

II-144 - ESTRATEGIAS PARA LA REDUCCIÓN DE COLOR, CARGA ORGÁNICA Y TOXICIDAD DE LOS EFLUENTES DE LA INDUSTRIA QUÍMICA DE COLORANTE TIPO AZO Y TEXTIL MEDIANTE MÉTODOS ACOPLADOS

Dra. Gabriela E. Moeller Chávez⁽¹⁾

Egresada de la Facultad de Ingeniería UNAM, 1999. Doctora en Ingeniería con especialidad en procesos biológicos de tratamiento de agua, tratamiento y manejo de lodos biológicos, microbiología del agua. Actualmente coordinadora del área de Tratamiento y calidad del agua en el Instituto Mexicano de Tecnología del agua (IMTA) y profesor del Posgrado en Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México

Ana Cecilia Tomasini Ortíz⁽²⁾

Maestra en Ciencias, egresada de la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de México. Tratamiento de aguas residuales municipales, Reúso de las aguas residuales en la agricultura, Monitoreo de la calidad del agua del Lago de Pátzcuaro y de las descargas. Participación en varios congresos nacionales e internacionales. Impartición de cursos de capacitación. Trabajo actual en el Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA).

Petia Mijaylova Nacheva⁽³⁾

Doctora en Ingeniería, egresada de Instituto Superior de Ingeniería Civil de Moscú 1989. Especialidad en sistemas biológicos anaerobios para tratamiento de efluentes industriales. Procesos aerobios con biomasa inmovilizada, biorreactores con membranas, biodegradación de xenobióticos tóxicos y/o recalcitrantes. Actualmente es Coordinadora del Posgrado en Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México. Campus Morelos.

Marco A. Garzón Zúñiga⁽⁴⁾

Doctor en Ingeniería civil en la Université Laval, Canadá, 2001. Especialidad en sistemas biológicos avanzados de tratamiento de aguas residuales, sistemas descentralizados no convencionales de tratamiento de aguas residuales para pequeñas comunidades, municipios y agroindustrias, eliminación biológica de fosforo y nitrógeno de las aguas residuales municipales e industriales. Actualmente. Trabajo actual en el Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA). Profesor del Posgrado en Ingeniería de la UNAM.

Ana María Sandoval Villasana⁽⁵⁾

Doctorado en Ciencias Ambientales, Universidad Nacional Autónoma del Estado de Hidalgo, 2010. Especialidad en toxicogenómica, ecotoxicología acuática, microbiología ambiental. Trabajo actual en el Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA).

Dirección⁽¹⁾: Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. Paseo Cuauhnáhuac 8532, Col. Progreso, Jiutepec, Morelos, México. C.P. 62550. Tel (777)3194381, Fax (777)3293663. Correo electrónico: gmoeller@tlaloc.imta.mx

RESUMEN

La industria química de colorantes azo y la industria textil son consideradas de las principales generadoras de contaminantes del agua y desechos peligrosos debido a los volúmenes de descarga como agua residual generada y a la composición de sus efluentes. Algunos colorantes y subproductos presentes en ella son carcinógenos y mutagénicos, deterioran estéticamente los cuerpos de agua e impactan la flora y la fauna.

Al menos el 15% del total de la producción de los colorantes se pierde en los efluentes que contaminan los cuerpos de agua. Debido a la toxicidad y baja degradabilidad de estos productos, un solo tipo de tratamiento no es suficiente para eliminarlos. Es por ello que se seleccionaron tres diferentes colorantes del tipo azo en función de su uso extensivo así como de su estructura para experimentar y diseñar una estrategia de tratamiento con la combinación de varios procesos unitarios que permitieran su mineralización, reducción de color y eliminación de sus efectos tóxicos para el medio ambiente y su biota. Con la combinación de un proceso biológico anaeróbico acoplado con una aeróbico y un físico (adsorción), se logró una reducción de más del 95 % del color y materia orgánica con la consecuente mineralización de los productos iniciales, así como la eliminación de la toxicidad en el efluente tratado.

PALABRAS CLAVE: Colorantes azo, efluentes textiles, tratamiento anaeróbico/aerobio.

INTRODUCCIÓN

El uso del agua en la industria en México, representa aproximadamente el 5% de la extracción del agua en el país. El 90% aproximadamente es abastecido por fuentes propias y el resto se abastece de tomas especiales para uso industrial, que proveen las redes municipales, (CNA 2004).

Del total del consumo industrial, el 50% se utiliza para enfriamiento, el 35% en procesos; el 5% en calderas y en servicios el 10%. Casi el 80% del consumo de agua de este sector lo realizan sólo seis ramas industriales, a saber: azucarera, química, petróleo, celulosa y papel, textil y bebidas.

La industria química de colorantes azo y textil son consideradas una de las principales generadoras de contaminantes del agua y desechos peligrosos debido a los volúmenes de descarga como agua residual generada y a la composición de sus efluentes (Fitzgerald S. y Bishop P., 1995). Algunos colorantes y subproductos presentes en ella son carcinógenos y mutagénicos, deterioran estéticamente los cuerpos de agua e impactan la flora y la fauna (Manu, B. y Chaudhari, S. 2003).

Los colorantes se liberan en el medio ambiente por medio de dispersiones o soluciones coloreadas en los efluentes industriales. En la actualidad existen alrededor de 100,000 colorantes y anualmente se producen 700,000 toneladas de los cuales al menos el 15% del total de la producción se pierde en los efluentes (World Bank Group, 2011).

En los procesos de teñido de la industria textil se estima que la cantidad de colorantes que no se fija a las fibras depende del tipo de colorante usado y puede variar del 2 al 50% los cuales son descargados en las aguas residuales de las plantas de tratamiento o directamente al ambiente (Stolz, 2001; Moeller, et. al., 2000).

Los colorantes que se emplean en estos procesos son de diversos tipos y pueden ser clasificados dependiendo de varios factores, tales como su composición química, clase de aplicación o uso final. Cada tipo de colorante presenta características físicas, químicas y biológicas diferentes, que les atribuyen propiedades recalcitrantes y efectos tóxicos para el ambiente (Gupta y Suhas, 2009).

Los colorantes más utilizados en la industria textil son los azo los cuales forman parte de una familia de sustancias químicas orgánicas caracterizadas por la presencia de un grupo peculiar que contiene nitrógeno unido a anillos aromáticos. Los colorantes azoicos constituyen el grupo más extenso de todos los colorantes orgánicos disponibles en el mercado.

La estructura química de este tipo de colorantes, se caracteriza por la presencia del grupo azo $-N=N-$ como un ente cromóforo, asociados a grupos auxócrinos de tipo amino o hidroxilo (Figura 1).

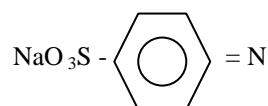


Figura 1. Estructura química de colorantes azo

Debido a la complejidad que causa el tratamiento de aguas residuales de la industria de colorantes y textil se ha provocado un problema ambiental al que se le ha dado mucha atención ya que muchos colorantes textiles son tóxicos y no biodegradables y, en consecuencia, son descargados a canales y ríos permaneciendo en el ambiente. Muchos de los colorantes que existen en el mercado son xenobióticos, por lo que con frecuencia se necesita más de un proceso biológico de tratamiento para su remoción total y los subproductos generados en la remoción de colorantes, conocidos como metabolitos (aminas aromáticas, algunas potencialmente carcinogénicas), presentan problemas de toxicidad, por lo que se hace indispensable la mineralización del colorante (Vandevivere et al., 1998).

La literatura reporta diferentes tecnologías para la remoción del color, entre las que se encuentran los procesos químicos (oxidación con cloro, ozono, etc.), los procesos físicos (adsorción con carbón activado, radiación UVA, electroquímica) y los de tipo biológico (sistemas anaerobios y aerobios de biomasa suspendida y fija entre otros). Los procesos biológicos son más económicos y amigables con el medio ambiente, mientras que los físico-químicos son menos complicados pero más costosos.

Cuando se conocen las bondades, capacidades y limitaciones de diferentes tipos de tratamientos, físicos, químicos y biológicos, es conveniente utilizar las ventajas encontradas en cada uno de ellos y combinarlas en tratamientos que se denominan acoplados. Los tratamientos acoplados, ya sea combinando procesos fisicoquímicos y biológicos o sólo biológicos (anaerobio-aerobios) son una buena alternativa para el tratamiento de estos efluentes como señalan: Moeller y Garzón, 2000; Melgoza, 2004.

Una ventaja de este sistema es la mineralización completa que a menudo se logra gracias a la acción sinérgica de diferentes organismos (Stolz, 2001). Además, la reducción del enlace azo se puede lograr en las condiciones de reducción en biorreactores anaeróbicos (Brown y Laboureur, 1983b) y las resultantes aminas aromáticas, incoloras, pueden ser mineralizadas en condiciones aeróbicas (Brown y Laboureur, 1983a), lo que hace la combinación de estos procesos anaeróbico-aeróbico un atractivo sistema de tratamiento. Dependiendo de las regulaciones que sobre este tema se exijan en cada país será necesario dar o no un tratamiento de pulimento. Este pulimento puede ser por ejemplo, mediante un filtro con carbón activado granular.

Por lo cual la presente investigación pretende retomar las ventajas de los diferentes tipos de procesos para obtener un sistema de tratamiento optimizado que combine procesos biológicos en forma acoplada, con el objetivo decolorar y reducir la carga orgánica y toxicidad de los efluentes de la industria química de colorantes de tipo azo y textil, mediante sistemas acoplados. (tratamiento biológico anaerobio aerobio). Evaluando y comparando la eficiencia de decoloración y reducción de la toxicidad de un efluente con colorantes monoazo, diazo y triazo.

MATERIALES Y METODOS

La selección de colorantes se realizó considerando su estructura (monoazo, diazo y triazo), su uso y mercado, además de la facilidad para conseguir el producto.

Considerando lo anterior se seleccionaron tres colorantes:

Amarillo ácido 36: Monoazo
 Azul directo 2: Diazo
 Negro directo 38: Triazo

Su clasificación y estructura, de acuerdo con el “Color INDEX” de la Asociación Americana de químicos del color y textiles (The Sociecity of Dyers and Colourists. 3ra. ed. volumen I, II y IV. 1999-2000) es la siguiente:

❖ Amarillo Ácido 36

Clasificación: Monoazo

Usos: Se utiliza para el teñido de guantes de carnaza, en equipos de seguridad como delantales de plástico, en el teñido de pieles, como cinturones, zapatos etc. Algunos usos no textiles son: en el teñido de papel. La estructura química y apariencia que presenta en solución este colorante monoazo se muestran en la Figura 2.

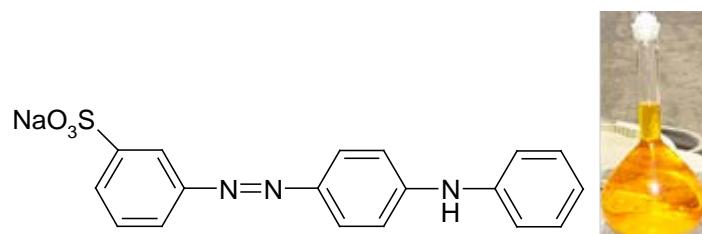


Figura 2. Estructura química y apariencia del Amarillo Ácido 36.

❖ Azul Directo 2

Clasificación: Diazo

Usos: Se utiliza en el teñido de algodón y mezclillas. Usos no textiles: teñido de papel. La estructura química y apariencia que presenta en solución este colorante diazo se muestran en la Figura 3.

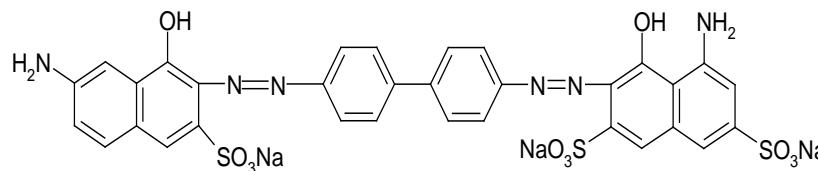


Figura 3. Estructura química y apariencia del Azul directo 2.

❖ Negro Directo 38

Clasificación: Triazo

Usos: Se utiliza en el teñido de pieles y de algodón. Usos no textiles: tintas acuosas, plásticos. La estructura química y apariencia que presenta en solución este colorante triazo se muestran en la Figura 4.

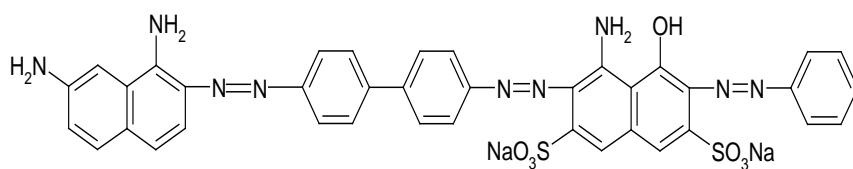


Figura 4. Estructura química del Negro directo 38 (Celupel).

Preparación de agua residual sintética

El agua residual utilizada se preparó empleando soluciones con concentración de 100 mg/L. Los colorantes amarillo ácido 36 (monoazo), azul directo 2 (diazo) y negro directo 38 (triazo). Cuya apariencia en cuanto a color e intensidad era similar a los efluentes de las descargas del proceso. Asimismo, se preparó una mezcla con concentraciones iguales de los tres colorantes, respetando también una concentración final de 100 mg/L para la mezcla.

Caracterización fisicoquímica inicial del agua residual sintética

Los métodos analíticos utilizados son los establecidos en los métodos estándar para el Análisis de Aguas y Aguas Residuales. Los parámetros determinados fueron: pH, Potencial de oxido-reducción, DBO₅, DQO, COT y Color. Para la determinación de toxicidad se utilizó el procedimiento IMTA. (*Vibrio fischeri* CAHB6-19 y CAHB6-21). La reducción en la concentración de color se determinó espectrofotométricamente. Se determinó la longitud de onda a la máxima absorbancia de cada una de las soluciones de colorante y de la mezcla mediante un espectrofotómetro UV-VIS para determinar la concentración de color a través de una curva de calibración previamente preparada.

Sistema anaerobio-aerobio con biomasa en suspensión

Se construyeron dos reactores de acrílico con una capacidad de 3L, cada uno, con biomasa en suspensión y con modo de operación anaerobio (sin suministro de aire) – aerobio (con suministro de aire).

Los reactores operaron en continuo con un tiempo de residencia hidráulica total de 2 días sin recirculación de lodos.

En la Figura 5 se presenta la fotografía de los reactores en operación.



Figura 5. Reactores anaerobio - aerobio con biomasa en suspensión, alimentados con Azul directo 2.

La inoculación de los reactores se llevó a cabo con 1.5 mL de SSVLM después de sedimentado con una mezcla de 7.5 L de aguas residuales municipales obtenidas de la planta de tratamiento de aguas residuales del IMTA. Los regímenes de operación del reactor anaerobio y aerobio fueron diferentes. Para el reactor aerobio el volumen de 9 L es homogenizado por medio de una alimentación de aire lo que propicia las condiciones aerobias para que los microorganismos se aclimaten a esas condiciones. La operación de los reactores fue del tipo SBR. Como parámetro de control para la aclimatación de los reactores se utilizó el potencial de oxidoreducción (ORP) el cual debe de presentar en el caso de ambientes anaerobios valores negativos y para condiciones aerobias valores positivos.

RESULTADOS

Los resultados obtenidos de la caracterización del agua residual sintética se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1. Caracterización del agua residual

Agua residual	Amarillo Ac. 36	Azul D. 2	Negro D 38	Mezcla
DBO mg/L	204	142	94.5	114.64
DQO mg/L	395.51	358.20	356.31	447.51
COT mg/L	40	20	37	86.03
Colorante mg/L	79.52	71.83	69.43	100.47
Color (Pt/Co)	6491	5005	3749	5082
pH	7.50	7.75	7.87	7.70
Conductividad (μS)	248	278	267	265
Toxicidad (Unidades)	5.06	3.6	4.86	10.57

En las Tablas 2 y 3 se presentan los resultados de la remoción de colorante (%) y la reducción de color para cada uno de los efluentes tratados y en la Tabla 4 lo correspondiente al comportamiento de la DQO.

Tabla 2. Remoción de la concentración de color para cada uno de los efluentes tratados.

EFLUENTES	Remoción (%)	Remoción (%)	Remoción (%)
	Negro D. 38	Azul D 2	Amarillo Ac. 36
Etapa Anaeróbica	40.92%	36.87%	69.96%
Etapa Aeróbica	72.02%	76.3%	82.57%
GAC	99.17%	99.79%	98.93%

Tabla 3 Remoción de color (Pt-Co) para los efluentes tratados.

EFLUENTES	Remoción (%)	Remoción (%)	Remoción (%)
	Negro D. 38	Azul D 2	Amarillo Ac. 36
Etapa Anaeróbica	11%	44%	67%
Etapa Aeróbica	51%	75%	84%
GAC	98%	99%	99%

El comportamiento en la reducción de la concentración de color y la reducción del color (Pt-Co) es similar. El mejor resultado se obtiene para el agua residual con el Amarillo y el menor desempeño se obtiene para la solución de colorante negro directo 38. El filtro de pulimento con carbón activado granular resulta efectivo para los tres colorantes, obteniéndose eficiencias mayores al 98%. En relación con la remoción de la DQO, en la Tabla 4 se presentan estos resultados. Se observa que el mejor desempeño es para el Amarillo y el sistema menos eficiente fue para el sistema tratando a los efluentes con negro directo 38. En la etapa anaeróbica no se observa reducción significativa del contenido de materia orgánica, ya que sólo se rompe el enlace azo (grupo cromóforo). Durante la etapa aeróbica la remoción de materia orgánica es de 72, 77 y 78% para el negro, azul y amarillo respectivamente y con el filtro de GAC utilizado como pulimento se alcanzan remociones mayores al 95% para los tres colorantes.

Tabla 4. Reducción de la DQO (%) para los tres colorantes

EFLUENTES	Remoción (%)	Remoción (%)	Remoción (%)
	Negro D. 38	Azul D 2	Amarillo Ac. 36
Etapa Anaeróbica	28.26%	23.93%	64.94%
Etapa Aeróbica	72.61%	77.79%	77.83%
GAC	95.83%	97.95%	96.91%

Relacionado con la prueba de toxicidad, el comportamiento de los sistemas de tratamiento se pueden observar en la Figura 6, donde claramente se muestra que en los efluentes provenientes del tratamiento anaerobio hay un aumento significativo de la toxicidad debida a la formación de las aminas aromáticas, productos intermediarios del sistema. Estos elevados valores de toxicidad se ven disminuidos durante el tratamiento aerobio debido a la mineralización de la materia orgánica. Las pruebas de toxicidad con *Vibrio fischeri*, muestran que en el caso de los tres colorantes, después de la fase anaerobia, los productos intermedios incrementan la toxicidad del efluente anaeróbico tratado. Estos tóxicos son completamente removidos durante la fase aerobia, la cual no muestra efectos nocivos para el ambiente aerobio. Las aminas aromáticas son efectivamente degradadas en esta fase.

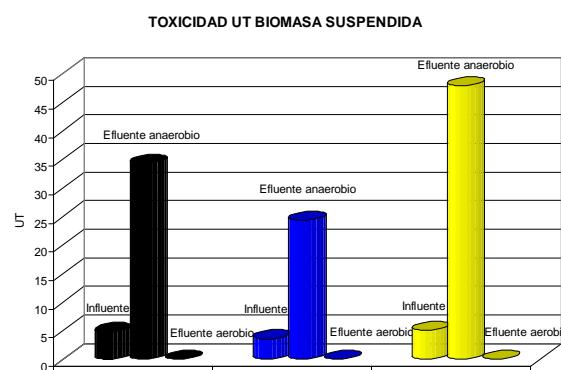


Figura 6. Toxicidad en influente, efluente anaerobio y efluente aerobio para los tres colorantes (Negro, azul, amarillo) en un agua residual con colorante

En la Tabla 5 se muestran los resultados obtenidos con el tren de tratamiento empleado para tratar una mezcla de los tres colorantes.

Tabla 5. Desempeño del tren de tratamiento empleado para tratar los efluentes de la mezcla de los colorantes (DQO, COT y DBO).

Parámetro	Influente agua residual	Efluente anaeróbico	Efluente aeróbico	Efluente carbón activado
Colorante (mg/L)	100.47	31.65	21.41	0.71
DQO (mg/L)	447.31	222.46	127.38	17.23
COT (mg/L)	80	58	34	8
DBO(mg/L)	100	28	18	2

La DQO y el COT tuvieron un comportamiento similar a los de los colorantes individuales en el tren de tratamiento. En la fase anaerobia, la materia orgánica disminuye y es transformada en otras aminas aromáticas y estructuras químicas. La eficiencia de remoción de la DQO de la mezcla después de la fase aerobia fue del 70% y para el COT del 62%. En el pulimento con GAC se obtiene una remoción del 95%.

CONCLUSIONES

- Para un tratamiento efectivo de los colorantes del tipo azo, se demostró que es necesario una combinación de secuencia anaerobia-aerobia. Se observó que es necesario un tratamiento de pulimiento de los efluentes tratados para remover la materia orgánica y así poder realizar la descarga en cuerpos receptores sin afectarlos negativamente.
- Se comprobó que estos tres colorantes (Negro Directo 38; azul directo 2 y Amarillo ácido 36), los cuales son muy utilizados tanto en México y a nivel mundial, pueden ser efectivamente tratados en un tren de tratamiento de secuencia anaerobio-aerobio-GAC.
- La materia orgánica medida como COT, DQO y DBO; color y toxicidad fueron satisfactoriamente removidos, incluso cuando se realizó una mezcla de colorantes, tal como se puede dar en un proceso de producción real.
- El proceso de tratamiento anaerobio, es en particular exitoso debido a su capacidad para romper los enlaces azo en la estructura del colorante. Los incrementos de toxicidad se debieron a estos productos intermedios, pero pueden ser removidos en la fase aerobia, incluso observándose una reducción de materia orgánica.

REFERERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Brown, D., Laboureur, P., (1983a). The aerobic biodegradability of primary aromatic amines. *Chemosphere*, **12**: 405–414.
2. Brown, D., Laboureur, P., (1983b). The degradation of dyestuffs: part I. Primary biodegradation under anaerobic conditions. *Chemosphere*, **120**: 397–404.
3. Fitzgerald S. Bishop P. (1995). Two stage anaerobic/aerobic treatment of sulfonated azo dyes. *Journal Environmental. Science Health A*. **30**: 1251–1276.
4. Gupta V. K. y Suhas (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal. A review. *Journal of environmental Management*. **90**: 2313-2342
5. Manu, B. y Chaudhari, S. (2003). Decolorization of indigo and azo dyes in semicontinuous reactors with long hydraulic retention time. *Process Biochemicals*. **38**: 1213–1221.
6. Melgoza R. Ma., Cruz A. y Buitrón G. (2004). Anaerobic/aerobic treatment of colorants present in textile effluents. *Water Science and Technology*. **50**(2): 149-155
7. Moeller, G., Garzón, M. (2000). Decoloración y reducción de toxicidad de efluentes de la industria química de colorantes CONACYT- CNA. Elaborado para Fondo Sectorial para Investigación y Desarrollo sobre el Agua. . Jiutepec, Mor., México.
8. Stolz, A. (2001). Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes. *Applied Microbiology and Biotechnology*. **56**: 69-80.
9. Vandevivere C., B. R. Phillippe, y W. Verstraete. (1998). Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies. *J. Chem. Technol.*, **72**, 289-302.
10. World Bank Group, (2011). Pollution Prevention and Abatement: Textiles Industry. Draft Technical Back-ground Docuemnt. Environment Department, Washington, D. C.