36°Be, 4 ml/L

Finalizadas las tinturas, se lavaron las muestras teñidas para eliminar el colorante no fijado. Se realizaron en cada caso dos lavados con agua, relación de baño 1/40, 95°C, y 30 minutos cada uno de ellos.

Las pruebas se realizaron por exposición, en simulador solar, de 250 ml de los baños obtenidos de la mezcla a partes iguales del baño residual procedente de las tinturas con los dos baños de lavado posterior, en reactor abierto con agitación continua. En todos los ensayos se emplearon 600 mg/L de peróxido de hidrógeno y 100 mg/L de sulfato ferroso heptahidratado, equivalente a 20 mg/L de hierro.

Análisis de las muestras

Se realizó el espectro de cada una de las muestras en espectrofotómetro UV-visible, con cubeta de cuarzo y realizando el barrido desde 200 a 700 nm, con la finalidad de seguir tanto la decoloración de los colorantes a través de la evolución de la zona visible del espectro en función del tiempo de exposición, como la degradación global de compuestos aromáticos, mediante el seguimiento de la evolución de la zona ultravioleta de los espectros.

Se determinaron además el pH, conductividad, demanda química de oxígeno y carbono orgánico total, de las respectivas muestras iniciales y finales.

7.1.- REACTIVE YELLOW 161

Caracterización del baño inicial

En la tabla 7.1. se muestran los parámetros del baño de tintura y lavados del colorante que se utilizó en el tratamiento, realizado por exposición de 250 ml de baño en simulador solar, con agitación continua.

	pH	Conductividad	DQO	COT
Σ Tint + 1 ^o Lav + 2 ^o Lav	11,9	27,6 mS/cm	186 mg/L	84,78 mg/L

Tabla 7.1.- Caracterización del baño de tintura y lavados del colorante Reactive Yellow 161

Para el tratamiento, se preparó el baño llevando el pH a 2,84 con ácido clorhídrico diluido y adicionando las cantidades de peróxido de hidrógeno y sulfato ferroso heptahidratado antes indicadas. En la gráfica de la figura 7.1 se muestra la evolución del espectro de las muestras tomadas a lo largo del tratamiento.

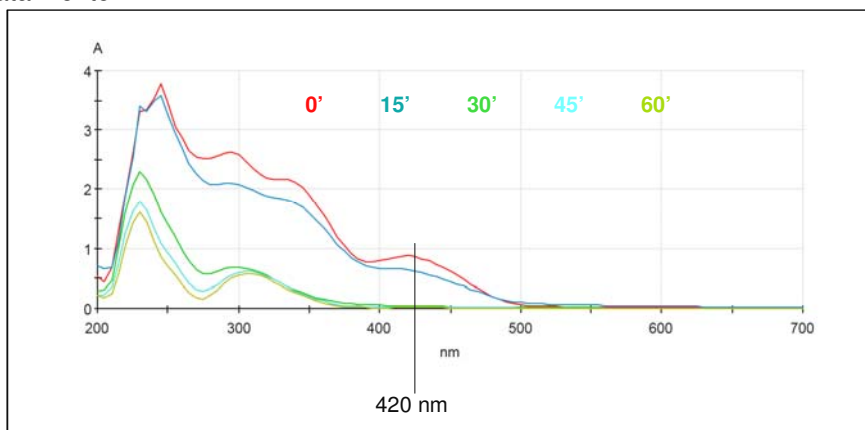


Figura 7.1.- Espectro del Reactive Yellow 161 en función del tiempo de tratamiento foto-Fenton

Siguiendo la gráfica, se puede apreciar que en una hora de exposición desaparece prácticamente el color amarillo. En la tabla y la gráfica de la figura 7.2., se observa que la pérdida de color, correspondiente al pico de 420 nm característico del amarillo, es del 99%.

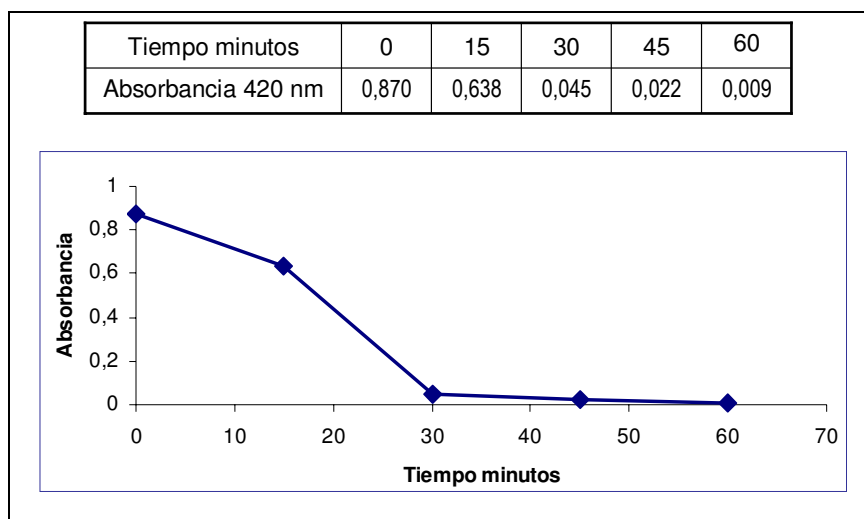


Figura 7.2.- foto-Fenton Reactive Yellow 161. Absorbancia en función del tiempo de exposición

En la parte de la gráfica de la figura 7.1. correspondiente al ultravioleta (200-400 nm) se observa la progresiva degradación de compuestos aromáticos. El área del espectro en esta zona va disminuyendo a lo largo de la exposición, hasta llegar a la aparición de dos picos a longitudes de onda de 230 y 305 nm, que también disminuyen con el tiempo, como se observa en la tabla 7.2. y que se pueden interpretar como grupos aromáticos que se degradan durante el tratamiento foto-Fenton.

Tiempo	Absorbancia (UA) 230 nm	Absorbancia (UA) 305 nm
0 minutos	3,304	2,481
60 minutos	1,611	0,570

Tabla 7.2.- Absorbancia en el ultravioleta del Reactive Yellow 161 en función del tiempo

Al dejar el baño tratado en reposo durante unos minutos, igual que ocurría en la experiencia 6.4, realizada mediante foto-Fenton, se aprecia la aparición de un precipitado, en el que una vez filtrado y mediante análisis a la gota, se detecta la presencia de hierro. Cuando neutralizamos el pH del agua filtrada, con NaOH diluido, hasta un pH de 8, aparece un segundo precipitado amarillo de sales de hierro. En el agua una vez filtrada, no se detectaba la presencia de hierro.

Tomando muestra del baño al final de la exposición, antes de que se produzca el precipitado, obtenemos una DQO de 38 mg/L, lo que representa una disminución del 79,5% respecto al baño inicial. Filtrando el baño para eliminar los precipitados, se obtiene un agua de cuyo análisis resulta una DQO < 26 mg/L. Estos datos se resumen en la tabla 7.3.

Muestra	DQO mg/L	% Eliminación DQO
Inicial	186	---
Final	38	79,5%
Filtrado pH=8	< 26	> 86%

Tabla 7.3.- Pérdida de materia orgánica del Reactive Yellowv161, sometido a foto-Fenton

7.2.- REACTIVE RED 43

Caracterización del baño inicial

En la tabla 7.4 se muestran los parámetros del baño de tintura y lavados del colorante, que se utilizó para el tratamiento que se realizó por exposición de 250 ml de baño en simulador solar, con agitación continua.

	pH	Conductividad	DQO	COT
Σ Tint + 1 ^o Lav + 2 ^o Lav	11,7	27,6 mS/cm	190 mg/L	84,98 mg/L

Tabla 7.4.- Caracterización del baño de tintura y lavados del colorante Reactive Red 43

Para el tratamiento, se preparó el baño llevando el pH a 2,67 con ácido clorhídrico diluido. La cantidad de peróxido de hidrógeno utilizado fue de 600 mg/L y como sal se emplearon 100 mg/L de sulfato ferroso heptahidratado. En la gráfica de la figura 7.3 se muestra la evolución del espectro de las muestras tomadas a lo largo del tratamiento.

Siguiendo la gráfica de la figura 7.3., se puede apreciar que en 90 minutos de exposición desaparece prácticamente el color rojo.

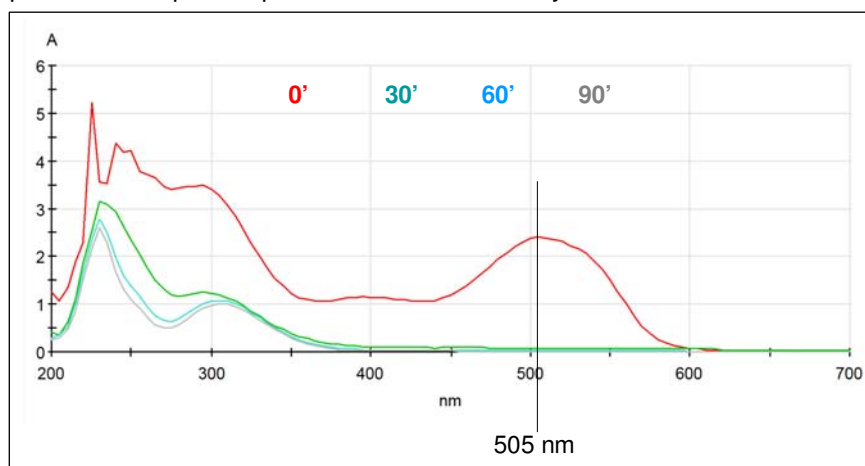


Figura 7.3.- Espectros del Reactive Red 43 en función del tiempo de tratamiento foto-Fenton

En la tabla y la gráfica de la figura 7.4. observamos que la pérdida de color, correspondiente al pico de 505 nm, característico del rojo, es ya del 97% a los 30 minutos y del 99,5% a los 90 minutos.

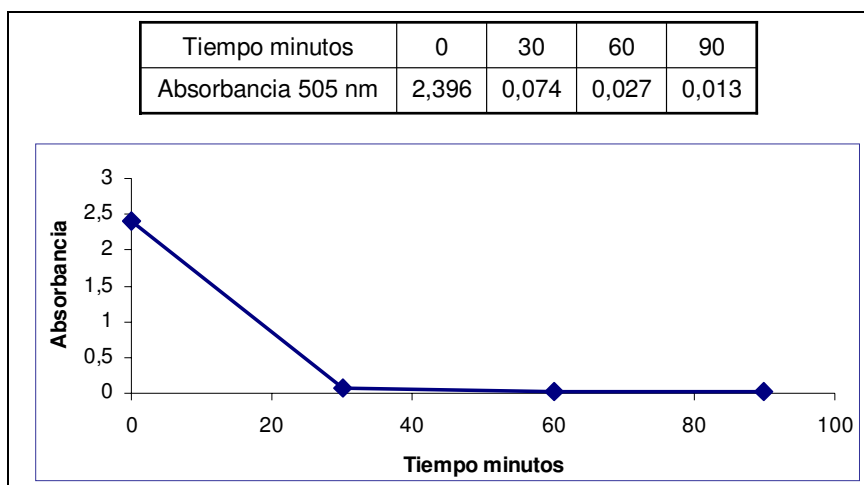


Figura 7.4.- foto-Fenton Reactive Red 43. Absorbancia en función del tiempo de exposición

En la parte correspondiente al ultravioleta (200-400 nm) de la gráfica de la figura 7.3., se observa la progresiva degradación de compuestos aromáticos. El área del espectro en esta zona, igual que en el caso anterior y como veremos en los siguientes, va disminuyendo a lo largo de la exposición, hasta llegar a la aparición de dos picos a longitudes de onda de 230 y 305 nm, que también disminuyen con el tiempo, como se observa en la tabla 7.5.

Tiempo	Absorbancia (UA) 230 nm	Absorbancia (UA) 305 nm
0 minutos	3,574	3,275
90 minutos	2,587	0,996

Tabla 7.5.- Absorbancia en el ultravioleta del Reactive Red 43 en función del tiempo

Al dejar el baño tratado en reposo durante unos minutos, igual que ocurría en las experiencias anteriores, se aprecia la aparición de un precipitado, en el que una vez filtrado y mediante análisis a la gota, se detecta la presencia de hierro. Cuando neutralizamos el pH del agua filtrada, mediante NaOH diluido, hasta un pH de 8, aparece un precipitado amarillo de sales de hierro. En el agua una vez filtrada, no se detectaba la presencia de hierro.

Tomando muestra del baño al final de la exposición, antes de que se produzca el precipitado, obtenemos una DQO de 34 mg/L, lo que representa una disminución de materia orgánica del 82%. Filtrando el baño para eliminar los precipitados, se obtiene un agua de cuyo análisis resulta una DQO < 26 mg/L. Los datos se resumen en la tabla 7.6.

Muestra	DQO mg/L	% Eliminación DQO
Inicial	190	---
Final	34	82%
Filtrado pH=8	< 26	> 86%

Tabla 7.6.- Pérdida de materia orgánica del Reactivo Red 43, sometido a foto-Fenton

7.3.- REACTIVE BLUE 4

Caracterización del baño inicial

En la tabla 7.7. se muestran los parámetros del baño de tintura y lavados del colorante, que se utilizó para el tratamiento, realizado por exposición de 250 ml de baño en simulador solar, con agitación continua.

	pH	Conductividad	DQO	COT
Σ Tint + 1ºLav + 2ºLav	11,97	25,1 mS/cm	120 mg/L	69,7 mg/L

Tabla 7.7.- Caracterización del baño de tintura y lavados del colorante Reactive Blue 4

Para el tratamiento, se preparó el baño llevando el pH a 2,9 con ácido clorhídrico diluido. La cantidad de peróxido de hidrógeno utilizado fue de 600 mg/L y como sal se emplearon 100 mg/L de sulfato ferroso heptahidratado. En la gráfica de la figura 7.5 se muestra la evolución del espectro de las muestras tomadas a lo largo del tratamiento.

Siguiendo la gráfica de la figura 7.5., se puede apreciar que en 50 minutos de exposición desaparece prácticamente el color rojo.

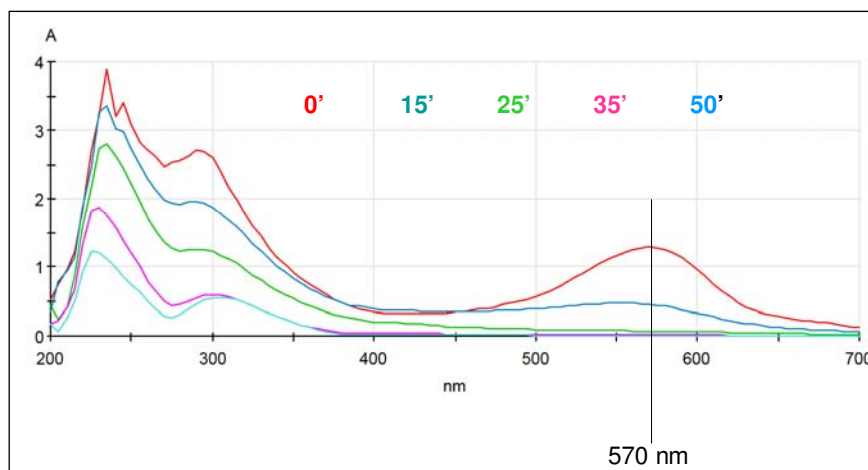


Figura 7.5.- Espectros del Reactive Blue 4 en función del tiempo de tratamiento foto-Fenton

En la tabla y la gráfica de la figura 7.6., observamos que la pérdida de color, correspondiente al pico de 570 nm, es de prácticamente el 100% a los 50 minutos, como se aprecia visualmente en la figura 7.7.

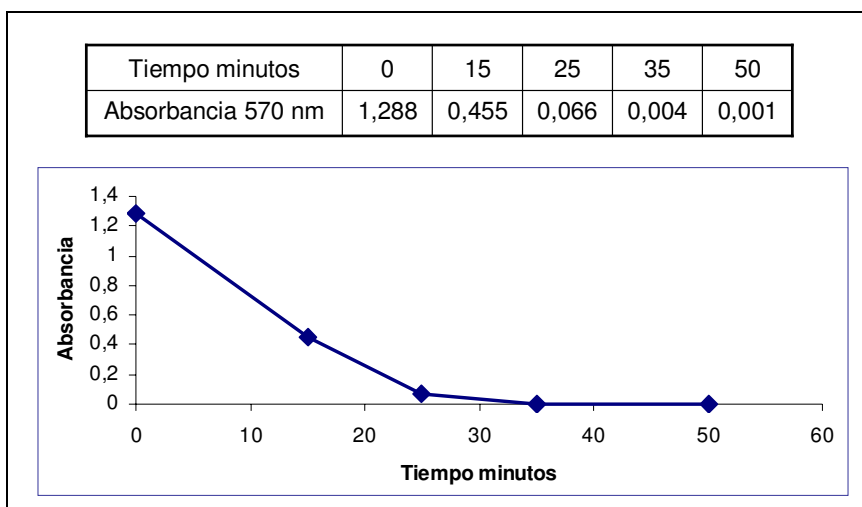


Figura 7.6.- foto-Fenton Reactive Blue 4. Absorbancia en función del tiempo de exposición



Figura 7.7.- Decoloración del Reactive Blue 4 en el proceso foto-Fenton

En la parte de la gráfica de la figura 7.5., correspondiente al ultravioleta (200-400 nm) se observa que el área del espectro, igual que en los casos anteriores, va disminuyendo a lo largo de la exposición, hasta llegar a la

aparición de dos picos 230 y 305 nm, que también disminuyen con el tiempo, como se muestra en la tabla 7.8.

Tiempo	Absorbancia (UA) 230 nm	Absorbancia (UA) 305 nm
0 minutos	3,231	2,416
50 minutos	1,216	0,554

Tabla 7.8.- Absorbancia en el ultravioleta del Reactive Blue 4 en función del tiempo

Como en los casos anteriores, al dejar el baño tratado en reposo durante unos minutos, se aprecia la aparición de un precipitado, en el que una vez filtrado y mediante análisis a la gota, se detecta la presencia de hierro. Al llevar el baño filtrado hasta pH 8, aparece un precipitado amarillo de sales de hierro.

Tomando muestra del baño al final de la exposición, antes de que se produzca el precipitado, obtenemos una DQO < 26 mg/L y un COT de 19,6 mg/L. Después de filtrar las dos veces el baño para eliminar los precipitados, se obtiene un agua en la que no se detecta la presencia de hierro y de cuyo análisis resulta una DQO < 26 mg/L y un COT de 18,8 mg/L. en la tabla 7.9. se resumen estos datos.

Muestra	DQO mg/L	% Eliminación DQO
Inicial	120	---
Final	< 26	> 78%
Filtrado pH=8	< 26	> 78%

Tabla 7.9.- Pérdida de materia orgánica del Reactive Blue 4, sometido a foto-Fenton

7.4.- REACTIVE BLUE 15

Caracterización del baño inicial

En la tabla 7.10 se muestran los parámetros del baño de tintura y lavados del colorante que se utilizó para el tratamiento, realizado por exposición de 250 ml de baño en simulador solar, con agitación continua.

	pH	Conductividad	DQO	COT
Σ Tint + 1ºLav + 2ºLav	12,12	24,7 mS/cm	216 mg/L	88,57 mg/L

Tabla 7.10.- Caracterización del baño de tintura y lavados del colorante Reactive Blue 15

Para el tratamiento, se preparó el baño ajustando el pH a 3,15 con ácido clorhídrico diluido. La cantidad de peróxido de hidrógeno utilizado fue de 600 mg/L y como sal se emplearon 100 mg/L de sulfato ferroso heptahidratado. En la gráfica de la figura 7.8. se muestra la evolución del espectro de las muestras tomadas a lo largo del tratamiento.

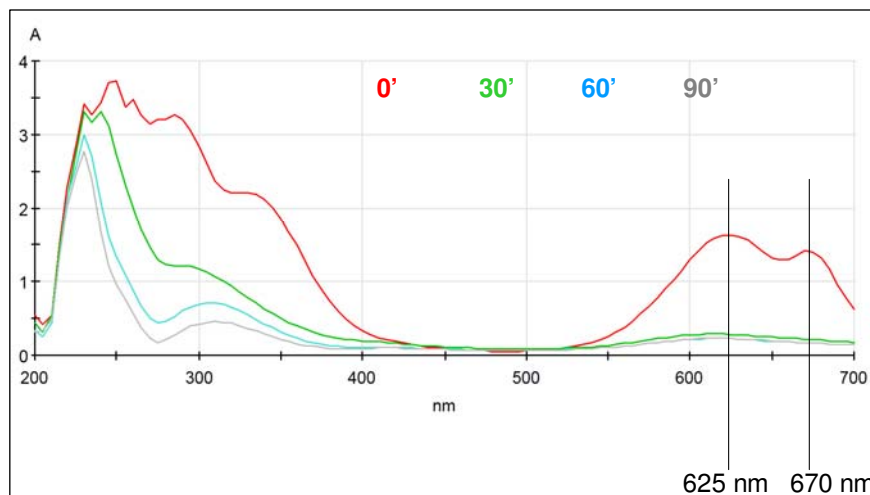


Figura 7.8.- Espectros del Reactive Blue 15 en función del tiempo de tratamiento foto-Fenton

Siguiendo la gráfica y la tabla de la figura 7.9., se puede apreciar que en 90 minutos de exposición la pérdida de color correspondiente a los dos picos de 625 y 670 nm, es del 88% en ambos casos, aunque a los 30 minutos la decoloración ya es superior al 84%, también en ambos casos.

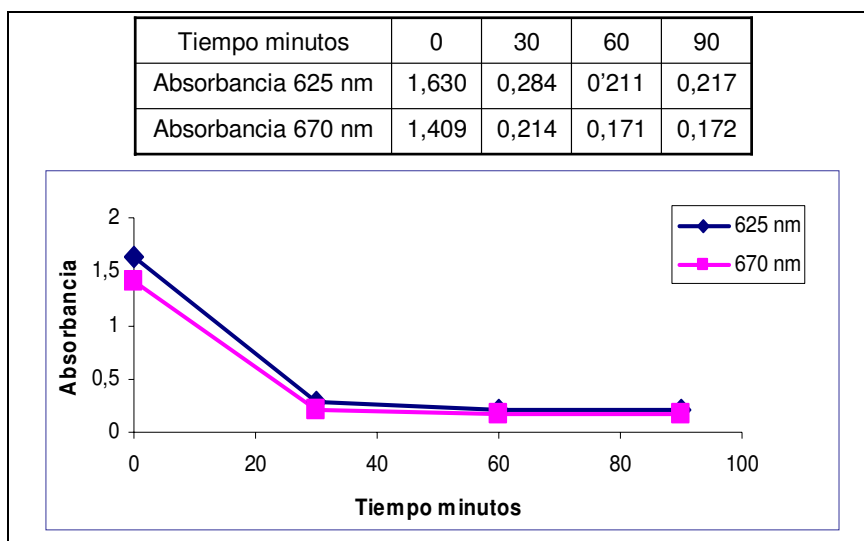


Figura 7.9.- foto-Fenton Reactive Blue 15. Absorbancia en función del tiempo de exposición

En la figura 7.10. se observa la pérdida de color a lo largo del tratamiento.

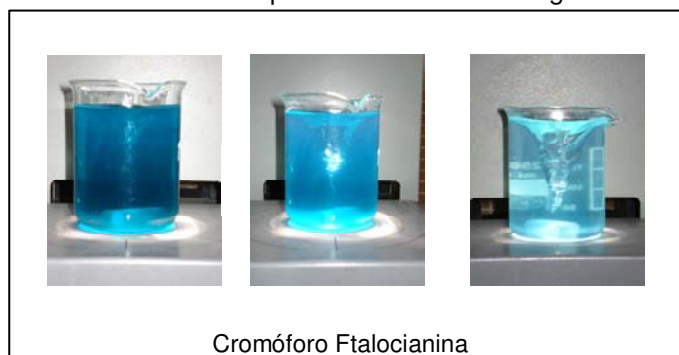


Figura 7.10.- Decoloración del Reactive Blue 15 a lo largo del tratamiento foto-Fenton

También en este caso, en la parte de la gráfica de la figura 7.8. correspondiente al ultravioleta (200-400 nm), el área del espectro disminuye a lo largo de la exposición, hasta llegar a la aparición de los dos picos a longitudes de onda de 230 y 305 nm, que también disminuyen con el tiempo, como se observa en la tabla 7.11.

Tiempo	Absorbancia (UA) 230 nm	Absorbancia (UA) 305 nm
0 minutos	3,423	2,597
90 minutos	2,946	0,847

Tabla 7.11.- Absorbancia en el ultravioleta del Reactive Blue 15 en función del tiempo

Al dejar el baño tratado en reposo durante unos minutos, igual que ocurría en las experiencias anteriores, se aprecia la aparición de un precipitado, en este caso verdoso y más cuantioso, en el que una vez filtrado y mediante análisis a la gota, se detecta la presencia de hierro. Cuando neutralizamos el pH del agua filtrada, mediante NaOH diluido, hasta un pH de 8, aparece un segundo precipitado amarillo de sales de hierro.

Tomando muestra del baño al final de la exposición, antes de que se produzca el precipitado, obtenemos una DQO 30 mg/L, lo que representa una pérdida de DQO del 86%. Filtrando el baño para eliminar los precipitados, se obtiene un agua de cuyo análisis resulta una DQO < 26 mg/L.

En la tabla 7.12., al objeto de comparar los resultados obtenidos mediante el tratamiento de los baños residuales de tintura de cada uno de estos colorantes, se comparan las constantes cinéticas de las reacciones de decoloración de cada uno de los picos característicos del espectro de los cuatro colorantes utilizados, considerando como punto final de la reacción, en cada caso, los tiempos en los que se estabiliza la absorbancia de los diferentes picos siguiendo las gráficas de las figuras 7.2, 7.4, 7.6 y 7.9. Se comparan además los porcentajes de eliminación de DQO alcanzados.

Colorante	Yellow 161	Red 43	Blue 4	Blue 15 (625)	Blue 15 (670)
Tiempo final	45 min.	60 min.	35 min.	60 min.	60 min.
k min ⁻¹	0,0912	0,0748	0,1622	0,0341	0,0351
% de Eliminación de DQO después de filtrar a pH=8					
%Eliminación DQO	>86%	> 86%	> 78%	> 88%	

Tabla 7.12.- Constantes cinéticas y disminución de DQO de los procesos foto-Fenton

7.5.- REACTIVE YELLOW 161 + REACTIVE BLUE 15

Una vez probados los tratamientos con baños residuales de tintura de colorantes individuales, en esta experiencia se realizó una tintura sobre tejido de algodón con dos colorantes, con un 1% de Reactive Yellow 161 y un 1% de Reactive Blue 15, en las mismas condiciones que los casos anteriores y siguiendo la misma curva de tintura. Con el baño obtenido se realizaron posteriormente dos tratamientos foto-Fenton, el primero en simulador solar con 250 ml de baño y el segundo en planta de detoxificación solar con capacidad para 4 litros de baño.

Caracterización del baño inicial

En la tabla 7.13 se muestran los parámetros del baño de tintura y lavados del colorante, que se utilizó para los distintos tratamientos que se realizaron en estas experiencias.

	pH	Conductividad	DQO	COT
Σ Tint + 1ºL + 2ºL	12,09	23 mS/cm	254 mg/L	112,5 mg/L

Tabla 7.13.- Caracterización del baño de tintura y lavados de los colorantes Reactive Blue 15 + Reactive Red 161

7.5.1- TRATAMIENTO EN SIMULADOR SOLAR

Para el tratamiento, se preparó el baño llevando el pH a 2,88 con ácido clorhídrico diluido. La cantidad de peróxido de hidrógeno utilizado fue de 600 mg/L y como sal se emplearon 100 mg/L de sulfato ferroso heptahidratado.

En la gráfica de la figura 7.11 se muestra la evolución del espectro de las muestras tomadas a lo largo del tratamiento.

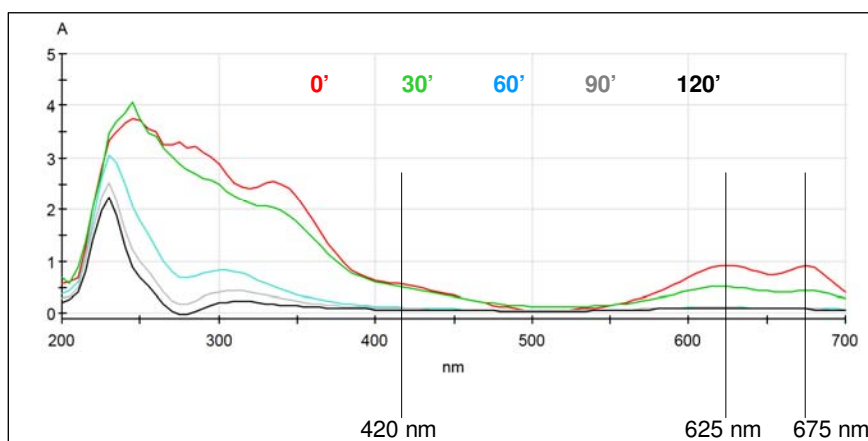


Figura 7.11- Espectro del Reactive Blue 15 + Reactive Yellow 161 en función del tiempo de tratamiento foto-Fenton

Siguiendo la gráfica y la tabla de la figura 7.12., se puede apreciar que en 120 minutos de exposición la pérdida de color correspondiente al pico del amarillo, 420 nm y los dos picos del azul, 625 y 675 nm, son respectivamente del 86%, 88% y 91%.

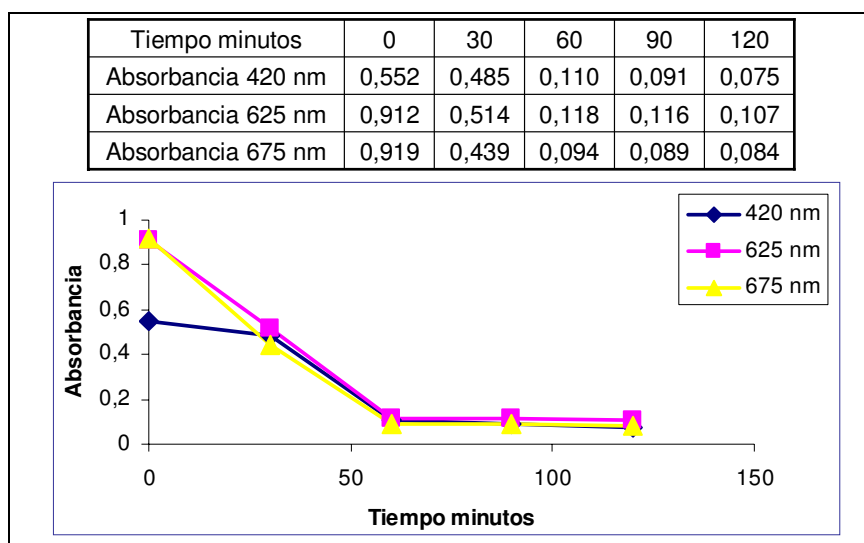


Figura 7.12.- Foto-Fenton R.Yellow 161 + R.Blue 15. Absorbancia en función del tiempo de exposición

En la zona del espectro (gráfica de la figura 7.11.) correspondiente al ultravioleta (200-400 nm) se observa la progresiva degradación de compuestos aromáticos, igual que en los casos anteriores, el área disminuye a lo largo de la exposición, hasta llegar a la aparición de dos picos a longitudes de onda de 230 y 305 nm, que también disminuyen con el tiempo, como se muestra en la tabla 7.14.

Tiempo	Absorbancia (UA) 230 nm	Absorbancia (UA) 305 nm
0 minutos	3,332	2,681
120 minutos	2,225	0,221

Tabla 7.14- Absorbancia en el ultravioleta: Reactive Blue 15 + Reactive Yellow 161, en función del tiempo

Igual que en las experiencias anteriores, al dejar el baño tratado en reposo durante unos minutos se produce un precipitado verdoso, en el que una vez filtrado y mediante análisis a la gota, se detecta la presencia de hierro. Cuando neutralizamos el pH del agua filtrada, mediante NaOH diluido, hasta un pH de 8, aparece un precipitado amarillo de sales de hierro. En el agua una vez filtrada, no se detecta presencia de hierro.

Tomando muestra del baño al final de la exposición, antes de que se produzca el precipitado, obtenemos una DQO 38 mg/L, que representa una pérdida de DQO del 85%. Filtrando el baño para eliminar los precipitados, se obtiene un agua de cuyo análisis resulta una DQO < 26 mg/L.

7.5.2.- TRATAMIENTO EN PLANTA PILOTO

Con el mismo baño de tintura de la experiencia anterior se realizó un tratamiento foto-Fenton, con las mismas concentraciones de peróxido de hidrógeno y sulfato ferroso heptahidratado, en planta de detoxificación solar con capacidad para 4 litros de baño. Las características del baño inicial eran por tanto las mismas que se indicaron con anterioridad. El pH del baño para el tratamiento se llevó a 2,98.

En la gráfica de la figura 7.13. se muestra la evolución del espectro del baño a lo largo del tratamiento.

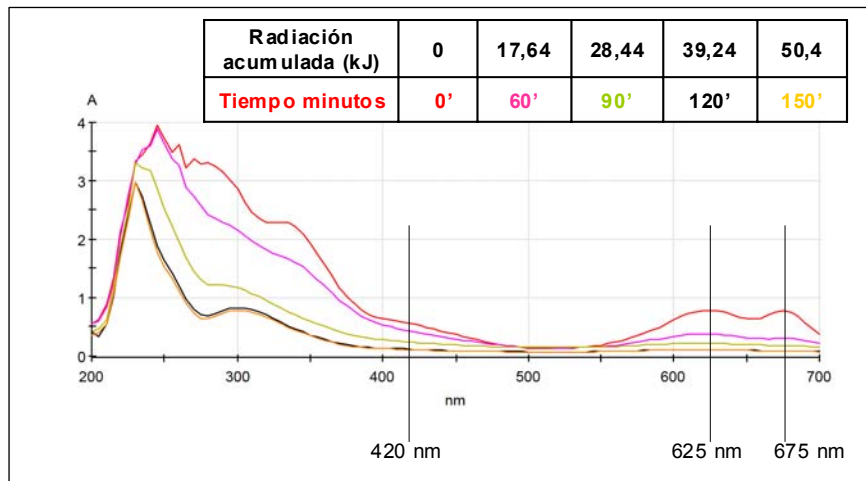


Figura 7.13.- Espectro del R.Yellow 161 + R.Blue 15 en función del tiempo de tratamiento y de la radiación acumulada en la planta piloto

Siguiendo la gráfica y la tabla de la figura 7.14., se puede apreciar que en 150 minutos de exposición la pérdida de color correspondiente al pico del amarillo, 420 nm y los dos picos del azul, 625 y 675 nm, son respectivamente del 83%, 87% y 90%. En la figura 7.15. puede verse la evolución del baño en la planta de tratamiento.

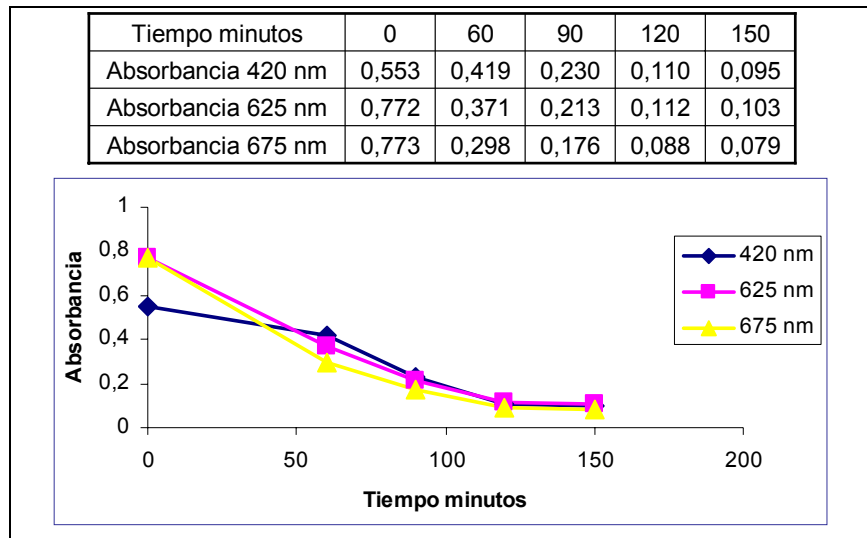


Figura 7.14.- R.Yellow 161 + R.Blue 15. Absorbancia en función del tiempo de exposición

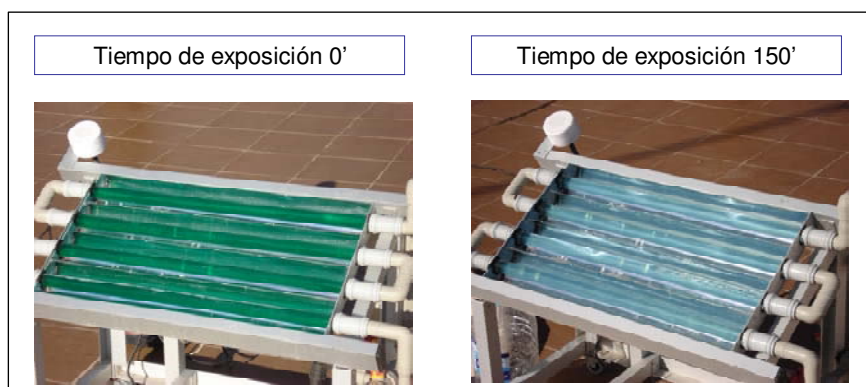


Figura 7.15.- Decoloración del baño de los colorantes R.Yellow 161 + R.Blue 15, en planta piloto

El área de la zona ultravioleta de la gráfica de la figura 7.13, el área del espectro, igual que en los casos anteriores, va disminuyendo a lo largo de la exposición, hasta llegar a la aparición de dos picos a longitudes de onda de 230 y 305 nm, que también disminuyen con el tiempo, como se observa en la tabla 7.15.

Tiempo	Absorbancia (UA) 230 nm	Absorbancia (UA) 305 nm
0 minutos	3,331	2,648
120 minutos	2,966	0,815

Tabla 7.15.- Absorbancia en el ultravioleta: Reactive Blue 15 + Reactive Yellow 161, en función del tiempo

Al dejar el baño tratado en reposo durante unos minutos, como en anteriores experiencias, se aprecia la aparición de un precipitado verdoso, en el que una vez filtrado y mediante análisis a la gota, se detecta la presencia de hierro. Cuando neutralizamos el pH del agua filtrada, mediante NaOH diluido, hasta un pH de 8, aparece un precipitado amarillo de sales de hierro. En el agua una vez filtrada, no se detecta la presencia de hierro.

Tomando muestra del baño al final de la exposición, antes de que se produzca el precipitado, obtenemos una DQO 42 mg/L, lo que representa una pérdida de DQO del 83,5% y un COT de 27 mg/L. Filtrando el baño para eliminar los precipitados, se obtiene un agua de cuyo análisis resulta una DQO < 26 mg/L y un COT de 26,5 mg/L. Los resultados se resumen en la tabla 7.16.

Muestra	DQO mg/L	% Eliminación DQO	COT mg/L	% Eliminación COT
Inicial	254	---	112,5	---
Final	42	83,5%	27	76%
Filtrado pH=8	< 26	> 90%	26,5	76,5%

Tabla 7.16.- Porcentajes de eliminación de DQO y COT en planta piloto

En la gráfica de la figura 7.16, se comparan los resultados obtenidos en simulador solar (rojo en la figura) y en planta piloto (negro en la figura), a igualdad de tiempos de 120 minutos.

Durante las dos horas de exposición, la energía acumulada por unidad de volumen es de 9,65 kJ/L para el simulador solar y de 9,8 kJ/L para la planta piloto. Se observa en ambos casos (figura 7.16) una pérdida de color similar, mientras que la degradación de compuestos aromáticos (zona del ultravioleta) es ligeramente más rápida en el simulador solar.

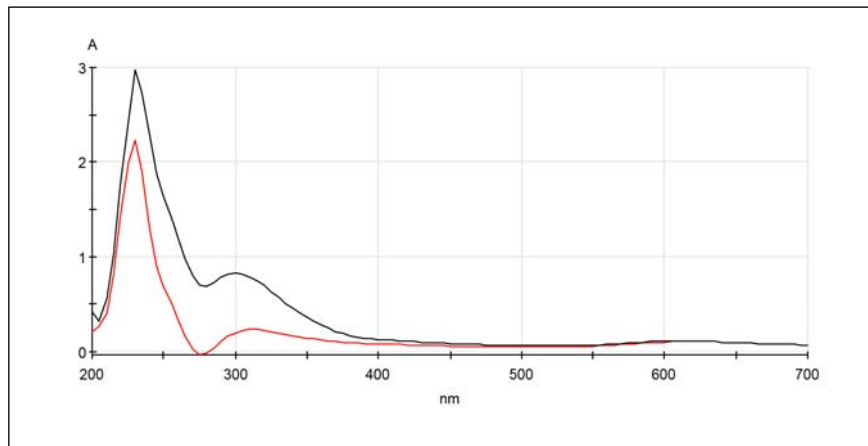


Figura 7.16.- Comparación de los espectros de los baños de R.Yellow 161 + R.Blue 15, tratados en simulador solar y en planta piloto

7.6.- REACTIVE YELLOW 161 + REACTIVE BLUE 15 + REACTIVE RED 43

Para terminar este bloque de ensayos mediante tratamiento foto-Fenton, se realizó una tintura sobre tejido de algodón con 0,65% de Reactive Yellow 161, 0,65% de Reactive Blue 15 y 0,65% de Reactive Red 43, en las mismas condiciones que los casos anteriores. Con el baño obtenido se realizaron los mismos tratamientos y operaciones que en los anteriores apartados.

Caracterización del baño inicial

En la tabla 7.17. se muestran los parámetros del baño de tintura y lavados del colorante, que se utilizó para los distintos tratamientos que se realizaron en estas experiencias.

	pH	Conductividad	DQO	COT
Σ Tint + 1ºLav + 2ºLav	12	25,6 mS/cm	208 mg/L	91,97 mg/L

Tabla 7.17.- Caracterización del baño de tintura y lavados de los colorantes Reactive Blue 15 + Reactive Red 161

Para el tratamiento, se preparó el baño llevando el pH a 2,6 con ácido clorhídrico diluido. La cantidad de peróxido de hidrógeno utilizado fue de 600 mg/L y como sal se emplearon 100 mg/L de sulfato ferroso heptahidratado. En la gráfica de la figura 7.17 se muestra la evolución del espectro de las muestras tomadas a lo largo del tratamiento.

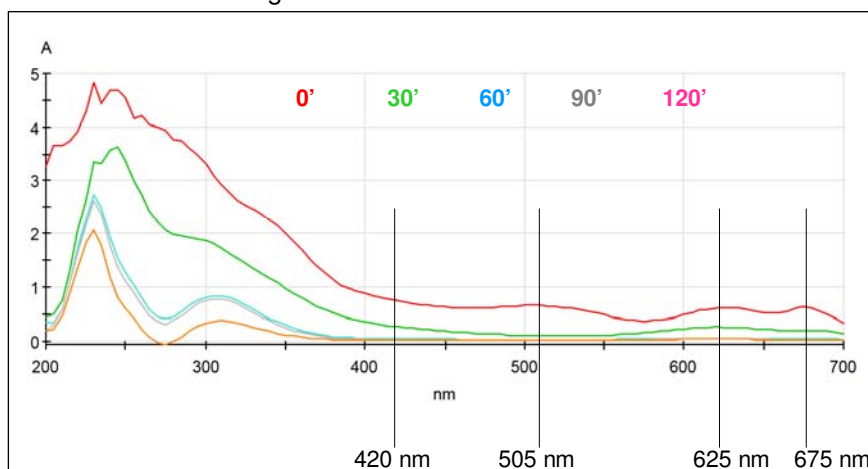


Figura 7.17.- Espectro del R.Blue 15 + R.Yellow 161 + R.Red 43, en función del tiempo de tratamiento

Siguiendo la gráfica y la tabla de la figura 7.18., se puede apreciar que en 120 minutos de exposición la pérdida de color correspondiente al pico de 420 nm del amarillo, 505 nm del rojo y los dos picos del azul, 625 y 675 nm, es respectivamente del 97%, 98%, 95% y 96%. En la figura 7.19. puede observarse la decoloración del baño de los tres colorantes durante el tratamiento en el simulador solar.

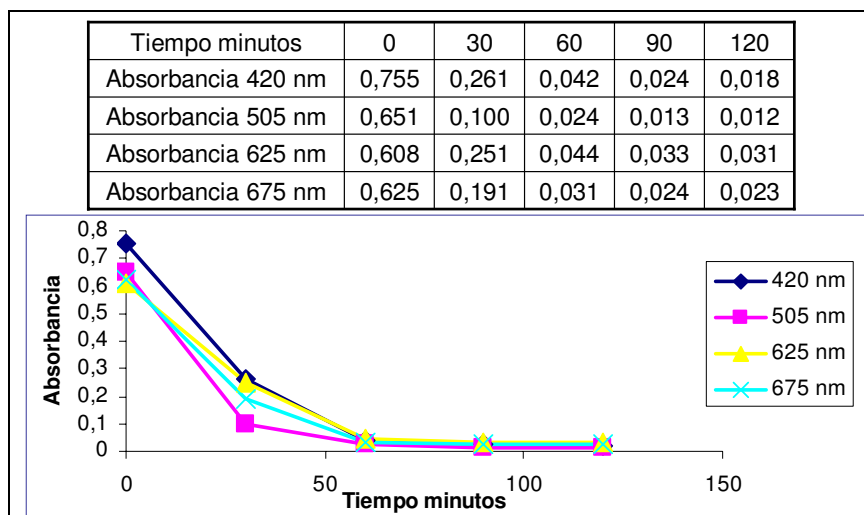


Figura 7.18.- Foto-Fenton R.Yellow 161 + R.Red 43 + R.Blue 15. Absorbancia en función del tiempo de exposición



Figura 7.19.- Decoloración del baño mezcla de tres colorantes en simulador solar

En la tabla 7.18. se comparan las cinéticas de las reacciones de decoloración de cada uno de los picos característicos del espectro de los tres colorantes

utilizados en esta experiencia, considerando como punto final de la reacción los 90 minutos en los que se estabiliza la absorbancia de los diferentes picos (figura 7.18).

	420 nm	505 nm	625 nm	675 nm
k min ⁻¹	0,0406	0,0439	0,0349	0,0387

Tabla 7.18.- Comparación de cinéticas de reacción en el tratamiento del baño residual de tintura de 3 colorantes

En la parte de la gráfica, de la figura 7.17., correspondiente al ultravioleta (200-400 nm) se observa la progresiva degradación de compuestos aromáticos. El área del espectro en esta zona, igual que en los casos anteriores, va disminuyendo a lo largo de la exposición, hasta llegar a la aparición de dos picos a longitudes de onda de 230 y 305 nm, que también disminuyen con el tiempo, como se muestra en la tabla 7.19.

Tiempo	Absorbancia (UA) 230 nm	Absorbancia (UA) 305 nm
0 minutos	4,822	2,936
120 minutos	2,072	0,366

Tabla 7.19.- Absorbancia en el ultravioleta: Reactive Blue 15 + Reactive Yellow 161 + Reactive Red 43, en función del tiempo

Al dejar el baño tratado en reposo durante unos minutos, igual que ocurría en las experiencias anteriores, se aprecia la aparición de un precipitado verdoso, en el que una vez filtrado y mediante análisis a la gota, se detecta la presencia de hierro. Cuando neutralizamos el pH del agua filtrada, mediante NaOH diluido, hasta un pH de 8, aparece un precipitado amarillo de sales de hierro.

En la figura 7.20. se muestran los precipitados obtenidos con los distintos baños tratados en este capítulo de resultados.

Tomando muestra del baño al final de la exposición, antes de que se produzca el precipitado, se obtiene una DQO < 26 mg/L, lo que supone una pérdida superior al 88%. Filtrando el baño para eliminar los precipitados, se obtiene un agua de cuyo análisis resulta una DQO < 26 mg/L y un COT de 25,5 mg/L, lo que representa una mineralización del 72%.

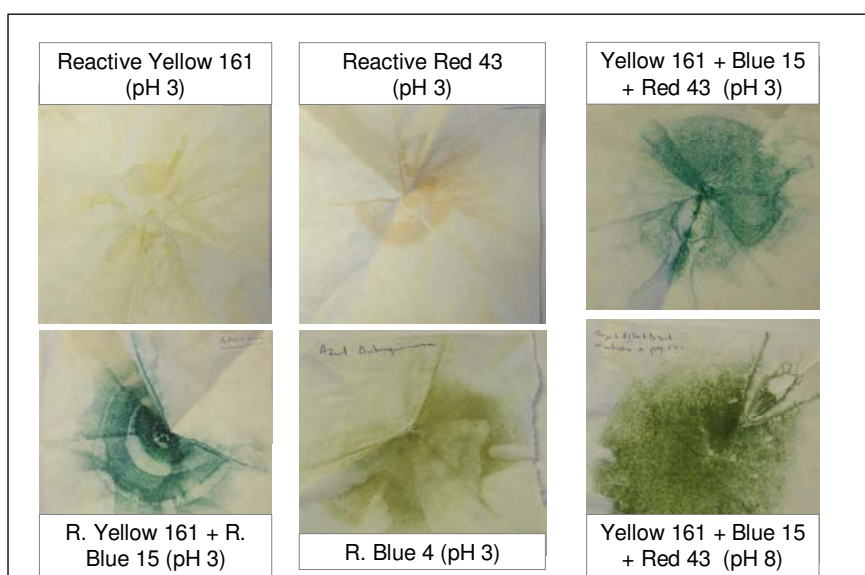


Figura 7.20.- Precipitados obtenidos en los baños tratados mediante proceso foto-Fenton

7.7.- CONCLUSIONES AL CAPÍTULO DE RESULTADOS III

- ✓ En todos los tratamientos llevados a cabo con los diferentes colorantes reactivos utilizados, solos o en combinación, mediante foto-Fenton y con tiempos de exposición máximos de 120 minutos, la pérdida de color media es del 92,5% (con una pérdida mínima del 83% y máxima del 100%).
- ✓ La pérdida media de materia orgánica, medida como variación de DQO, al final del tratamiento es del 83%. En todos los casos, después de filtrar los precipitados que aparecen al dejar en reposo el baño tratado y llevar el pH a 8, se obtiene un baño transparente en el que no se detecta presencia de hierro y con una DQO inferior a 26 mg/L
- ✓ Estos resultados permiten afirmar que el proceso foto-Fenton proporciona baños, que una vez filtrados, reúnen características adecuadas para su reutilización en tinturas posteriores.

En las siguientes experiencias (capítulo 8), se comprobará esta hipótesis empleando los baños obtenidos en todos los tratamientos realizados en nuevas tinturas.

**8.- RESULTADOS IV:
REUTILIZACIÓN DE BAÑOS
TRATADOS, MEDIANTE PROCESO
FOTOFENTON, EN NUEVAS
TINTURAS**

8.- RESULTADOS IV: REUTILIZACIÓN DE BAÑOS TRATADOS, MEDIANTE PROCESO FOTOFENTON, EN NUEVAS TINTURAS

Los resultados del capítulo anterior (resultados III) mostraron la posibilidad de reutilizar los baños de tinturas y lavados tratados, mediante proceso foto-Fenton, en posteriores tinturas, debido a la práctica ausencia de color y el bajo contenido en materia orgánica de los baños tratados y filtrados. En este capítulo se describen las experiencias realizadas para confirmar dicha hipótesis.

8.1.- COMPARACIÓN DE TINTURAS CON REACTIVE BLUE 15

Se realizaron dos tinturas por agotamiento en Tint-control, mediante proceso all-in, sobre muestras de 10 g de tejido de algodón, con el colorante Reactive Blue 15, en las condiciones que a continuación se indican:

- ✓ Intensidad de tintura del 2% sobre peso de materia
- ✓ Relación de baño 1/40
- ✓ Sulfato sódico 60 g/L
- ✓ Hidróxido sódico de 36°Be, 4 ml/L

Se efectuaron dos lavados posteriores, de cada una de las tinturas con 400 ml de agua a 95°C, durante 30 minutos cada uno.

Para realizar cada una de estas tinturas, se partió por un lado de agua desionizada y por otro de la mezcla de baños tratados en simulador solar, en las experiencias del capítulo 7, después de filtrados. Cada una de las tinturas se referenció como:

- ✓ Tintura en baño de agua limpia
- ✓ Tintura en baño de agua reutilizada

Preparación de baños y tintura

- ✓ Baño agua limpia: a 350 ml de agua desionizada se le añadieron 60 g/L de Na_2SO_4 y 4 ml/L de NaOH de 36°Be. Resultando un pH de 12,69 y una conductividad de 64,6 mS/cm.

- ✓ Baño agua reutilizada: La mezcla de baños de las experiencias previas, presentaban un pH de 7,68 y una conductividad de 37,9 mS/cm. Se tomaron 350 ml de estos baños y se llevaron a pH 12,73, con NaOH y a una conductividad de 63,8 mS/cm con sulfato sódico.

Se introdujeron los tejidos de algodón en los recipientes de tintura y a los 5 minutos se completaron los baños hasta relación de baño 1/40, por adición de 50 ml de disolución del colorante preparado a 4 g/L, la tintura se realizó siguiendo la curva de tintura representada en la figura 8.1.

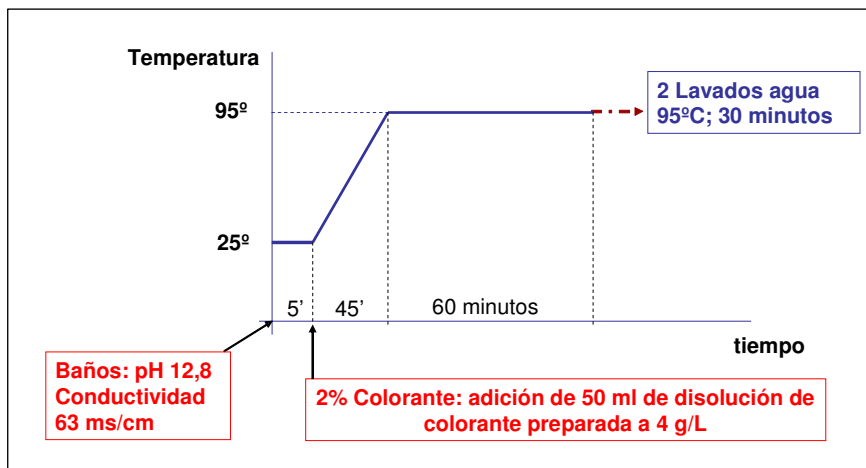


Figura 8.1.- Curva de tintura con el colorante Reactive Blue 15. Proceso All-in

Comparación de tinturas

Una vez finalizadas las tinturas, se compararon las dos muestras teñidas mediante espectrofotometría de reflectancia (% de reflectancia, curva K/S y diferencia global de color ΔE , de ambas muestras), los resultados se muestran en la tabla 8.1. y en las gráficas de la figura 8.2.

D65/10°	Tintura agua limpia	Tintura agua reutilizada	Incremento
L*	79,3585	79,0768	-0,2817
a*	-24,0475	-23,7749	0,2726
b*	-18,1957	-17,7886	0,4071
C*	30,1557	29,6931	-0,4626
h	217,1133	216,8042	-0,1614
ΔE*ab	PASA		0,5652

Tabla 8.1.- Diferencia de color Reactive Blue 15, "agua limpia" y "agua reutilizada"

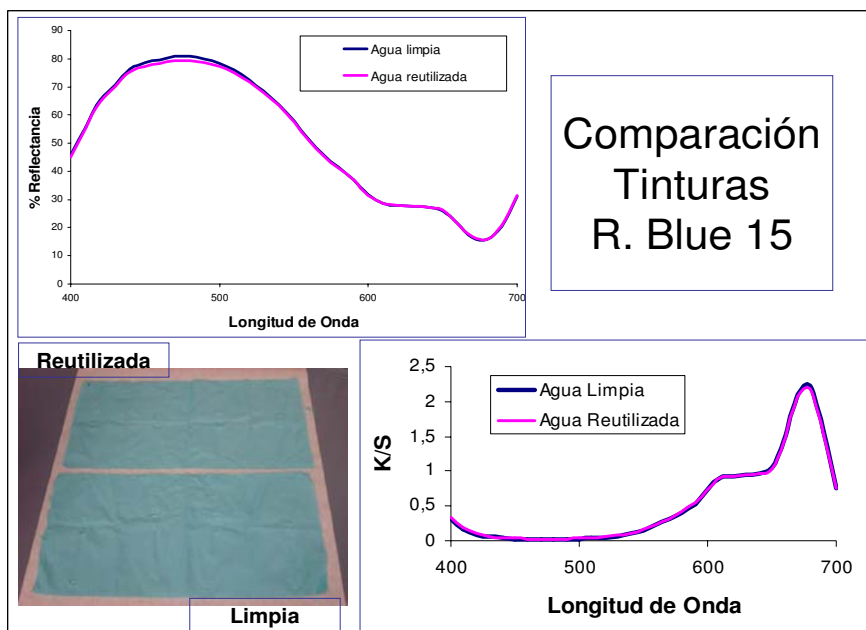


Figura 8.2.- Comparación de tinturas con el colorante Reactive Blue 15 mediante espectrofotometría de reflectancia

Se evaluó también la solidez al lavado de ambas tinturas, según Norma UNE-EN ISO 105-C10:2006 A(1). Los resultados se muestran en la tabla de la figura 8.3.

Norma UNE-EN ISO 105-C10:2006	ESCALA DE GRISES: DEGRADACIÓN	
	“Agua limpia”	5
	“Agua reutilizada”	5
	ESCALA DE GRISES: DESCARGA	
	“Agua limpia”	5
	“Agua reutilizada”	5




Figura 8.3.- Evaluación de solidez al lavado: Norma UNE-EN ISO 105-C10:2006 A(1)

Los resultados indicaron la igualdad de las muestras teñidas obtenidas en los dos baños.

8.2.- TRATAMIENTO DE BAÑOS DE TINTURA DEL REACTIVE BLUE 15

Una vez realizadas las tinturas con “agua limpia” y “agua reutilizada”, se trataron los dos baños mediante proceso foto-Fenton, en simulador solar, con la finalidad de comparar los resultados. Se obtuvieron los baños de tratamiento mezclando en cada caso el baño residual de tintura con los dos baños de lavado posteriores; se caracterizaron los baños, se llevaron a pH 3 y se añadieron a cada uno de ellos 900 mg/L de peróxido de hidrógeno y el equivalente a 20 mg/L de hierro con sulfato ferroso heptahidratado.

Caracterización del baño inicial

En la tabla 8.2. se muestran los parámetros de los dos baños utilizados para el tratamiento, que se realizó por exposición de 250 ml de cada uno de ellos en simulador solar, con agitación continua.

Σ Tint + 1ºLav + 2ºLav	pH	Conductividad	DQO	COT
Agua limpia	12,11	24,7 mS/cm	216 mg/L	88,57 mg/L
Agua reutilizada	12,02	22,7 mS/cm	214 mg/L	100,7 mg/L

Tabla 8.2.- Caracterización de los baños de tintura y lavados del colorante Reactive Blue 15

8.2.1.- TRATAMIENTO DEL BAÑO DE TINTURA CON AGUA LIMPIA

En la gráfica de la figura 8.4., se muestra la evolución del espectro de las muestras tomadas a lo largo del tratamiento.

Siguiendo la gráfica y la tabla de la figura 8.5., se puede apreciar que en 90 minutos de exposición la pérdida de color correspondiente a los dos picos de 625 y 670 nm, es del 87% y 88% respectivamente.

En la parte de la gráfica, de la figura 8.3., correspondiente al ultravioleta (200-400 nm) se observa la progresiva degradación de compuestos aromáticos.

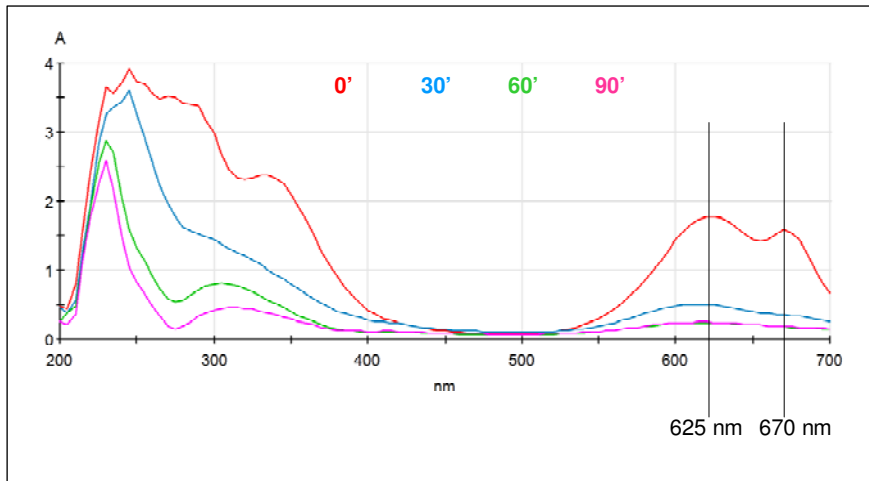


Figura 8.4.- Espectro del Reactive Blue 15 (Agua limpia) en función del tiempo de tratamiento foto-Fenton

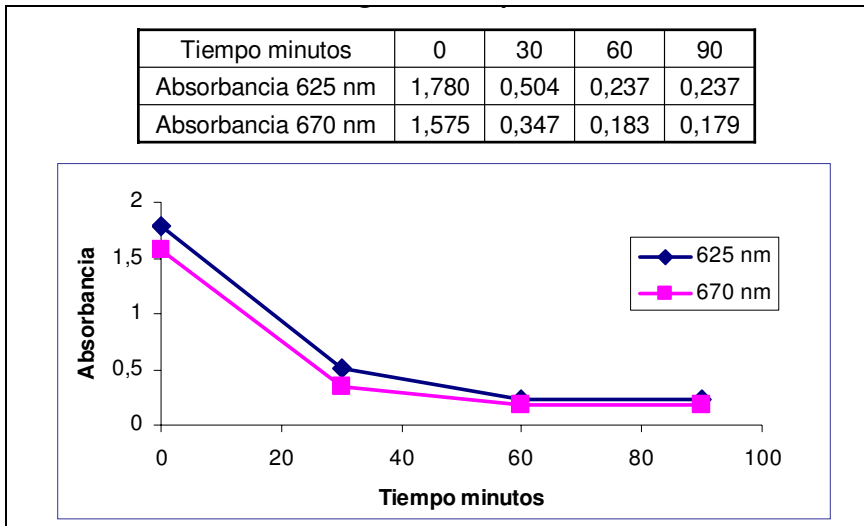


Figura 8.5.- Foto-Fenton Reactive Blue 15, "Agua limpia". Absorbancia en función del tiempo de exposición

El área del espectro en esta zona va disminuyendo a lo largo de la exposición, hasta llegar a la aparición de dos picos a longitudes de onda de

230 y 305 nm, que también disminuyen con el tiempo, como puede verse en la tabla 8.3.

Tiempo	Absorbancia (UA) 230 nm	Absorbancia (UA) 305 nm
0 minutos	3,639	2,676
90 minutos	2,583	0,496

Tabla 8.3- Absorbancia en el ultravioleta del Reactive Blue 15 (agua limpia) en función del tiempo

Al dejar el baño tratado en reposo durante unos minutos, igual que ocurría en las experiencias del capítulo anterior (resultados III), se aprecia la aparición de un precipitado verdoso, en el que una vez filtrado y mediante análisis a la gota, se detecta la presencia de hierro. Cuando neutralizamos el pH del agua filtrada, mediante NaOH diluido, hasta un pH de 8, aparece un precipitado amarillo de sales de hierro.

Tomando muestra del baño al final de la exposición, antes de que se produzca el precipitado, obtenemos una DQO de 36 mg/L y un COT de 27,03 mg/L, lo que representa una disminución de DQO del 83% y de COT del 69%. Filtrando el baño para eliminar los precipitados, se obtiene un agua de cuyo análisis resulta una DQO < 26 mg/L y en la que no se aprecia presencia de hierro.

8.2.2.- TRATAMIENTO DEL BAÑO DE TINTURA CON AGUA REUTILIZADA

En la gráfica de la figura 8.6., se muestra la evolución del espectro de las muestras tomadas a lo largo del tratamiento.

Siguiendo la gráfica y la tabla de la figura 8.7., se puede apreciar que en 90 minutos de exposición la pérdida de color correspondiente a los dos picos de 625 y 670 nm, es del 84% y 87% respectivamente.

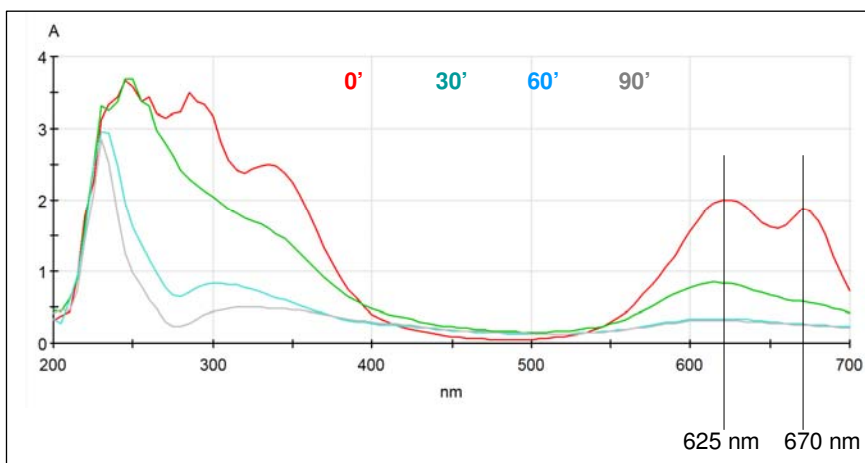


Figura 8.6- Espectro del Reactive Blue 15 (Agua reutilizada) en función del tiempo de tratamiento foto-Fenton

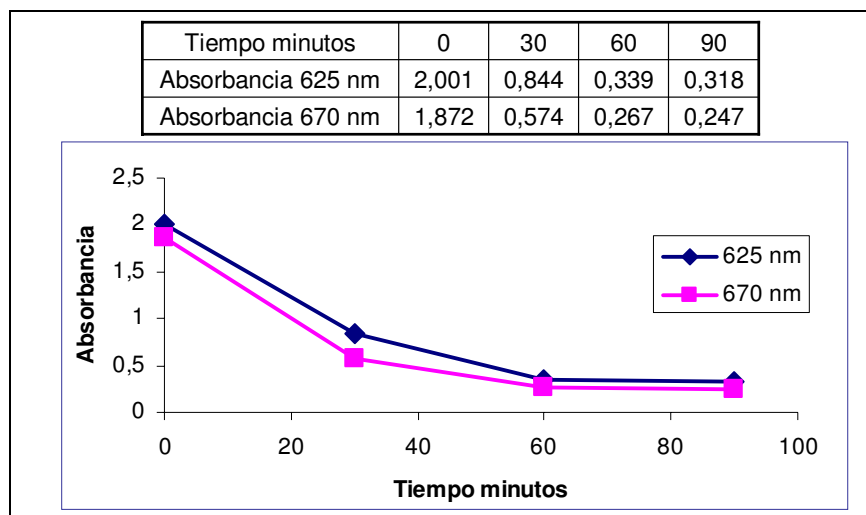


Figura 8.7.- Fotofenton Reactive Blue 15, "Agua reutilizada". Absorbancia en función del tiempo de exposición

En la parte de la gráfica de la figura 8.7., correspondiente al ultravioleta (200-400 nm) se observa la progresiva degradación de compuestos aromáticos. El área del espectro en esta zona va disminuyendo a lo largo de la exposición,

hasta llegar a la aparición de dos picos a longitudes de onda de 230 y 305 nm, que también disminuyen con el tiempo, como se muestra en la tabla 8.4.

Tiempo	Absorbancia (UA) 230 nm	Absorbancia (UA) 305 nm
0 minutos	3,128	2,811
90 minutos	2,850	0,461

Tabla 8.4.- Absorbancia en el ultravioleta del Reactive Blue 15 (Agua reutilizada) en función del tiempo

Al dejar el baño tratado en reposo durante unos minutos, igual en las experiencias anteriores, se aprecia un precipitado verdoso, en el que una vez filtrado y mediante análisis a la gota, se detecta la presencia de hierro. Cuando neutralizamos el pH del agua filtrada, mediante NaOH diluido, hasta un pH de 8, aparece un precipitado amarillo de sales de hierro.

Tomando muestra del baño al final de la exposición, antes de que se produzca el precipitado, obtenemos una DQO de 58 mg/L y un COT de 32,6 mg/L, lo que representa una disminución de la DQO del 73% y de COT del 67%. Filtrando el baño para eliminar los precipitados, se obtiene un agua de cuyo análisis resulta una DQO < 26 mg/L y en la que no se detecta hierro.

En la gráfica de la figura 8.8 se comparan los resultados de los tratamientos realizados, después de 90 minutos de exposición, con el baño de tintura de agua limpia y el baño de agua reutilizada.

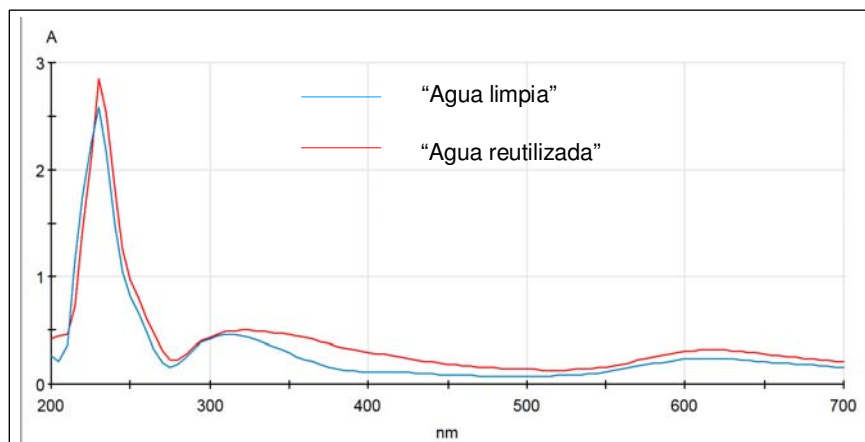


Figura 8.8.- Comparación de tratamientos foto-Fenton con baños de "agua limpia" y "agua reutilizada"

En la figura 8.9. se comparan las cinéticas de reacción de los dos baños, considerando como tiempo final de las rectas de regresión, los 60 minutos en los que la absorbancia, de cada uno de los picos, se estabiliza (ver figuras 8.5 y 8.7); como se puede observar, los resultados obtenidos son muy similares en todos los casos, las constantes cinéticas son ligeramente inferiores en el baño de agua reutilizada.

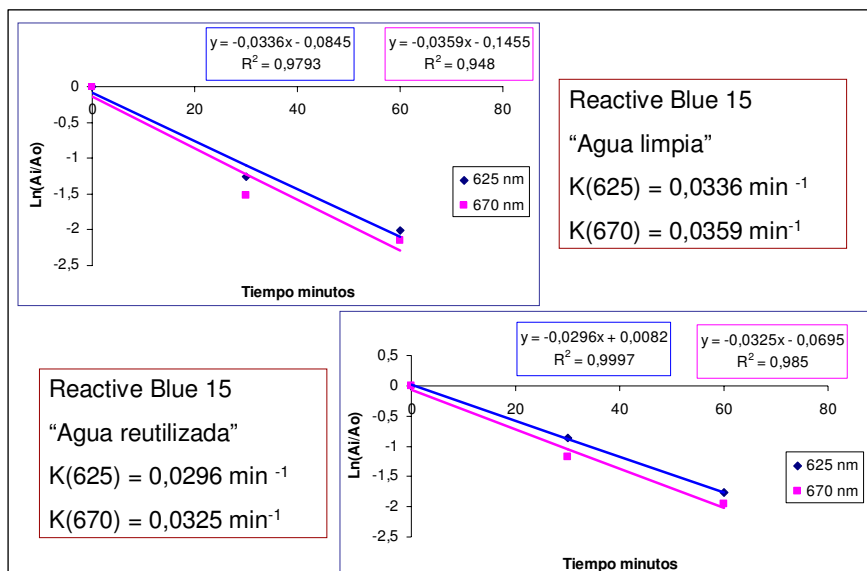


Figura 8.9.- Cinéticas de reacción de los baños de "agua limpia y reutilizada" de Reactive Blue 15

En la tabla 8.5. se comparan las pérdidas de color y de materia orgánica de ambos baños al final del tratamiento.

	Pérdida de color		Pérdida de materia orgánica	
	625 nm	670 nm	DQO	COT
Agua limpia	86%	85%	83%	69%
Agua reutilizada	84%	87%	73%	67%

Tabla 8.5.- Foto-Fenton: Comparación de resultados entre baños de agua limpia y agua reutilizada

8.3.- COMPARACIÓN DE TINTURAS CON UNA COMBINACIÓN DE CUATRO COLORANTES

En esta prueba, se realizaron dos tinturas por agotamiento en Tint-control, mediante proceso all-in, sobre muestras de 10 g de tejido de algodón, con los colorantes y en las condiciones que a continuación se indican:

- ✓ Reactive Yellow 161: 0,5% sobre peso de materia.
- ✓ Reactive Red 43: 0,5% sobre peso de materia.
- ✓ Reactive Blue 4: 0,5% sobre peso de materia.
- ✓ Reactive Blue 15: 0,5% sobre peso de materia.
- ✓ Relación de baño 1/40
- ✓ Sulfato sódico 60 g/L
- ✓ Hidróxido sódico 4 ml/L

Se efectuaron dos lavados posteriores, de cada una de las tinturas con 400 ml de agua a 95°C, durante 30 minutos cada uno de ellos.

Para la realización de cada una de las tinturas, se partió por un lado de agua desionizada y por otro del baño obtenido por tratamiento foto-Fenton en planta piloto en la experiencia 7.5.1., después de filtrado. Cada una de estas tinturas se referenciaron como:

- ✓ Tintura en baño de agua limpia
- ✓ Tintura en baño de agua reutilizada (tratada en planta)

Preparación de baños y tintura

- ✓ Baño de agua limpia: a 375 ml de agua desionizada se le añadieron 60 g/L de Na_2SO_4 y 4 ml/L de NaOH de 36°Be. Resultando un pH de 12,6 y una conductividad de 63,3 mS/cm.
- ✓ Baño de agua reutilizada: El baño tratado en la planta piloto y filtrado presentaba un pH de 8,03 y una conductividad de 25,4 mS/cm. Se tomaron 375 ml del baño y se llevaron a pH 12,2 con NaOH y a una conductividad de 63 mS/cm con Na_2SO_4 .

Se introdujeron los tejidos de algodón en los recipientes de tintura y a los 5 minutos se completaron los baños por adición de 25 ml de la disolución de los colorantes preparados a 2 g/L cada uno de ellos, es decir, con una concentración total de 8 g/L. La tintura se realizó siguiendo la curva de tintura de la figura 8.10.

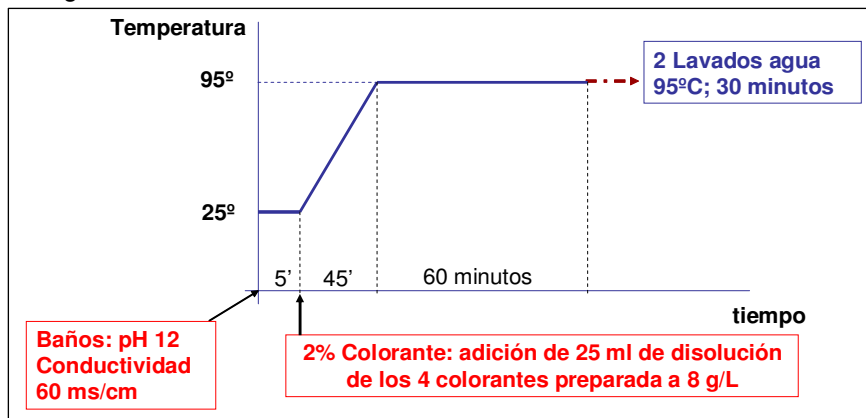


Figura 8.10.- Curva de tintura con una combinación de 4 colorantes. Proceso All-in

Comparación tinturas

Una vez finalizadas las tinturas, se compararon las dos muestras obtenidas mediante espectrofotometría de reflectancia (% de reflectancia, curva K/S y diferencia global de color ΔE , de ambas muestras), los resultados se muestran en la tabla 8.6. y en las gráficas de la figura 8.11.

D65/10°	Tintura agua limpia	Tintura agua reutilizada	Incremento
L*	55,7918	55,9478	0,156
a*	27,3163	27,7825	0,4662
b*	21,7473	21,8819	0,1346
C*	34,916	35,365	0,449
h	38,5243	38,2245	-0,1839
ΔE^*_{ab}	PASA		0,5097

Tabla 8.6.- Diferencia de color con una combinación de 4 colorantes

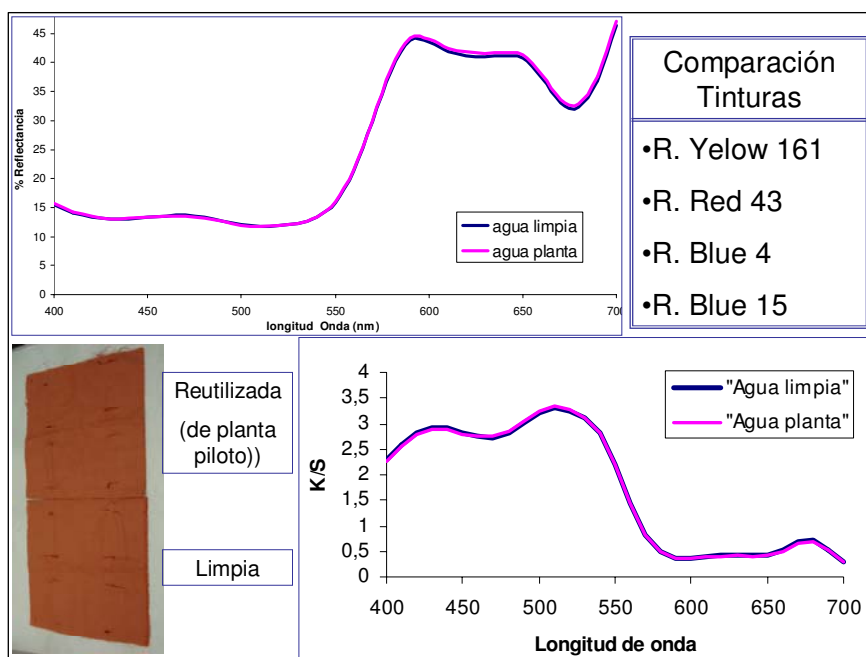


Figura 8.11.- Comparación de tinturas con una combinación de 4 colorantes mediante espectrofotometría de reflectancia

Se evaluaron así mismo las solidez al lavado de ambas tinturas, según Norma UNE-EN ISO 105-C10: 2006. A(1). Los resultados se muestran en la tabla 8.7. Estos indicaron la igualdad de las muestras teñidas obtenidas con los dos baños.

ESCALA DE GRISES: CAMBIO DE COLOR	
Tintura "Agua limpia"	5
Tintura "Agua reutilizada"	5
ESCALA DE GRISES: DESCARGA	
Tintura "Agua limpia"	5
Tintura "Agua reutilizada"	5

Tabla 8.7.- Evaluación de solidez al lavado: Norma UNE-EN ISO 105-C10: 2006. A(1)

8.4.- TRATAMIENTO DEL BAÑO DE TINTURA CON CUATRO COLORANTES EN PLANTA PILOTO

En la experiencia anterior se realizaron simultáneamente cuatro tinturas con el agua obtenida en planta piloto en el ensayo 7.5.1, con la finalidad de tener suficiente volumen de baño para afrontar en esta experiencia un segundo tratamiento en planta piloto, de los efluentes de tintura de los 4 colorantes.

Caracterización del baño inicial

En la tabla 8.8 se muestran los parámetros del baño de partida para el tratamiento en la planta piloto de 4 litros.

Σ Tint + 1ºLav + 2ºLav	pH	Conductividad	DQO	COT
Agua reutilizada	11,25	22,7 mS/cm	180 mg/L	78,75 mg/L

Tabla 8.8.- Caracterización del baño de tintura y lavados de 4 colorantes. Agua reutilizada

Se llevó el baño a pH 2,53 con ácido clorhídrico y se adicionaron 600 mg/L de H₂O₂ y el equivalente a 20 mg/L de hierro con sulfato ferroso heptahidratado y se comenzó el tratamiento. En la gráfica y la tabla de la figura 8.12., se muestra la evolución del espectro de las muestras tomadas a lo largo del tratamiento.

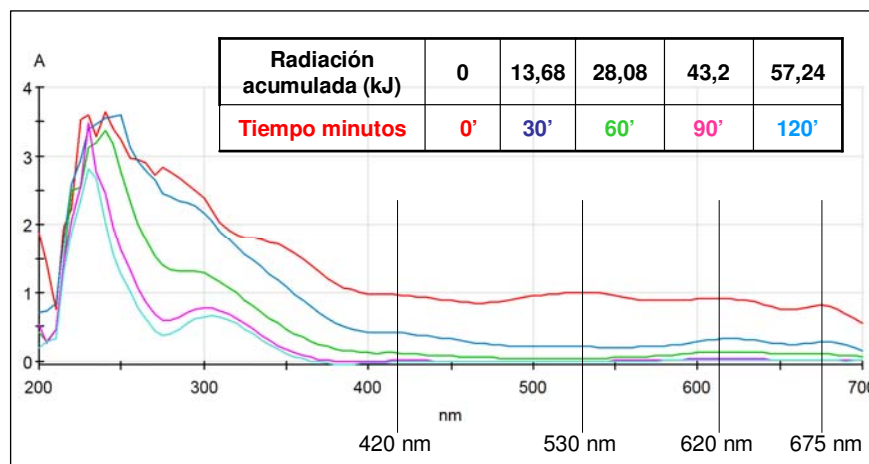


Figura 8.12.- Espectro de la combinación de 4 colores (agua reutilizada) en función del tiempo de tratamiento

Siguiendo la gráfica y la tabla de la figura 8.13., se puede observar que en 120 minutos de exposición la pérdida de color es del 100% en los picos correspondientes al amarillo y el rojo (420 y 530 nm) y del 98 y 99% en los picos del azul, 620 y 675 nm. En las fotografías de la figura 8.14 se observa la decoloración del baño durante el tratamiento.

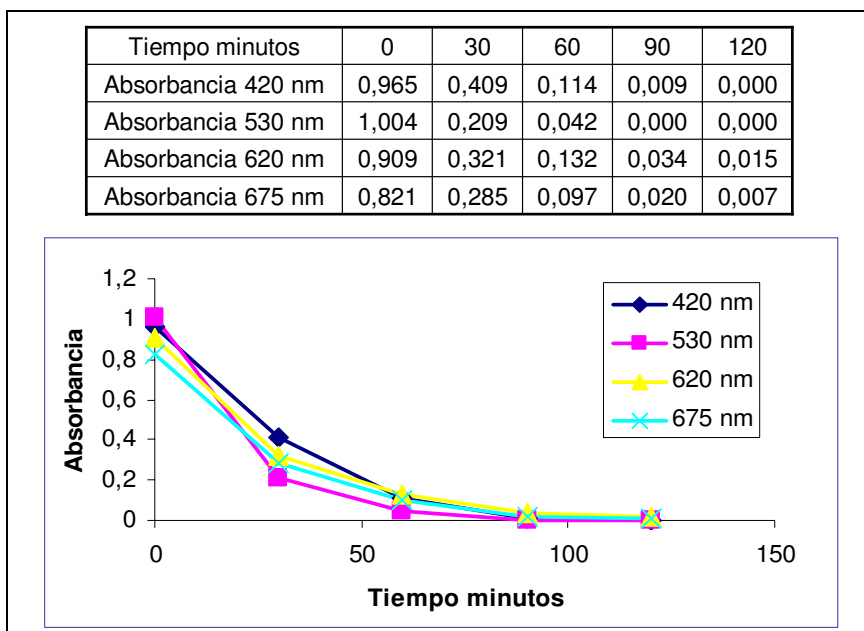


Figura 8.13.- Foto-Fenton 4 colorantes. Absorbancia en función del tiempo de exposición

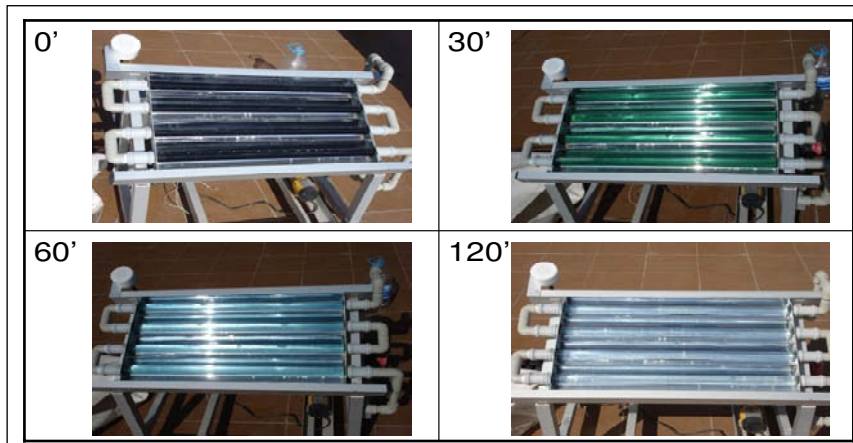


Figura 8.14.- Evolución del baño de 4 colorantes a lo largo del tratamiento.

En la gráfica de la figura 8.15., se comparan las cinéticas de las decoloraciones correspondientes al tratamiento foto-Fenton de la combinación de 4 colorantes, considerando en cada caso como tiempo final de la reacción, aquel en el que la absorbancia, de cada uno de los picos, se estabiliza (ver figura 8.14). Se observa que se ajustan con bastante exactitud a una cinética de pseudoprimer orden. Las constantes de reacción son para cada pico, $k(420)=0,051 \text{ min}^{-1}$, $k(530)=0,0529 \text{ min}^{-1}$, $k(620)=0,0348 \text{ min}^{-1}$ y $k(675)=0,0406 \text{ min}^{-1}$.

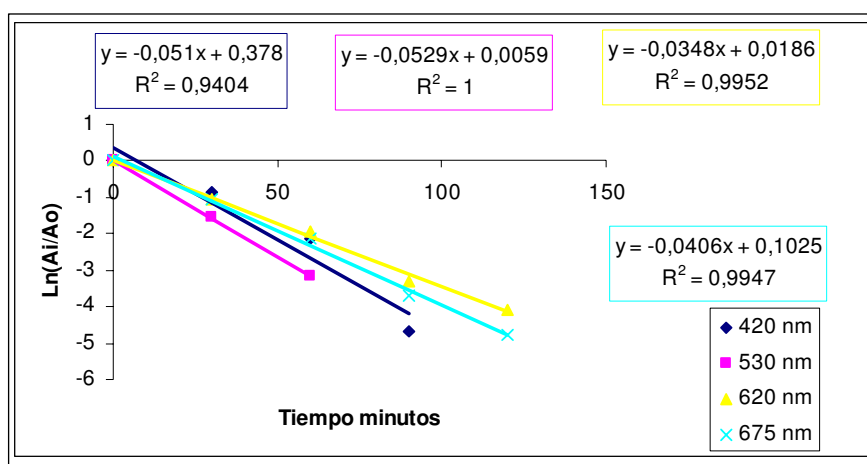


Figura 8.15.- Comparación de cinéticas 4 colorantes

Al igual que ocurrió en todas las experiencias anteriores, el área del espectro en la zona del ultravioleta (200-400 nm) va disminuyendo a lo largo de la exposición, hasta llegar a la aparición de dos picos a longitudes de onda de 230 y 305 nm, que también disminuyen con el tiempo, como se muestra en la tabla 8.8.

Tiempo	Absorbancia (UA) 230 nm	Absorbancia (UA) 305 nm
0 minutos	3,593	2,206
120 minutos	2,807	0,660

Tabla 8.8.- Absorbancia en el ultravioleta de 4 colorantes (agua reutilizada) en función del tiempo

Tomando muestra del baño al final de la exposición, se obtiene una DQO < 26 mg/L y un COT de 29,2 mg/L, lo que representa una disminución de la

DQO superior al 86% y de COT del 63%. Para realizar una nueva tintura, se llevó el baño directamente a pH 12 con NaOH y se filtró el precipitado amarillo-verdoso obtenido. Una vez filtrado el baño, no se detecta la presencia de hierro y el COT es de 25,12 mg/L.

8.5.- COMPARACIÓN DE TINTURAS CON REACTIVE YELLOW 161

En esta última experiencia, se realizaron dos tinturas por agotamiento en Tint-control, mediante proceso all-in, sobre muestras de 10 g de tejido de algodón, con el colorante Reactive Yellow 161, en las condiciones indicadas a continuación:

- ✓ Reactive Yellow 161: 2% sobre peso de materia.
- ✓ Relación de baño 1/40
- ✓ Sulfato sódico 60 g/L
- ✓ Hidróxido sódico 4 ml/L

Se efectuaron dos lavados posteriores, de cada una de las tinturas con 400 ml de agua a 95°C, durante 30 minutos cada uno de ellos.

Para la realización de cada una de las tinturas, se partió por un lado de agua nueva y por otro del baño obtenido por el tratamiento en planta piloto del baño de los 4 colorantes descrito en el apartado 8.4; es decir, en este caso se realizó una 3ª tintura, con un baño tratado 2 veces previamente. Cada una de estas tinturas se referenciaron como:

- ✓ Tintura en baño de agua limpia
- ✓ Tintura en baño de agua reutilizada

Preparación de baños y tintura

- ✓ Baño de agua limpia: a 375 ml de agua desionizada se le añadieron 60 g/L de Na_2SO_4 y 4 ml/L de NaOH de 36°Be. Resultando un pH de 12,5 y una conductividad de 58 mS/cm.
- ✓ Baño de agua reutilizada: El baño tratado en la planta piloto, se llevó a pH 12, como se indicó con anterioridad y se filtró; presentaba una conductividad de 25,4 mS/cm. Se tomaron 375 ml del baño y se llevaron 60 mS/cm de conductividad con Na_2SO_4 .

Se introdujeron los tejidos de algodón en los recipientes de tintura y a los 5 minutos se completaron los baños a la relación de baño de 1/40 por adición de 25 ml de la disolución del colorante preparado a 8 g/L. La tintura se realizó mediante proceso all-in, siguiendo la misma curva de tintura representada en la figura 8.10, para los 4 colorantes.

Comparación de tinturas

Una vez finalizadas las tinturas, se compararon las dos muestras obtenidas mediante espectrofotometría de reflectancia (% de reflectancia, curva K/S y diferencia global de color ΔE , de ambas muestras), los resultados se muestran en las gráficas de la figura 8.16. y en la tabla 8.9.

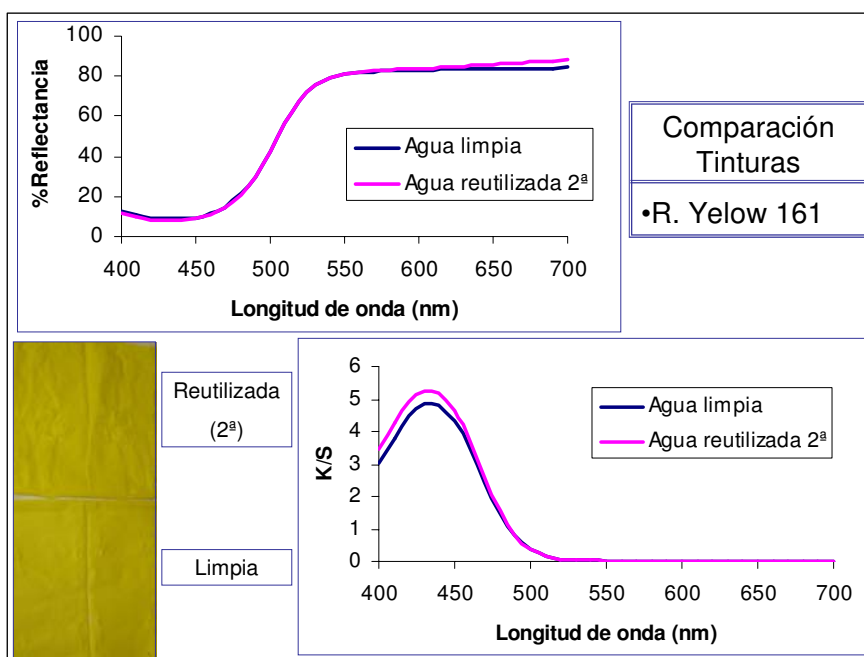


Figura 8.16.- Comparación de tinturas con Reactive Yellow 161 mediante espectrofotometría de reflectancia

D65/10°	Tintura agua limpia	Tintura agua reutilizada	Incremento
L*	87,2844	87,3572	0,0728
a*	-4,0435	-36208	0,4227
b*	75,5257	77,1131	1,5874
C*	75,6339	77,1981	1,5642
h	93,0646	92,6883	-0,5018
ΔE*ab	PASA		1,6443

Tabla 8.9.- Diferencia de color de las tinturas con Reactive Yellow 161

Se evaluó así mismo la solidez al lavado de ambas tinturas, según Norma UNE-EN ISO 105-C10: 2006. A(1). Los resultados de la tabla 8.10. indicaron la práctica igualdad de las muestras teñidas obtenidas con los dos baños.

ESCALA DE GRISES: CAMBIO DE COLOR	
Tintura "Agua limpia"	5
Tintura "Agua reutilizada"	5
ESCALA DE GRISES: DESCARGA	
1ª Tintura	5
2ª Tintura	5

Tabla 8.10.- Evaluación de solidez al lavado: Norma UNE-EN ISO 105-C10: 2006. A(1)

8.6.- CONCLUSIONES AL CAPITULO DE RESULTADOS IV

Las pruebas de tintura realizadas con el colorante Reactive Blue 15, empleando agua limpia y agua reutilizada, conducen a tinturas prácticamente iguales tanto en cuanto a intensidad de color, como a las solideces al lavado.

Así mismo, las tinturas realizadas con combinación de 4 colorantes, Reactive Yellow 161, Reactive Red 43, Reactive Blue 4 y Reactive Blue 15, empleando también en este caso agua limpia y agua reutilizada, proporcionaron muestras teñidas iguales, en cuanto a intensidad de color y a solideces al lavado.

- ✓ Estos resultados permiten concluir que los baños residuales de tintura por agotamiento de algodón con colorantes reactivos, se pueden reutilizar para la obtención de nuevas tinturas con resultados reproducibles.
- ✓ También se puede afirmar que los baños residuales de tinturas realizadas con aguas previamente tratadas mediante proceso foto-Fenton, pueden ser tratadas por segunda vez, con resultados similares a los obtenidos con aguas de partida limpias. Esta afirmación se corroboró mediante el tratamiento en simulador solar del baño residual de tintura del Reactive Blue 15 con agua limpia y agua reutilizada (figura 8.8)
- ✓ Los resultados del tratamiento en simulador solar y en planta piloto de baños residuales de tinturas realizadas con agua reutilizada, llevan a resultados comparables. Como muestra el tratamiento de los baños residuales de tintura realizados con aguas reutilizadas, en el caso del Reactive Blue 15 y en el de la combinación de los cuatro colorantes.

En la tabla 8.9 se muestran los resultados de ambos tratamientos.

	Pérdida de color		Pérdida de materia orgánica	
	Rojo - Allo	Turquesa	DQO	COT
Agua reutilizada R. Blue 15. Simulador solar	-	84-87%	73%	67%
Agua reutilizada de 4 colorantes. Planta piloto	100%	98-99%	86%	63%

Tabla 8.9.- Resultados del tratamiento de baños residuales de tinturas preparados con agua reutilizada

Por último, el agua procedente de la tintura con 4 colorantes, una vez tratada por segunda vez en planta piloto y filtrada, se empleó en una 3ª tintura, con Reactive Yellow 161, obteniéndose una tintura igual en cuanto a intensidad de color y a solidez al lavado, que otra realizada en las mismas condiciones con agua limpia.

- ✓ Con lo que se puede afirmar que es posible realizar tratamientos sucesivos de los baños de tintura para su posterior reutilización.

9.- CONCLUSIONES

9.- CONCLUSIONES

- ✓ La fotocatalisis solar heterogénea resulta efectiva para el tratamiento de baños residuales de tintura de colorantes reactivos con cromóforo azo y antraquinona (pérdidas de color superiores al 88% y reducción de materia orgánica por encima del 75%); no así para colorantes con cromóforo ftalocianina, ya que la decoloración de sus baños residuales son mínimas.
- ✓ El fotocatalizador TiO_2 (P-25 Degussa), resulta más efectivo por su elevada superficie activa, que otros tipos de dióxido de titanio, con diferentes proporciones de anastasa/rutilo. Concentraciones de fotocatalizador de 1 g/L, proporcionan velocidades de degradación tres veces superiores a las obtenidas con cantidades de 0,25 g/L, si bien, concentraciones mayores de catalizador no suponen una mayor eficacia en el proceso.
- ✓ El proceso foto-Fenton, resulta muy efectivo en el tratamiento de baños residuales de tintura de colorantes reactivos, solos y en combinación, de los tres cromóforos antes mencionados, azo, antraquinona y ftalocianina.
- ✓ Los resultados obtenidos en simulador solar y en planta piloto, confirman la buena correlación entre uno y otra. Tiempos de exposición máximos de dos horas en ambos casos, conducen mediante foto-Fenton a una pérdida de color media del 92,5% y una disminución de materia orgánica, medida como variación de DQO del 83%
- ✓ Llevando los baños tratados directamente a pH 12, para una posterior tintura, es posible obtener con una sola filtración aguas que no contienen hierro, con una DQO < 26 mg/L y un COT < 28 mg/L.
- ✓ En todos los baños tratados mediante proceso foto-Fenton, se observa un descenso de las bandas de absorción no solo en el visible, sino también en la zona del ultravioleta, quedando al final del proceso dos picos con máximos a 230 y 305 nm.
- ✓ La reutilización de los baños tratados y filtrados conduce, en todos los casos ensayados con un solo colorante o varios en combinación, a la obtención de tinturas reproducibles, en cuanto a color y solidez al lavado, que las efectuadas con agua pura.
- ✓ Los baños residuales de tinturas realizadas con aguas previamente tratadas mediante proceso foto-Fenton, pueden ser tratadas por segunda vez y reutilizadas en una tercera tintura,

con resultados similares a los obtenidos con aguas de partida limpias.

- ✓ En resumen, este trabajo abre la posibilidad de mejorar los procesos de tintura desde el punto de vista de la prevención y control de la contaminación y de la sostenibilidad, gracias a la reducción del consumo de agua, reactivos y vertidos.

10.- LÍNEAS FUTURAS

10.- LÍNEAS FUTURAS

El trabajo presentado en estas páginas no pretende ser un todo finalizado y cerrado; por el contrario, tiene vocación de continuidad y debe seguir desarrollándose en dos vías complementarias, por un lado como investigación básica y por otro como investigación aplicada.

Como investigación básica parece interesante seguir profundizando en los tratamientos foto-Fenton mediante:

- ✓ Determinación de productos intermedios y finales de los baños sometidos a tratamiento.
- ✓ Determinación de la biodegradabilidad y toxicidad de los baños tratados, para estudiar la compatibilidad de un vertido a reactor biológico.
- ✓ Estudio del efecto de dosificación progresiva del peróxido de hidrógeno a lo largo de los tratamientos.
- ✓ Estudio de la recuperación del hierro mediante procesos foto-Fenton en fase heterogénea con hierro soportado.

En cuanto al apartado de investigación aplicada, se debe empezar a trabajar con efluentes procedentes de industrias del subsector de ennoblecimiento textil, con la finalidad de comprobar:

- ✓ La viabilidad de tratamiento y reutilización de efluentes de tintura reales.
- ✓ Estudiar la relación entre tiempos de tratamiento y duración del ciclo de tintura.
- ✓ Dimensionamiento de plantas de tratamiento por tonelada de materia prima textil teñida.
- ✓ Estudio económico de los tratamientos, considerando consumo de reactivos y ahorro de consumo de agua y de vertidos.

11.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DEL CAPÍTULO 1 - INTRODUCCIÓN

[1.1]	Sector Textil. Documento de síntesis de Mejores Técnicas Disponibles en España. Ministerio de Medio Ambiente. 2004
[1.2]	Crespi M.; Tecnología disponible para disminuir la contaminación de los efluentes textiles. Revista Química Textil 177 (1994) pp. 36-44
[1.3]	US Environmental Protection Agency (USEPA) 1997
[1.4]	ITF 1999
[1.5]	Böhm et al. (1997). Organisation for Economic Co-operation and development 24 (2004) OECD Series on Emission Scenery documents, number 7. Emission Scenery Document on textile Finishing industry.
[1.6]	Hillenbrand et al. (1999). Organisation for Economic Co-operation and development 24 (2004) OECD Series on Emission Scenery documents, number 7. Emission Scenery Document on textile Finishing industry.
[1.7]	Prevençió de la contaminació en la tintura, estampació i acabats tèxtils. Manuals d'ecogestió 10. Departament de Medi Ambient Generalitat de Catalunya (2002)
[1.8]	Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference Document on Best Available Techniques for the Textile Industry. July 2003. European Commission
[1.9]	Mansilla H.D.; Lizama C.; Gutarra A.; Rodriguez J. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogenea. Ed. Miguel A. Blesa. CYTED. 2001. La Plata. Argentina. Capítulo 13. pp. 285-294.
[1.10]	Arslan I.; Balcioglu I.K. Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogeneous and homogenous advanced oxidation process: a comparative study. Dyes and Pigments 47 (2000) 207-218
[1.11]	Grau P. Textile industry wastewaters treatment. Water Science Technology 24 (1991) 97-103.
[1.12]	Alaton I.A.; Balcioglu I.A.; Bahnemann D.W. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O ₃ , H ₂ O ₂ /UV-C and TiO ₂ /UV-A processes. Water research 36 (2002) 1143-1154

[1.13]	Wu C.H.; Chang C.L.; Kuo C.Y. Decolourization of proci3n MX-5B in electrocoagulation (EC). UV/TiO ₂ and ozone related systems. <i>Dyes and Pigments</i> 76 (2008) 187-194.
[1.14]	Tantak N.P.; Chaudhari S. Degradation of azo dyes by sequential Fenton's oxidation and aerobic biological treatment. <i>Journal of Hazardous Materials B</i> 136 (2006) 698-705.
[1.15]	Riga A.; Soutsas K.; Ntampeglitis K.; Karayannis V.; Papapolymerou G. Effect of system parameters and of organic salts on the decolourization and degradation of Procion H-exl dyes. Comparison of H ₂ O ₂ /UV, Fenton/UV/Fenton, TiO ₂ /UV and TiO ₂ /UV/H ₂ O ₂ processes. <i>Desalination</i> 211 (2007) 72-86.
[1.16]	Muruganandham M.; Swaminatham M. Advanced oxidative decolourization of reactive yellow 14 azo dye by UV/ TiO ₂ , UV/ H ₂ O ₂ , UV/ H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ . <i>Separation and purification technology</i> 48 (2006) 297-303.
[1.17]	Li Y.; Lu Y.; Zhu X. Photo Fenton discoloration of the azo dye X-3B over pillared bentonites containing iron. <i>Journal of hazardous Materials B</i> 132 (2006) 196-201.
[1.18]	Huseh C.H.; Huang Y.H.; Wang C.C.; Chen C.Y. Photoassisted Fenton degradation of nonbiodegradable azo-dye (Reactive Black 5) over a novel supported iron oxide catalyst at neutral pH. <i>Journal of Molecular Catalysis A: Chemical</i> 245 (2006) 78-86.
[1.19]	Kositzki M.; Antoniadis A.; Poullos I.; Kiridis I.; Malato S. Solar photocatalytic treatment of simulated dyestuff effluents. <i>Solar Energy</i> 77 (2004) 591-600
[1.20]	Uygur A.; K3k E. Decolourisation treatments of azo dye wastewaters including dichlorotriazinyl reactive groups by using advanced oxidation method. <i>Journal of the Society of Dyers and Colourist</i> volume 115 (1999) 350-354
[1.21]	Arslan I.; Balcioglu I.A.; Tuhkanen T.; Bahnemann D. H ₂ O ₂ /UV-C and Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV-C versus TiO ₂ /UV-A treatment for reactive dye wastewater. <i>Journal of Environmental Engineering</i> (2000) 903-911
[1.22]	Kanmani S.; Thanasekaran K.; Beck D. Studies on decolourization of textile dyeing rinse wastewaters in solar photocatalytic reactor. <i>Journal of Advanced Oxidation Technologies</i> 6(2) (2003) 166-175

[1.23]	Hachem C.; Bocquillon F.; Zahraa O.; Bochy M. Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process. <i>Dyes and Pigments</i> 49(2). (2001) 117-125
[1.24]	Colour Index. Published by The society of Dyers and Colourists (1971). Colour Index Online, http://www.colour-index.org (2002)
[1.25]	Cegarra, J.; Puente, P.; Valldeperas, J.; Fundamentos científicos y aplicados de la tintura de materias textiles, Capítulo 22: Tintura con colorantes reactivos. Barcelona. 1981
[1.26]	Colorants and auxiliaries. Organic chemistry and application properties. Vol.1 – Colorants, Chapter 7: Chemistry of reactive dyes. Edited by J. Shore (1990) Manchester.
[1.27]	Colorantes Levafix. Bayer Farben Revue nº extraordinario 12. (1971) Editado por Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen
[1.28]	Freeman H.S.; Sokolowska J. Developments in dyestuff chemistry. <i>Review Progress in Coloration</i> Vol. 29 (1999) 8-22
[1.29]	Shore J. Cellulosics Dyeing, Chapter 4: Dyeing with reactive dyes. Society of Dyers and Colourists (1995) Manchester
[1.30]	Innovación en la tintura de: Algodón, Poliéster, Poliamida. Conferencia CIBA Ontinyent. 2005.
[1.31]	Directiva 96/61/CE del Consejo, de 24 de septiembre
[1.32]	Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación (BOE nº 157, de 02.07.02).
[1.33]	Knudsen H.H.; Wenzel H. Environmentally friendly method in reactive dyeing of cotton. <i>Water Science and Technology</i> 33, 6 (1996) 17-27
[1.34]	Wenzel H.; Knudsen H.H.; Kristensen G.H.; Hansen J. Reclamation and reuse of process water from reactive dyeing of cotton. <i>Desalination</i> 106 (1996) 195-203

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DEL CAPÍTULO 2 - PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA APLICADOS AL TRATAMIENTO DE AGUAS

[2.1]	Legrini O.; Oliveros E.; Braun A.M. Photochemical processes for water treatment. <i>Chemical Review</i> 93 (1993) 671-698
[2.2]	Bolton J.R.; Cater S.R. <i>Aquatic and Surface Photochemistry</i> . Lewis Publishers (1994) 467-490
[2.3]	Gogate P.R.; Pandit A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. <i>Adv. Environ. Res.</i> 8 (2004) 553-597 Gogate P.R.; Pandit A.B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. <i>Adv. Environ. Res.</i> 8 (2004) 501-551
[2.4]	Glaze W.H.; Kang J.W.; Chapin D.H. <i>Ozone Sci.&Technol</i> 9 (1987) 335-352
[2.5]	Andreozi R.; Caprio V.; Insola A.; Martota R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. <i>Catalysis Today</i> 53 (1999) 51-59
[2.6]	Pignatello J.J.; Liu D.; Huston P. Evidence for additional oxidant in the photoassisted fenton reaction. <i>Environ. Sci. Technol.</i> 33 (1999) 1832
[2.7]	Wu C.H.; Chang C.L.; Kuo C.Y. Decolorization of proci6n MX-5B in electrocoagulation (EC). UV/TiO ₂ and ozone related systems. <i>Dyes and Pigments</i> 76 (2008) 187-194
[2.8]	Lucas M.S.; Dias A.A.; Sampaio A.; Amaral C.; Peres J.A. Degradation of a textile reactive azo dye by a combined chemical-biological process: Fenton's reagent-yeast. <i>Water research</i> 41 (2007) 1103-1109
[2.9]	Parra S.P. Tesis Doctoral. Coupling photocatalytic and biological processes as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects. Thèse n° 2470 (2001) Présentée au Departement de Génie Rural. École Polytechnique Fédérale de Lausanne

[2.10]	Riga A.; Soutsa K.; Ntampegliotis K.; Karayannis V.; Papapolymerou G. Effect of system parameters and of organic salts on the decolorization and degradation of Procion H-exl dyes. Comparison of H ₂ O ₂ / UV, Fenton/ UV/Fenton, TiO ₂ /UV and TiO ₂ /UV/H ₂ O ₂ processes. <i>Desalination</i> 211 (2007) 72-86
[2.11]	Bautista P.; Mohedano A.F.; Gilarranz M.A.; Casas J.A.; Rodríguez J.J. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. <i>Journal of Hazardous Materials</i> 143 (2007) 128-134
[2.12]	Acher A.; Fischer E.; Zellinger R.; Manor Y. Photochemical Disinfection of Effluents-Pilot Plant Studies. <i>Water Res.</i> 24(7) (1990) 837-843
[2.13]	Scott J.P.; Ollis D.F. <i>Environ Progress</i> 14 (1995) 88-103
[2.14]	Bandala E.R.; Octaviano J.A.; Albitzer V.; Torres L.G. "Designing and applying treatment Technologies" Wickramanayake, G.B. y R.E. Hinchee (Eds). <i>Batelle Press. Columbus, Ohio, USA</i> (1998) 117-182
[2.15]	Tantak N.P.; Chaudhari S. Degradation of azo dyes by sequential Fenton's oxidation and aerobic biological treatment. <i>Journal of hazardous Materials B</i> 136 (2006) 698-705
[2.16]	Vidal A.; Sanchez B.; Romero M.; Blanco J.; Malato S. <i>Proceedings of 1st Int. Conf. on Advanced Oxidation Technologies for Water and Air remediation</i> (1994)
[2.17]	Baird C. C. <i>Environmental Chemistry</i> . W.H. Freeman and Company New Cork (1999)
[2.18]	Calgon Carbon Oxidation Technologies. <i>The AOT Handbook</i> , Ontario (1996)
[2.19]	Pulgarin C.; Invernizzi M.; Parra S.; Sarriá V.; Polania R.; Péringer P. Strategy for the coupling of photochemical and biological flow reactors useful in mineralization of biorecalcitrant industrial pollutants. <i>Catalysis Today</i> 54 (1999) 341-352
[2.20]	Romero M.; Blanco J.; Sánchez B.; Vidal A.; Malato S.; Cardona A.I.; García E. Solar photocatalytic degradation of water and air pollutants: challenges and perspective. <i>Solar Energy</i> . Vol. 66 (1999) 169-182

[2.21]	Mills A.; Le Hunte S. An overview of semiconductor photocatalysis. <i>Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry</i> 108 (1997) 1-35
[2.22]	Blesa M.; Farfan Torres E. M.; Mercado A. G. Sham E. L. Synthesis and characterization of SiO ₂ -Cr ₂ O ₃ pillared montmorillonites. <i>A Clay Odyssey, Proceedings of the International Clay Conference, 12th, Bahia Blanca, Argentina</i> (2001) 595-602
[2.23]	Blanco J.; Malato S.; Richter C. Solar chemistry technology, in solar thermal test facilities. <i>CIEMAT: Madrid</i> (1996)145-164
[2.24]	Carey J.H.; Lawrence J.; Tosine H.M. <i>Bull. Environ. Contam. Toxicol.</i> 16(6) (1976) 697-701
[2.25]	Blanco J.; Malato S.; Fernández P.; Vidal A.; Morales A.; Trincado P.; Oliveira J.C.; Minero C.; Musci C.; Casalle C.; Brunotte S.; Tratzky S.; Dischinger N.; Funken K.H.; Sattler C.; Vincent M.; Collares-Pereira J.F.; Mendez J.F.; Rangel C.M. Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications. <i>Solar Energy.</i> 67(4-6) (1999) 317-330
[2.26]	Music H.; Koprivanac N.; Srsan L. Azo dye degradation using Fenton type processes assisted by UV irradiation: A Kinetic study. <i>Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry</i> 181 (2006) 195-202
[2.27]	Blanco J.; Malato S.; Estrada C.A.; Bandala E.R.; Gelover S.; Leal T. Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis heterogenea. Ed. Miguel A. Blesa.CYTED. La Plata. Argentina. Capítulo 3 (2001) 51-76
[2.28]	Blake D.M. National Renewable Energy Laboratory. Technical Report NREL/TP (1999)
[2.29]	Fenton H.J.H., Oxidation of tarataric acid in presence of iron. <i>J. Chem. Soc. Trans.</i> 65 (1984) 899-910
[2.30]	Kim S.M.; Vogelpohl A. Degradation of organic pollutants by the Photo Fenton Process. <i>Chem. Eng. Technol.</i> 21 (1998) 187-191
[2.31]	Muruganandham, M.; Swaminatham, M; . Advanced oxidative decolorisation of reactive yellow 14 azo dye by UV/ TiO ₂ , UV/ H ₂ O ₂ , UV/ H ₂ O ₂ ,/Fe ²⁺ . <i>Separation and purification technology.</i> 48 (2006) 297-303

[2.32]	Li Y.; Lu Y.; Zhu X. Photo Fenton discoloration of the azo dye X-3B over pillared bentonitas containing iron. <i>Journal of hazardous Materials B</i> 132 (2006) 196-201
[2.33]	Faust B.C.; Hoigne J. Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. <i>Atmosphere Environmental</i> 24A(1) (1990) 79-89
[2.34]	Parra S.; et al. Photochemical versus coupled photochemical-biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon. <i>Applied Catalysis B: Environmental</i> 27 (2000) 153-168
[2.35]	Tang W.Z.; Huang C.P. 2,4-diclorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent. <i>Environmental Technology</i> 17 (1996) 1371-1378
[2.36]	Blesa M.A.; Sánchez B. Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea. <i>Editorial CIEMAT</i> . ISBN:84-7834-489-6 (2004)
[2.37]	Morrison S.R. <i>Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes</i> (1997) <i>Editorial Plenum Press. Nueva York</i>
[2.38]	Linsebigler A.L.; Lu G.; Yates J.T.. Photocatalysis on TiO ₂ Surfaces : Principles, Mechanisms and selected results. <i>Chemical Reviews</i> vol. 95 N°3 (1995) 735-758
[2.39]	Kanmani S.; Thanasekaran K. Decolorization of industrial wastewaters of textile dyeing industry by photocatalysis. <i>Indian Journal of Chemical Technology</i> 10(1) (2003) 53-59
[2.40]	Arslan, I.; Balcioglu, I.A.; Banheman, D.W. Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO ₂ photocatalyst. <i>Applied Catalysis B: Environmental</i> 26 (2000) 193-206
[2.41]	Mansilla H.D.; Lizama C.; Gutarra A.; Rodriguez J. Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis heterogénea. Ed. Miguel A. Blesa. CYTED. La Plata, Argentina. Capítulo 13 (2001) 285-294
[2.42]	Bahnemann, D. Photocatalytic water treatment: solar energy applications. <i>Solar Energy</i> 77 (2004) 445-459

[2.43]	Arslan I.; Balcioglu I.A. Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogeneous and homogeneous advanced oxidation processes: a comparative study. <i>Dyes and Pigments</i> 43 (1999) 95-108
[2.44]	Hu C.; Wang Y. Decolorization and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater. <i>Chemosphere</i> 39(12) (1999) 2107-2115
[2.45]	Osugi M.E.; Umbuzeiro G.A.; De Castro F.J.V.; Zanoni M.V.B. Photoelectrocatalytic oxidation of remazol turquoise blue and toxicological assessment of its oxidation products. <i>Journal of Hazardous Materials B</i> 137 (2006) 871-877
[2.46]	Bali U.; Karagözoglu B. Performance comparison of Fenton process, ferric coagulation and H ₂ O ₂ /pyridine/Cu(II) system for decolorization of Remazol Turquoise Blue G-133. <i>Dyes and Pigments</i> 74 (2007) 73-80
[2.47]	Liu R.; Chiu H.M.; Shiau C-S.; Yeh R.Y-L.; Hung Y-T. Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes. <i>Dyes and Pigments</i> 73 (2007) 1-6

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DEL CAPÍTULO 4 - METODOLOGÍA

[4.1]	Norma UNE-EN-ISO 105. Textiles. Ensayos de solidez del color. Parte C10: Solidez del color al lavado con jabón o con jabón y sosa (2008).
[4.2]	APHA, Standard Methods for examination of water and wastewater, 21st.ed. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environmental Federation, Washington D.C. USA (2005)
[4.3]	Norma UNE-EN-ISO 105. Textiles. Ensayos de solidez del color. Parte J03: Cálculo de diferencias de color (1997).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DEL CAPÍTULO 5 - RESULTADOS I

[5.1]	Konstantinou I.K.; Albanis, T.A.; TiO ₂ -assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations. A review. <i>Applied Catalysis B: Environmental</i> 49 (2004) 1-14
[5.2]	Stylidi M.; Kondarides D.I.; Verykios X.E.; Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO ₂ suspensions. <i>Applied Catalysis B: Environmental</i> 40 (2003) 271–286
[5.3]	Sakthivela S.; Neppolianb B.; Shankarb M.V.; Arabindoo B.; Murugesanb M.P. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO ₂ . <i>Solar Energy Materials & Solar Cells</i> 77 (2003) 65–82
[5.4]	Muruganandham M.; Swaminathan M. Solar photocatalytic degradation of a reactive azo dye in TiO ₂ -suspension. <i>Solar Energy Materials & Solar Cells</i> 81 (2004) 439–457
[5.5]	Neppolian B.; Choi H.C.; Sakthivel S.; Arabindoo B.; Murugesan V. Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes. <i>Journal of Hazardous Materials B89</i> (2002) 303–317
[5.6]	Amat A.M.; Arques A.; Miranda M.A.; Seguí S.; Vercher R.F. Degradation of rosolic acid by advanced oxidation processes: ozonation vs. solar photocatalysis. <i>Desalination</i> 212 (2007) 114-122
[5.7]	Arques A.; Amat A.M.; García-Ripoll A.; Vicente R. Detoxification and/or increase of the biodegradability of aqueous solutions of dimethoate by means of solar photocatalysis. <i>Journal of Hazardous Materials</i> 146 (2007) 447-452
[5.8]	Kanmani S.; Thanasekaran K. Decolorization of industrial wastewaters of textile dyeing industry by photocatalysis. <i>Indian Journal of Chemical Technology</i> 10(1) (2003) 53-59
[5.9]	Dhodapkar Rita S.; Chaturvedi Vibha; Neti Nageswara R; Kaul Santosh N. Heterogeneous solar photocatalysis of two commercial reactive azo dyes. <i>Annali di chimica</i> 93 (2003) 9-10
[5.10]	Poulios I.; Tsachpinis I. Photodegradation of the textile dye Reactive Black 5 in the presence of semiconducting oxides. <i>Journal of Chemical Technology&Biotechnology</i> 74(4) (1999) 349-357

[511]	Alaton, I.A.; Balcioglu, I.V.A. Photochemical and heterogeneous photocatalytic degradation of waste vinylsulphone dyes: a case study with hydrolyzed Reactive Black 5. <i>Journal of photochemistry and photobiology, A: Chemistry</i> 141(2-3) (2001) 247-254
[5.12]	Balcioglu, I.A.; Arslan, I.; Sacan, M.T. Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of two commercial reactive dyes. <i>Environmental Technology</i> 22(7) (2001) 813-822
[5.13]	Alaton, I.A.; Balcioglu, I.A.; Bahnemann, D.W. Advanced oxidation of a reactive dye bath effluent: comparison of O ₃ , H ₂ O ₂ /UV-C and TiO ₂ /UV-A processes. <i>Water research</i> 36 (2002) 1143-1154

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DEL CAPÍTULO 6 - RESULTADOS II

[6.1]	Safarzadeh-Amiri A.; Bolton J.R.; Cater S.R. Advanced chemical oxidation of reactive dyhouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO ₂ /UV-A processes. Journal of Advanced Oxidation Technology 1 (1996) 18-26
[6.2]	Pignatello J.J. Dark and photoassited Fe ³⁺ - catalyzed degradation of chlorophenoxi herbicides by hydrogen peroxide. Environmental Science and Technology 26 (1992) 944-951