



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR  
Ciências

# **Tratamento eletroquímico de efluentes têxteis**

## **Reutilização de Efluentes têxteis em novos tingimentos**

**Mariana Monteiro Batista**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

**Química Industrial**

(2º ciclo de estudos)

Orientadora: Prof. Doutora Maria José Alvelos Pacheco

Co-orientadora: Prof. Doutora Ana Maria Carreira Lopes

**Covilhã, Outubro de 2015**



# Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar à Universidade da Beira interior, que me disponibilizou todos os meios necessários para a realização deste trabalho.

Agradeço ainda à minha orientadora Professora Doutora Maria José Pacheco pela disponibilidade, paciência e apoio que prestou, pois sem os seus conselhos não teria sido possível a realização deste trabalho. O meu muito obrigado por toda a dedicação. Agradeço ainda a professora Doutora Ana Carreira e Lurdes Ciríaco, pela ajuda e orientação prestada durante a realização desta dissertação.

Não posso deixar de agradecer a empresa têxtil Fitecom, por me terem doado as amostras de efluente que contribuíram para a elaboração da dissertação, ao departamento de física da Universidade da Beira interior, em especial ao Professor Doutor Paulo Fiadeiro, pela orientação dada e disponibilidade demonstrada. Por fim agradeço ao departamento ciência e Tecnologia Têxtil, em especial ao Mestre José Machado, Professor Doutor José Lucas e Professor Doutor Rui Miguel.

Agradeço à FCT pelo financiamento da Bolsa de Investigação para licenciado, BI-2 FibEnTech, atribuída no âmbito da Unidade de I&D “Materiais Fibrosos e Tecnologias Ambientais - FibEnTech”, Ref<sup>a</sup> UID/Multi/00195/2013.

Para os meus colegas no laboratório, em especial a Doutora Annabel Fernandes, Maria Nunes e Paulo Caliari, deixo um muito obrigado pelo companheirismo, atenção e entreaajuda. Deixo ainda um grande agradecimento a todos os meus colegas de turma que me acompanharam nestes dois anos de Mestrado. Obrigado a todos que contribuíram para o trabalho realizado.

Deixo também um agradecimento a minha Mãe, por sempre ter acreditado em mim e pelo apoio prestado.

E por fim, mas sem dúvida o mais importante, gostava de agradecer ao meu pai pelo apoio prestado, por ter acreditado sempre em mim e por esse motivo a minha presença hoje na Universidade da Beira Interior, apesar dos percalços que ocorreram no meu percurso académico. As palavras serão sempre poucas para demonstrar o quanto agradecida estou.

Um muito obrigado a todos.



# Resumo

A água é dos recursos naturais mais importante, existindo uma preocupação crescente a nível mundial relativamente ao seu consumo inadequado, por causa das diversas atividades humanas proporcionadas pelo crescente avanço tecnológico. No entanto, o Sector Têxtil e do Vestuário português tem vindo a considerar as questões relativas à gestão eficiente da água e da energia, procurando cada vez mais aplicar políticas ambientalistas e de sustentabilidade. Os efluentes dos processos de tingimento e de acabamento da indústria têxtil contêm corantes e outros produtos orgânicos refratários que, embora não contribuam de forma significativa para a carga orgânica, são pouco biodegradáveis. Os corantes, que constituem esses efluentes têxteis, além de contaminarem os recursos aquíferos naturais com poluentes orgânicos persistentes, que podem ser tóxicos para a fauna e a flora aquáticas, também lhes conferem cor, impedindo a penetração da luz e inibindo os processos fotossintéticos naturais dos organismos nativos. Assim sendo, tornou-se imperativo o desenvolvimento de métodos que possam remover estes poluentes dos efluentes de modo a que possam ser descarregados de forma segura. Os principais métodos disponíveis envolvem principalmente processos de adsorção, coagulação, degradação química, fotoquímica e eletroquímica, entre outros.

O presente trabalho encontra-se dividido em três partes. Numa primeira fase foi estudado a degradação eletroquímica de um efluente simulado contendo o corante Foron Blue S-2RN, no qual se analisou a influência de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaCl}$  como eletrólito de suporte e a densidade de corrente aplicada. Foram alcançadas remoções de cor de 35 a 100%, CQO de 60 a 94% e TOC de 75 a 92%. Na segunda parte do trabalho foi estudada a degradação eletroquímica de dois efluentes provenientes de uma indústria têxtil, sendo um deles constituído por corantes reativos e o outro por corantes dispersos. Neste estudo foi analisada a influência da densidade de corrente e do tempo de tratamento. Obtiveram-se remoções de cor de 100% para ambos os efluentes e de 80-100% de CQO. A terceira parte do trabalho consistiu na realização de tingimentos de algodão com corante reativo, o Vermelho Brilhante Levafix E-4B, e de poliéster com corante disperso, o Azul Dianix K-2GLS. Após a realização dos tingimentos ambos os efluentes foram sujeitos a tratamentos eletroquímicos, nos quais foi estudada a influência da densidade de corrente no reaproveitamento dos efluentes em novos tingimentos. As amostras de algodão e poliéster, obtidas em tingimentos com efluentes tratados eletroquimicamente, foram analisadas através de um método colorimétrico, do qual se obtiveram valores de  $\Delta E_{ab}^*$  entre 0.47 e 48.35 para as amostras de algodão e valores de  $\Delta E_{ab}^*$  entre 2.89 e 4.06 para as amostras de poliéster.

## Palavras-chave

Corantes têxteis; Degradação eletroquímica; tingimentos; efluentes têxteis; algodão; poliéster



# Abstract

Water is the most important natural resource. It is growing up an enormous concern regarding its improper consumption worldwide, caused by the several human activities afforded by the soaring technological progress. However, the Portuguese Textile Clothing Sector has been considering the issues relating to the efficient management of water and energy, increasingly seeking for environmental and sustainability policies. The effluent from dyeing and finishing processes from textile industries contain dyes and other refractory organic compounds. Although they do not contribute significantly to the organic load, they are poorly biodegradable. The dyes contained in these textile effluents, besides polluting the natural water resources with persistent organic pollutants that may be toxic to aquatic fauna and flora, also impart color, preventing light penetration and inhibiting the natural photosynthetic processes of native organisms. Thus, it has become imperative to develop methods that can remove pollutants from these wastewater, so they can be discharged safely. The foremost methods available mainly involve adsorption processes, coagulation, and chemical, photochemical and electrochemical oxidations, among others.

This study is divided into three parts. Initially it was studied the electrochemical degradation of a simulated wastewater containing Foron Blue S-2RN dye, to analyze the influence of NaCl and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, as supporting electrolyte, and of the applied current density. Color removals from 35% to 100%, COD removal between 60% to 94% and TOC removal from 75% to 92% were achieved. In the second part, it was studied the electrochemical degradation of two real effluents from a textile dyeing industry, one of them containing reactive dyes and other disperse dyes. In these studies, the influence of current density and treatment time were examine. In both wastewaters, color removals of 100% and COD removals of 80-100% were obtained. The third part of the work consisted of cotton dyeing with reactive dye, Brilliant Red Levafix E-4B, and polyester dyeing with disperse dye, Blue dianix K-2GLS. After performing the dyeing, both effluents were submitted to an electrochemical treatment, in which it was studied the influence of current density in the reuse of wastewater in new dyeing process. Samples of cotton and polyester, dyed with the reused wastewater electrochemically treated, were analyzed by a colorimetric method, and the  $\Delta E_{ab}^*$  values obtained were the following: between 0.47 and 48.35 for cotton samples; from 2.89 to 4.06 for polyester samples.

## Keywords

Textile dyes; Electrochemical degradation; dyeing; textile effluents; cotton; polyester



# Índice

<b>Lista de Figuras</b>	xi
<b>Lista de Tabelas</b>	xv
<b>Lista de Símbolos e Acrónimos</b>	xvii
<b>1. Introdução</b>	1
1.1. Enquadramento do trabalho	1
1.2. Objetivo/ Estratégia	2
1.3. Estrutura da dissertação	3
<b>2. Revisão Bibliográfica</b>	5
2.1. Características do sector Têxtil em Portugal	5
2.1.1. Introdução aos processos produtivos	5
2.1.2. Efluentes da Indústria Têxtil	7
2.3. Corantes Têxteis e processos de tingimento	9
2.3.1. Corantes Dispersos	12
2.3.2. Corantes Reativos	13
2.4. Processos de tratamentos de efluentes da indústria têxtil	14
2.4.1. Métodos eletroquímicos	18
2.4.1.1. Eletrocoagulação	19
2.4.1.2. Oxidação eletroquímica	20
2.4.1.3. Eléctrodo de Diamante Dopado com Boro	22
2.5. Reutilização dos efluentes do tingimento	24
<b>3. Material e métodos</b>	29
3.1. Reagentes	29
3.2. Equipamento	32
3.3. Ensaio de degradação eletroquímica	35
3.3.1. Degradação eletroquímica de um corante comercial usado na indústria têxtil	36
3.3.2. Efluentes de indústria têxtil	36
3.4. Ensaio piloto de tingimentos com reutilização do efluente tratado electroquimicamente	38
3.4.1. Estudo efetuado com um banho de tingimento contendo o corante reativo Vermelho Brilhante-Levafix E-4B	38
3.4.1.1. Tingimento do algodão com o corante reativo Vermelho Brilhante-Levafix E-4B	38
3.4.1.2. Tratamento eletroquímico do efluente do processo de tingimento	39
3.4.1.3. Reutilização do efluente do processo de tingimento tratado eletroquimicamente- Vermelho Brilhante Levafix E-4B	39

3.4.2. Estudo efetuado com um banho de tingimento contendo o corante disperso Azul Dianix K-2GLS	40
3.4.2.1. Tingimento do poliéster com o corante dispersos Azul Dianix K-2GLS	40
3.4.2.2. Tratamento eletroquímico do efluente do processo de tingimento	40
3.4.2.3. Reutilização do efluente do processo de tingimento tratado eletroquimicamente- Azul Dianix K-2GLS	41
3.5. Métodos de Análise	42
3.5.1. Carência Química de Oxigênio	42
3.5.2. Carbono Orgânico Total e Carbono Inorgânico	43
3.5.3. Espectrofotometria de absorção no UV-Visível	44
3.5.4. Cromatografia Líquida de alta eficiência	46
3.5.5. Análise colorimétrica dos tecidos tingidos	47
<b>4. Resultados e discussão</b>	<b>49</b>
4.1. Degradação eletroquímica de um efluente sintético contendo Foron Blue S-2RN	49
4.2. Degradação eletroquímica de efluentes reais de tingimento da indústria têxtil	54
4.2.1. Ensaios eletroquímicos do efluente têxtil real com corantes reativos	54
4.2.2. Ensaios eletroquímicos do efluente têxtil real com corantes dispersos	58
4.3. Reutilização de efluentes de processos de tingimento após tratamento eletroquímico	61
4.3.1. Estudo realizado com o corante Vermelho Brilhante Levafix E-4B	62
4.3.1.1. Processo de tingimento do tecido de algodão	62
4.3.1.2. Tratamento eletroquímico do efluente do processo de tingimento	62
4.3.1.3. Reutilização do efluente para um banho de tingimento	65
4.3.2. Estudo realizado com o corante Azul Dianix K-2GLS	70
4.3.2.1. Processo de tingimento do poliéster	70
4.3.2.2. Tratamento eletroquímico do efluente do processo de tingimento	71
4.3.2.3. Reutilização do efluente para um banho de tingimento	72
<b>5. Conclusões e Perspetivas de trabalho futuro</b>	<b>75</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>77</b>

# Lista de Figuras

	<b>Pag.</b>
<b>Figura 2.1</b> Fluxograma de uma Fabrica têxtil (adaptado de Guia para a otimização da água e da eficiência energética na ITV)	6
<b>Figura 2.2</b> Exemplos de auxiliares utilizados com cada tipo de corante (Adaptado de AEP, 2011)	12
<b>Figura 2.3</b> Esquema de tingimento com corantes Dispersos (Adaptado da ficha técnica de corantes Resolin)	13
<b>Figura 2.4</b> Exemplo de um método de tingimento com corante reativo para algodão e lã (adaptado da ficha técnica de corantes Levafix).	14
<b>Figura 2.5</b> Métodos de tratamento de efluentes Têxteis (adaptado de Brillas et al., 2015)	16
<b>Figura 2.6</b> Mecanismo de eletrocoagulação (adaptado de Brillas 2015).	19
<b>Figura 3.1</b> Material utilizado na realização do teste de CQO (a) VWR VV3, Socorex calibrex 520, (b) Socorex calibrex 520, (c) Merck Spectroquant TR 420, (d) Metrohm 876 Dosimat Plus	32
<b>Figura 3.2</b> Equipamento utilizado no controlo de pH e de condutividade.	32
<b>Figura 3.3</b> Analisador TOC da Shimatzu, modelo TOC-V <sub>CSH</sub>	33
<b>Figura 3.4</b> Espectrofotómetro de absorção no UV-Visível de feixe duplo da Shimadzu, modelo UV-1800	33
<b>Figura 3.5</b> Cromatógrafo de HPLC (Shimadzu), duas bombas modelo LC-20 AD, um forno para colunas CTO-20Ac e um detetor de condutividade modelo CCD-10 Avp	33
<b>Figura 3.6</b> Equipamento de tingimento Mathis Labomat (a), interior do equipamento (b) e mini reatores em aço (c).	34
<b>Figura 3.7</b> Espectrofotómetro Komica-Minolta Modelo CM-2600d	34
<b>Figura 3.8</b> Espectrofotómetro Datacolor international Modelo SF300	34
<b>Figura 3.9</b> Esquema experimental da degradação eletroquímica dos diversos corantes, sem sistema de recirculação (a) e com sistema de recirculação (b); 1- Fonte de alimentação ; 2-anodo de BDD; 3-Catodo de aço inoxidável; 4- placa de agitação; 5- agitador magnético; 6- Célula Eletroquímica: ânodo de BDD e cátodo de aço inoxidável; 7- Bomba centrífuga	35
<b>Figura 3.10</b> Reta de calibração do corante Azul Dianix K-2GLS	45
<b>Figura 3.11</b> Reta de calibração do corante Vermelho Brillhante-Levafix E-4B	46

<b>Figura 3.12</b>	Espaço de cor CIELAB	47
<b>Figura 4.1</b>	Espectros de absorção no UV-Visível das amostras recolhidas ao longo do tempo no estudo da eletrodegradação do corante Foron® Blue S-2RN, usando (a) Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 50 mA cm <sup>-2</sup> , (b) Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 70 mA cm <sup>-2</sup> , (c) NaCl a 70 mA cm <sup>-2</sup> (diluição 1:5), (d) NaCl a 70 mA cm <sup>-2</sup> , (e) pormenor de (d) NaCl a 70 mA cm <sup>-2</sup> (1:5) formação e remoção de ClO <sup>-</sup> (inset).	50
<b>Figura 4.2</b>	Evolução da Absorvância relativa (Abs/Abs <sub>0</sub> ) a 598 nm, para amostras recolhidas ao longo do tempo, nos ensaios realizados utilizando Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 50 e 70 mA cm <sup>-2</sup> (a) e Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e NaCl a 70 mA cm <sup>-2</sup> (b).	51
<b>Figura 4.3</b>	Evolução da razão (a) CQO/CQO <sub>0</sub> e (b) TOC/TOC <sub>0</sub> ao longo do tempo na oxidação anódica do corante têxtil Foron Blue S-2NR, usando como eletrólito de suporte (5 g L <sup>-1</sup> ): Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 50 mA cm <sup>-2</sup> e 70 mA cm <sup>-2</sup> ; [Foron Blue S-2NR]= 100 ppm	52
<b>Figura 4.4</b>	Evolução da razão (a) CQO/CQO <sub>0</sub> e (b) TOC/TOC <sub>0</sub> ao longo do tempo na oxidação anódica do corante têxtil Foron Blue S-2NR, usando como eletrólito suporte (5 g L <sup>-1</sup> ): Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e NaCl a 70 mA cm <sup>-2</sup> ; [Foron Blue S-2NR]= 100 ppm	52
<b>Figura 4.5</b>	Evolução do pH com a utilização de diferentes densidades de corrente e diferente eletrólitos suporte.	53
<b>Figura 4.6</b>	Variação de cor do ensaio eletroquímico a 40 mA cm <sup>-2</sup> do efluente têxtil de corantes reativos, com duração de 12 horas, tendo as amostras sido recolhidas às 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 12 h.	55
<b>Figura 4.7</b>	Espectro de absorção no UV-Visível das amostras recolhidas ao longo do tempo no estudo da eletrodegradação do efluente de corantes reativos usando uma densidade de corrente de (a) 40 mA cm <sup>-2</sup> (1:20), (b) 70 mA cm <sup>-2</sup> (1:20). Espectro de absorção no visível das amostras das 0 e 12 horas a 40 mA cm <sup>-2</sup> (c).	56
<b>Figura 4.8</b>	(a)Evolução da razão CQO/CQO <sub>0</sub> e (b) TOC/TOC <sub>0</sub> ao longo do tempo na oxidação anódica do efluente têxtil com corantes reativos a 40 mA cm <sup>-2</sup> e 70 mA cm <sup>-2</sup> . (c) Variação do pH e da (d) condutividade às densidades de corrente.	57
<b>Figura 4.9</b>	Diferença de cor entre as 0 e 12 horas de um ensaio eletroquímico a 70 mA cm <sup>-2</sup> , do efluente têxtil de corantes Dispersos.	59

- Figura 4.10** (a) Espectro de absorção no UV-Visível das amostras recolhidas ao longo do tempo no estudo da eletrodegradação do efluente de corantes dispersos, usando uma densidade de corrente de  $70 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $3 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (diluição 1:10); (b) Evolução da Absorvência relativa ( $\text{Abs}/\text{Abs}_0$ ) a  $70 \text{ mA cm}^{-2}$  com  $3 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , medida a  $283 \text{ nm}$ . 59
- Figura 4.11** Evolução da razão (a)  $\text{CQO}/\text{CQO}_0$  e (b)  $\text{TOC}/\text{TOC}_0$  ao longo do tempo na oxidação anódica do efluente têxtil com corantes reativos e dispersos a  $70 \text{ mA cm}^{-2}$ . Variação (c) do pH e (d) da condutividade a densidade de corrente de  $70 \text{ mA cm}^{-2}$ . 61
- Figura 4.12** Espectro de absorção no UV-Visível das amostras recolhidas ao longo do tempo no estudo da eletrodegradação do corante vermelho brilhante Levafix E-4B, usando uma densidade de corrente de (a)  $5 \text{ mA cm}^{-2}$ , (b)  $20 \text{ mA cm}^{-2}$ , (c)  $40 \text{ mA cm}^{-2}$ . Evolução da Absorvência relativa ( $\text{Abs}/\text{Abs}_0$ ) a  $535 \text{ nm}$  para os ensaios realizados a  $2.5$ ;  $5$ ;  $10$ ;  $20$ ;  $40 \text{ mA cm}^{-2}$  (d). 63
- Figura 4.13** Evolução da razão (a)  $\text{CQO}/\text{CQO}_0$  e (b)  $\text{TOC}/\text{TOC}_0$  ao longo do tempo na oxidação anódica, após tingimento, com o corante reativo Vermelho brilhante Levafix E-4B a  $2.5$ ,  $5$ ,  $10$ ,  $20$ ,  $40 \text{ mA cm}^{-2}$  e (c) variação do pH. 64
- Figura 4.14** Espectro de refletância no Visível do tecido de algodão de referência em comparação com o tecido tingido após tratamento eletroquímico de  $40 \text{ mA cm}^{-2}$  66
- Figura 4.15** Espectros de refletância no Visível do tecido de referência no qual se comparam os tecidos de algodão tingidos após tratamento eletroquímico a  $2.5 \text{ mA cm}^{-2}$  (a),  $5 \text{ mA cm}^{-2}$  (b),  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  (c) e  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  (d), com uma amostra de referência. 68
- Figura 4.16** Evolução da razão (a)  $\text{CQO}/\text{CQO}_0$ , (b)  $\text{TOC}/\text{TOC}_0$  ao longo do tempo na oxidação anódica de uma solução com AVOLAN IS, do banho de tingimento (Azul Dianix K-2GLS + AVOLAN IS) e do efluente do tingimento, a  $40 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (c) Espectro de absorção no UV-Visível das amostras recolhidas ao longo do tempo no estudo da eletrodegradação do efluente do tingimento, a  $40 \text{ mA cm}^{-2}$ . 71
- Figura 4.17** Espectros de refletância no Visível do tecido de referência, de poliéster, em comparação com os tecidos de poliéster tingidos após tratamento eletroquímico do banho, a  $40 \text{ mA cm}^{-2}$  73
- Figura 4.18** Espectros de refletância no Visível do tecido de referência, de poliéster, em comparação com os tecidos de poliéster tingidos, após tratamento eletroquímico do banho, a  $25$ ,  $22.5$ ,  $21.25$  e  $25.1 \text{ mA cm}^{-2}$  73



# Lista de Tabelas

		Pag.
Tabela 2.1.	Distribuição percentual do tipo de matéria-prima processada (Adaptado de INETI, 2000)	7
Tabela 2.2.	Características de efluentes líquidos de empresas têxteis com ultimateção (adaptado de CITEVE, 2012)	8
Tabela 2.3.	Estimativa percentual de efluentes gerados por subsector na indústria têxtil (INETI, 2000)	9
Tabela 2.4.	Características de alguns corantes têxteis	10
Tabela 2.5.	Possibilidade de aplicação de corantes a vários tipos de fibra (Araújo et al, 1986).	11
Tabela 2.6.	Processos de tratamento de corantes.	18
Tabela 2.7.	Estudos realizados com aplicado de processos de electrocoagulação para o tratamento de efluentes simulados com corantes	20
Tabela 2.8.	Aplicação de vários ânodos no tratamento eletroquímico de efluentes corados simulados e reais.	21
Tabela 2.9.	Processos de oxidação eletroquímica no tratamento de efluentes corados simulados e reais com ânodo de BDD.	23
Tabela 2.10.	Porcentagem de corantes não fixados para diferentes tipos de fibra (adaptado de Burkinshaw, Salihu, 2013)	25
Tabela 2.11.	Processos de reutilização de efluentes provenientes do tingimento, após diferentes tratamentos.	26
Tabela 3.1	Corantes e outros reagentes usados nos ensaios de oxidação anódica	29
Tabela 3.2	Reagentes utilizados nos tingimentos	30
Tabela 3.3	Reagentes utilizados nos métodos analíticos usados na monitorização dos ensaios eletroquímicos	31
Tabela 3.4	Condições experimentais utilizadas nos ensaios de degradação do corante Foron Blue S-2RN por oxidação anódica com o BDD.	36
Tabela 3.5	Características dos efluentes reais de tingimento de um tecido com 50% linho e 50% poliéster	37
Tabela 3.6	Condições experimentais utilizadas nos ensaios de degradação dos efluentes têxteis por oxidação anódica com o BDD.	38

<b>Tabela 4.1</b>	Percentagens de remoção de CQO TOC e cor ao final de 6 h de tratamento eletroquímico do efluente contendo o corante Foron Blue S-2NR, utilizando $\text{Na}_2\text{SO}_4$ e NaCl como eletrólitos suporte e aplicando densidades de corrente de 50 e 70 $\text{mA cm}^{-2}$ .	54
<b>Tabela 4.2</b>	Resultados de remoção de CQO nos ensaios de eletrodegradação a diversas condições experimentais, para efluentes têxteis contendo corantes reativos	58
<b>Tabela 4.3</b>	Resultados de remoção de CQO nos ensaios de eletrodegradação a diversas condições, para efluentes têxteis de corantes dispersos, em que foram realizados ensaios com controlo de potencial ( $P=31,5$ V) em sistema de recirculação descrito anteriormente.	60
<b>Tabela 4.4</b>	Caracterização do banho de tingimento antes e após a sua utilização.	62
<b>Tabela 4.5</b>	Caracterização do banho de tingimento após o tratamento eletroquímico, i.e., antes da sua reutilização em novo tingimento.	65
<b>Tabela 4.6</b>	Concentração de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ e $\text{Na}_2\text{CO}_3$ após o tratamento eletroquímico dos banhos de tingimento a diferentes condições experimentais	66
<b>Tabela 4.7</b>	Diferença de cor das amostras de Algodão, relativamente a referência para cada reutilização com desvio padrão das médias, obtidos num Espectrofotómetro Konica-Minolta Modelo CM-2600d (P-amostras engomadas, NP-amostras não engomadas).	69
<b>Tabela 4.8</b>	Diferença de cor das amostras de Algodão, relativamente a referência para cada reutilização com desvio padrão, obtidos por colorímetro.	70
<b>Tabela 4.9</b>	Caracterização do banho de tingimento com corante Azul Dianix K-2GLS antes e após a sua utilização.	71
<b>Tabela 4.10</b>	Caraterísticas do efluente proveniente de um tingimento de poliéster, após um tratamento eletroquímico e antes de um novo tingimento.	72
<b>Tabela 4.11</b>	Diferença de cor das amostras de poliéster relativamente a referência para cada reutilização com desvio padrão (P-amostras passadas a ferro, NP-amostras não passadas a ferro).	74

# Lista de Símbolos e Acrónimos

$\Delta E_{ab}^*$	Distância euclidiana (diferença de cor)
a*	Conteúdo de cor vermelha e verde
Abs	Absorvância
ATP	Associação Têxtil e Vestuário de Portugal
b*	Conteúdo de cor amarela e azul
BDD	Diamante Dopado com Boro
CBO	Carência Bioquímica de Oxigénio
CQO	Carência Química de Oxigénio
ETARs	Estações de tratamento de águas residuais
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
IC	Carbono Inorgânico
INETI	Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial
ITV	Indústria Têxtil e do Vestuário
J	Densidade de corrente
L*	Luminosidade
TC	Carbono Total
TN	Azoto Total
TOC	Carbono Orgânico Total
UV-Visível	Ultravioleta-visível



# 1. Introdução

Este capítulo apresenta o enquadramento do trabalho, e as motivações que levaram ao seu desenvolvimento. É ainda descrito o objetivo do trabalho e a estratégia seguida para atingir esse objetivo. No final deste capítulo, é apresentada uma descrição do conteúdo desta dissertação.

## 1.1. Enquadramento do trabalho

A água é dos recursos naturais mais valiosos a nível ecológico, sendo a sua utilização e preservação um ponto fundamental para o progresso socioeconómico.

O desenvolvimento tecnológico a nível global tem contribuído para uma melhoria das condições de vida das pessoas. Contudo, também levou a um consumo de água inadequado, que controversamente tem diminuído a qualidade de vida das pessoas, uma vez que não tem sido considerada a poluição nem o desperdício gerado pelas diversas atividades humanas.

Tem-se, assim, verificado um aumento do consumo e da poluição da água, o que leva a sérios problemas de disponibilidade e sustentabilidade, e que tem despertado uma necessidade de gestão racional deste recurso tão importante.

Em Portugal foram realizados estudos que mostraram que, em 2009, o consumo do conjunto de água de superfície e subterrânea era superior a 837 470 milhões de m<sup>3</sup>, sendo a indústria responsável pelos consumos de 53.85 e de 46.15% daqueles dois tipos de recursos, respetivamente. É, assim, essencial o desenvolvimento de tratamentos das águas industriais de forma a ocorrer um reaproveitamento desta fonte cada vez mais escassa. Nos últimos dez anos a ITV-Indústria Têxtil e do Vestuário melhorou significativamente os níveis de utilização e tratamento dos efluentes com investimentos em Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETARs) e infraestruturas de apoio, que contêm tratamentos biológicos e físico-químicos. Algumas indústrias tem vindo a investir noutro tipo de tratamento de águas residuais, tais como a microfiltração e a osmose inversa, de forma a obter a qualidade desejada para a reutilização de efluentes de ETARs depois de submetidos a tratamento (Pereira et al., 2013).

A reutilização das águas industriais já tem vindo a ser aplicado em diversas processos de determinadas indústrias (indústrias do papel, torres de arrefecimento, entre outras). No entanto, no que diz respeito à indústria têxtil a reutilização ainda não é uma prática muito comum. As empresas de acabamento têxtil, nos últimos anos têm vindo a fazer progressos importantes no sentido da prevenção da poluição e minimização de resíduos, sendo exemplos as implementações de máquinas de tingimento de baixa relação de banho, substituição ou abandono de produtos químicos perigosos, entre outros. Por outro lado, para uma gestão das águas residuais eficiente no sector dos têxteis ainda é necessário ultrapassar vários obstáculos. Na indústria têxtil são produzidos diversos produtos que envolvem uma grande

variedade de corantes e produtos químicos auxiliares (sais, compostos orgânicos) em diversas etapas do processo industrial (tingimento, branqueamento, impressão, lavagem), que levam à produção de efluentes com características complexas e extremamente variáveis, o que torna os tratamentos particularmente difíceis. Os efluentes são essencialmente caracterizados por uma elevada carga orgânica, coloração, alta salinidade e uma baixa biodegradabilidade.

A indústria têxtil é ainda um dos setores industriais no qual existe maior consumo de água, sendo em média necessário  $100 \text{ L kg}^{-1}$  do tecido processado, no processo de tingimento têxtil (Vajnhandl, Valh, 2014).

Surge, assim, um crescente interesse na resolução desta problemática, sendo no presente trabalho estudado um tratamento eletroquímico para os efluentes contendo corantes têxteis que viabiliza a reutilização do efluente no processo de tingimento.

## 1.2. Objetivo/Estratégia

O presente trabalho teve como objetivo o tratamento eletroquímico de efluentes têxteis, com ânodos de diamante dopado com boro (BDD), e a sua posterior reutilização. Assim sendo, foram realizados estudos preliminares, nos quais se estudou a degradação eletroquímica, com um ânodo de BDD, de um corante têxtil, Foron Blue S-2RN (corante disperso), tendo-se estudado a influência do eletrólito suporte utilizado e da densidade de corrente aplicada.

Foi ainda estudada a eficiência do mesmo tratamento usando dois efluentes reais do processo de tingimento (contendo corantes reativos e dispersos), provenientes de uma indústria têxtil. Este tratamento foi realizado sem adição de eletrólito suporte, sendo testado apenas a influência da densidade de corrente aplicada e do tempo de tratamento.

Após a realização destes estudos preliminares, foram efetuados tingimentos nas instalações da universidade, com um corante reativo, Vermelho Brilhante-Levafix E-4B e um corante disperso, Azul Dianix K-2GLS, sendo o licor gerado posteriormente recolhido e submetido ao tratamento eletroquímico anteriormente aplicado ao corante têxtil e aos efluentes têxteis dos estudos preliminares. Nesta etapa foram estudadas diferentes densidades de corrente. Após tratamento, os efluentes tratados foram reutilizados em novos tingimentos, de forma a comprovar a eficiência da reutilização das águas de tingimento.

Os ensaios foram monitorizados através de análises de carência química de Oxigênio (CQO), Carbono Orgânico Total (TOC), análises espectrofotométricas de absorção no UV-Visível e Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Os tecidos obtidos nos diversos tingimentos foram analisados espectrofotometricamente no Visível, sendo efetuada uma comparação entre os tecidos tingidos com banhos preparados com água “fresca” e com banhos reutilizados.

### **1.3. Estrutura da dissertação**

Esta dissertação está organizada por capítulos, constando o capítulo 2 de uma revisão bibliográfica, onde são abordados os efeitos dos corantes no meio ambiente, a sua classificação e alguns conceitos sobre os processos de tratamento de efluentes, em especial os eletroquímicos. No capítulo 3, estão descritos os métodos aplicados e o material utilizado para levar a cabo a realização deste trabalho, sendo os resultados obtidos apresentados e discutidos no capítulo 4. Por fim, no capítulo 5 são expostas as conclusões obtidas durante a realização deste trabalho.



## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1. Características do sector têxtil em Portugal

Segundo dados apresentados pela ATP- Associação Têxtil e Vestuário de Portugal (ATP, n.d.), a Indústria Têxtil e de Vestuário é das indústrias mais importantes na economia portuguesa, representando 9% do total de exportações, 19% do emprego da indústria transformadora e 8% do volume de negócios e produção da indústria transformadora. Em Portugal existem cerca de 5 mil sociedades laborando em todos os subsectores da indústria têxtil e do vestuário, algumas das quais são unidades verticais, embora na sua maioria sejam pequenas e médias empresas. Localizam-se maioritariamente no Norte de Portugal (Porto, Braga, Guimarães e Famalicão), mas também se encontram algumas na Covilhã dedicadas sobretudo aos produtos de lã. Os subsectores onde algumas empresas portuguesas se têm revelado mais dinâmicas e inovadoras são sobretudo as lãs, têxteis técnicos, malhas e confeção (Vasconcelos, 2006).

#### 2.1.1. Introdução aos Processos produtivos

De um modo geral, o processo produtivo da Indústria têxtil é constituído essencialmente por quatro etapas de processamento: produção de fio, produção de “tecido”, ultimção e confeção (INETI, 2000). Na figura 2.1 encontra-se um fluxograma que resume as etapas de um processo da indústria têxtil.

A produção de fio inclui a preparação da matéria-prima e a fiação. Nesta etapa as fibras naturais são lavadas, penteadas e cardadas. As fibras sintéticas são estiradas, texturizadas, sujeitas a torção e termofixadas. As fibras artificiais apresentam-se, normalmente, como fibras curtas sendo tratadas de forma idêntica as fibras naturais. A fiação é realizada por empresas especializadas nessa etapa, as fiações, sendo também comum nalgumas empresas verticais. No caso do algodão, a operação de limpeza é realizada nas fiações, já com a lã esse processo é realizado noutra empresa, os lavadouros (INETI, 2000).

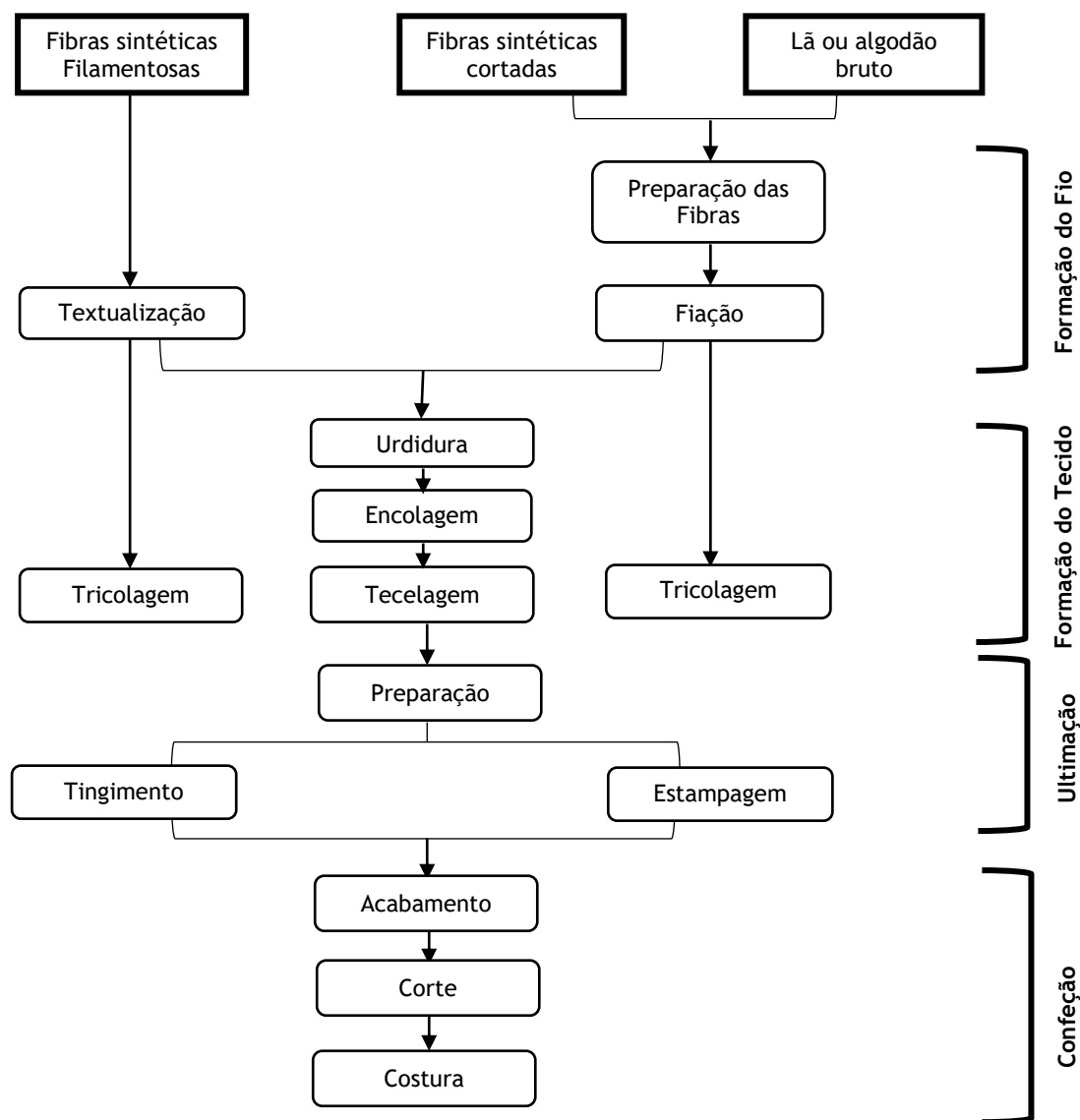
A produção de “tecidos” consiste na fabricação de tecidos ou malhas, a partir de fio cru ou tingido. Caso sejam produzidos tecidos com cor, é necessária a utilização de fio tingido, seguindo o tecido diretamente para as operações de acabamento químico e/ou mecânico (INETI, 2000).

A ultimção consiste, neste sector, na etapa mais complexa e a que envolve os processos mais diferenciados. Nesta etapa é efetuada a preparação para o tingimento, o tingimento, a estamparia, os acabamentos químicos e mecânicos. Em empresas verticais a ultimção faz parte do processo produtivo, e a empresa tem normalmente a sua tinturaria de

penteados, de fio e de peça, além de equipamentos para acabamentos mecânicos e químicos. A operação de estampagem é menos frequente e quase sempre realizada em empresas especializadas (INETI, 2000).

Na última etapa, a confecção, procede-se a fabricação de têxteis lares, têxteis técnicos, vestuário, entre outros. As empresas que fabricam têxteis lar (produtos para casa, roupa de cama cobertores, entre outros) ou têxteis técnicos (telas para pneus, lonas, entre outros) são normalmente empresas verticais e a confecção surge como uma etapa do processo produtivo. Nas empresas que fabricam vestuário, o processo de confecção é o processo produtivo e inclui operações de planeamento, corte, termocolagem, confecção, prensagem e revista (INETI, 2000).

Existem ainda algumas empresas, nas quais o processo produtivo não se inclui completamente nas etapas, descritas anteriormente, mas que, ainda assim, fazem parte do universo das empresas deste sector, como as empresas de fabrico de rendas, bordados, produtos de retorsaria, entre outras (INETI, 2000).



**Figura 2.1.** Fluxograma de uma Fabrica têxtil (adaptado de Guia para a otimização da água e da eficiência energética na ITV)

A indústria têxtil envolve o processamento de diversos tipos de matérias primas, podendo estas ser processadas tal qual ou na forma de misturas. Na tabela 2.1 encontra-se a distribuição percentual de cada tipo de matéria-prima, relativamente ao total processado, podendo verificar-se que a matéria-prima mais processada em Portugal é o algodão, seguindo-se a lã e o poliéster (INETI, 2000).

**Tabela 2.1.** Distribuição percentual do tipo de matéria-prima processada (Adaptado de INETI, 2000).

		Quantidade (%)
<b>Matéria-Prima Processada</b>	Algodão	41.579
	Lã	28.172
	Poliéster	18.421
	Acrílico	3.535
	Poliamida	2.085
	Viscose	1.028
	Elastano	0.035
	Linho	0.002
	Algodão- Poliéster	0.035
<b>Mistura</b>	Algodão-Lã	0.009
	Algodão- Linho	0.006

### 2.1.2. Efluentes da Indústria Têxtil

Os processos de produção da indústria têxtil requerem um uso bastante intensivo de água, sendo esta usada em diversas etapas do processo produtivo, com a consequente rejeição de elevados volumes de águas poluídas. Segundo um estudo efetuado pelo CITEVE (2012), em Portugal, em empresas com processos de ultimização pode encontrar-se valores de consumo de água que variam entre 42.000 e 750.000 m<sup>3</sup>/ano. De facto, a quantidade anual de água consumida nas empresas com processos de ultimização são muito variáveis, uma vez que este consumo vai depender do processo produtivo, por exemplo, tipo de cores e de fibras utilizadas, tipo de matéria prima etc. Assim, o efluente líquido gerado é o principal problema ambiental deste sector, como consequência do elevado consumo de água, especialmente nos processos de tinturaria, mas também nos processos de acabamento. Por outro lado, nos processos produtivos é usada uma grande quantidade e diversidade de produtos químicos, em particular nos processos de tingimento e de acabamento. Assim, o efluente líquido gerado, uma vez que é maioritariamente resultante dos processos de tinturaria e estamparia, tem como principal característica a cor e apresenta cargas orgânicas mais ou menos elevadas, dependendo do processo usado, por exemplo, no caso do processamento da lã, o efluente líquido resultante tem elevada carga orgânica (CITEVE, 2012). Na tabela 2.2 apresentam-se

gamas de valores de parâmetros ambientais característicos de efluentes líquidos em empresas com ultimateção.

**Tabela 2.2.** Características de efluentes líquidos de empresas têxteis com ultimateção (adaptado de CITEVE, 2012)

Parâmetros	Valor médio
pH	4.7-11.8
Condutividade	0.2-11.9 mS cm <sup>-1</sup>
Carência Química de Oxigênio (CQO)	102.0-11.000 mg L <sup>-1</sup>
Carbono Orgânico Total (TOC)	140.0-170.0 mg L <sup>-1</sup>
Carência Bioquímica de Oxigênio (CBO <sub>5</sub> )	9.0-2.580 mg L <sup>-1</sup>
Sólidos Suspensos Totais (SST)	<3.0-2.500 mg L <sup>-1</sup>
Azoto Total (TN)	0.3-73.0 mg L <sup>-1</sup>
Sulfatos	18.0-38.0 mg L <sup>-1</sup>
Cloretos	19.5-3.800 mg L <sup>-1</sup>

O impacto ambiental apresentado por este sector é bastante grande, tanto a nível de consumo de água e energia, como de descarga de poluentes (Lacasse, Baumann, 2006). Ao longo dos processos produtivos são adicionados às fibras diversos produtos químicos, que são utilizados com um determinado objetivo, sendo posteriormente descartados da fibra como material poluente. Esses compostos podem dividir-se em produtos químicos de utilização específica (corantes, tensioativos, espessantes, entre outros) e químicos de utilização diversa (ácidos, bases eletrólitos, agentes oxidantes e redutores, entre outros). Quando eliminados para o meio ambiente, dependo da sua natureza, originam problemas bastante graves (Zollinger, 2003). A composição do efluente de cada indústria varia assim de acordo com a matéria-prima utilizada e os processos indústrias envolvidos (Oller et al., 2011). Na tabela 2.3 apresenta-se a estimativa percentual de efluente gerado, por cada operação nos vários subsectores da Indústria Têxtil. Assim, o processo que gera maior quantidade de efluente é o tingimento.

Tabela 2.3. Estimativa percentual de efluentes gerados por subsector na indústria têxtil (INETI, 2000)

Subsectores	Operação	Quantidade (%)
<b>Lã</b>	Lavagem	15.16
	Preparação para o Tingimento	54.39
	Tingimento	30.44
	Acabamento Químico	0.01
<b>Algodão</b>	Encolagem	0.11
	Preparação para o Tingimento	29.83
	Tingimento e estamparia	70.05
	Acabamento Químico	0.01
<b>Fibras Sintética e Artificiais</b>	Tingimento	99.99
	Acabamento Químico	0.01
<b>Confeção</b>	Tingimento e estamparia	99.93
	Acabamento Químico	0.07

### 2.3. Corantes Têxteis e Processos de Tingimento

Existem mais de 100 000 corantes disponíveis comercialmente, com uma produção anual de  $7 \times 10^5$  toneladas de material corado (Robinson et al. 2001). Nos processos de tingimento da indústria têxtil são usados diversos tipos corantes que podem ser classificados segundo a sua cor, estrutura química e método de aplicação. Na tabela 2.4 encontra-se as classes de corantes de acordo com o método de aplicação, sendo apresentada, de forma resumida, algumas características destas classes. Nas secções seguintes será efetuada uma descrição mais pormenorizada das classes de corantes usados no presente trabalho, isto é, corantes dispersos e reativos.

**Tabela 2.4.** Características de alguns corantes têxteis

<b>Corantes Têxteis</b>	<b>Caraterísticas</b>
<b>Diretos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Solúveis em água;</li> <li>• Interações de Van der Walls entre corante e fibra;</li> <li>• Mais que um grupo azo;</li> <li>• Elevado grau de exaustão .</li> </ul>
<b>Ácidos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Solúveis em água;</li> <li>• Grupos sulfônicos;</li> <li>• Ligação fibra corante por troca iónica;</li> </ul>
<b>Cuba</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Insolúveis em água;</li> <li>• Redução com ditionito torna-os solúveis;</li> <li>• Oxidação pelo ar ou peróxido de hidrogénio torna-os insolúveis sobre a fibra.</li> </ul>
<b>Sulfurosos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Insolúvel em água;</li> <li>• Redução com ditionito torna-os solúveis;</li> <li>• Oxidação pelo ar ou peróxido de hidrogénio torna-os insolúveis sobre a fibra;</li> <li>• Macromoléculas com pontes de polissulfetos.</li> </ul>
<b>Dispersos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Insolúvel em água;</li> <li>• Aplicação sob forma de suspensão.</li> </ul>
<b>Reativos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Solúvel em água;</li> <li>• Grupos reativos;</li> <li>• Ligações covalentes entre corante e fibra.</li> </ul>

A grande diversidade de corantes existentes é justificada pelo fato de cada tipo de fibra a ser tingida requerer corantes com características próprias e bem definidas. Assim, na tabela 2.5 são apresentados as classes dos corantes usados em função da aplicação a diversos tipos de fibra.

Tabela 1.5. Possibilidade de aplicação de corantes a vários tipos de fibra (Araújo et al, 1986).

Corantes	Tipo de Fibra					
	Proteica	Celulósica	Acetato e triacetato	Poliamida	Poliéster	Acrílica
Direto	X	X		X		
Ácidos	X			X		
Cuba	X	X				
Sulfurosos		X				
Disperso			X	X	X	X
Reativo	X	X		X		

O processo de tingimento tem como objetivo alcançar uma coloração uniforme das fibras a tingir. Qualquer diferença de cor obtida neste processo é imediatamente identificada, isto porque o processo de tingimento é bastante delicado, sendo sujeito a inúmeras interferências que podem influenciar as características da fibra.

Nos processos de tingimento de fibras têxteis, além dos corantes que visam conferir cor às fibras, estão presentes outras substâncias que potenciam a fixação do corante à fibra contribuindo, assim, para aumentar o rendimento de fixação ou melhorar a sua distribuição na fibra.

Estes produtos auxiliares incluem os mais variados compostos, nomeadamente compostos redutores, oxidantes, fixadores, tensoactivos, ácidos, bases, amaciadores e retardadores (Sá, 2008). Em geral os sais, como cloretos e sulfatos, têm a função de retardantes no processo. Os ácidos e bases utilizam-se para o controlo de pH. Os dispersantes apesar da função de dispersar o corante, não permitir aglomerações, tendo também a função de amaciante. Os redutores utilizam-se em grande parte para retirar o corante que não reagiu da superfície da fibra. Os tensoativos utilizam-se para reduzir a tensão superficial entre o corante e a fibra. (Peres e Abrahão, 1998). A figura 2.2 apresenta, a título de exemplo, alguns dos auxiliares usados com cada tipo de corante.

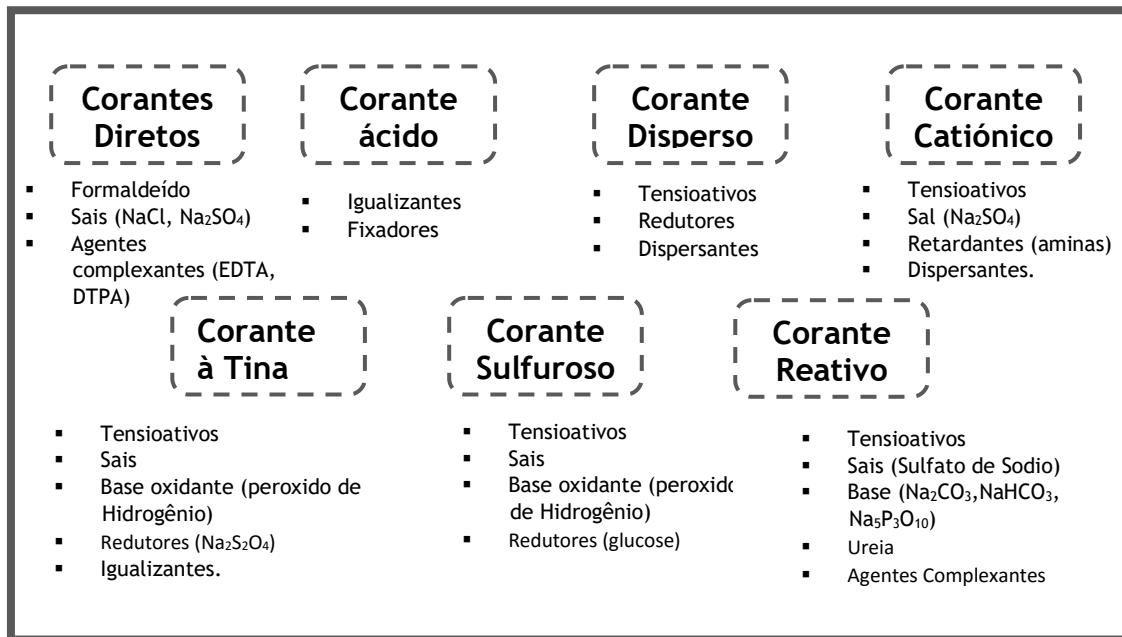


Figura 2.2. Exemplos de auxiliares utilizados com cada tipo de corante (Adaptado de AEP, 2011)

### 2.3.1. Corantes Dispersos

Os corantes dispersos constituem uma classe de corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão (partículas entre 1 a 4 micrómetros) (Guaratini e Zanoni, 2000). Estes corantes são compostos aniônicos, insolúveis em água, sendo majoritariamente aminas primárias, secundárias ou terciárias.

Os corantes dispersos são principalmente usados para o tingimento de fibras de poliéster, mas também podem ser utilizados no tingimento de cores claras de fibras de nylon e acrílico (Costa, 1990).

Durante o processo de tingimento, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa sobre a fibra têxtil. O processo é realizado a uma temperatura elevada, um vez que o aumento de temperatura proporciona um aumento na velocidade de difusão do corante para o interior da fibra e, por conseguinte, uma maior migração e uniformização da cor no substrato. Habitualmente, o processo de tingimento ocorre na presença de agentes dispersantes com longas cadeias que, normalmente, estabilizam a suspensão do corante facilitando o contato entre o corante e a fibra hidrofóbica. Os tingimentos com corantes dispersos devem ainda ser realizados a pH ácido, entre 4.5 e 5, de forma a promover a velocidade de reação do dispersante aplicado.

No presente trabalho foi utilizado um corante disperso da gama Dianix da Dystar, apresentando-se na figura 2.3 um esquema do processo de tingimento com estes corantes.

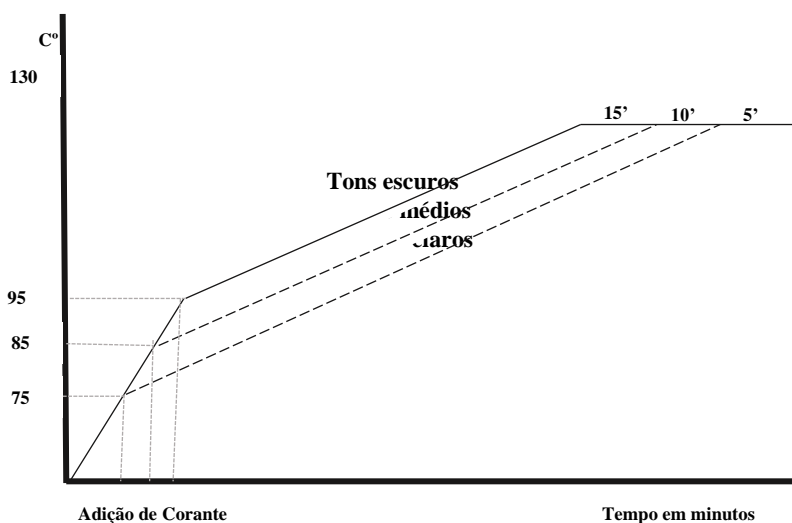


Figura 2.3. Esquema de tingimento com corantes Dispersos (Adaptado da ficha técnica de corantes Resolin)

Tal como podemos ver na figura, o tempo e a temperatura de tingimento estão intimamente relacionados com o tom de cor. Quanto mais escura for a cor pretendida, mais tempo de tingimento será necessário a uma dada temperatura. Quanto maior a temperatura menor será o tempo de tingimento (Ficha técnica de corantes resolin).

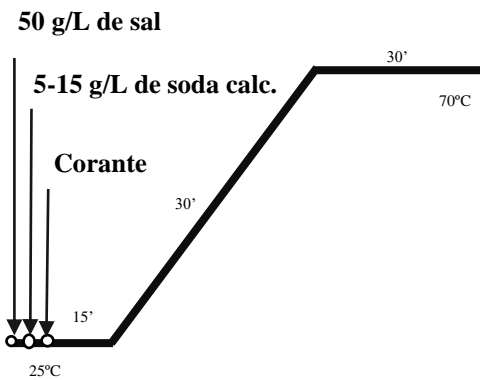
### 2.3.2. Corantes Reativos

Os corantes reativos são bastante solúveis em água e apresentam um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligações covalentes com os grupos hidroxilo das fibras celulósicas, com os grupos amino, hidroxilo e tióis das fibras proteicas e, também, com os grupos amino das fibras de poliamidas. Existem diversos tipos de corantes reativos, porém a maioria apresenta grupos azo e antroquinônicos como cromóforos e clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos (Guaratini e Zanoni 2000). O processo de tingimento destes corantes consiste essencialmente na formação de ligações covalente entre o grupo reativo do corante e o grupo hidroxilo da fibra celulósica. Por esse facto, é necessário tomar certas precauções, uma vez que o corante poderá reagir facilmente com outros compostos presentes em solução durante o tingimento. Por outro lado, é necessário também ter em conta que para a realização destes tingimentos o meio tem de se encontrar básico, adicionando-se um sal básico, como é o caso do carbonato de sódio, pois caso contrário os grupos reativos dos corantes não irão reagir com a fibra. A adição de um eletrólito,

normalmente sulfato de sódio, é essencial para fazer com que a repulsão entre a superfície da fibra e o corante seja minimizada (Zollinger, 2003).

Na figura 2.4 pode observar-se um esquema de um processo de tingimento realizado com corantes reativos, tanto com algodão, como com lã.

### Algodão



### Lã celulósica

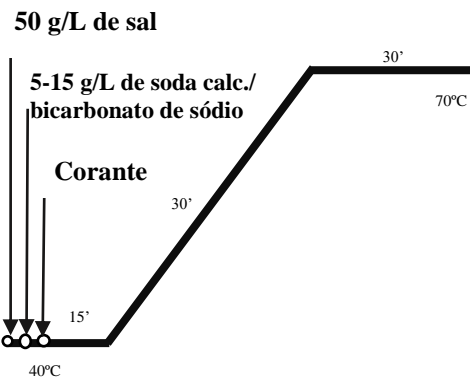


Figura 2.4. Exemplo de um método de tingimento com corante reativo para algodão e lã (adaptado da ficha técnica de corantes Levafix).

Nestes processos são adicionados os aditivos todos no início do processo, sendo o tingimento controlado pela temperatura. A diferença que se verifica no tingimento de amostras de algodão ou de lã reside sobretudo na temperatura inicial do tingimento, em que para algodão os compostos necessários ao tingimento são adicionados a uma temperatura de 25°C e para a lã estes são adicionados a uma temperatura de 40°C (Ficha técnica de corantes levafix).

## 2.4. Processos de tratamentos de efluentes da Indústria Têxtil

Nem sempre tem sido tida em conta a grande problemática dos efluentes líquidos no meio ambiente, nomeadamente o gerado nas indústrias têxteis. A solução mais comum aplicada aos efluentes líquidos encontra-se na implementação de estações de tratamento de águas residuais, o que implica um elevado custo para as empresas. A redução do consumo e reutilização de água torna-se cada vez mais imprescindível para o meio ambiente, sendo a utilização e a preservação um pilar fundamental para o desenvolvimento económico e social. No sector têxtil, tem vindo a ser implementadas métodos de reutilização de águas nas operações de branqueamento, tingimento, lavagem (Pereira et al., 2013).

Os processos de tratamento de efluentes da indústria têxtil, em especial a remoção da cor, dependem de vários fatores, dos quais se destacam as características e composição do efluente, o tipo de corante aplicado, a qualidade exigida ao efluente após o tratamento, isto é, depende se o seu destino final é a reutilização, descarga nos recursos hídricos ou em colectores municipais. Por esse facto, a procura de métodos de tratamento de efluentes, cada vez mais eficientes tem crescido ao longo dos últimos anos. Na literatura são apresentadas múltiplas soluções para o tratamento ou remoção de corantes dos efluentes da indústria têxtil (Gutiérrez et al., 1999; Robinson et al., 2001; Fu e Viraraghavan, 2001; Forgacs et al., 2004; Klavarioti et al., 2009; Solís et al., 2012). Na figura 2.5 encontram-se esquematizados os vários métodos existentes para o tratamento deste tipo de efluente.

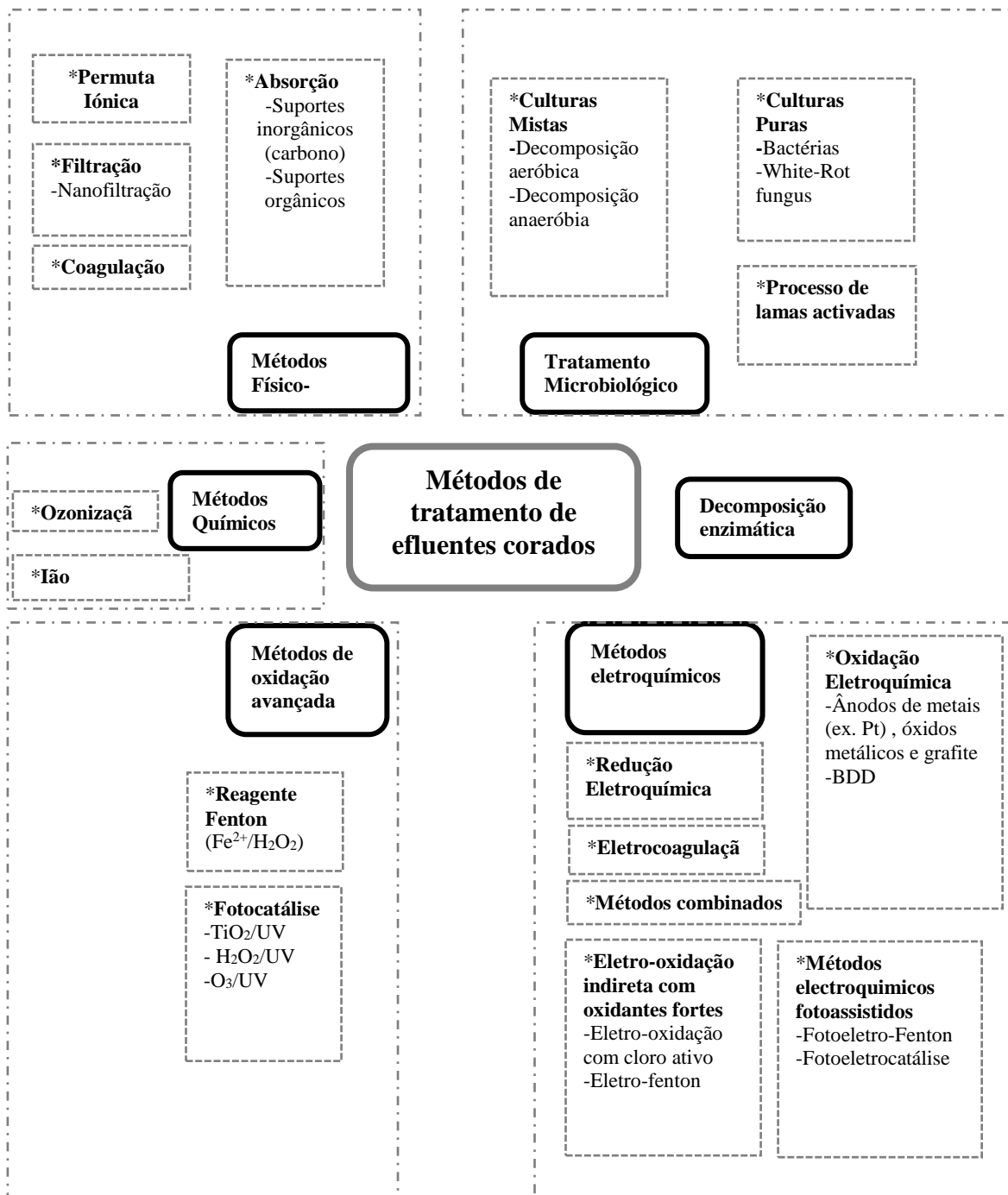


Figura 2.5. Métodos de tratamento de efluentes Têxteis (adaptado de Brillas et al., 2015)

As técnicas físico-químicas consistem essencialmente em processos de coagulação/floculação, adsorção e separação por membranas. No tratamento de corantes dispersos, corantes ácidos, diretos e reativos pode recorrer-se a processos de coagulação, já com os corantes catiónicos este método não é aplicável. Contudo esta técnica gera uma grande quantidade de lamas com alto teor de restos sólidos de efluente. O método de adsorção permite boas remoções de corante, mas o processo fica bastante dispendioso, uma vez que a regeneração de adsorventes não é barata, e estes são utilizados em grande

quantidade. Já a utilização de membranas permite a remoção de todo o tipo de corantes, porém o alto custo das membranas e equipamentos, a baixa produtividade ao longo do tempo causada por problemas de incrustações nos equipamentos e membranas e ainda a eliminação dos concentrados, geram algumas limitações ao método (Robinson et al., 2001; Naim et al., 2002; Forgacs et al., 2004).

Relativamente a métodos biológicos, a biomassa microbiana é habitualmente utilizada em tratamentos de efluentes têxteis. Microrganismos como fungos, algas, bactérias e leveduras são capazes de degradar vários tipos de corantes. Os métodos biológicos apresentam algumas vantagens sendo a principal o facto de serem amigos do ambiente, produzindo menos lamas do que os tratamentos físico-químicos e, ainda, apresentam um custo muito baixo. Porém os tratamentos biológicos requerem uma vasta área, são sensíveis a certos produtos químicos e ainda são tratamentos que demoram longos períodos a apresentar resultados satisfatórios (Hao et al., 2000). Na indústria têxtil, o principal problema para a implementação destes tratamentos está relacionado com a elevada toxicidade e baixa biodegradabilidade dos corantes e de alguns dos produtos da sua degradação, como é o caso das aminas aromáticas.

Os tratamentos químicos são bastante eficientes, utilizando como agentes oxidantes o ozono, o cloro, o peróxido de hidrogénio, o permanganato de potássio, entre outros (Konsowa, 2003). Estes tratamentos são comumente utilizados como tratamentos alternativos. O ozono é um forte agente oxidante, pelo que tem sido bastante utilizado no tratamento de águas residuais (Wijannarong et al., 2013). De uma forma geral, os corantes são compostos por grupos cromóforos que consistem em anéis aromáticos orgânicos ligados entre si através de ligações duplas e simples, o que ocorre no processo de ozonização é a quebra dessas ligações.

Este processo apresenta diversas vantagens no tratamento de corantes (Chu e Ma, 2000; Shu, 2006):

- Não promove o aumento do volume de água e lamas;
- Remove a cor e a concentração de matéria orgânica em um único passo;
- Necessita de pouco espaço e é um sistema de fácil instalação;
- Menos prejudicial que outros oxidantes químicos;
- O ozono residual pode ser facilmente decomposto em oxigénio.

Segundo Brillas et al. (2015), os processos de oxidação avançada, sendo considerados métodos amigos do ambiente, têm vindo a demonstrar uma elevada eficácia para a degradação de corantes. Estes processos baseiam-se em métodos oxidativos em fase aquosa, que tem como base espécies radiculares altamente reativas, como é o caso dos radicais hidróxilo. Assim, estas tecnologias têm apresentado resultados bastante promissores, tanto a nível de remoção de cor como de matéria orgânica, sendo considerados métodos alternativos aos métodos convencionais para tratamento de efluentes pouco biodegradáveis. Nos últimos 30 anos, o desenvolvimento e pesquisa em torno destes processos de oxidação avançada têm

vindo a crescer, devido à diversidade de tecnologias envolvidas e à vasta área de aplicação das mesmas. Nos processos de oxidação avançada incluem-se: a fotocatalise heterogénea e homogénea com base em radiação ultravioleta ou radiação solar, electrocatálise, ozonização, reagente Fenton, ultrassons e oxidação por ar húmido.

Na tabela 2.6 estão compilados alguns estudos em que foram aplicados tratamentos físico-químicos, biológicos e químicos para o tratamento de efluentes contendo moléculas de corante.

Tabela 2.6. Processos de tratamento de corantes.

	Tratamento	Corante	Remoções CQO	Remoção de cor	Referencias
Físico-químicos	Coagulação/Floculação	“Acid Orange 7”	-----	100%	(Lau et al. 2014).
	Coagulação	Corantes Dispersos e reativos	70-80%	80-100%	(Kim et al. 2004)
Biológicos	Decomposição enzimática	Verde Malaquita	-----	90%	(Khataee et al., 2010)
Químicos	Ozonização	Corante reativo azul 19	55%	100%	(Tehrani-Bagha et al., 2010)
	Oxidação com peróxido de Hidrogénio	Vermelho Congo	-----	100%	(Kondru et al., 2009)

### 2.4.1. Métodos eletroquímicos

Existem diversos tipos de métodos eletroquímicos usados no tratamento de efluentes contendo corantes têxteis, nomeadamente, a eletrocoagulação, a oxidação eletroquímica, fotoelectrooxidação e a redução eletroquímica. De entre estas técnicas eletroquímicas, os processos de eletroredução direta são os que têm menos interesse no tratamento de corantes em solução aquosa, visto que conduzem a baixos rendimentos no que diz respeito a descontaminação de efluentes, quando comparado com outros métodos eletroquímicos (Brillas, et al., 2015).

### 2.4.1.1. Eletrocoagulação

O método de eletrocoagulação (figura 2.6), consiste na imersão de ânodos de ferro ou alumínio que se dissolvem por oxidação eletroquímica, obtendo-se em solução hidróxidos de Fe(II), Fe(III) ou Al(III). As espécies que se formam agem como coagulante/floculante de forma a separar os corantes e outros poluentes da água. Além disso pode ocorrer ainda o processo de eletroflotação quando as bolhas de hidrogénio são libertadas pelo cátodo, promovendo o transporte dos poluentes coagulados para a superfície da solução (Holt et al., 2002).

A eletrocoagulação é mais eficaz apresentando melhores rendimentos que a coagulação tradicional, onde o  $Fe^{3+}$  ou  $Al^{3+}$ , habitualmente em forma de sais de sulfato e cloreto, são adicionados ao efluente como agente coagulante (Chen, 2004). Na tabela 2.7 apresentam-se, a título de exemplo, alguns estudos em que foi aplicado processos de eletrocoagulação para o tratamento de efluentes simulados contendo diferentes tipos de corantes. Este método apresenta como principais desvantagens:

- A passivação do ânodo e o depósito de lamas sobre o eletrodo que inibem o processo eletrolítico;
- A formação de altas quantidades de ferro e alumínio na solução e de lamas que, posteriormente, necessitam de ser removidas.

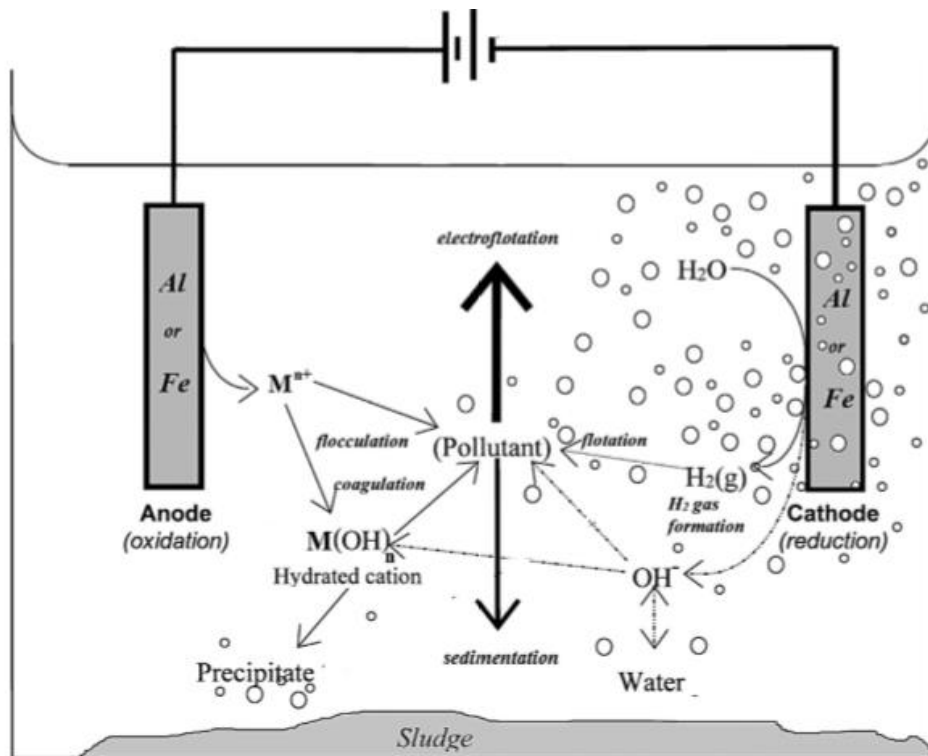


Figura 2.6. Mecanismo de eletrocoagulação (adaptado de Brillas 2015).

**Tabela 2.7.** Estudos realizados com aplicados de processos de electrocoagulação para o tratamento de efluentes simulados com corantes

Corante	Ânodo	Solução	Sistema eletrolítico	j / mA	Remoções	Referências
<b>Disperse Blue 139, Disperse Red 74, Disperse Yellow 126</b>	Al	700 cm <sup>3</sup> com 370 mg dm <sup>-3</sup> de mistura de corantes e 0.1 M NaCl a pH=9.0	Reator com agitação, com dois ânodos e dois cátodos monopolares	30	Cor - 99%	(Szpyrkowicz, 2005)
<b>Reactive Black 5</b>	Fe	500 cm <sup>3</sup> com 100 mg dm <sup>-3</sup> de corante com água da torneira e 2 g dm <sup>-3</sup> NaCl ou Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a pH=6.6	Reator com agitação, com dois eléctrodos monopolares	7.5	Cor - 80%	(Patel et al., 2011)
<b>Reactive Red 43</b>	Fe Al	1.8 dm <sup>3</sup> com 50 mg dm <sup>-3</sup> de corante e 0.04 M NaCl a pH=6.5	Reator com agitação, com dois ânodos e dois cátodos monopolares	2.5	Cor - 99% CQO - 97% Cor - 77% CQO - 74%	(Amani-Ghadim et al., 2013)

### 2.4.1.2. Oxidação eletroquímica

Nos últimos anos a oxidação eletroquímica tem sido dos tratamentos mais estudados no tratamento de corantes orgânicos (Chen, 2004). Neste método a oxidação eletroquímica dos poluentes pode ocorrer numa célula eletrolítica por:

I - Oxidação anódica direta que ocorre na superfície do eléctrodo, no qual ocorre transferência de electrões do eléctrodo para o material a ser oxidado, apresentando-se por esta via um rendimento de descontaminação baixo.

II - Oxidação indirecta no seio da solução, em que na superfície do eléctrodo são gerados oxidantes fortes, como é o caso de espécies de cloro activas (Cl<sub>2</sub>/HClO/ClO<sup>-</sup>) e o O<sub>3</sub>, que migram para o seio da solução, promovendo aí a oxidação dos poluentes.

III -Oxidação indireta na superfície do eletrodo é promovida por espécies radicalares, como é o caso do radical hidroxilo, formadas na superfície do eletrodo.

Os de oxidação eletroquímica podem ser aplicados para a diminuição da poluição das águas com duas abordagens distinta (Martínez-Huitle e Ferro, 2006):

I - O método de conversão eletroquímica, no qual compostos orgânicos refratários são seletivamente transformados em compostos biodegradáveis, habitualmente ácidos carboxílicos, podendo, eventualmente, então ser degradados por métodos de tratamento biológico.

II - O método de combustão eletroquímica ou mineralização, onde os compostos orgânicos são totalmente mineralizados, ou seja, oxidado a  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  e outros iões inorgânicos. Normalmente, a mineralização é favorecida quando estão presentes radicais hidroxilo fracamente adsorvidos ao ânodo e por isso muito reativos.

Segundo Brillas e Huitle (2015) estudos efetuados nos últimos 20 anos evidenciam a forte influência dos materiais de ânodo na eficiência e seletividade dos métodos de oxidação eletroquímica. Tradicionalmente, os materiais de ânodo mais usados foram, entre outros, a platina, grafite e o carbono vítreo. Mais tarde surge ânodo de óxidos metálicos como  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$  e  $\text{SnO}_2$ . Em termos gerais, estes últimos óxidos têm demonstrado ser eficazes na degradação de uma vasta gama de poluentes orgânicos, como é o caso dos corantes. Na tabela 2.8 encontra-se uma compilação da aplicação destes ânodos no tratamento eletroquímico de efluentes corados simulados e reais.

**Tabela 2.8.** Aplicação de vários ânodos no tratamento eletroquímico de efluentes corados simulados e reais.

Corante	Ânodo	$C_0 / \text{mg dm}^{-3}$	Tempo de eletrólise	$j / \text{mA cm}^{-2}$	Referências
Reactive Red 120	$\text{Ti/Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$	1500	6.25	20	(Chen et al., 2003)
Reactive Red 198	$\text{Ti/Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$	30	3	50	(Catanho et al., 2006)
Reactive Orange 4	Pt	100	1	40	(López-Grimau, Gutiérrez, 2006)
Reactive Red 195	$\text{PbO}_2$	100	10	30	(Song et al., 2010)
Reactive Blue 194	$\text{PbO}_2$	30	0.5	150	(An et al., 2012)

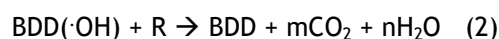
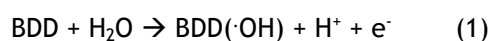
Outro material de ânodo, que pelas suas características, tem vindo a ganhar uma grande relevância nos últimos anos é o eléctrodo de diamante dopado com boro. Como foi o ânodo usado no presente trabalho irá ser abordado com maior detalhe.

### 2.4.1.3. Eléttodos de Diamante Dopado com Boro

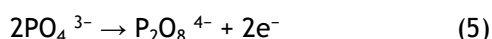
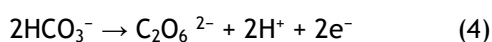
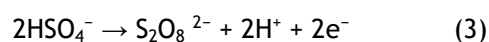
Os filmes de diamante dopado com boro são materiais de eléctrodo relativamente recentes, que receberam uma grande atenção devido ao facto de apresentarem propriedades bastante importantes, podendo destacar-se as seguintes (Panizza e Cerisola, 2005):

- uma superfície inerte com propriedades de adsorção baixas,
- alta estabilidade à corrosão, mesmo em meio fortemente ácido,
- um elevado sobrepotencial de evolução do oxigénio.

As propriedades anteriormente mencionadas fazem com que o BDD seja considerado um excelente material de ânodo para a eletroxidação de poluentes orgânicos. Os eléctodos de BDD são considerados eléctodos não ativos, uma vez que não apresentam sítios cataliticamente ativos para a adsorção de reagente e/ou produtos. Assim, o radical hidroxilo formado na sua superfície a partir da oxidação da molécula de água (eq. 1), estando fracamente adsorvido é muito reativo e reage de uma forma não seletiva com uma vasta gama de poluentes orgânicos promovendo a sua mineralização (eq. 2)



Quando o BDD é utilizado, outras espécies oxidantes mais fracas, como o peroxidicarbonato, peroxidissulfato e peroxidifusfato, podem também ser formadas de forma competitiva com os radicais hidroxilo, a partir da oxidação anódica de bissulfato, fosfato e bicarbonato presentes no eletrólito (Kraft, 2007).



Na literatura encontram-se vários artigos de revisão que compilam a aplicação da oxidação eletroquímica para a degradação de efluentes simulados e reais, contendo corantes usados na indústria têxtil. De entre os estudos apresentados, uma grande parte deles foram efetuados usando como ânodo o BDD (Dávila-Jiménez et al., 2000; Chen et al., 2005; Andrade et al., 2007; Aquino et al., 2012). O tratamento de oxidação eletroquímica utilizando ânodos de BDD tem sido estudado, sobretudo, para corantes azo e antraquinônicos. A influência do pH, da concentração de corante, da temperatura e do eletrólito suporte foram investigados de forma

a otimizar o processo de degradação. Na tabela 2.9 são apresentados alguns exemplos de processos de oxidação eletroquímica aplicados a efluentes corados usando o BDD.

**Tabela 2.9.** Processos de oxidação eletroquímica no tratamento de efluentes corados simulados e reais com ânodo de BDD.

Corante	Ânodo	$C_0$ , mg dm <sup>-3</sup>	$j$ / mA cm <sup>-2</sup>	% Remoção CQO	Ref.
5 corantes têxteis	BDD	500	2,5	60-80	(Dávila-Jiménez et al., 2000)
Acid Orange 7	BDD	20-360	1.25-10	90	(Fernandes et al., 2004)
15 Corantes reativos	Ti/BDD	1000	10	89-95	(Chen et al., 2005)
Remazol Brilliant Blue	BDD	50	20-40	98	(Montanaro, Petrucci, 2009)
Acid Yellow 1	BDD	1000	0.5-1.5	100	(Rodriguez et al., 2009)
Acid Black 210	BDD	500	25-100	80-97	(Costa et al., 2009)
Basic Blue 3	BDD	1000	0.5-0.875	87	(Yavuz et al., 2011)
Reactive Red 141	Si/BDD	100	30	100	(Aquino et al., 2012)

A degradação eletroquímica com ânodo de BDD de 5 efluentes têxteis foi estudada por Dávila-Jiménez e colaboradores (2000), no qual se provou a versatilidade do material de eletrodo no tratamento de diferentes efluentes têxteis. Rodriguez et al. (2009) e Yavuz et al. (2011) comprovaram a eficiência do BDD como material de eletrodo uma vez que, mesmo aplicando densidades de corrente baixas, obtiveram remoções na ordem dos 100% de CQO. Chen e colaboradores (2005) comprovaram a eficiência da eletrodegradação com ânodos de Ti/BDD de pequenas dimensões (25 mm x 24 mm x 1,6 mm) no tratamento de quinze corantes reativos, em que se obtiveram remoções de cor e de CQO na ordem dos 95 % e de 89-95%, respectivamente. O estudo da degradação eletroquímica do corante “Remazol Brilliant Blue” com ânodo de BDD realizado por Montanaro e Petrucci (2009), permitiu concluir que a remoção de cor e de CQO é mais eficaz na presença de íons cloreto na solução, devido a oxidação indireta efetuada pelas espécies de cloro ativo em conjunto com a oxidação

efectuada através dos radicais hidroxilo produzidos na superfície do BDD. Por outro lado, a presença de iões cloreto diminui significativamente a mineralização.

Costa e colaboradores (2009) estudaram a aplicação do tratamento eletroquímico, com ânodo de BDD, a soluções contendo o corante “Acid Black 210”, em que foi estudada a influência da presença de um tampão fosfato, a diferentes pHs, e de NaCl. O estudo comprovou que na presença de tampão fosfato, as remoções de CQO foram superiores quando foi usado um pH=11,7. Segundo estes autores, este resultado deve-se, provavelmente, ao elevado rendimento de formação de radicais fosfato e iões peroxidifosfato que se produzem eletroquimicamente no ânodo de BDD em meio básico. Quando realizados ensaios com o tampão fosfato na presença de NaCl, a diminuição da CQO foi mais acentuada do que quando se utilizou apenas tampão fosfato. Nestas condições, as remoções de cor foram superiores, a pH igual a 1,9 e 6,8. Este estudo conclui, assim, que a utilização de tampão fosfato poderá ser uma alternativa viável, uma vez que apresenta resultados satisfatórios, sem se formarem produtos organoclorados. Outros autores apresentam estudos de degradação de corantes através de métodos eletroquímicos utilizando ânodo de BDD em que foi tido em conta o eletrólito suporte utilizado (Fernandes et al., 2004; Aquino et al., 2012).

## 2.5. Reutilização dos efluentes do tingimento

No que diz respeito ao algodão, além de consistir na fibra mais utilizada, não só em Portugal, mas também no mundo, requer ainda as maiores quantidades de água para ser tingido, quando comparado com as restantes fibras utilizadas a nível têxtil. Para tingir 1 Kg de algodão com corantes reativos é necessário cerca de 70-150 L de água, 0,6-0,8 Kg de sal e 30-60 g de material corado. Por outro lado, são produzidas e consumidas mais de 80 mil toneladas de corantes reativos por ano, o que nos permite ter uma noção da poluição originada no processo de tingimento do algodão (Allègre et al., 2006). Os efluentes produzidos nos processos de tingimento com estes corantes são maioritariamente constituídos por (Allègre et al., 2006):

- Corante hidrolisado que não reagiu com a fibra, cerca de 20-30%, correspondendo a uma média de  $2 \text{ g L}^{-1}$ , que não pode ser reciclado;
- Auxiliares do tingimento ou compostos orgânicos;
- Fibras têxteis.

O poliéster é a fibra sintética mais utilizada a nível mundial. Também no tingimento desta fibra é necessário um extenso consumo de água. No entanto, a maior problemática que se encontra neste tipo de tingimento é o tratamento reductivo que as fibras de poliéster sofrem após o tingimento, de forma a remover o excesso de corante disperso que ficou sobre a fibra. Este faz com que as ligações azo do corante quebrem, dando características solúveis

ao corante e também incolores, aumentando assim a carga orgânica dos efluentes gerados (Burkinshaw e Salihu, 2013).

O consumo grandes volumes de água nos processos de tingimento e acabamento e, a significativa percentagem de corantes não fixados para diferentes as fibras de algodão e poliéster (Tabela 2.10), conduz à formação de volumes elevados de efluentes altamente corados com grande impacto ambiental. Estas implicações ambientais conduzem a uma necessidade urgente de implementar medidas que reflitam uma nova atitude face ao impacto ambiental. Estas incluem, entre outras, a reutilização das águas nas diferentes etapas do processo de fabrico, nomeadamente no tingimento, e o desenvolvimento de processos de tratamento destas águas residuais mais eficazes e economicamente viáveis, e que permitam a sua reutilização. A importância da reutilização é bastante evidente se tivermos em conta que, por exemplo, o nível de desperdício de água na indústria em Portugal, em 2009, foi de 22,5% o que ilustra a necessidade de diminuir os desperdícios nos processos industriais, criando um uso mais eficiente da água (Pereira *et al.*, 2013).

**Tabela 2.10.** Percentagem de corantes não fixados para diferentes tipos de fibra (adaptado de Burkinshaw e Salihu, 2013)

Fibras	Corantes	% Corante não fixada
Algodão	Reativos	20-30
Poliéster	Dispersos	8-20

Na literatura recente é possível encontrar inúmeros estudos que relatam o tratamento de efluentes têxteis usando várias tecnologias. Em termos comparativos, são poucos os estudos que perspectivam este tratamento para uma posterior reutilização, contudo encontram-se já alguns estudos que apontam nesse sentido. Na tabela 2.11 apresentam-se exemplos de reutilização de efluentes provenientes de processos de tingimento, tratados por diferentes tecnologias.

Uygun (2001) realizou estudos de reutilização de efluentes têxteis contendo corantes reativos tratados por oxidação química à base de peróxido. Quando foram realizados os ensaios de oxidação, foram obtidas remoções de cor totais. No entanto, como para a reutilização do efluente o peróxido não podia estar presente na solução, este teve que ser removido antes da reutilização do efluente. Posteriormente, o efluente tratado foi reutilizado num novo processo de tingimento, e a qualidade do tecido tingido estava aceitável, obtiveram resultados abaixo do valor estabelecido como aceitável para o parâmetro do  $\Delta E_{ab}^*$  que permite avaliar a diferença de cor entre as amostras de tecido tingidas com o efluente tratado e o tecido referência.

O estudo realizado por Meriç e colaboradores (2005) teve como base um tratamento Fenton de corantes Remazol isolados, misturados e ainda efluentes têxteis reais. Após o

tratamento obtiveram remoções de cor e de CQO na ordem dos 90%, estes autores coconsideraram assim estavam reunidas as condições para a possível reutilização dos efluentes. De igual modo, Blanco e colaboradores (2012), submetem um efluente têxtil a um tratamento combinado biológico+Fenton, segundo estes autores, as remoções de CQO e de compostos aromáticos obtidas permitem a reutilização do efluente tratado segundo a Normativa Espanhol para recuperação e reutilização da água (RD 1620/2007).

**Tabela 2.11.** Processos de reutilização de efluentes provenientes do tingimento, após diferentes tratamentos.

Corante	Tratamentos	Reutilizações	$\Delta E_{ab}^*$	Referências
Corantes Reativos	Oxidação química	2	0,13-1,96	(Uygun, 2001)
Corantes Reativos	Nanofiltração	-	-	(Allègre et al., 2006)
Remazol dyes	Fenton's	-	-	(Meriç et al., 2005)
Efluente têxtil	Nanofiltração	-	-	(Gozálvez-Zafrilla et al., 2008)
Corantes Ácidos	Adsorção	-	0,3-1,7	(Barcellos et al., 2008)
Efluente de tinturaria	Tratamento químico com Ferrato de Potássio e poliamina catiónica	-	-	(Ciabatti et al., 2010)
Reactive Black 5	Ozonização	-	-	(Colindres et al., 2010)
Corantes reativos	Processo eletroquímico	0,3	0,7-1,6	(López-Grimau, et al., 2011)
Efluente têxtil	Fenton e tratamento biológico acoplado a Fenton	-	-	(Blanco et al., 2012)
Corantes Ácidos	Adsorção	11	0,11-0,6	(Li e He, 2013)

Ciabatti e colaboradores (2010) estudaram a possível reutilização de um efluente de tinturaria, após um tratamento químico a base de ferrato de potássio e um polímero comercial de poliamina catiónica. Neste estudo foi testada a eficiência da reutilização do efluente tratado, no tingimento de uma mistura de tecido de lã/elastano com corante ácido, o tecido final apresentava a mesma tonalidade que as amostras padrão.

Colindres e colaboradores (2010) apresentaram resultados satisfatórios para a reutilização de efluentes têxteis tratados por ozonização. Foram realizados 5 ciclos de reutilização e verificaram que os subprodutos formados apresentam maior interferência aquando a reutilização com corantes reativos, do que com corantes diretos. Neste estudo verificaram que na preparação dos banhos com o efluente reutilizado não foi necessário adicionar sal, pois este permanece no efluente após o tratamento.

Tratamentos de efluentes por adsorção também foram efetuados com a perspectiva de reutilização de efluentes têxteis tratado. Estudos realizados por Barcellos e colaboradores (2008) provaram a eficiência da adsorção através de Blenda de Nilon 6,6/Quitosana no tratamento de efluentes de corantes ácidos e sua eficiência na reutilização dos mesmos, obtendo valores de diferença de cor ( $\Delta E$ ) dentro do aceitável, inferiores a 1. Um outro estudo mais recente, realizado por Li e He (2013), utilizou também quitosana como adsorvente no tratamento de corantes ácidos, obtendo também resultados aceitáveis, efetuando-se 11 reutilizações no qual o tingimento realizado foi idêntico ao inicialmente realizado com água destilada.

López-Grimau e colaboradores (2011) estudaram a reutilização de efluentes provenientes de processos de tingimento com três corantes diferentes e de uma mistura de corantes, tratados eletroquimicamente, usando um ânodo de titânio platinizado. A análise dos tecidos tingidos com banhos preparados com estes efluentes obtiveram valores de  $\Delta E_{ab}^*$  entre 0,7 e 1,6.



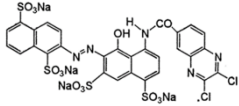
### 3. Materiais e Métodos

Neste capítulo apresenta-se uma breve descrição dos corantes usados neste estudo, Foron Blue S-2RN (corante disperso), dois efluentes do processo de tingimento (corantes reativos e corantes dispersos) provenientes de uma indústria têxtil, Vermelho Brilhante-Levafix E-4B (corante reativo) e Azul Dianix K-2GLS (corante disperso). São ainda referidos todos os equipamentos laboratoriais utilizados na realização deste trabalho. Será feita também uma breve descrição sobre a montagem e o funcionamento da célula eletrolítica utilizada nos ensaios de eletrodegradação dos vários efluentes simulados e reais contendo corantes, os processos de tingimento realizados, bem como as condições experimentais estudadas. Por último, é apresentado uma breve descrição dos métodos utilizados na monitorização dos ensaios de eletrodegradação, medições de CQO e de TOC, análises espectrofotométricas de absorção no UV-Visível e cromatografia iónica; e na avaliação da qualidade do tingimento dos tecidos efetuada por análises colorimétricas.

#### 3.1. Reagentes

Os corantes e outros reagentes utilizados durante os ensaios de degradação eletroquímica encontram-se identificados na tabela 3.1.

Tabela 3.3. Corantes e outros reagentes usados nos ensaios de oxidação anódica

Corante	Marca	Grau de pureza/ %	Estrutura
Foron® Blue S-2RN	Clariant	---	---
Azul Dianix K-2GLS (Dystar)	Resolin-Dystar	---	---
Vermelho Brilhante-Levafix E-4B	Levafix-Dystar	---	
Sulfato de Sódio Anidro	Carlo Erba	99.6	---
Cloreto de Sódio	V. Reis	99.8	---

Os reagentes utilizados nos tingimentos dos tecidos de algodão e de poliéster encontram-se indicados na tabela 3.2.

Tabela 3.2. Reagentes utilizados nos tingimentos

	Reagente	Marca	Grau de pureza / %
Tingimento Algodão (reativo)	Vermelho Brilhante-Levafix E-4B	Dystar	---
	Sulfato de sódio anidro	Carlo Erba	99.6
	Carbonato de Sódio	---	---
Tingimento Poliéster (Disperso)	Azul Dianix K-2GLS	Resolin-Dystar	---
	Ácido acético	Fluka	99.8
	AVOLAN IS	---	---

Na tabela 3.3 encontram-se os reagentes utilizados nos métodos de monitorização dos ensaios de degradação eletroquímica.

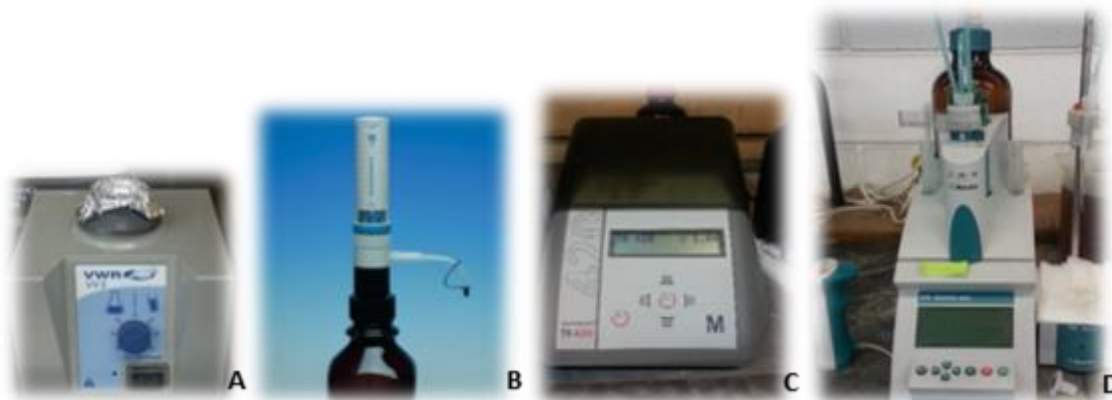
**Tabela 3.3.** Reagentes utilizados nos métodos analíticos usados na monitorização dos ensaios eletroquímicos

		<b>Reagente</b>	<b>Marca</b>	<b>Grau de pureza / %</b>
CQO		Sulfato de Prata	Carlo Erba	98.5
		Sulfato de Mercúrio	VWR Prolabo	99
		Dicromato de Potássio	Panreac	99%
		Ácido Sulfúrico	Sigma-Aldrich	95-97
		Sulfato de Ferro Hexahidratado	Merck	99.5
		1,10- Fenantrolina Monohidratada	Sigma Aldrich	99.5
		Hidrogenoftalato de Potássio	Fluka	99.5
TOC e IC		Solução de Ácido Clorídrico	Sigma-Aldrich	37
		Solução de Ácido Fosfórico	Sigma-Aldrich	85
		Hidrogenocarbonato de Sódio	Nacalai Tesque	99.9
		Carbonato de Sódio	Nacalai Tesque	99.9
		Hidrogenoftalato de Potássio	Nacalai Tesque	99.9
Cromatografia Iónica	Aniões	Ácido Ftálico	Merck	99.9
		Tris(hidroximetil) Aminometano	Sigma	>99.7
	Catiões	Solução D-L Ácido Tartárico (0.1 M)	Fluka	---
		Ácido Dipicolínico	Sigma Aldrich	---
		Ácido Bórico	Aldrich	99.97%

## 3.2. Equipamento

Em seguida são apresentados os equipamentos usados nos diferentes métodos de análise, que foram utilizados ao longo do presente trabalho.

Para a determinação da Carência Química de Oxigênio utilizou-se, para homogeneizar as amostras, um vórtex da VWR, modelo VV3 (Figura 3. 1 a). O ácido sulfúrico/sulfato de prata foi medido através de um doseador calibrex 520 da Socorex (Figura 3. 1 b). O digestor de amostras usado nesta análise foi da Merck, modelo Spectroquant TR 420 (Figura 3. 1 c), e a titulação foi efetuada utilizando um titulador automático da marca Metrohm 876, modelo Dosimat Plus, (Figura 3. 1 d).



**Figura 3. 1.** Material utilizado na realização do teste de CQO (a) VWR VV3, Socorex calibrex 520, (b) Socorex calibrex 520, (c) Merck Spectroquant TR 420, (d) Metrohm 876 Dosimat Plus

Os valores de pH e de condutividade foram medidos, ao longo dos ensaios electroquímicos, usando-se um medidor de pH da Mettler Toledo, modelo SevenEasy™, e um medido de condutividade Mettler Toledo, modelo SevenEasy™, respetivamente (Figura 3.2).



**Figura 3.2.** Equipamento utilizado no controlo de pH e de condutividade.

Os teores de Carbono Orgânico Total e Carbono Inorgânico foram determinados recorrendo-se a um analisador TOC da Shimadzu, modelo TOC-V<sub>CPH</sub> (Figura 3.3) acoplado a um amostrador automático modelo ASI-V.



**Figura 3. 3.** Analisador TOC da Shimadzu, modelo TOC-V<sub>CSH</sub>

Para o traçado dos espectros de absorção no UV-Visível utilizou-se o Espectrofotômetro de absorção no UV-Visível de feixe duplo da Shimadzu, modelo UV-1800 (Figura 3.4)



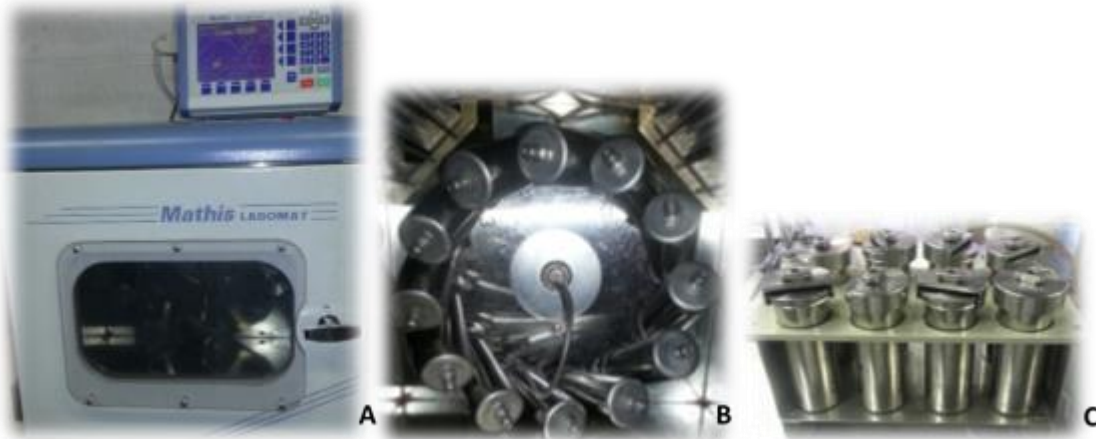
**Figura 3. 4.** Espectrofotômetro de absorção no UV-Visível de feixe duplo da Shimadzu, modelo UV-1800

A determinação simultânea de íões sódio e sulfato foi efetuada por cromatografia iônica usando um sistema modular de HPLC Prominence da Shimadzu (Figura 3.5), de duplo canal, constituído por duas bombas modelo LC-20 AD, um forno para colunas CTO-20AC e um detetor de condutividade modelo CCD-10 Avp.



**Figura 3. 5.** Cromatógrafo de HPLC (Shimadzu), duas bombas modelo LC-20 AD, um forno para colunas CTO-20Ac e um detetor de condutividade modelo CCD-10 Avp

Os tingimentos foram realizados recorrendo-se a um equipamento de tingimento em escala laboratorial, com onze mini reatores, da marca Mathis Labomat, com controlador automático de temperatura, tempo e rotações (figura 3. 6).



**Figura 3. 6.** Equipamento de tingimento Mathis Labomat (a), interior do equipamento (b) e mini reatores em aço (c).

Após os tingimentos, para avaliar a cor, os tecidos foram analisados usando um Espectrofotômetro de refletância portátil da marca Komica-Minolta, modelo CM-2600d (figura 3. 7) e um Espectrofotômetro da marca Datacolor International, modelo SF300 (figura 3.8).



**Figura 3.7.** Espectrofotômetro Komica-Minolta Modelo CM-2600d



**Figura 3. 8.** Espectrofotômetro Datacolor international Modelo SF300

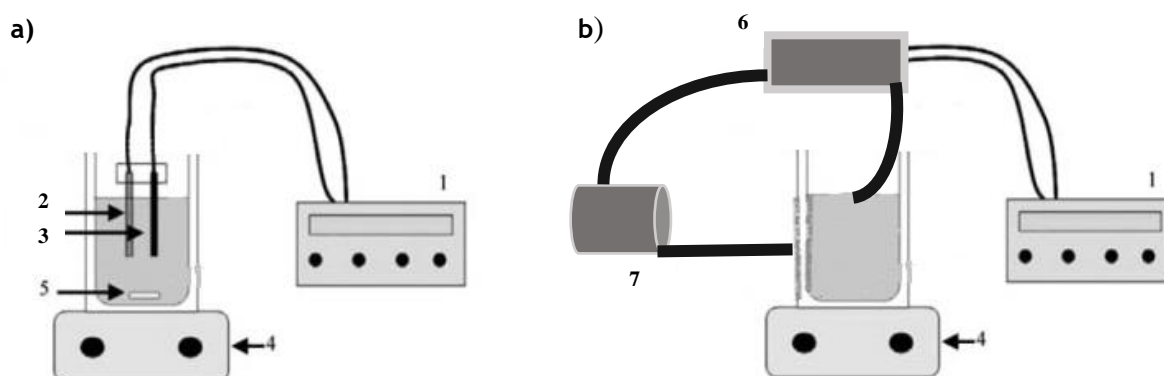
### 3.3. Ensaios de degradação eletroquímica

Os ensaios eletroquímicos foram realizados usando duas montagens experimentais diferentes que se encontram esquematizadas na figura 3.9:

- a) Os ensaios da degradação eletroquímica do corante Foron Blue S-2RN, dos efluentes têxteis (corantes reativos) e do corante Azul Dianix K-2GLS foram realizados na montagem experimental apresentada na figura 3.9 (a). Esta montagem é constituída por uma célula eletroquímica de compartimento único, usando uma fonte de alimentação da marca GW-Laboratory DC Power Supply, modelo GPS-3030D. A célula eletroquímica contém como ânodo um elétrodo de BDD, Diachem®, com uma área de 20 cm<sup>2</sup>, e como cátodo uma placa de aço inoxidável com igual área.
- b) Os ensaios de degradação eletroquímica do efluente têxtil (corantes dispersos) e o corante Vermelho brilhante-Levafix E-4B foram realizados na instalação laboratorial esquematizada na figura 3.9 (b). Esta montagem é constituída por uma célula eletroquímica, com recirculação de fluxo ascendente, que contém como ânodo um elétrodo de BDD, Diachem®, com área de 20 cm<sup>2</sup> e, como cátodo, uma placa de aço inoxidável com igual área. A recirculação do efluente na célula eletroquímica foi efetuada por intermédio de uma bomba centrífuga uma bomba centrífuga (Pan World, NH-30PX).

Em ambas as montagens a intensidades de corrente / potencial aplicados foram controlados utilizando uma fonte de alimentação da GW-Laboratory DC Power Supply, modelo GPS-3030D.

Após cada ensaio procedeu-se à limpeza da célula eletroquímica e, respetivos elétrodos, fazendo-se a eletrólise com uma solução aquosa do eletrólito e aplicando-se uma densidade de corrente superior à utilizada nos ensaios.



**Figura 3.9.** Esquema experimental da degradação eletroquímica dos diversos corantes, sem sistema de recirculação (a) e com sistema de recirculação (b); 1- Fonte de alimentação; 2-Ânodo de BDD; 3-Cátodo de aço inoxidável; 4- Placa de agitação; 5- Agitador magnético; 6- Célula Eletroquímica: ânodo de BDD e cátodo de aço inoxidável; 7- Bomba centrífuga

### 3.3.1. Degradação eletroquímica de um corante comercial usado na indústria têxtil

Os ensaios da degradação eletroquímica de um efluente simulado contendo o corante Foron Blue S-2RN foram realizados na instalação representada na figura 3.9 (a), usando com uma concentração inicial de corante de 100 ppm, tendo-se utilizado, como eletrólito suporte, o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ou o  $\text{NaCl}$  (com uma concentração de  $5 \text{ g L}^{-1}$ ), sendo este adicionado apenas no início de cada ensaio.

Para cada ensaio utilizou-se um volume inicial de amostra de 240 mL. Antes do início do ensaio, isto é, antes de ligar a fonte de alimentação, retirou-se 10 mL de amostra (0 h). Os ensaios tiveram a duração de 6 horas, com recolha de amostra de 10 mL, em intervalos de 1 hora. As condições experimentais utilizadas nos vários ensaios encontram-se compiladas na tabela 3.4.

**Tabela 3.4.** Condições experimentais utilizadas nos ensaios de degradação do corante Foron Blue S-2RN por oxidação anódica com o BDD.

	Densidade de corrente aplicada / $\text{mA cm}^{-2}$	Eletrólito de Suporte
Foron Blue S-2RN 100 ppm	50	$\text{Na}_2\text{SO}_4$
	70	$\text{Na}_2\text{SO}_4$
	70	$\text{NaCl}$

### 3.3.2. Efluentes de indústria têxtil

As amostras de efluentes provenientes, de dois processos de tingimento, de uma indústria têxtil instalada no concelho da Covilhã, Fitecom, foram submetidos a um tratamento eletroquímico. Este tratamento foi efetuado com o objectivo de avaliar se as características finais dos efluentes tratados seriam as adequadas para poderem ser reutilizados em novos tingimentos. Os dois efluentes tiveram origem em processos de tingimento de um tecido composto por 50% de linho e 50% de poliéster, em que foram usados dois banhos de tingimento diferentes, um contendo um corante reativo mais auxiliares e, o outro, um corante disperso mais auxiliares.

A empresa não forneceu mais detalhes sobre a composição dos banhos de tingimento, tendo sido feita uma caracterização geral dos efluentes antes do processo de tratamento eletroquímico, os resultados obtidos encontram-se na tabela 3.5.

Os tratamentos eletroquímicos do efluente do processo de tingimento com corantes reativos foram realizados na instalação representada na figura 3.9 (a), tendo-se utilizado volumes iniciais de 200 e 400 mL. Não foi necessário a adição de eletrólito visto que este já apresentava uma elevada condutividade, consequência da grande concentração de sal presente em solução. Antes do início do ensaio, retirou-se 10 mL de solução que corresponde à amostra das 0 horas. A duração dos ensaios variou entre 6, 8 e 12 horas, com recolha de amostra de 10 mL, em intervalos de 2 horas.

**Tabela 3.5-** Características dos efluentes reais de tingimento de um tecido com 50% linho e 50% poliéster

Características	CQO / mg L <sup>-1</sup>	TOC / mg L <sup>-1</sup>	IC / mg L <sup>-1</sup>	TN / mg L <sup>-1</sup>	pH	Condutividade (mS cm <sup>-1</sup> )
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Corante reativo</li> <li>• Auxiliares</li> </ul>	1300	340	356	31.4	10.58	80.4
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Corante disperso</li> <li>• Auxiliares</li> </ul>	4000	1360	2.8	356	4.59	0.672

Os ensaios da degradação eletroquímica realizados com o efluente contendo corantes dispersos foram realizados na instalação representada na figura 3.9 (b), tendo-se usado um volume inicial de 200 e 400 mL de solução. Como a condutividade destes efluentes era baixa, inicialmente, efetuaram-se ensaios em que se adicionou eletrólito suporte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, com a concentração de 0.5 e 3 g L<sup>-1</sup>. Por fim, optou-se por realizar estes ensaios sem adição de eletrólito, assim, os ensaios foram realizados em controlo potencioestático, tendo sido aplicada a diferença de potencial máxima que a fonte de alimentação permite, 30 V.

Antes do início do ensaio, isto é, antes de ligar a fonte de alimentação, fez-se a recirculação do efluente e retirou-se 10 mL de solução que corresponde à amostra das 0 h. Os ensaios tiveram a duração de 24 horas, com recolha de amostra de 10 mL, em intervalos de 2 horas até às 6 horas e recolha posterior da amostra às 12 e às 24 horas.

Na tabela 3.6 encontram-se descritos as diferentes condições experimentais usadas nestes ensaios com os efluentes reais.

**Tabela 3.6.** Condições experimentais utilizadas nos ensaios de degradação dos efluentes têxteis por oxidação anódica com o BDD.

	Potencial / V	Densidade de corrente aplicada/ mA cm <sup>-2</sup>	Eletrólito de Suporte
Efluente Têxtil (corante Reativo)	---	40	---
	----	70	---
Efluente Têxtil (Corante Dispersos)	-----	70	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (3g L <sup>-1</sup> )
	31.5	---	----

### 3.4. Ensaios piloto de tingimentos com reutilização do efluente tratado eletroquimicamente

Foram realizados tingimentos de algodão com um corante reativo, Vermelho Brilhante LevafixE-4B, e de poliéster com um corante disperso, Azul Dianix K-2GLS. Ambos os tingimentos foram realizados a escala laboratorial, nas instalações da Universidade da Beira Interior. Após a realização dos tingimentos, os banhos de tingimento foram tratados eletroquimicamente, os quais foram monitorizados através de determinação de CQO, TOC, Absorvâncias, pH e condutividade. Depois do tratamento eletroquímico, os banhos tratados foram reaproveitados para a realização de novos tingimentos.

#### 3.4.1. Estudo efetuado com um banho de tingimento contendo o corante reativo Vermelho Brilhante-Levafix E-4B

O estudo com o banho de tingimento contendo corante reativo foi realizando em três etapas.

##### 3.4.1.1. Tingimento do algodão com o corante reativo Vermelho Brilhante-Levafix E-4B

O tingimento de um tecido de algodão foi efetuado usando como banho de tingimento, uma solução aquosa contendo 1% de corante/massa de fibra, 50 g L<sup>-1</sup> de sulfato de sódio e 7.5 g L<sup>-1</sup> de carbonato de sódio, tendo a solução ficado a um pH de 10.5.

Para o tingimento foram colocados nos mini reatores o tecido e o banho de tingimento numa razão tecido:banho de 1:50, isto é, 5 g de tecido para 250 mL de banho. Os mini reatores

foram colocados no equipamento, o qual foi programado para partir da temperatura ambiente, aumentar 2°C por minuto até atingir os 70°C, manter-se a esta temperatura durante 30 min. Após esse período, os mini reatores foram mantidos no interior do equipamento até à temperatura ambiente. Terminado o processo de tingimento, as amostras de tecido foram lavadas à temperatura de 100°C, durante cerca de 20 minutos, para remover o corante que hidrolisou sobre a fibra, e enxaguadas com água fria.

Este procedimento foi repetido 12 vezes e os efluentes obtidos no processo de tingimento foram armazenados para posterior tratamento eletroquímico.

#### **3.4.1.2. Tratamento eletroquímico do efluente do processo de tingimento**

Com vista à sua posterior reutilização, os efluentes gerados no processo de tingimento do tecido de algodão foram submetidos a tratamentos de oxidação eletroquímica. Nestes tratamentos foram testadas diferentes densidades de corrente aplicadas, com a finalidade de avaliar se este parâmetro teria influência na qualidade do efluente tratado e, conseqüentemente, quando reutilizado, na qualidade do tingimento final.

Os ensaios de degradação eletroquímica realizados com o efluente do processo tingimento foram realizados na instalação representada na figura 3.9 (b), tendo sido processado um volume de efluente de 400 mL. Nestes ensaios não foi necessária a adição de eletrólito visto que o efluente já apresentava uma elevada condutividade ( $50.5 \text{ mS cm}^{-1}$ ), consequência da presença do  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  existentes no banho de tingimento. Tal como foi mencionado anteriormente, foi estudado efeito da variação da densidade de corrente aplicada variando o seu valor entre 2.5 e 40  $\text{mA cm}^{-2}$ .

Antes do início dos ensaios, retirou-se 10 mL de solução que correspondeu à amostra das 0 h. A duração dos ensaios esteve relacionada com o tempo necessária para se obter a sua completa descoloração, assim, todos os ensaios tiveram uma duração de 12 horas, à exceção dos ensaios realizados a 40  $\text{mA cm}^{-2}$ . Ao longo dos ensaios foram recolhidas amostras de 10 mL, em intervalos de 2 horas até às 6 horas, e foi recolhida a última amostra às 12 horas. Para cada densidade de corrente foram repetidos os ensaios pelo menos duas vezes.

Os ensaios eletroquímicos foram monitorizados através da análise de CQO, TOC, pH e condutividade.

#### **3.4.1.3. Reutilização do efluente do processo de tingimento tratado eletroquimicamente- Vermelho Brilhante Levafix E-4B**

Após tratamento eletroquímico às diferentes densidades de corrente aplicadas, os efluentes tratados foram reutilizadas para preparar novos banhos de tingimento. Antes de se proceder à sua reutilização determinou-se a concentração dos iões sódio e sulfato, por cromatografia iónica, e estimou-se a concentração de carbonatos a partir do teor em carbono

inorgânico. Os resultados obtidos permitiram concluir que não seria necessário adicionar ao banho de tingimento o carbonato de sódio e o sulfato de sódio. Tendo, por isso, sido adicionado apenas o corante ao banho de tingimento. O processo de tingimento usado foi semelhante ao descrito anteriormente. Por fim, foi analisada a diferença de cor entre as amostras de tecido obtidas através de um banho reutilizado e o tecido de referência tingido com um banho de tingimento preparado com água.

### **3.4.2 Estudo efetuado com um banho de tingimento contendo o corante disperso Azul Dianix K-2GLS**

O estudo com o banho de tingimento contendo corante disperso foi realizado em três etapas abaixo descritas.

#### **3.4.2.1. Tingimento do poliéster com o corante dispersos Azul Dianix K-2GLS**

O tingimento de um tecido de poliéster foi efetuado usando como banho de tingimento, uma solução aquosa contendo 1% de corante/massa de fibra e  $1 \text{ g L}^{-1}$  de AVOLAN IS, tendo a solução ficado a um pH de 4.53.

Para o tingimento foram colocados no mini reatores o tecido e o banho de tingimento numa razão tecido:banho de 1:50, isto é, 5 g de tecido para 250 mL de banho. Os mini reatores foram colocados no equipamento, o qual foi programado para a partir da temperatura ambiente, aumentar  $2^\circ\text{C}$  por minuto até atingir os  $120^\circ\text{C}$ , tendo-se mantido a esta temperatura durante 30 min. Após esse período, os mini reatores foram mantidos no interior do equipamento até à temperatura ambiente. Terminado o processo de tingimento, as amostras de tecido foram lavadas com água fria e armazenadas.

Este procedimento foi repetido 6 vezes e os efluentes obtidos no processo de tingimento foram armazenados para posterior tratamento eletroquímico.

#### **3.4.2.2 Tratamento eletroquímico do efluente do processo de tingimento**

Com vista à sua posterior reutilização, os efluentes gerados no processo de tingimento do tecido de poliéster foram submetidos a um tratamento de oxidação eletroquímica. Nestes tratamentos foram testadas diferentes densidades de corrente aplicadas para avaliar se este parâmetro terá influência na qualidade do efluente tratado e, conseqüentemente, quando reutilizado na qualidade do tingimento final.

Os ensaios da degradação eletroquímica realizados com o efluente do processo tingimento foram realizados na instalação representada na figura 3.9 (a), tendo sido

processado um volume de efluente de 200 mL. Nestes ensaios não foi adicionado eletrólito, uma vez que, para a possível reutilização, este causaria interferências no tingimento.

Antes do início dos ensaios, retirou-se 10 mL de solução que correspondeu à amostra das 0 h. Os ensaios tiveram uma duração de 24 horas, com recolha de amostra de 10 mL, em intervalos de 2 horas até às 6 horas, sendo recolhida uma amostra às 12 horas e outra às 24 horas. Tal como foi mencionado anteriormente, esta solução não tinha condutividade suficiente para se impor a densidade de corrente pretendida, pelo que os ensaios foram realizados em modo potencioestático. Assim, foi aplicada a diferença de potencial máxima que a fonte de alimentação permitia, 30 V, tendo a densidade de corrente variado até aos valores máximos de 21,3 e de 40,0 mA cm<sup>-2</sup>, nos ensaios realizados.

Foram também realizados ensaios de degradação eletroquímica, a 40 mA cm<sup>-2</sup>, de uma solução de AVOLAN IS 1 g L<sup>-1</sup> e de uma solução de 200 ppm de corante Azul Dianix K-2GLS na presença de AVOLAN IS 1 g L<sup>-1</sup> (banho antes do tingimento).

Os ensaios eletroquímicos foram monitorizados através da análise de CQO, TOC, pH e condutividade.

### **3.4.2.3 Reutilização do efluente do processo de tingimento tratado eletroquimicamente- Azul Dianix K-2GLS**

Após tratamento eletroquímico, os efluentes tratados foram reutilizadas para preparar novos banhos de tingimento. O processo de tingimento usado foi semelhante ao descrito na seção 3.4.2.1. Para a preparação do banho de tingimento foi adicionado o corante disperso e o AVOLAN IS nas quantidades descritas anteriormente. Por fim, foi analisada a diferença de cor entre estas amostras de tecido obtidas e o tecido de referência tingido com um banho de tingimento preparado com água.

### 3.5. Métodos de Análise

Nesta sub-secção serão apresentados os métodos de análise usados para a monitorização dos ensaios de eletrodegradação, nomeadamente:

- Determinações da carência química de oxigénio, do carbono orgânico total e do carbono inorgânico
- Análises por Espectrofotometria de absorção de UV-Visível
- Determinação de iões por cromatografia iónica.

Para avaliar a eficácia dos tingimentos, os tecidos foram analisados recorrendo-se a métodos colorimétricos.

#### 3.5.1. Carência Química de Oxigénio

A carência química de oxigénio é usada como uma medição de oxigénio equivalente à fração de matéria orgânica presente numa amostra, suscetível a ser oxidada por um oxidante forte. O método utilizado para a determinação da CQO envolveu a oxidação da amostra, em refluxo fechado, por um excesso conhecido de dicromato de potássio, em ácido sulfúrico a 50%, durante duas horas, à temperatura de 148°C. Nestas condições, a matéria orgânica foi oxidada a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, com a redução de uma quantidade equivalente de dicromato hexavalente (cor amarela) a crómio trivalente (cor verde). Depois da oxidação, o dicromato em excesso foi titulado utilizando uma solução de sulfato ferroso amoniacal (SFA), como titulante, que fornece Fe (II) à solução. O indicador utilizado, foi uma solução aquosa de ferroína (1,10-fenantrolina monohidratada e sulfato de ferro heptahidratado), que apresenta uma cor vermelha acastanhada no ponto final, ou seja, quando todo o dicromato em excesso é reduzido a crómio trivalente, existindo um excesso de SFA, isto é um excesso de Fe(II) que forma um complexo com a fenantrolina. A presença de sulfato de prata como catalisador é necessária para a oxidação de álcoois e ácidos de cadeia longa. A presença de cloretos nas amostras interfere na análise sendo também oxidados, esta interferência é ultrapassada pela adição de sulfato de mercúrio, que leva a uma complexação do cloreto. Se for utilizada uma quantidade insuficiente de sulfato de mercúrio, o excesso de cloreto em solução precipita o catalisador, sob a forma de AgCl, conduzindo a valores de CQO mais baixos. Para avaliar o rigor do método analisou-se padrões preparados com hidrogenoftalato de potássio, usado como matéria orgânica oxidável, escolhido como padrão devido à sua estabilidade em solução e à sua completa oxidação nas condições da análise.

Em seguida descreve-se, brevemente, o procedimento experimental para a preparação da amostra para determinação da CQO: num tubo de digestão colocou-se 1,000 mL de solução de digestão de dicromato, 1.500 mL de amostra e 2.000 mL de solução de ácido sulfúrico / sulfato de prata (6.6 g de Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / 1 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Os tubos foram

devidamente vedados e agitados de modo a homogeneizar a mistura reacional, sendo por fim colocados num bloco de digestão a 148°C, deixando-se refluxar durante 2 horas.

#### **Método para a determinação de CQO em amostras ricas em cloretos**

Como foi mencionado anteriormente, um dos principais interferentes deste método de determinação de CQO são os cloretos, esse problema surge quando se utiliza NaCl como eletrólito de suporte. Para minimizar esta interferência complexa-se os cloretos adicionando-se sulfato de mercúrio. Assim sendo preparou-se uma solução de digestão de dicromato em que se aumentou a quantidade de sulfato de mercúrio como sugerido por Freire e colaboradores (1998). A nova solução de digestão de dicromato foi preparada dissolvendo 10.2 g de  $K_2Cr_2O_7$  (seco durante 2 horas a 100 °C) em 500 mL de água destilada. Seguidamente adicionou-se 140 mL de  $H_2SO_4$  concentrado e lentamente sob agitação contínua adicionou-se 83.3 g de  $HgSO_4$ , durante um período de cerca de 2h, ao fim do qual perpez-se o volume para 1000 mL. O resto do procedimento foi similar ao descrito anteriormente. Para averiguar a eficácia deste novo procedimento na determinação de CQO na presença de altos teores em cloretos, testou-se com soluções padrão de hidrogenoftalato (HPK) e o corante com eletrólito de suporte de NaCl 5 g L<sup>-1</sup>.

### **3.5.2. Carbono Orgânico Total e Carbono Inorgânico**

O TOC é uma medida de carbono orgânico total presente numa amostra (mg C L<sup>-1</sup>), estando assim correlacionado com o teor total de matéria orgânica carbonada presente numa amostra. Nos ensaios de degradação, este parâmetro permite avaliar a taxa de mineralização (transformação dos produtos em  $CO_2$ ,  $H_2O$  e sais inorgânicos) ao longo da eletrodegradação. No equipamento usado, a concentração em carbono orgânico total é obtida pela diferença entre a concentração de carbono total (TC) e a concentração de carbono inorgânico.

O método para a determinação do TC baseia-se na oxidação completa da amostra, num fluxo de ar puro, na presença de um catalisador de Pt suportado em esferas de alumina, num forno tubular de quartzo. Após a vaporização da amostra, o carbono é oxidado a  $CO_2$  e  $H_2O$ . O  $CO_2$  resultante da oxidação do carbono orgânico e inorgânico, depois de passar por um desumidificador, é transportado pelo gás de arraste e é medido por meio de um detetor de gás de infravermelho não dispersivo. A amostra é injetada numa câmara de combustão a 680°C, com um fluxo de ar puro, o  $CO_2$  formado é então quantificado num analisador de infravermelho dispersivo.

O IC é uma medida do carbono existente numa solução devido à presença de  $CO_2$  dissolvido e de iões carbonato. Nesta análise, a amostra é acidificada com uma pequena

quantidade de ácido clorídrico, para a obtenção de um pH inferior a 3, e todos os carbonatos vão ser convertidos em CO<sub>2</sub>. No presente estudo, a amostra foi introduzida no reator de IC, onde estava a borbulhar a solução de HCl com o gás de transporte, e o IC na amostra é convertido em CO<sub>2</sub>, que é transportado pelo gás de arraste e é medido por meio de um detetor de gás de infravermelho não dispersivo.

Para a determinação do TOC, as amostras recolhidas ao longo dos ensaios de oxidação anódicas foram diluídas 5 vezes e, sempre que necessário, o pH foi corrigido para o valor 4 usando uma solução de ácido clorídrico 0.1 M.

A determinação das concentrações de carbono total foram efetuados por intermédio de uma curva de calibração, traçada recorrendo-se a soluções de padrão de hidrogenoftalato de potássio. O carbono inorgânico foi determinado a partir de uma curva de calibração traçada com uma solução de hidrogenocarbonato de sódio e carbonato de sódio.

### 3.5.3. Espectrofotometria de absorção no UV-Visível

Quando a radiação incide sobre a amostra, parte é absorvida seletivamente pela amostra segundo a sua estrutura molecular e atômica. Todas as substâncias possuem níveis de energia que são uma característica específica das moléculas que a constituem. Quando a radiação que tem energia igual à diferença entre a energia do estado fundamental e a energia do estado excitado incide sobre uma substância, os eletrões no estado fundamental são transferidos para o estado excitado e a parte da energia da radiação correspondente aquele comprimento de onda é absorvida. A absorção de radiação eletromagnética na região do UV-visível por parte de corantes tem por base, sobretudo, transições eletrónicas  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

Na monitorização da degradação eletroquímica por espectrofotometria de absorção na região UV-Visível, os espectros foram traçados no intervalo de varrimento de 200 a 800 nm, tendo-se identificado os comprimentos de onda de absorção máxima, e o comprimento de onda atribuído ao cromóforo responsável pela cor do corante/efluente. Assim, foi possível avaliar a remoção de cor ao longo do tempo. Para o traçado dos espectros foram usadas semi-micro células de quartzo com percurso ótico de 1.00 cm.

Os valores de absorvância nos comprimentos de onda de máxima absorção foram também utilizados para estimar a concentração de corante presente nos banhos após o tingimento. O banho de tingimento com corante disperso Azul Dianix K-2GLS apresenta um máximo de absorção a 568 nm. Para determinar a concentração do corante foram preparados soluções padrão num intervalo de concentrações entre 20 e 200 ppm. Na Figura 3.10 apresenta-se a reta de calibração obtida para este corante disperso.

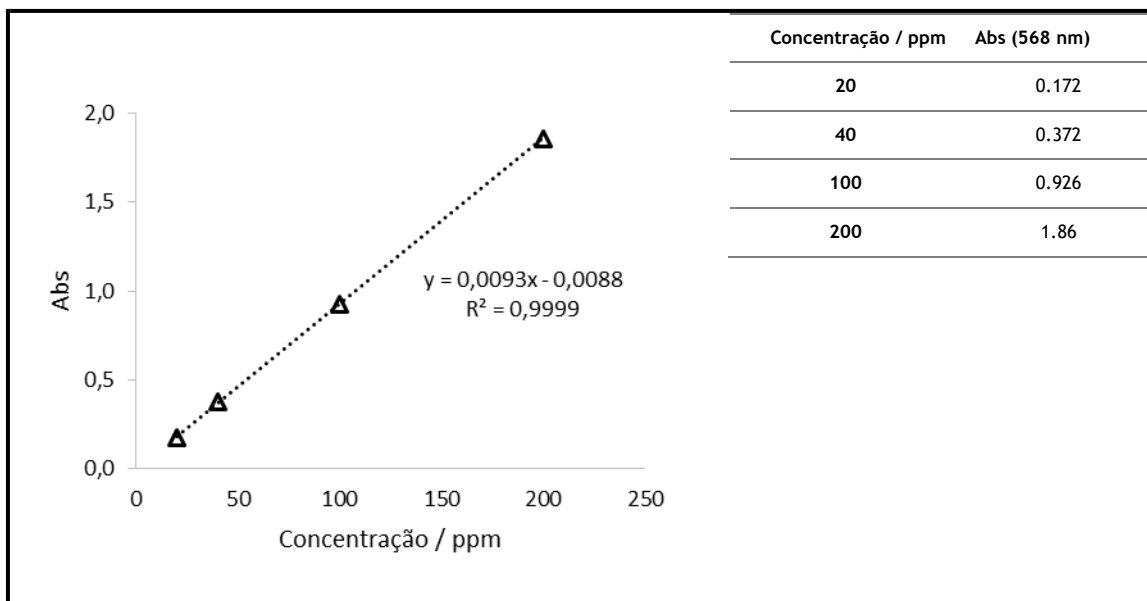


Figura 3.10. Reta de calibração do corante Azul Dianix K-2GLS

O banho de tingimento com corante reativo Vermelho Brilhante Levafix E-4B apresenta um máximo de absorção a 535 nm. Para determinar a concentração do corante foram preparados soluções padrão num intervalo de concentrações entre 33 e 100 ppm, das quais foi medida a absorvância e traçada a reta de calibração apresentada na figura 3.11.

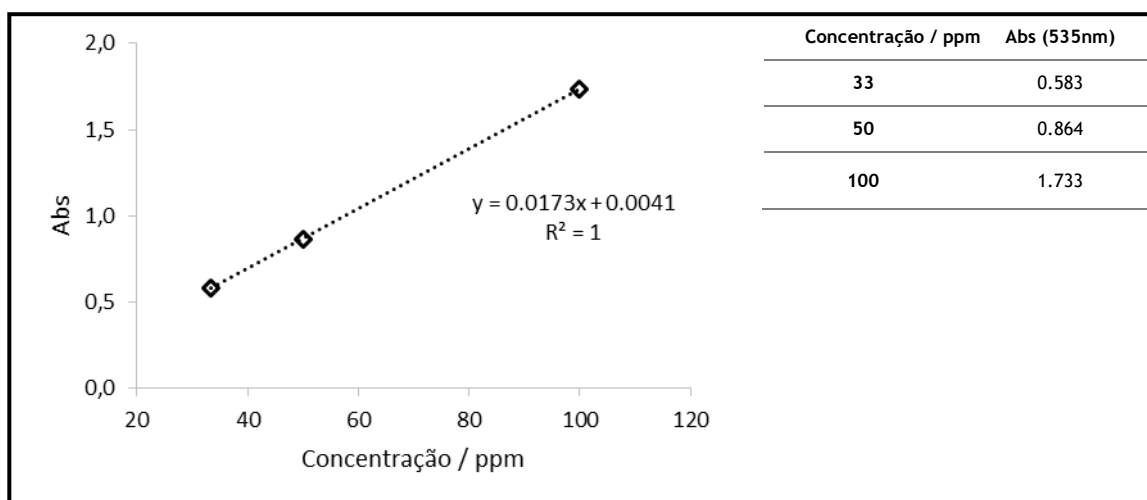


Figura 3.11. Retas de calibração do corante Vermelho Brilhante-Levafix E-4B

### 3.5.4. Cromatografia Líquida de alta eficiência

A determinação dos íons sódio e sulfato foi efetuada por cromatografia iônica usando o equipamento de HPLC, descrito anteriormente.

Para a determinação dos íons sódio foram usadas as seguintes condições cromatográficas:

- Coluna da Shodex YK-A, com dimensões de 100 mm x 4.6 mm
- Fase móvel: uma solução com 2,5 mM de ácido ftálico e 2.3 mM tris(hidroximetil)aminometano, modo isocrático
- Fluxo: 1.5 mL/min
- Volume de injeção: 20 µL
- Temperatura da coluna: 40°C

Para a determinação dos íons sulfato foram usadas as seguintes condições cromatográficas:

- Coluna Shodex IC I-524A, com dimensões de 100 mm x 4.6 mm
- Fase móvel: uma solução aquosa com 5 mM ácido tartárico, 1mM ácido dipicolínico e 24 mM de ácido bórico, modo isocrático
- Fluxo: 1.0 mL/min
- Volume de injeção: 20 µL
- Temperatura da coluna: 40°C

Todas as amostras e os efluentes foram previamente filtradas usando, respetivamente, filtros de seringa com uma membrana de polipropileno de 0.45 µm (VWR), e filtros de

polipropileno hidrofílico (PAL), de 0.45  $\mu\text{m}$  (filtração a vácuo). Todas as soluções aquosas foram preparadas usando água desionizada tipo Mili-Q.

### 3.5.5. Análise colorimétrica dos tecidos tingidos

As cores apresentadas pelos diferentes tecidos (algodão e poliéster) obtidos com a reutilização de banhos de tingimento tratados eletroquimicamente foram comparadas com os tecidos tingidos, inicialmente, com um banho preparado com água. Para esta comparação foi usado um método colorimétrico.

Os métodos de colorimetria surgiram, devido a necessidade de expressar a cor como um valor absoluto, da mesma forma que se expressa uma massa ou um comprimento. Quando superfícies coloridas são iluminadas por uma fonte de luz estas podem absorver, refletir, e até transmitir, diferentes quantidades da luz incidente para diferentes comprimentos de onda (Nassau, 1995). Nestas condições, a geometria das reflexões externas, das refrações e reflexões internas e da própria estrutura da matéria, influencia o sinal físico de cor que chega ao observador. Assim, a luz que ilumina uma dada superfície de um objeto e a noção de cor desse objeto, tornam-se aspetos importantes na representação e caracterização da cor. Ao longo dos anos foram realizados vários estudos, existindo uma evolução desde o sistema CIE RGB até ao CIELAB. A caracterização da cor é função, em qualquer espaço de cor, de 3 variáveis que dependem de diversas equações matemáticas.

Um outro fator muito importante são os iluminantes. Uma vez que uma cor depende fortemente da cor da iluminação, torna-se essencial para que se possa especificar uma cor, uma definição precisa dos iluminantes envolvidos. Para isso, a CIE fornece um método standard para descrever os estímulos de uma cor, em condições controladas de iluminação e observação, tendo como base a resposta média do sistema visual humano.

O sistema de cor mais utilizado é o CIELAB em que o parâmetro  $L^*$  indica a luminosidade e  $a^*$  e  $b^*$  são coordenadas de cromaticidade, em que  $+a^*$  dá-nos a cor vermelho,  $-a^*$  a cor verde,  $+b^*$  a cor amarelo, e  $-b^*$  a cor azul. Na figura 3.12 encontra-se uma representação simplificada dos três parâmetros que caracterizam a cor.

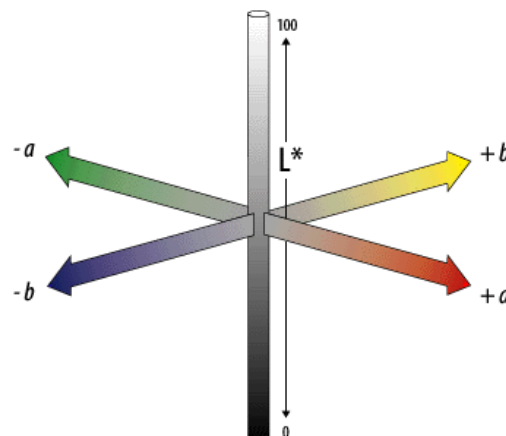


Figura 3.12. Espaço de cor CIELAB

No presente trabalho, a análise das amostras dos tecidos em estudo foram realizadas em dois espectrofotômetro de refletância distintos, baseando-se esta análise no espaço de cor CIELAB, com um iluminante  $D_{65}$ . A distância euclidiana dada pela equação (6) indica se o tingimento se encontra comparável ou não. O tingimento só se considera reproduzível quando o valor de  $\Delta E_{ab}^*$  é igual ou inferior a 1.

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(L_R - L_A)^2 + (a_R^* - a_A^*)^2 + (b_R^* - b_A^*)^2} \quad (6)$$

Ambos os equipamentos foram calibrados com a cor branca e a cor preta. As análises realizadas consistiram em duas leituras em três pontos distantes, em ambas as faces do tecido, ou seja, doze medições por amostra, tanto do tecido de algodão como de poliéster. Foi ainda analisado se existiria alguma diferença nos valores obtidos quando as amostras eram ou não engomadas.

## 4. Resultados e discussão

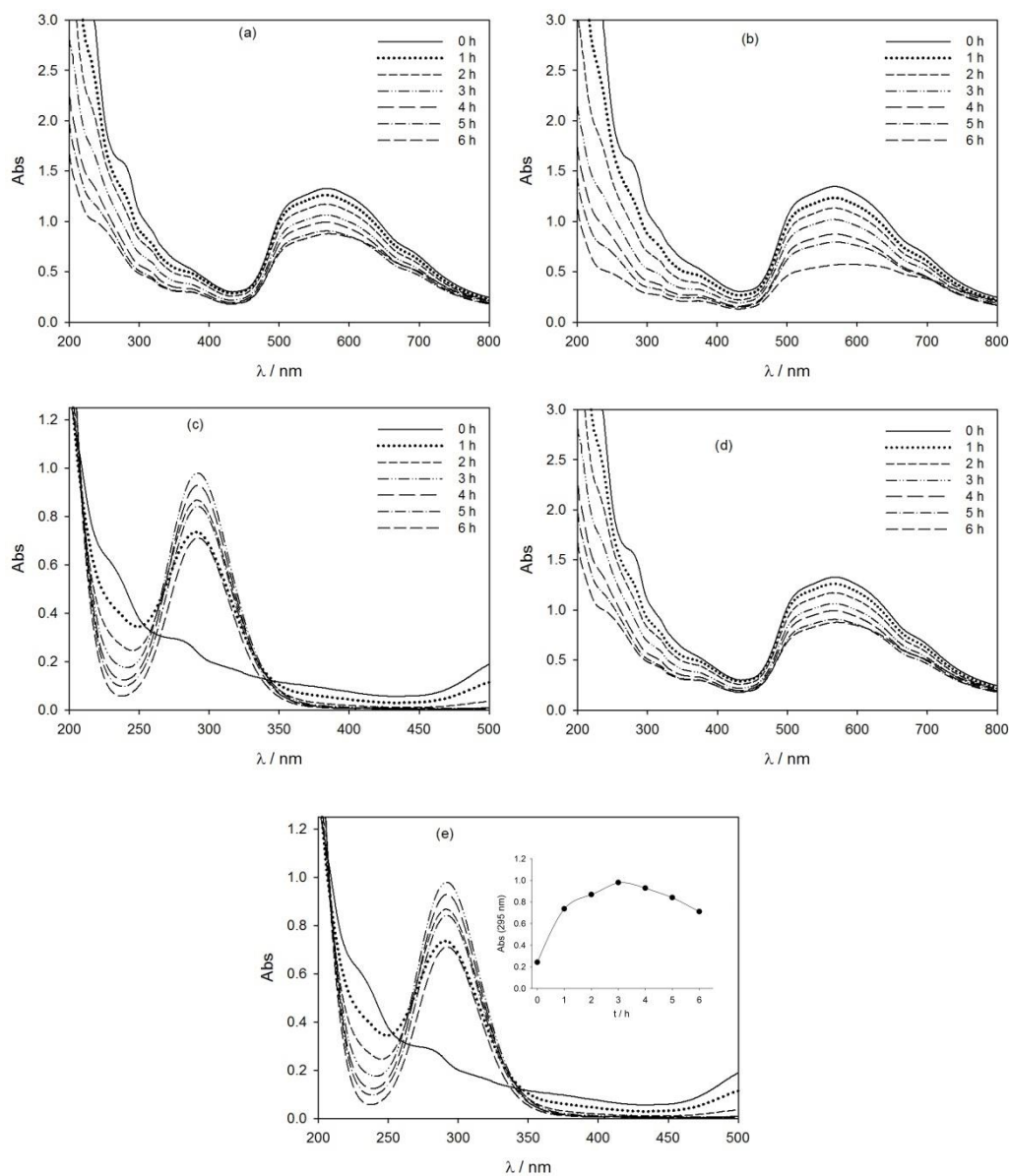
Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais de um estudo que foi dividido em três partes:

- Na primeira parte foi efetuada a degradação eletroquímica, num sistema a funcionar em batch com agitação, de um corante têxtil, Foron Blue S-2RN, tendo-se realizado o estudo da influência da densidade de corrente aplicada e da natureza do eletrólito suporte;
- Na segunda parte foi efetuada a degradação eletroquímica de dois efluentes têxteis, provenientes de processos de tingimento com um corante reativo e um disperso, de uma indústria têxtil, no qual se utilizaram sistemas *batch*, um com agitação e outro com recirculação, sendo realizados estudos da influência da densidade de corrente;
- Na terceira parte foram realizados ensaios de tingimentos de fibras têxteis (algodão e poliéster) nas instalações da Universidade da Beira Interior, com um corante reativo, vermelho brilhante-Levafix E-4B, e um corante disperso, Azul Dianix K-2GLS. Posteriormente, os efluentes gerados nos dois processos de tingimento foram sujeitos a degradação eletroquímica até à sua completa descoloração. Para o efluente do processo de tingimento em que se utilizou o corante reativo foi usado um sistema *batch* com recirculação e para o efluente contendo o corante disperso usou-se um sistema *batch* com agitação. Os efluentes tratados foram reutilizados em novos processos de tingimento. No caso do efluente proveniente da utilização do corante vermelho brilhante-Levafix E-4B, foi estudada a influência da reutilização de efluentes tratados a diferentes densidades de corrente na qualidade final do tecido tingido.

### 4.1. Degradação eletroquímica de um efluente sintético contendo Foron Blue S-2RN

Nesta parte do trabalho, foram realizados ensaios de degradação eletroquímica de um efluente sintético contendo um corante usado na indústria têxtil para o tingimento de poliéster, o Foron® Blue S-2RN. Nos ensaios foram testadas diferentes densidades de corrente, 50 e 70 mA cm<sup>-2</sup>, e foi estudada a influência de eletrólitos suporte diferentes, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaCl, no tratamento deste efluente sintético contendo uma concentração de 100 ppm do corante.

Na figura 4.1 são apresentados os espectros de absorção no UV-Visível das amostras recolhidas nos ensaios de eletrodegradação ao longo do tempo, para as diversas condições experimentais testadas.



**Figura 4.1.** Espectros de absorção no UV-Visível das amostras recolhidas ao longo do tempo no estudo da eletrodegradação do corante Foron® Blue S-2RN, usando (a)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ , (b)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a  $70 \text{ mA cm}^{-2}$ , (c)  $\text{NaCl}$  a  $70 \text{ mA cm}^{-2}$  (diluição 1:5), (d)  $\text{NaCl}$  a  $70 \text{ mA cm}^{-2}$ , (e) pormenor de (d)  $\text{NaCl}$  a  $70 \text{ mA cm}^{-2}$  (1:5) formação e remoção de  $\text{ClO}^-$  (inset).

Pela análise dos espectros no UV-Visível podemos observar que a solução inicial apresenta uma banda de absorção forte na região do visível, com um máximo a  $598 \text{ nm}$ , que diminui de intensidade ao longo do tempo.

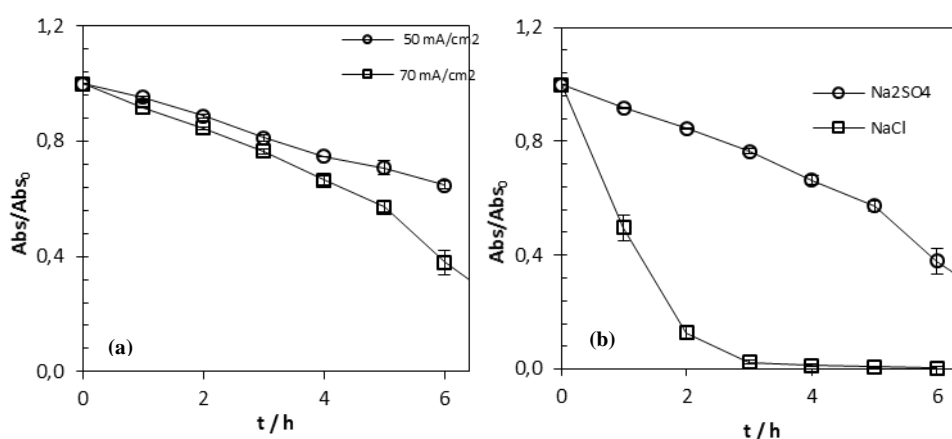
Analisando a região do Ultravioleta, onde se encontram as bandas características dos anéis aromáticos, não se observam bandas bem definidas para os ensaios em que se utilizou

sulfato de sódio como eletrólito. Nesta zona, os espectros das amostras recolhidas ao longo do tempo diminuem de intensidade, podendo assim confirmar-se a existência de uma quebra das ligações nos anéis aromáticos. No entanto, quando utilizamos NaCl como eletrólito suporte, verifica-se o aparecimento de uma banda na região do Ultravioleta após a primeira hora de ensaio, a cerca de 295 nm, atribuída à presença do ião hipoclorito na solução.

Pela análise da Figura 4.1 (e), a partir da terceira hora a absorvência a 295 nm começa a diminuir, o que traduz o facto da concentração de hipoclorito diminuir. Esta diminuição pode ser explicada pelo facto do hipoclorito reagir com alguns compostos orgânicos existentes em solução e, segundo Wu *et al.* (2009), durante a eletrólise a concentração de iões cloreto baixa gradualmente, logo a quantidade de cloro ativo na superfície também diminui.

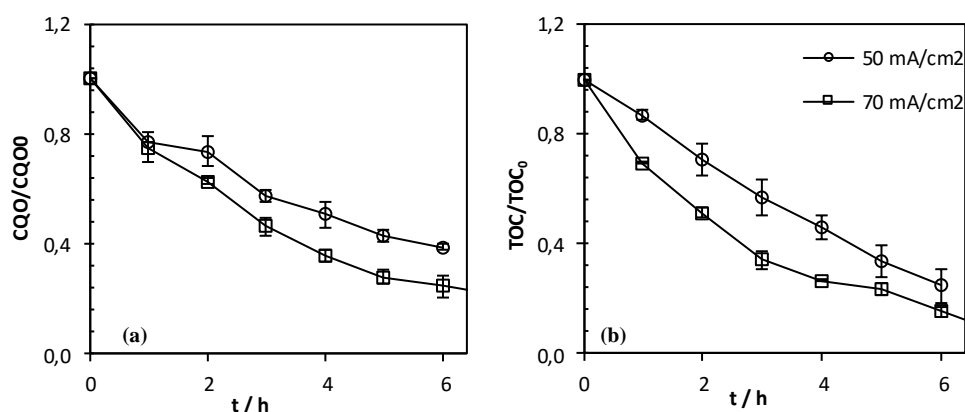
Na Figura 4.2 é apresentada a variação no tempo das absorvências relativas ao comprimento de onda característico do corante, 589 nm, para as densidades de corrente estudadas, 50 e 70 mA cm<sup>-2</sup>, e na presença dos dois eletrólitos suporte estudados. Pela análise dos gráficos (figura 4.2 (a)), verifica-se que na presença de sulfatos, ao final de 6 horas de eletrólise, a intensidade da banda de absorção características corante diminuiu cerca de 35% para a densidade de corrente de 50 mA cm<sup>-2</sup>. Quando é utilizada uma densidade de corrente superior, 70 mA cm<sup>-2</sup>, a diminuição da banda é de cerca de 61%. Deste modo, observa-se que a descoloração do efluente aumenta com o aumento da densidade de corrente aplicada.

Comparando os resultados obtidos nos ensaios realizados com os dois eletrólitos suporte em estudo, à mesma densidade de corrente, 70 mA cm<sup>-2</sup>, verifica-se que na presença de cloretos, a banda característica do corante na zona do visível (Figura 4.2 (b)), a 598 nm, após 4 horas de eletrólise, foi completamente removida.



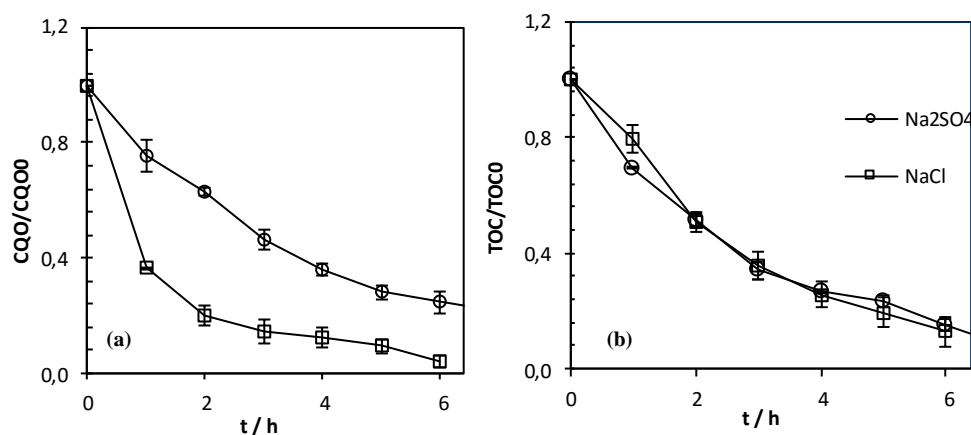
**Figura 4.2.** Evolução da Absorvência relativa (Abs/Abs<sub>0</sub>) a 589 nm, para amostras recolhidas ao longo do tempo, nos ensaios realizados utilizando Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 50 e 70 mA cm<sup>-2</sup> (a) e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaCl a 70 mA cm<sup>-2</sup> (b).

Na figura 4.3 é apresentada a evolução das razões  $CQO/CQO_0$  e  $TOC/TOC_0$  nos ensaios em que se utilizou  $Na_2SO_4$  como eletrólito suporte, às densidades de corrente de 50 e 70  $mA\ cm^{-2}$ . Verifica-se que o decaimento destes dois parâmetros é superior quando a eletrólise ocorre a uma densidade de corrente superior. Assim, ao fim de 6 h de ensaio obtiveram-se valores de remoção de CQO de 60% e 79% para os ensaios realizados a, respetivamente, 50 e 70  $mA\ cm^{-2}$ . Para as mesmas condições, os valores de remoção de TOC são relativamente mais altos, sendo de 75% e 85% (tabela 4.1). Podemos concluir que, nos dois casos, toda a matéria orgânica oxidada foi também mineralização, uma vez que as remoções de TOC e CQO são idênticas.



**Figura 4.3.** Evolução da razão (a)  $CQO/CQO_0$  e (b)  $TOC/TOC_0$  ao longo do tempo na oxidação anódica do corante têxtil Foron Blue S-2NR, usando como eletrólito de suporte ( $5\ g\ L^{-1}$ ):  $Na_2SO_4$  a 50  $mA\ cm^{-2}$  e 70  $mA\ cm^{-2}$ ;  $[Foron\ Blue\ S-2NR]=100\ ppm$

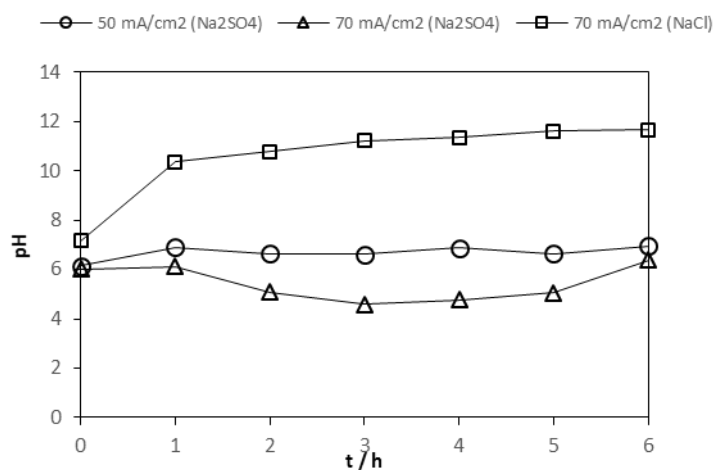
Na figura 4.4 compara-se a evolução das razões  $CQO/CQO_0$  e  $TOC/TOC_0$  quando se utilizou  $Na_2SO_4$  ou  $NaCl$  como eletrólitos suporte, à densidade de corrente de 70  $mA\ cm^{-2}$ .



**Figura 4.4.** Evolução da razão (a)  $CQO/CQO_0$  e (b)  $TOC/TOC_0$  ao longo do tempo na oxidação anódica do corante têxtil Foron Blue S-2NR, usando como eletrólito suporte ( $5\ g\ L^{-1}$ ):  $Na_2SO_4$  e  $NaCl$  a 70  $mA\ cm^{-2}$ ;  $[Foron\ Blue\ S-2NR]=100\ ppm$

Utilizado  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como eletrólito suporte, à densidade de corrente de  $70 \text{ mA cm}^{-2}$ , verificamos remoções de CQO na ordem dos 79% e de TOC na ordem dos 85%. Quando é utilizado  $\text{NaCl}$  como eletrólito suporte, à mesma densidade de corrente, as remoções de CQO e TOC são na ordem dos 94 e 92%, respectivamente (Tabela 4.1). Também no caso da utilização do cloreto de sódio como eletrólito, podemos afirmar que toda a matéria orgânica que foi oxidada sofreu mineralização.

A figura 4.5 mostra a variação de pH ao longo das 6 horas de ensaio eletroquímico, realizados a diferentes condições experimentais. Quando foi utilizado o mesmo eletrólito suporte,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , a densidades de corrente diferentes, 50 e  $70 \text{ mA cm}^{-2}$ , o pH manteve-se tendencialmente constante durante as 6 horas do ensaio eletroquímico. Quando se variou o eletrólito suporte,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaCl}$ , mantendo-se a densidade de corrente a  $70 \text{ mA cm}^{-2}$ , o pH não seguiu a mesma tendência, tendo aumentado ligeiramente ao longo das 6 horas de ensaio na presença de cloretos e mantendo-se tendencialmente constante na presença de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Assim, a densidade de corrente aplicada não parece influenciar o valor de pH final. Por outro lado, a utilização de  $\text{NaCl}$  como eletrólito parece conduzir a um aumento de pH.



**Figura 4.5-** Evolução do pH com a utilização de diferentes densidades de corrente e diferente eletrólitos suporte

**Tabela 4.4.** Percentagens de remoção de CQO TOC e cor ao final de 6 h de tratamento eletroquímico do efluente contendo o corante Foron Blue S-2NR, utilizando Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaCl como eletrólitos suporte e aplicando densidades de corrente de 50 e 70 mA cm<sup>-2</sup>.

	Parâmetros	Remoção (6 h) / %		
		CQO	TOC	Cor
Condições experimentais	50 mA cm <sup>-2</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60	75	35
	70 mA cm <sup>-2</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	79	85	61
	70 mA cm <sup>-2</sup> NaCl	94	92	100

## 4.2. Degradação eletroquímica de efluentes reais de tingimento da indústria têxtil

Após o estudo da eficiência do tratamento de um efluente simulado, foi decidido avaliar a eficácia do mesmo tratamento eletroquímico em efluentes reais, com o objetivo de um possível reaproveitamento do efluente. Assim, foram realizados ensaios de degradação eletroquímica de dois efluentes têxteis provenientes de processos de tingimento industriais, onde foram usados banhos contendo um corante reativo e um corante disperso. No caso do efluente têxtil contendo o corante reativo, o tratamento eletroquímico foi realizado sem adição de eletrólito suporte, uma vez que após uma análise prévia do efluente se verificou que este já apresentava uma elevada condutividade devido à presença Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na sua composição. No caso do efluente têxtil que continha um corante disperso, foram realizados ensaios eletroquímicos em condições galvanostáticas, em que foi adicionado eletrólito suporte (0.5 e 3 g L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), e em condições potencioestáticas, sem a adição de qualquer eletrólito.

### 4.2.1 Ensaios eletroquímicos do efluente têxtil real com corantes reativos

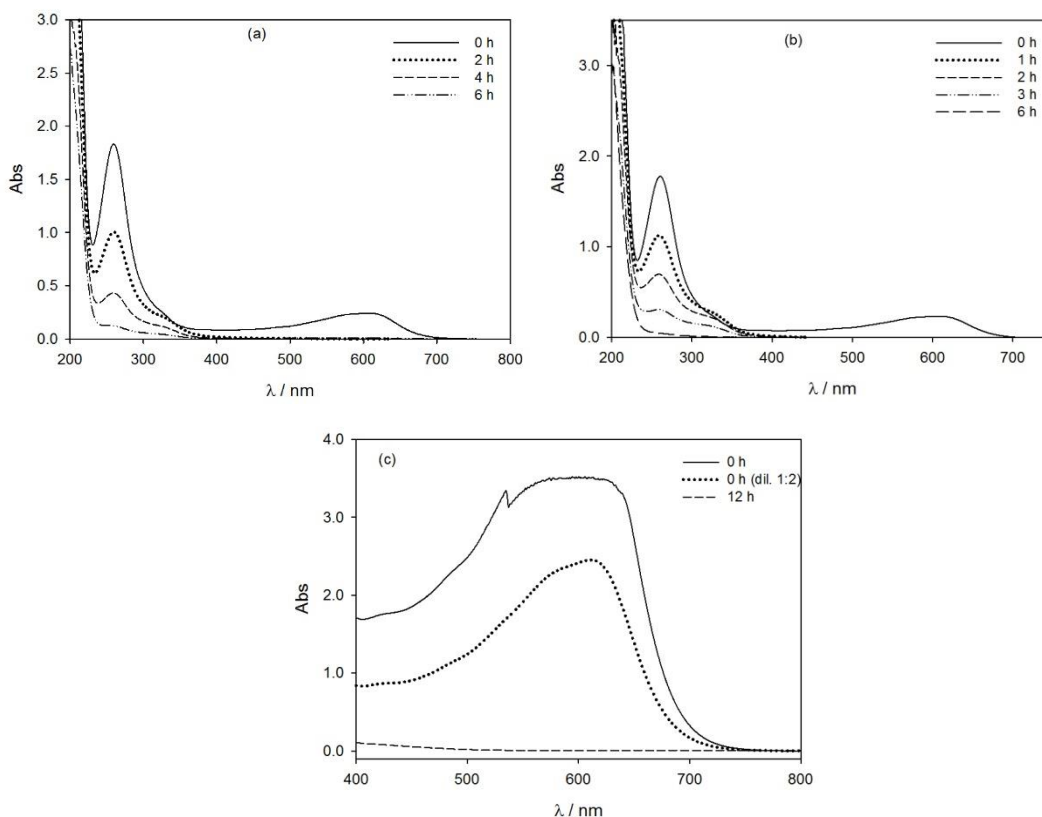
Os ensaios eletroquímicos do efluente têxtil constituído por corantes reativos foram realizados num sistema batch com agitação, em períodos de 6, 8 e 12 horas, às densidades de corrente de 40 e 70 mA cm<sup>-2</sup>. Na figura 4.6 é apresentada a variação de cor do efluente contendo corante reativo ao longo de um ensaio de 12 horas, à densidade de corrente de 40 mA cm<sup>-2</sup>, sendo as amostras recolhidas com uma periodicidade de 1 hora, entre as 0 e as 6 horas, e a última imagem representativa das 12 horas.



**Figura 4.6.** Variação de cor do ensaio eletroquímico a  $40 \text{ mA cm}^{-2}$  do efluente têxtil de corantes reativos, com duração de 12 horas, tendo as amostras sido recolhidas às 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 12 h.

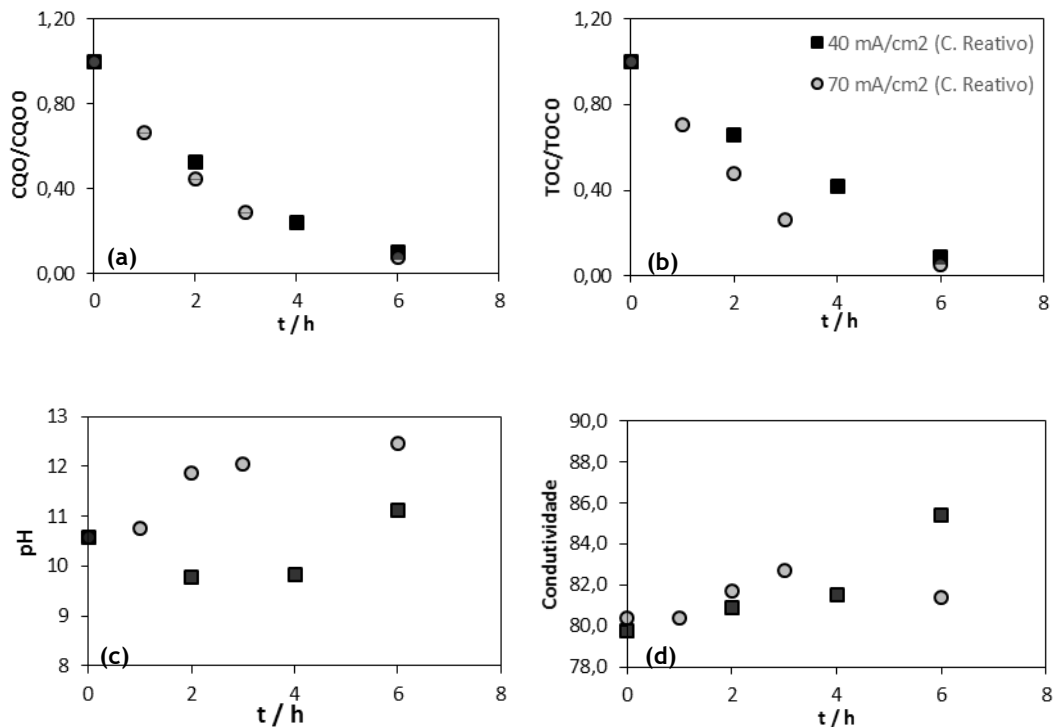
Na figura 4.7 apresentam-se os espectros de absorção no UV-Visível das amostras recolhidas ao longo de 6 horas de ensaio, às densidades de corrente de  $40$  e  $70 \text{ mA cm}^{-2}$  e o espectro de absorção no visível das amostras das 0 e 12 horas, à densidade de corrente de  $40 \text{ mA cm}^{-2}$ . Pela análise dos espectros no UV-Visível podemos observar que o efluente têxtil inicial, de corantes reativos, apresenta duas bandas de absorção com máximo de absorvência a  $261 \text{ nm}$  e a  $611 \text{ nm}$ .

A banda de absorção situada na região do visível, a  $611 \text{ nm}$ , após 12 horas de ensaio desaparece totalmente (figura 4.7 (c)). Quando efetuamos uma diluição de 1:20 é possível observar uma banda na região do ultravioleta a  $261 \text{ nm}$ , que após ser sujeita a 6 horas de ensaio eletroquímico, tanto a  $40$  como  $70 \text{ mA cm}^{-2}$ , não se consegue observar (figura 4.7 (a) (b)). De acordo com estes resultados, o tratamento eletroquímico promoveu a redução completa de cor do efluente ao final 12 hora e, gradualmente, permitiu a degradação de algumas espécies aromáticas presentes na solução. Observa-se, assim, que em termos de descoloração não é necessário a utilização de uma densidade de corrente superior a  $40 \text{ mA cm}^{-2}$ .



**Figura 4.7.** Espectro de absorção no UV-Visível das amostras recolhidas ao longo do tempo no estudo da eletrodegradação do efluente de corantes reativos usando uma densidade de corrente de (a) 40 mA cm<sup>-2</sup> (1:20), (b) 70 mA cm<sup>-2</sup> (1:20). Espectro de absorção no visível das amostras das 0 e 12 horas a 40 mA cm<sup>-2</sup> (c).

Os ensaios de degradação eletroquímica também foram seguidos por análises de CQO e de TOC. A variação dos valores de CQO e de TOC, normalizados, do pH e da condutividade ao longo do tempo de eletrólise são apresentados na figura 4.8. No caso do ensaio realizado à densidade de corrente menor, a velocidade de decaimento da CQO é ligeiramente superior à de TOC, sendo este facto menos acentuado para a densidade de corrente aplicada mais alta. Estes resultados parecem evidenciar que durante a eletrólise a oxidação resulta em grande parte na mineralização dos compostos existentes no efluente. Assim, para este efluente é desnecessária a aplicação de uma densidade de corrente superior a 40 mA cm<sup>-2</sup>, uma vez que as remoções de CQO e TOC às duas densidades de corrente estudadas se encontram na ordem dos 90%.



**Figura 4.8.** (a)Evolução da razão CQO/CQO<sub>0</sub> e (b) TOC/TOC<sub>0</sub> ao longo do tempo na oxidação anódica do efluente têxtil com corantes reativos a 40 mA cm<sup>-2</sup> e 70 mA cm<sup>-2</sup>. (c) Variação do pH e da (d) condutividade às densidades de corrente.

No que diz respeito à variação do pH, pode observar-se que o comportamento ao longo das 6 horas de ensaio varia consoante a densidade de corrente aplicada. Quando o ensaio ocorre a 40 mA cm<sup>-2</sup>, o pH tende a baixar, aumentando a partir da 4ª hora. Já quando o ensaio se realiza a 70 mA cm<sup>-2</sup>, o pH tende a aumentar ao longo do ensaio. Relativamente à condutividade, esta tende a aumentar ao longo do ensaio às duas densidades de corrente, com exceção da 6 hora a 70 mA cm<sup>-2</sup>, facto que deve ser devido a erro experimental ou a uma precipitação de sais, devido a excederem o produto de solubilidade.

Na tabela 4.2 apresentam-se as percentagens de remoção de CQO obtidas em ensaios realizados a este efluente, com diferentes tempos de tratamento e condições experimentais. Foram testados diferentes tempos de tratamento para a mesma densidade de corrente, 40 mA cm<sup>-2</sup>, usando 200 e 400 mL de efluente, de modo a verificar se a remoção de CQO era ou não afetada. Verificou-se que aplicando a mesma densidade, ao dobro do volume, durante o dobro do tempo, as remoções de CQO são idênticas, sendo estas cerca de 90%. Foi ainda verificado a reprodutibilidade dos ensaios eletroquímicos, sendo realizados 6 ensaios de 8 horas a um volume de 400 mL de efluente, nos quais a remoção de CQO apresentou valores compreendidos entre 83 e 87%.

**Tabela 4.2.** Resultados de remoção de CQO nos ensaios de eletrodegradação a diversas condições experimentais, para efluentes têxteis contendo corantes reativos

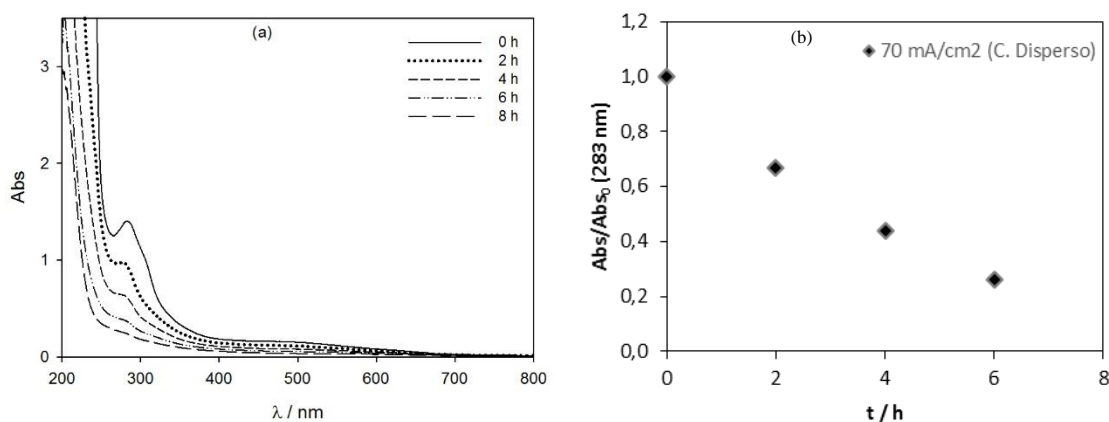
Tempo/ h	Área do elétrodo/cm <sup>2</sup>	Volume de efluente tratado/ mL	j / mA cm <sup>-2</sup>	CQO Inicial/ mg L <sup>-1</sup>	CQO final/ mg L <sup>-1</sup>	% remoção CQO
6	10	200	70	1300	105	92
			40		139	89
12	10	400	40		184	86
			40		170	87
8	20	400	40		191	85
			40		219	83
			40		217	83
			40		158	88
			40		188	86
			40			

#### 4.2.2. Ensaios eletroquímicos do efluente têxtil real com corantes dispersos

Os ensaios eletroquímicos do efluente têxtil contendo corantes dispersos foram realizados num sistema *batch* com recirculação, com a duração de 8 e 24 horas, à densidade de corrente de 25 e de 70 mA cm<sup>-2</sup>, adicionando como eletrólito suporte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, e com controlo de potencial. Na figura 4.9 é apresentada a diferença de cor entre o efluente têxtil, contendo corantes dispersos, sem tratamento e após 12 horas de tratamento eletroquímico a 70 mA cm<sup>-2</sup>. Os espectros de absorção no UV-Visível das amostras recolhidas ao longo do tempo são apresentados na figura 4.10. Neste ensaio foi adicionado 3 g L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> uma vez que o efluente apresentava uma condutividade baixa. Pela análise dos espectros no UV-Visível podemos observar que este efluente apresenta uma banda bem definida na região do UV, a 283 nm. Essa banda pode ser atribuída às espécies com anéis aromáticos presentes neste efluente. Na zona do visível não existem bandas bem definidas. No entanto, observa-se absorção num intervalo de comprimentos de onda bastante alargado, entre os 400 e 800 nm. Analisando-se os espectros obtidos ao longo do tempo de eletrólise, verifica-se uma diminuição da absorvância quer na zona do visível quer na zona do ultravioleta.



**Figura 4.9.** Diferença de cor entre as 0 e 12 horas de um ensaio eletroquímico a  $70 \text{ mA cm}^{-2}$ , do efluente têxtil contendo corantes dispersos.



**Figura 4.10.** (a) Espectro de absorção no UV-Visível das amostras recolhidas ao longo do tempo no estudo da eletrodegradação do efluente de corantes dispersos, usando uma densidade de corrente de  $70 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $3 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (diluição 1:10); (b) Evolução da Absorvência relativa ( $\text{Abs}/\text{Abs}_0$ ) a  $70 \text{ mA cm}^{-2}$  com  $3 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , medida a 283 nm.

Na tabela 4.3 apresentam-se as percentagens de remoção de CQO obtidas em ensaios realizados com este efluente, com tempos de tratamento e condições experimentais diferentes.

Para além da adição de  $3 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , como eletrólito suporte, foi também testada a adição de  $0.5 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , num tratamento de 24 horas, à densidade de  $25 \text{ mA cm}^{-2}$ . Verificou-se que quando se utilizam maiores quantidades de eletrólito suporte e se aplica uma densidade de corrente mais elevada num período de tempo mais reduzido ( $3 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a  $70 \text{ mA cm}^{-2}$  em 8 horas de ensaio) as remoções de CQO são de 87% e quando utilizamos quantidades mais reduzidas de eletrólito suporte a uma densidade de corrente mais baixa num período de tempo superior ( $0.5 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a  $25 \text{ mA cm}^{-2}$  em 24 horas) as remoções de CQO são de 98%.

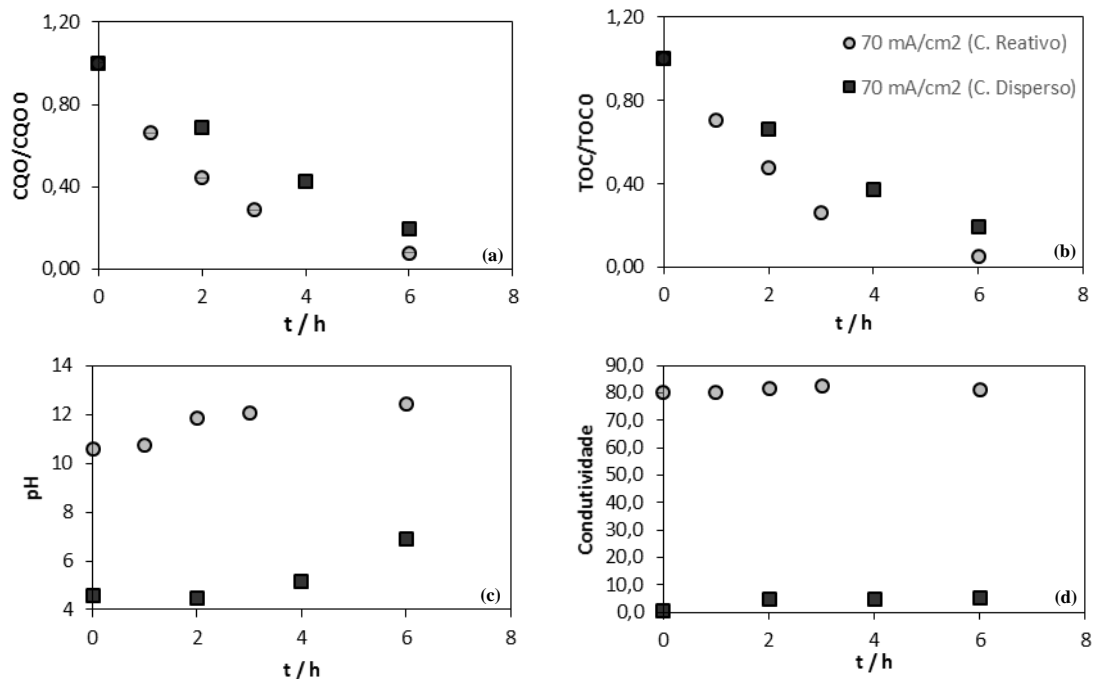
Foi ainda verificado a possibilidade de efetuar ensaios eletroquímicos não se adicionando eletrólito suporte ao efluente, realizando-se os ensaios eletroquímicos com controlo potencioestático, durante um período de 24 horas. Assim, o potencial foi mantido a

31.5 V, sendo lidas densidades de corrente entre os 12.5 e 25 mA cm<sup>-2</sup>. Nos sete ensaios realizados para verificar a reprodutibilidade do processo, as remoções de CQO foram constantes e de 99%.

**Tabela 4.3.-** Resultados de remoção de CQO nos ensaios de eletrodegradação a diversas condições, para efluentes têxteis de corantes dispersos, em que foram realizados ensaios com controle de potencial (P=31,5 V) em sistema de recirculação descrito anteriormente.

	tempo/ h	Eletrólito	Volume/ mL	j /mA cm <sup>-2</sup>	CQO inicial/ mg L <sup>-1</sup>	CQO final/ mg L <sup>-1</sup>	% remoção CQO
Controlo galvanostático	8	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (3 g L <sup>-1</sup> )	200	70	4050	527	87
	24	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.5 g L <sup>-1</sup> )		25		87	98
Controlo Potenciostático	24	-----	400	12,5<j>25	4050	50	99
				13,4<j>25		58	99
				14<j>25		53	99
				14<j>25		27	99
				14<j>25		27	99
				14<j>25		30	99
				14<j>25		64	98

Na figura 4.11 comparam-se os resultados da evolução da razão CQO/CQO<sub>0</sub> e TOC/TOC<sub>0</sub> para os tratamentos efetuados com os dois efluentes têxteis, contendo diferentes tipos de corantes, tratados com a mesma densidade de corrente, 70 mA cm<sup>-2</sup>, durante o mesmo período de tempo, de forma a verificar se ambos apresentam o mesmo comportamento quando sujeitos às mesmas condições de tratamento. Comparação idêntica é feita relativamente ao pH e à condutividade. Quanto à CQO/CQO<sub>0</sub> e ao TOC/TOC<sub>0</sub>, verificamos que o decaimento é ligeiramente mais acentuado para o efluente têxtil contendo corantes reativos. Em relação ao pH, os efluentes apresentam um pH inicial bastante diferente, sendo o pH=10.6 no caso do efluente com corantes reativos e pH=4.6 no caso do efluente com corantes dispersos. Embora um dos efluentes contenha pH alcalino e o outro ácido, ambos apresentam um comportamento idêntico ao longo dos ensaios eletroquímicos. No que diz respeito à condutividade, os efluentes também apresentam condutividades muito diferentes: efluente têxtil contendo corantes reativos - 80.5 mS cm<sup>-2</sup>; efluente têxtil contendo corantes dispersos - 0.7 mS cm<sup>-2</sup>. Estas diferenças no pH e na condutividade são devidas aos diferentes constituintes dos banhos de tingimento, sendo que no caso dos corantes reativos a quantidade de sal adicionado é bastante elevada.



**Figura 4.11.** Evolução da razão (a)  $CQO/CQO_0$  e (b)  $TOC/TOC_0$  ao longo do tempo na oxidação anódica do efluente têxtil com corantes reativos e dispersos a  $70 \text{ mA cm}^{-2}$ . Variação (c) do pH e (d) da condutividade a densidade de corrente de  $70 \text{ mA cm}^{-2}$ .

### 4.3. Reutilização de efluentes de processos de tingimento após tratamento eletroquímico

Nesta subsecção são apresentados e discutidos os resultados do estudo que foi desenvolvido com o objetivo de avaliar a possibilidade de reutilização dos efluentes provenientes de processos de tingimentos, tratados eletroquimicamente, num novo processo de tingimento. Este estudo consistiu na realização de tingimentos, nas instalações da UBI, de um tecido de algodão com corante reativo Vermelho Brilhante Levafix E-4B e de um tecido de poliéster com corante disperso Azul Dianix K-2GLS. Posteriormente, os efluentes gerados por nestes processos foram tratados por oxidação eletroquímica até se obter a sua completa descoloração. Por fim, os efluentes tratados foram utilizados em novos processos de tingimento de algodão e de poliéster.

### 4.3.1 Estudo realizado com o corante Vermelho Brilhante Levafix E-4B

#### 4.3.1.1 Processo de tingimento do tecido de algodão

Para o banho de tingimento do algodão com o corante Vermelho Brilhante Levafix E-4B (corante reativo) foram preparadas soluções aquosas contendo o corante numa concentração de 200 ppm e, como auxiliares de tingimento, o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . O banho de tingimento antes e após a sua utilização foi caracterizado e os resultados encontram-se na tabela 4.4. A concentração do corante no banho de tingimento após a sua utilização foi reduzida em 50%. Neste caso, a percentagem de corante retida na fibra não é muito elevada, e será inferior a este valor uma vez que ocorrem algumas perdas de corante nas águas de lavagem do tecido. Em relação aos sais usados no tingimento, verificou-se uma diminuição pouco significativa nas concentrações de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Tabela 4.4. Caracterização do banho de tingimento antes e após a sua utilização.

	Conc. corante / ppm	Conc. $\text{Na}_2\text{SO}_4$ / g L <sup>-1</sup>	Conc. $\text{Na}_2\text{CO}_3$ / g L <sup>-1</sup>	pH	Condutividade/ mS cm <sup>-1</sup>	TOC / mg L <sup>-1</sup>	CQO / mg L <sup>-1</sup>
Antes do Tingimento	200	50	7.5	10.56	50.5	96	202
Após Tingimento	100	49	6.5	10.22	50.1	81	301

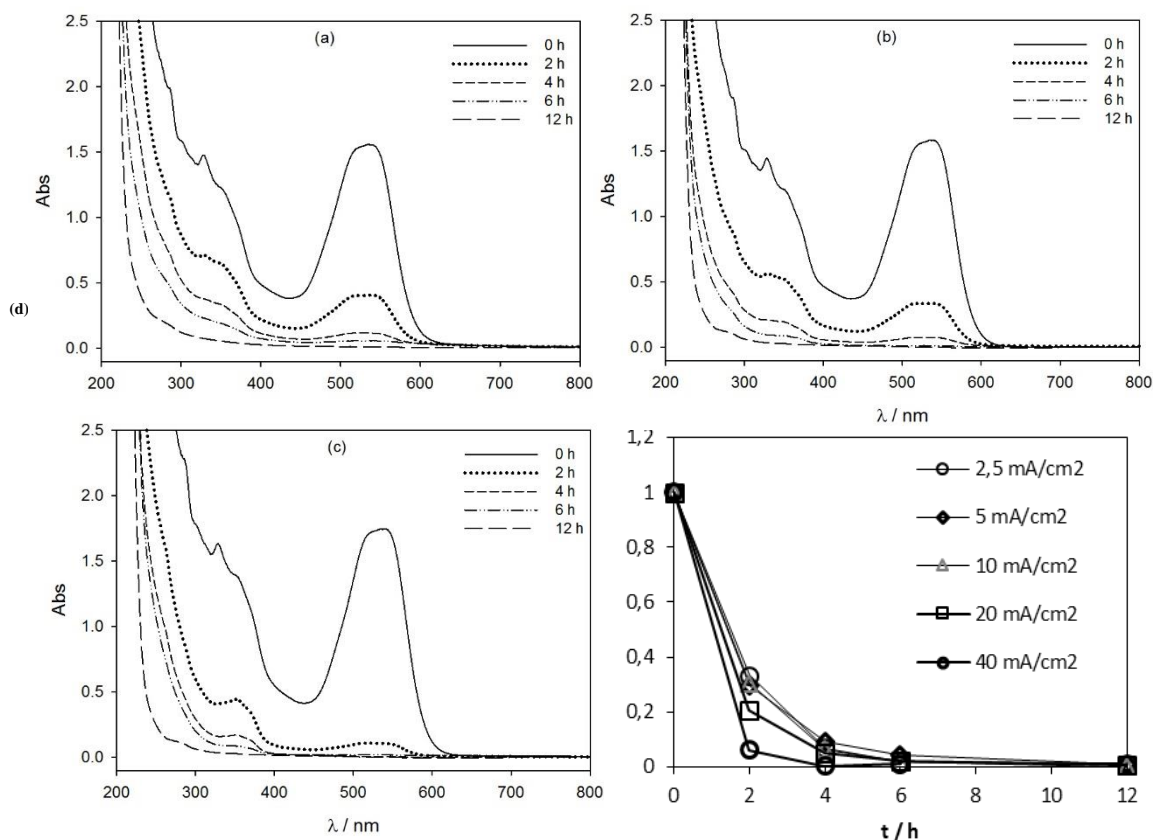
#### 4.3.1.2 Tratamento eletroquímico do efluente do processo de tingimento

O efluente obtido após o tingimento do algodão com o corante vermelho brilhante-Levafix E-4B foi tratado por oxidação eletroquímica, tendo sido efetuados ensaios a diferentes densidades de corrente, 2.5, 5, 10, 20 e 40 mA cm<sup>-2</sup>, para estudar a influência das diferentes condições de tratamento eletroquímico do efluente na qualidade final do tingimento com o banho reutilizado. A duração dos ensaios dependeu do tempo necessário para se obter a remoção completa da cor do efluente. Assim, foi de 12 h para os ensaios realizados às diferentes densidades de corrente, com exceção para o ensaio realizado a 40 mA cm<sup>-2</sup>, que teve a duração de 6 h.

Na figura 4.12. apresentam-se, a título de exemplo, os espectros de absorção no UV-Visível das amostras recolhidas ao longo do tempo nos ensaios electroquímicos do efluente do tingimento efetuados a três densidades de corrente diferentes. Na Figura 4.12 (d) apresentam-se as variações das absorvências relativas ao comprimento de onda característico do corante, para as densidades de correntes estudadas de 2.5, 5, 10, 20 e 40 mA cm<sup>-2</sup>.

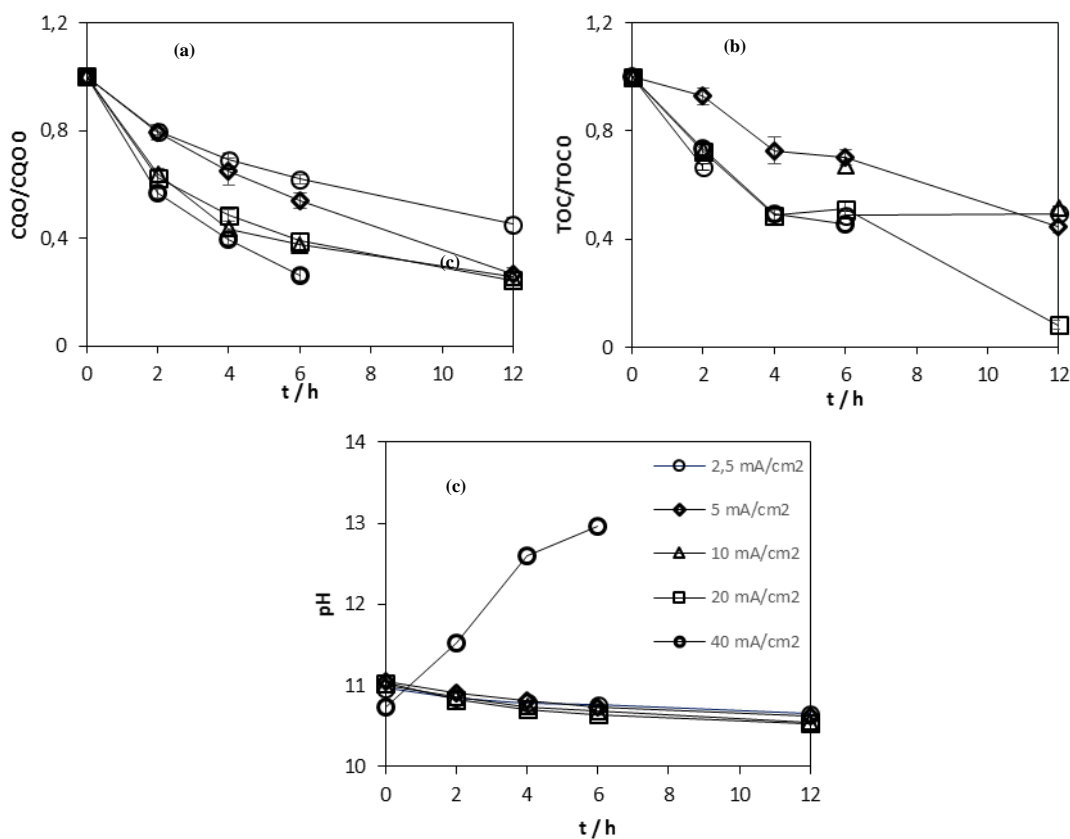
Pela análise dos espectros no UV-Visível podemos observar que a solução inicial apresenta uma banda com máximo de absorção a 535 nm, responsável pela coloração da solução. Esta banda sofre uma diminuição bastante grande após as primeiras duas horas de ensaio, o que se deve à quebra da ligação azo da molécula de corante. Na região do UV, ocorre absorção em toda a gama espectral, existindo uma banda bem definida a cerca de 300 nm, que também diminui ao longo do ensaio eletroquímico, indicando a quebra das estruturas aromáticas pertencentes à molécula do corante e, eventualmente, outras espécies aromáticas existentes no banho.

Na figura 4.12 (d) apresentam-se os valores de absorvência relativa a 535 nm para todos os ensaios realizados às diferentes densidades de corrente testadas. A análise dos resultados permitem-nos concluir que na primeira hora, quanto maior a densidade de corrente aplicada maior é a remoção de cor, embora esta diferença se vá atenuando ao longo do tempo e, ao fim de 6 horas de ensaio, a remoção de cor foi completa para o ensaio realizado a  $40 \text{ mA cm}^{-2}$ , embora para as restantes densidades de corrente a perda de cor só se tenha observado ao fim de 12 h.



**Figura 4.12.** -Espectro de absorção no UV-Visível das amostras recolhidas ao longo do tempo no estudo da eletrodegradação do corante vermelho brilhante Levafix E-4B, usando uma densidade de corrente de (a)  $5 \text{ mA cm}^{-2}$ , (b)  $20 \text{ mA cm}^{-2}$ , (c)  $40 \text{ mA cm}^{-2}$ . Evolução da Absorvência relativa ( $\text{Abs}/\text{Abs}_0$ ) a 535 nm para os ensaios realizados a 2.5 ; 5; 10; 20;  $40 \text{ mA cm}^{-2}$  (d).

Na figura 4.13 apresenta-se a evolução da razão  $CQO/CQO_0$  e  $TOC/TOC_0$  quando se utilizaram as densidades de corrente de 2.5, 5, 10, 20 e 40  $\text{mA cm}^{-2}$  e ainda a variação, ao longo das 12 horas de ensaio, do pH. Para o corante reativo Vermelho Brilhante Levafix E-4B, o decaimento da CQO, às várias densidades de correntes estudadas, é tanto maior quanto maior a densidade de corrente aplicada. Relativamente ao TOC, podemos dizer que, de uma forma geral, apresenta comportamento semelhante, isto é, quanto maior a densidade de corrente maior o decaimento de TOC. Ao longo dos ensaios, o valor de pH tende a manter-se constante, exceto quando aplicamos uma densidade de corrente de 40  $\text{mA cm}^{-2}$ , caso em que o pH aumenta, o que pode significar que as espécies presentes no final do tratamento poderão ser significativamente diferentes das obtidas nos ensaios realizados com densidades de corrente inferiores.



**Figura 4.13.** Evolução da razão (a)  $CQO/CQO_0$  e (b)  $TOC/TOC_0$  ao longo do tempo na oxidação anódica, após tingimento, com o corante reativo Vermelho brilhante Levafix E-4B a 2.5, 5, 10, 20, 40  $\text{mA cm}^{-2}$  e (c) variação do pH.

### 4.3.1.3 Reutilização do efluente para um banho de tingimento

Os banhos de tingimento, após sofrerem o tratamento eletroquímico, foram preparados para servirem como novos banhos de tingimento, de forma a verificar a viabilidade de uma reutilização de um banho de tingimento de corantes reativos.

Na tabela 4.5 apresentam-se as características dos efluentes tratados por oxidação anódica a diferentes densidades de corrente.

**Tabela 4.5-** Caracterização do banho de tingimento após o tratamento eletroquímico, i.e., antes da sua reutilização em novo tingimento.

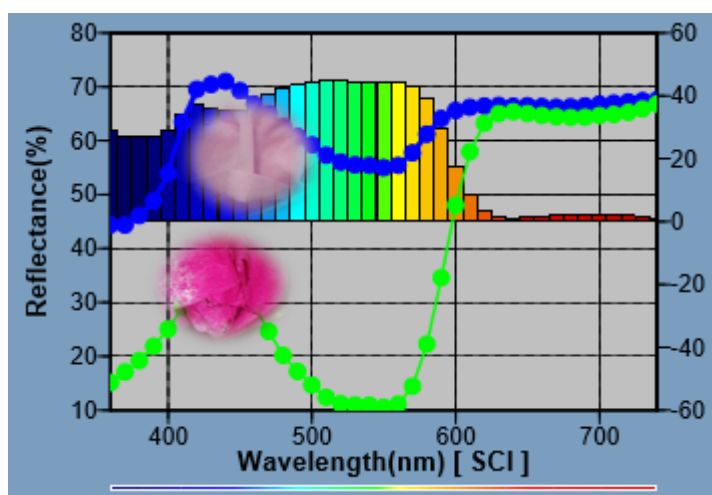
	j/mA cm <sup>-2</sup>	Conc. corante / ppm	pH	Condutividade/ mS cm <sup>-1</sup>	TOC / mg L <sup>-1</sup>	CQO / mg L <sup>-1</sup>
Após tratamento (12 horas)	2.5	0	10.15	51.35	89	118
	5		10.12	52.3	73	98
	10		10.05	52.45	38	66
	20		10.10	52.85	66	52
	40		12.5	55.5	34	65
	(6 horas)					

Outro aspecto muito importante para a reutilização do banho é o conhecimento do teor dos sais auxiliares após o tratamento eletroquímico, para se avaliar a necessidade de adicionar ou não estes sais. Assim, as concentrações de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foram estimadas a partir da determinação do ião sulfato por cromatografia iónica e as concentrações de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> foram obtidas através de medições de carbono inorgânico. Os resultados obtidos antes e após o tratamento eletroquímico encontram-se na tabela 4.6. Observam-se ligeiros aumentos na concentração dos sais, que podem ser devidos à perda de água durante o tingimento e o tratamento eletroquímico. Deste modo, para a reutilização destes efluentes tratados num novo tingimento, não será necessário a adição de sais auxiliares. Assim, apenas foi adicionado o corante Vermelho Brilhante Levafix na totalidade (200 ppm). Após o processo de tingimento, as amostras de algodão secas foram avaliadas colorimetricamente utilizando dois equipamentos distintos.

**Tabela 4.6.** Concentração de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  após o tratamento eletroquímico dos banhos de tingimento a diferentes condições experimentais

	$j / \text{mA cm}^{-2}$	Tempo	Concentração $\text{SO}_4^{2-} / \text{g L}^{-1}$	Concentração $\text{Na}_2\text{SO}_4 / \text{g L}^{-1}$	Concentração IC / $\text{mg L}^{-1}$	Concentração $\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{g L}^{-1}$
Após tratamento (12 horas)	2.5	0 h	33	50	730	6.5
		12 h	35	51	820	7.2
	5.0	0 h	33	48	790	6.5
		12 h	34	50	810	7.2
	10.0	0 h	33	48	716	6.3
		12 h	33	49	900	8.0
	20.0	0 h	32	48	736	6.5
		12 h	35	51	742	6.6

Na figura 4.14 apresenta-se o espectro de refletância, no qual é comparado o tecido de referência (1º tingimento - linha verde) e o tecido obtido com o banho de tingimento usando o efluente tratado (linha azul) com uma densidade de corrente de  $40 \text{ mA cm}^{-2}$ . Foram realizadas doze medições, em diferentes posições da amostra tingida. Pela análise do espectro verificou-se que as amostras de algodão se encontram bastante diferentes, uma vez que a amostra de referência reflete cerca de 35% na região do azul, e a amostra obtida na reutilização do efluente reflete em cerca de 70% na mesma região. Esta diferença de cerca de 35% de refletância das amostras comprova que a cor observada é bastante diferente.



**Figura 4.14-** Espectro de refletância no Visível do tecido de algodão de referência em comparação com o tecido tingido após tratamento eletroquímico de  $40 \text{ mA cm}^{-2}$

Na figura 4.15 apresentam-se os espectros de refletância, nos quais é comparado o tecido de referência e os tingidos com efluentes reutilizados, após tratamento eletroquímico a diferentes densidades de corrente. Pela análise dos espectros verifica-se que as linhas verde e a azul estão muito próximas, o que evidencia que os tecidos tingidos, usando banhos com o efluente tratado a densidades de corrente mais baixas, apresentam melhor qualidade de cor do que o caso apresentado anteriormente. Assim, efectuando uma análise em maior detalhe aos espectros para cada um dos tecidos analisados, verificou-se que o tecido obtido com o banho de tingimento usando o efluente tratado com uma densidade de corrente de:

- 2.5 mA m<sup>-2</sup> apresenta uma diferença de refletância, comparativamente à amostra de referência, de 0.5% na região do azul e de 1.5% na região do vermelho;
- 5 mA cm<sup>-2</sup> apresenta uma diferença de refletância, comparativamente à amostra de referência, de -1% na região do azul e de 1% na região do vermelho;
- 10 mA cm<sup>-2</sup> verificamos uma diferença de refletância, comparativamente à amostra de referência, de 3% na região do azul e de 0.5% na região do vermelho;
- 20 mA cm<sup>-2</sup> verificamos uma diferença de refletância, comparativamente à amostra de referência, de 2% numa região restrita do azul (400 nm) e inferior a 0.5% na restante zona do visível.

Como se pode observar, a reutilização mostrou-se bastante eficiente quando sujeitamos o banho a um tratamento eletroquímico, às várias densidades de corrente aplicadas entre 2.5 e 20 mA cm<sup>-2</sup>, tendo-se obtido resultados menos positivos para 10 mA cm<sup>-2</sup>.

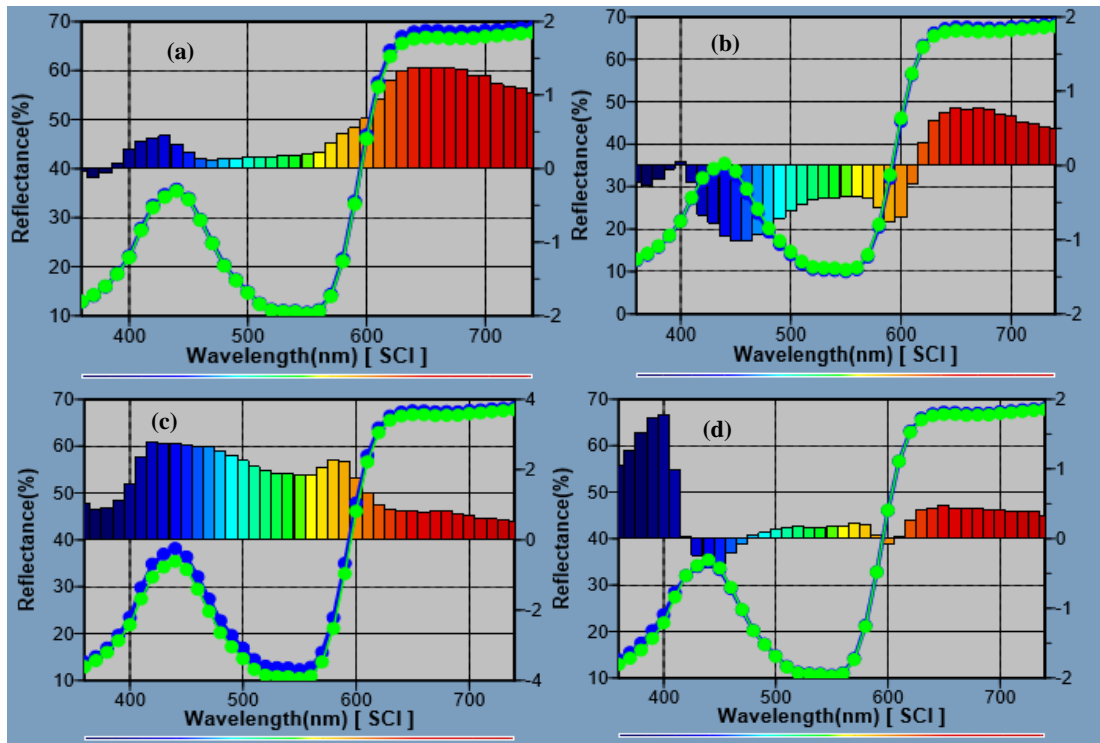


Figura 4.15. Espectros de refletância no Visível do tecido de referência no qual se comparam os tecidos de algodão tingidos após tratamento eletroquímico a 2.5 mA cm<sup>-2</sup> (a), 5 mA cm<sup>-2</sup> (b), 10 mA cm<sup>-2</sup> (c) e 20 mA cm<sup>-2</sup> (d), com uma amostra de referência.

Na tabela 4.7. apresentam-se os valores das variáveis  $\Delta L^*$  (luminosidade),  $\Delta a^*$  (variações de tonalidade entre o verde e o vermelho) e  $\Delta b^*$  (variações de tonalidade entre o amarelo e o azul) e da Distância Euclidiana,  $\Delta E_{ab}^*$ , calculadas através da equação 12. Este parâmetro permite avaliar a diferença de cor entre as amostras de tecido tingidas com o efluente tratado e o tecido referência, podendo avaliar-se a reprodutibilidade da cor, pois quanto mais próximo o valor do  $\Delta E_{ab}^*$  estiver de zero, menor a diferença de cor. De acordo com dados encontrados na literatura, estas amostras são consideradas idênticas para valores de  $\Delta E_{ab}^*$  inferiores a 1 (Hassan et al., 2002).

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(L_R - L_A)^2 + (a_R^* - a_A^*)^2 + (b_R^* - b_A^*)^2} \quad (7)$$

Tabela 4.7. Diferença de cor das amostras de Algodão, relativamente a referência para cada reutilização com desvio padrão das médias, obtidos num Espectrofotómetro Konica-Minolta Modelo CM-2600d (P-amostras engomadas, NP-amostras não engomadas).

		$j / \text{mA cm}^{-2}$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E_{ab}^*$
Corante Reativo- Vermelho Brilhante Levafix E-4B	2.5	P	$0.39 \pm 0.34$	$0.26 \pm 0.10$	$0.12 \pm 0.10$	$0.53 \pm 0.18$
		NP	$0.23 \pm 0.01$	$0.22 \pm 0.19$	$0.36 \pm 0.04$	$0.49 \pm 0.11$
	5	P	$-0.51 \pm 0.13$	$0.91 \pm 0.16$	$0.30 \pm 0.02$	$1.09 \pm 0.08$
		NP	$-0.54 \pm 0.35$	$0.98 \pm 0.61$	$0.48 \pm 0.30$	$1.22 \pm 0.76$
	10	P	$1.7 \pm 0.17$	$-2.31 \pm 0.09$	$-0.68 \pm 0.06$	$2.95 \pm 0.04$
		NP	$2.42 \pm 0.15$	$-2.76 \pm 0.35$	$-0.86 \pm 0.01$	$3.77 \pm 0.16$
	20	P	$0.66 \pm 0.20$	$-0.48 \pm 0.16$	$0.24 \pm 0.09$	$0.87 \pm 0.09$
		NP	$0.43 \pm 0.11$	$0.01 \pm 0.11$	$0.16 \pm 0.13$	$0.47 \pm 0.14$
	40	P	$27.07 \pm 0.38$	$39.32 \pm 0.04$	$4.46 \pm 0.40$	$47.94 \pm 0.21$
		NP	$27.28 \pm 0.25$	$39.65 \pm 0.23$	$4.64 \pm 0.12$	$48.35 \pm 0.03$

Nas medições das amostras de algodão foi ainda testado o efeito de engomar ou não as amostras. Pela análise dos valores de  $\Delta E_{ab}^*$  não existe uma tendência clara que possa mostrar a influência deste fator, pois as variações que ocorrem parecem estar mais relacionadas com o facto das doze medições serem efetuadas em pontos diferentes do tecido, o que poderá traduzir, em alguns casos, a não uniformidade de cor no tecido.

Pela análise dos resultados obtidos para a diferença de cor,  $\Delta E_{ab}^*$ , das amostra de tecido não engomadas, obtidas com o banho de tingimento usando o efluentes tratados com diferentes densidades de corrente, podemos concluir que os melhores resultados, i.e., valores de  $\Delta E_{ab}^*$  inferiores a 1, foram os obtidos quando se usaram os efluentes tratados usando as densidades de corrente de 2.5 e 20 mA cm<sup>-2</sup>. Quando foi aplicada uma densidade de corrente de 10 e 40 mA cm<sup>-2</sup>, os valores de  $\Delta E_{ab}^*$  já não são satisfatórios, sendo 2.95 e 48.35, respetivamente.

As diferenças de cor apresentadas pelos diferentes tecidos obtidos com reutilização de banhos de tingimento tratados a diferentes densidades de corrente podem dever-se ao facto destes efluentes tratados terem composições diferentes e, poderem ter presentes produtos da degradação que interfiram no processo de tingimento.

Na tabela 4.8 apresentam-se os valores de  $\Delta E_{ab}^*$  obtidos pelas medições efetuadas nos dois espectrofotômetros, um da marca Konica-Minolta e outro da Datacolor International, de forma a comparar os resultados obtidos em dois equipamentos distintos. As diferenças apresentadas justificam-se, uma vez que as amostras de algodão não se encontram tingidas de forma uniforme, podendo existir diferenças de cor em alguns pontos do tecido, o que influencia os valores obtidos. Mas, de uma forma geral, podemos afirmar que os resultados obtidos são semelhantes.

**Tabela 4.8.** Diferença de cor das amostras de Algodão, relativamente a referência para cada reutilização com desvio padrão, obtidos por colorímetro.

Corante Reativo- Vermelho Brilhante Levafix E-4B	j / mA cm <sup>-2</sup>	$\Delta E_{ab}^*$ Konica-Minolta	$\Delta E_{ab}^*$ Datacolor international
	2.5	0.49 ± 0.11	0.42 ± 0.1
5	1.22 ± 0.76	0.47 ± 0.43	
10	3.77 ± 0.16	3.51 ± 0.01	
20	0.47 ± 0.14	1.02 ± 0.14	
40	48.35 ± 0.03	50.55 ± 0.08	

#### 4.3.2. Estudo realizado com o corante Azul Dianix K-2GLS

##### 4.3.2.1. Processo de tingimento do tecido de poliéster

Foram tingidos tecidos de poliéster num banho de tingimento contendo o corante disperso Azul Dianix K-2GLS. O banho foi analisado, antes e após o tingimento, de forma a poder caracterizar-se a solução. Essa análise consistiu numa determinação da concentração de corante, através da medida de absorvência de amostras recolhidas na solução, e usando a reta de calibração traçada com várias soluções padrão do corante Azul Dianix K-2GLS (ver figura 3.10). Foram também efetuadas medidas de pH, condutividade e CQO. A tabela 4.9 apresenta os valores obtidos para os parâmetros usados na caracterização do banho antes e após o tingimento.

Tabela 4.9. Caracterização do banho de tingimento com corante Azul Dianix K-2GLS antes e após a sua utilização.

	Concentração corante / ppm	pH	Condutividade / $\mu\text{S cm}^{-1}$	TOC / $\text{mg L}^{-1}$	CQO / $\text{mg L}^{-1}$
Antes do Tingimento	200	4.53	589	324	1655
Após Tingimento	23	4.81	642	468	1776

#### 4.3.2.2. Tratamento eletroquímico do efluente do processo de tingimento

Os ensaios eletroquímicos do efluente gerado após o tingimento do poliéster com Azul Dianix K-2GLS foram realizados num sistema *batch* com agitação, à densidade de corrente de  $40 \text{ mA cm}^{-2}$ , durante 6 horas, com um volume de 200 mL. Antes de realizado o tingimento, foi efetuado um estudo da degradação do AVOLAN IS e do banho.

Nas figuras 4.16. apresenta-se a evolução da razão  $\text{CQO}/\text{CQO}_0$  e  $\text{TOC}/\text{TOC}_0$  da solução de AVOLAN IS e do banho antes e após o tingimento. Os três tratamentos eletroquímicos foram realizados em condições experimentais idênticas e durante igual período de tempo.

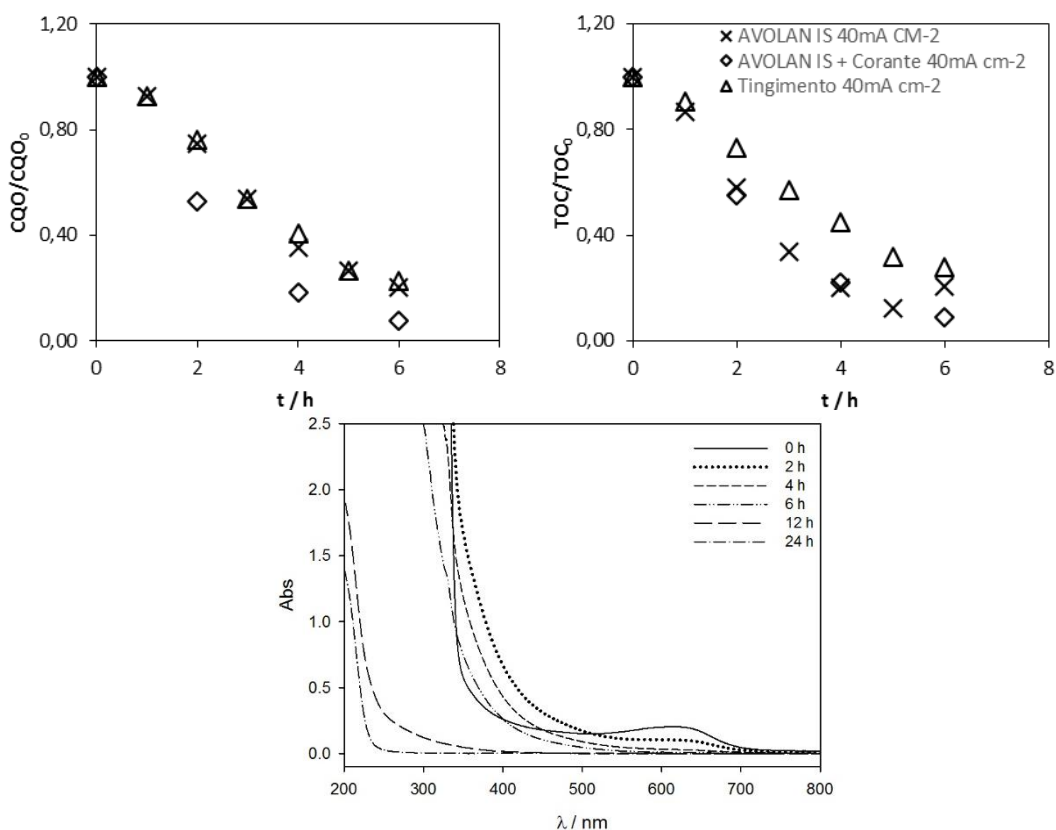


Figura 4.16. Evolução da razão (a)  $\text{CQO}/\text{CQO}_0$ , (b)  $\text{TOC}/\text{TOC}_0$  ao longo do tempo na oxidação anódica de uma solução com AVOLAN IS, do banho de tingimento (Azul Dianix K-2GLS + AVOLAN IS) e do efluente do tingimento, a  $40 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (c) Espectro de absorção no UV-Visível das amostras recolhidas ao longo do tempo no estudo da eletrodegradação do efluente do tingimento, a  $40 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Podemos verificar um decaimento idêntico da CQO e do TOC nos três casos em estudo. Observando os dois gráficos (Figura 4.16 a e b), verificamos que a matéria orgânica se encontra em grande parte mineralizada. Na figura 4.16 (c) estão também representados espectros de absorção UV-Visível de amostras recolhidas durante o tratamento eletroquímico do banho-efluente de tingimento. Pode verificar-se que a banda característica no visível, com um máximo a cerca de 600 nm, desaparece ao longo do ensaio. Também a componente aromática da molécula de corante, após 24 horas, é praticamente inexistente.

#### 4.3.2.3. Reutilização do efluente para um banho de tingimento

Após serem realizados os ensaios eletroquímicos ao banho-efluente de tingimento do poliéster com o corante Azul Dianix K-2GLS, a uma densidade de corrente de  $40 \text{ mA cm}^{-2}$ , foram preparados novos banhos de tingimento para reutilizar o efluente tratado e, assim, estudar a viabilidade de uma reutilização de um banho de tingimento de corantes dispersos. Na tabela 4.10 são apresentadas as características do efluente após o processo eletroquímico. Como se pode verificar, ocorreu a remoção total de corante e de AVOLAN IS. Assim, a esta solução foi adicionado corante Azul Dianix K-2GLS (200 ppm) e AVOLAN IS ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ). O processo de tingimento do poliéster, com este efluente tratado, foi realizado de acordo o descrito no ponto 4.3.2.

**Tabela 4.10.** Características do efluente proveniente de um tingimento de poliéster, após um tratamento eletroquímico e antes de um novo tingimento.

	Concentração corante / ppm	pH	Condutividade / $\mu\text{S cm}^{-1}$	TOC / $\text{mg L}^{-1}$	CQO / $\text{mg L}^{-1}$
Após Tratamento eletroquímico (24h)	0	2.9	2500	7	29

Após o processo de tingimento, as amostras de poliéster foram sujeitas a medições de cor, através de um método colorimétrico, utilizando dois equipamentos distintos.

Através da utilização do Espectrofotómetro Konica-Minolta, foram realizadas 12 medições a cada amostra estudada. Obtiveram-se os espectros de refletância das amostras de poliéster, nos quais a linha verde representa a amostra tingida inicialmente, ou seja, a amostra tingida com água sem tratamento e a linha azul representa a amostra na qual foi usado um banho previamente tratado por processos eletroquímicos. Estes resultados estão representados na figura 4.17.

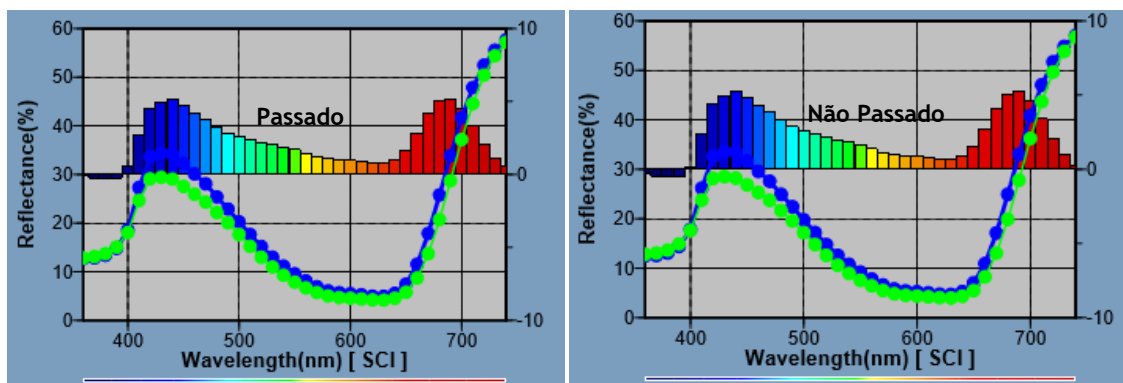


Figura 4.17. Espectros de refletância no Visível do tecido de referência, de poliéster, em comparação com os tecidos de poliéster tingidos após tratamento eletroquímico do banho, a  $40 \text{ mA cm}^{-2}$

Verificamos que o tingimento com o banho reutilizado não leva a que os tecidos tingidos apresentem uma absorção de cor igual à amostra de poliéster de referência, existindo uma diferença de refletância entre as duas amostras de 5%, tanto na região do azul, como do vermelho. Quando comparamos os tecidos engomados ou não, não verificamos nenhuma alteração nos espectros.

Na Figura 4.18 são apresentados espectros de refletância, nos quais é comparada uma amostra de referência de poliéster com amostras nas quais o banho de tingimento foi previamente tratado eletroquimicamente, a densidades de corrente aplicadas inferiores à utilizada no tingimento anteriormente (figura 4.17).

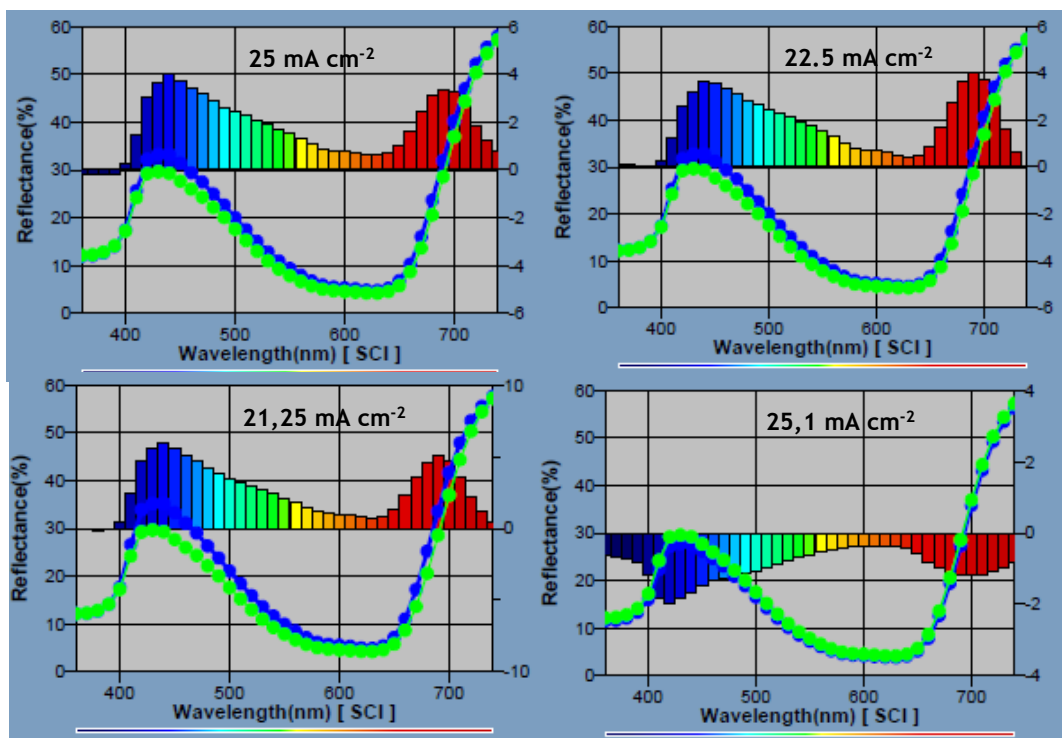


Figura 4.18. Espectros de refletância no Visível do tecido de referência, de poliéster, em comparação com os tecidos de poliéster tingidos, após tratamento eletroquímico do banho, a 25, 22.5, 21.25 e 25.1  $\text{mA cm}^{-2}$

Verificamos que quando aplicamos densidades de corrente de 25, 22.5, 21.25 mA cm<sup>-2</sup>, a amostra de referência e a amostra na qual o banho é reutilizado apresenta ligeiras diferenças de refletância, cerca de 5%, em toda a região do visível, entre a amostra de referência e as comparadas. Podemos afirmar que a fixação do corante na fibra não foi tão eficiente com o banho de tingimento reutilizado (após tratamento eletroquímico). Quando observamos o espectro no qual o banho de tingimento sofreu um tratamento prévio a 25.1 mA cm<sup>-2</sup>, é visível que a fixação de corante na fibra é superior para a amostra em que o tingimento foi realizado reutilizando o banho, quando comparado com a amostra de referência - diferença de refletância de cerca de -1% tanto região do azul como do vermelho. Na tabela 4.11 apresentam-se os resultados das variáveis  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$  e  $\Delta E_{ab}^*$  para as amostras cujos espectros de refletância estão apresentados nas figuras 4.16 e 4.18.

**Tabela 4.11.** Diferença de cor das amostras de poliéster relativamente a referência para cada reutilização com desvio padrão (P-amostras passadas a ferro, NP-amostras não passadas a ferro).

Amostras de poliéster tingido com Corante Disperso- Azul Diamix	$j / \text{mA cm}^{-2}$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E_{ab}^*$	
	P	40	3.08	0.28	-1.27	3.34
	NP	40	3.06	0.26	-1.49	3.41
	NP	25	2.73	-0.78	-0.52	2.89
	NP	22.5	2.68	-1.28	-0.32	2.99
	NP	21.25	3.75	-0.94	-1.25	4.06
	NP	25.1	-1.28	0.07	0.3	1.32

Podemos verificar que quando sujeitamos um banho de tingimento a um tratamento eletroquímico às densidades de corrente de 40, 25, 22.5, 21.25 mA cm<sup>-2</sup>, e posteriormente efetuamos novos tingimentos reutilizando os banhos tratados, não conseguimos obter resultados ótimos, alcançando o  $\Delta E_{ab}^*$  valores entre 2.89 e 4.06. No entanto, quando o tratamento eletroquímico foi realizado a 25.1 mA cm<sup>-2</sup> foram obtidos resultados melhores que a própria amostra de referência. Esta observação baseia-se na análise dos espectros e também no facto do valor de  $\Delta L^*$  ser negativo, o que indica que, em questões de luminosidade, a amostra se encontra mais escura.

## 5. Conclusões e perspectivas de trabalho futuro

Este trabalho teve como principal objetivo estudar a possibilidade de reaproveitar os banhos de tingimento usados na Indústria Têxtil, após tratados por processos eletroquímicos, sabendo que um dos principais problemas da atualidade é a contaminação de recursos naturais, nomeadamente a água. Nesta perspectiva, foram realizados ensaios preliminares de degradação eletroquímica de efluentes simulados e reais, de forma a otimizar o processo de tratamento dos efluentes deste tipo de indústria. Posteriormente, foram efetuados testes de tingimento de fibras têxteis, usando um corante disperso e um direto, em que as fibras tingidas, com água não tratada e com o efluente de um primeiro tingimento, tratado eletroquimicamente, foram analisadas espectrofotometricamente, para se avaliarem os resultados.

Assim, na primeira parte do estudo, usando o efluente simulado que continha o corante Foron Blue S-2RN, concluiu-se que: quanto maior for a densidade de corrente aplicada maior é a velocidade de remoção de CQO, de TOC e de cor; para igual tempo de ensaio, as remoções de CQO, TOC e cor são superiores com a utilização de NaCl como eletrólito suporte, uma vez que a formação de hipoclorito promove uma degradação mais rápida do corante.

Usando efluentes reais, provenientes da secção de tingimento da Fitecom, um de corantes reativos e outro de corantes dispersos, obtiveram-se as seguintes conclusões: no primeiro caso, para as condições experimentais usadas, a remoção da CQO não variou com a densidade de corrente aplicada, alcançando-se remoções de CQO entre 83-92% num período de 6 a 12 horas; no segundo caso, em que o efluente continha um corante disperso, observou-se uma remoção de CQO semelhante à obtida com o primeiro efluente, entre 87-99%.

Em relação à terceira parte deste estudo, os tecidos de algodão tingidos com banhos tratados eletroquimicamente, a diferentes densidades de corrente, e usando um corante direto, apresentaram diferenças de cor em relação a amostra de referência (tingimento com água não tratada) que variam com a densidade de corrente aplicada:

- 2,5 mA m<sup>-2</sup> apresenta uma diferença de cor de 0,49;
- 5 mA cm<sup>-2</sup> apresenta uma diferença de cor de 1,22;
- 10 mA cm<sup>-2</sup> apresenta uma diferença de cor de 3,77;
- 20 mA cm<sup>-2</sup> apresenta uma diferença de cor de 0,47;
- 40 mA cm<sup>-2</sup> apresenta uma diferença de cor de 48,34.

Os tecidos de poliéster tingidos com banhos tratados eletroquimicamente, a diferentes densidades de corrente, e usando um corante disperso, também apresentaram diferenças de cor em relação a amostra de referência, consoante a densidade de corrente aplicada:

- 21.25 mA m<sup>-2</sup> apresenta uma diferença de cor de 4,06;
- 22.50 mA cm<sup>-2</sup> apresenta uma diferença de cor de 2,99;
- 25.00 mA cm<sup>-2</sup> apresenta uma diferença de cor de 2,89;
- 25.10mA cm<sup>-2</sup> apresenta uma diferença de cor de 1,32;
- 40.00 mA cm<sup>-2</sup> apresenta uma diferença de cor de 3,41.

#### **Perspetivas de trabalho futuro**

- Continuação do estudo efetuado, no sentido de comprovar os resultados obtidos e complementar com estudos que permitam uma melhor otimização dos processos.
- Efetuar um estudo mais aprofundado da constituição dos banhos de tingimento reutilizados e aplicar tempos de tratamento eletroquímico mais curtos.
- Otimizar os processos de reutilização dos banhos de diferentes tipos de fibra.
- Efetuar tingimentos consecutivos para avaliar o número máximo admissível de tingimentos efetuados com efluente tratado.
- Avaliar o tingimento efetuado com banhos de tingimento em que é misturado efluente do processo de tingimento tratado electroquimicamente com guas de lavagem de tecidos também tratadas pelo mesmo processo.

# Bibliografia

AEP- Associação Empresarial de Portugal, “Manual de Produção + limpeza da Indústria Têxtil”, BenchMark A+E, 2011

ATP- Associação Têxtil e Vestuário de Portugal (n.d.). Sector-caracterização. Indústria Têxtil e de Vestuário. Acedido a 25 de Maio de 2015, em: <http://www.atp.pt/gca/index.php?id=18>

C. Allègre, P. Moulin, M. Maisseu, F. Charbit, “Treatment and reuse of reactive dyeing effluents”, *Journal of Membrane Science* 269 (2006) 15-34

R. Amani-Ghadim, A. Olad, S. Aber, H. Ashassi-Sorkhabi, “Comparison of organic dyes removal mechanism in electrocoagulation process using iron and aluminum anodes”, *Environmental Progress & Sustainable Energy* 32 (2013) 547-556

H. An, H. Cui, W. Zhang, J. Zhai, Y. Qian, X. Xie, Q. Li, “Fabrication and electrochemical treatment application of microstructured  $\text{TiO}_2$ -NTs/Sb-SnO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub> anode in the degradation of C. I. Reactive Blue 194 (RB 194)”, *Chemical Engineering Journal* 209 (2012) 86-93

S. Andrade, L. A. M. Ruotolo, R. C. Rocha-Filho, N. Bocchi, S. R. Biaggio, J. Iniesta, V. García-García, V. Montiel, “On the performance of Fe and Fe,F doped Ti-Pt/PbO<sub>2</sub> electrodes in the electrooxidation of the Blue Reactive 19 dye in simulated textile wastewater”, *Chemosphere* 66 (2007) 2035-2043

M. Aquino, M. A. Rodrigo, R. C. Rocha-Filho, C. Sáez, P. Cánizares, “Influence of the supporting electrolyte on the electrolysis of dyes with conductive-diamond anodes”, *Chemical Engineering Journal* 184 (2012) 221-227

M. Araújo, E. M. Castro, “Manual de Engenharia Têxtil”, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1986

O. Barcellos, J. Andreaus, A. M. Battisti, J. K. Borges, “Blenda de Nailón 6,6/Quitosana como adsorvente de corantes ácidos para reutilização das soluções de corantes tratadas em tingimentos de poliamida”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 18 (2008) 215-221

J. Blanco, F. Torrades, M. Varga, J. García-Montanó, “Fenton and Biological-Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse”, *Desalination* 286 (2012) 394-399

- E. Brillas, C. A. Martínez-Huitle, Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes of electrochemical methods. An update review”, *Applied Catalysis B: Environmental* 166-167 (2015) 603-643
- S. M. Burkinshaw, G. Salihu, “The wash-off of dyeing using interstitial water. Part 4: Disperse and reactive dyes on polyester/cotton fabric”, *Dyes and Pigments* 99 (2013) 548-560
- M. Catanho, G. R. P. Malpass, A. J. Motheo, “Photoelectrochemical treatment of dye reactive Red 198 using DSA electrodes”, *Applied Catalysis B: Environmental* 62 (2006) 193-200
- G. Chen, “Electrochemical technologies in wastewater treatment”, *Separation and Purification Technology* 38 (2004) 11-41
- X. Chen, F. Gao, G. Chen, “Comparison of Ti/BDD and Ti/SnO<sub>2</sub>-SbO<sub>5</sub> electrodes for pollutant oxidation”, *Journal of Applied Electrochemistry* 35 (2005) 185-191
- X. Chen, G. Chen, F. Gao, P. L. Yue, “High-performance Ti/BDD electrodes for pollutant oxidation”, *Environmental Science & Technology* 37 (2003) 5021-5026
- W. Chu, C. W. Ma, “Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation Kinetics”, *Water Research* 34 (2000) 3153-3160
- I. Ciabatti, F. Tognotti, L. Lombardi, “Treatment and reuse of dyeing effluents by potassium ferrate”, *Desalination* 250 (2010) 222-228
- CITEVE, “Estudo das dificuldades das empresas do setor têxtil e vestuário no cumprimento de legislação ambiental, 2012
- P. Colindres, H. Yee- Madeira, E. Reguera, “Removal of reactive black 5 from aqueous solution by ozone for water reuse in textile dyeing processes”, *Desalination* 258 (2010) 154-158
- M. Costa, “Las Fibras Textiles y su Tintura”, *Química Textil*, Vol. II, Concytec, Lima, 1990
- R. Costa, F. Montilla, E. Morallón, P. Olivi, “Electrochemical oxidation of acid black 210 dye on the boron-doped diamond electrodes in the presence of phosphate ions: Effect of current density, pH, and chloride ions”, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 7048-7055

M. Dávila-Jiménez, M. P. Elizalde-González, A. Gutiérrez-González, A. A. Penáez-Cid, "Electrochemical treatment of textile dye and their analysis by high-performance liquid chromatography with diode array detection", *Journal of Chromatography A* 889 (2000) 253-259

A. Fernandes, A. Morão, M. Magrinho, A. Lopes, I. Gonçalves, "Electrochemical degradation of C. I. Acid Orange 7", *Dyes and Pigments* 61 (2004) 287-296

Ficha técnica de corantes Resolin, Bayer, Leverkusen

Ficha técnica de corantes Levafix, Bayer, Leverkusen

E. Forgacs, T. Cserhâti, G. Oros, "Removal of synthetic dyes from wastewater: a review", *Environment International* 30 (2004) 953-971

D. D. C. Freire, G. L. Sant'Anna "A Proposed Method Modification for the Determination of COD in Salina Waters". *Environmental Technology* 19 (1998) 1243-1247

Y. Fu, T. Viraraghavan, "Fungal decolorization of dye wastewater: a review", *Bioresource Technology* 79 (2001) 251-262

J. M. Gozávez-Zafrilla, D. Sanz-Escribano, J. Lora-García, M.C. León Hidalgo, "Nanofiltration of secondary effluent for wastewater reuse in the textile industry", *Desalination* 222 (2008) 272-279

C. I. Guaratini, M. V. B. Zanoni, "Corantes Têxteis", *Química Nova* 23 (2000) 71-78

C. Guitiérrez, M. Crespi, "A review of electrochemical treatments for color elimination", *Coloration Technology* 115 (1999) 342-345

J. Hao, H. Kim, P. C. Chiang, "Decolorisation of wastewater", *Critical Review Environmental Science and Technology* 30 (2000) 449-507

M. M. Hassan, C. J. Hawkyard "Reuse of spent dyebath following decolorisation with ozone", *Coloration Technology*, 118 (2002) 104-111

P.K. Holt, G.W. Barton, M. Wark, C.A. Mitchell, "A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation" *Colloids and Surfaces A: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 211 (2002) 233-248

INETI - Guia Técnico: Sector Têxtil. Lisboa: Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial (2000)

R. Khataee, G. Dehghan, A. Ebadi, M. Zarei, M. Pourhassan, "Biological treatment of a dye solution by *Macroalgae Chara sp.*: effect of operational parameters, intermediates identification and artificial neural network modeling", *Bioresource Technology* 101 (2010) 2252-2258

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

M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos, "Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes", *Environment International* 35 (2009) 402-417

K. Kondru, P. Kumar, S. Chand, "Catalytic wet peroxide oxidation of azo dye (Congo Red) using modified Y Zeolite as catalyst", *Journal of Hazardous Materials* 166 (2009) 342-347

H. Konsowa, "Decolorization of wastewater containing direct dye by ozonation in a batch bubble column reactor", *Desalination* 158 (2003) 233-240

A. Kraft, "Doped diamond: A compact review on a new, versatile electrode material", *International Journal of Electrochemical Science* 2 (2007) 355-385

K. Lacasse, W. Baumann, "Textile chemicals: Environmental data and facts", Springer, 2006

Y.-Y. Lau, Y.-S. Wong, T. T. Teng, N. Morad, M. Rafatullah, "Coagulation-flocculation of azo dye Acid Orange 7 with green refined", *Chemical Engineering Journal* 246 (2014) 383-390

C.-H. Li, J.-X. He, "Advanced treatment of spent acid dyebath and reuse of water, salt and surfactant therein", *Journal of Cleaner Production* 59 (2013) 86-92

V. López-Grimau, M. C. Gutiérrez, "Decolourisation of simulated reactive dyebath effluents by electrochemical oxidation assisted by UV light", *Chemosphere* 62 (2006) 106-112

V. López-Grimau, M. Gutiérrez-Bouzán, J. Valldeperas, M. Crespi, "Reuse of the water and salt of reactive dyeing effluent after electrochemical decolourisation", *Coloration Technology* 128 (2011) 36-43

- A. Martínez-Huitle, S. Ferro, "Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes", *Chemical Society Reviews* 35 (2006) 1324-1340
- S. Meriç, G. Lofrano, V. Belgiorno, "Treatment of reactive dyes and textile finishing wastewater using Fenton's oxidation for reuse", *International Journal of Environment and Pollution* 23 (2005) 248-258
- D. Montanaro, E. Petrucci, "Electrochemical treatment of Remazol Brilliant Blue on a boron-doped diamond electrode", *Chemical Engineering Journal* 153 (2009) 138-144
- M. M. Naim, M. Yehia, "Removal and recovery of dyestuffs from dyeing wastewater", *Separation et Purification Reviews* (2002) 171-228
- I. Oller, S. Malato, J. A. Sánchez-Pérez, "Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review", *Science of the Total Environment*, 409 (2011) 4141-4166
- M. Panizza, G. Cerisola, "Application of diamond electrodes to electrochemical processes", *Electrochimica Acta* 51 (2005) 191-199
- U. D. Patel, J. P. Ruparelia, M. U. Patel, "Electrocoagulation treatment of simulated floor-wash containing Reactive Black 5 using iron sacrificial anode", *Journal of Hazardous Materials* 197 (2011) 128-136
- E. Pereira, C.P. Bento, J. Brito, T. Santos "Guia para a otimização da água e da eficiência energética na ITV". ATP - Associação Têxtil e Vestuário de Portugal (2013)
- S. Peres, A. J. Abrahão, "Características e Sistemas de Tratamento de Águas Residuais da Indústrias Têxteis - Uma Primeira Abordagem", *Química Têxtil* 21 (1998) 22-39
- T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative", *Bioresource Technology* 77 (2001) 247-255
- J. Rodriguez, M. A. Rodrigo, M. Panizza, G. Gerisola, "Electrochemical oxidation of acid yellow 1 using diamond anode", *Journal of Applied Electrochemistry* 39 (2009) 2285-2289
- M. M. A. M. Sá, *Aplicação de B-ciclodextrinas no tingimento de materiais têxteis. Mestrado em Química Têxtil. Universidade do Minho, Escola de Engenharia, 2008*

H.-H. Shu, "Degradation of dyehouse effluent containing C.I. Direct Blue 199 by processes of ozonation with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>", *Journal of Hazardous Materials* 133 (2006) 92-98

M. Solís, A. Solís, H. I. Pérez, N. Manjarrez, M. Flores, "Microbial discoloration of azo dyes: a review", *Process Biochemistry* 47 (2012) 1723-1748

S. Song, J. Fan, Z. He, L. Zhan, Z. Liu, J. Chen, X. Xu, " Electrochemical degradation of azo dye Reactive Red 195 by anodic oxidation on Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb/PbO<sub>2</sub> electrodes", *Electrochimica Acta* 55 (2010) 3606-3613

L. Szpyrkowicz, "Hydrodynamic Effects on the performance of electrocoagulation/ electroflotation for the removal of dyes from textile wastewater", *Industrial e Engineering Chemistry Research* 44 (2005) 7844-7853

R. Tehrani-Bagha, N. M. Mahmoodi, F. M. Menger, "Degradation of a persistent organic dye from colored textile wastewater by ozonation", *Desalination* 260 (2010) 34-38

A. Uygur, "Reuse of decolorized wastewater of azo dyes containing dichlorotriazinyl reactive groups using an advanced oxidation method", *Coloration Technology* 117 (2001) 111-113

S. Vajnhandl, J. V. Valh, "The status of water reuse in European textile sector", *Journal of Environmental Management* 141 (2014) 29-35

E. Vasconcelos, "Análise da Indústria Têxtil e do Vestuário", *Estudo EDIT VALUE Empresa Júnior N°02, Spinoff Académico, Universidade do Minho, 2006*

S. Wijannarong, S. Aroonsimorabot, P. Thavipoke, A. Kumsopa, S. Sangjan, "Removal of reactive dyes from textile dyeing industrial effluents by ozonation process", *APCBEE Procedia* 5 (2013) 279-282

M. Wu , G. Zhao, M. Li, L. Liu D. Li, "Applicability of boron-doped diamond electrode to the degradation of chloride-mediated and chloride-free wastewaters", *Journal of Hazardous Materials* 163 (2009) 26-31

Y. Yavuz, A. S. Kopalal, U. B. Ogutveren, "Electrochemical oxidation of Basic Blue 3 dye using a diamond anode: evaluation of color, CDO and toxicity removal", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 86 (2011) 261-265

H. Zollinger, "Color chemistry: Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments" 3 edição, 2003