

Tratamento de efluentes têxteis, por processos eletroquímicos, para a reutilização em processos de tingimento

Cláudia Vanessa Marite Garcia Pinto

Tese para obtenção do Grau de Doutor em
Química
(3º ciclo de estudos)

Orientadoras: Prof. Doutora Maria José Alvelos Pacheco
Doutora Annabel Dias Barrocas Fernandes

Júri:
Prof. Doutor Paulo Jorge da Silva Almeida
Prof. Doutora Maria de Fátima Nunes Carvalho
Prof. Doutora Manuela Cristina P. C. de Almeida Figueiredo
Prof. Doutora Ana Maria Carreira Lopes
Prof. Doutora Maria de Lurdes Ciríaco
Prof. Doutora Maria José de Alvelos Pacheco

Março de 2023

Declaração de Integridade

Eu, Cláudia Vanessa Marite Garcia Pinto, que abaixo assino, estudante com o número de inscrição D2003 do 3º ciclo de estudos em Química da Faculdade de Ciências, declaro ter desenvolvido o presente trabalho e elaborado o presente texto em total consonância com o **Código de Integridades da Universidade da Beira Interior**.

Mais concretamente afirmo não ter incorrido em qualquer das variedades de Fraude Académica, e que aqui declaro conhecer, que em particular atendi à exigida referenciação de frases, extratos, imagens e outras formas de trabalho intelectual, e assumindo assim na íntegra as responsabilidades da autoria.

Universidade da Beira Interior, Covilhã 30 /03 /2023

Cláudia Vanessa M. Garcia Pinto

Dedico este trabalho à minha família ...

Agradecimentos

Em primeiro lugar a Deus pela vida e aos meus pais (Bivar e Ivone).

Às minhas orientadoras, a Professora Doutora Maria José Alvelos Pacheco e a Doutora Annabel Dias Barrocas Fernandes, pela orientação científica, conhecimentos transmitidos, disponibilidade demonstrada, pelo apoio e acima de tudo pela amizade durante a realização da tese.

Às Professoras Doutoradas Albertina Marques e Ana Carreira Lopes, pela disponibilidade e ajuda prestada durante a execução do trabalho experimental e tratamento dos dados sobre a solubilidade dos corantes estudados. À Professora Doutora Lurdes Ciriaco e ao Professor Doutor Joaquim Graça pelo incentivo.

Ao Instituto Nacional de Gestão de Bolsas Externas (INAGBE) pelo financiamento da bolsa de estudo e ao Instituto Superior de Ciências de Educação ISCED-Huíla pela dispensa.

Ao Departamento de Química da UBI e técnicos de laboratório. No Departamento de Ciência e Tecnologia Têxteis, deixo o meu apreço ao Professor Doutor Rui Miguel por me ter permitido realizar os tingimentos no laboratório-têxtil, e ter disponibilizado quer a matéria-prima, quer os equipamentos, necessários para os processos de tingimento. Ao professor Doutor José Lucas (*in memoriam*) um agradecimento, muito especial, por toda a disponibilidade sempre demonstrada e pelos conhecimentos transmitidos. Um apreço muito especial ao Eng.º José Machado pela sua paciência, disponibilidade e ajuda prestada no laboratório nos ensaios de tingimentos. Agradecimentos extensivos ao Professor Doutor Paulo Fiadeiro pelos conhecimentos transmitidos e ajuda nas análises colorimétricas dos tecidos.

Às minhas colegas de laboratório, Ana Rodrigues, Maria João e Ana Baía, pelo companheirismo, risos e lágrimas. Deixo também um abraço para as meninas Leida e Inês, pela companhia nestes últimos dias de trabalho.

Aos meus amores, marido (Carlos Pinto) pelo companheirismo e filhos (Kris, Mayani e Carlos Júnior) pelas perguntas engraçadas sobre o trabalho desenvolvido, pelo carinho e compreensão em alguns momentos que precisaram atenção e não lhes foi dada. Aos meus sogros, em especial à mãe Maria pelas palavras de apoio.

Aos meus compadres e amigos Rasga e Calita pela força nos momentos de desânimo. Aos meus irmãos biológicos (Ana, Etiandro e Ludmila) e adotivos (Paula, Loide, Solange, Teresa...), aos meus amigos Alcides, Vladi. Não esquecendo daqueles, cujos nomes não se fazem presentes aqui, mas atuaram-me de forma indireta.

A todos, o meu muito obrigada!

Resumo

A indústria têxtil é um dos principais setores socioeconômicos a nível mundial. Apesar de suprir algumas necessidades básicas do homem, a indústria têxtil é vista como sendo um setor problemático para o meio ambiente, quer pelo elevado consumo de água, quer por gerar um grande volume de efluentes líquidos. Embora a reutilização de efluentes tratados em novos processos de tingimento tenha vindo a ser abordada para promover a utilização sustentável da água na indústria têxtil, as tecnologias convencionais nem sempre fornecem resultados satisfatórios, isto é, os efluentes tratados com a qualidade necessária para a sua reutilização, principalmente devido à presença de corantes e de uma elevada salinidade. Além disso, muitos dos produtos auxiliares do tingimento das fibras, como agentes igualizadores, dispersantes, humectantes, etc., não são consumidos durante o processo de tingimento, e acabam no efluente final, conferindo-lhe, em alguns casos, elevada toxicidade. Assim, para que o seu reaproveitamento seja economicamente viável, é necessário desenvolver processos de tratamento eficientes, que levem a efluentes tratados com a qualidade mínima necessária para o seu reaproveitamento. Neste contexto, os processos de oxidação eletroquímica (OE) são considerados uma tecnologia de tratamento de águas residuais bastante promissora para o tratamento de efluentes têxteis.

O trabalho apresentado nesta tese teve como objetivo principal avaliar o uso da oxidação eletroquímica, com ânodos de diamante dopado com boro (BDD), para o tratamento de efluentes de processos de tingimento de lã e posterior reutilização em novos processos de tingimento. Foi estudada a reutilização de efluentes de tingimento de lã tratados por OE usando (i) o corante ácido Azul Telon® RR, pertencente à classe das antraquinonas, e (ii) uma mistura tricrômica de corantes Nylosan®: Vermelho N-2RBL, Amarelo N-3RL e Azul N-GL Mix. Para os dois casos foi avaliada a influência do uso de efluentes tratados com diferentes qualidades (elevada e moderada) na qualidade do tingimento de tecidos de lã. No caso em que se usou a mistura tricrômica de corantes Nylosan®, foi também avaliada a ecotoxicidade durante os ciclos de reutilização.

Paralelamente ao estudo de reutilização dos banhos de tingimento, foi determinada experimentalmente, pelo método de equilíbrio, a variação com a temperatura da solubilidade em água de dois corantes usados na indústria têxtil, o corante reativo Vermelho-Brilhante Levafix E-4B e o Azul Telon® RR. Para o Azul Telon® RR, foi ainda estudada a influência, na sua solubilidade, a 25 °C, da presença dos auxiliares de tingimento sulfato de sódio e Avolan® UL 75.

Os principais resultados obtidos nos estudos de reutilização permitiram concluir que, no caso do corante Azul Telon® RR, os efluentes de tingimento tratados por OE com um ânodo de BDD têm uma influência positiva no processo de tingimento, fazendo aumentar a afinidade entre o corante e a fibra. Assim, mesmo após uma redução de 15% na quantidade de corante necessária para a realização de tingimentos com efluente tratado (60 mA cm⁻²; 6 h) foi alcançada uma diferença de

cor (ΔE^*) de 1,19, que cumpre os requisitos menos restritivos para a qualidade do tingimento. Por outro lado, quanto maior o estado de oxidação da matéria orgânica existente no efluente tratado, maior é a adsorção do corante pela fibra. Contudo, para a obtenção de um efluente num estado de oxidação superior é necessário aumentar a intensidade de corrente aplicada ou o tempo de tratamento, o que se traduz num custo energético mais elevado. Em relação à solidez à lavagem dos tecidos tingidos com um banho feito à base de água ou de efluente de tingimento tratado, concluiu-se que não há diferenças significativas no tecido multifibra tingido com os dois tipos de banho.

Em relação aos estudos efetuados com a mistura tricrômica de corantes Nylosan®, o desempenho dos processos de tingimento que utilizaram águas residuais tratadas de qualidade moderada (obtida nos ensaios a 60 mA cm⁻²) ou elevada (obtida nos ensaios a 100 mA cm⁻²) conduziram a amostras de tecidos tingidos com valores de ΔE^* de 1,0 e com solidez da cor à lavagem semelhante à obtida pelos tecidos do tingimento utilizando água, de onde se retira, mais uma vez, a conclusão que para o reaproveitamento eficiente de efluentes de tingimento têxtil não é necessária uma água de elevada qualidade. Os estudos de ecotoxicidade para *Daphnia magna* efetuados ao longo destes ensaios mostraram que, durante a reutilização dos efluentes, não há aumento da ecotoxicidade, havendo mesmo uma redução, o que permite uma reutilização mais exaustiva do efluente tratado.

Assim, de um modo geral, e embora sejam necessários mais estudos, tudo aponta para que a OE seja um processo a ter em conta no que concerne à reutilização dos banhos de tingimento pela indústria têxtil.

Palavras-chave

Efluentes têxteis; oxidação eletroquímica; reutilização de efluentes; ânodo de BDD; lã; processo de tingimento; corantes têxteis; solubilidade

Abstract

The textile industry is one of the main socio-economic sectors worldwide. Despite supplying some basic human needs, the textile industry is seen as a problematic sector for the environment, either because of the high consumption of water or because it generates a large volume of liquid effluents. Although the reuse of treated effluents in new dyeing processes has been approached to promote the sustainable use of water in the textile industry, conventional technologies do not always provide satisfactory results, that is, treated effluents with the necessary quality for their reuse, mainly due to the presence of dyes and high salinity. In addition, many of the fiber dyeing auxiliary products, such as equalizing, dispersing, wetting agents, etc., are not consumed during the dyeing process, and end up in the final effluent, giving it, in some cases, high toxicity. Thus, for its reuse to be economically viable, it is necessary to develop efficient treatment processes that lead to treated effluents with the minimum quality necessary for their reuse. In this context, electrochemical oxidation (OE) processes are considered a very promising wastewater treatment technology for the treatment of textile effluents.

The work presented in this thesis had as main objective to evaluate the use of electrochemical oxidation, with boron-doped diamond (BDD) anodes, for the treatment of effluents from wool dyeing processes and subsequent reuse in new dyeing processes. The reuse of wool dyeing effluents treated by OE was studied using (i) the acid dye Blue Telon® RR, belonging to the anthraquinone class, and (ii) a trichrome mixture of Nylosan® dyes: Red N-2RBL, Yellow N-3RL and Blue N-GL Mix. For both cases, the influence of the use of treated effluents with different quality (high and moderate) on the quality of the dyeing of wool fabrics was evaluated. In the case where the trichrome mixture of Nylosan® dyes was used, the ecotoxicity during the reuse cycles was also evaluated. Parallel to the study of reuse of dyeing baths, it was studied the variation of the solubility, with temperature, in water of two dyes used in the textile industry, the reactive dye Brilliant Red Levafix E-4B and Telon Blue ® RR. For Azul Telon® RR, the influence, on its solubility, at 25 °C, of the presence of dyeing aids sodium sulfate and Avolan® UL 75 was also studied.

The main results obtained in this work allowed the conclusion that, in the case of the acid dye Blue Telon® RR, the dyeing effluents treated by OE with a BDD anode have a positive influence on the dyeing process, increasing the affinity between the dye and the fiber. Thus, even after a 15% reduction in the amount of dye required for dyeing with treated effluent (60 mA cm^{-2} ; 6 h), a color difference (ΔE^*) of 1.19 was achieved, which meets the less stringent requirements for dyeing quality. On the other hand, the higher the degree of oxidation of the effluent, the higher is the adsorption of the dye by the fiber. However, to obtain an effluent in a higher oxidation state, it is necessary to increase the intensity of the applied current or the treatment time, which translates into a higher energy cost. Regarding the washing fastness of the fabrics dyed with a

bath made with fresh water or treated dyeing effluent, it was concluded that there are no significant differences in the multifiber fabric dyed with the two types of baths.

Regarding the studies carried out with the trichrome mixture of Nylosan® dyes, the performance of the dyeing processes that used treated wastewater of moderate quality (obtained in the tests at 60 mA cm⁻²) or high (obtained in the tests at 100 mA cm⁻²) led to samples of dyed fabrics with ΔE^* values of 1.0 and with color fastness to washing similar to those obtained by dyeing fabrics using fresh water, from which, once again, the conclusion is that, for efficient reuse of textile dyeing effluents, high quality water is not required. The ecotoxicity towards *Daphnia magna* studies carried out for these tests showed that during the reuse of effluents a reduction in ecotoxicity was observed, which allows a more exhaustive reuse of the treated effluent.

Thus, in general, and although more studies are needed, everything points to the OE being a process to be considered regarding the reuse of dyeing baths by the textile industry.

Keywords

Textile wastewater; electrochemical oxidation; wastewater reuse; BDD anode; wool; dyeing process; textile dyes; solubility.

Índice

Lista de Figuras	xvii
Lista de Tabelas	xix
Lista de Acrónimos, Abreviaturas e Siglas	xxi
1. Introdução	1
1.1 Enquadramento do trabalho	1
1.2 Objetivos	3
1.3 Estratégia do trabalho	4
1.4 Organização da tese	5
2. Fundamentos e Revisão da Literatura	7
2.1 Indústria têxtil	7
2.1.1 Processo de produção	7
2.1.2 Impacto ambiental da indústria têxtil	10
2.2 Corantes têxteis e processo de tingimento	13
2.2.1 Corantes	13
2.2.1.1 Classificação de corantes	13
2.2.1.2 Solubilidade de corantes	15
2.2.2 Processo de tingimento	17
2.2.3 Colorimetria	20
2.3 Efluentes da indústria têxtil: tratamento e reutilização	24
2.3.1 Caracterização dos efluentes	24
2.3.2 Tratamento dos efluentes	25
2.3.2.1 Oxidação eletroquímica	27
2.3.2.2 Modelo cinético da combustão de compostos orgânicos	32
2.3.3 Reutilização de efluentes tratados	35
3. Materiais e Métodos	51
3.1 Reagentes	51
3.2 Montagens usadas nos ensaios eletroquímicos	52
3.3 Equipamento usado nos ensaios de tingimento à escala laboratorial	53
3.4 Montagem usada para a determinação da solubilidade	54
3.5 Métodos de análise	54
3.5.1 Carência química de oxigénio	55
3.5.2 Carbono total, orgânico e inorgânico	56
3.5.3 Espectrofotometria de absorção molecular no UV-Visível	56
3.5.4 Análise cromatográfica	57
3.5.5 pH e condutividade	57
3.5.6 Avaliação da ecotoxicidade	57
3.5.7 Análise da qualidade dos tecidos tingidos	58

3.5.7.1 Análise colorimétrica	58
3.5.7.2 Análise da solidez	59
4. Degradação Eletroquímica de Corantes Nylosan®	61
4.1 Material e métodos	62
4.1.1 Reagentes	62
4.1.2 Ensaio de degradação	63
4.2 Resultados e discussão	63
4.2.1 Corante Nylosan® Amarelo N-3RL	64
4.2.2 Corante Nylosan® Vermelho N-2RBL	67
4.2.3 Corante Nylosan® Azul N-GL Mix	68
4.2.4 Mistura de corantes	69
4.3 Conclusões	70
5. Determinação da Solubilidade de Corantes	73
5.1 Material e métodos	75
5.1.1 Reagentes	75
5.1.2 Ensaio para a determinação da solubilidade	75
5.2 Discussão dos resultados	77
5.2.1 Solubilidade do corante Vermelho Brilhante Levafix E-4B em água	77
5.2.2 Solubilidade do corante ácido Azul Telon® RR	80
5.3 Conclusões	82
6. Tratamento Eletroquímico de Efluentes do Processo de Tingimento de Tecidos de Lã com o Corante Azul Telon® RR: Reutilização do Efluente Tratado	83
6.1 Materiais e métodos	84
6.1.1 Reagentes e materiais	84
6.1.2 Processo de tingimento	85
6.1.3 Tratamento eletroquímico do efluente do processo de tingimento	86
6.1.4 Reutilização do efluente tratado eletroquimicamente no processo de tingimento	87
6.2 Resultados e discussão	88
6.2.1 Tratamento eletroquímico do efluente do processo de tingimento: Ensaio preliminares	88
6.2.2 Primeiro ciclo de tratamento EO e reutilização	89
6.2.3 Segundo ciclo de tratamento EO e reutilização	95
6.3 Conclusões	100
7. Tratamento Eletroquímico de Efluentes do Processo de Tingimento de Tecidos de Lã com uma Mistura Tricromática de Corantes Ácidos Nylosan®: Reutilização do Efluente Tratado	101
7.1 Materiais e métodos	102
7.1.1 Reagentes e materiais	102
7.1.2 Processo de tingimento	103
7.1.3 Tratamento eletroquímico do efluente do processo de tingimento	104

7.1.4 Reutilização do efluente tratado eletroquimicamente no processo de tingimento	105
7.1.5 Métodos de análise	106
7.2 Resultados e discussão	106
7.2.1 Primeiro ciclo de reutilização do efluente tratado por OE	106
7.2.2 Segundo ciclo de reutilização do efluente tratado por OE	113
7.2.3 Implicações práticas deste estudo	115
7.3 Conclusões	115
8. Conclusões Finais e Perspetivas de Trabalho Futuro	117
Referências Bibliográficas	121
Apêndices	133

Lista de Figuras

- Figura 1.1 – Esquema simplificado da estratégia usada no trabalho desde o processo de tingimento da lã ao processo de reutilização.
- Figura 2.1 – Fluxograma geral do processo produtivo da indústria têxtil (adaptado de Twardokus, 2004).
- Figura 2.2 – Espaço de cor CIELab (Fonte: <https://sensing.konicaminolta.us>).
- Figura 2.3 – Sistema de coordenadas do espaço de cor CIELab e CIELCh: L^* (luminosidade), a^* e b^* (coordenadas da cor), C^* (cromaticidade) e h (ângulo de tonalidade) (Fonte: Christie, 2015).
- Figura 3.1 – Montagem 1 usada nos ensaios de oxidação eletroquímica com recirculação (adaptado de Pacheco, 2006).
- Figura 3.2 – Montagem 2 usada nos ensaios de oxidação eletroquímica com agitação.
- Figura 3.3 – Equipamento de tingimento, da marca Mathis Labomat, modelo BF-A12.
- Figura 3.4 – Montagem experimental usada na determinação da solubilidade: (a) célula de paredes duplas com a solução saturada em equilíbrio com a fase sólida no interior; (b) banho termostatizado; c) termostato; (d) refrigerador; (e) placa de agitação; e (f) termômetro de vidro (adaptado de Pires, 2013).
- Figura 3.5 – Tecido testemunho multifibra usado para avaliar a solidez do tingimento nos tecidos de lã.
- Figura 4.1 – Estrutura de alguns dos corantes que compõem as misturas comerciais usadas neste estudo: (a) Nylosan® Vermelho N-2RBL (C.I. Acid red 336); (b) Nylosan® Azul N-GL Mix (C.I. Acid blue 230) e (c) Nylosan® Amarelo N-3RL (C.I. Acid orange 67).
- Figura 4.2 – Espectros de absorção no UV-Vis das substâncias corantes AmN, VN e AzN.
- Figura 4.3 – Variações da CQO ao longo dos ensaios de eletrodegradação do corante AmN, para diferentes concentrações iniciais de AmN, 100 e 300 mg L⁻¹, diferentes densidades de corrente aplicada, 10 e 30 mA cm⁻², com dois eletrólitos diferentes, (a) Na₂SO₄ e (b) NaCl 5 g L⁻¹. As linhas correspondem ao ajuste exponencial, apresentado na Tabela 4.3.
- Figura 4.4 – Espectros de UV-Vis obtidos nos ensaios de degradação do corante AmN realizados utilizando como eletrólito (a) Na₂SO₄ ou (b) NaCl e evolução da absorbância medida aos comprimentos de onda de (c) 436 e (d) 292 nm. [AmN]₀=300 mg L⁻¹; [eletrólito] = 5 g L⁻¹; j=30 mA cm⁻².
- Figura 4.5 – Variação da (a) CQO, (b) espectros de UV-Vis e (c) absorbância a diferentes λ , obtidos nos ensaios de degradação do corante VN realizados utilizando como eletrólito Na₂SO₄, 5 g L⁻¹, com diferentes concentrações iniciais de corante e densidade de corrente de 30 mA cm⁻². [VN] em mg L⁻¹; t em h.
- Figura 4.6 – Variação da (a) CQO, (b) espectros de UV-Vis e (c) absorbância a diferentes λ , obtidos nos ensaios de degradação do corante AzN, utilizando como eletrólito Na₂SO₄, 5 g L⁻¹, com diferentes concentrações iniciais de corante e densidade de corrente de 30 mA cm⁻². [AzN] em mg L⁻¹; t em h.

Figura 4.7 – Variação da (a) CQO e COD, (b) espectros de UV-Vis e (c) absorbância a diferentes λ , obtidos nos ensaios de degradação de misturas dos corantes AmN, VN e AzN, utilizando como eletrólito Na_2SO_4 , 5 g L^{-1} , com 100 mg L^{-1} de concentração inicial de cada um dos corantes, à densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} .

Figura 5.1 – Fórmula estrutural do corante Vermelho Brilhante Levafix E-4B.

Figura 5.2 – Fórmula estrutural do corante ácido Azul Telon® RR.

Figura 5.3 – Espectros de absorção no UV-Vis de soluções aquosas do corante Vermelho Brilhante Levafix E-4B (VBL-E) a diferentes concentrações. A curva de calibração obtida [Abs.543 nm vs C (g_{corante} kg⁻¹solvente)] encontra-se inserida no canto superior direito.

Figura 5.4 – Ajuste de uma equação do 2º grau aos dados de solubilidade do corante vermelho Brilhante Levafix E-4B, em água, em função da temperatura.

Figura 5.5 – Espectros de absorção no UV-Vis de soluções aquosas do corante Azul Telon® RR (ATRR) obtidas a diferentes concentrações. A curva de calibração obtida [Abs.637 nm vs C (g_{corante} kg⁻¹solvente)] encontra-se inserida no canto superior direito.

Figura 5.6 – Ajuste da curva de solubilidade do corante Azul Telon® RR em água em função da temperatura.

Figura 6.1 – Substrato de lã usado nos tingimentos com o Azul Telon® RR.

Figura 6.2 – Estudo da influência da densidade de corrente aplicada na variação da absorbância a 637 nm (a), CQO (b), e COD (c), ao longo do tempo, nos ensaios de degradação eletroquímica do efluente real (1º tingimento).

Figura 6.3 – Percentagem de esgotamento do corante para os processos de tingimento em que os banhos foram preparados com água e com os efluentes do processo de tingimento tratados por OE nas diferentes condições experimentais (1º ciclo de reutilização).

Figura 6.4 – Variação de ΔL^* (a) e ΔE^* (b) com a CQO dos efluentes tratados por OE a diferentes condições experimentais, utilizados no processo de tingimento.

Figura 6.5 – Percentagem de esgotamento do corante para os processos de tingimento em que os banhos foram preparados com água e com os efluentes do processo de tingimento tratados por OE, no 2º ciclo de reutilização.

Figura 6.6 – Consumo de energia elétrica da célula eletroquímica, nas diferentes condições experimentais estudadas, para o 1º e 2º tratamento de OE.

Figura 7.1 – Tecido de lã usado nos tingimentos com a mistura tricrômica de corantes ácidos Nylosan®.

Figura 7.2 – Diagrama esquemático dos processos. Ciclos de tratamento-reutilização.

Figura 7.3 – Decaimento no tempo da absorbância medida a (a) 436 nm; (b) 525 nm; e (c) 620 nm, durante os ensaios preliminares de OE realizados a diferentes j .

Figura 7.4 – Variação no tempo de (a) CQO; (b) COD, e (c) pH, durante os ensaios preliminares de EO realizados a diferentes j .

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Principais aspetos e impactos ambientais associados à indústria têxtil.

Tabela 2.2 – Principais grupos de corantes, classificados de acordo com o modo de fixação à fibra têxtil (Guaratini e Zanoni, 2000; Benkhaya, et al., 2020).

Tabela 2.3 – Principais tipos de auxiliares de tingimento utilizados e respetiva função no processo de tingimento (adaptado de Burkinshaw e Salihu, 2019).

Tabela 2.4 – Caracterização de efluentes têxteis (adaptado de Yaseen e Scholz, 2019).

Tabela 2.5 – Processos utilizados para remoção da cor no tratamento de efluentes têxteis e suas principais vantagens e desvantagens (Guaratini e Zanoni, 2000; Silva, 2013).

Tabela 2.6 – Resultados obtidos e respetivas condições experimentais aplicadas na degradação de alguns efluentes corados, reais ou simulados, por oxidação eletroquímica utilizando ânodos de BDD (Brillas e Martínez-Huitle, 2015).

Tabela 2.7 – Requisitos de águas residuais tratadas para reutilização na indústria têxtil propostos no Projeto Europeu Aquafit4Use (Vajnhandl e Valh, 2014; Silva et al, 2018).

Tabela 2.8 – Compilação de estudos realizados sobre a reutilização de efluentes têxteis tratados por diferentes tecnologias.

Tabela 2.9 – Compilação de estudos realizados sobre a reutilização de efluentes têxteis tratados por oxidação eletroquímica.

Tabela 3.1 – Especificação dos reagentes utilizados nas diferentes metodologias analíticas.

Tabela 4.1 – Especificação dos reagentes usados como eletrólito suporte e dos corantes.

Tabela 4.2 – Condições experimentais usadas nos ensaios de degradação eletroquímica com o corante AmN.

Tabela 4.3 – Resultados do ajuste das Equações 2.28 e 2.31 aos dados contidos na Figura 4.3.

Tabela 4.4 – Resultados do ajuste das Equações 2.28 e 2.31 aos dados contidos na Figura 4.5 a.

Tabela 4.5 – Resultados do ajuste das Equações 2.28 e 2.31 aos dados contidos na Figura 4.6 a.

Tabela 4.6 – Resultados do ajuste das Equações 2.28 e 2.31 aos dados contidos na Figura 4.7 a.

Tabela 5.1 – Especificação dos reagentes usados para a determinação experimental da solubilidade.

Tabela 5.2 – Valores médios da solubilidade (S) do corante Vermelho Brilhante Levafix E-4B em função da temperatura e respetivos desvios padrão (s).

Tabela 5.3 – Valores médios da solubilidade (S) do corante Azul Telon® RR em função da temperatura e respetivos desvios padrão (s).

Tabela 6.1 – Especificações do corante, auxiliares de tingimento e outros reagentes utilizados.

Tabela 6.2 – Caracterização do efluente de tingimento primário utilizado neste estudo.

- Tabela 6.3 – Caracterização dos efluentes de tingimento tratados por OE, nas diferentes condições experimentais, e os valores dos consumos específicos de energia.
- Tabela 6.4 – Diferença total de cor (ΔE^*) e diferenças entre L^* , a^* e b^* , para o processo de tingimento utilizando os efluentes de tingimento tratadas por OE, nas diferentes condições experimentais.
- Tabela 6.5 – Solidez da cor à lavagem dos tecidos de lã tingidos com água (tingimento primário) e com os efluentes tratadas por OE, nas diferentes condições experimentais, no 1º ciclo de reutilização.
- Tabela 6.6 – Caracterização dos efluentes de tingimento obtidos após o 1º ciclo de reutilização.
- Tabela 6.7 – Caracterização dos efluentes de tingimento obtidos após o 2º tratamento por OE, nas diferentes condições experimentais, e os valores dos consumos específicos de energia.
- Tabela 6.8 – Diferença total de cor (ΔE^*) e diferenças entre L^* , a^* e b^* , dos tecidos obtidos do 2º ciclo de reutilização.
- Tabela 6.9 – Solidez da cor à lavagem dos tecidos de lã tingidos com água (tingimento primário) e com as efluentes tratadas por OE, nas diferentes condições experimentais, no 2º ciclo de reutilização.
- Tabela 6.10 – Diferença de cor total (ΔE^*) e diferenças entre L^* , a^* e b^* , obtidas a partir das amostras de tecido de lã tingidas com efluente tratado a 60 mA cm⁻², durante 6 h, utilizando concentrações reduzidas de corante.
- Tabela 7.1 – Especificação dos corantes, auxiliares e outros reagentes usados na degradação e tingimentos dos tecidos de lã.
- Tabela 7.2 – Composição do banho de tingimento para o processo de tingimento com combinação tricromática dos corantes ácidos Nylosan®.
- Tabela 7.3 – Caracterização do efluente obtido no processo de tingimento primário, antes e após o tratamento por OE a 60 e a 100 mA cm⁻².
- Tabela 7.4 – Resultados da ecotoxicidade para *Daphnia magna* de Nylosan® Amarelo N-3RL, Nylosan® Vermelho N-2RBL, Nylosan® Azul N-GL Mix, Sarabid PAW e SERA WET C-NR.
- Tabela 7.5 – Diferença de cor total (ΔE^*) e diferenças entre L^* , a^* e b^* obtidas no primeiro ciclo de reutilização.
- Tabela 7.6 – Solidez da cor à lavagem dos tecidos de lã tingidos com água (tingimento primário) e com efluente tratado por OE.
- Tabela 7.7 – Caracterização do efluente obtido no processo de tingimento com reutilização de efluente tratado, antes e após o tratamento por OE a 60 e a 100 mA cm⁻².
- Tabela 7.8 – Diferença de cor total (ΔE^*) e diferenças entre L^* , a^* e b^* obtidas a partir do segundo ciclo de reutilização.
- Tabela 7.9 – Solidez da cor à lavagem dos tecidos de lã tingidos com água (tingimento primário) e com efluente tratado, após o segundo tratamento com OE.

Lista de Acrónimos, Abreviaturas e Siglas

A	Área de eléctrodo
Abs.	Absorbância
AmN	Corante Nylosan® Amarelo N-3RL
ATRR	Corante Azul Telon® RR
AzN	Corante Nylosan® Azul N-GL Mix
BDD	Diamante dopado com boro
C	Concentração
CAG	Carvão ativado granular
CIE	Comissão Internacional de Iluminação
COD	Carbono orgânico dissolvido
COV	Compostos orgânicos voláteis
CQO	Carência química de oxigénio
DSA	Âodos dimensionalmente estáveis
E	Consumo de energia elétrica
EC	Eletrocoagulação
EC ₅₀	Concentração responsável por imobilizar 50% da população
E _{sp}	Consumo específico de energia
F	Constante de Faraday
FAS	Solução de sulfato ferroso amoniacal
I	Intensidade de corrente
IEC	Comissão Eletrotécnica Internacional
ISO	Organização Internacional de Normalização
<i>j</i>	Densidade de corrente
<i>j</i> _{lim}	Densidade de corrente limite
k	Condutividade iónica
k _m	Coefficiente de transferência de massa
m	Massa
MBR	Bioreator de membrana
MF	Microfiltração
<i>n</i>	Número de eletrões transferidos
NF	Nanofiltração
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico
OE	Oxidação eletroquímica
OI	Osmose inversa
PEOA	Processos eletroquímicos de oxidação avançada
POA	Processos de oxidação avançada
s	Desvio-padrão
S	Solubilidade
SOB	Substâncias bio-orgânicas
t	Tempo
T	Temperatura
TU	Unidades tóxicas
TOC	Carbono orgânico total
U	Diferença de potencial da célula

UF	Ultrafiltração
UV	Ultravioleta
V	Volume de solução
Vis.	Visível
VN	Corante Nylosan® Vermelho N-2RBL
ΔE^*	Diferença total de cor
λ	Comprimento de onda
λ_{max}	Comprimento de onda de máxima absorção
η	Eficiência de corrente

Capítulo 1

Introdução

Neste capítulo é feita uma contextualização do problema gerado pelo consumo intensivo de água pela Indústria Têxtil que, simultaneamente, conduz a um volume elevado de efluentes, que urge tratar, de modo a permitir a reutilização da água. O enquadramento e os objetivos deste trabalho, a estratégia seguida para alcançar esses objetivos e a estrutura desta tese são, também, temas deste capítulo.

1.1 Enquadramento do trabalho

A água é um recurso natural cada vez mais escasso. Este facto é consequência do crescimento populacional, que leva a uma crescente procura de água, quer em quantidade, quer em qualidade, para os mais diversos fins: consumo humano, irrigação, indústria, etc. Nas últimas décadas, tem-se verificado uma diminuição da quantidade e da qualidade da água disponível, provocada pelo desperdício e má utilização deste recurso nas várias atividades industriais desenvolvidas pelo Homem, tendo como consequência um impacto ambientalmente muito negativo nos recursos aquíferos (Beltrame, 2000; Zanoni e Yamanaka, 2016).

A indústria têxtil é um dos setores industriais que consome maior quantidade de água no processo produtivo, designadamente nas etapas de tingimento, branqueamento, estampagem e lavagem. Estudos realizados indicam que a produção de uma tonelada de tecido acabado, dependendo das suas características, gasta entre 35 a 325 m³ de água (Guaratini e Zanoni, 2000; CITEVE, 2012).

De acordo com a literatura, os efluentes gerados nas várias etapas do processo produtivo têxtil apresentam características complexas, contendo produtos químicos dos mais diversos grupos funcionais. Muitos dos poluentes não são devidamente tratados por processos convencionais biológicos, por serem pouco biodegradáveis, o que pode provocar riscos para a fauna e flora, causando efeitos tóxicos para os organismos vivos e para as plantas (Bezerra et al., 2021).

Os corantes sintéticos são compostos orgânicos amplamente usados na indústria têxtil no processo de tingimento, para além de outros produtos químicos, como sais e auxiliares de tingimento. Embora alguns corantes têxteis possam ser degradados em condições anaeróbias, como os corantes azo, por redução da ligação N=N, formam-se aminas aromáticas que, de uma maneira geral, são resistentes à biodegradação e potencialmente tóxicas, o que constitui um problema e um grande desafio para o tratamento dos efluentes.

Os corantes possuem propriedades físico-químicas que são essenciais para a sua fixação aos diferentes tipos de fibras, tanto naturais como sintéticas (Zanoni e Yamanaka, 2016). No entanto, alguns estudos revelam que cerca de 50% dos corantes usados em processos de tingimento não se

fixam às fibras e persistem como poluentes nos efluentes gerados (Benkhaya et al., 2020). A quantidade e as características destes efluentes gerados pela indústria têxtil dependem do tipo de tecido processado, dos processos industriais aplicados, do tipo de equipamento utilizado e do consumo de água (Silva et al., 2018).

A lã é o segundo tipo de tecido de origem natural mais tingido em todo o mundo e, nas tinturarias de lã, o uso de produtos químicos e auxiliares pode chegar a 1 kg por kg de fibra de lã processado. Este consumo excessivo de produtos químicos, dos quais apenas uma parte das substâncias corantes vão integrar a fibra tingida, aliado ao elevado consumo de água durante o processo de tingimento, leva à produção de grande volume de efluente, no qual a maior parte da carga orgânica rejeitada consiste em ácidos orgânicos e outros compostos pouco biodegradáveis, que tendem a persistir no meio ambiente (Gonçalves et al., 2005).

Face ao problema dos efluentes gerados durante o tingimento, na literatura são identificadas duas abordagens de boas práticas ambientais: 1) remoção de toda a matéria poluente ou a sua redução para níveis aceitáveis – abordagem dispendiosa e difícil; 2) reciclagem e reutilização de constituintes, reduzindo o volume de água e a toxicidade do efluente, pela seleção de produtos químicos verdes (Silva, 2013). Devido à complexidade dos efluentes têxteis, especialmente quando são utilizados vários auxiliares e sais orgânicos, a avaliação da ecotoxicidade dessas águas não pode ser ignorada. No entanto, muito poucos estudos de reutilização de efluentes têxteis abordaram esta questão. Embora para a reutilização no processo têxtil possa não parecer um aspeto relevante, para outras aplicações de reutilização e para a eliminação final pode ser crucial. Além disso, é importante reconhecer o efeito dos ciclos de reutilização consecutivos na ecotoxicidade das águas residuais.

Um outro aspeto que não tem sido muito explorado em estudos de reutilização dos efluentes é a influência da composição do banho de tingimento no ciclo de reutilização do tratamento, uma vez que, para além dos corantes e sais, são muitas vezes utilizados a nível industrial vários auxiliares orgânicos no tingimento de fibras de lã.

O processamento têxtil requer água com melhor qualidade do que a descartada no ambiente. Deste modo, têm sido propostos requisitos mínimos para águas residuais tratadas serem reutilizadas nos processos da indústria têxtil, relacionados com parâmetros como a cor, carência química de oxigénio (CQO), pH, condutividade elétrica e outros (Silva et al., 2018). Existem evidências sobre o potencial de reutilização dentro da indústria têxtil, com a perspetiva de avançar para o objetivo de zero descarga de águas residuais industriais. O número de estudos que tratam da reutilização de efluentes têxteis tem vindo a aumentar, nomeadamente com foco na reutilização do efluente tratado em novos processos de tingimento (Silva et al., 2018; Núñez et al., 2019).

Estudos mais recentes têm-se focado na procura de processos de tratamento mais eficientes para remover a cor e os compostos recalcitrantes dos efluentes têxteis, como é o caso dos processos eletroquímicos. Estes têm sido amplamente estudados no tratamento de efluentes têxteis e têm-

se mostrado bastante eficientes. De entre as vantagens apresentadas por estes processos, estão a sua fácil automação e operação, o facto de não necessitarem da adição de reagentes e poderem ser integrados com outros tipos de tratamento (Fernandes, 2014; Zaroni e Yamanaka, 2016; Martínez-Huitle e Panizza, 2018). No processo de oxidação eletroquímica (OE) não há produção de lamas ou concentrados e a concentração dos sais, como o sulfato de sódio, mantém-se, geralmente, inalterada, o que, considerando a elevada salinidade dos efluentes têxteis, pode constituir uma vantagem para a reutilização destes efluentes têxteis (Sala et al., 2014; Rosa et al., 2015; Orts et al., 2019). De entre os materiais de ânodo mais utilizados no processo de oxidação eletroquímica tem-se destacado o diamante dopado com boro (BDD), por conduzir a remoções de carga orgânica e eficiências de corrente elevadas.

O conhecimento das propriedades físico-químicas e termodinâmicas dos corantes, como a sua solubilidade, é de extrema importância quer para os processos em que os corantes são utilizados, quer para os processos envolvidos na sua degradação. Apesar dos inúmeros estudos existentes envolvendo corantes, ainda é pouca a informação sobre as suas propriedades termodinâmicas. Torna-se, assim, pertinente o desenvolvimento de estudos que contribuam para o aumento do conhecimento das propriedades dos corantes, sendo a solubilidade uma das propriedades principais dos corantes. Deste modo, o seu estudo é fundamental para o estabelecimento das condições de utilização do corante, visando o aumento da percentagem de corante que se fixa às fibras, e a consequente diminuição da sua concentração nos efluentes.

1.2 Objetivos

Este trabalho teve como objetivo principal avaliar o uso da oxidação eletroquímica, com ânodo de BDD, para o tratamento de efluente de um processo de tingimento de lã (simulado e real) e posterior reutilização em novos processos de tingimento.

De modo a atingir o objetivo principal, foram definidas as seguintes questões de investigação:

- i) avaliar a influência das variáveis operacionais da OE (densidade de corrente aplicada e duração do tratamento) no tratamento de um efluente de tingimento, contendo corantes, sulfato de sódio, agentes de igualização e humectantes, tendo em vista a sua qualidade para posterior reutilização, i.e., qualidade como água de processo e ecotoxicidade para o organismo modelo *Daphnia magna*;
- ii) estudar a possibilidade de recuperação completa do sal e a sua reutilização em novos tingimentos;
- iii) estudar a viabilidade de reaproveitamento dos efluentes tratados em sucessivos processos de tingimento, tendo em atenção a manutenção dos parâmetros que medem a qualidade do tingimento do tecido.

1.3 Estratégia do trabalho

No presente trabalho, estudou-se a reutilização de efluentes de tingimento de fibras têxteis tratados por OE, tendo sido escolhido o corante ácido Azul Telon® RR (C.I. Acid Blue 62 - ATRR), pertencente à classe das antraquinonas, e uma mistura tricrômica de corantes Nylosan®: Vermelho N-2RBL (VN), Amarelo N-3RL (AmN) e Azul N-GL Mix (AzN), pertencentes à classe azo, comumente usados na indústria têxtil para tingir lã. A escolha destes corantes deveu-se ao facto de, na literatura, existirem poucos estudos sobre a reutilização de efluentes resultantes do tingimento de tecidos de lã utilizando misturas tricromáticas de corantes ácidos Nylosan®. Por outro lado, a influência do uso de águas residuais tratadas, com diferentes qualidades, na qualidade final do tingimento de tecidos, bem como na avaliação da ecotoxicidade durante os ciclos de reutilização, foi pouco explorada em estudos anteriores, embora seja muito importante.

Antes de se iniciar o estudo da reutilização dos banhos de tingimento foram efetuados ensaios de degradação eletroquímica, usando um ânodo de BDD, dos três corantes Nylosan® (VN, AmN e AzN), individualmente e misturados, e do corante ATRR. O objetivo desta parte do trabalho foi estudar a influência da densidade de corrente aplicada, da concentração inicial do corante e da natureza do eletrólito suporte na eficiência da degradação eletroquímica dos corantes referidos.

Após os ensaios preliminares referidos, efetuaram-se estudos de reutilização dos banhos tratados por OE, tendo-se seguido a estratégia esquematizada na Figura 1.1, tanto para o corante ATRR como para a mistura tricrômica de corantes Nylosan®. Para tal, foram efetuados tingimentos reais, à escala laboratorial, nas instalações da Universidade da Beira Interior, com o corante/mistura de corantes, seguindo a receita do tingimento da lã. Os efluentes gerados foram recolhidos e submetidos a um tratamento eletroquímico, sem adição de eletrólito, sendo estudada a influência de diferentes densidades de corrente aplicadas e o tempo de tratamento. Após tratamento, os efluentes tratados foram usados em novos processos de tingimentos. Na etapa da reutilização dos efluentes tratados em novos tingimentos não foi adicionado eletrólito. Os efluentes gerados nesta etapa foram novamente submetidos ao tratamento eletroquímico e, posteriormente, a novos ciclos de reutilização do efluente.

Durante os ensaios de degradação eletroquímica dos corantes/banhos de tingimento foram efetuadas análises de CQO, carbono orgânico dissolvido (COD), espectralométricas de absorção no UV-Visível e iões por cromatografia iónica, e para avaliar a qualidade do tingimento dos tecidos foram submetidos a análises colorimétricas e solidez à lavagem. Foram ainda efetuadas análises de ecotoxicidade para *Daphnia magna* com os efluentes tratados por OE.

Paralelamente ao estudo de reutilização dos banhos de tingimento, foi determinada experimentalmente, pelo método de equilíbrio, a variação com a temperatura da solubilidade em água de dois corantes usados na indústria têxtil, o corante reativo Vermelho-Brilhante Levafix E-4B e o Azul Telon® RR. Para o Azul Telon® RR, foi ainda estudada a influência, na sua solubilidade, a 25 °C, da presença dos auxiliares de tingimento sulfato de sódio e Avolan® UL 75.

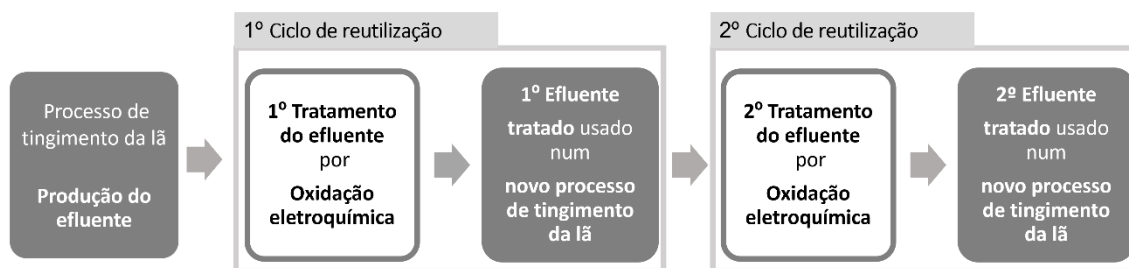


Figura 1.1: Esquema simplificado da estratégia usada no trabalho desde o processo de tingimento da lã ao processo de reutilização.

1.4 Organização da tese

A tese está estruturada em oito capítulos. Neste Capítulo 1, é feita uma breve introdução do trabalho, onde se refere a motivação para o presente estudo, os objetivos a atingir e a estratégia utilizada na persecução dos objetivos.

O Capítulo 2 consiste na revisão da literatura, onde são abordados os efeitos dos corantes têxteis e dos processos de tingimento no meio ambiente, a classificação dos corantes, a caracterização dos efluentes têxteis, e alguns conceitos sobre processos de tratamento de efluentes e reutilização dos efluentes tratados. No Capítulo 3 são apresentados os materiais e métodos usados nos processos de tingimento, nos tratamentos eletroquímicos e na reutilização dos efluentes tratados.

O Capítulo 4 descreve o estudo da degradação eletroquímica, usando um ânodo de BDD, de três corantes Nylosan®, individualmente e misturados: o Nylosan® Vermelho N-2RBL, o Nylosan® Amarelo N-3RL e o Nylosan® Azul N-GL Mix. O objetivo do estudo apresentado neste capítulo foi estudar a influência da densidade de corrente aplicada, da concentração inicial do corante e da natureza do eletrólito suporte na eficiência da degradação eletroquímica dos corantes referidos.

No Capítulo 5 são apresentados e discutidos os resultados sobre a determinação experimental da solubilidade, a diferentes temperaturas, dos corantes Vermelho-Brilhante Levafix E-4B e Azul Telon® RR. Para este último, foi ainda estudada a influência, na sua solubilidade, a 25 °C, da presença dos auxiliares de tingimento sulfato de sódio e Avolan® UL 75.

Nos Capítulos 6 e 7 são apresentados os resultados e discutido o tratamento eletroquímico dos efluentes, com reutilização sucessiva em novos banhos de tingimento da lã, em que se utilizou, respetivamente, o corante ATRR e a mistura tricrômica dos corantes Nylosan®. A qualidade do tingimento e a ecotoxicidade de alguns dos efluentes são também discutidas nestes dois capítulos.

Finalmente, no Capítulo 8, são apresentadas as conclusões mais relevantes obtidas ao longo de todo o trabalho.

Capítulo 2

Fundamentos e Revisão da Literatura

Neste capítulo é feita uma breve apresentação da indústria têxtil, do processo produtivo e impacto ambiental. São apresentados os corantes têxteis, de acordo com a sua classificação e propriedades, e os fundamentos do processo de tingimento e da colorimetria. São ainda apresentados os fundamentos do processo de oxidação eletroquímica, utilizado neste trabalho, e é feita uma revisão bibliográfica sobre o tratamento de efluentes têxteis e sua reutilização em novos tingimentos.

2.1 Indústria têxtil

A indústria têxtil é um dos maiores setores sócio-económicos a nível mundial. Em Portugal é um dos setores mais importantes da economia, representando cerca de 10% das exportações nacionais, 19% do emprego da indústria transformadora e 8% do volume de negócios da indústria transformadora (Diretório ATP, 2019). Em Angola, apesar do longo período de paralisação da indústria têxtil, o recente arranque de três unidades têxteis no país, Textang (Luanda), Africatextil (Benguela) e Satec (Kwanza-Norte), pretende dinamizar o processo produtivo de algodão nacional, criando mais de 8 mil postos de trabalho (Gazeta, n.d.).

A indústria têxtil é o setor da transformação de fibras em fios, de fios em tecidos e tecidos em peças de vestuário ou têxteis para as mais diversas aplicações. Apesar de reconhecida como uma atividade primordial, que suprime uma das necessidades básicas do homem, a indústria têxtil é também identificada como um setor problemático para o meio ambiente, quer pelo elevado consumo de água, quer pelo facto de gerar um grande volume de efluentes líquidos com elevada carga orgânica e características recalcitrantes. Segundo a literatura, a indústria têxtil consome 15% de toda a água industrial do mundo, somando um total de aproximadamente 30 milhões de m³ por ano. Do volume total de água consumido, 88% é descartado na forma de efluente, correspondendo os restantes 12% a perdas por evaporação (Kant, 2012; Yaseen e Scholz, 2019).

2.1.1 Processo de produção

O processo produtivo da indústria têxtil engloba o processamento de diversos tipos de matérias-primas (algodão, lã, fibras sintéticas e artificiais). A Figura 2.1. apresenta um fluxograma geral do processo produtivo da indústria têxtil. O processamento de cada matéria-prima é específico da mesma, podendo compreender, de uma forma genérica, as seguintes etapas: preparação da matéria-prima, fiação, tecelagem, tricotagem, tingimento, estamparia, ultimação/acabamento (Almeida, 2011). Em seguida descreve-se, de uma forma sucinta, as etapas principais mencionadas anteriormente (Soto, 2018).

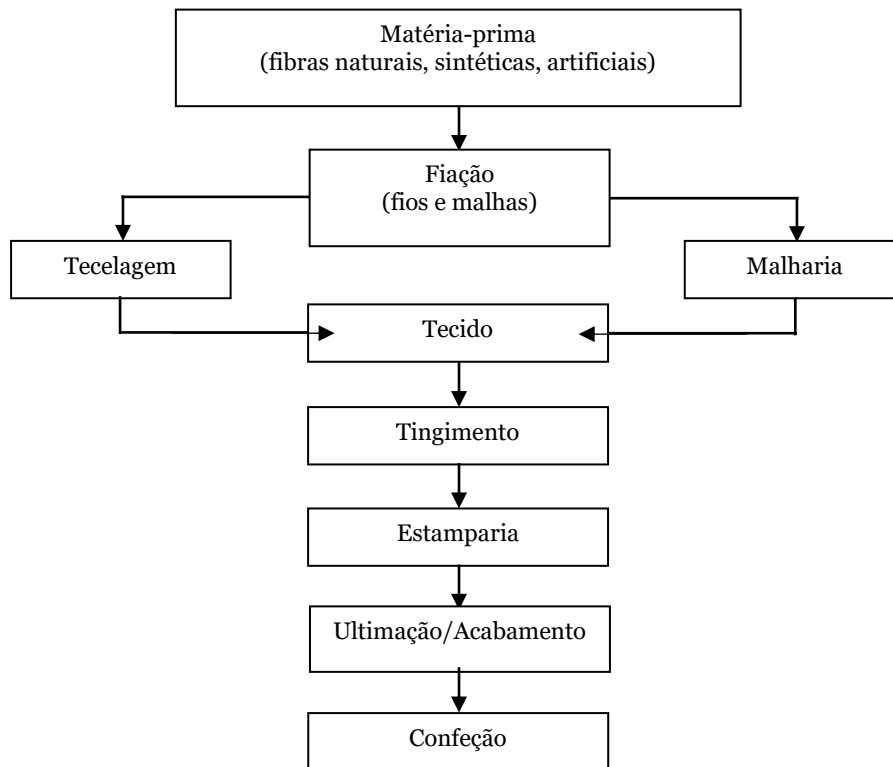


Figura 2.1: Fluxograma geral do processo produtivo da indústria têxtil (adaptado de Twardokus, 2004).

A preparação da matéria-prima engloba um conjunto de operações cujo objetivo é preparar a matéria-prima para ser processada na fiação. Esta etapa pode compreender operações de limpeza/lavagem, penteação e cardação, no caso de fibras naturais, e a transformação da matéria-prima, em forma de grânulos com os seus aditivos, em fibra, no caso das fibras sintéticas.

A fiação corresponde à transformação das fibras têxteis em fios e pode compreender as seguintes operações:

- Fiação propriamente dita, através da aplicação de estiragem e torção;
- Bobinagem, necessária para transferir o fio de um determinado tipo de suporte para outro com características mais adequadas ao processo de tecelagem;
- Retorção, para obter um fio retorcido com maior resistência ou por motivos relacionados com o aspeto desejado no artigo final tecido;
- Vaporização/humidificação, para estabelecer a humidade relativa pretendida para o fio e estabilizar a tensão acumulada no fio, por forma a que este nas operações subsequentes não tenda a enrolar-se sobre si mesmo.

A tecelagem tem por objetivo a construção do tecido, podendo ser constituída pelas seguintes fases:

- Preparação da tecelagem, que pode englobar as operações de bobinagem, urdissagem, engomagem e de montagem da teia;

- Tecelagem propriamente dita, que corresponde ao entrelaçamento dos fios da teia com os fios da trama, originados pelos movimentos da máquina de tecer;
- Revista/inspeção do tecido em cru (após tecelagem), onde se procede à identificação, classificação e rastreabilidade de defeitos.

A tricotagem tem por objetivo a produção de malhas, podendo incluir as seguintes etapas:

- Preparação da tricotagem, que pode englobar as operações de bobinagem, urdissagem, montagem, afinação do tear e programação dos desenhos;
- Tricotagem propriamente dita, que consiste no entrelaçamento de fios, utilizando técnicas de formação de laçadas, originadas pelos movimentos das máquinas de tricotar;
- Revista/inspeção das malhas, onde se procede à identificação, classificação e rastreabilidade de defeitos.

O tingimento tem como finalidade a coloração uniforme do material têxtil e pode englobar as seguintes etapas:

- Preparação ao tingimento, que inclui a preparação do receituário, a seleção/formulação do processo e equipamento a utilizar e a preparação de cargas, tendo em conta o tipo de matéria-prima utilizada e o seu estado de transformação;
- Tingimento propriamente dito, que consiste na aplicação de corantes, e outros produtos químicos, às fibras têxteis, em banhos de tingimento, e posterior lavagem, para remoção dos produtos excedentes utilizados e corante que não se fixou;
- Hidroextração, por expressão, centrifugação ou sucção, para remover a água existente no material têxtil;
- Secagem, para remover, por evaporação, a água que não foi removida na hidroextração.

A estamparia consiste na aplicação de um desenho colorido no material têxtil, e pode compreender as seguintes fases:

- Preparação da estamparia, que inclui a criação dos desenhos a estampar e preparação das pastas de corantes, espessantes e agentes fixantes;
- Estamparia propriamente dita, que consiste na deposição da pasta de estampar sobre o artigo têxtil;
- Secagem, para evitar o alastramento da pasta;
- Fixação, por calor seco, vaporização ou tratamento molhado, para garantir a aderência dos corantes à fibra;
- Lavagem, para eliminar os produtos utilizados na preparação da pasta e corante que não se fixou.

Os processos de ultimação/acabamento, para além do tingimento e estamparia, mencionada anteriormente, pode ainda envolver outras operações com o objetivo de conferir propriedades e características específicas aos substratos, tais como o aspeto, o brilho, o toque, o amarrotamento, a resistência, a estabilidade dimensional, etc. Estas operações podem ser mecânicas ou químicas,

podendo compreender etapas de cardação, tesouragem ou laminagem, decatissagem, calandragem, secagem, aplicação de agentes de acabamento, entre outras. A ultimação/acabamento engloba também o controlo final, que tem como objetivo efetuar o último controlo de qualidade ao artigo têxtil antes da sua embalagem.

O processo produtivo da indústria têxtil requer a utilização de grandes volumes de água, essencialmente nos processos de tingimento, estampagem e em outras operações de ultimação/acabamento. Também é nestes processos que o consumo de produtos químicos é maior, estando contabilizados mais de 8000 produtos químicos utilizados, a maioria tóxicos e prejudiciais para a saúde humana (Bhatt & Rani, 2013). Para além do impacto ambiental causado pelo consumo dos recursos hídricos, a emissão de águas residuais, de composição variada e complexa, é também um aspeto ambiental importante associado à indústria têxtil (Kant, 2012; Araújo et al., 2014; Hossain et al., 2018).

Sendo o processo de tingimento um dos maiores consumidores de água e de produtos químicos, incluindo os corantes, conhecidos pelas suas propriedades recalcitrantes, este processo será desenvolvido com mais detalhe na secção 2.2.2.

2.1.2 Impacto ambiental da indústria têxtil

A indústria têxtil é considerada um dos setores económicos mais poluentes. Os impactos ambientais causados fazem-se sentir sobretudo ao nível do consumo elevado de água e energia, da emissão de CO₂, resíduos sólidos e efluentes líquidos e gasosos. No que se refere a consumos, destacam-se o consumo de energia elétrica, para geração de força motriz e iluminação; o consumo de combustíveis fósseis, utilizados nas caldeiras para produção de vapor; o consumo de água, nas operações de lavagem, tingimento e ultimação; e o consumo de produtos químicos, predominante nos processos de tingimento e ultimação. De facto, este tipo de indústria utiliza grandes quantidades de eletricidade e de combustíveis. De acordo com a literatura, os valores de consumo específico de energia elétrica e térmica variam, na indústria têxtil, respetivamente, entre 43–645 kgep/t de produto e 263–1552 kgep/t de produto (Ozturk et al., 2015; Soto, 2018). Em Portugal, no ano de 2015, a indústria têxtil e do vestuário consumiu 12.576 TJ de energia, o que correspondeu a 6,7% do total da energia consumida em toda a indústria do país (Soto, 2018). Quanto ao consumo de produtos químicos, a indústria têxtil é das que mais consome, gastando anualmente, em todo o mundo, cerca de 9,3 milhões de toneladas, sendo grande parte destes produtos tóxicos (Soto, 2018).

Relativamente às saídas dos processos têxteis, destacam-se as emissões de resíduos sólidos e de efluentes gasosos e líquidos. De acordo com a literatura, a quantidade específica de resíduos sólidos produzida pela indústria têxtil é de aproximadamente 112 kg/t de produto, advindo estes resíduos maioritariamente dos processos de tecelagem, corte e confeção (Soto, 2018). No que diz respeito às emissões gasosas, estima-se que a emissão específica de dióxido de carbono na indústria têxtil seja de aproximadamente 3,5 g/kg de produto produzido, sendo as etapas onde se

geram mais emissões gasosas o tingimento e a ultimação (Ozturk et al., 2015). Os poluentes associados a estas fontes são essencialmente compostos orgânicos voláteis (COV), óxidos de azoto, óxidos de enxofre, monóxido de carbono e material particulado. Em Portugal, no ano de 2015, a indústria têxtil e do vestuário foi responsável pela produção de 104.794 toneladas de resíduos e emissão de 760.984 toneladas de gases com efeito estufa (Soto, 2018).

Atendendo aos diferentes processos associados à indústria têxtil, a Tabela 2.1 compila os principais aspetos ambientais e respetivos impactos que deles podem advir.

Tabela 2.1: Principais aspetos e impactos ambientais associados à indústria têxtil.

Aspeto ambiental	Impacto ambiental
Consumo de combustíveis fósseis	Escassez de recursos naturais não renováveis
Consumo de eletricidade	Escassez de recursos naturais não renováveis Aumento do efeito estufa/aquecimento global Chuvas ácidas
Consumo de água	Escassez de água Esgotamento de recursos hídricos
Consumo de produtos químicos	Poluição dos recursos hídricos com compostos tóxicos e não biodegradáveis Poluição visual dos recursos hídricos (cor) Escassez de água
Emissão de efluentes gasosos	Poluição do ar com COV's, CO ₂ , CO, SO _x , NO _x e outros Aumento do efeito estufa/aquecimento global Chuvas ácidas
Emissão de efluentes líquidos	Poluição dos recursos hídricos com compostos tóxicos e não biodegradáveis Coloração dos recursos hídricos Escassez de água
Emissão de resíduos sólidos	Poluição do solo Poluição do ar Poluição dos recursos hídricos

Apesar dos elevados consumos elétricos e de combustíveis, que levam à emissão de efluentes gasosos e apresentam, como principais impactos ambientais, o aumento do efeito de estufa, chuvas ácidas e escassez de recursos naturais não renováveis, o problema ambiental mais preocupante da indústria têxtil está relacionado com a poluição da água e consequente escassez desse recurso natural.

O consumo intensivo de água associado ao uso de corantes e de outros produtos químicos que são descartados nos efluentes, juntamente com as impurezas intrínsecas à matéria-prima utilizada, conduz a que seja gerado um elevado volume de efluente fortemente contaminado com compostos

tóxicos e recalcitrantes. A descarga destes efluentes no meio hídrico, sem tratamento prévio adequado, pode conduzir a consequências nefastas, tais como a disrupção dos ciclos biogeoquímicos e até mesmo a morte de organismos aquáticos. De facto, a presença de matéria orgânica e a subida dos níveis de salinidade e turvação no meio recetor podem levar à sua eutrofização, com consequente diminuição do teor de oxigénio dissolvido e morte da fauna aquática (Esteves, 2014).

No entanto, de acordo com a literatura, nos efluentes têxteis, os compostos potencialmente mais problemáticos sob o ponto de vista ambiental são os corantes, devido à sua elevada solubilidade aquosa e baixa biodegradabilidade (Kant, 2012). A maioria dos corantes é visível nos meios hídricos em concentrações inferiores a 1 mg L^{-1} , sendo esta concentração de 5 pg L^{-1} no caso dos corantes reativos (Silva, 2013). A presença de corantes reduz também a penetração da luz solar no meio aquático, afetando os fenómenos de fotossíntese e crescimento das plantas aquáticas (Esteves, 2014). Devido à sua estabilidade química e baixa biodegradabilidade, os corantes persistem nos meios aquáticos, podendo provocar danos na biota e representando um risco iminente para a saúde humana. De acordo com a literatura, alguns corantes são bastante tóxicos, sendo $100 \text{ } \mu\text{g}$ de corante por litro de água suficientes para provocar a morte do microcrustáceo *Daphnia magna* e inibir o crescimento de algas de água doce, ambos de elevada importância na cadeia trófica (de Lima et al., 2007). Também, de acordo com estudos realizados, alguns corantes apresentam potencial cancerígeno e mutagénico (Golka et al., 2004; Kaur e Gupta, 2012). Devido a todos estes potenciais impactos negativos, o tratamento adequado dos efluentes têxteis antes da sua descarga no meio hídrico é obrigatório, existindo legislação em vigor que regulamenta a descarga deste tipo de efluentes. No entanto, para além dos impactos descritos, que representam uma questão social e mancham a imagem da indústria têxtil, a poluição causada pela descarga dos efluentes têxteis acarreta outro grande impacto ambiental com consequências danosas para a indústria têxtil: a escassez de água. Há cada vez menos água doce disponível e as políticas que têm sido adotadas para proteger este recurso têm levado a um aumento dos custos de utilização e a uma diminuição da disponibilidade dos recursos hídricos. Esta realidade, representa um grande problema para a indústria têxtil, que requer grandes volumes de água para o seu processo fabril.

A reutilização de efluentes têxteis tem sido apontada como uma solução para minimizar os problemas da indústria têxtil, associados à descarga dos efluentes e à crescente escassez de água. No entanto, a maioria das tecnologias aplicadas ao tratamento de efluentes têxteis não é eficaz na remoção dos corantes, não sendo atingida a qualidade exigida para a reutilização.

2.2 Corantes têxteis e processo de tingimento

2.2.1 Corantes

Os corantes são substâncias orgânicas, geralmente constituídas por estruturas aromáticas, que absorvem e refletem a luz a determinados comprimentos de onda (λ). Esta propriedade deve-se à existência, na sua estrutura, de grupos cromóforos, caracterizados por apresentarem um elevado número de eletrões deslocalizados que se excitam, que absorvem radiação na zona do visível (Zollinger, 2003). Agregados aos grupos cromóforos, os corantes apresentam grupos auxocromos e antiauxocromos, que podem alterar a intensidade da cor e a tonalidade da cor. Por outro lado, as moléculas dos corantes podem conter uns grupos funcionais que podem aumentar a sua solubilidade e outros que aumentam a sua reatividade em relação à fibra (Zollinger, 2003; Zaroni e Yamanaka, 2016).

Os corantes podem ser divididos em dois grandes grupos: corantes naturais, que podem ter origem vegetal, animal ou mineral, e corantes sintéticos, criados a partir de produtos químicos. Atualmente, mais de 90% dos corantes utilizados são de origem sintética, sendo a maioria dos corantes sintéticos produzidos aplicados na indústria têxtil (Sousa, 2010). De acordo com a literatura, a indústria têxtil, a nível mundial, consome mais de 700 mil toneladas de corantes por ano, existindo aproximadamente 2000 tipos de corantes diferentes utilizados neste setor (Zollinger, 2003).

2.2.1.1 Classificação de corantes

Os corantes utilizados na indústria têxtil podem ser classificados de acordo com a sua estrutura química (cromóforo) ou de acordo com o método de fixação à fibra têxtil (Saleh, 2005). A classificação, de acordo com a estrutura química, divide os corantes em (Maia, 2012):

- Azo, caracterizados pela existência de um ou mais grupos azo, $-N=N-$, ligados a grupos aromáticos;
- Indigóides, caracterizados pela estrutura cromófora $>C=C<$;
- Antraquinónicos, que possuem o grupo cromóforo carbonilo ($>C=O$) sobre o grupo quinónico.

De entre eles, os corantes azo constituem o maior grupo de corantes orgânicos produzidos, representando 65% da produção mundial de corantes comerciais (Zollinger, 2003; Kaur e Gupta, 2012). Sendo extensivamente utilizados no tingimento de fibras têxteis, os corantes azo têm sido foco de preocupação ambiental acrescida, devido ao facto de poderem ser precursores de intermediários com alto potencial cancerígeno e mutagénico, durante a sua metabolização e degradação (Golka, 2004; Zaroni e Yamanaka, 2016).

O mecanismo de fixação de cada corante é condicionado pelas características dos grupos funcionais, da estrutura dos corantes e das propriedades químicas e físicas da fibra a ser tingida.

Na Tabela 2.2. são apresentados os principais grupos de corantes, classificados de acordo com o modo de fixação à fibra têxtil.

Tabela 2.2: Principais grupos de corantes, classificados de acordo com o modo de fixação à fibra têxtil (Guaratini e Zanoni, 2000; Benkhaya, et al., 2020).

Grupo de corante	Propriedades e funcionalidade
Corantes Reativos	Corantes iônicos de elevada solubilidade em água. Contêm um grupo eletrofilico (reativo) capaz de formar ligação covalente com os grupos hidroxilo das fibras celulósicas, com os grupos amino, hidroxilo e tióis das fibras proteicas e também com os grupos amino das poliamidas. Os principais corantes deste grupo contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos.
Corantes Ácidos	Corantes aniônicos, possuem na sua estrutura molecular um a três grupos sulfônicos, que os torna solúveis em água. São utilizados para tingir fibras proteicas (lã, seda) e de poliamida. No processo de tingimento, na presença de ácido, o corante é neutralizado pelos iões negativos em solução, ligando-se à fibra através de uma troca iônica entre os eletrões livres dos grupos amino e carboxilato das fibras proteicas, na forma não-protonada. Os corantes deste grupo caracterizam-se por terem compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, nitro e nitroso, como grupos cromóforos, fornecendo uma ampla faixa de coloração e grau de fixação.
Corantes Dispersos	Corantes aniônicos e insolúveis em água, na sua maioria são aminas primárias, secundárias ou terciárias. São aplicados no tingimento de fibras hidrofóbicas, maioritariamente poliéster, podendo também ser utilizados para tingir cores claras de nylon e acrílico. Durante o processo de tingimento, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa sobre o acetato de celulose.
Corantes Diretos	Corantes de caráter aniônico e substantividade para as fibras celulósicas (algodão, viscose, etc.), com as quais estabelecem interações de Van der Waals e por ponte de hidrogénio. A presença de grupos sulfônicos nas suas moléculas confere, a estes corantes, um carácter polar adequado para que possam ser dissolvidos em meio aquoso. No processo de tingimento, a afinidade destes corantes aumenta com a utilização de eletrólitos (cloreto de sódio ou sulfato de sódio), sendo a intensidade das interações estabelecidas com a fibra dependente do tamanho e linearidade das moléculas de corante. A maioria dos corantes diretos apresentam estruturas azo como grupos cromóforos, sendo as mais abundantes as diazo e triazo.
Corantes de Cuba	Corantes insolúveis em água. As moléculas destes corantes apresentam o grupo carbonilo ligado ao grupo etilénico ou a subunidades alicíclicas: índigo, antraquinona, pirantrona, etc. São essencialmente utilizados no tingimento de materiais têxteis celulósicos, tendo maior aplicação no tingimento de algodão. Durante o processo de tingimento, os corantes são reduzidos com ditionito, em solução alcalina, tornando-se solúveis. Posteriormente, a sua forma original é regenerada por oxidação em contacto com o ar ou na presença de um oxidante, tornando os corantes insolúveis sobre a fibra.

Grupo de corante	Propriedades e funcionalidade
Corantes Sulfurosos	Corantes insolúveis em água, constituídos por macromoléculas com pontes de polissulfuretos. São utilizados exclusivamente no tingimento de fibras celulósicas. À semelhança dos corantes de cuba, os corantes sulfurosos são aplicados após pré-redução em banho, o que lhes confere a forma solúvel, sendo re-oxidados sobre a fibra pelo contato com ar ou com um oxidante.
Corantes Pré-metalizados	Caracterizados pela presença de um grupo hidroxilo ou carboxilo na posição orto do cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com iões metálicos. São geralmente utilizados no tingimento de fibras proteicas (lã, seda) e de poliamida. A fixação destes corantes à fibra é conseguida por interação entre o metal (do corante) e os agrupamentos funcionais portadores de pares de eletrões livres, da fibra.
Corantes Básicos	Corantes de caráter catiónico, solúveis em água. São principalmente aplicados no tingimento de fibras acrílicas, podendo também ser utilizados para tingir lã e seda. Estabelecem interações iónicas com a fibra, que são formadas entre o catião da molécula de corante e os “sítios” aniónicos da fibra.

De acordo com a classificação pelo método de fixação à fibra, os corantes reativos constituem o maior grupo de corantes utilizados na indústria têxtil, representando 23,6% do consumo. Os corantes ácidos são os segundos mais utilizados (18,5%), seguidos dos corantes dispersos e diretos, que representam 16,2% e 7,7% do consumo, respetivamente (Zanoni e Yamanaka, 2016).

2.2.1.2 Solubilidade de corantes

A substituição de corantes naturais por sintéticos deve-se ao facto da produção dos corantes sintéticos ser mais económica, apresentar uma maior variedade na síntese de cores e tonalidades, um maior controle de fidelidade da cor, grau de pureza e maior fixação aos materiais a colorir (Zanoni e Yamanaka, 2016). Tal como já foi referido, a indústria têxtil lança toneladas de efluentes que apresentam cor para o meio ambiente, que devido à sua reduzida biodegradação afetam o ecossistema; um dos fatores que afetam a biodisponibilidade dos corantes é a sua solubilidade no meio aquático (Anliker, 1977).

A solubilidade é uma propriedade físico-química dos compostos, muito importante e de interesse em várias áreas, ambientais e industriais, e que permite prever algumas propriedades dos compostos. O seu conhecimento é indispensável para a definição de processos de separação, cristalização e purificação (Cohen-Adad e Cohen-Adad, 2003). O processo de solubilização de uma substância química resulta da interação entre um soluto e um solvente, sendo a solubilidade a quantidade máxima de soluto que pode ser dissolvida numa dada quantidade de solvente, a uma determinada temperatura (Chang e Gruickshank, 2005). Assim, a solubilidade de um corante é definida pela concentração do corante em equilíbrio com fase sólida ou líquida pura, a uma dada temperatura (Equação 2.1).

$$(Corante)_{sólido} \rightleftharpoons (Corante)_{líquido} \quad (2.1)$$

A solubilidade de qualquer composto depende, na maioria dos casos, das forças intermoleculares entre soluto-soluto e soluto-solvente, estando diretamente relacionada com a polaridade das ligações, relação essa que é vulgarmente traduzida por “polar dissolve polar”, “apolar dissolve apolar” ou “semelhante dissolve semelhante”. Contudo, a solubilidade de alguns compostos também pode estar relacionada com a ocorrência de reações químicas, como reações ácido-base, que podem ser a força motriz determinante da solubilidade (Martins et al., 2013). Além disso é necessário conhecer a relação entre as características do corante e as propriedades tintoriais, como é o caso da solubilidade em água e da afinidade pela fibra. Os corantes com muita afinidade apresentam pouca solubilidade e vice-versa, podendo ser mais ou menos modificados mediante o auxílio de ácido no tingimento. A solubilidade do corante em meio aquoso é essencial pois permite a penetração nos micróporos intermoleculares da fibra. Apesar de haver muitos trabalhos realizados com corantes comerciais, é surpreendente que uma propriedade termodinâmica fundamental como a solubilidade tenha sido tão raramente relatada. Além disso, existem ainda menos dados publicados sobre a solubilidade de corantes sintéticos mais recentes, que tão amplamente são utilizados na indústria têxtil atual.

Alguns estudos realizados (Pires, 2007; Shoghi et al., 2009; Leal, 2011 e Martins et al. 2013) mostram que, para se obter um valor de solubilidade a uma dada temperatura, o processo pode ser muito demorado, levando até vários dias. Contudo, no contexto da indústria têxtil, por exemplo, é fundamental compreender o mecanismo termodinâmico da dissolução dos corantes em ambientes reais, relacionando a solubilidade com a presença de sais usados nos tingimentos, comportamento com o valor de pH e com a temperatura (Gharanjig et al., 2011; Pires, 2013).

Apesar da determinação da solubilidade de sólidos em líquidos ser demorada, têm sido propostas inúmeras metodologias para sua medição. Os métodos de determinação de solubilidade envolvem a preparação de uma mistura solvente-soluto, em que a composição é previamente conhecida, contendo soluto em excesso, solução saturada, sendo que a saturação é um estado de equilíbrio com o soluto não dissolvido em equilíbrio com o soluto dissolvido (Atkins e Paula, 2006). Qualquer que seja o método de determinação da solubilidade, existem aspetos fundamentais a ter em conta, tais como (Braughman et al., 1966):

- os instrumentos e o controle da temperatura devem ser cuidadosamente calibrados em relação a um termómetro (permite medir a precisão da solubilidade);
- agitação da mistura (para facilitar o equilíbrio);
- recolha da amostra (as impurezas dos corantes podem contribuir significativamente para imprecisões nas medidas da solubilidade);
- selagem do recipiente onde se coloca amostra onde é efetuada o ensaio evitando desta forma a evaporação do solvente.

Desta forma, a dissolução completa da fase sólida é observada, quer quando a mistura é submetida a aquecimento lento e controlado (método politérmico) ou quando a mistura está a uma temperatura constante e pequenas quantidades de solvente vão sendo adicionadas sequencialmente ao longo do tempo (método isotérmico). No método de equilíbrio, inicialmente, adiciona-se soluto em excesso e espera-se que se atinja o equilíbrio, a uma determinada temperatura (Hefter e Tomkins, 2003; Leal, 2011).

2.2.2 Processo de tingimento

O processo de tingimento é uma das etapas fundamentais para o sucesso comercial da indústria têxtil. Além do design e da cor atrativa, o consumidor procura nos produtos algumas características básicas, como boa fixação em relação à luz, à transpiração e à lavagem (Chequer et al., 2013). O tingimento é a aplicação aquosa de cor aos substratos têxteis utilizando, normalmente, corantes orgânicos que devem apresentar uma alta afinidade para a fibra. É importante realçar o facto que não há corantes que permitam tingir todas as fibras existentes e nenhuma fibra que possa ser tingida por todos os corantes conhecidos (Alcântara e Dalin, 1996). Durante esta etapa, os corantes e os auxiliares de tingimento, como surfactantes, ácidos, bases, eletrólitos, transportadores, agentes de nivelamento, agentes promotores, agentes quelantes, entre outros, são aplicados ao substrato têxtil para obter uma cor uniforme com as propriedades de solidez da cor adequadas para o uso final do tecido (Moore e Ausley, 2004). Assim, de seguida irão ser abordados as várias classes de corantes mais usadas nos processos de tingimento de substratos têxteis, seguindo-se uma descrição do processo de tingimento, com foco no tingimento de fibras de lã. E por fim, será apresentada a metodologia colorimétrica que permite avaliar a qualidade da cor dos materiais tingidos.

Para o tingimento ser eficaz, no caso da lã, é necessário que se cumpram quatro etapas fundamentais (Fiadeiro, 1986; Salem, 2010):

- Difusão do corante no banho de tingimento – movimento do corante da fase líquida do banho para a fibra, através de forças elétricas;
- Adsorção das moléculas do corante na superfície da fibra;
- Difusão do corante da superfície para o interior da fibra – esta é a etapa mais lenta do processo, pois as moléculas do corante são relativamente grandes;
- Fixação do corante à fibra – estabelecem-se ligações de natureza físico-química entre a fibra e o corante que permitem a fixação do corante e impedem a sua dessorção posterior.

Geralmente, as fibras têxteis apresentam na sua estrutura zonas amorfas, e é por estas zonas que, no tingimento, os corantes entram nas fibras, designadamente, através dos poros da fibra. Estes poros, quando em contacto com água, incham, aumentando o seu diâmetro e facilitando a entrada do corante, para este, posteriormente, ser adsorvido na superfície interna da fibra. De acordo com Guaratini e Zanoni (2000), a fixação do corante à fibra, em meio aquoso, pode envolver os seguintes tipos de interações:

- Interações iônicas – interações mútuas entre o centro positivo dos grupos amino e carboxilatos presentes na fibra e a carga iônica da molécula do corante ou vice-versa. Este tipo de interação está presente no tingimento da lã, seda e poliamida.
- Interações de Van der Waals – resultantes da aproximação entre as orbitais π do corante e da molécula da fibra, de tal modo que as moléculas de corante ficam retidas sobre a fibra por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita. Este tipo de interação acontece quando a molécula do corante é linear e/ou achatada, aproximando-se mais da molécula da fibra, e é encontrado no tingimento da lã e do poliéster com corantes de elevada afinidade à celulose.
- Interações por ponte de hidrogénio – resultantes da ligação entre átomos de hidrogénio, covalentemente ligados no corante, e pares de eletrões livres de átomos dadores, em grupos presentes na fibra. No tingimento da lã, seda e fibras com acetato de celulose, é encontrado este tipo de interação.
- Interações covalentes – resultantes da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante, que contém um grupo reativo (grupo eletrofilico), e resíduos nucleofílicos da fibra. Estas ligações são características do tingimento da fibra de algodão.

A relação entre as características do corante e as suas propriedades tintoriais, como a solubilidade do corante em água e a sua afinidade pela fibra, são de extrema importância no processo de tingimento. A solubilidade do corante em meio aquoso é essencial, pois permite a penetração nos micróporos intermoleculares da fibra. No entanto, os corantes com muita afinidade apresentam, geralmente, baixa solubilidade, e vice-versa. Com o objetivo de aumentar a eficiência do tingimento, alterando as condições de adsorção e de afinidade do corante à fibra e estabilizando o meio reacional, são introduzidos no banho de tingimento, para além do corante, outros produtos químicos, denominados de auxiliares de tingimento (Burkinshaw e Salihu, 2019). Num processo de tingimento podem ser utilizados vários auxiliares de tingimento, que desempenham diferentes funções. Na Tabela 2.3. apresentam-se os principais tipos de auxiliares de tingimento utilizados e a respetiva função no processo de tingimento.

Tabela 2.3: Principais tipos de auxiliares de tingimento utilizados e respetiva função no processo de tingimento (adaptado de Burkinshaw e Salihu, 2019).

Tipo de Auxiliar de Tingimento	Função
Sais (cloreto de sódio, sulfato de sódio)	• Aumento da substantividade do corante • Retardante
Ácidos (ácido acético, ácido sulfúrico, ácido clorídrico)	• Controlo do pH • Mordente
Bases (hidróxido de sódio, carbonato de cálcio)	• Controlo do pH • Mordente
Dispersante (aniónico, catiónico, não-aniónico)	• Amaciador • Dispersante do corante
Agente oxidante (peroxi-compostos, brometos, nitrito de potássio, cromato de sódio)	• Insolubilizador do corante
Agente redutor (hidrogenossulfito de sódio, sulfato de sódio, derivados de ácidos sulfónicos)	• Remoção do corante hidrolisado • Solubilizante

O tingimento de fibras têxteis pode ser realizado através de dois processos distintos (Araújo e Castro, 1984):

- Impregnação seguida de fixação do corante,
- Esgotamento.

No processo de impregnação seguida de fixação do corante, processo contínuo ou semi-contínuo, o material têxtil é impregnado com uma solução que contém o corante, podendo, no momento da impregnação, existir ou não atração do corante pela fibra. O material têxtil passa pelo banho de impregnação, em contínuo, e é espremido mecanicamente por dois rolos espremedores que exercem uma determinada pressão. A quantidade de corante retida pelo material têxtil à saída dos rolos espremedores é determinada pela pressão exercida pelos mesmos. O volume do banho é mantido durante todo o processo por um sistema de alimentação automático. Os corantes a aplicar pelo processo de impregnação devem ter baixa afinidade para com o material têxtil a tingir, caso contrário o corante vai esgotando e o banho fica cada vez mais fraco, com menos corante. A difusão do corante para o interior da fibra e a sua fixação é realizada numa etapa posterior que, dependendo do tipo de fibra a ser tingida e do corante utilizado, pode compreender operações de secagem com ar quente e seco, vapor, ou um processo de repouso até que a humidade seja eliminada de forma natural (Araújo e Castro, 1984).

No processo de tingimento por esgotamento, processo descontínuo, o material têxtil a tingir é imerso no banho de tingimento, o transporte do corante para a superfície a tingir é promovido pelo movimento do banho e/ou do material. A velocidade e a quantidade de adsorção de corante

(esgotamento) são controladas pela temperatura, pH e auxiliares de tingimento. Os auxiliares de tingimento podem controlar a substantividade (afinidade) do corante, de modo que, na fase inicial, esta seja baixa e depois à medida que se tingir aumente, garantindo assim uma adsorção uniforme de corante. No caso específico do tingimento de fibras de lã e fibras sintéticas podem ser utilizados auxiliares de tingimento para retardar a adsorção e/ou promover a migração do corante. Apesar de, no processo de tingimento por esgotamento, o corante ser transferido do banho para a fibra, diminuindo a sua concentração no banho à medida que aumenta na fibra, o processo é conduzido de forma que haja sempre corante no banho ao longo do tingimento, prolongando o estado de equilíbrio até ao ponto em que a uniformidade da cor seja atingida em todo o material. A principal vantagem deste processo é a elevada equalização obtida no tingimento. A principal desvantagem prende-se com o elevado consumo de água, produtos químicos e energia (Araújo e Castro, 1984).

➤ Tingimento de fibras de lã pelo método de esgotamento

A lã é uma fibra, de origem animal, cujo principal componente é a proteína queratina (Fiadeiro, 1986; Salem, 2010). Devido à natureza química dos aminoácidos que a constituem, as cadeias laterais de proteínas são de carácter amplamente variável, contendo funcionalidade que inclui grupos amino e imino, hidroxilo, ácido carboxílico, tiol e alquil e funcionalidade heterocíclica. As cadeias polipeptídicas estão ligadas entre si por pontes dissulfeto ($-S - S-$) derivadas do aminoácido cistina. Existem também ligações iónicas entre os grupos amino protonados ($-NH_3^+$) e carboxilato ($-COO^-$), que estão localizados nos grupos laterais dos aminoácidos e no final das cadeias polipeptídicas (Fakin et al., 2009). Segundo Fiadeiro (1986), a diversidade de ligações entre as cadeias polipeptídicas forma um conjunto reticular que origina o alto grau de insolubilidade da lã.

Inicialmente, a lã, ao ser introduzida no banho, apresenta resistência à humectação, devido ao seu carácter hidrofóbico. Aos poucos, a lã incha, devido ao enfraquecimento das ligações iónicas e por ponte de hidrogénio, tornado a estrutura da lã mais aberta, o que permite maior acessibilidade de moléculas do corante às zonas amorfas da fibra. A fibra mostra-se mais inchada quanto maior for a temperatura, no caso da lã deve ser a uma temperatura próxima da ebulição da água, 98 °C (Araújo e Castro, 1984). Durante o processo de submersão da lã no banho, existe uma adsorção quase simultânea entre os iões H^+ dos grupos carboxílicos pelos grupos amínicos e iões H^+ do ácido pelos carboxílicos da fibra, estabelecendo um potencial positivo (Salem, 2010). O processo da neutralidade é mantido pela adsorção simultânea dos aniões.

2.2.3 Colorimetria

No tingimento de um material têxtil, a intensidade da cor está diretamente relacionada com a quantidade de corante absorvida pela fibra. Assim, na indústria têxtil, a medição da cor é uma ferramenta essencial, nomeadamente na formulação de banhos de tingimento e correção de receitas, na avaliação de solidez, no controlo de qualidade para a avaliação da conformidade da qualidade dos tingimentos e na determinação do grau de brancura (Salem, 2010).

A percepção da cor de um objeto depende de uma série de fatores, como a iluminação, tamanho do objeto, textura, cores no entorno, e também do observador. Devido a esta subjetividade, tornou-se, assim, necessário expressar a cor de forma objetiva, através da descrição numérica de cores, por meio de medições físicas e modelos matemáticos, que são a base da colorimetria.

A Comissão Internacional de Iluminação (Commission Internationale de l'Éclairage – CIE), reconhecida pela Organização Internacional de Normalização (ISO) e pela Comissão Eletrotécnica Internacional (IEC) como uma organização internacional de caráter normativo, tem desenvolvido, ao longo dos anos, modelos matemáticos para simular a percepção da cor. Em 1964, desenvolveu o espaço de cor CIELab para a comunicação e expressão das cores. O CIELab, esquematizado na Figura 2.2, é um dos sistemas mais usados para avaliar as cores, correlacionando consistentemente os valores de cor com a percepção das cores pelos olhos humanos (Christie, 2015). Este espaço de cor, cuja utilização é recomendada pelas normas ISO, é muito utilizado na indústria têxtil para identificar, comunicar e avaliar os atributos da cor, e também as inconsistências ou desvios de uma cor padrão.

O espaço de cor CIELab utiliza os parâmetros L^* , a^* e b^* (coordenadas cartesianas da cor) e, mais recentemente, os parâmetros L^* , C^* e h (coordenadas polares da cor) – CIELCh, para especificar a cor (Figura 2.3), onde:

- L^* = Luminosidade (eixo vertical), varia do nível zero (preto) ao 100 (branco);
- a^* = coordenada vermelho/verde, varia de $+a^*$ (vermelho) a $-a^*$ (verde);
- b^* = coordenada amarelo/azul, varia de $+b^*$ (amarelo) a $-b^*$ (azul);
- C^* = Cromaticidade (representa a saturação da cor), corresponde à distância do eixo de luminosidade (L^*) e inicia em zero no centro;
- h = ângulo de tonalidade expresso em graus (indica a tonalidade da cor), começa no eixo $+a^*$ e desloca-se em sentido anti-horário (0° é vermelho, 90° é amarelo, etc.).

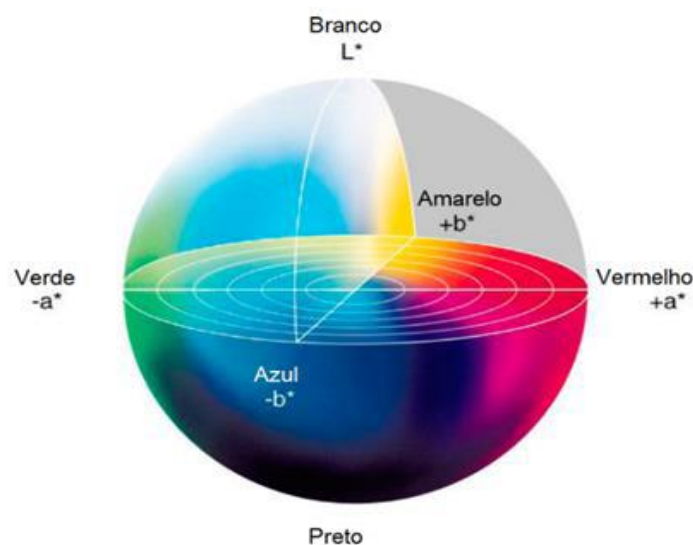


Figura 2.2: Espaço de cor CIELab (Fonte: <https://sensing.konicaminolta.us>).

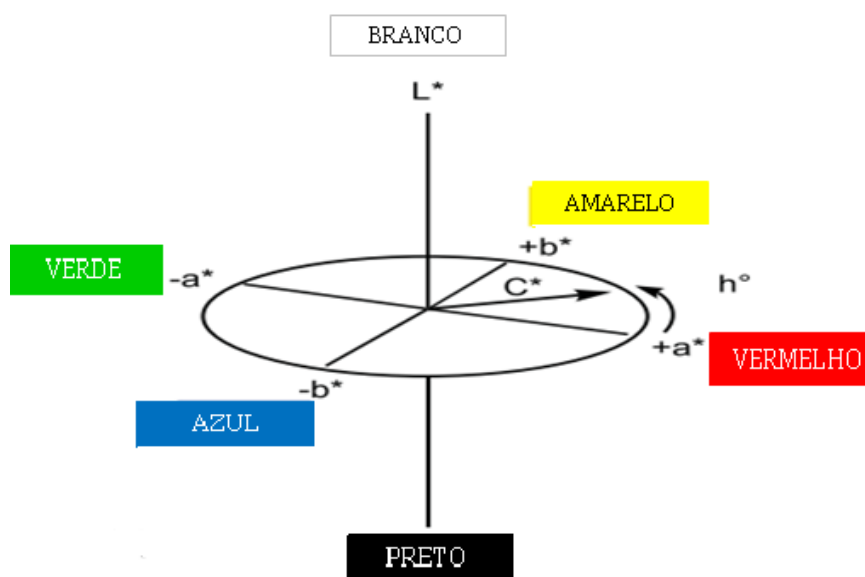


Figura 2.3: Sistema de coordenadas do espaço de cor CIELab e CIELCh: L^* (luminosidade), a^* e b^* (coordenadas da cor), C^* (cromaticidade) e h (ângulo de tonalidade) (Fonte: Christie, 2015).

As coordenadas C^* e h são determinadas a partir das coordenadas de cor a^* e b^* , de acordo com as Equações 2.2 e 2.3, respetivamente:

$$C^* = (a^*)^2 + (b^*)^2 \quad (2.2)$$

$$h = \tan^{-1} (b^*/a^*) \quad (2.3)$$

O CIELab e CIELCh simulam matematicamente a percepção da cor e oferecem um procedimento padronizado para medir e quantificar essa percepção. No entanto, como já referido, a cor de um objeto, visualizada por um observador, depende diretamente da cor da iluminação. Assim, torna-se essencial uma definição precisa dos iluminantes, para que se possa especificar uma cor. A CIE recomenda três iluminantes: simulação da luz média do dia (D65), incandescente (A) e fluorescente (F2), sendo que a avaliação da cor deve ser feita sob condições de iluminação controlada (Marcus, 1998). A utilização de iluminantes pré-definidos é particularmente relevante na indústria têxtil para identificar metamerismos. Metamerismo é um fenómeno onde duas amostras coloridas são iguais sob uma determinada fonte de luz, mas diferentes em outra condição de iluminação (Araújo e Castro, 1984). Este fenómeno é frequente na indústria têxtil devido à diversidade na produção e formulação dos corantes, nas fibras a tingir, e nos auxiliares utilizados.

Na indústria têxtil, onde se produzem artigos com especificação de cores, é importante a identificação rápida de diferenças de cor. Se a cor do produto não for igual à do padrão, a satisfação do cliente é comprometida, o que acarreta custos elevados. O CIELab e CIELCh permitem, assim, quantificar a diferença de cor entre o padrão e a amostra, através das diferenças nas coordenadas da cor. As diferenças absolutas nas coordenadas cartesianas da cor, entre a

amostra e o padrão, indicam o quanto a amostra difere do padrão em termos de L^* , a^* e b^* , Equações 2.4, 2.5 e 2.6, respetivamente, e são muitas vezes utilizadas para controlo de qualidade ou para ajustamentos.

$$\Delta L^* = L^*_{\text{amostra}} - L^*_{\text{padrão}} \quad (2.4)$$

$$\Delta a^* = a^*_{\text{amostra}} - a^*_{\text{padrão}} \quad (2.5)$$

$$\Delta b^* = b^*_{\text{amostra}} - b^*_{\text{padrão}} \quad (2.6)$$

Valores positivos de ΔL^* indicam que a amostra é mais clara que o padrão, valores negativos indicam que é mais escura. Valores positivos Δa^* indicam que a amostra é mais vermelha que o padrão, valores negativos indicam que é mais verde. Valores positivos de Δb^* indicam que a amostra é mais amarela que o padrão, valores negativos indicam que é mais azul. Assim, neste sistema, a diferença total de cor, ΔE^* , combina a diferença das três variáveis, ΔL^* , Δa^* e Δb^* , e é calculada através da Equação 2.7:

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (2.7)$$

Segundo Christie (2015), a diferença de cor é aceitável se o valor de ΔE^* for igual ou inferior a 1. No entanto, para Buscio et al. (2015), o valor máximo de ΔE^* , para a diferença de cor ser aceitável, é 1,5. A aceitação da cor na indústria têxtil é essencialmente um fator comercial, sendo desejável que a diferença entre a amostra e o padrão seja a mínima possível.

A diferença de cromaticidade, ΔC^* (Equação 2.8), indica se a amostra é mais ou menos saturada na cor que o padrão. Valores positivos de ΔC^* indicam que a amostra tem mais cromaticidade (é mais saturada) que o padrão. Valores negativos correspondem a uma amostra menos saturada que o padrão.

$$\Delta C^* = C^*_{\text{amostra}} - C^*_{\text{padrão}} \quad (2.8)$$

A diferença de tonalidade, Δh , é calculada de acordo com a Equação 2.9, e será positiva se o ângulo de tonalidade h da amostra for maior que o do padrão, e negativa se o ângulo de tonalidade da amostra for menor que o do padrão.

$$\Delta h = [(\Delta E^*)^2 - (\Delta L^*)^2 - (\Delta C^*)^2]^{1/2} = [(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 - (\Delta C^*)^2]^{1/2} \quad (2.9)$$

2.3 Efluentes da indústria têxtil: tratamento e reutilização

2.3.1 Caracterização dos efluentes

A quantidade e qualidade dos efluentes gerados pela indústria têxtil depende substancialmente do processo produtivo, designadamente das etapas e métodos envolvidos, tipo de fibras processadas, tipo de corantes e produtos auxiliares utilizados (Beltrame, 2000; CITEVE, 2012). A mesma unidade têxtil pode gerar, de dia para dia, e até de hora para hora, efluentes com grandes variações nas suas características físico-químicas e caudal, uma vez que as etapas e o tipo de produtos químicos utilizados (incluindo corantes) depende do tipo de fibra que se pretende processar e das características finais que se pretendem obter. As etapas que envolvem maior consumo de água e, conseqüentemente, geram um maior volume de efluente, são o tingimento e a ultimação. Em Portugal, as indústrias têxteis que incorporam etapas de tingimento e ultimação apresentam consumos de água que variam entre 42.000 e 750.000 m³/ano (CITEVE, 2012). Estima-se que o consumo específico de água, no processo de tingimento têxtil, varie entre 30 e 50 L por kg de tecido processado, dependendo do tipo de corante utilizado (Kant, 2012). De acordo com a literatura, cerca de 10-20% dos corantes adicionados no processo de tingimento são descarregados nos efluentes gerados (Zollinger, 2003; Saleh, 2005; Rosa et al., 2015). Assim, os efluentes têxteis caracterizam-se essencialmente por uma cor intensa, devido à presença de corantes que não se fixaram na fibra durante o processo de tingimento, e por uma composição complexa e variável, devida à grande variabilidade e quantidade de produtos químicos utilizados (Guaratini e Zanoni, 2000). São também caracterizados por grandes variações de caudal, resultantes de um processo de fabrico maioritariamente descontínuo. Na sua composição podem encontrar-se concentrações elevadas de compostos orgânicos, matéria não-biodegradável, substâncias tóxicas, detergentes, gorduras e óleos, bem como sólidos dissolvidos e suspensos. De uma forma geral, apresentam elevada carga orgânica e salinidade, baixa biodegradabilidade e valores de pH elevados (CITEVE, 2012; Peixoto et al., 2014; Bezerra et al., 2021).. Na Tabela 2.4. são apresentados valores para os principais parâmetros físico-químicos que caracterizam os efluentes têxteis, de acordo com informação recolhida da literatura.

Tabela 2.4: Caracterização de efluentes têxteis (adaptado de Yaseen e Scholz, 2019).

Carência química de oxigênio	Carência bioquímica de oxigênio	Cloreto	Sólidos dissolvidos totais	pH	Cor	Referência
mg L ⁻¹					Pt-Co	
150–12.000	80–6000	n.a.	2900–3100	6–10	50–2500	Ghaly et al. (2014)
150–30.000	80–6000	n.a.	2900–3100	6,95–11,8	50–2500	Kehinde e Aziz (2014)
150–10.000	100–4000	200–6000	1500–6000	5,5–10,5	n.a.	Hussein (2013)
150–10.000	100–4000	1000–6000	1800–6000	6–10	50–2500	Upadhye e Joshi (2012)
150–10.000	100–4000	1000–6000	1800–6000	6–10	50–2500	Kalra et al. (2011)
150–12.000	80–6000	n.a.	2900–3100	7–9	50–2500	Turhan e Turgut (2009)
1000–1500	300–500	8000–12.000	3000–6000	6–10	n.a.	Eswaramoorthi et al. (2008)

n.a. – não apresentado.

2.3.2 Tratamento dos efluentes

Os corantes apresentam elevada estabilidade à luz solar e resistência à temperatura e ao ataque microbiano, o que inviabiliza o tratamento de efluentes corados em estações de tratamento convencionais com processos biológicos. Embora a degradação de alguns corantes possa ocorrer em condições anaeróbias, no caso, por exemplo, dos corantes azo, são formadas aminas aromáticas, por redução do grupo azo, mais resistentes à degradação e mais tóxicas que o próprio corante (Golka et al., 2004). Assim, atualmente, as principais tecnologias aplicadas na remoção da cor de efluentes têxteis são baseadas em processos físico-químicos (Guaratini e Zanoni, 2000; Silva, 2013). A Tabela 2.5 apresenta os principais processos utilizados nas estações de tratamento de efluentes têxteis para remoção da cor e as suas vantagens e desvantagens. Devido às limitações dos processos físico-químicos, tem sido estudada a aplicação de diferentes metodologias no tratamento de efluentes têxteis, entre as quais as pertencentes ao grupo dos processos de oxidação avançada (POA). Os POA são processos que se baseiam na geração de radicais livres, como o radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), que possui um elevado poder oxidante, para promover a degradação dos poluentes.

Tabela 2.5: Processos utilizados para remoção da cor no tratamento de efluentes têxteis e suas principais vantagens e desvantagens (Guaratini e Zanoni, 2000; Silva, 2013).

Processo	Vantagens / Desvantagens
Coagulação/Floculação	• Eficaz na remoção de corantes dispersos, ácidos, diretos e reativos • Ineficaz na remoção de corantes catiónicos • Necessidade da adição de reagentes • Produção de grandes quantidades de lamas contaminadas com corantes
Nanofiltração Osmose inversa	• Permite o tratamento de grandes volumes de efluente • Eficaz na remoção da cor • Processo relativamente rápido • Baixa produtividade • Manutenção elevada • Custos elevados • Produção de grandes volumes de concentrados
Adsorção	• Boa remoção dos corantes, principalmente quando se usam pequenos volumes de efluente • Processo lento • Custos elevados

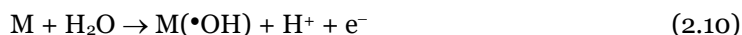
POA's como a ozonização, Fenton e fotocatalise têm-se mostrado eficazes na degradação de corantes e na descoloração de efluentes corados (Brillas e Martínez-Huitle, 2015). De entre estes processos, também os processos eletroquímicos de oxidação avançada (PEOA) têm mostrado elevado potencial para a degradação de corantes, apresentando algumas vantagens relativamente aos outros POA, nomeadamente a diminuição do uso de produtos químicos no tratamento, a facilidade de automação e operação, segurança na operação, versatilidade e compatibilidade ambiental (Chen, 2004; Martínez-Huitle e Ferro, 2006; Gomes, 2009; Martínez-Huitle e Panizza, 2018). Devido ao seu elevado potencial para degradar diferentes tipos de compostos orgânicos, incluindo compostos com propriedades recalcitrantes, o número de estudos que envolve a degradação de corantes através de PEOA tem-se intensificado, o que se reflete no número de publicações, patentes e comunicações nesta temática (Brillas e Martínez-Huitle, 2015; Buscio et al., 2016; Garcia-Segura et al., 2018; Orts et al., 2018).

De entre os PEOA que têm sido estudados para o tratamento de efluentes corados, destaca-se a oxidação eletroquímica, que apresenta elevada eficiência na remoção de compostos orgânicos e da cor, com a vantagem de não ser necessária qualquer adição de reagentes para a geração dos radicais hidroxilo, uma vez que estes são produzidos *in situ* por oxidação das moléculas de água, naturalmente presentes no efluente, e não gera qualquer tipo de lamas ou concentrados (Martínez-Huitle e Ferro, 2006). Trata-se de um processo de eletrólise do efluente, em que a oxidação dos poluentes pode ocorrer por troca direta de eletrões entre a superfície do ânodo e as moléculas de poluente (oxidação anódica direta), ou através da reação das moléculas de poluente com espécies eletroativas geradas na superfície do ânodo, como os radicais hidroxilo, que atuam

como intermediários para a transferência de elétrons entre o ânodo e as moléculas de poluente (oxidação anódica indireta) (Brillas e Martínez-Huitle, 2015; Garcia-Segura et al., 2018).

2.3.2.1 Oxidação eletroquímica

No processo de oxidação eletroquímica, a oxidação dos compostos orgânicos ocorre, maioritariamente, de forma indireta. Numa primeira etapa, ocorre a eletrólise anódica da água, que resulta na formação dos radicais hidroxilo, que ficam adsorvidos nos locais ativos do ânodo (M) (Equação 2.10) (Comninellis, 1994).

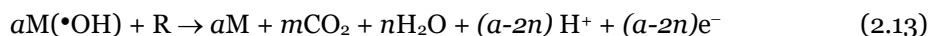


A oxidação das moléculas poluentes acontece numa segunda etapa e o seu mecanismo depende do material de ânodo utilizado. Alguns materiais de ânodo estabelecem uma interação forte com os radicais hidroxilo, formando um superóxido (MO) (Equação 2.11) que medeia a oxidação das moléculas poluentes (R) (Equação 2.12) (Comninellis, 1994). A estes materiais de ânodo atribui-se a designação de “ânodos ativos” (Comninellis, 1994). Alguns exemplos de “ânodos ativos” são a platina, IrO₂ e RuO₂.



O mecanismo de oxidação mediado por “ânodos ativos” conduz, geralmente, à conversão eletroquímica dos poluentes, em que os compostos orgânicos são parcialmente oxidados e transformados em produtos orgânicos mais simples, como ácidos carboxílicos (Martínez-Huitle e Ferro, 2006; Anglada et al., 2009).

Existem outros materiais de ânodo, denominados de “ânodos não ativos”, que estabelecem interações fracas com os radicais hidroxilo, o que permite a reação direta entre as moléculas poluentes e os radicais hidroxilo adsorvidos à superfície do ânodo (Equação 2.13). Quanto mais fraca for a interação entre o material de ânodo e os radicais hidroxilo, maior será a sua reatividade para a oxidação das moléculas poluentes (Comninellis, 1994). Alguns exemplos de “ânodos não ativos” são o BDD, PbO₂ e SnO₂.



O mecanismo de oxidação mediado por “ânodos não ativos” conduz, geralmente, à mineralização completa dos compostos orgânicos, transformando-os em água, dióxido de carbono e espécies inorgânicas (Martínez-Huitle e Ferro, 2006; Anglada et al., 2009).

Existem inúmeros estudos que descrevem a aplicação da OE na degradação de efluentes, reais ou simulados, contendo corantes (Brillas e Martínez-Huitle, 2015). De acordo com a literatura, o

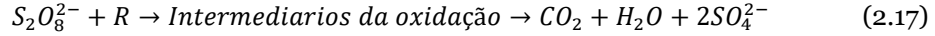
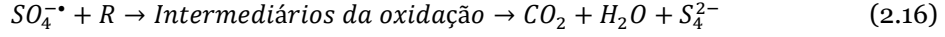
fator mais determinante na extensão da mineralização dos corantes por OE é o material do ânodo (Brillas e Martínez-Huitle, 2015). Há uma grande variedade de materiais de ânodo estudados na degradação de efluentes corados por OE, incluindo o PbO_2 , SnO_2 , Pt, óxidos metálicos mistos de Ti, Ru, Ir, Sn e Sb, etc., sendo o BDD aquele que conduz a melhores resultados e por isso o material de eleição na degradação deste tipo de efluentes (Brillas e Martínez-Huitle, 2015).

Os eletrodos de BDD têm recebido muita atenção e têm sido usados em diferentes processos de tratamento de águas residuais têxteis por apresentarem uma boa estabilidade química e eletroquímica e por permitirem a completa remoção da matéria orgânica. Os eletrodos de BDD apresentam uma superfície inerte com baixa adsorção, elevada resistência à corrosão, mesmo em meio ácido, e os potenciais usados podem ser relativamente elevados sem que haja decomposição do eletrólito (Brillas e Martínez-Huitle, 2015; Martínez-Huitle e Panizza, 2018). Os ânodos de BDD promovem a produção de radicais hidroxilo e outros oxidantes eletrogerados em uma região próxima à superfície do BDD, que levam à descoloração e mineralização quase completa de vários tipos de poluentes orgânicos, como por exemplo fenóis, naftóis, ácidos carboxílicos e efluentes têxteis com elevada eficiência de corrente (Panizza e Brillas, 2008). Segundo Iniesta et al. (2001), os eletrodos de BDD apresentam comportamento diferente durante a oxidação de compostos aromáticos e heterocíclicos em relação aos álcoois alifáticos ou ácidos, sendo os primeiros oxidados no BDD por transferência direta de elétrons, na região do potencial da estabilidade da água. Segundo estes autores, da oxidação resulta a desativação do eletrodo devido à deposição na superfície de um filme resultante da polimerização de produtos radicais gerados anodicamente. Não existe nenhuma evidência da desativação do eletrodo durante a eletrólise perto da evolução do oxigênio, isto porque o filme polimérico formado na região antes da evolução do oxigênio é destruído e a atividade é restabelecida (Iniesta et al., 2001; Martínez-Huitle e Ferro, 2006).

Existem estudos da aplicação do processo OE com ânodos de BDD na degradação dos mais variados tipos de corantes, onde se avaliou a influência de diferentes condições experimentais na eficiência do processo, tais como o pH, a concentração de corante, a densidade de corrente aplicada (j), a temperatura, o eletrólito suporte, a velocidade de agitação, o caudal de recirculação, entre outros (Brillas e Martínez-Huitle, 2015). A Tabela 2.6. compila alguns dos melhores resultados obtidos e respetivas condições experimentais utilizadas em processos eletroquímicos aplicados a efluentes simulados e reais contendo corantes.

Como pode ser observado, na maioria dos estudos apresentados na Tabela 2.6., foi adicionado um eletrólito suporte à solução a degradar. Nas soluções de efluente simulado que consistem apenas em soluções aquosas de corante, a adição de um eletrólito suporte é indispensável para aumentar a condutividade elétrica da solução, permitindo assim a aplicação do processo eletroquímico. O sulfato de sódio e o cloreto de sódio são os sais mais utilizados como eletrólito suporte, devido essencialmente ao seu baixo custo e ao seu potencial para gerar espécies oxidantes fortes durante o processo OE.

De facto, na presença de sulfato, os radicais hidroxilo produzidos na superfície do ânodo de BDD reagem com o eletrólito, originando $SO_4^{\bullet-}$ e $S_2O_8^{2-}$ (Equações 2.14 e 2.15), oxidantes fortes capazes de oxidar a matéria orgânica de acordo com as Equações 2.16 e 2.17 (Candia-Onfray et al., 2018).



No caso da presença de cloreto, e quando são utilizados ânodos de BDD, a oxidação sucessiva do ião cloreto pelos radicais hidroxilo vai originar diferentes espécies oxocloradas (Equações 2.18 a 2.21) (Candia-Onfray et al., 2018).



De acordo com a literatura, a oxidação dos corantes é largamente influenciada pelo tipo de eletrólito suporte utilizado (Aquino et al. 2012). Num estudo da degradação de diferentes corantes por OE, utilizando um ânodo de BDD, Aquino et al. (2012) verificaram que, quando utilizaram como eletrólito suporte o Na_2SO_4 , os corantes foram diretamente mineralizados à superfície do ânodo pelos radicais hidroxilo. Por outro lado, quando adicionaram NaCl, verificaram, como resultado da oxidação dos corantes, a formação de um número significativo de compostos intermediários. Os autores atribuíram esta formação de compostos intermediários à oxidação, apenas parcial, dos corantes, promovida no seio da solução pelas espécies ativas de cloro, eletrogeradas pela oxidação do Cl^- .

Mesmo em estudos com efluentes reais, que apresentam condutividade elétrica suficiente para a aplicação do processo eletroquímico, é, muitas vezes, adicionado eletrólito suporte, com o objetivo de aumentar a eficácia do tratamento, através da oxidação adicional dos poluentes pelas espécies oxidantes eletrogeradas pela oxidação do eletrólito, mas também para reduzir os custos associados ao tratamento, uma vez que o aumento da condutividade elétrica diminui o potencial e, conseqüentemente, o consumo elétrico do processo (Rocha et al., 2012). Num estudo realizado com um efluente têxtil real, Aquino et al. (2011) observaram que a velocidade de descoloração do

efluente, durante a OE com ânodo de BDD, aumentou na presença de NaCl. De acordo com os autores, este aumento na velocidade de descoloração foi devido à maior capacidade das espécies de cloro ativas em degradar o cromóforo dos corantes presentes no efluente. No entanto, a velocidade de remoção da CQO não aumentou com a adição do NaCl. Diferentes resultados foram obtidos por Solano et al. (2013), que, durante a OE de um efluente têxtil real com ânodo de BDD, verificaram velocidades de remoção da cor e CQO mais elevadas quando o NaCl foi utilizado como eletrólito suporte, comparativamente ao Na_2SO_4 , nas mesmas condições experimentais. Neste estudo, foi também feita a comparação da degradação do efluente, com e sem a adição de eletrólito suporte. Como pode ser visto na Tabela 2.6., o tratamento sem adição de eletrólito suporte conduziu a remoções de cor e CQO muito baixas, mesmo quando aplicadas densidades de corrente mais altas que as aplicadas na degradação com eletrólito. De acordo com os autores, as maiores remoções obtidas com eletrólito são devidas à oxidação adicional dos poluentes, mediada pelas espécies oxidantes fortes eletrogeradas da oxidação do eletrólito. Apesar dos melhores resultados obtidos com NaCl, os autores identificaram no efluente tratado com este eletrólito clorofórmio, cuja concentração aumentou com a concentração de NaCl adicionado, alertando para a geração de compostos organoclorados indesejáveis e, por vezes, mais tóxicos que os próprios corantes.

De um modo geral, os resultados dos estudos apresentados na Tabela 2.6. mostram que o processo de oxidação eletroquímica, com ânodo de BDD, é capaz de remover totalmente a cor e quase toda a matéria orgânica dos efluentes têxteis, apresentando potencial para originar efluentes tratados com características de poderem ser reutilizados no processo produtivo têxtil. No entanto, poucos estudos têm focado esta temática.

Tabela 2.6: Resultados obtidos e respectivas condições experimentais aplicadas na degradação de alguns efluentes corados, reais ou simulados, por oxidação eletroquímica utilizando ânodos de BDD (Brillas e Martínez-Huitle, 2015).

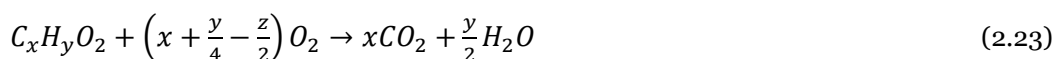
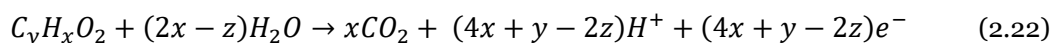
Corante (concentração) / Efluente	Eletrólito suporte	CQO _{inicial} / mg L ⁻¹	<i>j</i> / mA cm ⁻²	Tempo de eletrólise / h	Carga elétrica específica / Ah L ⁻¹	Remoção de cor / %	Remoção de CQO / %	Consumo energético / kWh m ⁻³	Referência
Básico violeta 3 (250 mg L ⁻¹)	Na ₂ SO ₄ (35,5 g L ⁻¹)	n.a.	2,5	n.a.	2,25	100	> 95	n.a.	Palma-Goyes et al. (2010)
Básico amarelo 2	Na ₂ SO ₄ (0,05 mol L ⁻¹)	150	50	1,5	n.a.	n.a.	95	11,3	Hmani et al. (2012)
Ácido azul 62 (100 mg L ⁻¹)	Na ₂ SO ₄ (0,1 mol L ⁻¹)	n.a.	30	n.a.	12	100	100	60	Aquino et al. (2012)
Direto preto 22 (100 mg L ⁻¹)	Na ₂ SO ₄ (0,1 mol L ⁻¹)	n.a.	30	n.a.	23	100	65	115	
Disperso laranja 29 (100 mg L ⁻¹)	Na ₂ SO ₄ (0,1 mol L ⁻¹)	n.a.	30	n.a.	62	91	82	310	
Reativo vermelho 141 (100 mg L ⁻¹)	Na ₂ SO ₄ (0,1 mol L ⁻¹)	n.a.	30	n.a.	5	100	100	25	
Azul de Novacron CD (190 mg L ⁻¹)	Na ₂ SO ₄ (71 g L ⁻¹)	n.a.	20	6	n.a.	100	93	16,2	Rocha et al. (2012)
Vermelho Remazol BR (190 mg L ⁻¹)	Na ₂ SO ₄ (71 g L ⁻¹)	n.a.	20	6	n.a.	100	94	20,7	
Efluente têxtil real	Na ₂ SO ₄ (0,1 mol L ⁻¹)	300	5	n.a.	7	95	> 93	30	Aquino et al. (2011)
Efluente têxtil real	Na ₂ SO ₄ (5 g L ⁻¹)	650	20	15	n.a.	100	> 95	70	Martínez-Huitle et al. (2012)
Efluente têxtil real	Sem adição de eletrólito	1018	60	12	n.a.	21	12,6	n.a.	Solano et al. (2013)
	Na ₂ SO ₄ (10 g L ⁻¹)	1018	40	10	n.a.	100	100	61,65	
	NaCl (10 g L ⁻¹)	1018	40	6	n.a.	100	100	36,96	

n.a. – não apresentado.

2.3.2.2 Modelo cinético da combustão de compostos orgânicos

Michaud et al. (2001) e Panizza et al. (2001) desenvolveram um modelo cinético para prever o decaimento da CQO e a eficiência da corrente durante a oxidação eletroquímica de compostos orgânicos com eletrodo de BDD. Este modelo foi baseado nos seguintes pressupostos (Panizza e Brillas, 2008): i) a adsorção de compostos orgânicos na superfície do eletrodo é negligenciável; ii) todos os compostos em solução têm o mesmo coeficiente de difusão; iii) a velocidade global da combustão eletroquímica é uma reação rápida e controlada pelo transporte de massa do composto orgânico para superfície do ânodo.

De acordo com este modelo, a CQO é um dos parâmetros mais usados e adequados para acompanhar a evolução da degradação eletroquímica de compostos orgânicos ou mistura de compostos (Panizza et al., 2001; Morão et al., 2004). Para a combustão eletroquímica de um composto de fórmula $C_xH_yO_z$, poderão ser escritas as Equações 2.22 e 2.23:



em que $\left(x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}\right)$ traduz a CQO, em moles de O_2 por mole de composto orgânico, e $(4x+y-2z)$ é o número de elétrons, n .

Neste modelo cinético, a eficiência da corrente, η , pode ser definida como a parte da corrente utilizada para a reação de oxidação da matéria orgânica, o que está relacionado com a remoção da CQO, durante o processo de eletrólise (Equação 2.24) (Panizza et al., 2001; Morão et al., 2004; Panizza e Cerisola, 2009).

$$\eta = \frac{\Delta CQO}{8I\Delta t} FV \quad (2.24)$$

em que ΔCQO é a variação da CQO ($mg\ O_2\ m^{-3}$) no intervalo de tempo Δt , F é a constante de Faraday ($96487\ C\ mol^{-1}$), V é o volume da solução (m^3) e I é a intensidade da corrente aplicada (A).

A eficiência da corrente é estimada com base no princípio de que havendo composto orgânico para degradar à superfície do eletrodo, não ocorre a reação secundária de formação de O_2 . A concentração à superfície do eletrodo pode ser zero quando todos os compostos orgânicos que chegam ao ânodo reagem imediatamente. Assim, a eficiência da corrente vai depender da corrente aplicada e da velocidade de transferência de massa. A densidade de corrente limite, j_{lim} , para a mineralização eletroquímica de um composto orgânico, definida pela Equação 2.25, é o valor a partir do qual deixa de haver reagente à superfície do eletrodo.

$$j_{lim} = n F k_m C \quad (2.25)$$

Nesta equação, n é o número de elétrons transferidos para o eletrodo por cada molécula que se oxida, k_m é o coeficiente de transferência de massa médio numa célula eletrolítica ($m s^{-1}$) e C é a concentração do composto orgânico ($mol m^{-3}$).

A relação entre a concentração, C , e a CQO, tendo em conta a Equação 2.22, é dada por:

$$C = \left(\frac{4}{4x+y-2z} \right) CQO \quad (2.26)$$

A densidade de corrente limite a um dado tempo pode ser estimada a partir da CQO, por substituição da Equação 2.26 na Equação 2.25 (Panizza et al., 2001):

$$j_{lim} = 4 F k_m CQO \quad (2.27)$$

ou pode ser definida por:

$$j_{lim} = \frac{1}{8} F k_m CQO \quad (2.28)$$

em que a CQO é dada em $mg O_2 m^{-3}$.

Assim, no instante zero do eletrólise, $t=0$, a densidade de corrente limite inicial, j_{lim}^0 , é dada pela Equação 2.29, em que CQO_0 é a CQO inicial.

$$j_{lim}^0 = 4 F k_m CQO_0 \quad (2.29)$$

Quando $j < j_{lim}$, a eletrólise é controlada pela transferência de carga (controlo cinético). Não há reagente à superfície do eletrodo, logo não há formação de O_2 . Desta forma, toda a corrente é gasta para degradar o composto orgânico. Assim, a eficiência da corrente será de 100% e a CQO diminui linearmente com o tempo, de acordo com a Equação 2.30:

$$CQO = CQO_0 - \frac{8 j_{apl} A t}{F V} \quad (2.30)$$

onde t é o tempo (s) e A é a área do eletrodo (m^2).

Se $j > j_{lim}$, a eletrólise é controlada por transferência de massa (controlo difusivo). Dão-se reações secundárias, como a reação de libertação do oxigénio, conduzindo, assim, a uma diminuição da eficiência de corrente. Neste caso, a remoção da CQO segue um decaimento exponencial, devido às limitações de transferência de massa, sendo expressa pela Equação 2.31:

$$CQO = CQO_0 \exp \left(- \frac{A K_m}{V} t \right) \quad (2.31)$$

Se j for mantido constante durante todo o ensaio de degradação, como geralmente acontece, mesmo que o ensaio inicie em controlo cinético, irá tender para um controlo difusivo à medida que a CQO diminui. Isto significa que, com a diminuição da concentração, tenderá para um ponto em que $j = j_{lim}$. Neste caso, ocorre um controlo misto, que pode ser descrito pela Equação 2.32:

$$CQO = CQO_0 \exp\left(-\frac{A K_m}{v} t\right) \quad (2.32)$$

onde

$$\alpha = \frac{j}{j_{lim}^0} \quad (2.33)$$

Assim, a densidade de corrente limite, dá-nos o valor a partir do qual, para correntes aplicadas superiores, deixa de haver reagente à superfície do eléctrodo, passando a ocorrer simultaneamente, a formação de oxigénio molecular, sendo que a eficiência de corrente é inferior a 1 (Panizza et al., 2001).

2.3.3 Reutilização de efluentes tratados

A crescente escassez de água em todo o mundo faz com que sejam adotadas políticas ambientais cada vez mais restritivas, como o aumento dos custos pela utilização da água e descarte de efluentes, a adoção de valores limite de emissão nos meios recetores mais exigentes, o aumento nos custos de tratamento e disposição final de resíduos e subprodutos do tratamento de efluentes. Estas medidas têm levado as indústrias, principalmente as indústrias consumidoras intensivas de água, como a indústria têxtil, a procurar e implementar estratégias para gerir melhor a utilização da água, de entre as quais se destaca a reutilização de efluentes tratados (Peixoto, 2011).

Como referido anteriormente, estima-se que aproximadamente 88% da água utilizada no processo de fabrico têxtil seja descartada na forma de efluente, pelo que a sua reutilização tem um impacto ambiental positivo significativo. No entanto, para que a reutilização seja economicamente viável é necessário o desenvolvimento de processos de tratamento destes efluentes mais eficientes que os atualmente existentes, e que conduzam a efluentes tratados com a qualidade mínima necessária à sua reutilização. Por outro lado, o estudo de novas tecnologias de tratamento destes efluentes deve ter como objetivo não só a remoção da cor, mas também a recuperação de sais e outros constituintes (Holkar et al., 2016).

De acordo com a literatura, devido à grande variabilidade da composição dos efluentes têxteis, por se tratar de uma mistura de efluentes resultantes de diferentes processos, será mais viável os tratamentos, com vista à reutilização, nos efluentes resultantes de processos individuais onde este tratamento tiver algum valor acrescentado (Twardokus, 2004). O facto de o processo de tingimento ser aquele que consome mais água e produtos químicos e, por essa razão, gerar maior volume de efluentes, de composição minimamente conhecida, torna este efluente específico um

bom candidato a ser alvo de tratamento para reutilização no processo. Em geral, o processamento têxtil, em particular o tingimento, requer águas de melhor qualidade do que a descarga no meio ambiente (Vajnhandl e Valh, 2014; Silva et al., 2018). Na Tabela 2.7 são apresentados os valores propostos, no Projeto Europeu AquaFit4U, para que águas residuais tratadas possam ser reutilizadas em processos de tingimento. Um dos objetivos deste projeto era reduzir o uso de recursos, em particular o uso de água doce de elevada qualidade. Para o setor de acabamento têxtil, os resultados deste projeto apontam para um pensamento sustentável relacionado ao tratamento de efluentes têxteis para posterior reutilização. Uma das abordagens propostas foi a separação de fluxos de resíduos, o que aumenta as opções de tratabilidade usando tecnologias de tratamento individualizadas. Por outro lado, foi verificado que, em algumas situações, o tingimento do material têxtil mantinha a qualidade quando a água de elevada qualidade usada no processo de tingimento era substituída por uma de qualidade inferior (Vajnhandl e Valh, 2014).

Tabela 2.7: Requisitos de águas residuais tratadas para reutilização na indústria têxtil propostos no Projeto Europeu AquaFit4U (Vajnhandl e Valh, 2014; Silva et al, 2018).

Parâmetros	Água de qualidade elevada	Água de qualidade moderada	Água de qualidade baixa
Cor	Não visível	Não visível	Não visível
Absorbância a cada comprimento de onda	-	-	-
CQO / mg L ⁻¹	20 - 50	200	500 - 2000
pH	6,5 - 7,5	7,0 - 8,0	6,5 - 8,0
Dureza total /mg CaCO ₃ L ⁻¹			
Crômio /mg L ⁻¹	0,01	0,1	0,1
Ferro /mg L ⁻¹	0,1	0,1	0,1
Manganês /mg L ⁻¹	0,02	-	-
Cobre /mg L ⁻¹	0,005	0,05	0,05
Alumínio /mg L ⁻¹	0,01	-	-
Cloretos / mg L ⁻¹	500	500-2000	3000-4000

Segundo Monte e Albuquerque (2010), os efluentes do processo de tingimento necessitam de tratamentos mais exigentes, dada a presença de teores elevados de matéria sólida em suspensão e dissolvida e matéria orgânica, sendo os corantes os compostos de mais difícil remoção. Assim, a maioria dos estudos que se encontram na literatura estão focados no desenvolvimento de metodologias que permitam o tratamento de efluentes têxteis com a finalidade de cumprir os limites de descarga. No entanto, nos últimos anos, dada as evidências sobre o potencial de reutilização dentro da indústria têxtil, com a perspectiva de se caminhar para o objetivo de descarga zero de águas residuais industriais, os números de estudos neste âmbito têm vindo a aumentar. Assim, existe um número significativo de estudos que focam a reutilização no processo de tingimento de efluentes da indústria têxtil tratados por diferentes tecnologias (Tabela 2.8). De entre estas tecnologias, encontra-se a oxidação eletroquímica, que, tal como já foi mencionado anteriormente, tem suscitado grande interesse pelos bons resultados obtidos na remoção de cor e de carga orgânica e pela vantagem de não produzir lamas ou concentrados. Na literatura, apenas

alguns estudos podem ser encontrados focando a reutilização de efluentes têxteis tratados por OE. Na Tabela 2.9 encontra-se uma compilação desses estudos.

Leshem et al. (2006) estudaram o tratamento de efluentes têxteis reais, contendo corantes ácidos, reativos e naturais, por ozonização e oxidação eletroquímica, e avaliaram o potencial dos efluentes tratados para reutilização em novos processos de tingimento. Os autores verificaram que o tratamento aplicado originou efluentes tratados com um nível aceitável de cor residual, para reutilização em operações de tingimento de cor escura e para enxaguamentos. No entanto, no tingimento de cores claras, foi necessária a reformulação da concentração do corante e de produtos auxiliares para obter a mesma qualidade obtida com água limpa. Mohan et al. (2007) estudaram a reutilização de um banho de tingimento simulado, tratado por oxidação eletroquímica, no tingimento de tecidos de lã com corante ácido Castanho 14. Realizaram cinco ciclos de operações de tingimento, tendo as amostras obtidas apresentado uma boa qualidade de tingimento, com valores de intensidade da cor (K/S) dentro dos níveis aceitáveis. Num estudo realizado por Gutierrez et al. (2009), foi avaliada a possibilidade de realizar várias reutilizações (dez) de banhos de tingimento de tecidos de algodão reais. Os ensaios de tingimento com efluente tratado conduziram a diferenças de cor (ΔE^*) que variaram entre 1, na primeira reutilização, e 3, na décima reutilização. No entanto, de acordo com os autores, foi possível reduzir a diferença de cor, na décima reutilização, para 0,7, através da adição de mais 30% de corante. O incremento de custo do corante adicional foi compensado pela poupança de água e sal que, de acordo com os autores, foi de 70% para a água e 60% para o sal. Riera-Torres et al. (2011) reutilizou um efluente simulado, preparado com corantes reativos, anteriormente hidrolisados, e sulfato de sódio, tratado por OE, utilizando um ânodo de Ti/PtO_x . Os efluentes tratados foram diluídos antes da reutilização, e para a maioria dos corantes utilizados, o nível de degradação do corante nos efluentes foi considerado não relevante na reutilização direta, sendo considerado que a remoção da cor era suficiente.

Também López-Grimau et al. (2011) e Sala e Gutiérrez-Bouzán (2014) verificaram uma recuperação média de 70% de água e 60% de sal durante a reutilização de banhos de tingimento, tratados por OE. Relativamente à qualidade do tingimento utilizando os banhos tratados, os autores reportaram uma diferença de cor (ΔE^*) inferior a 1, na maioria dos tingimentos, e nunca superior a 2, comparativamente à referência (tecido tingido usando água). Também a solidez da cor dos tecidos de lã e algodão tingidos com banhos reciclados mostraram resultados semelhantes aos obtidos com banhos de referência. O volume de água perdido durante o processo de tingimento, por adsorção na fibra e por evaporação, foi compensado com água. Orts et al. (2019) estudaram a reutilização de efluentes, tratados por OE utilizando um ânodo DSA; estes efluentes continham uma mistura tricrômica de corantes reativos e iões sulfato. Depois de tratados, os efluentes foram diluídos antes da sua reutilização, resultando em tecidos de algodão com $\Delta E^* < 1$, isto dentro do limite de aceitação industrial.

Em alguns dos estudos apresentados anteriormente, os tecidos tingidos usando efluentes tratados por OE apresentavam uma qualidade de tingimento aceitável quando o efluente tratado era diluído. Esta prática parece ser comum, quando os efluentes são tratados com outros métodos. Yuzer et al. (2014), usando uma tecnologia de membranas, estudaram a reutilização de efluente tratado em tingimentos de tecidos de algodão com corantes reativos, na presença de NaCl. Para obterem ΔE^* dentro do limite, foram necessárias diluições dos efluentes tratados superiores a 25%. Núñez et al. (2019) avaliaram a eficácia do tingimento de dois tecidos de lã, onde foram usadas duas cores padronizadas, cinza e azul-escuro, após o tratamento do efluente por eletrocoagulação. Os resultados deste estudo mostraram que a fixação do corante foi eficaz e não houve efeitos negativos no processo de tingimento relativamente ao uso de água tratada por eletrocoagulação. Neste estudo, as águas tratadas antes da reutilização foram também diluídas.

Li et al. (2015) usaram três corantes ácidos para tingir tecidos de lã, por processo de esgotamento, tendo os efluentes resultantes sido tratados por foto-Fenton. Segundo os autores, a qualidade do tingimento não foi afetada nos primeiros ciclos de reutilização, tendo-se verificado tons mais claros, diferenças de cores significativas, e uma redução de solidez no 4º ciclo de tingimento, o que é atribuído pelos autores ao aumento no valor de carga orgânica residual dos efluentes tratados.

De acordo com os resultados descritos, o tratamento de banhos de tingimento têxtil por OE não só permite a reutilização dos banhos tratados em novos tingimentos, reduzindo drasticamente o consumo de água, mas também permite a recuperação de sais, reduzindo significativamente o seu consumo em novos tingimentos. No entanto, para obter uma qualidade aceitável de tecidos tingidos, em alguns casos destes estudos, os efluentes tratados foram diluídos antes da sua reutilização (Sala e Gutiérrez-Bouzán, 2014; Sala et al., 2014; Criado et al., 2020). Por outro lado, considerando as elevadas quantidades de sais necessárias para obter uma boa fixação do corante à fibra, outro aspeto económico e ambiental importante a considerar é a reutilização do sal, que pode ser realizada através da utilização de oxidação eletroquímica para tratar as águas residuais têxteis. Para reutilização de efluentes têxteis tratados por OE, podem ser necessárias algumas reformulações da concentração e dos produtos químicos auxiliares, especialmente nas operações de tingimento de cores claras (Leshem et al., 2006). Além disso, várias reutilizações dos efluentes têxteis tratados exigiram alterações nas quantidades de sal e de outros produtos químicos auxiliares, para a mesma cor de tecido da obtida com água.

A ecotoxicidade é um dos principais problemas das águas residuais têxteis. Alguns estudos avaliaram este parâmetro e verificaram a sua redução através da oxidação eletroquímica utilizando um ânodo de BDD (Nunes et al., 2019). Devido à complexidade dos efluentes têxteis, especialmente quando são usados vários auxiliares e sais orgânicos, a avaliação da ecotoxicidade dessas águas não pode ser ignorada. Poucos estudos de reutilização de efluentes têxteis abordaram esta questão. Embora, para a reutilização, possa não parecer um aspeto relevante, para outras aplicações de reutilização e para eliminação final pode ser crucial. Além disso, é

importante reconhecer o efeito dos ciclos de reutilização consecutivos na ecotoxicidade das águas residuais. Um outro aspeto que não foi muito explorado em estudos anteriores, é a influência da composição do banho tingido no ciclo de reutilização do tratamento, uma vez que para além dos corantes e sais, diferentes auxiliares orgânicos são muitas das vezes utilizados a nível industrial, no tingimento de fibras de lã.

Tabela 2.8: Compilação de estudos realizados sobre a reutilização de efluentes têxteis tratados por diferentes tecnologias.

Método de tratamento	Banho de tingimento/ Corante/ Tecido	Remoção cor, CQO, TOC / %	Diluição antes da reutilização	Nº ciclos	ΔE^*	Solidez à lavagem	Observações	Referência
Enzimático (<i>horseradish</i> peroxidase)	Efluente primário simulado tratado Reutilização (laboratorial) Corante Reativo: Azul 160 Auxiliares: NaCl, Na ₂ CO ₃ /NaOH Tecido: Algodão	Cor- 99 CQO n.a. TOC n.a.	>70%	10	Diluições > 70% ΔE^* 0,94- 0,52	1 ^o , 5 ^o e 10 ^o ciclos diluição 80- 90% solidez 4.5 - 5.0	CQO acima do permitido para reutilização Recuperação de água até 30%/tingimento	Chiarello et al. (2020)
	Efluentes de tingimento proveniente dos banhos de lavagem Corante Reativo: Azul 160 Auxiliares: NaCl, Na ₂ CO ₃ /NaOH Tecido: Algodão	n.a.	sem diluição e > 80%	1	Sem diluição: $\Delta E^* > 1$ Diluições - 90% ΔE^* 0,3-0,7	n.a.	Efluente diluído permitiu valores de ΔE^* dentro do limite aceitável pela indústria têxtil	
Biológico, floculação, ozonização, membranas: nanofiltração (NF), microfiltração (MF) e ultrafiltração (UF)	Efluente primário industrial tratado Reutilização (laboratorial), - efluente biológico e carbonização não tratada Corante n.a (foram testadas cores claras, médias e escuras) Tecido: lã e algodão	Cor > 81 CQO: 3 ^o (MF); quase completa para NF TOC n.a.	n.a.	1	n.a.	n.a.	100% de efluente tratado NF é utilizado em todos ciclos de tingimento incluindo as cores claras A qualidade dos efluentes é adequada para serem reaproveitados em todas as fases do processo têxtil	Marcucci et al. (2002)
Pré-tratamento, NF e osmose inversa (OI)	Efluente primário industrial submetido tratado; Reutilização (laboratorial) Corantes reativos: amarelo Drimaren HF-R, vermelho Drimaren HF-G e Navy Drimaren HF-B; Auxiliares: NaCl, Na ₂ CO ₃ Tecido: Algodão	Cor 100% CQO n.a. TOC n.a.	n.a.	1	n.a.	n.a.	Recuperação do sal atingiu uma taxa 98% As propriedades de solidez foram idênticas independente da água usada	Allègre et al. (2006)

TOC – carbono orgânico total; n.a. – não apresentado.

Tabela 2.8 (cont.): Compilação de estudos realizados sobre a reutilização de efluentes têxteis tratados por diferentes tecnologias.

Método de tratamento	Banho de tingimento/ Corante/ Tecido	Remoção cor, CQO, TOC / %	Diluição antes da reutilização	Nº ciclos	ΔE^*	Solidez à lavagem	Observações	Referência
UF, NF e OI Carvão ativado granular (CAG)	Efluente primário proveniente de uma central de tratamento biológico de diferentes processos de tingimento e acabamento Corantes reativos: amarelo, vermelho e azul RR Remazol; Auxiliares: NaCl, Na ₂ CO ₃ e agente sequestrante Tecido: algodão	Cor-99% (NF/OI) 98% (UF/CAG) CQO- n.a TOC- n.a	>25%	1	NF/OI: $\Delta E^* < 1$; UF/CAG: $\Delta E^* > 1$	n.a.	$\Delta E^* > 1$ foi observado devido a precipitação do CO ₃ ⁻² nos tecidos de algodão ΔE^* dentro do limite com diluições > 25%	Yuzer et al. (2014)
Homogeneização -decantação com membranas UF de difluoreto de polivinilideno	Efluente primário industrial submetido tratado Corantes dispersos (nove corantes individuais) Auxiliares: n.a. Tecido: poliéster	Cor- 30 CQO n.a. TOC – 66%	30	1	ΔE^* 0,35- 2,5 (monocromia) $\Delta E^* \leq 0,85$ (tricromia)	n.a.	ΔL^* negativo (mais escuro que amostra padrão) Recuperação de 70% do efluente tratado	Buscio et al. (2015)
Combinação de UF, NF, bioreator de membrana (MBR) com pré- tratamento aeróbio, evapo- concentração e POA (UV/H ₂ O ₂)	Efluentes primário (misto) industrial submetido tratado Corantes: n.a. Tecido: n.a	NF- 98 MBR- 78 UF- n.a. COQ >85 TOC n.a	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	Redução do consumo de água doce em pelo menos 40%	Vajnhandl et al. (2014)

TOC – carbono orgânico total; n.a. – não apresentado.

Tabela 2.8 (cont.): Compilação de estudos realizados sobre a reutilização de efluentes têxteis tratados por diferentes tecnologias.

Método de tratamento	Banho de tingimento/ Corante/ Tecido	Remoção cor, CQO, TOC / %	Diluição antes da reutilização	Nº ciclos	ΔE^*	Solidez à lavagem	Observações	Referência
Tratamento combinado biológico (anaeróbio-aeróbio) e tecnologias de membranas por floculação	Efluente primário industrial (águas residuais coletadas de tingimento com corantes reativos) tratado-reutilização (industrial) Corantes reativos Auxiliares: sais, agentes sequestrantes n.a. Tecido: algodão	Cor- 95 CQO- 93 TOC n.a.	n.a.	1	$\Delta E^* < 12$ em 20 amostras	Valores n.a. Não houve diferenças entre efluente tratado e com água	Recuperação de 60% de água	Lu et al. (2010)
Processos biológicos (<i>basillus flexus</i>)	Efluente primário simulado submetido tratado - reutilização (laboratorial) Corantes: ácido vermelho 249 Auxiliares: n.a. Tecido: lã	Cor-100 CQO- 93 TOC n.a.	n.a.	5	n.a.	3-4	Recuperação de água e sal Parâmetro da cor avaliado: intensidade da cor (K/S) mostrou valores semelhantes entre eles	Parmar e Shukla (2017)
Tratamento biológico (a partir da extração de óleo de sementes de <i>Moringa oleifera</i>), coagulação	Efluente primário simulado submetido tratado, Reutilização (laboratorial)- Corantes reativos: amarelo procion MX-2R, azul, crimson e navy procion H-EXL e preto Remazol B-133 Auxiliares: NaCl, Na ₂ CO ₃ e HCl Tecido: algodão	Cor > 85 COQ n.a. TOC > 80%	n.a.	1	$\Delta E_{CMC(2:1)} < 1,22$	n.a.	$\Delta E^* < 1$ quando foi usado o efluente tratado com menor quantidade de matéria orgânica Economia tanto de água como de sal	Vilaseca et al. (2014)

TOC – carbono orgânico total; n.a. – não apresentado.

Tabela 2.8 (cont.): Compilação de estudos realizados sobre a reutilização de efluentes têxteis tratados por diferentes tecnologias.

Método de tratamento	Banho de tingimento/ Corante/ Tecido	Remoção cor, CQO, TOC / %	Diluição antes da reutilizaçã o	Nº ciclo s	ΔE^*	Solidez à lavagem	Observações	Referência
Ozonização	Efluente primário industrial submetido tratado Reutilização (laboratorial) Corantes: Turquoise Blue, Olive Green, Navy Blue Auxiliares: NaCl, Na ₂ CO ₃ Tecido: lã	Cor >80 CQO: 44 TOC n.a.	n.a.	3	n.a.	Os valores variam entre 2/3 a 5	Método não satisfatório para remoção de CQO e TOC para mais de um ciclo de reutilização Parâmetro de avaliação da cor (K/S) tons mais claros que o padrão	Sundrarajan et al. (2007)
Ozonização	Efluente primário industrial (corante reativo Black 5) tratado por O ₃ . reutilização- (laboratorial)- Corante reativos: reative Red 141, Reative yellow 84 e Reative Black 5 e corante diretos: (Direct Red 23, Direct Blue 80 e Direct Yellow 50) Auxiliares: NaCl, Na ₂ SO ₄ , NaOH Tecido: algodão	Quase completa CQO: n.a. TOC: n.a.	n.a.	5	Para corantes reativos $\Delta E^* < 1$ (apenas para 1º ciclo); Para corantes Diretos $\Delta E^* \leq 1,5$	n.a.	Os subprodutos gerados pela ozonização do RB5 influenciam negativamente no resultado dos processos de tingimento com corantes reativos	Colindres et al. (2010)
Ozonização catalítica (O ₃ , Co ₃ O ₄ /MCA)	Efluente primário simulado tratado Reutilização (laboratorial), corante reativo: Azul 19 Auxiliares: Na ₂ SO ₄ , Na ₂ CO ₃ Tecido: algodão	Cor- 99 CQO- 80 TOC n.a.	n.a.	2	$\Delta E^* = 1,5$ (O ₃) $\Delta E^* = 0,19$ O ₃ + Co ₃ O ₄ /MCA	n.a.	A presença de Co ₃ O ₄ melhora a oxidação da matéria orgânica e, consequentemente, ΔE^* aproxima-se a valores aceitáveis pela indústria	Hu et al. (2016)

TOC – carbono orgânico total; n.a. – não apresentado.

Tabela 2.8 (cont.): Compilação de estudos realizados sobre a reutilização de efluentes têxteis tratados por diferentes tecnologias.

Método de tratamento	Banho de tingimento/ Corante/ Tecido	Remoção cor, CQO, TOC / %	Diluição antes da reutilização	Nº ciclos	ΔE^*	Solidez à lavagem	Observações	Referência
Fotocatálise homogênea (H ₂ O ₂)	10 Banhos de tingimentos simulados tratados- Reutilização (laboratorial) Corante reativos: vários Auxiliares: NaCl, NaOH, Na ₂ CO ₃ , agentes sequestrantes, CH ₃ COOH Tecido: algodão	Cor- 92 TOC- 88% CQO- n.a.	40%	1	$\Delta E^* \leq 1,5$	n.a.	Recuperado 60% do efluente tratado O aumento do TOC para tingimentos subsequentes sugere uma reposição de água	Rosa et al. (2015)
Oxidação fotoquímica UVC / H ₂ O ₂	Efluente primário industrial tratado Reutilização (laboratorial)- Corantes diretos: Vermelho Direto 80 e Azul Direto 71 Auxiliares: Na ₂ SO ₄ Tecido: algodão	Cor: quase completa – % (n.a) CQO- n.a. TOC n.a	50%	1	$\Delta E^* > 1,5$ (Vermelho) ΔE^* - 0,76 (Azul)	n.a.	Diluição do efluente tratado melhorou ΔE^* para o corante Azul 71. A oxidação melhora significativamente a biodegradabilidade	Salim et al. (2016)
Fotocatálise por H ₂ O ₂ /UV	Efluente primário simulado submetido tratado Reutilização (laboratorial) – corantes reativos: 14 Auxiliares: Na ₂ SO ₄ , Na ₂ CO ₃ ; NaOH Tecido: algodão	Cor- 85 CQO n.a. TOC- 93	25%	1	$\Delta E^* < 1,5$	Valores entre 3/4 a 5	Redução de 93% de uso de água, redução de 33% de Na ₂ CO ₃ e 26 % de NaOH e 95% de Na ₂ SO ₄	Rosa et al. (2020)
Processos de adsorção	Efluente primário industrial submetido tratado- Reutilização (laboratorial) Corante reativo Blue 222 Auxiliares: Na ₂ SO ₄ , Na ₂ CO ₃ Tecido: algodão	Cor- 95,70 CQO- n.a. TOC n.a.	Entre 50- 88%	1	ΔE^* entre 0,32- 2,67 (em função da concentração do corante)	4-5	A descoloração é afetada pela temperatura O reaproveitamento da água no tingimento proporciona propriedades colorimétricas aceitáveis para indústria têxtil	Mittersteine et al. (2017)

TOC – carbono orgânico total; n.a. – não apresentado.

Tabela 2.8 (cont.): Compilação de estudos realizados sobre a reutilização de efluentes têxteis tratados por diferentes tecnologias.

Método de tratamento	Banho de tingimento/ Corante/ Tecido	Remoção cor, CQO, TOC / %	Diluição antes da reutilização	Nº ciclos	ΔE^*	Solidez à lavagem	Observações	Referência
Foto-Fenton	Efluente primário simulado submetido tratado Reutilização (laboratorial) Corante ácido: Vermelho 1, Amarelo 17 e Preto 1 Auxiliares: Na ₂ SO ₄ , H ₂ SO ₄ , agente nivelador Tecido: lã	Cor > 96 CQO n.a. TOC < 60	n.a.	4	ΔE^* entre 0,1 - 1,5 para o 1º ciclo ΔE^* entre 0,6 - 2 para o 4º ciclo	1º ciclo 3-4; 2º ciclo 3-4; 3º ciclo 3; 4º ciclo 2-3	ΔL^* positivo (mais claro) com aumento do número de reutilizações	Li et al. (2015)
UV/H ₂ O ₂ , Fenton e foto-Fenton	Efluente primário industrial tratado- Reutilização Corantes reativos polifuncionais (Três tecidos de cores diferentes do catálogo da empresa foram reproduzidos: branco, rosa 514 e cinza 68) Tecido: viscose e algodão	Cor: Completa CQO: Fenton -66 foto-Fenton - 68	n.a.	1	n.a.	n.a.	No caso do tecido branco, o valor de ΔL^* indicou mais clara que o padrão. Todas as amostras de tecidos foram aprovadas pelo controlo de qualidade Não houve manchas	Ribeiro, et al. (2017)
Foto-Fenton na presença de substâncias bio-orgânicas (SOB)	Efluente primário simulado tratado Reutilização (laboratorial) Corantes diretos: Vermelho, amarelo e azul (tricromia) Auxiliares: Na ₂ SO ₄ Tecido: algodão,	Cor- 90 CQO- 84 TOC-79	n.a.	1	$\Delta E^* < 1,5$	4-5	As amostras tricrômicas tratadas com SOB apresentaram resultados de ΔE^* abaixo de 1	Negueroles et al. (2017)
UV/H ₂ O ₂	Efluente primário simulado tratado Reutilização (laboratorial) Corantes reativos: individuais e tricromia amarelo 176, vermelho 241 e azul 241 Auxiliares. NaCl, Na ₂ SO ₄ ; NaOH; ácido acético Tecido: algodão	Cor- 98 (pH-4) CQO n.a. TOC entre 14 e 43 TOC n.a.	30 %	3	$\Delta E^* < 1$	4-5	Valores de TOC obtidos são justificados pela acumulação de subprodutos Avaliada 3ª reutilização apenas para tricromia e ΔE^* acima de 1	Bezerra et al. (2021)

TOC – carbono orgânico total; n.a. – não apresentado.

Tabela 2.8 (cont.): Compilação de estudos realizados sobre a reutilização de efluentes têxteis tratados por diferentes tecnologias.

Método de tratamento	Banho de tingimento/ Corante/ Tecido	Remoção cor, CQO, TOC / %	Diluição antes da reutilização	Nº ciclos	ΔE^*	Solidez à lavagem	Observações	Referência
Eletro- coagulação (EC) (elétrodo de Fe)	Efluente primário industrial submetido tratado EC- Reutilização (laboratorial) Corantes reativos: Navocron NF e Optilan MF (cinza e azul-escuro) Auxiliares (sal e equalizador) n.a. Tecido: lã	Cor- 86 CQO -56 TOC n.a	n.a.	1	$\Delta E^* < 1$	n.a.	Os melhores resultados foram obtidos pH 7,1 Baixa oxidação devida a estrutura complexa dos corantes usados	Núñez et al. (2019)
Ozonização, EC (elétrodo de Al) combinado com O ₃	Efluente primário industrial submetido tratado EC+O ₃ ; Reutilização (laboratorial) Corantes reativos: amarelo 145, vermelho 195 e azul 195; Auxiliares: NaCl, Na ₂ CO ₃ , NaOH Tecido: algodão	Cor - 90 CQO > 40 TOC n.a	n.a.	1	$\Delta E_{cm} < 1$	4-5	O ₃ , em relação à EC, é mais eficiente na remoção da cor Quando combinada EC+O ₃ a toxicidade decrece quase 50% do valor inicial	Bilińska et al. (2019)
EC (elétrodo de Al)	Efluente primário simulado submetido tratado; Reutilização (laboratorial) Corante disperso Danix Marinho (poliéster); reativo Remazol Brilliant Blue R (algodão) Auxiliares: NaCl Tecido: algodão e poliéster	Cor > 91 CQO n.a. TOC n.a	n.a.	1	$\Delta E^* < 1$	Boa solidez para os dois corantes 5	O reaproveitamento de efluentes reduz o impacto ambiental do processo, o uso de água e a produção de resíduos em cerca de um décimo do volume total	Criado et al. (2020)

TOC – carbono orgânico total; n.a. – não apresentado.

Tabela 2.9: Compilação de estudos realizados sobre a reutilização de efluentes têxteis tratados por oxidação eletroquímica.

Método de tratamento	Banho de tingimento/ Corante/ Tecido	Remoção cor, CQO, TOC/%	Diluição antes da reutilização	Nº de ciclos	ΔE^*	Solidez à lavagem	Observações	Referência
OE (Ti/TiO ₂ RuO ₂ , SnO ₂ , PbO ₂)	Efluente primário simulado tratado Reutilização (laboratorial) Corante ácido: Acid Brown 14; Auxiliar- NaCl Tecido: lã	Cor - 100 CQO > 77 TOC n.a.	n.a.	11	n.a.	n.a.	(K/S) dos tecidos tingidos com valores entre 0,087- 0,1	Mohan et al. (2007)
OE (Ti/PtO ₂)	Efluente primário simulado tratado Reutilização (laboratorial) Corante reativos: Navy Blue, Crimson and Yellow Procion H-EXL (individual e mistura trícromica) Auxiliar- NaCl /Na ₂ SO ₄ Tecido: algodão	Cor > 80 CQO n.a. TOC- 22	30%	1	$\Delta E^*_{CIELab} < 2$ $\Delta E^*_{CMC(2:1)} < 1$	Para o algodão e lã (escala de cinza) 3, 3-4 e 4	Recuperação 70% da água e 60% do sal	López- Grimau et al. (2011)
	1º Banho de lavagem	Cor > 97 CQO n.a. TOC n.a.	n.a.	1	ΔE^*_{CIELab} e $\Delta E^*_{CMC(2:1)} \leq 0,6$	n.a.	Recuperação de 15% do sal e quase 100% da água de lavagem	
OE (Ti/Pt, Ti/PtO _x)	Efluente primário simulado tratado Reutilização (laboratorial e semi-industrial) Corantes: Novacron Deepnight, Ruby e Yellow (monocromático e trícromático); Auxiliar- NaCl, Na ₂ CO ₃ Tecido: algodão	Cor – 90 CQO – n.a. TOC n.a.	30%	1	$\Delta E^*_{CMC(2:1)}$ e $\Delta E^*_{CMC(2:1)}$ entre 0,49 a 1,36	n.a.	Para $\Delta E^* < 1$, o pH do efluente tratado é ajustado 3-5 para remover os carbonatos seguido de diluição Recuperação de 70% de água e 60% de sal para processos de tingimento monocromático	Sala e Gutiérrez- Bouzán (2014)
	Banhos de lavagens	90	n.a.	1	$\Delta E^*_{CMC(2:1)} < 1$	n.a.	Apenas a 1ª lavagem foi reutilizada. Recuperação de 100% de água e 15% de eletrólito	

TOC – carbono orgânico total; n.a. – não apresentado.

Tabela 2.9 (cont.): Compilação de estudos realizados sobre a reutilização de efluentes têxteis tratados por oxidação eletroquímica.

Método de tratamento	Banho de tingimento/ Corante/ Tecido	Remoção cor, CQO, TOC/%	Diluição antes da reutilização	Nº de ciclos	ΔE^*	Solidez à lavagem	Observações	Referência
OE (Ti/SnO ₂ -Sb-Pt)	Efluente primário simulado tratado Reutilização (laboratorial) Corantes reativos: amarelo 138: 1 (Yellow), Vermelho 231 (Crimson) e azul (Navy) (tricromia) Auxiliar- Na ₂ SO ₄ Tecido: algodão	Cor-100 CQO: 46,40-21,46 TOC n.a.	30%	4	$\Delta E^*_{CMC(2:1)} \leq 1$	n.a.	Tecido previamente lavado com NaOH e H ₂ O ₂ Recuperação de até 70% de água e eletrólito	Orts et al. (2019)
OE (Pt/PtO _x)	Efluente primário simulado tratado Reutilização (laboratorial) Corantes reativos: Remazol Black (RB5), Procion Crimson H-EXL (PC), Procion Navy H-EXL (PN), Procion Yellow H-EXL (PY) e Procion Blue H-EXL (PB) Auxiliar: Na ₂ SO ₄ / NaCl Tecido: algodão	Cor (quase completa) – n.a CQO entre 50-85 TOC n.a.	30%	1	$\Delta E^* \geq 2$ (PB, PY) $\Delta E^* \leq 1$ (PN, RB5, PC)	os valores dos tecidos entre 4, 4-5 e 5	NaCl adicionado depois do processo de tingimento Recuperação de água residual em 70% $\Delta E^* \geq 2$ devido a interferência dos produtos formados na degradação	Riera-Torres et al. (2011)
OE (Pt)	Efluente primário industrial submetido tratado a diferentes níveis de remoção de cor- 1, 2 e 10; Reutilização (laboratorial) Corantes ácidos, reativos, disperso e vat; Auxiliar: NaCl, Na ₂ CO ₃ Tecido: algodão	Cor (OE):65-100 CQO- 20-100 TOC n.a.	n.a.	4	$\Delta E^* \leq 1$ (para 1ª reutilização) $\Delta E^* \geq 2$ para as demais	n.a.	O critério para reutilização do efluente tratado teve como base nível de descoloração elevado Os autores concluíram haver necessidade de se reformular a receita para correspondência de cores nos tecidos	Leshem et al. (2006)

TOC – carbono orgânico total; n.a. – não apresentado.

Tabela 2.9. (cont.): Compilação de estudos realizados sobre a reutilização de efluentes têxteis tratados por oxidação eletroquímica.

Método de tratamento	Banho de tingimento/ Corante/ Tecido	Remoção cor, CQO, TOC/%	Diluição antes da reutilização	Nº de ciclos	ΔE^*	Solidez à lavagem	Observações	Referência
Estudo comparativo: fotólise com radiação UVC-OE; OE com H ₂ O ₂ eletrogerado e OE- H ₂ O ₂ /UVC (BDD)	Efluente primário industrial tratado Reutilização (industrial) Corantes reativos: Remazol Azul Brilhante R, Remazol Amarelo Brilhante 4 GL e Remazol Vermelho RR Auxiliares: NaCl, Na ₂ CO ₃ Tecido: algodão	Cor: 61-94 CQO n.a. TOC- 39	n.a.	1	$\Delta E^* \leq 1,5$ (H ₂ O ₂ /UVC)	n.a.	A capacidade de descoloração dos vários processos: OA> OA-H ₂ O ₂ / UVC-H ₂ O ₂ / UVC> OA-H ₂ O ₂ Foi avaliada a concentração de H ₂ O ₂ /UVC: maior concentração menor valor de ΔE^*	Silva et al. (2018)
Fenton, Foto-Fenton com radiação UVA, Eletro-Fenton e Fotoeletro-Fenton (BDD)	Efluente primário industrial submetido tratado; Reutilização (industrial) Auxiliares: n.a. Tecido: algodão	Cor: 68-100 CQO n.a. TOC: 29-37	n.a.	1	$\Delta E^* \leq 1$	n.a.	Valores alcançados após acidificação inicial do efluente devido a precipitação de alguns corantes e outros compostos Valores de L^* positivos	Silva et al. (2020)
OE (Ti/PtO _x) combinado com radiação UV	Efluente primário simulado tratado Reutilização (laboratorial) Corantes ácidos: Amarelo 3RF, Vermelho 3BF e Azul-marinho BF (mistura tricrômica) Auxiliares: NaCl, Na ₂ CO ₃ Tecido: algodão	Cor: 90 CQO n.a. TOC- 11-24	n.a.	10	$\Delta E^* > 1,5$ (até 3)	n.a.	Recuperação de 70% de água e 60% de sal; Os autores concluíram que as diferenças de cor $\Delta E^* \geq 1$ devem-se à presença de matéria orgânica	Gutierrez et al. (2009)

TOC – carbono orgânico total; n.a. – não apresentado.

Tabela 2.9. (cont.): Compilação de estudos realizados sobre a reutilização de efluentes têxteis tratados por oxidação eletroquímica.

Método de tratamento	Banho de tingimento/ Corante/ Tecido	Remoção cor, CQO, TOC/%	Diluição antes da reutilização	Nº de ciclos	ΔE^*	Solidez à lavagem	Observações	Referência
Foto- eletroquímico (Ti/RuO ₂ TiO ₂)	Efluente primário simulado tratado Reutilização bicromia e tricromia (laboratorial) Corantes básicos Azul Astrazon FGGL 300% e Amarelo Ouro Astrazon GL 200%, Auxiliar: NaCl Tecidos malha acrílica (100%).	Cor: 30 - 60 CQO n.a. TOC n.a.	10, 20 e 30	1	ΔE^* entre 0,3- 1,57	n.a.	Recuperação de 70% da água Para melhorar a reprodutividade dos tingimentos em comparação ao padrão, foram alteradas as condições de reuso, diluindo a água tratada	Lucas et al. (2008)
Foto- eletroquímico (Ti/RuO ₂ TiO ₂) seguido de radiação UV	Efluente primário simulado tratado Reutilização (laboratorial) Corantes reativos. Auxiliares: NaOH, Na ₂ SO ₄ e NaCl Tecido: algodão	Cor- 99 CQO n.a. TOC n.a.	n.a.	1	$\Delta E^*_{CMC(2:1)} < 1$	n.a.	Recuperação de 70% de água e sal	Sala et al. (2014)
NF+OE (Ti/Pt)	Efluente primário simulado tratado Reutilização (laboratorial) Corante reativos: amarelo, vermelho e azul Procion H- EXL; Auxiliar: NaCl, Na ₂ CO ₃ Tecido: algodão	Cor- 98 CQO n.a. TOC n.a.	n.a.	1	$\Delta E^*_{CMC(2:1)} < 0,5$ (membrana H10 e 50) $\Delta E^*_{CMC(2:1)}$ < 1,5 (efluente concentrado)	n.a.	Recuperação de 70% do efluente tratado Valores de ΔL^* negativos, é proposta a diminuição de corante na reutilização	Buscio et al. (2016)

TOC – carbono orgânico total; n.a. – não apresentado.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Neste capítulo são apresentados os reagentes utilizados nas metodologias analíticas realizadas e é feita uma breve descrição das montagens experimentais utilizadas nos ensaios eletroquímicos, dos equipamentos usados nos ensaios de tingimento e da montagem utilizada para a determinação da solubilidade. São ainda descritas as metodologias analíticas usadas para a monitorização dos ensaios de degradação e os métodos utilizados para analisar a qualidade dos tecidos tingidos.

3.1 Reagentes

Na Tabela 3.1 são apresentados os reagentes utilizados nas diferentes metodologias analíticas usadas.

Tabela 3.1: Especificação dos reagentes utilizados nas diferentes metodologias analíticas.

Método	Reagentes	Marca	Fórmula molecular	Massa molar / g mol ⁻¹	Grau de pureza / %
Carência química de oxigénio	Dicromato de potássio	Analar Normapur	K ₂ Cr ₂ O ₇	294,18	99
	Ácido sulfúrico	Analar Normapur	H ₂ SO ₄	98,07	95
	Sulfato de prata	Acros Organic	Ag ₂ SO ₄	311,799	98,5
	Sulfato de mercúrio	Analar Normapur	HgSO ₄	296,65	99
	Sulfato de ferro amoniacal hexaidratado	Fluka	(NH ₄) ₂ FeSO ₄ ·6H ₂ O	392,14	99
	1,10-Fenantrolina monoidratada	Merck	C ₁₂ H ₈ N ₂ ·H ₂ O	278,01	99
	Hidrogenoftalato de potássio	Sigma-Aldrich	KC ₈ H ₅ O ₄	204,22	99,5
Carbóno orgânico dissolvido	Ácido clorídrico 37%	Analar Normapur	HCl	36,46	-
	Ácido fosfórico 85%	Merck	H ₃ PO ₄	97,99	-
Carbóno inorgânico	Hidrogenocarbonato de sódio	Fluka	NaHCO ₃	84,01	99,8
	Carbonato de sódio	Sigma-Aldrich	Na ₂ CO ₃	105,99	99,8

Tabela 3.2 (cont.): Especificação dos reagentes utilizados nas diferentes metodologias analíticas.

Método	Reagentes	Marca	Fórmula molecular	Massa molar / g mol ⁻¹	Grau de pureza / %
Análises cromatográficas	Ácido ftálico	MercK	-	-	99,9
	Ácido tartárico	Fluka	C ₄ H ₆ O ₆	246,03	-
	Ácido dipicolínico	Sigma-Aldrich	C ₇ H ₅ NO ₄	167,1	-
	Ácido bórico	Aldrich	H ₃ BO ₃	61,83	99,97
	Ácido sulfúrico	Fluka	H ₂ SO ₄	98,07	98
	Ácido fórmico	Fluka	CH ₂ O ₂	46,03	95
	Ácido acético 49-51%	Fluka	CH ₃ COOH	60,05	-
	Ácido oxâmico	Fluka	C ₂ H ₃ NO ₃	-	99,8%
	Ácido oxálico	Fluka	C ₂ H ₂ O ₄	90,03	-

3.2 Montagens usadas nos ensaios eletroquímicos

Os ensaios de oxidação eletroquímica foram conduzidos em escala de laboratório, em células eletroquímicas de compartimento único a operar em modo descontínuo, usando duas montagens, uma com recirculação (Montagem 1) e outra com agitação (Montagem 2):

- Na Montagem 1, que se encontra esquematizada na Figura 3.1, utilizou-se um ânodo comercial de Si/BDD da Neocoat, com 8 cm² de área, e um cátodo de aço inox, com igual área, sendo a distância entre ambos de 1 cm. A recirculação do líquido na célula foi feita por intermédio de uma bomba centrífuga (PanWorld, modelo GPS-3030D).

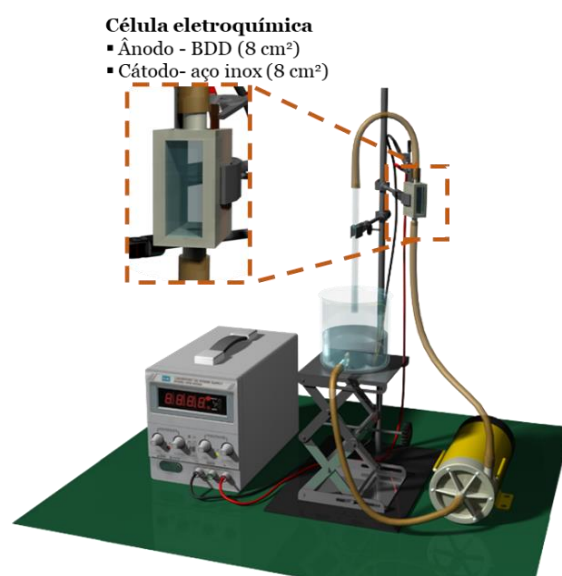


Figura 3.1: Montagem 1 usada nos ensaios de oxidação eletroquímica com recirculação (adaptado de Pacheco, 2006).

- Na Montagem 2, que se encontra esquematizada na Figura 3.2, foi utilizado um ânodo comercial de Si/BDD, da Neocoat, e um cátodo de aço inox, ambos com uma área de 10 cm², uma distância entre eles de 1 cm, e com uma agitação de 300 rpm.

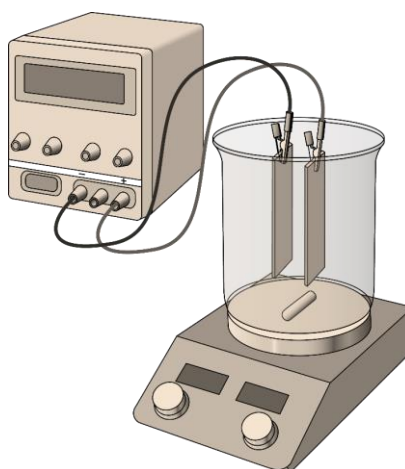


Figura 3.2: Montagem 2 usada nos ensaios de oxidação eletroquímica com agitação.

Nas duas montagens, a corrente aplicada foi controlada usando uma fonte de alimentação GW, Lab DC, modelo GPS-3030D.

3.3 Equipamento usado nos ensaios de tingimento à escala laboratorial

Para todos os ensaios de tingimento dos tecidos da lã, usando o método de esgotamento, foi utilizado um equipamento, à escala laboratorial, da marca Mathis Labomat, modelo BF-A12 (Figura 3.3), com onze mini reatores de capacidade 250 mL e com controlo automático de temperatura, tempo e rotações.



Figura 3.3: Equipamento de tingimento, da marca Mathis Labomat, modelo BF-A12.

3.4 Montagem usada para a determinação da solubilidade

Na determinação da solubilidade dos corantes foram usados materiais e equipamentos, conforme a seguir se descreve:

- Célula de paredes duplas, marca Metrohm;
- Balança analítica, marca Mettler AE260 Delta Range;
- Placa de aquecimento/agitação, marca AGIMATIC-N;
- Banho termostatzado, marca Grant;
- Refrigerador, marca Grant, modelo C2G;
- Termômetro de vidro (0-100 °C), precisão ± 1 , marca AMARL 26004-FL/CC e termômetro digital, marca Hart Scientific, modelo IEEE 488.

Na Figura 3.4 está esquematizada a montagem usada na determinação da solubilidade de corantes pelo método de equilíbrio.

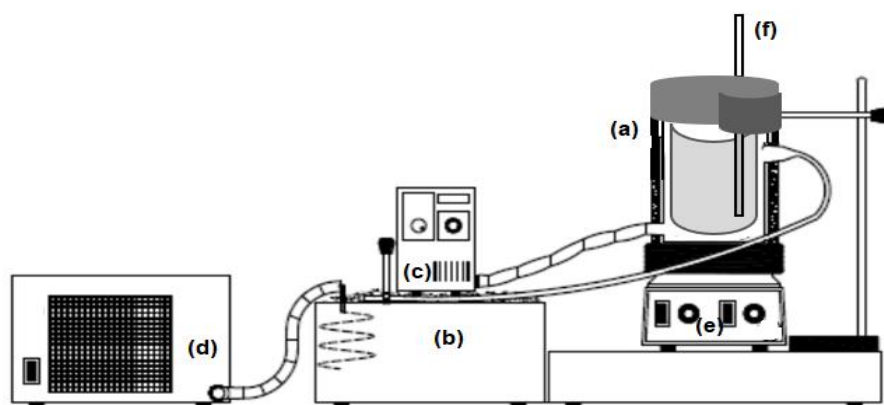


Figura 3.4: Montagem experimental usada na determinação da solubilidade: (a) célula de paredes duplas com a solução saturada em equilíbrio com a fase sólida no interior; (b) banho termostatzado; (c) termostato; (d) refrigerador; (e) placa de agitação; e (f) termômetro de vidro (adaptado de Pires, 2013).

3.5 Métodos de análise

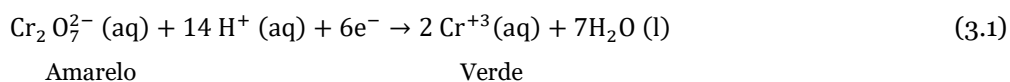
As soluções utilizadas nos ensaios eletroquímicos (soluções modelo de corante e efluentes resultantes dos ensaios de tingimento), bem como as amostras obtidas dos ensaios, foram caracterizadas através dos seguintes métodos de análise: carência química de oxigênio, carbono total, orgânico e inorgânico, pH, condutividade elétrica, análise espectrofotométrica de absorção no UV-visível, determinação de íons inorgânicos e ácidos carboxílicos de cadeia curta por cromatografia iônica e de permuta iônica. Em algumas amostras, foi também avaliada a ecotoxicidade para com o organismo modelo *Daphnia magna*.

A avaliação da qualidade dos tecidos tingidos (nos ensaios de reutilização do efluente tratado) foi realizada através de análises colorimétricas, por espectrometria de refletância usando o sistema CIELab, e através de ensaios de solidez.

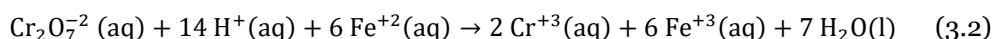
3.5.1 Carência química de oxigênio

A CQO permite quantificar o oxigênio necessário à oxidação da fração orgânica de amostra que é suscetível de ser oxidada por um oxidante químico forte. Medem-se os equivalentes em oxigênio (O_2) necessários à quantificação da matéria orgânica. Para a determinação da CQO seguiu-se a metodologia descrita no Standard Methods (Eaton et al., 2005). Assim, a oxidação ocorre com aquecimento em refluxo fechado, adicionando dicromato de potássio em excesso, em meio ácido (H_2SO_4) e na presença de um catalisador, sulfato de prata, que é misturado na solução de H_2SO_4 , para garantir a oxidação de álcoois e ácidos de cadeia longa. Para reduzir as interferências dos íons cloreto, que possam existir nos efluentes, é adicionado sulfato de mercúrio à solução de digestão de dicromato.

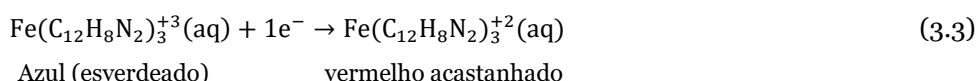
Este método baseia-se na oxidação da matéria orgânica a dióxido de carbono e água, e o crômio é reduzido de acordo a Equação 3.1:



O dicromato em excesso é titulado com solução de sulfato ferroso amoniacal (FAS), fornecendo ferro (II) (Equação 3.2).



O indicador utilizado foi a solução de ferroína, que apresenta cor vermelho acastanhado no ponto de equivalência (Equação 3.3).



Experimentalmente, para a determinação da CQO das amostras, procedeu-se do seguinte modo: em tubos de digestão, colocou-se 1 mL da solução de digestão de dicromato, 1,5 mL de amostra e 2 mL de solução de ácido sulfúrico + sulfato de prata. Preparou-se o branco de igual modo, colocando 1,5 mL de água destilada. Os tubos foram tapados e homogeneizou-se a solução usando um vortex (VWR). De seguida, foram colocados no digestor (Merck, modelo Spectroquant), durante 2 horas, à temperatura de 148 °C. Após digestão e arrefecimento das amostras até à temperatura ambiente, as soluções foram transferidas para erlenmeyers, adicionou-se umas gotas de uma solução de ferroína (indicador) e titulou-se o excesso de dicromato com a solução de FAS, usando um titulador automático da Metrohm (modelo 876 Dosimat Plus). Para avaliar o rigor do método, em cada digestão, utilizou-se como padrão solução de hidrogenoftalato de potássio.

3.5.2 Carbono total, orgânico e inorgânico

A determinação do carbono orgânico presente nas amostras recolhidas ao longo dos ensaios eletroquímicos permite avaliar a mineralização da matéria orgânica. Para a determinação do carbono orgânico, usou-se um analisador de carbono da marca Shimadzu, modelo TOC-VCPH.

Neste método, o carbono orgânico é determinado indiretamente, através da subtração da concentração de carbono total pela do carbono inorgânico, existentes na amostra.

Para a quantificação do carbono total, num fluxo de ar puro, o carbono orgânico é oxidado a CO₂, no tubo de combustão, que contém um catalisador de partículas de Pt adsorvidas em Al₂O₃, e que se encontra a 680 °C. O CO₂ é quantificado por meio de um detetor de infravermelho não dispersivo.

Para a quantificação do carbono inorgânico, a amostra é introduzida pelo injetor do vaso de reagente (ácido fosfórico), onde a fração de carbono inorgânico da amostra é decomposta para originar CO₂, que é detetado pelo detetor de gás de infravermelho.

As concentrações de carbono total e carbono inorgânico são obtidas por intermédio de retas de calibração traçadas a partir de soluções padrão de hidrogenoftalato de potássio e de soluções padrão com a mistura de carbonato de sódio e hidrogenocarbonato de sódio, respetivamente.

Antes de analisadas, as amostras foram filtradas usando um filtro de 0,45 µm, tendo-se, por isso, determinado o COD.

3.5.3 Espectrofotometria de absorção molecular no UV-Visível

Os métodos espectrofotométricos baseiam-se na absorção ou emissão de radiações eletromagnéticas das moléculas, quando os seus eletrões sofrem excitação ou desexcitação eletrónica, a um λ desde o ultravioleta ao visível (200-800 nm). As radiações neste intervalo de λ permitem traçar espectros de absorção no visível e identificar o comprimento de onda de máxima absorção (λ_{max}) das amostras coradas, recolhidas ao longo dos ensaios realizados neste estudo. Por outro lado, nas várias amostras analisadas, a determinação do λ_{max} , na zona do visível, permitiu avaliar a remoção de cor nos ensaios eletroquímicos, determinar a concentração do corante nos ensaios de solubilidade e determinar a percentagem de esgotamento nos processos de tingimento dos tecidos, por análise do banho de tingimento antes e depois do processo.

Para avaliar a percentagem de esgotamento, uma medida do teor de corante retido, utilizou-se a seguinte equação:

$$\% \text{Corante}_{\text{ret}} = \frac{\text{Abs(i)} - \text{Abs(f)}}{\text{Abs(i)}} \cdot 100 \quad (3.4)$$

onde Abs(i) corresponde à absorvância do banho de tingimento antes do processo de tingimento da lã e Abs(f) à absorvância após o tingimento da lã.

Para traçar os espectros de absorção no UV-Vis das diferentes amostras, utilizou-se o espectrofotômetro de absorção no UV-Visível marca Shimadzu, modelo UV-1800, e foram utilizadas células de quartzo com um percurso ótico de 1,00 cm.

3.5.4 Análise cromatográfica

A determinação de SO_4^{2-} e Na^+ foi realizada por cromatografia iônica, usando um sistema da Shimadzu Prominence LC-20A acoplado a um detetor de condutividade da Shimadzu CDD 10Avp. O SO_4^{2-} foi separado por uma coluna aniônica IC I-524A da Shodex (4,6 mm ID $\times$ 100 mm), a uma temperatura de 40 °C. Usou-se como fase móvel uma solução aquosa de 2,5 mM de ácido ftálico e 2,3 mM de tris(hidroximetil)aminometano, com fluxo de 1,5 mL min⁻¹. Para a determinação do Na^+ , foi utilizada uma coluna catiônica IC YK-A Shodex (4,6 mm ID $\times$ 100 mm), à temperatura de 40 °C. Como fase móvel, foi usada uma solução aquosa de ácido tartárico 5,0 mM, ácido dipicolínico 1,0 mM e ácido bórico 24 mM, a um fluxo de 1,0 mL min⁻¹. Para os dois casos, foi usado o volume de injeção de 20 μL .

A identificação de ácidos carboxílicos de cadeia curta, nas amostras finais dos efluentes tratados eletroquimicamente, foi efetuada por cromatografia de exclusão iônica, usando-se uma coluna da Bio-Rad Aminex HPX 87H (300 mm $\times$ 7,8 mm), a 35 °C. Foi utilizado um detetor de fotodíodos da Shimadzu SSPD-M20A, acoplado ao sistema anteriormente mencionado, e as leituras foram efetuadas ao comprimento de onda de 210 nm. A fase móvel usada foi uma solução de ácido sulfúrico 4 mM, com um fluxo de 0,6 mL min⁻¹. O volume de amostra injetado foi de 20 μL . Foram analisados os ácidos oxálico, maleico, oxâmico, fórmico e acético, sendo os tempos de retenção para os diferentes ácidos, em minutos, os seguintes: 6,4; 7,8; 8,9; 13,4 e 14,6, respectivamente.

Todos os eluentes foram preparados com água Milli-Q® (sistema de purificação Milli-Qplus185), filtrados com filtros de 0,45 μm de polipropileno hidrofílico (PAL) e as amostras filtradas com filtros de seringa com uma membrana de polipropileno de 0,45 μm (VWR).

3.5.5 pH e condutividade

O pH e a condutividade elétrica das amostras foram medidos usando um medidor de pH da marca Mettler Toledo, modelo S20 SevenEasy, e um medidor de condutividade da mesma marca, modelo S30 SevenEasy S30.

3.5.6 Avaliação da ecotoxicidade

A ecotoxicidade foi avaliada através de ensaios de toxicidade aguda, realizados com o organismo modelo *Daphnia magna*, crustáceo de água doce. Estes ensaios de toxicidade aguda determinam a concentração de um determinado composto, solução ou mistura capaz de imobilizar 50% da

população de *Daphnia magna* durante um período de tempo definido, 24 e/ou 48 h (EC_{50} –24 h e EC_{50} –48 h, respetivamente).

A ecotoxicidade para com a *Daphnia magna* foi determinada utilizando kits comerciais Daphthtoxkit FTM Magna (lote DM230921), seguindo a Guideline 202 da OCDE (OCDE, 2004). O procedimento consistiu, primeiramente, na preparação de um set de diluições, para cada amostra testada. O meio de cultura, fornecido no kit, foi usado quer na incubação dos organismos quer na preparação das diluições das amostras. Num tabuleiro, também fornecido no kit, cada uma das diluições preparadas foi distribuída por quatro “poços”, de 10 mL cada. Um conjunto de quatro “poços” foi também preenchido com meio de cultura (controlo). Para cada “poço” foram transferidos 5 neonatos (*Daphnia magna* com menos de 24 h). O tabuleiro foi coberto com parafilme e colocado numa estufa de incubação, no escuro e em ambiente de temperatura controlada de 20 °C, onde se manteve pelo período de 48 h. Decorrido o tempo de incubação, todos os neonatos incapazes de se movimentarem durante 15 segundos, após uma agitação ligeira da solução, foram considerados imóveis e registados. Com estes valores e recorrendo a uma folha de cálculo fornecida com o kit, procedeu-se à determinação do EC_{50} –48 h para cada amostra.

Os resultados de ecotoxicidade foram também expressos em termos de unidades tóxicas (TU), determinadas de acordo com a Equação 3.5 (Pablos et al., 2011).

$$TU = 100 / (EC_{50}) \quad (3.5)$$

3.5.7 Análise da qualidade dos tecidos tingidos

O desempenho do processo de tingimento foi avaliado em termos de ΔE^* e solidez da cor à lavagem, das amostras de tecido de lã tingidas com o banho de tingimento primário (tecido controlo), preparado com água, e com o banho preparado com efluente tratado.

3.5.7.1 Análise colorimétrica

O ΔE^* foi determinado através do sistema de cores CIELab, descrito na secção 2.2.3., utilizando um espectrofotómetro de refletância Spectraflash SF 300X (Datacolor) e o software Datacolor Datamaster V2.3. Para determinar a diferença total de cor utilizou-se a Equação 2.7.

As condições de medição das amostras (tecido de lã) foram as seguintes:

- Geometria de iluminação/medição: iluminação difusa/medição a 8 graus (d/80), componente especular incluída, área grande de medida do aparelho (abertura circular, com raio = 2,2 cm);
- Medida da refletância no espectro visível, de 400 a 700 nm, com um intervalo de 10 nm;
- Iluminante padrão: simulação da luz média do dia (D65), observador colorimétrico suplementar (100);
- Calibração padrão, feita a intervalos não superiores a 4 horas;

- Amostra de tecido: dobrada em 4 e para fora, medições efetuadas em 6 pontos, considerados como pontos de comparação, em diferentes posições.

3.5.7.2 Análise da solidez

A solidez da cor à lavagem dos tecidos de lã tingidos foi avaliada seguindo o procedimento descrito na ISO 105-C06 A2S:2010. Estes testes de resistência à lavagem foram realizados com um tecido testemunho multifibras, dividido igualmente pelas fibras de acetato, algodão, poliamida/nylon 6.6, poliéster, acrílico e lã (Figura 3.5). Para esta análise, procedeu-se da seguinte forma:

- A amostra de tecido de lã, com dimensão de 10×4 cm, foi cosida numa das extremidades do tecido testemunho multifibra;
- O conjunto amostra/testemunho multifibras foi colocado num mini-reator contendo 150 mL de solução de lavagem, 1 g L⁻¹ de perborato de sódio (SPD) e 4 g L⁻¹ de detergente (Clariant);
- O mini-reator foi colocado no aparelho Linitest, os ensaios efetuaram-se a 40 °C, durante 30 minutos;
- Após os 30 minutos, o conjunto amostra/testemunho multifibras foi enxaguado com água destilada e seco ao ar.

O grau de manchamento dos tecidos testemunho multifibra foi avaliado com uma escala de cinzentos, sob condições de iluminação normalizadas, utilizando uma caixa de luz da Color-Chex (Atlas Electric Devices). Esta escala varia entre 1 e 5 graus, em intervalos de 0,5. O grau 5 representa a melhor solidez da cor, o que significa que não houve transferência de corante do tecido para a fibra do tecido testemunho. Pelo contrário, o grau 1 representa pior solidez à cor.



Figura 3.5: Tecido testemunho multifibra usado para avaliar a solidez do tingimento nos tecidos de lã.

Capítulo 4

Degradação Eletroquímica de Corantes

Nylosan®

A oxidação eletroquímica de poluentes orgânicos persistentes, como é o caso dos corantes utilizados pela indústria têxtil, tem mostrado ser bastante eficiente, em particular quando se usa como ânodo elétrodos de BDD. Contudo, requer a aplicação de potenciais elevados, de modo a evitar a polarização do ânodo e, conseqüente, inativação, por polimerização na sua superfície de reagentes e/ou subprodutos das reações de oxidação eletroquímica. O processo de oxidação eletroquímica pode envolver reações de oxidação direta, com transferência de elétrons entre a espécie que sofre oxidação e o ânodo, e reações de oxidação indireta numa zona próxima da superfície do elétrodo, por radicais altamente reativos como o radical hidroxilo, formados diretamente no ânodo pela oxidação da água, na zona de evolução do O₂. Pode ainda haver a formação de outros oxidantes fortes, gerados pela oxidação do eletrólito suporte, como é o caso do hipoclorito, formado quando o ião cloreto está presente.

Neste capítulo é descrito o estudo da degradação eletroquímica, usando um ânodo de BDD, de três corantes Nylosan®, individualmente e misturados: o Nylosan® Vermelho N-2RBL (VN), o Nylosan® Amarelo N-3RL (AmN) e o Nylosan® Azul N-GL Mix (AzN). Estes corantes são vulgarmente usados na indústria têxtil para o tingimento das fibras de lã, poliéster e elastano. Este trabalho teve como objetivo estudar a influência da densidade de corrente aplicada, da concentração inicial do corante e da natureza do eletrólito suporte na eficiência da degradação eletroquímica dos corantes referidos.

Na indústria têxtil é frequente a utilização de misturas de corantes nos processos de tingimento para a obtenção de uma determinada cor e, conseqüentemente, nos efluentes haverá uma mistura de diferentes moléculas de corantes. Assim, foi avaliada a degradação eletroquímica dos corantes individualmente e misturados.

Embora a composição destes produtos comerciais Nysolan não esteja completamente divulgada, os corantes AmN e VN são constituídos maioritariamente por corantes azo, sendo ambos monoazo, monossulfonados (Figura 4.1, a e b). O produto AzN é uma mistura de corantes antraquinónicos, mono e dissulfonado, sendo conhecida a estrutura de um dos constituintes maioritários, o C.I. Acid blue 230 (Figura 4.1 c).

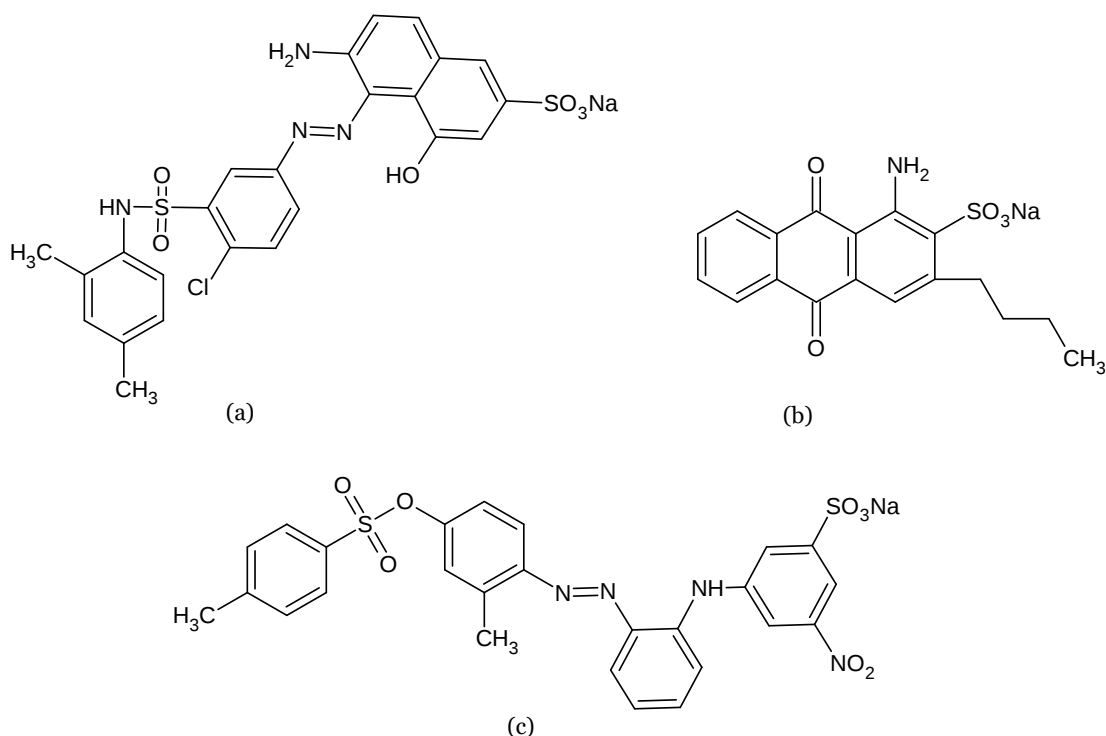


Figura 4.1: Estrutura de alguns dos corantes que compõem as misturas comerciais usadas neste estudo: (a) Nylosan® Vermelho N-2RBL (C.I. Acid red 336); (b) Nylosan® Azul N-GL Mix (C.I. Acid blue 230) e (c) Nylosan® Amarelo N-3RL (C.I. Acid orange 67).

4.1 Material e métodos

Nesta secção faz-se referência aos reagentes e corantes comerciais utilizados neste trabalho e são descritos os ensaios de oxidação eletroquímica dos três corantes, individualmente e misturados.

4.1.1 Reagentes

As especificações dos corantes e dos eletrólitos suporte usados neste trabalho encontram-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Especificação dos reagentes usados como eletrólito suporte e dos corantes.

Reagentes	Marca	Fórmula molecular	Massa molar / g mol^{-1}	Grau de pureza / Concentração (%)
Sulfato de sódio anidro	JMS	Na_2SO_4	142,04	99,82
Cloreto de sódio	Merk	NaCl	58,44	99,5
Vermelho Nylosan® N-2RBL (C.I. Acid red 336)	Clariant	$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{ClO}_6\text{S}_2\text{Na}$	-	42
Amarelo Nylosan® N-3RL (C.I. Acid orange 67)	Clariant	$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_2\text{Na}$	604,59	64
Azul Nylosan® N-GL Mix (C.I. Acid blue 230)	Clariant	$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_5\text{SNa}$	472,49	55

4.1.2 Ensaios de degradação

Os ensaios de oxidação eletroquímica das soluções contendo os produtos corantes foram realizados na célula eletroquímica de compartimento único, em modo descontínuo, com recirculação, usando a Montagem 2, descrita no subcapítulo 3.4. O volume de solução utilizado em cada ensaio foi de 150 mL. Foram realizados ensaios com os três corantes individualmente, tendo sido testadas duas concentrações de corante, 100 e 300 mg L⁻¹. Os ensaios com os corantes AzN e VN foram realizados a uma densidade de corrente aplicada de 30 mA cm⁻², usando como eletrólito 5 g L⁻¹ de sulfato de sódio. Nestas condições, foram também realizados ensaios com a mistura dos três corantes, contendo 100 mg L⁻¹ de cada um. No caso do corante AmN, que apresentou maior resistência à degradação em meio de sulfato de sódio, foram testadas outras condições operacionais, de forma a conseguir uma maior eficácia na sua degradação. Assim, foi também utilizado como eletrólito suporte 5 g L⁻¹ de cloreto de sódio. Na Tabela 4.2 encontram-se as condições experimentais em que foram realizados os ensaios eletroquímicos com o corante AmN.

Tabela 4.2: Condições experimentais usadas nos ensaios de degradação eletroquímica com o corante AmN.

Eletrólito	$j /$ mA cm ⁻²	[AmN] _o / mg L ⁻¹
Na ₂ SO ₄ (5 g L ⁻¹)	10	300
	20	
	30	
	30	100
NaCl (5 g L ⁻¹)	10	300
	20	
	30	

A monitorização da degradação dos corantes estudados ao longo do tempo foi efetuada por espectrofotometria de absorção molecular no UV-Vis, para avaliar a remoção de cor e a possível abertura dos anéis aromáticos. Para avaliar a oxidação dos compostos orgânicos existentes na solução foram efetuadas determinações de CQO. Nos ensaios com a mistura de corantes, foram realizadas determinações de COD, para avaliar a mineralização dos compostos orgânicos. Estes métodos foram descritos sumariamente no subcapítulo 3.5. Todos os ensaios foram efetuados pelo menos em duplicado, e os resultados apresentados são a média dos valores obtidos nos diferentes ensaios.

4.2 Resultados e discussão

Utilizando um ânodo de BDD foram efetuados ensaios de degradação eletroquímica de três corantes Nylosan®. Neste estudo foi avaliada a influência da concentração inicial do corante e do eletrólito suporte na remoção da CQO nos diferentes ensaios de degradação de cada corante Nylosan®, aqui estudados na forma individual e misturados.

Devido aos corantes comerciais utilizados serem misturas de diferentes compostos (substância(s) corante(s) e, possivelmente, precursores/reagentes e sais), os espectros de absorção no UV-Vis das substâncias corantes AmN, VN e AzN são complexos. Em particular, para o AmN torna-se difícil identificar um máximo de absorção na zona visível (Figura 4.2). Neste trabalho, optou-se por utilizar medidas de absorção para os comprimentos de onda de 436, 525 e 620 nm, respetivamente, para AmN, VN e AzN, para determinar o decaimento da cor das soluções. Estas absorções intensas na zona do visível resultam da interação das ligações duplas conjugadas existentes nas moléculas dos corantes. Na região do UV, as bandas podem ser atribuídas aos anéis aromáticos. Em alguns casos, as medidas de UV-Vis foram também efetuadas a outros λ particulares para cada uma das soluções.

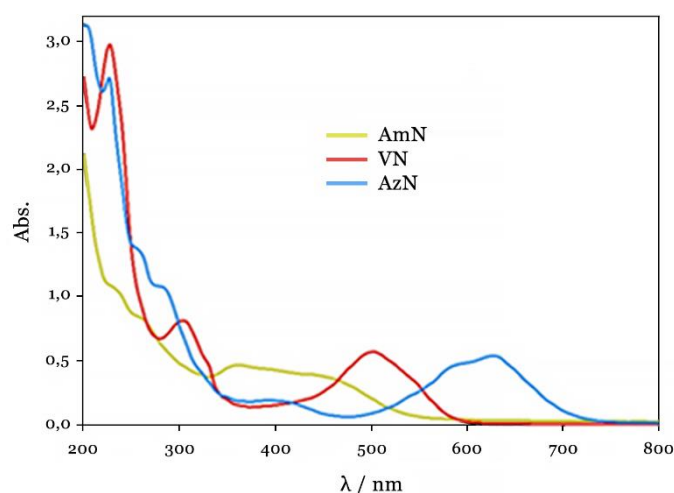


Figura 4.2: Espectros de absorção no UV-Vis das substâncias corantes AmN, VN e AzN.

4.2.1 Corante Nylosan® Amarelo N-3RL

Na Figura 4.3 estão apresentados os resultados da variação da CQO ao longo do tempo, obtidos nos diferentes ensaios de degradação eletroquímica realizados com o corante AmN, sendo as linhas aí representadas o resultado do ajuste da Equação 2.31 aos dados experimentais. O modelo exponencial, traduzido pela Equação 2.31 para o decaimento da CQO ao longo do tempo, ajusta-se de modo satisfatório aos dados experimentais. As equações obtidas nestes ajustes encontram-se na Tabela 4.3, e permitiram calcular os valores de k_m e j_{lim} , calculado pela Equação 2.28, que também se encontram na Tabela 4.3.

Analisando os resultados obtidos quando o eletrólito suporte é o sulfato de sódio, verifica-se que o decaimento da CQO é bastante dependente da densidade de corrente aplicada e da concentração inicial. A dependência da CQO com a concentração inicial está relacionada com o facto de, para j de 30 mA cm^{-2} e na gama de CQO a que se realizaram os ensaios, o processo ser controlado por difusão, i.e., $j > j_{lim}$.

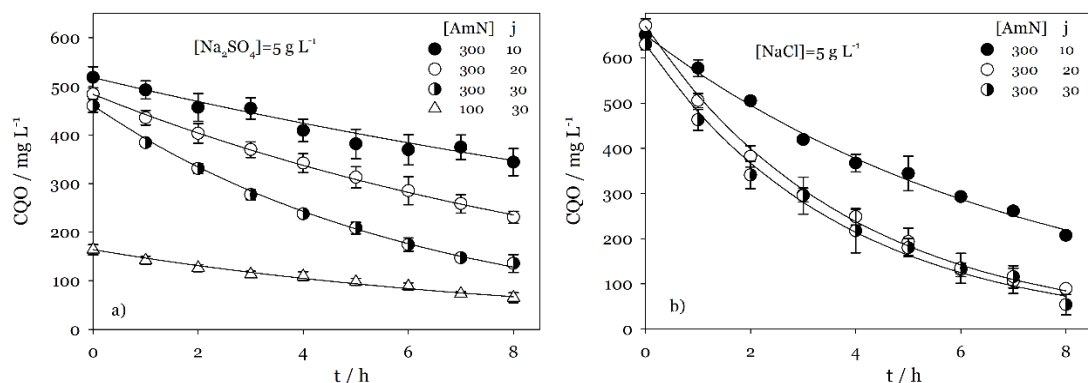


Figura 4.3: Variações da CQO ao longo dos ensaios de eletrodegradação do corante AmN, para diferentes concentrações iniciais de AmN, 100 e 300 mg L⁻¹, diferentes densidades de corrente aplicada, 10, 20 e 30 mA cm⁻², com dois eletrólitos diferentes, (a) Na₂SO₄ e (b) NaCl 5 g L⁻¹. As linhas correspondem ao ajuste exponencial, apresentado na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Resultados do ajuste das Equações 2.28 e 2.31 aos dados contidos na Figura 4.3.

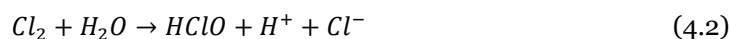
Eletrólito	[AmN] ₀ / mg L ⁻¹	<i>j</i> / mA cm ⁻²	Equação ajustada*	r ²	10 ⁶ k _m / m s ⁻¹	<i>j</i> _{lim} / mA cm ⁻²
Na ₂ SO ₄ 5 g L ⁻¹	300	10	CQO=518 exp(-0,053 t)	0,96	2,76	1,7
		20	CQO=484 exp(-0,090 t)	0,998	4,69	2,7
		30	CQO=460 exp(-0,160 t)	0,997	8,33	4,6
	100	30	CQO=164 exp(-0,112 t)	0,990	5,83	1,2
NaCl 5 g L ⁻¹	300	10	CQO=650 exp(-0,136 t)	0,992	7,08	5,6
		20	CQO=670 exp(-0,259 t)	0,996	13,5	10,9
		30	CQO=630 exp(-0,270 t)	0,967	15,1	11,5

* CQO em mg L⁻¹; t em h.

Uma vez que o processo é, em todos os ensaios, controlado por difusão, *j* não deveria influenciar a velocidade de remoção da CQO. Contudo, para *j* muito superiores a *j*_{lim}, a eficiência de corrente é baixa, sendo parte da corrente gasta no processo de evolução de oxigénio e na formação de persulfato, formado a partir do ião sulfato, e que pode intermediar a formação de radicais sulfato. Estas espécies são oxidantes fortes, que irão atuar como oxidantes, quer junto do eletrodo, quer no seio da solução. Assim, quanto maior for a corrente aplicada, maior deverá ser a quantidade de matéria orgânica oxidada por processos indiretos, justificando os resultados obtidos para a variação da remoção da CQO com a densidade de corrente.

Na presença de cloretos, a explicação para a maior velocidade de remoção da CQO é justificada pelo facto do ião cloreto sofrer oxidação, dando origem a espécies ativas de cloro (Equações 2.18 a 2.21 e 4.1 a 4.3), que possuem um potencial oxidante muito forte e um tempo de vida muito

superior ao dos radicais hidroxilo e sulfato. Neste caso, estas espécies ativas de cloro, como é o caso do hipoclorito, difundem para o seio da solução, onde ocorre maioritariamente a oxidação dos compostos orgânicos. A variação dos valores de k_m (Tabela 4.3) mostra que, tal como já foi discutido, o aumento da densidade de corrente e a presença de cloreto têm um efeito muito positivo na velocidade de remoção da CQO.



Em relação aos espectros de absorção no UV-Vis obtidos para estes ensaios (Figura 4.4), verifica-se que, quando o eletrólito é o sulfato de sódio há um decaimento regular da absorbância ao longo do espectro na zona do visível, indicando que a remoção do corante se faz por quebra da ligação azo, conduzindo, assim, à quebra do cromóforo, dando origem à formação de espécies aromáticas que absorvem na zona do ultravioleta, e que fazem aumentar a absorbância nessa região até às 4 h de ensaio. Depois disso, começa a observar-se um decaimento da absorbância também nessa zona, indicando que os intermediários aromáticos formados a partir da quebra inicial do cromóforo também sofrem degradação, com a abertura dos anéis aromáticos.

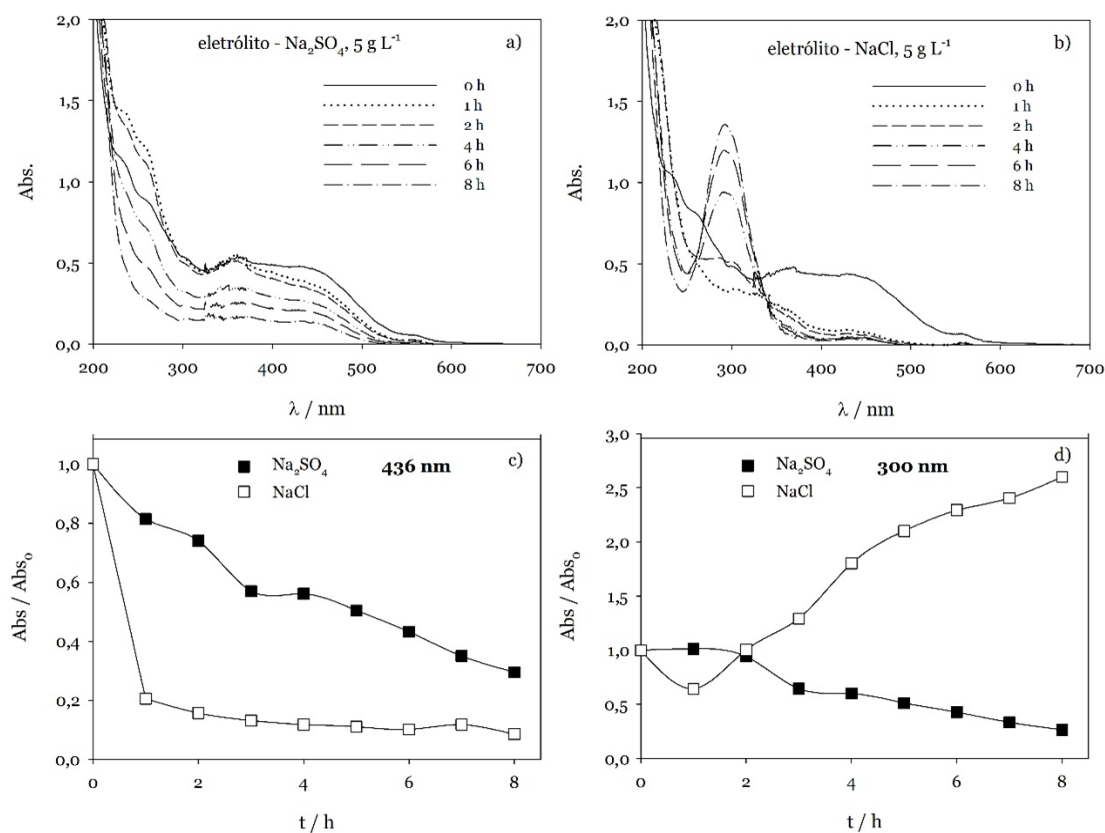


Figura 4.4: Espectros de UV-Vis obtidos nos ensaios de degradação do corante AmN realizados utilizando como eletrólito (a) Na_2SO_4 ou (b) NaCl e evolução da absorbância medida aos comprimentos de onda de (c) 436 e (d) 300 nm. $[\text{AmN}]_0 = 300 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{eletrólito}] = 5 \text{ g L}^{-1}$; $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$.

Na presença de cloretos, o mecanismo de degradação é bastante diferente, pois a ligação do grupo cromóforo é rapidamente quebrada, havendo um decaimento brusco da absorbância a 436 nm na primeira hora de ensaio, ocorrendo também alguma quebra dos anéis aromáticos (Figura 4.4 c). Ao final da primeira hora de ensaio, verifica-se o aumento da absorbância a cerca de 300 nm, que pode ser atribuído à formação em excesso de hipoclorito, a partir da oxidação do cloro, que absorve nessa região do espectro (Fernandes et al., 2004). Na primeira hora, como a concentração de matéria orgânica suscetível de ser oxidada é ainda elevada, grande parte do hipoclorito que se forma reage, não acumulando. Por este facto, a variação da absorbância a este comprimento de onda, quando o eletrólito é o sulfato de sódio, praticamente não se verifica (Figura 4.4 d).

4.2.2 Corante Nylosan® Vermelho N-2RBL

Na Figura 4.5 apresenta-se os resultados das determinações de CQO e das medidas de absorbância obtidos durante os ensaios de degradação eletroquímica do VN. O ajuste da Equação 2.31 aos dados experimentais obtidos para as duas concentrações iniciais de corante estudadas, 100 e 300 mg L⁻¹, permite o cálculo do k_m e do j_{lim} (Tabela 4.4). Estes últimos valores parecem indicar que os ensaios ocorrem em controle difusivo, $j_{lim} < j$. Para as duas concentrações de VN estudadas, verificou-se que o k_m é muito semelhante, significando que a degradação deste corante se dá essencialmente por processos de oxidação indireta, no seio da solução.

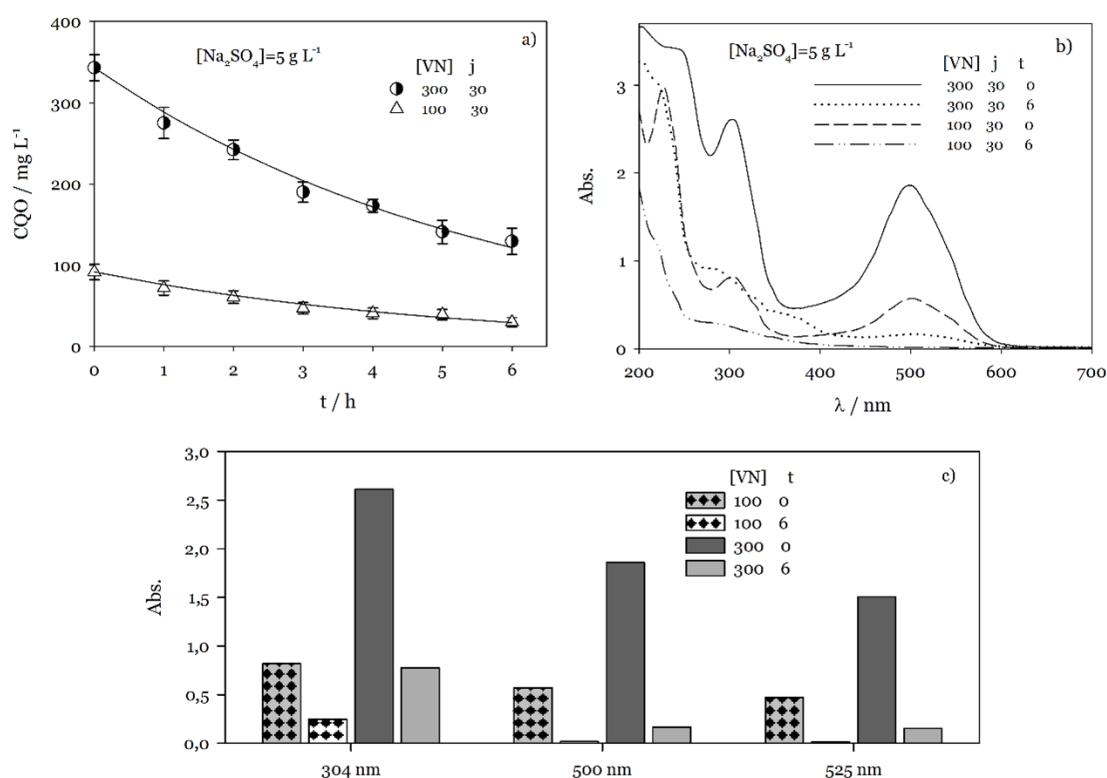


Figura 4.5: Variação da (a) CQO, (b) espectros de UV-Vis e (c) absorbância a diferentes λ , obtidos nos ensaios de degradação do corante VN realizados utilizando como eletrólito Na₂SO₄, 5 g L⁻¹, com diferentes concentrações iniciais de corante e densidade de corrente de 30 mA cm⁻². [VN] em mg L⁻¹; t em h.

Tabela 4.4: Resultados do ajuste das Equações 2.28 e 2.31 aos dados contidos na Figura 4.5 a.

Eletrólito	$j / \text{mA cm}^{-2}$	$[\text{VN}]_0 / \text{mg L}^{-1}$	Equação ajustada*	r^2	$10^6 k_m / \text{m s}^{-1}$	$j_{\text{lim}} / \text{mA cm}^{-2}$
Na_2SO_4 5 g L^{-1}	30	300	$\text{CQO}=343 \exp(-0,173 t)$	0,990	9,01	3,7
		100	$\text{CQO}=92 \exp(-0,190 t)$	0,98	9,90	1,1

* CQO em mg L^{-1} ; t em h.

O corante VN apresenta dois máximos de absorção bem definidos, a 304 e a 500 nm, pelo que, na Figura 4.5 c, se apresentam as absorbâncias a estes λ para 0 e 6 h, para além da absorbância a 525 nm. Verifica-se que, no final dos ensaios, a redução na absorbância a 304 nm é inferior à verificada para os outros dois λ , provavelmente devido à formação de espécies intermediárias que absorvem nessa zona. Os espectros de absorção no UV-Vis apresentam decaimentos quase regulares, com formação de um ligeiro “ombro” a 380 nm.

4.2.3 Corante Nylosan® Azul N-GL Mix

Os resultados obtidos para o corante AzN (Tabela 4.5 e Figura 4.6) são muito semelhantes aos apresentados para o corante VN. De salientar apenas que apresenta uma maior diferença entre os valores do coeficiente de transferência de massa para as duas concentrações iniciais estudadas. Esta diferença pode ser devida ao tipo de produtos que se formam durante a degradação do corante original, i.e., se os produtos intermediários forem de degradação mais difícil do que as substâncias de partida, o facto da concentração ser superior vai fazer com que a dificuldade em avançar na degradação seja maior quando temos maior concentração de intermediários.

Em relação às variações de absorbância para os diferentes λ , verifica-se que a remoção percentual de absorbância é sempre superior a 620 nm, indicando maior formação ou menor velocidade de degradação de espécies que absorvem a cerca de 400 nm.

Tabela 4.5: Resultados do ajuste das Equações 2.28 e 2.31 aos dados contidos na Figura 4.6 a.

Eletrólito	$j / \text{mA cm}^{-2}$	$[\text{AzN}]_0 / \text{mg L}^{-1}$	Equação ajustada*	r^2	$10^6 k_m / \text{m s}^{-1}$	$j_{\text{lim}} / \text{mA cm}^{-2}$
Na_2SO_4 5 g L^{-1}	30	300	$\text{CQO}=407 \exp(-0,153 t)$	0,990	7,97	3,9
		100	$\text{CQO}=172 \exp(-0,187 t)$	0,98	9,74	2,0

* CQO em mg L^{-1} ; t em h.

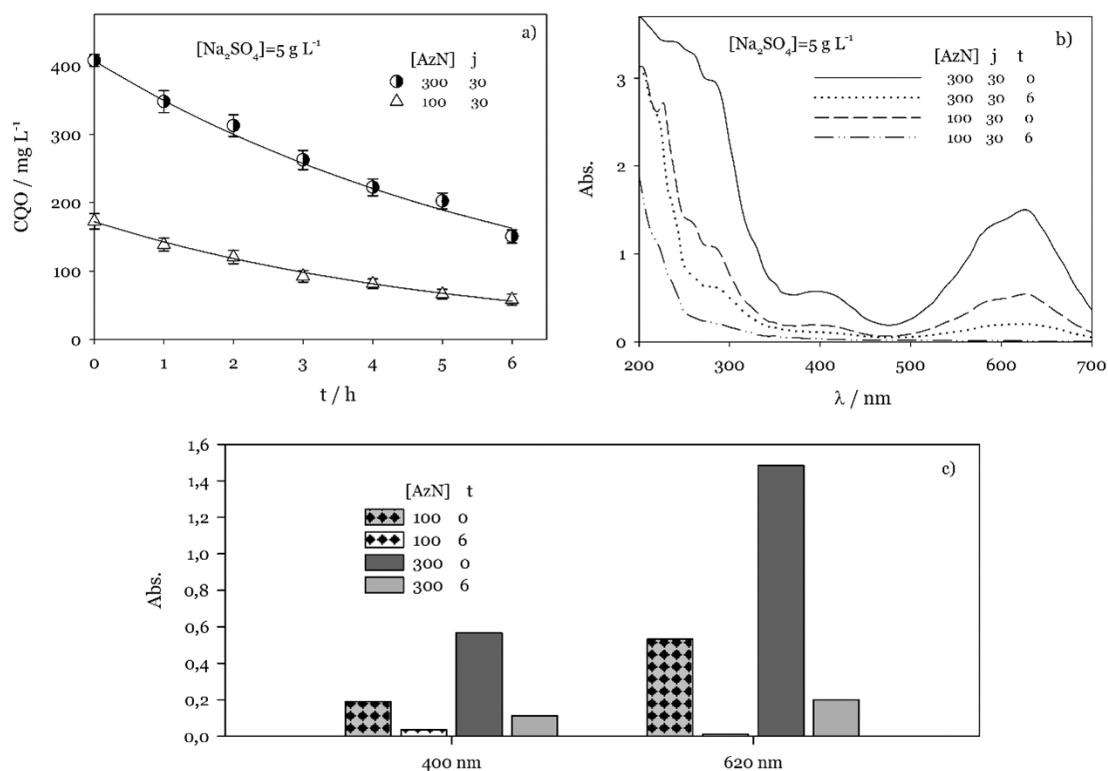


Figura 4.6: Variação da (a) CQO, (b) espectros de UV-Vis e (c) absorbância a diferentes λ , obtidos nos ensaios de degradação do corante AzN, utilizando como eletrólito Na₂SO₄, 5 g L⁻¹, com diferentes concentrações iniciais de corante e densidade de corrente de 30 mA cm⁻². [AzN] em mg L⁻¹; t em h.

4.2.4 Mistura de corantes

Na Figura 4.7 e na Tabela 4.6 estão representados os resultados obtidos na degradação eletroquímica da mistura dos diferentes corantes com sulfato de sódio como eletrólito suporte. Ao fim de 6 h de ensaio, as remoções de CQO e de COD foram de, respetivamente, 69 e 65%, o que dá indicação de uma boa mineralização da matéria orgânica. Indicação semelhante pode ser retirada da Figura 4.7 b, onde se observa um decaimento regular da absorbância ao longo de todo o espectro. O decaimento da absorbância aos λ escolhidos, i.e., 436, 525 e 620 nm, (Figura 4.7 c) mostra que a zona do amarelo é aquela em que o decaimento é menor. Este facto pode estar relacionado com a maior dificuldade de degradação do corante AmN, que apresenta o menor k_m nos estudos realizados com os corantes individualmente. O resultado obtido para o k_m na mistura era expetável, uma vez que as moléculas com maior difusividade vão garantir a presença de matéria orgânica constante na zona reacional.

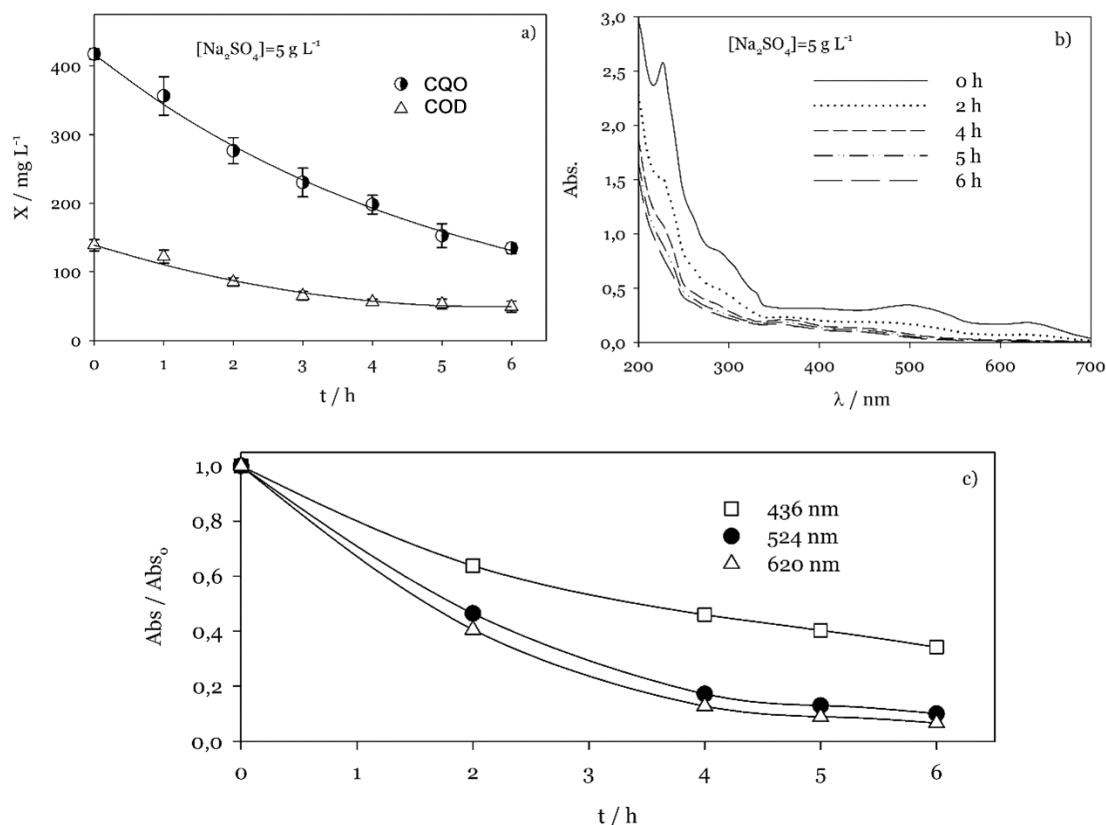


Figura 4.7: Variação da (a) CQO e COD, (b) espectros de UV-Vis e (c) absorbância a diferentes λ , obtidos nos ensaios de degradação de misturas dos corantes AmN, VN e AzN, utilizando como eletrólito Na₂SO₄, 5 g L⁻¹, com 100 mg L⁻¹ de concentração inicial de cada um dos corantes, à densidade de corrente de 30 mA cm⁻².

Tabela 4.6: Resultados do ajuste das Equações 2.28 e 2.31 aos dados contidos na Figura 4.7 a.

Eletrólito	$j /$ mA cm ⁻²	$[]_0 /$ mg L ⁻¹	Equação ajustada*	r^2	$10^6 k_m /$ m s ⁻¹	$j_{lim} /$ mA cm ⁻²
Na ₂ SO ₄ 5 g L ⁻¹	30	3*100	CQO=417 exp (-0,193 t)	0,995	10,1	5,1
			COD=2.72 t ² - 31.3 t + 139	0,98	--	--

* CQO e COD em mg L⁻¹; t em h.

4.3 Conclusões

Os resultados obtidos a partir dos ensaios de eletrodegradação dos corantes Nylosan®, a concentrações iniciais de 100 e 300 mg L⁻¹, a diferentes densidades de corrente aplicadas, e com sulfato de sódio como eletrólito suporte, mostram que o processo é controlado por difusão. A remoção da CQO segue um decaimento exponencial, sendo que, para as densidades de corrente aplicadas muito superiores a j_{lim} , como mostraram os resultados obtidos, a eficiência de corrente é baixa.

Quanto ao tipo de eletrólito, verificou-se maior remoção da CQO na presença de cloretos, isto

porque a oxidação do íão cloreto, no ânodo, dá origem às espécies ativas de cloro, que além de possuírem um potencial oxidante forte, têm um tempo de vida superior ao dos radicais hidroxilo e sulfato.

Para o corante Nylosan® AmN, o aumento da densidade de corrente e a presença de cloretos, tem um efeito positivo, tanto na velocidade da remoção da CQO como na quebra das ligações do grupo cromóforo.

A variação entre os valores de k_m , para as duas densidades de corrente aplicadas, deve-se ao tipo de produtos que se formam durante a degradação do corante original. O facto da concentração inicial de corante ser superior, dificulta a degradação, por haver maior concentração de intermediários.

Quanto à degradação da mistura de corantes, os resultados da remoção da cor, da CQO e do COD mostraram que a oxidação eletroquímica com BDD dá origem a uma mineralização razoável dos corantes em estudo.

Capítulo 5

Determinação da Solubilidade de Corantes

A solubilidade de um corante é um parâmetro importante para compreender os processos físico-químicos envolvidos no tingimento de tecidos. O trabalho apresentado no presente capítulo teve como objetivo:

- determinar experimentalmente a variação com a temperatura da solubilidade em água de dois corantes usados na indústria têxtil, o corante reativo Vermelho-Brilhante Levafix E-4B e o corante ácido Azul Telon® RR;
- estudar a influência de auxiliares de tingimento, sulfato de sódio e Avolan® UL 75, na solubilidade do corante ácido Azul Telon® RR, a 25 °C.

O corante reativo Vermelho Brilhante Levafix E-4B (Figura 5.1) é um composto pertencente à classe dos corantes azo, o maior grupo de corantes usados em várias indústrias (Zollinger, 2003). Na indústria têxtil, é usado sobretudo no tingimento do algodão e de outras fibras celulósicas (Bayer, n.d.). Apresenta o grupo azo (-N=N-) como grupo cromóforo, que o torna resistente à degradação química.

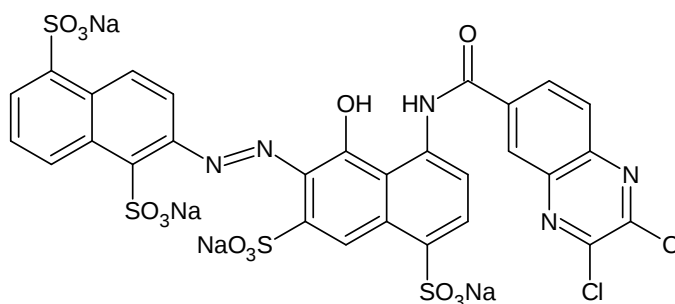


Figura 5.1: Fórmula estrutural do corante Vermelho Brilhante Levafix E-4B.

Apesar dos corantes azo apresentarem grupos solubilizantes, como o grupo sulfônico, são pouco biodegradáveis no meio ambiente. Na realidade, a biodegradação é afetada pela solubilidade dos compostos, que segundo alguns autores (Anliker, 1977; Zollinger, 2003; Christie, 2015) está associada a fatores como o efeito hidrofóbico, as forças eletrostáticas repulsivas, a formação de ligações de hidrogénio, entre outras, responsáveis pela formação e estabilização de agregados. Para estes autores, o efeito hidrofóbico é um dos maiores fatores envolvidas na formação de micelas em sistemas tensioativos, isto é, o processo de formação de agregados nos corantes é semelhante ao processo de micelização em sistemas tensioativos. A formação de micelas estáveis dá-se no centro com as cadeias hidrofóbicas. Os corantes azo aniônicos possuem grupos de solubilização iônica responsáveis pelas forças eletrostáticas repulsivas entre as esferas carregadas, que são um fator significativo na agregação do corante, sendo essas forças ligeiramente reduzidas pela hidratação e ligação ao contra-íon. Essas interações eletrostáticas são também significativas

na agregação do corante quando se considera a influência dos auxiliares de tingimento, como, por exemplo, os sais.

O corante ácido Azul Telon® RR é um corante antraquinônico (Figura 5.2), solúvel em água, muito usado na indústria têxtil no tingimento da lã.

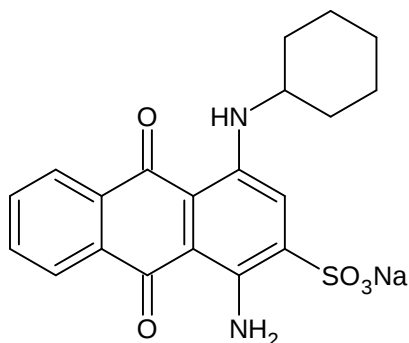


Figura 5.2: Fórmula estrutural do corante ácido Azul Telon® RR.

Estes corantes antraquinônicos apresentam como grupo cromóforo o sistema conjugado, uma antraquinona, e grupos substituintes como, por exemplo, amino, hidroxilo, metoxi e sulfóxido. Na sua maioria são solúveis em água, sendo a exceção as formas de cuba (Vat dyes) (Zollinger, 2003). Os corantes antraquinônicos são a segunda maior classe de corantes usada na indústria têxtil, por causa do seu custo reduzido, fácil acesso e bom desempenho no tingimento. Esta classe de corantes apresenta, em geral, cores mais brilhantes e melhor resistência à luz que os corantes azo, sendo as cores violeta, azul e verde as mais importantes (Christie, 2015; Li et al., 2019). Tal como os corantes azo, os corantes antraquinônicos são também resistentes à degradação, por causa da sua estrutura complexa e estável, embora mais tóxicos para microrganismos e células humanas do que os corantes azo (Li et al., 2019). O número e a posição dos grupos auxocromos dadores de elétrons na estrutura dão origem a um deslocamento batocrômico no espectro de absorção, produzindo, desta forma, uma diversidade de tonalidades características desta classe de corantes. Assim, os grupos substituintes têm maior efeito batocrômico nas posições α (1, 4, 5 e 8) em relação às posições β (2, 3, 6 e 7) (Christie, 2015; Zaroni e Yamanaka, 2016). Em geral, os grupos antraquinônicos têm um efeito de ressonância na sua estrutura cíclica e conjugada, que estabiliza a estrutura química do corante, tornando a degradação destes corantes mais difícil do que a dos corantes azo.

Neste capítulo, para além da breve apresentação dos corantes em estudo efetuada acima, descrevem-se os reagentes usados na determinação experimental da solubilidade dos corantes em meio aquoso. É também feita uma descrição sobre a montagem e o funcionamento do equipamento usado para determinação da solubilidade, bem como a metodologia analítica utilizada, a espectrofotometria de absorção na zona do UV-Vis. Por último, são apresentados e discutidos os dados obtidos para a solubilidade dos dois corantes em estudo.

5.1 Material e métodos

Neste subcapítulo são apresentados os corantes e outros reagentes usados nos ensaios de solubilidade dos corantes em meio aquoso, bem como a metodologia usada para a determinação experimental da solubilidade pelo método de equilíbrio.

5.1.1 Reagentes

Na Tabela 5.1 são apresentados os corantes e outros reagentes usados na determinação da solubilidade em função da temperatura.

Tabela 5.1: Especificação dos reagentes usados para a determinação experimental da solubilidade.

Reagentes	Marca	Fórmula molecular	Massa molar (g mol ⁻¹)	Grau de pureza (%)
Vermelho Brilhante Levafix E-4B (Reactive Red 40)	Bayer	C ₂₉ H ₁₃ Cl ₂ N ₅ NaO ₁₄ S ₄	946,56	-
Azul Telon® RR (C.I. Acid blue 62)	DyStar	C ₂₀ H ₁₉ N ₂ NaO ₅ S	422,43	-
Sulfato de sódio	JMS	Na ₂ SO ₄	142,04	99,82
Avolan® UL 75	Bayer	-	-	-

A água utilizada como solvente foi obtida a partir do sistema de purificação Milli-Qplus185, água ultrapura de resistência 18 MΩ cm.

5.1.2 Ensaios para a determinação da solubilidade

Para a determinação experimental da solubilidade dos corantes reativo Vermelho Brilhante Levafix E-4B e Azul Telon® RR, foi utilizado o método de equilíbrio sólido-líquido (Cohen-Adad e Cohen-Adad, 2003), usando a montagem descrita no subcapítulo 3.4. Como já foi mencionado na secção 2.2.1.2, neste método, inicialmente é adicionado o soluto em excesso numa célula termostatizada adequada, mantida sob agitação durante o tempo necessário para que se atinja o equilíbrio entre o corante sólido, em suspensão, e o corante dissolvido. Passado esse tempo, a agitação é desligada e espera-se o tempo suficiente para que o sólido em suspensão sedimente, à temperatura a que se está a efetuar a determinação. Separa-se, então, uma amostra da fase líquida, por filtração.

Para cada corante estudado, foram preparadas suspensões aquosas, que foram colocadas no interior de uma célula de paredes duplas a uma determinada temperatura, mantida constante ($\pm 0,1$ °C) através da circulação da água proveniente do banho termostatizado, controlado por um termostato. A suspensão foi mantida em agitação, usando uma barra magnética, com auxílio de uma placa de agitação, para garantir o contato entre as partículas do sólido e a solução, o tempo suficiente para se atingir o equilíbrio.

Foram efetuados ensaios preliminares para se definir o tempo de agitação necessário para o estabelecimento do equilíbrio sólido-líquido, tendo-se verificado que são necessários 1 a 3 dias de agitação e 3 a 5 dias de repouso, para se obterem resultados reprodutíveis. No caso do corante reativo Vermelho Brilhante Levafix foram necessários 3 dias de agitação e 5 dias de repouso para que o equilíbrio fosse atingido. Para o corante Azul Telon® RR foram realizados ensaios de 1 a 3 dias de agitação e 2 a 3 de repouso, tendo-se verificado que o equilíbrio foi atingido nas três condições de agitação e repouso. Assim, decidiu-se manter a agitação por 1 dia e o repouso por 2 dias.

Para cada temperatura, após o tempo necessário para o sólido depositar, foram retiradas amostras, em triplicado, da solução saturada. Este procedimento foi efetuado com auxílio de uma seringa e filtros (SPARTAN 30/0,45 RC Whatman). A seringa e os filtros foram mantidos numa estufa a uma temperatura superior à de trabalho, para evitar que o corante precipitasse, por arrefecimento, durante a recolha da amostra. A amostra saturada recolhida foi colocada em balões e determinada a massa. De seguida, a amostra foi diluída e a massa do conjunto (balão+solução saturada de corante+água) foi também determinada. As concentrações destas soluções diluídas foram determinadas espectrofotometricamente, usando a curva de calibração previamente definida para cada corante. Tendo em conta a diluição efetuada, determinou-se, assim, a concentração da solução saturada, isto é, o valor da solubilidade à temperatura a que tinha sido realizado o ensaio.

As gamas de temperatura estudadas para cada corante foram:

- Vermelho Brilhante Levafix, entre 10 e 45 °C;
- Azul Telon® RR, entre 24 e 50 °C.

Para o corante ácido Azul Telon® RR, foram realizados ensaios com os auxiliares de tingimento (Na_2SO_4 + Avolan® UL 75) em solução aquosa, e a sua solubilidade foi estudada apenas a 25 °C.

Para determinar o comprimento de onda de absorbância máxima através dos espectros de absorção no UV-Vis e para a preparação das curvas de calibração de cada corante, as soluções padrão foram preparadas por diluição a partir de uma solução mãe de massa aproximadamente de 0,1 g kg^{-1} de água e, com o Azul Telon® RR para variar a força iónica das soluções no sistema ternário utilizou-se o Na_2SO_4 (com concentrações de 0,001 mol kg^{-1}).

A partir dos espectros de absorção molecular no UV-Vis (200 – 800 nm) (Figuras 5.3 e 5.5) de soluções com concentrações entre 0,001 e 0,030 g de corante kg^{-1} de água, verificou-se que não ocorrem desvios nos comprimentos de onda de absorbância máxima com a concentração, tendo sido identificados para cada corante os seguintes valores:

- Vermelho Brilhante Levafix E-4B – $\lambda_{\text{max}}=543$ nm;
- Azul Telon® RR – $\lambda_{\text{max}}=637$ nm.

Não se verificaram desvios no comprimento de onda de absorbância máxima para as soluções contendo o Azul Telon® RR e os auxiliares de tingimento (Na_2SO_4 ; Avolan® UL 75) em relação ao da solução aquosa.

5.2 Discussão dos resultados

Neste subcapítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos na determinação experimental da solubilidade, a diferentes temperaturas, dos corantes reativo Vermelho Brilhante Levafix E-4B e ácido Azul Telon® RR, em meio aquoso. Para o corante ácido Azul Telon® RR é discutida a influência dos auxiliares de tingimento, Na_2SO_4 e Avolan® UL 75, na sua solubilidade a 25 °C. Como já foi referido, o método usado para determinação da solubilidade foi o método de equilíbrio. Para determinar a concentração do corante destas soluções por espectrofotometria de absorção no visível, após diluição, foi necessária a preparação prévia de uma curva de calibração para cada um dos corantes estudados, que são apresentadas nas secções seguintes.

5.2.1 Solubilidade do corante Vermelho Brilhante Levafix E-4B em água

Para o traçado da curva de calibração espectrofotométrica partiu-se de uma solução mãe do corante Vermelho Brilhante Levafix E-4B de concentração 0,1 g de corante kg^{-1} de água, tendo sido feitas diluições num intervalo de concentrações 0,001-0,030 g de corante kg^{-1} de água. Com as soluções padrão resultantes traçou-se os espectros de absorção molecular na zona do UV-Vis (pormenor da Figura 5.3) e foi identificado o comprimento de onda de máxima absorção na região do visível para o Vermelho Brilhante Levafix E-4B, 543 nm.

A partir dos valores de absorbância, a 543 nm, traçou-se a curva de calibração tendo-se verificado um desvio significativo à Lei de Lambert-Beer para concentrações superiores a 0,030 g corante kg^{-1} de solvente. Assim, para traçar a reta de calibração, inserida na Figura 5.3, foram usados os valores de absorbância das soluções no intervalo de concentrações entre 0,001 e 0,03 g corante kg^{-1} de solvente. Usando o método dos mínimos quadrados, obteve-se a equação da reta que melhor se ajusta aos pontos experimentais, a Equação 5.1, com um r^2 de 0,9994, onde Abs. é a absorbância medida e C a concentração do corante ($\text{g}_{\text{corante}} \text{kg}^{-1}_{\text{solvente}}$).

$$\text{Abs} = 18,046 C - 0,0028 \quad (5.1)$$

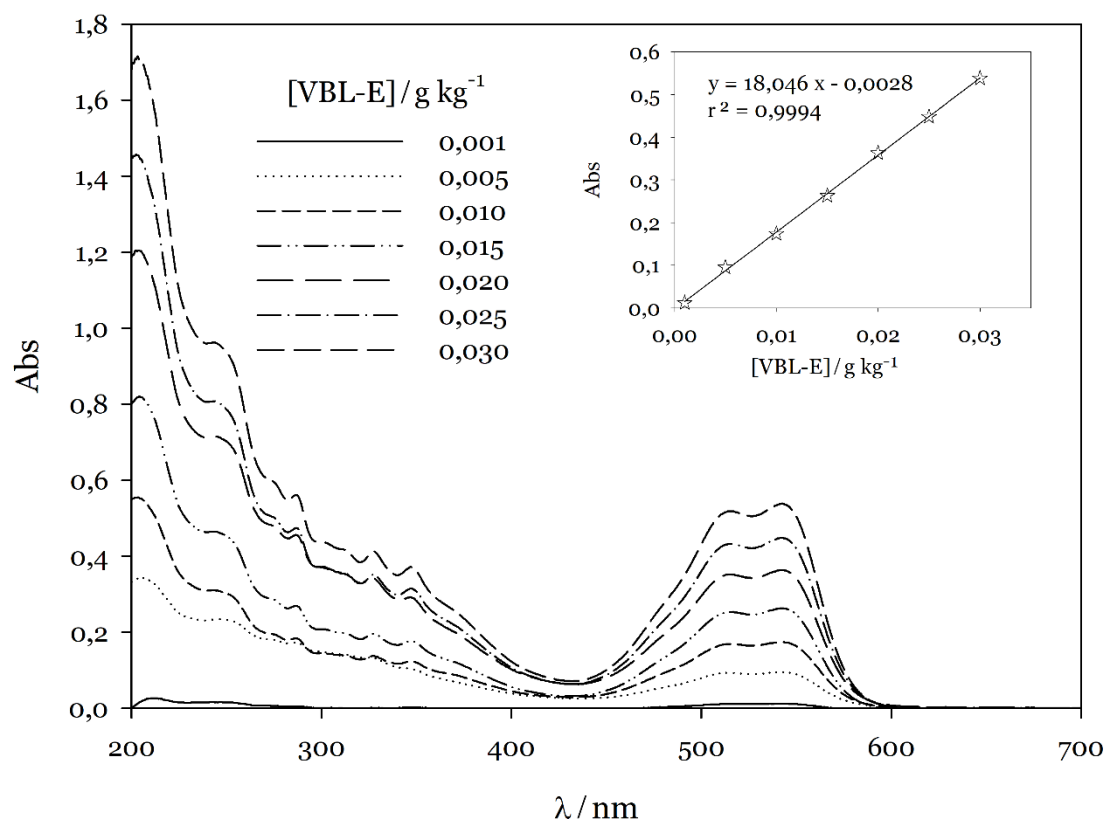


Figura 5.3: Espectros de absorção no UV-Vis de soluções aquosas do corante Vermelho Brilhante Levafix E-4B (VBL-E) a diferentes concentrações. A curva de calibração obtida [Abs._{543 nm} vs C (g_{corante} kg⁻¹solvente)] encontra-se inserida no canto superior direito.

A solubilidade do Vermelho Brilhante Levafix E-4B em água foi determinada em intervalos de aproximadamente 5 °C, na faixa de temperatura de 10 a 45 °C. A temperatura foi controlada com um conjunto de termómetros digitais (marca Hart Scientific) e precisão de leitura de $\pm 0,05$ °C. Para a determinação da concentração das soluções saturadas, utilizaram-se as medidas de absorbância das soluções diluídas e determinou-se a sua concentração em corante, utilizando a Equação 5.1. Os valores médios obtidos para cada temperatura estão apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Valores médios da solubilidade (S) do corante Vermelho Brilhante Levafix E-4B em função da temperatura e respetivos desvios padrão (s).

Temperatura média $\pm s$ / °C	S $\pm s$ / g _{corante} kg ⁻¹ água
10,60 $\pm$ 0,04	26 $\pm$ 1
15,33 $\pm$ 0,04	35 $\pm$ 2
20,15 $\pm$ 0,02	43 $\pm$ 7
25,1 $\pm$ 0,2	55 $\pm$ 7
28,0 $\pm$ 0,2	61 $\pm$ 1
30,0 $\pm$ 0,3	64 $\pm$ 8
34,5 $\pm$ 0,2	78 $\pm$ 5
39,6 $\pm$ 0,2	86 $\pm$ 6
44,28 $\pm$ 0,05	97 $\pm$ 5

Na Figura 5.4, apresenta-se a variação da solubilidade em função da temperatura para o corante estudado. Verificou-se que solubilidade do corante aumenta regularmente com a temperatura até cerca de 45 °C, tornando-se esta variação mais irregular a partir deste ponto. Por este motivo, os dados só são apresentados para as temperaturas compreendidas entre 10 e 45 °C. De acordo Kendrick e Gilkerson (1987), podem ser formados dímeros em solução aquosa de corantes com concentração entre os 10^{-5} e 10^{-4} mol L⁻¹. A formação destes dímeros pode interferir na determinação da solubilidade, pois podem dissociar-se no momento da diluição. Além dos dímeros, podem formar-se agregados com maior número de moléculas para concentrações superiores a 10^{-3} mol L⁻¹. Assim, acima dos 45 °C, os agregados estão presentes na solução saturada e provavelmente são adsorvidos na superfície sólida em equilíbrio com a solução. Pires (2013), ao determinar a solubilidade de um corante azo, também chegou à mesma conclusão, afirmando que os agregados dos corantes em solução dependem de vários fatores, tais como a concentração e a estrutura do corante, a natureza do meio ou até a presença de iões estranhos.

Verificou-se também que a variação da solubilidade do corante Vermelho Brilhante Levafix E-4B em função da temperatura é do tipo polinomial, do 2º grau (Equação 5.2), com um coeficiente de correlação, r^2 , de 0,997. Nesta equação, T é a temperatura em °C, e S a solubilidade do corante expressa em g de corante kg⁻¹ de solvente.

$$S (\text{g corante kg}^{-1} \text{ solvente}) = 0,0059 T^2 + 1,812 T + 5,639 \quad (5.2)$$

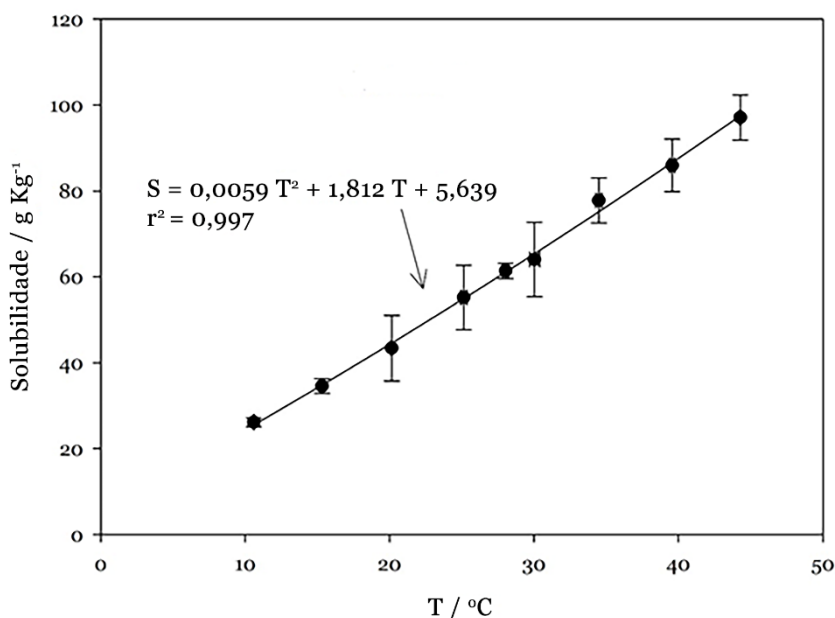


Figura 5.4: Ajuste de uma equação do 2º grau aos dados de solubilidade do corante vermelho Brilhante Levafix E-4B, em água, em função da temperatura.

5.2.2 Solubilidade do corante ácido Azul Telon® RR

Para traçar a curva de calibração do corante Azul Telon® RR utilizou-se o procedimento anteriormente descrito para o corante vermelho Brilhante Levafix E-4B. Os espectros de absorção obtidos com soluções padrão no intervalo de concentrações entre 0,001 e 0,03 g_{corante} kg⁻¹_{solvente}, são apresentados na Figura 5.5, tendo-se identificado como comprimento de onda de máxima absorção na região do visível para o Azul Telon® RR o valor de 637 nm.

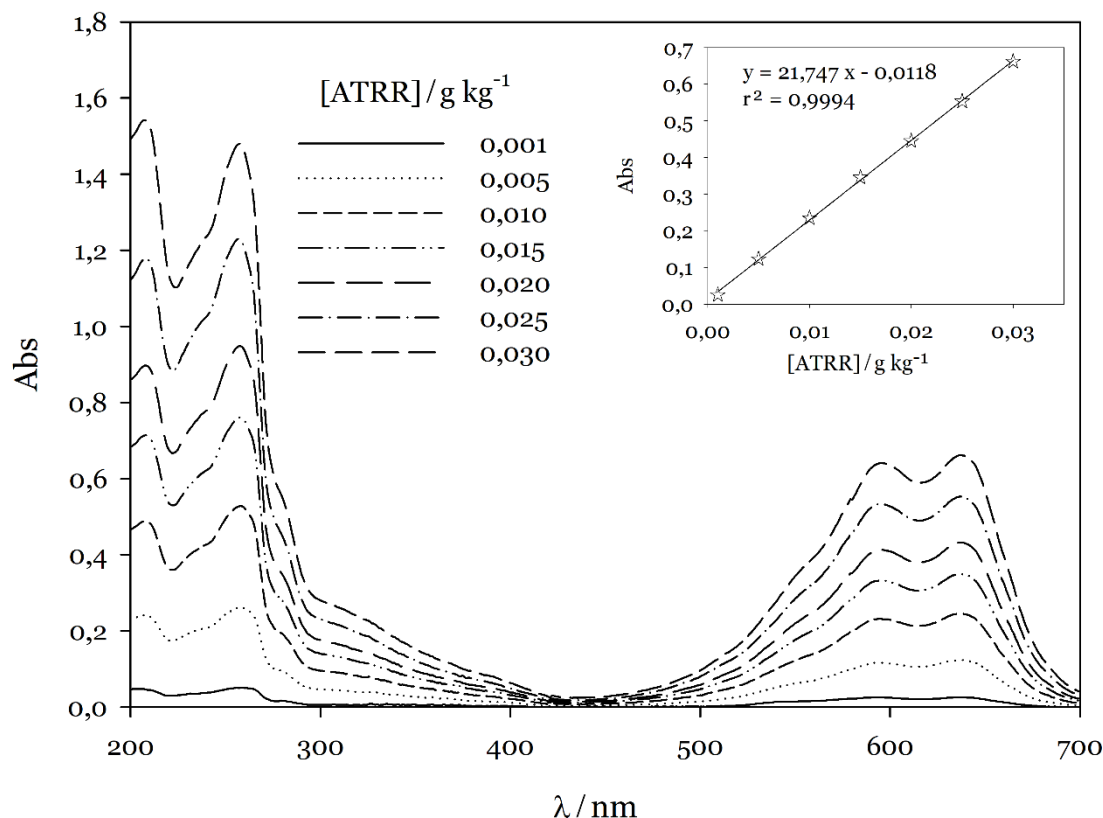


Figura 5.5: Espectros de absorção no UV-Vis de soluções aquosas do corante Azul Telon® RR (ATRR) obtidas a diferentes concentrações. A curva de calibração obtida [Abs.637 nm *vs* C (g_{corante} kg⁻¹_{solvente})] encontra-se inserida no canto superior direito.

A partir dos valores de absorbância, a 637 nm, traçou-se a reta de calibração apresentada na Figura 5.5 (pormenor). A equação da reta que melhor se ajusta a estes pontos experimentais é dada pela Equação 5.3, com um r^2 de 0,9994.

$$\text{Abs} = 21,747 C - 0,118 \quad (5.3)$$

Tal como para o corante reativo RR 40, referido anteriormente, a determinação experimental da solubilidade do corante Azul Telon® RR em solução aquosa em função da temperatura, no intervalo entre 25 e 50 °C, foi realizada pelo método de equilíbrio anteriormente descrito. Na Tabela 5.3, encontram-se apresentados os valores médios da solubilidade do corante em função da temperatura.

Tabela 5.3: Valores médios da solubilidade (S) do corante Azul Telon® RR em função da temperatura e respectivos desvios padrão (s).

Temperatura média±s / °C	S±s / g _{corante} kg ⁻¹ água
24,38±0,07	0,27±0,07
29,38±0,02	0,5±0,2
34,9±0,6	0,8±0,2
40,02±0,03	1,1±0,2
43,21±0,04	1,3±0,2
50,19±0,03	2,0±0,1

A solubilidade do Azul Telon® RR em água aumenta com a temperatura, como mostra a Figura 5.6. As dificuldades encontradas na sua determinação podem ser justificadas, mais uma vez, pela formação de agregados moleculares de maiores dimensões, adsorvidos na superfície do sólido em equilíbrio com a solução.

Verificou-se também que a variação da solubilidade do corante ácido Azul Telon® RR em função da temperatura é do tipo polinomial do 2º grau, tendo-se efetuado o ajuste da equação para valores de temperatura até 50 °C (Equação 5.4, $r^2 = 0,998$).

$$S \text{ (g corante kg}^{-1} \text{ solvente)} = 0,0012 T^2 - 0,026 T + 0,209 \quad (5.4)$$

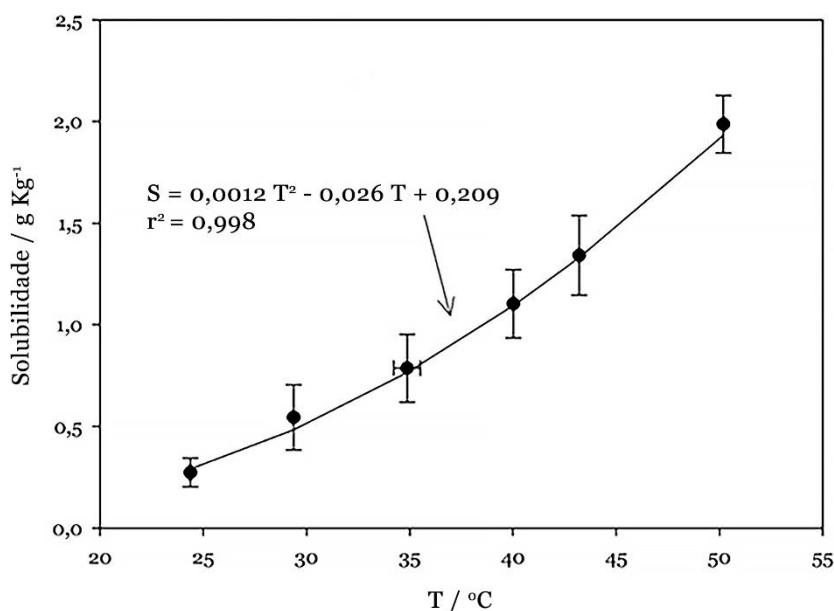


Figura 5.6: Ajuste da curva de solubilidade do corante Azul Telon® RR em água em função da temperatura.

Como descrito na parte experimental (subcapítulo 5.2), foi feito um estudo para determinação da solubilidade do corante ácido Azul Telon® RR com os auxiliares de tingimento (Avolan® UL 75 e Na₂SO₄). Este estudo, feito à temperatura de 25 °C, revelou que a solubilidade do corante em

presença dos auxiliares de tingimento, $0,732 \text{ g kg}^{-1}$, é superior à solubilidade do mesmo corante em água, $0,273 \text{ g kg}^{-1}$, para a mesma temperatura. Deste modo, verificou-se uma influência significativa dos auxiliares de tingimento na solubilidade do corante.

5.3 Conclusões

O estudo apresentado neste capítulo teve como objetivo, por um lado, determinar experimentalmente a solubilidade, em água, em função da temperatura, de dois corantes usados na indústria têxtil e, por outro lado, estudar a influência dos auxiliares de tingimento na solubilidade do corante ácido Azul Telon® RR. O método usado para determinação experimental da solubilidade foi o método de equilíbrio.

Para os dois corantes com grupos funcionais diferentes, um azo, o corante reativo Vermelho Brilhante Levafix E-4B, e um antraquinônico, o corante ácido Azul Telon® RR, verificou-se que a determinação da solubilidade pelo método isotérmico necessitava de 1-3 dias de agitação e 2-5 dias de repouso para obter uma reprodutibilidade aceitável nos resultados. Tanto para o corante Vermelho Brilhante Levafix E-4B como para o ácido Azul Telon® RR, a solubilidade aumenta regularmente com aumento da temperatura, ajustando-se os dados a uma equação do tipo polinomial, do 2º grau.

Verificou-se que a presença dos auxiliares de tingimento, a 25°C , também influencia positivamente a solubilidade do corante Azul Telon® RR em água.

A dificuldade na obtenção de resultados reprodutíveis aumenta com o aumento da temperatura de ensaio, devido à possível formação de dímeros e de agregados com maior número de moléculas, em soluções saturadas. Estes agregados de moléculas de corantes em solução dependem de vários fatores, como a natureza do meio, estrutura e até de iões estranhos, e vão influenciar os resultados de solubilidade de um modo aleatório.

Capítulo 6

Tratamento Eletroquímico de Efluentes do Processo de Tingimento de Tecidos de Lã com o Corante Azul Telon® RR: Reutilização do Efluente Tratado¹

A indústria têxtil é um dos setores industriais que mais consome água no mundo. Durante o processo de fabricação têxtil, cerca de 80% da água utilizada é descartada como efluente. O volume e as características destes efluentes dependem do tipo de tecido processado, dos processos usados e do equipamento utilizado (Silva et al., 2018; Yaseen e Scholtz, 2019). Assim, reduzir tanto o consumo de água, quanto o descarte de efluentes altamente contaminados, representa um grande desafio de gestão eficiente da água, com o foco estratégico na sustentabilidade. Para o setor de acabamento têxtil, a solução deverá passar pelo tratamento dos efluentes produzidos, para posterior reutilização. Considerando que o processo de tingimento consome mais água do que outros processos têxteis e, conseqüentemente, gera um volume maior de efluentes, este tipo de efluente é um bom candidato a ser tratado para reutilização. No entanto, a água utilizada no processamento têxtil, principalmente na etapa de tingimento, deve atender a requisitos de qualidade mais rigorosos do que aqueles aplicados para descarte no meio ambiente (Vajnhandl e Valh, 2014; Silva et al. 2018). Assim, para que o seu reaproveitamento seja economicamente viável, é necessário utilizar processos de tratamento eficientes, que levem a efluentes tratados com a qualidade mínima necessária para o reaproveitamento. Por outro lado, o estudo de novas tecnologias para o tratamento destes efluentes deve visar não só a remoção da cor e da matéria orgânica, mas também a recuperação de sais e outros constituintes.

Dentro das tecnologias estudadas para o tratamento dos efluentes, para posterior reutilização em banhos de tingimento, o processo OE poderá ser bastante promissor. No entanto, a sua aplicação no tratamento de efluentes de tingimento têxtil para fins de reutilização tem sido pouco estudada. Nos últimos anos, dada a evidência sobre o potencial de reutilização na indústria têxtil, com a perspectiva de avançar com descarga zero de águas residuais, o número de estudos sobre reutilização tem vindo a aumentar. Em alguns destes estudos (Sala et al., 2014; Criado et al., 2020), para obter uma qualidade aceitável nos tecidos tingidos, os efluentes tratados, para serem reutilizados em novos processos de tingimento, são diluídos, o que traduz alguma ineficácia dos tratamentos para se atingir um efluente tratado com a qualidade necessária. Por outro lado,

¹ Este Capítulo é baseado no artigo: C. Pinto, A. Fernandes, A. Marques, L. Ciríaco, R.A.L. Miguel, A. Lopes, M.J. Pacheco (2022). Reuse of wool dyeing wastewater after electrochemical treatment at a BDD anode. *Journal of Water Process Engineering*, 49,102972. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102972>

segundo Silva et al. (2018), em algumas situações, a qualidade do tingimento pode ser mantida quando a água do processo de elevada qualidade é substituída, por outra, de qualidade inferior. Por isso, é importante avaliar a influência da utilização de efluentes tratados com diferentes qualidades, sem qualquer diluição, sobre a qualidade da cor dos tecidos.

Neste contexto, o estudo apresentado neste capítulo tem como objetivo:

- avaliar o potencial de reutilização consecutiva de um efluente de tingimento de lã utilizando um corante ácido, Azul Telon® RR, tratado por OE, usando um ânodo BDD;
- estudar a viabilidade deste processo para ser utilizado como estratégia de economia de água e recuperação completa de sal na indústria têxtil.

Para atingir este objetivo geral foi:

- i. estudada a influência da densidade de corrente aplicada e da duração do tratamento por OE, na qualidade dos efluentes tratados, em termos de remoção de cor, de matéria orgânica e recuperação de sais;
- ii. avaliada a qualidade dos tecidos tingidos usando banhos de tingimento preparados com efluentes tratados com condições experimentais diferentes (descoloração completa e com diferentes valores de CQO, isto é, efluentes com qualidade moderada);
- iii. efetuados dois ciclos de reutilização mantendo as condições experimentais do tratamento dos efluentes.

Para se atingir os objetivos adotou-se a seguinte estratégia experimental:

- 1) Produção do efluente têxtil a partir do tingimento, à escala laboratorial, de um tecido da lã com o corante ácido Azul Telon® RR;
- 2) Tratamento por OE do efluente do tingimento, usando diferentes condições experimentais (densidade de corrente aplicada e duração do tratamento);
- 3) Reutilização dos efluentes tratados, a diferentes condições, em novos processos de tingimento (1º ciclo de reutilização);
- 4) Tratamento por OE do efluente gerado na 1ª reutilização, usando as mesmas condições experimentais que em 2);
- 5) Reutilização dos efluentes tratados, a diferentes condições, em novos processos de tingimento (2º ciclo de reutilização).

6.1 Materiais e métodos

6.1.1 Reagentes e materiais

Na Tabela 6.1 são apresentados o corante, auxiliares de tingimento e outros reagentes utilizados durante os ensaios de degradação eletroquímica, e nos processos de tingimentos dos tecidos da lã.

Tabela 6.1: Especificações do corante, auxiliares de tingimento e outros reagentes utilizados.

Reagentes	Marca	Fórmula molecular	Massa molar / g mol ⁻¹	Grau de pureza / Concentração (%)
Sulfato de sódio anidro	JMS	Na ₂ SO ₄	142,04	99,82
Corante ácido Azul Telon® RR (C.I. Acid blue 62)	Dystar	C ₂₀ H ₁₉ N ₂ NaO ₅ S	422,43	—
Avolan® UL 75	Bayer	—	—	—
Ácido sulfúrico	Analar NORMAPUR	H ₂ SO ₄	98,07	95

O Avolan® UL 75 (auxiliar de tingimento) é uma preparação aquosa de sulfato alquilinoglicol, usada como agente de nivelamento no tingimento de fibras de lã.

O tecido de lã usado nos processos de tingimento (Figura 6.1) apresenta as seguintes características: um ligamento derivado de uma sarja, a massa por metro quadrado igual a 351,6 g m⁻² e produzido com fios na teia e na trama cujo título é de 10 Nm.

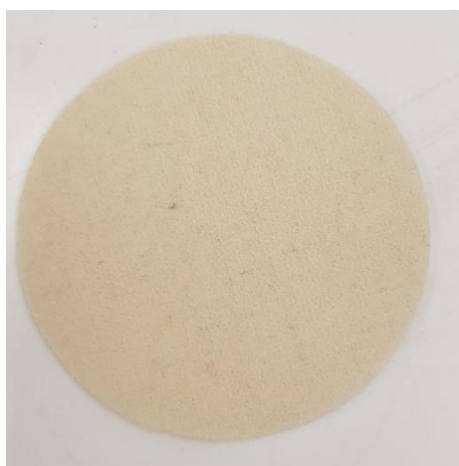


Figura 6.1: Substrato de lã usado nos tingimentos com o Azul Telon® RR.

6.1.2 Processo de tingimento

O efluente utilizado neste estudo foi obtido a partir de um primeiro processo de tingimento, à escala laboratorial, de um tecido de lã, utilizando o corante ácido Azul Telon® RR e, como auxiliares de tingimento, o Avolan® UL 75 e o sulfato de sódio. O processo de tingimento foi realizado utilizando o equipamento descrito no subcapítulo 3.3 e utilizando a metodologia padrão descrita pela DyStar. A relação tecido:banho de tingimento foi de 1:50 (5 g de tecido de lã por 250 mL de banho de tingimento). O banho de tingimento consistiu numa solução aquosa contendo 1% de corante por peso de fibra (200 mg L⁻¹), 2 g L⁻¹ de sulfato de sódio e 1% de Avolan® UL 75 por peso do tecido, a um pH de 3,5, que foi ajustado utilizando uma solução aquosa de ácido sulfúrico

0,1 mol L⁻¹. Foram colocados em cada mini-reator 250 mL do banho de tingimento e 5 g de tecido de lã, e colocados no equipamento de tingimento. O programa de tingimento envolveu uma etapa de aquecimento, da temperatura ambiente até 98 °C, com uma rampa de aquecimento de 2 °C min⁻¹, mantendo-se durante 30 min a esta temperatura. Após esse período, os mini-reatores foram mantidos no aparelho até atingirem a temperatura ambiente. O tecido da lã tingido foi lavado e enxaguado cuidadosamente com água para remover o corante não fixado, seco à temperatura ambiente, e guardado para posterior análise colorimétrica. Este procedimento foi repetido diversas vezes até se ter atingido um volume de efluente necessário para os tratamentos eletroquímicos e, posterior, reutilização.

A partir das medições da absorbância no comprimento de onda de máxima absorção do corante (637 nm) obteve-se uma:

- percentagem de esgotamento (ver secção 3.5.3) de (88±1)%
- concentração residual de corante no efluente de (22±2) mg L⁻¹

Assim, os efluentes gerados durante os vários processos de tingimento foram misturados e filtrados para remoção de fibras do tecido. A Tabela 6.2 apresenta uma breve caracterização deste efluente. O efluente apresenta uma cor azul-clara, devido à presença das moléculas de corante, e uma carga orgânica relativamente baixa, atribuída sobretudo à presença do auxiliar de tingimento Avolan® UL 75.

Tabela 6.2: Caracterização do efluente de tingimento primário utilizado neste estudo.

Parâmetro	Valor médio (± s)
Cor (visual)	Azul
Absorbância 637 nm	0,45 ± 0,03
CQO / mg L ⁻¹	308 ± 9
COD / mg L ⁻¹	100 ± 5
SO ₄ ²⁻ / mg L ⁻¹	1,34 ± 0,02
pH	6,1 ± 0,5
k / mS cm ⁻¹	3,02 ± 0,04

6.1.3 Tratamento eletroquímico do efluente do processo de tingimento

O efluente filtrado obtido do processo de tingimento, descrito anteriormente, foi tratado eletroquimicamente usando a Montagem 2, descrita no subcapítulo 3.2. O volume de efluente tratado em cada ensaio foi de 250 mL.

Para estudar a influência da densidade de corrente aplicada e estimar a duração do tratamento necessária para a descoloração completa do efluente, foram realizados uma série de ensaios eletroquímicos. As densidades de corrente aplicadas foram 20, 30, 40 e 60 mA cm⁻².

Nestes ensaios, com duração de 6 h, foram recolhidas amostras em intervalos de 1 h. Estas amostras foram caracterizadas através de determinações de CQO, COD e avaliação da remoção da cor, efetuada por espectrofotometria de absorção no UV-Vis. A descoloração completa do efluente foi obtida ao final de 3 h para todas as densidades de corrente aplicadas, à exceção de 20 mA cm⁻², em que foram necessárias 6 h. Foram também realizados ensaios de degradação eletroquímica, a 60 mA cm⁻², de uma solução de Avolan® UL 75 1 g L⁻¹.

Para avaliar a influência das variáveis operacionais do tratamento eletroquímico, nomeadamente a densidade de corrente aplicada e a duração do tratamento, na qualidade dos efluentes tratados, em termos de remoção de poluentes e recuperação de sais para sua posterior reutilização, foram realizados ensaios nas seguintes condições:

- ✓ duração dos ensaios / densidade de corrente: 6 → 20 mA cm⁻²
3 e 6 h → 30, 40, 60 mA cm⁻²

Nos diferentes ensaios, foram recolhidos 10 mL de amostra para caracterização, a inicial e a final. As amostras recolhidas durante os ensaios eletroquímicos foram caracterizadas recorrendo-se a determinações de CQO, COD, pH e condutividade. A avaliação da remoção da cor das amostras foi efetuada por espectrofotometria de absorção no UV-Vis. A concentração de sulfato foi determinada por cromatografia iónica e a identificação dos ácidos carboxílicos de cadeia curta por cromatografia de permuta iónica. Estas metodologias encontram-se descritas, sumariamente, no capítulo 3.

6.1.4 Reutilização do efluente tratado eletroquimicamente no processo de tingimento

Os efluentes do tingimento, tratados nas diferentes condições experimentais, descritas na secção anterior, foram reutilizados em novos banhos de tingimento. Antes da reutilização, foi determinada a concentração de iões sulfato nos efluentes tratados, para avaliar a necessidade de adição de sulfato de sódio nos novos banhos de tingimento. Os resultados obtidos mostraram que não era necessária a adição de sulfato de sódio. Assim, apenas o corante ácido Azul Telon® RR e o Avolan® UL 75 foram adicionados aos banhos de tingimento, preparados com os efluentes tratados. Tal como aconteceu para o banho de tingimento primário, o pH foi ajustado para 3,5. O programa de temperaturas e o restante procedimento foi semelhante ao descrito na secção 6.1.3. Cada efluente tratado, em condições diferentes, foi utilizado na preparação de banhos em vários ensaios de tingimento, para se obter um volume de efluente suficiente para o segundo ciclo de tratamento/reutilização. Assim, os efluentes gerados durante os processos de tingimento com efluente tratado, nas mesmas condições, foram coletados, misturados, caracterizados e submetidos a um segundo ciclo de tratamento eletroquímico e de reutilização. O segundo tratamento eletroquímico foi realizado em condições experimentais semelhantes ao primeiro tratamento, e o segundo ciclo de reutilização seguiu o procedimento descrito para o primeiro.

Em cada ensaio de tingimento, com banhos preparados com o efluente tratado, foram usados onze mini-reatores. Num dos mini-reatores, colocou-se um banho de tingimento de controle, preparado com água, e o tecido tingido serviu de referência para avaliar a qualidade do tingimento dos tecidos obtidos nas reutilizações daquela série.

Neste estudo, foram assim realizados 2 ciclos de reutilização, conforme o procedimento acima descrito. Os efluentes obtidos foram caracterizados com os mesmos parâmetros apresentados na Tabela 6.1. Os tecidos de lã tingidos (Apêndice 1), nos tingimentos com reutilização de efluentes tratados, foram analisados em termos de diferença de cor em relação ao tecido de referência. De igual modo, foi também avaliada a solidez da cor à lavagem dos tecidos tingidos com o banho de tingimento original, e com os preparados com efluente tratado. No subcapítulo 3.5 estão descritas as metodologias adotadas nestas análises.

6.2 Resultados e discussão

6.2.1 Tratamento eletroquímico do efluente do processo de tingimento: Ensaio preliminares

Inicialmente, foi efetuada uma série de ensaios eletroquímicos usando diferentes densidades de corrente aplicadas no intervalo entre 20 e 60 mA cm⁻², para estimar a duração do tratamento necessária para a descoloração completa do efluente do tingimento. Observou-se que a 30, 40 e 60 mA cm⁻² ocorreu descoloração completa após 3 h de tratamento. A 20 mA cm⁻², a descoloração completa só foi observada após 6 h de tratamento. Essa observação esteve de acordo com a remoção do corante, que foi avaliada através de medidas de absorbância a 637 nm, comprimento de onda de absorção máxima do corante ácido Azul Telon® RR (Figura 6.2 a). O aumento na velocidade de remoção do corante, com o aumento de j , é atribuído à maior produção de espécies oxidantes, em particular o radical hidroxilo, para as correntes mais altas, o que promove a degradação mais rápida do corante. Num estudo realizado por Solano et al. (2013), onde um efluente de tingimento têxtil foi tratado por EO, usando um ânodo BDD, e na presença de íons sulfato, também foi observado um aumento na velocidade de remoção do corante com o aumento de j . Segundo estes autores, esse aumento deve-se à eletrogeração de peroxodissulfato a partir de íons sulfato, que é favorecida a correntes mais altas. O peroxodissulfato é uma espécie oxidante muito forte ($E^0 = 2,01$ V) que, juntamente com os radicais hidroxilo, também altamente reativos ($E^0 = 2,7$ V), formados no ânodo BDD, promovem a mineralização parcial ou completa dos compostos orgânicos (Cai et al., 2019; Fernandes et al., 2021). Por outro lado, além do peroxodissulfato, o radical sulfato pode ser eletrogerado no BDD, seja pela oxidação dos íons sulfato, ou pela ativação eletroquímica do peroxodissulfato. O radical sulfato, com maior potencial redox do que o radical hidroxilo e do que o peroxodissulfato, contribui ainda mais para a oxidação dos compostos orgânicos (Cai et al., 2019; Fernandes et al., 2021).

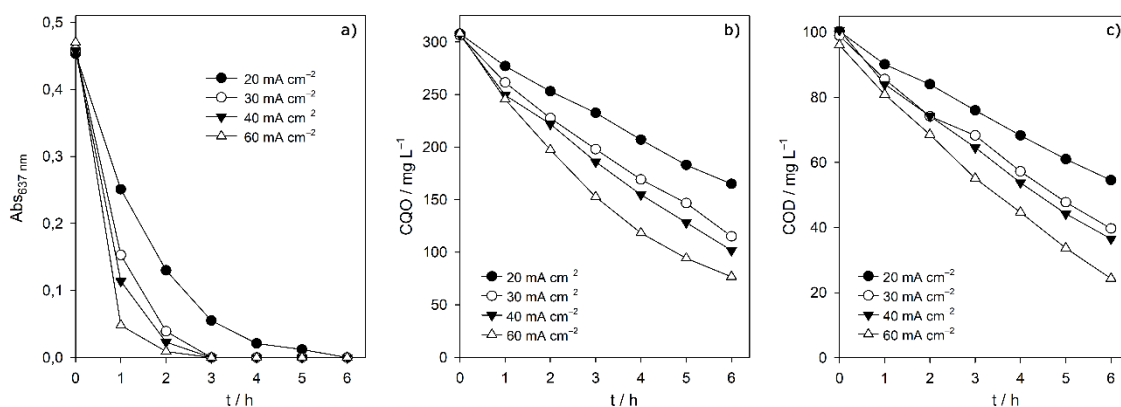


Figura 6.2: Estudo da influência da densidade de corrente aplicada na variação da absorvância a 637 nm (a), CQO (b), e COD (c), ao longo do tempo, nos ensaios de degradação eletroquímica do efluente real (1º tingimento).

Em relação à remoção da matéria orgânica, embora as velocidades de remoção de CQO e COD também tenham aumentado com j , a maior remoção de CQO e COD obtida, após 6 h de tratamento, foi de 75%, mostrando que a remoção da matéria orgânica é mais difícil do que a descoloração. De acordo com a literatura, essa remoção mais difícil de CQO e COD ocorre porque, geralmente, a descoloração envolve apenas uma etapa de oxidação primária, quebra do cromóforo, enquanto as reduções de CQO e COD, normalmente, envolvem várias reações de oxidação mais complexas (Hu et al., 2016). No entanto, para todos os j estudados, os valores de CQO finais alcançados, após 6 h de tratamento, resultaram em uma água de qualidade moderada para fins de reutilização na indústria têxtil, que, segundo a literatura, deve apresentar CQO máximo de 200 mg L^{-1} (Silva et al., 2018).

6.2.2 Primeiro ciclo de tratamento EO e reutilização

Atendendo aos resultados obtidos nos ensaios preliminares, e com o objetivo de avaliar dois critérios diferentes para a qualidade do efluente tratado por OE, ou seja, descoloração completa e concentração de CQO, o tratamento de OE, para fins de reutilização de efluentes, foi realizado por 3 e 6 h, às densidades de corrente 30, 40 e 60 mA cm^{-2} . Para a densidade de corrente aplicada de 20 mA cm^{-2} , o tratamento foi realizado apenas por 6 h, pois após 3 h de tratamento não se tinha obtido a remoção completa da cor. Um conjunto de cinco ensaios de OE foi executado para cada condição experimental estudada. O efluente tratado, obtido a partir dos cinco ensaios realizados nas mesmas condições experimentais, foi combinado numa única amostra, que foi caracterizada, e posteriormente utilizada no primeiro ciclo de reutilização. A Tabela 6.3 apresenta a caracterização destes efluentes de tingimento tratados por OE, com diferentes condições experimentais. A tabela também apresenta os consumos específicos de energia, E_{sp} , em Wh $(\text{g CQO})^{-1}$, que foram estimados utilizando a Equação 6.1, onde U é a diferença de potencial da célula, em V, resultante da intensidade de corrente aplicada I , em A, V é o volume de efluente tratado, em L, e ΔCQO é a CQO removida, em mg L^{-1} , durante Δt que é a duração do tratamento, em s.

$$E_{sp} = (U \times I \times \Delta t) / (3,6 \times V \times \Delta\text{CQO}) \quad (6.1)$$

Tabela 6.3: Caracterização dos efluentes de tingimento tratados por OE, nas diferentes condições experimentais, e os valores dos consumos específicos de energia.

Condições experimentais da OE		CQO/ mg L ⁻¹	COD/ mg L ⁻¹	[SO ₄ ²⁻]/ g L ⁻¹	pH	k / mS cm ⁻¹	E _{sp} / Wh (g CQO) ⁻¹
20 mA cm ⁻²	6 h	165 ± 5	55 ± 3	1,33 ± 0,03	4,9 ± 0,1	3,15 ± 0,02	181 ± 5
30 mA cm ⁻²	3 h	198 ± 5	68 ± 4	1,34 ± 0,02	5,1 ± 0,2	3,07 ± 0,02	201 ± 2
	6 h	115 ± 7	40 ± 3	1,32 ± 0,05	5,8 ± 0,1	3,12 ± 0,03	213 ± 5
40 mA cm ⁻²	3 h	186 ± 6	65 ± 4	1,33 ± 0,04	5,2 ± 0,2	3,10 ± 0,05	264 ± 6
	6 h	102 ± 5	37 ± 2	1,33 ± 0,02	5,8 ± 0,1	3,14 ± 0,03	289 ± 7
60 mA cm ⁻²	3 h	153 ± 5	55 ± 3	1,33 ± 0,03	5,5 ± 0,1	3,18 ± 0,09	346 ± 3
	6 h	77 ± 4	24 ± 2	1,34 ± 0,01	6,1 ± 0,1	3,25 ± 0,07	446 ± 4

Todos os efluentes tratados não apresentavam cor, nem a presença de moléculas de corante (visualmente transparente e com Abs (637 nm)=0). A partir da Tabela 6.3, pode-se observar que a CQO e o COD variaram entre 77-198 mg L⁻¹ e 24-68 mg L⁻¹, respetivamente. Tal como já tinha sido observado nos ensaios preliminares de OE, os menores valores de CQO e COD foram obtidos para os tratamentos com maior duração e realizados a densidades de corrente mais elevadas. No entanto, a eficiência do processo diminuiu com o aumento da duração do tratamento e da densidade de corrente aplicada. O menor E_{sp} foi obtido pelo tratamento realizado a 20 mA cm⁻² durante 6 h, seguido pelo tratamento realizado a 30 mA cm⁻² durante 3 h. De acordo com a literatura, essa perda de eficiência com o aumento da densidade de corrente aplicada deve-se ao aumento da ocorrência de reações secundárias, como é o caso da reação de evolução do oxigénio (Panizza e Cerisola, 2009). Embora essas reações secundárias estejam sempre presentes, a sua velocidade aumenta com *j*. Além disso, para *j* mais elevados, a degradação do corante é um processo controlado por difusão, reduzindo assim a eficiência da corrente.

O pH diminuiu ligeiramente em relação ao do efluente do tingimento primário, principalmente nos tratamentos com menor duração. Esta tendência do pH diminuir nos ensaios de OE, com ânodo de BDD, é frequentemente descrita na literatura, sendo a diminuição do pH, durante as primeiras horas, atribuída à formação de ácidos carboxílicos, e o posterior aumento do pH atribuído à oxidação completa destes compostos, com formação de CO₂ (Fernandes et al., 2015). A existência de ácidos carboxílicos nas amostras tratadas foi avaliada por cromatografia de exclusão iónica, que revelou a presença dos ácidos oxâmico e oxálico.

A condutividade elétrica das amostras tratadas foi bastante superior àquela recomendada para fins de reutilização de efluentes na indústria têxtil (1,5 mS cm⁻¹) (Silva et al., 2018), o que se deve principalmente aos iões sódio e sulfato, do eletrólito, cuja concentração permaneceu praticamente inalterada durante o tratamento OE. Este facto é de extrema importância, pois possibilita o reaproveitamento do efluente de tingimento tratado sem que seja necessária a adição de sal.

Utilizando os diferentes efluentes tratados, obtidos a diferentes condições experimentais aplicadas, foi realizado o primeiro ciclo de reutilização (três repetições para cada efluente tratado), seguindo o mesmo procedimento descrito para o processo de tingimento inicial, mas utilizando o efluente tratado em vez de água, e sem adição de sulfato de sódio. Tal como aconteceu com o tingimento primário, o pH dos banhos de tingimento foi ajustado para 3,5. No processo de tingimento foi avaliado o esgotamento do corante, a diferença de cor ΔE^* , e a solidez da cor à lavagem.

Para todos os ensaios de tingimento, observam-se valores da percentagem de esgotamento relativamente elevados (Figura 6.3), o que indica que foi atingido o equilíbrio, i.e., o esgotamento do banho, ficando uma pequena quantidade de corante no banho, tanto no tingimento de controlo, como nos tingimentos com efluente tratado. Segundo a literatura, para se obter um tingimento efetivo, é necessário que o corante se combine com o auxiliar de tingimento e, à medida que a temperatura do banho aumenta, gradualmente o corante migra e se fixa à fibra. A presença do auxiliar, Avolan® UL 75, aumenta o poder de migração do corante para fibra, reduzindo a tensão interfacial do líquido, o que reduz as diferenças de coloração e melhora a penetração, atuando assim como igualizador (Fiadeiro, 1986; Baldwinson, 2002).

Para os processos de tingimento realizados com efluentes tratados foi obtida uma maior percentagem de esgotamento do que para o processo de tingimento utilizando água, não se observando diferenças significativas na percentagem de esgotamento quando foram usados efluentes tratados nas diferentes condições experimentais. O aumento do esgotamento, isto é, a elevada taxa de fixação do corante à fibra de lã, pode estar relacionado com os subprodutos de oxidação formados durante o tratamento OE, seja do corante Azul Telon® RR ou do agente igualizador Avolan® UL 75. De facto, não se pode desconsiderar os metabolitos oxidados provenientes da oxidação do Avolan® UL 75, pois este agente igualizador, sendo um composto orgânico complexo, é adicionado na mesma concentração do corante. Foi realizada a OE de uma solução aquosa de Avolan® UL 75, contendo sulfato de sódio, nas mesmas concentrações das utilizadas nos banhos de tingimento. Após 6 horas de tratamento a 60 mA cm⁻², foram alcançadas remoções de CQO e COD de 71% e 58%, respetivamente, mostrando que o agente igualizador é oxidado juntamente com o corante, durante o tratamento eletroquímico dos efluentes de tingimento. Por essa razão, o Avolan® UL 75 foi adicionado ao banho de tingimento, nos ensaios de reutilização, juntamente com o corante ácido Azul Telon® RR.

Embora, no presente estudo, não tenha sido monitorizada, ao longo dos ensaios de OE, a concentração de Avolan® UL 75, nem os metabolitos da oxidação formados da oxidação do Avolan® UL 75, é muito provável que, similarmente ao observado para o corante, o Avolan® UL 75 seja oxidado, e apenas os metabolitos oxidados estejam presentes no final do tratamento. Esses metabolitos oxidados influenciarão o processo de tingimento, na fase de exaustão ou fixação (Hu et al., 2016).

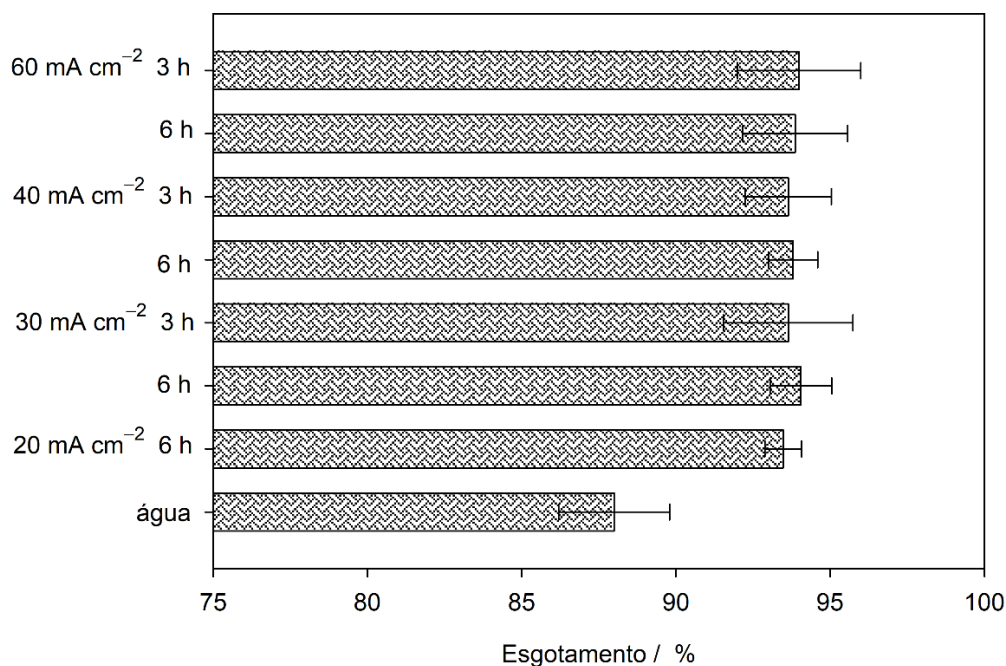


Figura 6.3: Percentagem de esgotamento do corante para os processos de tingimento em que os banhos foram preparados com água e com os efluentes do processo de tingimento tratados por OE nas diferentes condições experimentais (1º ciclo de reutilização).

As amostras de tecido, após o processo de tingimento com efluentes tratados a diferentes condições (1º ciclo de reutilização), foram submetidas a análise colorimétrica medindo a diferença de cor, ΔE^* (Apêndice 1). Tal como foi mencionado anteriormente, o valor de ΔE^* considera as diferenças entre as coordenadas L^* , a^* e b^* dos tecidos tingidos com efluente tratado em relação ao tecido tingido com água (referência), conforme a Equação 2.7. Na Tabela 6.4, são apresentados os resultados dos valores médios para as coordenadas do espaço CIELAB e ΔE^* da cor dos tecidos tingidos no 1º ciclo de reutilização.

A maior adsorção de corante pelos tecidos de lã, quando se utilizam os efluentes tratados no banho de tingimento, também foi evidenciada pelos resultados de diferença de cor dos tecidos. Embora existam critérios mais restritivos que exigem valores de ΔE^* máximo de 1,0 (o menor valor que o olho humano consegue detetar), de acordo com a norma DIN ISO 11664-4:2012-06 (DIN ISO, 2012), apenas um valor de ΔE^* acima de 1,5 é capaz de induzir diferenças na cor dos tecidos (Silva et al., 2018).

Tabela 6.4: Diferença total de cor (ΔE^*) e diferenças entre L^* , a^* e b^* , para o processo de tingimento utilizando os efluentes de tingimento tratadas por OE, nas diferentes condições experimentais.

Condições experimentais da OE		ΔE^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*
20 mA cm ⁻²	6 h	2,85 ± 0,08	-1,36 ± 0,07	-0,84 ± 0,04	2,35 ± 0,07
	3 h	2,08 ± 0,06	-0,99 ± 0,09	-1,00 ± 0,09	1,52 ± 0,09
30 mA cm ⁻²	6 h	4,12 ± 0,03	-1,55 ± 0,01	-0,99 ± 0,01	4,47 ± 0,04
	3 h	2,26 ± 0,07	-0,97 ± 0,06	-0,83 ± 0,04	1,86 ± 0,06
40 mA cm ⁻²	6 h	4,63 ± 0,08	-2,11 ± 0,04	-1,50 ± 0,04	3,84 ± 0,07
	3 h	3,52 ± 0,03	-1,64 ± 0,02	-1,10 ± 0,03	2,92 ± 0,02
60 mA cm ⁻²	6 h	4,96 ± 0,09	-2,42 ± 0,08	-1,71 ± 0,04	4,08 ± 0,09

A Tabela 6.4 apresenta valores de ΔL^* negativos para todos os tecidos tingidos quando foram usados efluentes tratados no banho de tingimento, independentemente da densidade de corrente aplicada para o seu tratamento, indicando que os tecidos obtidos ficaram mais escuros do que o tecido de referência. Este facto está de acordo com uma maior adsorção do corante pela fibra, mencionado anteriormente. Δa^* também apresentou valores negativos, implicando que os tecidos tingidos com os efluentes tratados eram mais verdes, em comparação com o tecido de referência. Por outro lado, os valores elevados e positivos de Δb^* indicam que os tecidos obtidos no processo de tingimento com reutilização eram muito mais amarelos do que o de referência. De facto, o parâmetro Δb^* foi o que mais contribuiu para o valor elevado de ΔE^* . Essas variações nos parâmetros de cor estão, provavelmente, relacionadas com a maior adsorção de corante para os tingimentos efetuados com efluente tratado, que, conforme descrito acima, pode ser atribuída à presença dos metabolitos da oxidação do corante ácido Azul Telon® RR e do Avolan® UL 75 (Hu et al., 2016).

A partir dos resultados obtidos, observa-se uma relação entre a CQO dos efluentes tratados, utilizados no processo de tingimento, e os ΔE^* e ΔL^* (Figura 6.4).

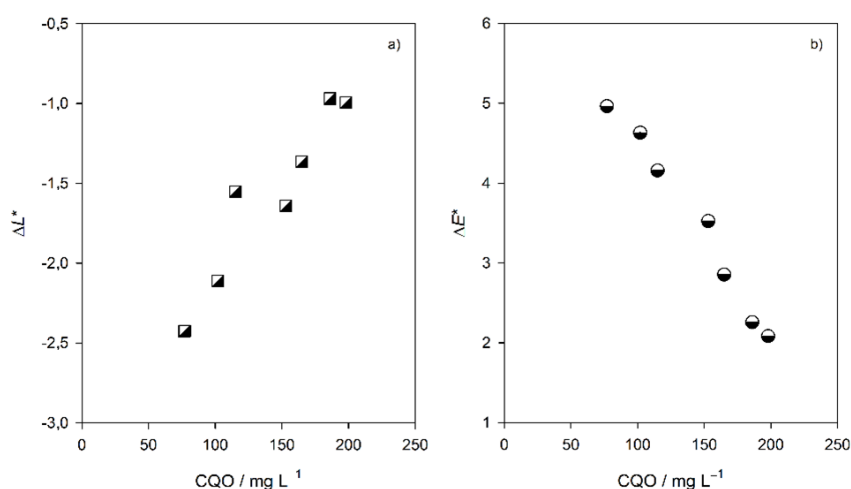


Figura 6.4: Variação de ΔL^* (a) e ΔE^* (b) com a CQO dos efluentes tratados por OE a diferentes condições experimentais, utilizados no processo de tingimento.

Em geral, com o aumento da CQO, o ΔL^* aumenta e, consequentemente, o ΔE^* diminui. Uma vez que os valores de ΔL^* negativos representam a cor mais escura dos tecidos, esses resultados indicam que produtos de degradação mais oxidados levam a uma maior afinidade do corante pelos tecidos. Assim, pode-se considerar que os diferentes metabolitos formados em diferentes condições experimentais podem influenciar na afinidade do corante pela fibra. Num estudo anterior de oxidação de um efluente têxtil com Na_2SO_4 (Solano et al., 2013), com densidades de corrente aplicadas variando entre 20 e 60 mA cm^{-2} , no final do tratamento foram identificados diferentes intermediários para cada uma das densidades de corrente estudadas. Estes autores concluíram que o aumento de j diminui as estruturas aromáticas e aumenta a oxidação dos ácidos alifáticos. Assim, considerando os resultados cromatográficos de permuta iônica obtidos no presente estudo, que revelaram a presença dos ácidos oxâmico e oxálico, parece que produtos de degradação mais oxidados, nomeadamente os ácidos alifáticos de cadeia curta, presentes no banho de tingimento dos tecidos, promovem uma maior afinidade do corante para os tecidos de lã.

Com base no procedimento descrito na norma ISO 105-C06, avaliou-se a solidez à lavagem do corante nos tecidos de lã, para verificar a existência de diferenças entre o tecido tingido com água (referência) e os tecidos tingidos com os diferentes efluentes tratados (Apêndice 1). A transferência de cor foi avaliada numa escala entre 1 e 5, onde 5 corresponde a nenhuma transferência de cor. Os resultados de solidez da cor à lavagem, apresentados na Tabela 6.5, mostram que os tecidos de lã tingidos com os efluentes tratados apresentam comportamento semelhante ao observado pelo tecido de referência, validando a utilização dos efluentes tratados em novos processos de tingimento, quanto a este parâmetro. O teste mostrou nível 5, isto é, não ocorrência de manchamento, para os tecidos testemunho de acrílico e poliéster, um nível 3 e 3-4, bom a muito bom, para o tecido testemunho de lã, algodão e acetato, independentemente das condições experimentais do tratamento OE. Verificou-se ainda um nível de 2-3 de manchamento no tecido testemunho de poliamida, estando dentro do limite encontrado no catálogo da DyStar para poliamida, o que significa ser aceitável o nível de manchamento.

Tabela 6.5: Solidez da cor à lavagem dos tecidos de lã tingidos com água (tingimento primário) e com os efluentes tratados por OE, nas diferentes condições experimentais, no 1º ciclo de reutilização.

Condições experimentais da OE			Acetato	Algodão	Poliamida	Poliéster	Acrílico	Lã
Água (tingimento primário)			3-4	3-4	2-3	5	5	3-4
Efluente tratado	20 mA cm^{-2}	6 h	3-4	3-4	2-3	5	5	3-4
		3 h	3-4	3-4	2-3	5	5	3-4
	30 mA cm^{-2}	6 h	3-4	3-4	2-3	5	5	3
		3 h	3-4	3-4	2-3	5	5	3-4
	40 mA cm^{-2}	6 h	3-4	3-4	2-3	5	5	3-4
		3 h	3-4	3-4	2-3	5	5	3-4
60 mA cm^{-2}		6 h	3-4	3-4	2-3	5	5	3-4
		3 h	3-4	3-4	2-3	5	5	3-4

A caracterização dos efluentes do processo de tingimento, obtidos após o 1º ciclo de reutilização, encontra-se na Tabela 6.6, e mostra um teor de corante (dado pela absorbância a 637 nm) inferior ao obtido para o efluente do tingimento primário. À partida, este resultado seria expectável, devido à maior adsorção de corante pelos tecidos de lã durante o primeiro ciclo de reutilização.

Os valores de CQO e COD foram superiores para os efluentes de tingimento obtidos no primeiro ciclo de reutilização, uma vez que o efluente tratado utilizado no processo de tingimento já apresentava valores iniciais de CQO e COD de 77-198 mg L⁻¹ e 24-68 mg L⁻¹, respetivamente.

Tabela 6.6: Caracterização dos efluentes de tingimento obtidos após o 1º ciclo de reutilização.

Condições experimentais da OE		Cor (visual)	Abs (637 nm)	CQO / mg L ⁻¹	COD / mg L ⁻¹	[SO ₄ ²⁻] / g L ⁻¹	pH	k / mS cm ⁻¹
20 mA cm ⁻²	6 h	Azul	0,232 ± 0,009	467 ± 9	156 ± 1	1,32 ± 0,02	6,32 ± 0,04	3,03 ± 0,02
30 mA cm ⁻²	3 h	Azul	0,190 ± 0,004	489 ± 2	172 ± 3	1,33 ± 0,02	5,77 ± 0,02	2,86 ± 0,01
	6 h	Azul	0,223 ± 0,001	491 ± 4	172 ± 1	1,31 ± 0,05	5,6 ± 0,3	3,06 ± 0,01
40 mA cm ⁻²	3 h	Azul	0,206 ± 0,004	490 ± 3	170 ± 5	1,33 ± 0,03	6,1 ± 0,1	2,96 ± 0,08
	6 h	Azul	0,164 ± 0,006	468 ± 3	155 ± 7	1,32 ± 0,02	5,6 ± 0,2	3,08 ± 0,01
60 mA cm ⁻²	3 h	Azul	0,13 ± 0,01	465 ± 8	162 ± 2	1,32 ± 0,03	6,26 ± 0,04	2,95 ± 0,01
	6 h	Azul	0,13 ± 0,03	387 ± 7	123 ± 3	1,33 ± 0,02	6,20 ± 0,02	3,06 ± 0,01

6.2.3 Segundo ciclo de tratamento EO e reutilização

Para avaliar o potencial de reutilizações consecutivas dos efluentes tratados, os efluentes obtidos no 1º ciclo de reutilização foram submetidos a um 2º tratamento de OE, nas mesmas condições experimentais utilizadas no 1º tratamento de OE, e os efluentes tratados foram utilizados numa 2º reutilização.

A Tabela 6.7 apresenta a caracterização dos diferentes efluentes após o 2º tratamento eletroquímico, bem como os consumos específicos de energia obtidos. Para todas as condições experimentais aplicadas, a cor e a molécula do corante foram completamente removidas (amostras visualmente transparentes e com Abs (637 nm)=0). Embora tenham sido obtidos valores finais de CQO e COD superiores, comparativamente ao 1º tratamento, as remoções absolutas de CQO e COD foram maiores durante o 2º tratamento por OE, o que resultou em valores de E_{sp} menores do que no 1º tratamento. Estas maiores remoções absolutas de CQO e COD durante o 2º tratamento devem-se ao maior teor inicial de CQO e COD nos efluentes obtidos do primeiro ciclo de reutilização, pois para concentrações mais elevadas de compostos orgânicos, as limitações de transferência de massa na célula eletroquímica são reduzidas, e assim o processo de OE é mais eficaz (Fernandes et al., 2012). Tal como observado no 1º tratamento com OE, a concentração de iões sulfato ficou praticamente inalterada, possibilitando a reutilização destes efluentes tratados num novo ciclo (2º), sem ser necessária a adição de sulfato de sódio.

Tabela 6.7: Caracterização dos efluentes de tingimento obtidos após o 2º tratamento por OE, nas diferentes condições experimentais, e os valores dos consumos específicos de energia.

Condições experimentais da OE		CQO / mg L ⁻¹	COD / mg L ⁻¹	[SO ₄ ²⁻] / g L ⁻¹	pH	k / mS cm ⁻¹	E _{sp} / Wh (g COD) ⁻¹
20 mA cm ⁻²	6 h	251 ± 8	88 ± 2	1,31 ± 0,02	5,44 ± 0,01	3,15 ± 0,04	118 ± 1
30 mA cm ⁻²	3 h	385 ± 9	123 ± 2	1,32 ± 0,02	5,14 ± 0,09	3,06 ± 0,01	221 ± 30
	6 h	202 ± 2	84 ± 2	1,31 ± 0,01	5,41 ± 0,08	3,24 ± 0,05	147 ± 4
40 mA cm ⁻²	3 h	301 ± 6	114 ± 5	1,32 ± 0,03	5,0 ± 0,1	3,1 ± 0,1	174,8 ± 0,7
	6 h	229 ± 3	70 ± 1	1,32 ± 0,02	5,90 ± 0,01	3,24 ± 0,03	243 ± 3
60 mA cm ⁻²	3 h	235 ± 4	89 ± 4	1,31 ± 0,02	5,4 ± 0,2	3,4 ± 0,6	238 ± 17
	6 h	147 ± 1	39 ± 1	1,33 ± 0,01	6,5 ± 0,2	3,2 ± 0,1	418 ± 16

No 2º ciclo de reutilização, a estratégia adotada foi semelhante à aplicada no 1º ciclo de reutilização, utilizando-se as diferentes amostras tratadas obtidas no 2º tratamento de OE. Embora as amostras obtidas no 2º tratamento de OE tenham apresentado valores de CQO e COD superiores às amostras utilizadas no 1º ciclo, verificou-se um desempenho similar nos dois processos de tingimento. Tal como aconteceu para o 1º ciclo de reutilização, observaram-se percentagens de esgotamento do corante entre 93 e 94% para o 2º ciclo de reuso (Figura 6.5), confirmando mais uma vez a maior adsorção de corante pelos tecidos de lã quando se utilizam os efluentes tratados por OE.

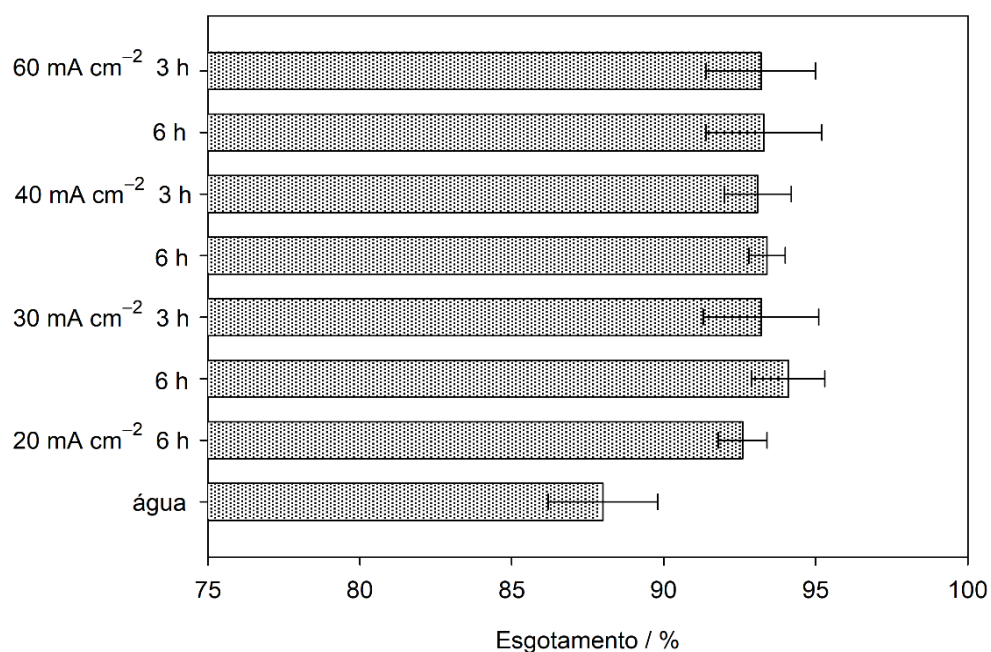


Figura 6.5: Percentagem de esgotamento do corante para os processos de tingimento em que os banhos foram preparados com água e com os efluentes do processo de tingimento tratados por OE, no 2º ciclo de reutilização.

Em relação às diferenças de cor (Tabela 6.8 e Apêndice 1), os tecidos tingidos no 2º ciclo de reutilização também apresentaram uma cor mais escura, em comparação com o tecido tingido com água, o que é confirmado pelos valores negativos de ΔL^* , e de acordo com a maior adsorção de corante verificada. Os valores de ΔE^* apresentados pelos tecidos tingidos no 2º ciclo de reutilização foram ligeiramente superiores aos dos tecidos tingidos no 1º ciclo de reutilização. Este aumento nos valores de ΔE^* com o número de ciclos de reutilização já foi descrito por Hu et al. (2016) e foi atribuído à acumulação consecutiva dos subprodutos da degradação.

Tabela 6.8: Diferença total de cor (ΔE^*) e diferenças entre L^* , a^* e b^* , dos tecidos obtidos do 2º ciclo de reutilização.

Condições experimentais da OE		ΔE^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*
20 mA cm ⁻²	6 h	3,05 ± 0,09	-1,52 ± 0,07	-0,79 ± 0,04	2,52 ± 0,07
	3 h	4,27 ± 0,05	-1,55 ± 0,07	-1,26 ± 0,03	3,77 ± 0,04
30 mA cm ⁻²	6 h	4,69 ± 0,06	-1,32 ± 0,06	-0,89 ± 0,01	4,39 ± 0,07
	3 h	2,85 ± 0,07	-1,36 ± 0,05	-0,84 ± 0,04	2,36 ± 0,06
40 mA cm ⁻²	6 h	5,22 ± 0,08	-2,50 ± 0,04	-1,51 ± 0,04	4,34 ± 0,07
	3 h	3,51 ± 0,03	-1,63 ± 0,02	-1,10 ± 0,03	2,95 ± 0,02
60 mA cm ⁻²	6 h	5,17 ± 0,01	-2,30 ± 0,08	-1,84 ± 0,04	4,25 ± 0,09

Os ensaios de solidez da cor à lavagem (Tabela 6.9 e Apêndice 1) não mostraram diferenças significativas entre os tecidos do tingimento primário e os tecidos tingidos com os efluentes tratados no 2º tratamento com OE.

Tabela 6.9: Solidez da cor à lavagem dos tecidos de lã tingidos com água (tingimento primário) e com os efluentes tratados por OE, nas diferentes condições experimentais, no 2º ciclo de reutilização.

Condições experimentais da OE		Acetato	Algodão	Poliamida	Poliéster	Acrílico	Lã
Água (tingimento primário)		3-4	3-4	2-3	5	5	3-4
Efluente tratado	20 mA cm ⁻² 6 h	3-4	3-4	2-3	5	5	3-4
	30 mA cm ⁻² 3 h	3-4	3-4	2-3	5	5	3-4
	6 h	3-4	3-4	2-3	5	5	3-4
	40 mA cm ⁻² 3 h	3-4	3-4	2	5	5	3
	6 h	3-4	3-4	2-3	5	5	3-4
	60 mA cm ⁻² 3 h	3-4	3-4	2-3	5	5	3
	6 h	3-4	3-4	2-3	5	5	3-4

Os resultados obtidos no 1º e 2º tratamentos por OE mostram que a eficácia do tratamento, quanto à remoção de cor e carga orgânica e à recuperação do sulfato de sódio, não foi comprometida pelos ciclos de reutilização. No entanto, devido ao teor de matéria orgânica residual do 1º tratamento com OE, as concentrações de CQO e COD após o 2º tratamento foram maiores, o que pode ser um constrangimento para novos ciclos de reutilização. Sendo o processo OE caracterizado pela sua versatilidade e facilidade de operação (Martínez-Huitle e Ferro, 2006),

os parâmetros operacionais, como a densidade de corrente aplicada e o tempo de tratamento, podem ser facilmente ajustados de acordo com as características do efluente, para atingir o resultado desejado. Assim, o possível problema levantado pelo aumento do teor de matéria orgânica durante os ciclos consecutivos de reutilização pode ser facilmente superado, permitindo múltiplos ciclos de reutilização. Mesmo quando a reutilização do efluente não é mais uma opção, porque, por exemplo, o custo do tratamento tornou-se muito elevado, o tratamento OE pode ser realizado para atingir os requisitos mínimos para ser descartado numa estação de tratamento biológico tradicional, ou ser reutilizado noutro tipo de aplicações, como a lavagem de instalações.

Em relação ao desempenho do efluente tratado em novos processos de tingimento (1º e 2º ciclos de reutilização), pode-se observar que o uso do efluente tratado não afeta a solidez da cor à lavagem, e leva a uma maior adsorção de corante ácido Azul Telon® RR. Assim, os tecidos tingidos apresentam cor mais escura, não sendo, por isso, cumprido o requisito de ΔE^* menor que 1. Esta observação levanta a hipótese de se conseguir atingir uma luminosidade de cor idêntica à do tecido de referência, com uma redução da quantidade de corante para o processo de tingimento, quando se utiliza o efluente tratado. Para testar esta hipótese, foram realizados novos processos de tingimento, onde a concentração de corante foi reduzida. Assim, para os ensaios de tingimento utilizando uma menor concentração de corante, foi escolhido o efluente tratado a 60 mA cm⁻², durante 6 h, após o 1º tratamento com OE. O processo de tingimento seguiu o procedimento descrito para os ciclos de reutilização, sendo as concentrações de corante testadas de 0,80, 0,85 e 0,90% corante/tecido (m/m). A Tabela 6.10 apresenta os resultados da diferença de cor entre as amostras de tecido de lã tingidas com o banho de tingimento original, e as tingidas usando o efluente tratado, a 60 mA cm⁻², durante 6 h, utilizando as concentrações reduzidas de corante.

Tabela 6.10: Diferença de cor total (ΔE^*) e diferenças entre L^* , a^* e b^* , obtidas a partir das amostras de tecido de lã tingidas com efluente tratado a 60 mA cm⁻², durante 6 h, utilizando concentrações reduzidas de corante.

% Corante/tecido (m/m))	ΔE^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*
0,80	1,91 ± 0,04	1,56 ± 0,06	-0,78 ± 0,07	0,78 ± 0,06
0,85	1,19 ± 0,01	-0,74 ± 0,04	-0,23 ± 0,03	0,90 ± 0,01
0,90	2,65 ± 0,09	-0,84 ± 0,09	-0,97 ± 0,06	2,32 ± 0,09

Ao reduzir a concentração de corante em 10% (0,90% corante/tecido (m/m)), o valor de ΔE^* foi inferior ao obtido para o tecido tingido com 1% de corante ($\Delta E^* = 4,96$), utilizando o efluente tratado por OE nas mesmas condições operacionais. Ainda assim, o tecido era mais escuro e muito mais amarelado que a referência. Assim, foram realizados ensaios de tingimento onde a concentração de corante foi reduzida em 20%. Embora o valor de ΔE^* se tenha aproximado do requisito de ΔE^* , que é < 1 , o tecido ficou mais claro que a referência. Considerando estes resultados, avaliou-se uma redução de 15% do corante, sendo o resultado obtido próximo do

requisito de ΔE^* . Estes resultados confirmam que, quando se utilizam efluentes tratados, a quantidade de corante necessária para um tingimento eficaz é inferior à necessária quando se utiliza água. Conforme acima mencionado, este resultado provavelmente está relacionado aos metabolitos oxidados formados durante a oxidação do corante ácido azul Telon® RR e do Avolan® UL 75, que aumentam a afinidade do corante pelas fibras do tecido. Esta redução na quantidade de corante necessária para realizar o tingimento, aliada à recuperação do sal sulfato de sódio, tornando desnecessária a sua adição em novos banhos de tingimento, são características promissoras para a aplicação do processo de OE com fins de reaproveitamento em processos de ultimateção da indústria têxtil.

O consumo de energia elétrica, E , em kWh m^{-3} , da célula eletroquímica, nas diferentes condições experimentais estudadas, foi calculado usando-se a Equação 6.2:

$$E = (U \times I \times \Delta t) / V \quad (6.2)$$

onde U é a diferença de potencial média da célula, em V, resultante da intensidade de corrente aplicada, I , em A, Δt é a duração do tratamento, em h, e V é o volume de efluente tratado em L.

Os resultados de consumo de energia elétrica, apresentados na Figura 6.6, variaram entre 22,1 a 103,7 kWh m^{-3} , aumentando com a densidade de corrente aplicada e o tempo de tratamento.

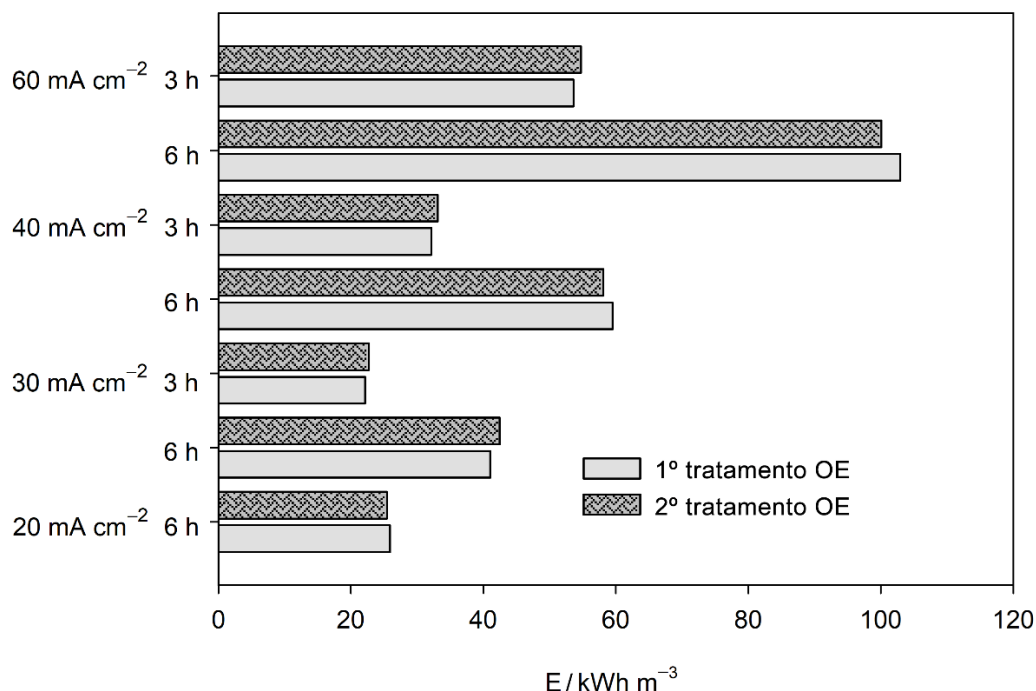


Figura 6.6: Consumo de energia elétrica da célula eletroquímica, nas diferentes condições experimentais estudadas, para o 1º e 2º tratamento de OE.

O menor consumo de energia elétrica foi obtido pelo tratamento de 3 h a 30 mA cm⁻², o que corresponde a um custo de tratamento de aproximadamente 3,14 € m⁻³, considerando um custo médio da energia elétrica em Portugal, em 2021, de 0,14 € (kWh)⁻¹. Embora este custo de tratamento seja superior a outros apresentados na literatura para fins de reutilização de efluentes de tingimento, deve-se destacar que não é necessária a adição de reagentes para o processo de tratamento OE, e que é alcançada a recuperação completa dos sais, eliminando-se o custo associado à adição do sal em novos processos de tingimento e as consequências ambientais da rejeição de sais no efluente. Além disso, considerando a maior adsorção de corante observada ao utilizar os efluentes tratados, é necessária uma menor concentração de corante ácido Azul Telon® Blue RR para o tingimento, diminuindo assim os custos relacionados com o corante. Outra vantagem é que os efluentes de tingimento podem ser tratados *in situ* através de uma célula eletroquímica versátil e de fácil operação, que permite o ajuste dos parâmetros operacionais de acordo com as características do efluente e o resultado desejado.

6.3 Conclusões

A oxidação eletroquímica, utilizando o ânodo BDD, é um processo viável para ser empregue como uma estratégia de economia de água na indústria têxtil. Com este método de tratamento, é possível obter um efluente tratado descolorido, que pode ser reutilizado em novos processos de tingimento. Além da redução drástica do consumo de água, o tratamento OE permite a recuperação total dos sais, eliminando a necessidade de adição de sal em novos banhos de tingimento. Além disso, as águas residuais de tingimento tratadas por OE, usando um ânodo BDD, levam ao aumento da afinidade do corante ácido Azul Telon® RR às fibras do tecido de lã durante o processo de tingimento, reduzindo assim a quantidade de corante necessária para realizar o tingimento. Efluentes tratados com menores valores de CQO e COD, obtidos nos tratamentos OE que usam maiores densidades de corrente aplicadas e maiores durações de tratamento, levam a uma maior adsorção de corante pela fibra, mostrando que produtos de degradação com maior grau de oxidação interferem positivamente no processo de tingimento. Ao reduzir em 15% a concentração do corante ácido Azul Telon® RR em banhos de tingimento preparados com efluente tratado, a 60 mA cm⁻² durante 6 h, obteve-se um ΔE^* de 1,19, cumprindo os requisitos de qualidade menos restritivos.

A matéria orgânica do efluente tratado utilizado no 2º ciclo de reutilização foi superior à do 1º. No entanto, obteve-se um desempenho semelhante nos dois processos de tingimento, confirmando-se, assim, a maior afinidade do corante ácido Azul Telon® RR pelos tecidos de lã sempre que águas residuais tratadas são utilizadas.

Capítulo 7

Tratamento Eletroquímico de Efluentes do Processo de Tingimento de Tecidos de Lã com uma Mistura Tricromática de Corantes Ácidos Nylosan®: Reutilização do Efluente Tratado²

O processo de tingimento é o consumidor mais intensivo de água e produtos químicos na indústria têxtil, gerando o maior fluxo de efluente com composição minimamente conhecida (Mohan et al., 2007). Por esses motivos, tal como foi mencionado anteriormente, tem-se destacado como um bom candidato para a reutilização do efluente após tratamento e, considerando a alta estabilidade à luz solar e resistência ao ataque microbiano dos corantes orgânicos sintéticos, o efluente de tingimento têxtil é uma boa matriz para avaliar o desempenho do processo de oxidação eletroquímica (Mohan et al., 2007; Brillas e Martínez-Huitle, 2015; Yaseen e Scholtz, 2019).

A maioria dos estudos encontrados na literatura está dirigida para o desenvolvimento de metodologias que permitam o tratamento de efluentes têxteis dentro dos limites de descarga. No entanto, nos últimos anos, face à evidência do potencial de reutilização na indústria têxtil, com a perspectiva de avançar para o objetivo de descarga zero de águas residuais industriais, o número de estudos nesta área tem aumentado, nomeadamente com foco na reutilização de efluentes de tingimento tratados em novo processo de tingimento.

Por outro lado, considerando que a ecotoxicidade é um dos maiores problemas dos efluentes têxteis, alguns estudos avaliaram este parâmetro e verificaram a sua redução através da oxidação eletroquímica utilizando um ânodo BDD (Nunes et al., 2019). Devido à complexidade dos efluentes do tingimento, principalmente quando são utilizados diversos auxiliares de tingimento orgânicos e sais, a avaliação da ecotoxicidade dos efluentes tratados não pode ser ignorada. Ainda assim, muito poucos estudos de reutilização destes efluentes abordaram esta questão. Embora possa não parecer um aspeto relevante para a reutilização destes efluentes, para outras aplicações de reutilização e para a descarga final, pode ser crucial. Além disso, é importante reconhecer o efeito dos ciclos consecutivos de reutilização na ecotoxicidade das águas residuais.

² Este Capítulo é baseado no artigo: C. Pinto, A. Fernandes, A. Lopes, M. J. Nunes, A. Baía, L. Ciriaco, M. J. Pacheco (2022). Reuse of Textile Dyeing Wastewater Treated by Electrooxidation. Water 14, 1084. <https://doi.org/10.3390/w14071084>

Outro aspeto pouco explorado em estudos anteriores é a influência da composição do banho de tingimento no ciclo de tratamento-reutilização, uma vez que, além dos corantes e sais, diversos auxiliares orgânicos, por exemplo, agentes igualizadores e molhantes, são frequentemente utilizados, a nível industrial, no tingimento de fibras de lã (Silva et al., 2018). Estes efluentes apresentam um teor muito elevado de matéria orgânica de diferentes naturezas e a descoloração do efluente pode não ser suficiente para o seu reaproveitamento, pois é necessária a redução da matéria orgânica para aumentar a qualidade do efluente tratado. Nesse contexto, é importante avaliar a influência do uso de efluentes de tingimento tratado com diferentes qualidades, sem usar qualquer diluição, na qualidade da cor dos tecidos tingidos.

Para preencher algumas das lacunas apresentadas pelos estudos anteriormente realizados, este estudo visa avaliar a viabilidade do processo OE, usando um ânodo de BDD, para:

- i) tratar um efluente de um processo de tingimento de tecidos de lã usando uma combinação de corantes de ácido tricromático na presença do ião sulfato, agentes igualizadores e molhantes, amplamente utilizados a nível industrial;
- ii) fornecer um efluente tratado com recuperação completa do sal e um nível de qualidade que permita a sua reutilização consecutiva com sucesso, em novos banhos de tingimento;
- iii) reduzir significativamente a ecotoxicidade para *Daphnia magna* dos efluentes, mesmo após reutilizações consecutivas;
- iv) avaliar o impacto na qualidade do tingimento de se utilizar nas reutilizações efluentes tratados com diferentes qualidades.

Assim, nos ensaios realizados é estudado o efeito dos parâmetros operacionais da OE, nomeadamente densidade de corrente aplicada e duração do tratamento, na qualidade destes efluentes tratados; e a influência destes parâmetros a nível de qualidade do efluente tratado, em termos de teor de carga orgânica, nas reutilizações consecutivas em novos banhos de tingimento. Além disso, avalia-se a ecotoxicidade para *Daphnia magna* dos diferentes corantes utilizados e dos auxiliares de tingimento, com o objetivo de estabelecer qual dos compostos mais contribui para a ecotoxicidade do efluente de tingimento.

7.1 Materiais e métodos

7.1.1 Reagentes e materiais

Na Tabela 7.1 são apresentados o corante, auxiliares de tingimento e outros reagentes utilizados durante os ensaios de tingimento e do tratamento por OE dos efluentes gerados.

Tabela 7.1: Especificação dos corantes, auxiliares e outros reagentes usados na degradação e tingimentos dos tecidos de lã.

Reagentes	Marca	Fórmula molecular	Massa molar / g mol ⁻¹	Grau de Pureza / %
Sulfato de sódio anidro	JMS	Na ₂ SO ₄	142,04	99,82
VermelhoNylosan® V N-2RBL (C.I. Acid red 336)	Clariant	C ₂₄ H ₂₀ N ₄ ClO ₆ S ₂ Na	-	42
Amarelo Nylosan® N-3RL (C.I. Acid orange 67)	Clariant	C ₂₆ H ₂₁ N ₄ O ₈ S ₂ Na	604,59	64
Azul Nylosan® N-GL Mix (C.I. Acid blue 230)	Clariant	C ₂₄ H ₂₁ N ₂ O ₅ SNa	472,49	55
Ácido acético	Analar NORMAPUR	CH ₃ COOH	60,05	99,8
Acetato de sódio	Panreac	CH ₃ COONa	82,03	99,0
Sarabid PAW *	-	-	-	-
SERA WET C-NR*	-	-	-	-

(*) o Sarabid PAW (agente igualizador) e o SERA WET C-NR (agente humectante) foram cedidos por uma indústria têxtil da zona.

O tecido de lã usado nos processos de tingimento (Figura 7.1) apresenta as seguintes características: o tecido de lã cardada com uma massa por metro quadrado de 280 g m⁻², produzido com fios na teia e na trama cujo título é de 7 Nm.



Figura 7.1: Tecido de lã usado nos tingimentos com a mistura tricrômica de corantes ácidos Nylosan®.

7.1.2 Processo de tingimento

O efluente utilizado neste estudo foi obtido a partir de um primeiro processo de tingimento, à escala laboratorial, de um tecido de lã, utilizando uma combinação tricromática dos corantes ácidos Nylosan® (descritos no capítulo 4): Amarelo N-3RL, Vermelho N-2RBL e Azul N-GL Mix.

O procedimento seguido no processo de tingimento foi semelhante ao descrito no capítulo 6, secção 6.2.2, e usando o equipamento apresentado no subcapítulo 3.3. Neste processo de tingimento foi usado um banho de tingimento, preparado com água, com a composição descrita na Tabela 7.2.

Tabela 7.2: Composição do banho de tingimento para o processo de tingimento com combinação tricromática dos corantes ácidos Nylosan®.

Constituinte	Concentração
Vermelho Nylosan® N-2RBL	80 mg L ⁻¹ (0,4% de corante/tecido (m/m))
Amarelo Nylosan® N-3RL	60 mg L ⁻¹ (0,3% de corante/tecido (m/m))
Azul Nylosan® N-GL Mix	60 mg L ⁻¹ (0,3% de corante/tecido (m/m))
Sarabid PAW	200 mg L ⁻¹ (1% de igualizador/tecido (m/m))
SERA WET C-NR	1 g L ⁻¹
Sulfato de sódio anidro	1 g L ⁻¹ (5% de Na ₂ SO ₄ / tecido (m/m))
Acetato de sódio / Ácido Acético	Tampão acetato (2 g L ⁻¹) pH 4,5

Para o banho de tingimento foi preparada uma solução aquosa contendo 0,4% de corante Nylosan® Vermelho N-2RBL, 0,3% de Nylosan® Amarelo N-3RL e 0,3% de Nylosan® Azul N-GL Mix, isto é, contendo 1% da mistura de corantes por peso da fibra, com concentração total de corantes de 200 mg L⁻¹. Para além do agente igualizador e do humectante, a solução foi tamponizada a pH 4,5, usando o tampão acetato (preparado com acetato de sódio e ácido acético). Foram colocados, em cada mini-reator, 250 mL do banho de tingimento e 5 g de tecido de lã. O programa de temperatura foi semelhante ao descrito, anteriormente, na secção 6.2.2. Após tingimento, o efluente foi recolhido para posterior tratamento. O tecido da lã tingido foi lavado e seco, à temperatura ambiente, e guardado para posterior análise colorimétrica e solidez da cor à lavagem. Os efluentes do processo de tingimento dos vários mini-reatores foram misturados, para se obter uma amostra de efluente única e, antes da sua caracterização, foi filtrada para a remoção de quaisquer resíduos de fibras.

7.1.3 Tratamento eletroquímico do efluente do processo de tingimento

O efluente filtrado, obtido do processo de tingimento, descrito anteriormente, foi tratado eletroquimicamente usando a Montagem 2, descrita no subcapítulo 3.2. O volume de efluente tratado em cada ensaio foi de 250 mL.

Para estabelecer as melhores condições operacionais de OE para fins de reutilização do efluente, foi realizado um conjunto preliminar de ensaios OE, onde foi avaliada a influência da densidade de corrente aplicada e da duração do tratamento nas taxas de remoção de cor e de carga orgânica. Assim, foram realizados ensaios a três densidades de corrente, 30, 60 e 100 mA cm⁻², com a

duração de 10 h. Nestes ensaios, foram retiradas amostras em intervalos de 1 h, para posterior análise.

O tratamento por OE, para fins de reutilização do efluente do tingimento, foi realizado com uma duração de 10 h, a 60 e 100 mA cm⁻². Um conjunto de cinco ensaios foi executado a cada *j*. O efluente tratado, obtido a partir dos cinco ensaios realizados nas mesmas condições experimentais, foi misturado, obtendo-se uma amostra única, que foi caracterizada, e, posteriormente, utilizada num novo processo de tingimento.

7.1.4 Reutilização do efluente tratado eletroquimicamente no processo de tingimento

Os efluentes do tingimento tratados às duas densidades de corrente estudadas, descritas na secção anterior, foram reutilizados em novos banhos de tingimento. A estratégia adotada neste estudo está resumida na Figura 7.2. Os ensaios de tingimento com a reutilização foram efetuados de acordo com o processo de tingimento descrito na secção 6.2.3, mas utilizando, no banho de tingimento, as amostras de efluente tratadas por OE em vez de água. Além disso, tal como aconteceu anteriormente no estudo apresentado no capítulo 6, como se verificou que a concentração do ião sulfato não variou significativamente durante o tratamento por OE, o banho de tingimento, nos ensaios de reutilização, foi preparado conforme descrito na Tabela 7.2, mas sem a adição de sulfato de sódio.

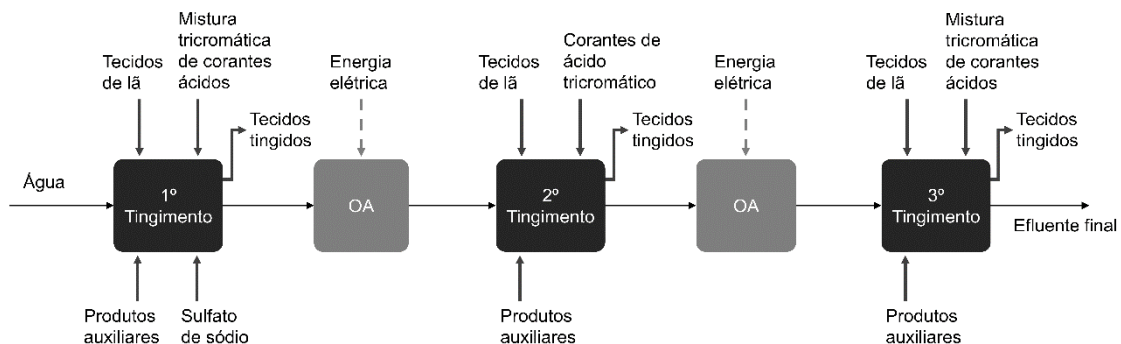


Figura 7.2: Diagrama esquemático dos processos. Ciclos de tratamento-reutilização.

O efluente gerado durante o 1º ciclo de reutilização foi recolhido, filtrado, caracterizado e submetido a um segundo tratamento por OE. O segundo tratamento eletroquímico foi realizado em condições experimentais semelhantes ao primeiro tratamento, e o segundo ciclo de reutilização seguiu o procedimento descrito acima.

7.1.5 Métodos de Análise

Nos ensaios preliminares, em que foram retiradas amostras em intervalos de 1 h, a monitorização da degradação do efluente ao longo do tempo foi efetuada através de espectrofotometria de absorção molecular e determinações de CQO e COD.

Nos dois ciclos de reutilização, os efluentes do tingimento, antes e depois do seu tratamento por OE, foram caracterizados, determinando-se os seguintes parâmetros: CQO, COD, concentração do ião sulfato, pH e condutividade. A presença dos corantes Nylosan® Vermelho N-2RBL, Nylosan® Amarelo N-3RL e Nylosan® Azul N-GL Mix nas amostras também foi monitorizada, através de medidas espectrofotométricas UV-vis, aos comprimentos de onda de 436, 525 e 620 nm, respetivamente.

Foram realizados testes de ecotoxicidade para *Daphnia magna* para as seguintes amostras:

- 1º ciclo de reutilização: efluente inicial e os efluentes tratados a 60 e 100 mA cm⁻²;
- 2º ciclo de reutilização: efluentes da 1ª reutilização usando os efluentes tratados a 60 e 100 mA cm⁻² e os respetivos efluentes tratados, às duas densidades de corrente (2 amostras iniciais e 2 finais tratadas a 60 e 100 mA cm⁻²).

Além das amostras acima referidas, para esclarecer quais os constituintes que mais contribuíram para a ecotoxicidade do efluente, também foi avaliada a ecotoxicidade dos corantes e dos agentes igualizador e humectante utilizados.

A eficácia do processo de tingimento nos dois ciclos de reutilização foi avaliada em termos de diferença de cor total (ΔE^*) e solidez da cor à lavagem, comparando as amostras de tecido de lã tingidas com o banho de tingimento primário (tecido controlo), preparado com água, com o tecido tingido com banhos preparados com os efluentes tratados (Apêndice 2).

Todas estas metodologias encontram-se descritas sumariamente no subcapítulo 3.5.

7.2 Resultados e discussão

7.2.1 Primeiro ciclo de reutilização do efluente tratado por OE

A caracterização do efluente de tingimento, obtido a partir do processo de tingimento primário (utilizando água) é apresentada na Tabela 7.3. Este efluente apresenta alto teor de matéria orgânica, como pode ser visto pelos valores de CQO e de COD, que pode ser atribuída à presença de corantes que não foram adsorvidos pelas fibras e aos auxiliares de tingimento utilizados. De facto, a cor acastanhada do efluente de tingimento e as absorbâncias a 436, 525 e 620 nm, que são os comprimentos de onda de absorção máxima dos corantes Nylosan® Amarelo N-3RL, Nylosan® Vermelho N-2RBL e Nylosan® Azul N-GL Mix, respetivamente, indicam a presença de teor residual de corante.

Tabela 7.3: Caracterização do efluente obtido no processo de tingimento primário, antes e após o tratamento por OE a 60 e a 100 mA cm⁻².

Parâmetro	Antes da OE	Após a OE_60 mA cm ⁻²	Após a OE_100 mA cm ⁻²
Cor (visual)	Castanho claro	Não detetada	Não detetada
Abs (436 nm)	0,157 ± 0,003	0,001 ± 0,001	0,001 ± 0,001
Abs (525 nm)	0,110 ± 0,002	0,002 ± 0,001	0,001 ± 0,001
Abs (620 nm)	0,086 ± 0,002	0,003 ± 0,002	0,001 ± 0,001
CQO / mg L ⁻¹	(4,6 ± 0,1) × 10 ³	163 ± 8	45 ± 3
COD / mg L ⁻¹	(1,66 ± 0,04) × 10 ³	65 ± 2	3,7 ± 0,5
EC ₅₀ -48 h (%)	3,30	19,68	22,30
UT	30,3	5,08	4,48
SO ₄ ²⁻ / mg L ⁻¹	672 ± 3	670 ± 5	672 ± 2
pH	4,68 ± 0,03	8,79 ± 0,03	11,4 ± 0,1
k /mS cm ⁻¹	3,12 ± 0,03	4,24 ± 0,04	4,31 ± 0,03

Os resultados da avaliação da ecotoxicidade para *Daphnia magna* (Tabela 7.3) confirmam a elevada toxicidade apresentada pelas águas residuais de tingimento têxtil. De acordo com a classificação de toxicidade baseada em unidades tóxicas, descrita por Pablos et al. (2011), onde a toxicidade expressa em termos de TU é calculada de acordo com a Equação 3.5, o efluente obtido do processo de tingimento primário é classificado como muito tóxico.

Para esclarecer quais os constituintes que mais contribuíram para a ecotoxicidade do efluente de tingimento, avaliou-se a ecotoxicidade para *Daphnia magna* dos corantes e dos agentes igualizador e humectante utilizados. Os resultados obtidos, apresentados na Tabela 7.4, mostram que os valores estimados de EC₅₀-48 h para todos os três corantes e para o agente igualizador estão acima dos valores das condições iniciais do banho de tingimento (Tabela 7.2), indicando que esses constituintes não contribuem para a ecotoxicidade observada. No entanto, o agente humectante, com um valor calculado de EC₅₀-48h de 75,18 mg L⁻¹, é usado com uma concentração dez vezes maior do que o valor estimado.

Tabela 7.4: Resultados da ecotoxicidade para *Daphnia magna* de Nylosan® Vermelho N-2RBL, Nylosan® Amarelo N-3RL, Nylosan® Azul N-GL Mix, Sarabid PAW e SERA WET C-NR.

Constituintes	EC ₅₀ -48 h (mg L ⁻¹)
Nylosan® Vermelho N-2RBL	>200
Nylosan® Amarelo N-3RL	114,83
Nylosan® Azul N-GL Mix	140,64
Sarabid PAW	>200
SERA WET C-NR	75,18

Para estabelecer as melhores condições operacionais de OE para fins de reutilização do efluente de tingimento, foi realizado um conjunto preliminar de ensaios de OE, onde foi avaliada a influência da densidade de corrente aplicada e da duração do tratamento nas taxas de remoção de cor e da carga orgânica. Tanto a remoção de cor quanto a de carga orgânica aumentaram com

j e com o tempo de tratamento, uma vez que a produção de espécies oxidativas aumenta com a densidade de corrente aplicada e com o tempo, promovendo maior degradação dos compostos orgânicos (Brillas e Martínez-Huitle, 2015). A 100 mA cm^{-2} , a remoção completa da cor (visual) foi atingida após 8 h de ensaio, mas a 60 mA cm^{-2} foram necessárias 10 h para se atingir a descoloração completa. Para 30 mA cm^{-2} , mesmo após 10 h de ensaio, a descoloração completa não foi alcançada. Estas observações estão de acordo com as medidas de absorbância a 436, 525 e 620 nm, que correspondem aos máximos de absorbância para cada um dos corantes. Como pode ser visto na Figura 7.3, a taxa de remoção do corante foi maior nas primeiras horas de ensaio, uma vez que mais moléculas de corante estavam disponíveis para serem oxidadas. À medida que a concentração do corante foi diminuindo, a sua oxidação passou a ser controlada por difusão e os subprodutos formados foram preferencialmente oxidados, diminuindo a taxa de remoção do corante.

Em relação à CQO e ao COD (Figura 7.4 a,b), apresentaram decaimentos semelhantes, indicando um elevado grau de mineralização dos compostos orgânicos para todos os j estudados. No entanto, ao comparar as taxas de remoção da CQO e do COD com as absorbâncias a 436, 525 e 620 nm, durante as primeiras horas de ensaio, as taxas de remoção de CQO e de COD são menores, indicando que a degradação do corante ocorreu mais rapidamente do que a remoção da carga orgânica. Isso pode ser explicado considerando que, para a degradação do corante (quebra do grupo cromóforo) apenas uma etapa de oxidação primária é necessária, mas, para as reduções de CQO e de COD estão envolvidas reações oxidativas consecutivas mais complexas, uma vez que a oxidação do corante geralmente resulta na formação de diferentes subprodutos (Solano et al., 2013; Hu et al., 2016).

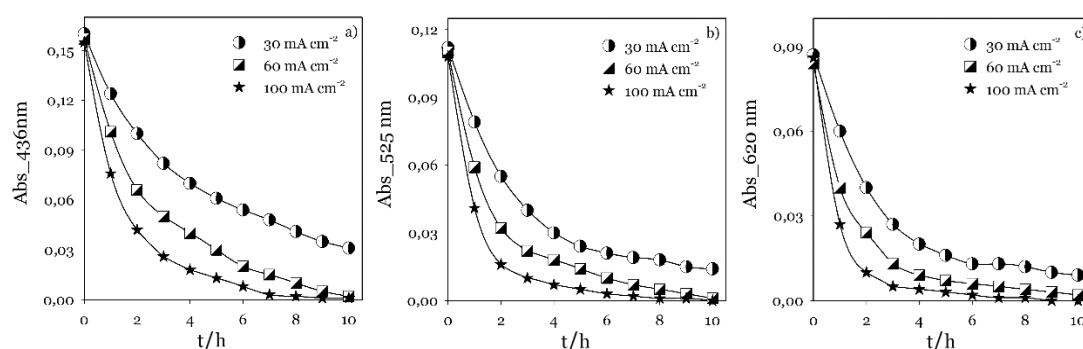


Figura 7.3: Decaimento no tempo da absorbância medida a (a) 436 nm; (b) 525 nm; e (c) 620 nm, durante os ensaios preliminares de OE realizados a diferentes j .

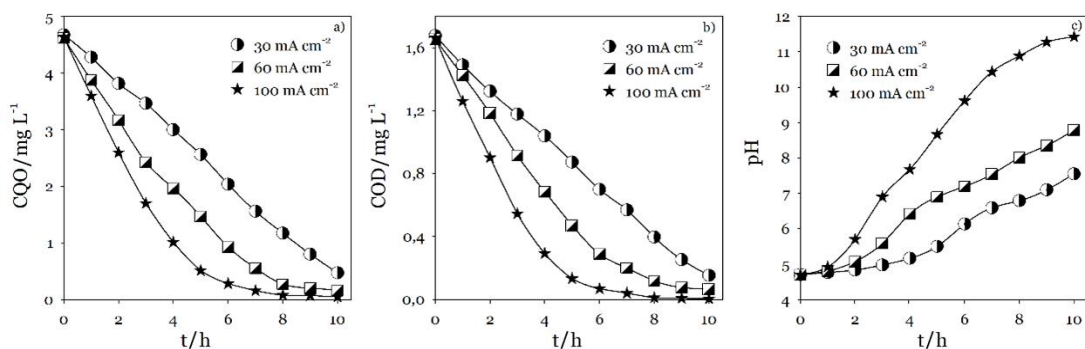
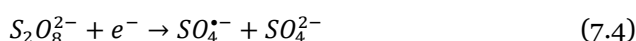
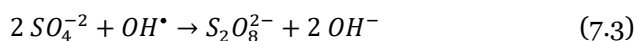


Figura 7.4: Variação no tempo de (a) CQO; (b) COD, e (c) pH, durante os ensaios preliminares de OE realizados a diferentes j .

Resultados idênticos foram observados no estudo descrito no capítulo 6 e num estudo realizado por Solano et al. (2013), já identificado na secção 6.2.1, sendo atribuídos à eletrogeração de peroxodissulfato e radical sulfato a partir de iões sulfato. Mesmo para pequenas concentrações de sulfato, como no caso do efluente de tingimento em estudo (672 mg L^{-1}), observa-se um aumento no desempenho da OE, que, segundo Solano et al. (2013), é causado pela produção de peroxodissulfato que, juntamente com as espécies reativas de oxigénio, como os radicais hidroxilo, oxidam a matéria orgânica do efluente de tingimento. Estudos mais recentes sobre processos de eletropersulfato mostram que, ao utilizar materiais anódicos com potencial elevado para a evolução de oxigénio, como o BDD, não apenas o peroxodissulfato pode ser produzido a partir da oxidação do SO_4^{2-} (Equação 7.1), mas também podem ser eletrogerados radicais sulfato, seja por oxidação direta de iões sulfato (Equação 7.2) ou por oxidação através de radicais hidroxilo (Equação 2.14) (Fernandes et al., 2021). Além disso, o peroxodissulfato também pode ser obtido através da oxidação do ião sulfato por radicais hidroxilo (Equação 7.3), sendo os radicais sulfato gerados a partir da ativação eletroquímica do peroxodissulfato, conforme a Equação 7.4 (Fernandes et al., 2021). De acordo com a literatura, o radical sulfato é uma espécie forte e altamente oxidante que apresenta maior potencial redox que os radicais hidroxilo ou peroxodissulfato. Reage prontamente numa ampla gama de valores de pH, promovendo a oxidação não seletiva e a remoção eficiente de compostos orgânicos (Fernandes et al., 2021).



Considerando a existência de iões sulfato na amostra do efluente de tingimento em estudo e que se utilizou um ânodo BDD, é provável que a oxidação dos compostos orgânicos tenha ocorrido em paralelo por espécies reativas de oxigénio e de sulfato. Segundo Solano et al. (2013), o processo de degradação na presença de sulfato ocorre com formação significativa de intermediários, mas sem formação de compostos organoclorados ou outros compostos carcinogénicos, como no caso

da oxidação mediada por espécies reativas de cloreto.

Após 10 h de ensaio, a CQO das amostras do efluente de tingimento foi de 468, 159 e 46 mg L⁻¹, para os ensaios de OE realizados, respetivamente, a 30, 60 e 100 mA cm⁻². De acordo com a literatura, uma água de elevada qualidade para reutilização na indústria têxtil deve apresentar uma CQO máxima de 50 mg L⁻¹, sendo que a CQO máxima de 200 mg L⁻¹ corresponde a uma água de qualidade moderada (Silva et al., 2018). Considerando este critério e os resultados obtidos para a remoção de cor e de carga orgânica para as diferentes densidades de corrente aplicadas, o tratamento do efluente de tingimento, para fins de reutilização em novos processos de tingimento, foi realizado a 60 e 100 mA cm⁻², por 10 h, com o objetivo de avaliar a influência da qualidade do efluente de tingimento tratado (moderada ou elevada) no desempenho do processo de tingimento.

A caracterização das amostras do efluente de tingimento tratadas por OE a 60 e a 100 mA cm⁻², por 10 h, que foram utilizadas no primeiro ciclo de reutilização, está apresentada na Tabela 7.3. Ambas as amostras tratadas estavam isentas de cor e de corante.

Embora a CQO das amostras do efluente de tingimento tratadas a 60 e 100 mA cm⁻² atendessem aos requisitos de qualidade moderada e elevada, respetivamente, os valores de pH e de condutividade elétrica eram superiores aos exigidos para fins de reutilização de águas residuais na indústria têxtil (Silva et al., 2018).

A variação do pH no tempo para os diferentes j estudados, apresentada na Figura 7.4 c, mostra um aumento do pH durante o tratamento com OE, que é mais pronunciado para j mais elevados. Este aumento de pH está descrito na literatura e pode ser atribuído a: (i) reações colaterais que ocorrem no cátodo, como a reação descrita na Equação 7.5; (ii) oxidação do sulfato por meio de radicais hidroxilo (Equações 2.14 e 7.3); e (iii) formação de carbonatos e bicarbonatos, a partir da reação entre o ião hidróxido e o CO₂, gerado durante a oxidação dos poluentes orgânicos (Fernandes et al, 2019; Fernandes et al., 2021). Tais reações são potenciadas pelo aumento de j , explicando o aumento de pH com j .



De acordo com os requisitos para fins de reutilização na indústria têxtil (Silva et al, 2018), o pH não deve ser superior a 8. No entanto, no caso do tingimento de tecidos de lã com corantes ácidos Nylosan®, o banho de tingimento deve estar a pH 4,5, envolvendo um processo de acidificação por adição de um tampão de acetato. Assim, embora o pH das amostras do efluente de tingimento tratadas, tanto a 60 como a 100 mA cm⁻², seja superior a 8, a correção obrigatória do pH durante a preparação do banho de tingimento elimina a possível restrição associada a esse pH elevado. Refira-se que, para a maioria dos corantes utilizados na indústria têxtil, é necessária a correção ao pH.

A condutividade elétrica elevada das amostras do efluente de tingimento tratado (>4 mS cm⁻¹) deve-se, principalmente, aos iões sódio e sulfato, cuja concentração permaneceu praticamente

inalterada durante o processo de tingimento e posterior tratamento com OE. De facto, embora tenhamos assumido que houve a geração de espécies reativas de sulfato, a partir da oxidação dos iões sulfato presentes no efluente de tingimento, a concentração de iões sulfato ao final dos tratamentos com OE permaneceu praticamente inalterada. Isso é explicado pela reação das espécies reativas de sulfato com a matéria orgânica (Equações 2.16 e 2.17) (Giannakis et al., 2021), e por reações como a descrita na Equação 7.6, que ocorrem quando não há matéria orgânica disponível para oxidação (Fernandes et al., 2021), e que restauram os iões sulfato. Assim, apesar de não atender aos requisitos gerais para fins de reutilização na indústria têxtil ($<1,5 \text{ mS cm}^{-1}$) (Silva et al, 2018), o tratamento com OE tem a vantagem de possibilitar a reutilização do efluente de tingimento tratado sem a adição de mais sal de sulfato de sódio.



Apesar de não ser um requisito para fins de reutilização de efluentes na indústria têxtil, a ecotoxicidade para *Daphnia magna* foi avaliada. Verificou-se que a ecotoxicidade foi drasticamente reduzida durante o tratamento com OE, indicando que os produtos de oxidação são menos tóxicos que os compostos originais. Este facto é importante para a reutilização de efluentes de tingimento, pois mostra que não há aumento significativo na ecotoxicidade do banho de tingimento quando preparado com efluentes de tingimento tratados. Além disso, verificou-se que a redução da ecotoxicidade foi ligeiramente mais pronunciada no efluente de tingimento tratado a 100 mA cm^{-2} , o que está de acordo com o maior grau de oxidação dos produtos de degradação para j superior.

O primeiro ciclo de reutilização foi realizado seguindo o procedimento descrito para o processo de tingimento inicial, mas utilizando efluentes de tingimento tratados em vez de água, e sem adição de sulfato de sódio. O processo de tingimento foi avaliado em termos de diferença de cor total e solidez da cor à lavagem das amostras de tecido de lã tingido com o banho de tingimento primário, preparado com água, e com os banhos de tingimento reutilizados, estando os resultados obtidos apresentados nas Tabelas 7.5 e 7.6 e Apêndice 2.

Tabela 7.5: Diferença de cor total (ΔE^*) e diferenças entre L^* , a^* e b^* obtidas no primeiro ciclo de reutilização.

Parâmetro	OE_60 mA cm ⁻²	OE_100 mA cm ⁻²
ΔE^*	$1,04 \pm 0,07$	$1,00 \pm 0,09$
ΔL^*	$0,96 \pm 0,07$	$0,8 \pm 0,1$
Δa^*	$-0,30 \pm 0,02$	$-0,61 \pm 0,05$
Δb^*	$0,26 \pm 0,05$	$0,15 \pm 0,07$

O ΔE^* foi calculado através da Equação 2.7, que considera as diferenças entre os valores de L^* , a^* e b^* dos tecidos tingidos com efluente de tingimento tratado e dos tecidos tingidos com água. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 7.5, os tecidos obtidos a partir do processo de tingimento que utilizou o efluente de tingimento tratado foram ligeiramente mais claros, verdes e amarelados do que os tecidos tingidos com água, sendo a cor mais clara e amarelada mais

acentuada nos tecidos resultantes do tingimento com o efluente de tingimento tratado a 60 mA cm⁻² e a cor verde mais pronunciada nos tecidos que utilizaram o efluente de tingimento tratado a 100 mA cm⁻². Essas variações nos parâmetros de cor apresentados pelos tecidos tingidos com o efluente de tingimento tratado são, de acordo com o já descrito no capítulo 6, principalmente devidos à acumulação de subprodutos da degradação dos corantes e dos produtos auxiliares, que influenciam o processo de tingimento (López-Grimau et al., 2011; Hu et al., 2016). Num estudo realizado por López-Grimau et al. (2011), também foram obtidos valores de ΔL^* positivos quando reutilizaram um efluente de tingimento tratado eletroquimicamente. Segundo os autores, isto deveu-se a um menor esgotamento do corante, provavelmente causado por uma afinidade entre os corantes reativos hidrolisados residuais e as fibras ou por reação com o novo corante, diminuindo a profundidade final de tonalidade. As diferenças encontradas entre amostras de tecidos tingidos com efluente de tingimento tratadas a 60 e 100 mA cm⁻² provavelmente estão relacionadas com diferentes subprodutos resultantes dos tratamentos, que devem ter um maior grau de oxidação no tratamento com OE realizado a 100 mA cm⁻². No entanto, ambos os processos de tingimento, utilizando efluente de tingimento tratado a 60 e a 100 mA cm⁻², atingiram valores de ΔE^* de 1,0, obedecendo aos controlos mais restritivos que exigem um ΔE^* máximo de 1,0.

Tabela 7.6: Solidez da cor à lavagem dos tecidos de lã tingidos com água (tingimento primário) e com efluente tratado por OE.

Condições do tingimento		Acetato	Algodão	Poliamida	Poliéster	Acrílico	Lã
Água (1º tingimento)		5	5	4	5	5	5
Efluente tratado	60 mA cm ⁻²	5	5	4	5	5	5
	100 mA cm ⁻²	5	5	4	5	5	5

A solidez da cor à lavagem foi avaliada para verificar diferenças entre o tecido tingido com água e os tecidos tingidos com os diferentes efluentes de tingimento tratados (Apêndice 2). A transferência de cor foi avaliada em uma escala entre 1 e 5, onde 5 corresponde a nenhuma transferência de cor. Os resultados de solidez da cor à lavagem, apresentados na Tabela 7.6, mostram que os tecidos de lã tingidos com o efluente de tingimento tratado apresentaram comportamento semelhante ao observado pelos tecidos do tingimento primário, validando a utilização dos efluentes tratados em novos processos de tingimento, quanto a este parâmetro.

Ambos os resultados de ΔE^* e de solidez da cor à lavagem mostraram a adequação do efluente de tingimento tratado para reutilização em novos processos de tingimento, sem diferenças significativas encontradas entre o de elevada qualidade (tratado por OE a 100 mA cm⁻²) e o de qualidade moderada (tratado por OE a 60 mA cm⁻²). Conclusão semelhante foi obtida num estudo realizado por Silva et al. (2018), onde se verificou que não é estritamente necessário cumprir os requisitos de reutilização para reutilizar eficazmente as águas residuais têxteis na indústria têxtil.

7.2.2 Segundo ciclo de reutilização do efluente tratado por OE

Para avaliar a potencial reutilização consecutiva do efluente de tingimento tratado, as amostras de efluente de tingimento obtidas no primeiro ciclo de reutilização foram submetidas a um segundo tratamento por OE, nas mesmas condições experimentais utilizadas no primeiro tratamento por OE, e foram então utilizadas num segundo ciclo de reutilização. A Tabela 7.7 apresenta a caracterização das amostras do efluente de tingimento obtidas no primeiro ciclo de reutilização, antes e após o segundo tratamento por OE.

Tabela 7.7: Caracterização do efluente obtido no processo de tingimento com reutilização de efluente tratado, antes e após o tratamento por OE a 60 e a 100 mA cm⁻².

Parâmetro	OE 60 mA cm ⁻²		OE 100 mA cm ⁻²	
	Após 1ª reutilização	Após 2ª OE	Após 1ª reutilização	Após 2ª OE
Cor (visual)	Castanho claro	Não detetável	Castanho claro	Não detetável
Abs. (436 nm)	0,245 ± 0,003	0,002 ± 0,002	0,287 ± 0,003	0,001 ± 0,001
Ab. (525 nm)	0,206 ± 0,004	0,002 ± 0,001	0,233 ± 0,004	0,002 ± 0,001
Abs. (620 nm)	0,187 ± 0,004	0,004 ± 0,002	0,212 ± 0,004	0,002 ± 0,002
CQO /mg L ⁻¹	(5,8 ± 0.1) × 10 ³	168 ± 6	(5,2 ± 0.2) × 10 ³	50 ± 2
COD /mg L ⁻¹	(1,88 ± 0.04) × 10 ³	66 ± 2	(1,81 ± 0.03) × 10 ³	2,23 ± 0,04
EC _{50-48 h} (%)	1,46	27,21	1,50	18,62
TU	68,5	3,68	66,7	5,37
SO ₄ ²⁻ /mg L ⁻¹	669 ± 5	668 ± 3	670 ± 4	670 ± 2
pH	4,92 ± 0,04	10,70 ± 0,05	4,74 ± 0,02	11,72 ± 0,04
k /mS cm ⁻¹	4,05 ± 0,08	5,75 ± 0,05	3,92 ± 0,08	6,65 ± 0,04

Semelhante ao observado no estudo descrito no capítulo 6 e em estudos anteriores (Mohan et al., 2007; Orts et al., 2019; Bezerra et al., 2021), as amostras do efluente de tingimento obtidas no primeiro ciclo de reutilização apresentaram teores superiores de corante (conforme valores de absorbância medidos a 436, 525 e 620 nm), em comparação com as águas residuais de tingimento primário. Além disso, os valores de CQO e COD e a ecotoxicidade para *Daphnia magna* foram maiores para as amostras de efluente de tingimento obtidas no primeiro ciclo de reutilização. De acordo com a literatura, isso é atribuído ao aumento de carga orgânica residual e de ecotoxicidade (Bezerra et al., 2021). No entanto, o segundo tratamento por OE foi eficaz na redução da carga orgânica e da ecotoxicidade, com resultados ainda melhores do que os obtidos com o primeiro tratamento por OE.

Durante o segundo tratamento por OE, tanto a cor como os corantes foram completamente removidos. A remoção absoluta de CQO e COD e a redução da ecotoxicidade foram maiores do que o obtido para o primeiro tratamento, o que pode ser atribuído ao maior teor de carga orgânica do efluente de tingimento obtido a partir do primeiro ciclo de reutilização, uma vez que, conforme já descrito no capítulo 6, para maior concentração de orgânicos, as limitações de transferência de massa na célula eletroquímica são reduzidas e o processo de OE torna-se mais eficiente

(Fernandes et al., 2012). Conforme observado durante o primeiro tratamento, a concentração de íão sulfato ficou praticamente inalterada durante o segundo tratamento, possibilitando o uso do efluente tratado num segundo ciclo de reutilização sem a necessidade da adição de sulfato de sódio. Essa concentração de íão sulfato inalterada após o tratamento com OE está de acordo com a incapacidade dos processos de oxidação avançada de remover a salinidade, o que geralmente é destacado como uma restrição desses processos. No entanto, quando se considera o uso do efluente de tingimento tratado em novos banhos de tingimento, torna-se uma vantagem. Segundo Bezerra et al. (2021), o reaproveitamento de efluentes de tingimento sem a necessidade de adição de sais pode resultar numa economia de 10 toneladas de sal por ano, além de reduzir o impacto ambiental, uma vez que a rejeição e tratamento de efluentes têxteis salinos é uma das maiores preocupações ambientais da indústria têxtil. No estudo realizado por esses autores, onde um efluente de tingimento foi descorado com H_2O_2 catalisado por luz UV, não foi conseguida a reutilização do efluente de tingimento tratado sem a necessidade de adição de sais, tendo sido necessário um ajuste de sal.

O segundo ciclo de reutilização e sua avaliação de desempenho seguiram o procedimento aplicado ao primeiro ciclo de reutilização, utilizando as duas amostras de efluente de tingimento obtidas no segundo tratamento por OE. Observou-se um desempenho semelhante para o primeiro e o segundo ciclos de reutilização. Em relação às diferenças totais de cor (Tabela 7.8 e Apêndice 2), os tecidos tingidos obtidos no segundo ciclo de reutilização apresentaram valores de ΔE^* inferiores aos dos tecidos tingidos do primeiro ciclo de reutilização.

Tabela 7.8: Diferença de cor total (ΔE^*) e diferenças entre L^* , a^* e b^* obtidas a partir do segundo ciclo de reutilização.

Parâmetro	OE_60 mA cm ⁻²	OE_100 mA cm ⁻²
ΔE^*	0,80 ± 0,03	0,80 ± 0,01
ΔL^*	0,17 ± 0,05	0,27 ± 0,01
Δa^*	0,78 ± 0,01	0,71 ± 0,02
Δb^*	-0,01 ± 0,01	0,242 ± 0,003

Os ensaios de solidez da cor à lavagem (Tabela 7.9 e Apêndice 2) não mostraram diferenças significativas entre os tecidos do tingimento primário e os tecidos tingidos com as águas residuais provenientes do segundo tratamento com OE.

Tabela 7.9: Solidez da cor à lavagem dos tecidos de lã tingidos com água (tingimento primário) e com efluente tratado, após o segundo tratamento com OE.

Condições de tingimento		Acetato	Algodão	Poliamida	Poliéster	Acrílico	Lã
Água (1º tingimento)		5	5	4	5	5	5
Efluente tratado	60 mA cm ⁻²	5	5	4-5	5	5	5
	100 mA cm ⁻²	5	5	4-5	5	5	5

7.2.3 Implicações práticas deste estudo

A Agenda 2030 das Nações Unidas para o Desenvolvimento Sustentável é “um apelo universal à ação para acabar com a pobreza, proteger o planeta e melhorar a vida e as perspectivas de todos, em todos os lugares” (UN, 2015). O trabalho desenvolvido neste estudo está totalmente alinhado com esta agenda, nomeadamente com o Objetivo 6 – Garantir a disponibilidade e gestão sustentável de água e saneamento para todos, e o Objetivo 12 – Garantir padrões de consumo e produção sustentáveis, uma vez que apresenta uma solução de tratamento de águas residuais recalcitrantes de tingimento têxtil e permite a sua reutilização em novos processos de tingimento. Muitos outros estudos também apresentaram soluções viáveis de tratamento para obtenção de efluentes com boa qualidade para serem reaproveitados. No entanto, este estudo foi além, pois comprovou que os sais podem ser completamente recuperados e reutilizados em novos processos de tingimento têxtil, sem perda da adsorção do corante pelas fibras da lã. Além disso, obteve-se um tingimento de lã de boa qualidade, independentemente do uso de uma água de qualidade elevada ou moderada para a preparação dos banhos de tingimento. De facto, este foi um dos principais objetivos deste estudo, juntamente com a avaliação ecotoxicológica por *Daphnia magna* e a potencial reutilização consecutiva das águas residuais tratadas. Claro que isto é “uma gota no oceano”, e muitos mais estudos deverão ser realizados para validar a reutilização de águas residuais tratadas com diferentes níveis de qualidade e sem adição/reajuste de sais ao banho de tingimento, nomeadamente a oxidação eletroquímica com outros materiais de ânodo. Este é principalmente um desafio para o processo de tingimento de outros tipos de fibras, como algodão ou sintéticos. Além disso, em fábricas têxteis onde o efluente de tingimento não é separado dos demais processos têxteis, o reaproveitamento dos efluentes com recuperação de sais, sem processos de membrana, é um desafio ainda maior. Se ainda hoje o motor que move o mundo se baseia em razões puramente económicas, é necessário estabelecer um novo paradigma que, embora considerando sempre os constrangimentos económicos, promova a reutilização sustentável de todos os recursos naturais.

7.3 Conclusões

O tratamento de oxidação eletroquímica de efluentes de tingimento têxtil, utilizando ânodos de BDD, é uma estratégia eficaz para obter uma água de qualidade moderada ($CQO \leq 200 \text{ mg L}^{-1}$) ou de elevada qualidade ($CQO \leq 50 \text{ mg L}^{-1}$) para fins de reutilização na indústria têxtil. Essa estratégia não só proporciona redução no consumo de água, mas também economia de sais, pois

permite a recuperação completa dos sais utilizados no processo de tingimento, eliminando a necessidade de adição de sais nos banhos de tingimento subsequentes. Além disso, promove uma redução drástica da ecotoxicidade dos efluentes para *Daphnia magna*, permitindo a reutilização dos efluentes sem acumulação significativa de ecotoxicidade.

Variando a densidade de corrente aplicada e o tempo de tratamento, é possível obter efluentes tratados com diferentes qualidades. Densidades de corrente aplicadas mais altas resultam em maiores taxas de remoção de cor e de carga orgânica e em subprodutos mais oxidados. No entanto, ao comparar o desempenho dos processos de tingimento que utilizaram águas residuais tratadas a 60 e 100 mA cm⁻², de acordo com os requisitos de qualidade moderada ou elevada, respetivamente, não foram encontradas diferenças significativas. Ambas as amostras tratadas originam tecidos tingidos com valores de ΔE^* de 1,0 e com solidez da cor à lavagem semelhante ao obtido pelos tecidos do tingimento primário (utilizando água), obedecendo aos mais restritivos controlos da indústria têxtil. Assim, conclui-se que, para o reaproveitamento eficiente de efluentes de tingimento têxtil, não é necessária uma água de elevada qualidade, i.e., com CQO inferior a 50 mg L⁻¹.

O processo de oxidação eletroquímica também se mostrou viável para o reaproveitamento consecutivo do efluente tratado. O aumento da carga orgânica do efluente, causado pela acumulação de carga orgânica residual do tratamento anterior, não é um constrangimento para o tratamento e reutilização subsequentes. De facto, foram alcançadas maiores remoções de carga orgânica durante o segundo tratamento e foram observados menores valores de ΔE^* nos tecidos do segundo ciclo de reutilização.

Capítulo 8

Conclusões Finais e Perspetivas de Trabalho

Futuro

Face à escassez da água a nível mundial, urge encontrar soluções para a redução do seu consumo, nomeadamente no setor industrial. Este trabalho surge na sequência desta necessidade e teve como principal objetivo avaliar a viabilidade do reaproveitamento de águas residuais da indústria têxtil, mais concretamente efluentes de tingimento, tratados por oxidação eletroquímica, com ânodos de diamante dopado com boro, em novos processos de tingimento. Para alcançar este objetivo, foram estabelecidas tarefas chaves e uma metodologia de trabalho.

Assim, numa primeira fase do trabalho, estudou-se a degradação eletroquímica de corantes ácidos Nylosan® (Amarelo N-3RL, Vermelho N-2RBL, Azul N-GL Mix e mistura dos três corantes), usando um ânodo de BDD, com o objetivo de avaliar influência da concentração inicial e do eletrólito suporte na remoção da CQO e na eficiência de corrente nos diferentes ensaios de degradação. Para as concentrações de corante utilizadas, 100 e 300 mg L⁻¹, usando sulfato de sódio como eletrólito, foi possível concluir que o processo é controlado por difusão, o que conduz a uma eficiência de corrente baixa. No caso do corante Nylosan® Amarelo N-3RL, o que apresentou mais resistência à degradação, estudou-se também a utilização de cloreto de sódio como eletrólito suporte, tendo-se verificado que a formação de espécies ativas de cloro, que atuam no seio da solução, levam a um aumento da velocidade de degradação, pois reduzem/eliminam a importância do processo de difusão. Em relação à degradação da mistura de corantes, os resultados obtidos para a remoção da cor, da CQO e do COD mostraram que a oxidação eletroquímica com BDD dá origem a uma mineralização razoável dos corantes em estudo. Para esta degradação, o coeficiente de transferência de massa médio foi superior aos da degradação dos corantes individualmente, o que corrobora a conclusão do processo ser controlado por difusão.

Em simultâneo com os ensaios de degradação eletroquímica, efetuou-se a determinação da solubilidade de dois corantes, um azo, o corante reativo Vermelho-Brilhante Levafix E-4B, e um antraquinónico, o corante ácido Azul Telon® RR, pelo método do equilíbrio. Os resultados obtidos mostraram a dificuldade em obter valores reprodutíveis de variação de solubilidade com a temperatura para corantes. Na base desta dificuldade estão essencialmente dois fatores: o grau de pureza dos corantes comerciais, contaminados com espécies químicas precursoras e sais; e a formação de dímeros da molécula de corante, que não é independente da temperatura. A solubilidade do corante Azul Telon® RR em água, a 25 °C, na presença dos auxiliares de tingimento, também foi determinada, tendo-se verificado que os auxiliares de tingimento

provocam um aumento da solubilidade do corante, talvez pela estabilização da molécula em solução aquosa, o que poderá impedir ou reduzir a tendência para a formação de dímeros.

Finalmente, uma etapa posterior do trabalho contemplou o estudo da reutilização dos efluentes do tingimento da lã com corantes ácidos, o Azul Telon® RR e uma mistura tricrômica de corantes Nylosan®, tratados por oxidação eletroquímica. Nesta etapa, o tecido de lã foi tingido com corante e auxiliares de tingimento, para produção do efluente, sendo o efluente produzido tratado por OE (1º tratamento) e, seguidamente aplicado em um novo processo de tingimento (1ª reutilização). O efluente obtido da 1ª reutilização foi submetido a um 2º tratamento por OE, seguido de uma 2ª reutilização do efluente tratado num novo processo de tingimento. Foram também realizados ensaios de otimização das condições operacionais de tratamento eletroquímico para os corantes Azul Telon® RR e para a mistura tricrômica dos corantes Nylosan®.

Nos estudos efetuados com o corante Azul Telon® RR foi possível retirar as seguintes conclusões:

- i) As águas residuais de tingimento tratadas por EO, utilizando um ânodo de BDD, levam ao aumento da adsorção do corante pelas fibras têxteis durante o processo de tingimento, indicando uma maior afinidade entre o corante e a fibra, o que faz prever a redução da quantidade de corante necessária para realizar o tingimento.
- ii) A avaliação feita aos tecidos tingidos com efluentes tratados, mostrou que as diferenças de cor dos tecidos, ΔE^* , eram superiores a 1. Assim, depois de se reduzir em 15% a quantidade de corante necessária para a realização de tingimentos com efluente tratado, a 60 mA cm⁻² com duração de 6 h, foi alcançada um ΔE^* de 1,19, cumprindo os requisitos menos restritos.
- iii) O mecanismo de degradação do corante é condicionado pela densidade de corrente aplicada, pois quanto maior o grau de oxidação do efluente maior é a adsorção do corante pela fibra.
- iv) Quanto à solidez à lavagem, concluiu-se que, independentemente da densidade de corrente aplicada, não há diferenças significativas entre o tecido multifibra tingido com água e com efluentes tratados.

Nos estudos efetuados com a mistura tricrômica dos corantes Nylosan®, as principais conclusões obtidas são as seguintes:

- i) A utilização de diferentes densidades de corrente para o tratamento do efluente de tingimento permitiu obter efluente de qualidade moderada (CQO $\leq$ 200 mg L⁻¹) ou de elevada qualidade (CQO $\leq$ 50 mg L⁻¹).
- ii) No desempenho dos processos de tingimento que utilizaram águas residuais tratadas de qualidade moderada (obtida nos ensaios a 60 mA cm⁻²) ou elevada (obtida nos ensaios a 100 mA cm⁻²) não foram encontradas diferenças significativas. Ambas as amostras tratadas originam tecidos tingidos com valores de ΔE^* de 1,0 e com solidez da cor à lavagem semelhante à obtido pelos tecidos do tingimento utilizando água, concluindo-se

que, para o reaproveitamento eficiente de efluentes de tingimento têxtil, não é necessária uma água de elevada qualidade.

- iii) A aplicação da OE promoveu uma redução acentuada na ecotoxicidade dos efluentes para *Daphnia magna*, permitindo a reutilização dos efluentes sem acumulação significativa de ecotoxicidade.

De um modo geral, pode concluir-se que o processo de oxidação eletroquímica, aplicado ao tratamento de efluentes de tingimento, é viável para o reaproveitamento consecutivo do efluente tratado. O aumento da carga orgânica do efluente de tingimento, causado pela acumulação de carga orgânica residual do tratamento anterior, não é um constrangimento para o tratamento e reutilização subsequentes. De facto, foram alcançadas maiores remoções de carga orgânica durante o segundo tratamento e foram observados menores valores de ΔE^* nos tecidos do segundo ciclo de reutilização.

Perspetivas de trabalho futuro

Na sequência do trabalho realizado, sugerem-se trabalhos vindouros que venham dar resposta a alguns aspetos pertinentes, como:

- Estudar a possibilidade de identificação de dímeros por HPLC.
- Estudar a utilização de materiais de ânodo de custo inferior ao do BDD, mas com eficiência semelhante, como, por exemplo, o óxido de chumbo e ânodos dimensionalmente estáveis (DSA).
- Nos processos de tingimento usando efluentes tratados, deverão ser testados diferentes tipos de tecidos e utilizadas classes de corantes diferentes e misturas, escolhidas de entre as que sejam mais usadas a nível industrial.
- Realizar estudos para validar a utilização dos efluentes tratados por OE em processos de tingimento, utilizando não só efluentes dos processos de tingimento industriais, mas também efluentes gerais.
- Por fim, deverão ser avaliados o número de ciclos de reutilização dos efluentes tratados possíveis de serem feitos, sem que ocorra alteração na qualidade do produto final.

Referências Bibliográficas

- Alcântara, M. R., Dalin, D. (1996). A Química do processamento têxtil. *Química Nova*, 19, 320–330.
- Allègre, C., Moulin, P., Maisseu, M., Charbit, F. (2006). Treatment and reuse of reactive dyeing effluents. *Journal of Membrane Science*, 269(1–2), 15–34.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.06.014>
- Almeida, P. N. (2011). Manual de Produção + Limpa da Indústria Têxtil. In AEP (Ed.), *BenchMark A+E*.
- Anglada, A., Urtiaga, A., Ortiz, I. (2009). Contributions of electrochemical oxidation to wastewater treatment: fundamentals and review of applications. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84, 1747–1755. <https://doi.org/10.1002/jctb.2214>
- Anliker, R. (1977). Color chemistry and the environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1, 211–239. [https://doi.org/10.1016/0147-6513\(77\)90037-9](https://doi.org/10.1016/0147-6513(77)90037-9)
- Aquino, J.M., Pereira, G. F., Rocha-Filho, R. C., Bocchi, N., Biaggio, S. R. (2011). Electrochemical degradation of a real textile effluent using boron-doped diamond or β -PbO₂ as anode. *Journal of Hazardous Materials*, 192(3), 1275–1282.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.039>
- Aquino, J.M., Rodrigo, M. A., Rocha-Filho, R. C., Sáez, C., Cañizares, P. (2012). Influence of the supporting electrolyte on the electrolyses of dyes with conductive-diamond anodes. *Chemical Engineering Journal*, 184, 221–227. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.044>
- Araújo, M., Melo e Castro, M. (1984). *Manual de engenharia têxtil (Volume II)*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.
- Araújo, K. S., Cunha, P. C. R., Urias, P. M., Florêncio, T. M., Malpass, G. R. P. (2014). Tratamento de efluentes têxteis. *V Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental*, pp. 1–4.
- Atkins, P., Paula, J. (2006). *Physical chemistry*. 9th ed.,), Oxford University Press, New York.
- Baldwinson, T. M. (2002). Functions and properties of dyeing and printing auxiliaries. In J. Shore (Ed.), *Colorants and Auxiliaries* (2nd Ed.), Society of Dyers and Colourist, Manchester.
- Bayer. (n.d.). Corantes Levafix E. *Sparte Farben, volume II*, Le 1350 p.

- Beltrame, L. T. C. (2000). Caracterização de Efluente Têxtil e Proposta de Tratamento. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- Benkhaya, S., M'rabet, S., El Harfi, A. (2020). A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, 115, 107891. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107891>
- Bezerra, K. C. H., Fiaschitello, T. R., Labuto, G., Freeman, H. S., Fragoso, W. D., da Costa, S. M., da Costa, S. A. (2021). Reuse of water from real reactive monochromic and trichromic wastewater for new cotton dyes after efficient treatment using H₂O₂ catalyzed by UV light. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105731. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105731>
- Bhatt, P., Rani, A. (2013). Textile dyeing and printing industry: An environmental hazard. *Asian Dyer*, 10, 51–54. <https://doi.org/10.4236/ns.2012.41004>
- Bilińska, L., Blus, K., Gmurek, M., Ledakowicz, S. (2019). Coupling of electrocoagulation and ozone treatment for textile wastewater reuse. *Chemical Engineering Journal*, 358, 992–1001. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.093>
- Braughman, G. L., Banerjee, S., Perenich, T. A. (1966). Dye solubility. In A. T. Peters, H. S. Freeman (Eds.), *Physico-Chemical Principles of Color Chemistry*, pp. 145–193. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-0091-2>
- Brillas, E., Martínez-Huitle, C. A. (2015). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166–167, 603–643. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.016>
- Burkinshaw, S. M., Salihu, G. (2019). The role of auxiliaries in the immersion dyeing of textile fibres: Part 1 an overview. *Dyes and Pigments*, 161, 519–530. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.08.016>
- Buscio, V., Marín, M. J., Crespi, M., Gutiérrez-Bouzán, C. (2015). Reuse of textile wastewater after homogenization-decantation treatment coupled to PVDF ultrafiltration membranes. *Chemical Engineering Journal*, 265(1), 122–128. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.057>
- Buscio, V., García-Jiménez, M., Vilaseca, M., López-Grimau, V., Crespi, M., Gutiérrez-Bouzán, C. (2016). Reuse of textile dyeing effluents treated with coupled nanofiltration and electrochemical processes. *Materials*, 9(6), 490. <https://doi.org/10.3390/ma9060490>

- Cai, J., Niu, T., Shi, P., Zhao, G. (2019). Boron-doped diamond for hydroxyl radical and sulfate radical anion electrogeneration, transformation, and voltage-free sustainable oxidation. *Small*, 15, 1900153. <https://doi.org/10.1002/sml.201900153>
- Candia-Onfray, C., Espinoza, N., Silva, E. B. S., Toledo-Neira, C., Espinoza, L. C., Santander, R., Garcia, V., Salazar, R. (2018). Treatment of winery wastewater by anodic oxidation using BDD electrode. *Chemosphere*, 206, 709–717. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.175>
- Chang, R., Cruickshank, B. (2005). Química, 8ª ed, McGraw-Hill Interamericana, Madrid.
- Chen, G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 38(1), 11–41. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.10.006>
- Chequer, F. M. D., de Oliveira, G. A. R., Ferraz, E. R. A., Cardoso, J. C., Zanoni, M. V. B., de Oliveira, D. P. (2013). Dyeing process and environmental impact. *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*, IntechOpen., 268. <https://doi.org/10.5772/3436>
- Chiarello, L. M., Mittersteiner, M., de Jesus, P. C., Andreus, J., Barcellos, I. O. (2020). Reuse of enzymatically treated reactive dyeing baths: Evaluation of the number of reuse cycles. *Journal of Cleaner Production*, 267, 122033. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122033>
- Christie, R. M. (2015). Colour Chemistry. In *Royal Society of Chemistry* (2nd edition). <https://doi.org/10.1002/col.10090>
- CITEVE (2012). *Estudo das dificuldades das empresas do setor têxtil e vestuário no cumprimento de legislação ambiental*.
- Cohen-Adad, R., Cohen-Adad, M. (2003). Solubility of solids in liquids. In G. T. ; Hefter & R. Tomkins (Eds.), *The experimental determination of solubilities*, John Wiley & Sons, West Sussex.
- Colindre, P., Yee-Madeira, H., Reguera, E. (2010). Removal of Reactive Black 5 from aqueous solution by ozone for water reuse in textile dyeing processes. *Desalination*, 258, 154–158. <https://doi.org/doi:10.1016/j.desal.2010.03.021>
- Comninellis, C. (1994). Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta*, 39, 1857–1862. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)85175-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85175-1)
- Criado, S. P., Gonçalves, M. J., Tavares, L. B. B., Bertoli, S. L. (2020). Optimization of electrocoagulation process for disperse and reactive dyes using the response surface

- method with reuse application. *Journal of Cleaner Production*, 275, 122690.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122690>
- de Lima, R. A. A., Bazo, A. P., Salvadori, D. M. F., Rech, C. M., Oliveira, D. P., Umbuzeiro, G. de A. (2007). Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source. *Mutation Research*, 626, 53–60.
<https://doi.org/doi:10.1016/j.mrgentox.2006.08.00>
- DIN ISO (2012). DIN ISO 11664-4:2012-06, German version of International Organization for Standardization (ISO) 11664-4:2008, Colorimetry - Part 4: CIE 1976 L*a*b* Colour Space, German Institute for Standardization (DIN).
- Diretório ATP. (2019). *Fashion From Portugal*. 10–17.
<http://www.atp.pt/fotos/editor2/diretorio ATP 2016.pdf> (Acedido em: 20/05/2021)
- DyStar. (n.d.). *DyStar Wool Dyes. High-performance product to meet all requirements*.
- Eaton, A., Clesceri, L., Arroz, E., Greenberg, A., Franson, M. A. (2005). *Standard methods for the examination of water and wastewater* (21st ed.). Washington, DC, EUA: American Public Health Association.
- Esteves, B. M. (2014). Tratamento de um efluente têxtil recalcitrante pelo processo Fenton heterogêneo num reator contínuo perfeitamente agitado. Dissertação submetida para obtenção do grau de mestre em engenharia do ambiente. Faculdade de Engenharia. Universidade do Porto.
- Fakin, D., Ojstrsek, A., Benkovic, C. S. (2009). The impact of corona modified fibres chemical changes on wool dyeing. *Journal of Materials Processing Technology*, 209, 584–589.
<https://doi.org/doi:10.1016/j.jmatprotec.2008.02.034>
- Fernandes, A., Morão, A., Magrinho, M., Lopes, A., Gonçalves, I (2004). Electrochemical degradation of C.I. Acid Orange 7. *Dyes and Pigments*, 61(3), 287-296.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2003.11.008>
- Fernandes, A, Pacheco, M. J., Ciriaco, L., Lopes, A. (2012). Anodic oxidation of a biologically treated leachate on a boron-doped diamond anode. *Journal of Hazardous Materials*, 199–200, 82–87. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.074>
- Fernandes, A. D. B. (2014). Electrochemical treatment of sanitary landfill leachates. Tese de Doutoramento. Universidade da Beira Interior, Covilhã.

- Fernandes, A., Santos, D., Pacheco, M., Ciriaco, L., Simões, S., Gomes, M., Lopes, A. (2015). Electrochemical treatment of cork boiling wastewater with a boron-doped diamond anode. *Environmental Technology*, 36(1), 26–35. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2014.934743>
- Fernandes, A., Nunes, M. J., Rodrigues, A. S., Pacheco, M. J., Ciriaco, L., Lopes, A. (2021). Electro-Persulfate processes for the treatment of complex wastewater matrices: Present and future. *Molecules*, 26(16), 4821. <https://doi.org/10.3390/molecules26164821>
- Fiadeiro, J. M. (1986). *Curso de formação de técnicos de tinturaria da lã e suas misturas*. Covilhã: Departamento de Ciência e Tecnologia Têxteis. UBI.
- Garcia-Segura, S., Ocon, J. D., Chong, M. N. (2018). Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents — A review. *Process Safety and Environmental Protection*, 113, 48–67. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.09.014>
- Gazeta, N. (n.d.). Angola veste-se de novo. Retrieved from <http://novagazeta.co.ao/?=9213>
- Ghaly, A. E., Ananthashankar, R., Alhattab, M., Ramakrishnan, V. V. (2014). Production, characterization and treatment of textile effluents: A Critical Review. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 5, 1000182. <https://doi.org/10.4172/2157-7048.1000182>
- Gharanjig, K., Sadeghi-Kiakhani, M., Tehrani-Bagha, A. R., Khosravi, A., Menger, F. M. (2011). Solubility of two disperse dyes derived from n-alkyl and n-carboxylic acid naphthalimides in the presence of gemini cationic surfactants. *Journal of Surfactants and Detergents*, 14(3), 381–389. <https://doi.org/10.1007/s11743-011-1253-8>
- Golka, K., Oppps, S., Myslak, Z. W. (2004). Carcinogenicity of azo colorants: influence of solubility and bioavailability. *Toxicology Letters*, 151, 203–210.
- Gomes, L. (2009). Degradação eletroquímica do corante têxtil Alaranjado Remazol 3R utilizando diferentes elétrodos. Tese de Doutorado, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- Gonçalves, I. C., Penha, S., Matos, M., Santos, A. R., Franco, F., Pinheiro, H. M. (2005). Evaluation of an integrated anaerobic/aerobic SBR system for the treatment of wool dyeing effluents: Purification of wool dyeing effluent in a SBR. *Biodegradation*, 16(1), 81–89. <https://doi.org/10.1007/s10531-004-0431-7>
- Guaratini, C., Zanoni, V. B. (2000). Corantes têxteis. *Química Nova*, 23(1), 71–78.
- Gutierrez, M. C., López-Grimau, V., Riera-Torres, M., Vilaseca, M., Crespi, M. (2009).

- Tratamiento electroquímico y reutilización de efluentes de tintura. *Revista de Química Textil*, 191, 40–46. Retrieved from <http://hdl.handle.net/2117/8487>
- Heffer, G. T., Tomkins, R. P. T. (2003). *The Experimental Determination of Solubilities*. John Wiley & Sons, London.
- Hmani, E., Samet, Y., Abdelhédi, R. (2012). Electrochemical degradation of auramine-O dye at boron-doped diamond and lead dioxide electrodes. *Diamond & Related Materials*, 30, 1–8. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2012.08.003>
- Holkar, C. R., Jadhav, A. J., Pinjari, D. V., Mahamuni, N. M., Pandit A. B. (2016). A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *Journal of Environmental Management*, 182, 351–366. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.090>
- Hossain, L., Sarker, S. K., Khan, M. S. (2018). Evaluation of present and future wastewater impacts of textile dyeing industries in Bangladesh. *Environmental Development*, 26, 23–33. <https://doi.org/10.1016/j.envdev.2018.03.005>
- Hu, E., Shang, S., Tao, X., Jiang, S., Chiu, K. (2016). Regeneration and reuse of highly polluting textile dyeing effluents through catalytic ozonation with carbon aerogel catalysts. *Journal of Cleaner Production*, 137, 1055–1065. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.194>
- Iniesta, J., Michaud, P. A., Panizza, M., Cerisola, G., Aldaz, A., Comninellis, C. (2001). Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta*, 46, 3573–3578. <https://doi.org/10.1134/S102319351102011X>
- ISO 105-C06. (2010). *Textiles — Tests for colour fastness* (Fourth edi).
- Kant, R. (2012). Textile dyeing industry an environmental hazard. *Natural Science*, 4(1), 22–26.
- Kaur, A. D., Gupta, U. (2012). The review on spectrophotometric determination of synthetic food dyes and lakes. *Gazi University Journal of Science*, 25, 579–588.
- Kendrick, K. L., Gilkerson, W. R. (1987). The state of aggregation of methyl orange in water. *Journal of Solution Chemistry*, 16, 257–267.
- Leal, C. S. M. (2011). Solubilidade de corantes azo. Dissertação de Mestrado. Universidade da Beira Interior, Covilhã.
- Leshem, E. N., Pines, D. S., Ergas, S. J., Reckhow, D. A. (2006). Electrochemical oxidation and ozonation for textile wastewater reuse. *Journal of Environmental Engineering*, 132(3), 324–330. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2006\)132:3\(324\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2006)132:3(324))

- Li, B., Dong, Y., Ding, Z. (2015). Recycling wool-dyeing effluents after renovation through photocatalysis with Cu-Fe bimetallic-grafted polytetrafluoroethylene fiber complex and H₂O₂. *Fibers and Polymers*, 16(4), 794–801. <https://doi.org/10.1007/s12221-015-0794-2>
- López-Grimau, V., Gutiérrez-Bouzán, M. C., Valldeperasb, J., Crespi, M. (2011). Reuse of the water and salt of reactive dyeing effluent after electrochemical decolorisation. *Coloration Technology*. *ColorationTechnology*, 128, 36–43. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2011.00343.x>
- Lu, X., Liu, L., Liu, R., Chen, J. (2010). Textile wastewater reuse as an alternative water source for dyeing and finishing processes: A case study. *Desalination*, 258(1–3), 229–232. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.002>
- Lucas, M., Toassi Jeremias, P. F. P., Andreus, J., Barcellos, I. O., Peralta-Zamora, P. (2008). Reutilização de efluente de tingimentos de fibras acrílicas pós-tratamento fotoeletroquímico. *Química Nova*, 31(6), 1362–1366. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000600017>
- Maia, C. G. (2012). Remediação de efluentes modelo de corantes têxteis por Processos Oxidativos Avançados. Dissertação de Mestrado, Instituto Politécnico de Portalegre, Portalegre.
- Marcucci, M., Ciardelli, G., Matteucci, A., Ranieri, L., Russo, M. (2002). Experimental campaigns on textile wastewater for reuse by means of different membrane processes. *Desalination*, 149, 137–143. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00745-2](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00745-2)
- Marcus, R. T. (1998). The measurement of color. In K. Nassau (Ed.), *Color for Science, Art and Technology* (pp. 34–96). Amsterdam: Elsevier Science.
- Martínez-Huitle, C. A., Ferro, S. (2006). Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: Direct and indirect processes. *Chemical Society Reviews*, 35(12), 1324–1340. <https://doi.org/10.1039/b517632h>
- Martínez-Huitle, C. A., Dos Santos, E. V., De Araújo, D. M., Panizza, M. (2012). Applicability of diamond electrode/anode to the electrochemical treatment of a real textile effluent. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 674, 103–107. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.02.005>
- Martínez-Huitle, C. A., Panizza, M. (2018). Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment. *Current Opinion in Electrochemistry*, 11, 62–71. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.07.010>
- Martins, C. R., Araújo, W., Bittencourt, J. (2013). Solubilidades de substâncias orgânicas.

- Michaud, P. A., Panizza, M., Comninellis, C. (2001). Modeling of electrochemical wastewater treatment using BDD anodes. 4th International Workshop on Diamond Electrodes, Braunschweig.
- Mittersteiner, M., Schmitz, F. S., Barcellos, I. O. (2017). Reuse of dye-colored water post-treated with industrial waste: Its adsorption kinetics and evaluation of method efficiency in cotton fabric dyeing. *Journal of Water Process Engineering*, 17, 181–187.
<https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.04.004>
- Mohan, N., Balasubramanian, N., Basha, C. A. (2007). Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 644–651.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.063>
- Monte, H., Albuquerque, A. (2010). Reutilização de Águas Residuais. Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa.
- Moore, S. B., Ausley, L. W. (2004). Systems thinking and green chemistry in the textile industry: concepts, technologies and benefits. *Journal of Cleaner Production*, 12, 585–601.
[https://doi.org/doi:10.1016/S0959-6526\(03\)00058-1](https://doi.org/doi:10.1016/S0959-6526(03)00058-1)
- Morão, A., Lopes, A., Pessoa de Amorim, M. T., Gonçalves, I. C. (2004). Degradation of mixtures of phenols using boron doped diamond electrodes for wastewater treatment. *Electrochimica Acta*, 49(9–10), 1587–1595.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.11.020>
- Negueroles, P. G., Bou-Belda, E., Santos-Juanes, L., Amat, A. M., Arques, A., Vercher, R. F., Monllor, P., Vicente, R. (2017). Treatment and reuse of textile wastewaters by mild solar photo-Fenton in the presence of humic-like substances. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 12664–12672.
- Nunes, M. J., Sousa, A. C. A., Fernandes, A., Pastorinho, M. R., Pacheco, M. J., Ciriaco, L., Lopes, A. (2019). Understanding the efficiency of electrochemical oxidation in toxicity removal. In *Taylor JC (Ed) Advances in Chemistry Research; Nova Science Publisher: New York*, 58, 1–66.
- Núñez, J., Yeber, M., Cisternas, N., Thibaut, R., Medina, P., Carrasco, C. (2019). Application of electrocoagulation for the efficient pollutants removal to reuse the treated wastewater in the dyeing process of the textile industry. *Journal of Hazardous Materials*, 371, 705–711.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.030>
- OCDE. (2004). *Guideline for testing of chemical-Daphnia sp. Acute Immobilisation Test*.

- Orts, F., del Río, A. I., Molina, J., Bonastre, J., Cases, F. (2018). Electrochemical treatment of real textile wastewater: Trichromy Procion HEXL®. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 808, 387–394. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.06.051>
- Orts, F., del Río, A. I., Molina, J., Bonastre, J., Cases, F. (2019). Study of the reuse of industrial wastewater after electrochemical treatment of textile effluents without external addition of chloride. *International Journal of Electrochemical Science*, 14(2), 1733–1750. <https://doi.org/10.20964/2019.02.27>
- Ozturk, E., 2015. Evaluation of Integrated Pollution Prevention Control in a textile fiber production and dyeing mill. *Journal of Cleaner Production*, 88 (Supplement C), 116–124. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.04.064>
- Pablos, M. V., Martini, F., Fernández, C., Babín, M. M., Herraiz, I., Miranda, J., Martinez, J., Carbonell, G., San-Segundo, L., García-Hortigüela, P., Tarazona, J. V. (2011). Correlation between physicochemical and ecotoxicological approaches to estimate landfill leachates toxicity. *Waste Management*, 31, 1841–1847. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.03.022>
- Pacheco, M. J. A. (2006). Óxidos metálicos mistos: Síntese, caracterização e aplicação na degradação electroquímica de poluentes orgânicos. Dissertação de Doutoramento. Universidade da Beira Interior, Covilhã.
- Palma-Goyes, R. E., Guzmán-Duque, F. L., Peñuela, G., González, I., Nava, J. L., Torres-Palma, R. A. (2010). Electrochemical degradation of crystal violet with BDD electrodes: Effect of electrochemical parameters and identification of organic by-products. *Chemosphere*, 81, 26–32. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.07.020>
- Panizza, M., Michaud, P. A., Cerisola, G., Comninellis, C. H. (2001). Electrochemical treatment of wastewaters containing organic pollutants on boron-doped diamond electrodes: Prediction of specific energy consumption and required electrode area. *Electrochemistry Communications*, 3(7), 336–339. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(01\)00166-7](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(01)00166-7)
- Panizza, M., Brillas, E., Comninellis, C. (2008). Application of Boron-Doped Diamond Electrodes for Wastewater Treatment. *Journal of Environmental Engineering and Management*, 18(3), 139–153.
- Panizza, M., Cerisola, G. (2009). Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chemical Review*, 109(12):6541-69. <https://doi.org/10.1021/cr9001319>
- Parmar, N. D., Shukla, S. R. (2017). Decolorisation by *Bacillus flexus* of exhausted dyebaths containing CI Acid Red 249 and their reuse for wool dyeing. *Coloration Technology*,

133(3), 218–222. <https://doi.org/10.1111/cote.12270>

- Peixoto, T. C. C. (2011). Reuso de água: Comparação entre os métodos DFA, Programação Linear e Programação não Linear. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- Peixoto, F. P., Marinho, G., Rodrigues, K. (2014). Corantes Têxteis: Uma Revisão. *Holos*, 5, 98-106. <https://doi.org/10.15628/holos.2013.1239>
- Pires, R. F. (2007). Determinação experimental da solubilidade em electrólito em solventes puros e de misturas de solventes. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.
- Pires, M. J. R. G. R. (2013). *Propriedades de Corantes Azo em Soluções Aquosas: Influência da temperatura e do meio iónico*. Tese de Doutoramento. Universidade da Beira Interior, Covilhã.
- Ribeiro, M. C. M., Starling, M. C. V. M., Leão, M. M. D., de Amorim, C. C. (2017). Textile wastewater reuse after additional treatment by Fenton's reagent. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(7), 6165–6175. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6921-9>
- Riera-torres, M., Gutierrez-bouzan, M. C., Morell, J. V., Lis, M. J. (2011). Influence of electrochemical pre-treatment in dyeing wastewater reuse for five reactive dyes. *Textile Research Journal*, 81, 1926–1939. <https://doi.org/10.1177/0040517511413316>
- Rocha, J. H. B., Solano, A. M. S., Fernandes, N. S., da Silva, J. M., Martínez-Huitle, C. A. (2012). Electrochemical degradation of Remazol Red BR and Novacron Blue C-D dyes using diamond electrode. *Electrocatalysis*, 3, 1–12. <https://doi.org/10.1007/s12678-011-0070-1>
- Rosa, J. M., Fileti, A. M. F., Tambourgi, E. B., Santana, J. C. C. (2015). Dyeing of cotton with reactive dyestuffs: The continuous reuse of textile wastewater effluent treated by Ultraviolet / Hydrogen peroxide homogeneous photocatalysis. *Journal of Cleaner Production*, 90, 60–65. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.11.043>
- Rosa, J. M., Tambourgi, E. B., Vanalle, R. M., Carbajal Gamarra, F. M., Curvelo Santana, J. C., Araújo, M. C. (2020). Application of continuous H₂O₂/UV advanced oxidative process as an option to reduce the consumption of inputs, costs and environmental impacts of textile effluents. *Journal of Cleaner Production*, 246, 119012. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119012>
- Sala, M., Gutiérrez-Bouzán, M. C. (2014). Electrochemical treatment of industrial wastewater and effluent reuse at laboratory and semi-industrial scale. *Journal of Cleaner Production*,

- 65, 458–464. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.08.006>
- Sala, M., López-Grimau, V., Gutiérrez-Bouzán, C. (2014). Photo-electrochemical treatment of reactive dyes in wastewater and reuse of the effluent: Method optimization. *Materials*, 7(11), 7349–7365. <https://doi.org/10.3390/ma7117349>
- Saleh, S. M. A. A. (2005). HPLC Determination of Four Textile Dyes and Studying Their Degradation Using Spectrophotometric Technique. Dissertação de Mestrado, An-Najah National University, Nablus.
- Salem, V. (2010). Tingimentos Têxteis: fibras, conceitos e tecnologias. Blucher: Golden Tecnologias, São Paulo.
- Salim, M. M. F., Novack, A., Soares, P. A., Medeiros, A., Granato, M. A., Souza, A. U., Vilar, V. J. P., Souza, S. M. A. G. U. (2016). Photochemical UVC/H₂O₂ oxidation system as an effective method for the decolourisation of bio-treated textile wastewaters: Towards onsite water. *Royal Society of Chemistry*, 93, 1–40.
- Shoghi, E., Fuguet, E., Ràfols, C., Bosch, E. (2009). Kinetic and thermodynamic solubility values of some bioactive compounds. *Chemistry & Biodiversity*, 6, 1789–1795. <https://doi.org/10.1039/C6RA15615K>
- Silva, P. O. (2013). Métodos de tratamentos de efluentes da indústria têxtil. Monografia apresentada para a obtenção do título de Especialista em Recursos Hídricos e Ambientais. Universidade Federal de Minas Gerais, Montes Claros.
- Silva, L. G. M., Moreira, F. C., Souza, A. A. U., Souza, S. M. A. G. U., Boaventura, R. A. R., Vilar, V. J. P. (2018). Chemical and electrochemical advanced oxidation processes as a polishing step for textile wastewater treatment: A study regarding the discharge into the environment and the reuse in the textile industry. *Journal of Cleaner Production*, 198, 430–442. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.001>
- Silva, L. G. M., Moreira, F. C., Cechinel, M. A. P., Mazur, L. P., de Souza, A. A. U., Souza, S. M. A. G. U., Boaventura, R. A. R., Vilar, V. J. P. (2020). Integration of Fenton's reaction based processes and cation exchange processes in textile wastewater treatment as a strategy for water reuse. *Journal of Environmental Management*, 272, 111082. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111082>
- Solano, A. M., Araújo, C. K., de Melo, J. V., Peralta-Hernandez, J. M., da Silva, D. R., Martínez-Huitle, C. A. (2013). Decontamination of real textile industrial effluent by strong oxidant species electrogenerated on diamond electrode: Viability and disadvantages of this electrochemical technology. *Applied Catalysis B: Environmental*, 130, 112–120. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.10.023>

- Soto, D. P. (2018). Caraterização ambiental do setor têxtil em Portugal. Dissertação de Mestrado. Universidade de Aveiro, Aveiro.
- Sousa, R. (2010). Caraterização de produtos finais com diferentes especificações de qualidade nas diferentes fibras têxteis. Dissertação de Mestrado. Escola Superior de Tecnologia e Gestão, Bragança.
- Sundrarajan, M., Vishnu, G., Joseph, K. (2007). Decolorisation of exhausted reactive dye bath using ozonator for reuse. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 4(2), 263–270. <https://doi.org/10.1007/BF03326283>
- Twardokus, R. G. (2004). Reuso da água no processo de tingimento da indústria têxtil. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- UN Geral Assembly. (2015). Resolution adopted by the General Assembly on 25 September 2015. Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development.
- Vajnhandl, S., Valh, J. V. (2014). The status of water reuse in European textile sector. *Journal of Environmental Management*, 141, 29–35. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.03.014>
- Vilaseca, M., López-Grimau, V., Gutiérrez-Bouzán, C. (2014). Valorization of waste obtained from oil extraction in Moringa oleifera seeds: Coagulation of reactive dyes in textile effluents. *Materials*, 6(9), 6569–6584. <https://doi.org/10.3390/ma7096569>
- Yaseen, D. A., Scholz, M. (2019). Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16, 1193–1226. [https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s13762-018-2130-z](https://doi.org/10.1007/s13762-018-2130-z)
- Yuzer, B., Aydin, M. I., Bulut, F. B., Palamutcu, S., Emer, U., Bekbolet, M., Pak, S., Selçuk, H. (2014). Reuse of the treated textile wastewater and membrane brine in the wet textile processes: distorting effects on the cotton fabric. *Desalination and Water Treatment*, 58(4), 997–1009. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.951001>
- Zanoni, M. V. B., Yamanaka, H. (2016). Corantes: Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento. 1ª edição, Editora UNESP-Cultura Académica, São Paulo.
- Zollinger, H. (2003). Color Chemistry: Syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments. 3rd ed., Wiley-VCH, Weinheim.

Apêndices

Apêndice 1

Tecido da lã tingido com corante ácido Azul Telon® RR

1ª Reutilização



Tingimento primário



1ª reutilização 6 h a 20 mA cm⁻²



1ª reutilização 3 h a 30 mA cm⁻²



1ª reutilização 6 h a 30 mA cm⁻²



1ª reutilização 3 h a 40 mA cm⁻²



1ª reutilização 6 h a 40 mA cm⁻²



1ª reutilização 3 h a 60 mA cm⁻²



1ª reutilização 6 h a 60 mA cm⁻²

2ª Reutilização



Tingimento primário



2ª reutilização 6 h a 20 mA cm⁻²



2ª reutilização 3 h a 30 mA cm⁻²



2ª reutilização 6 h a 30 mA cm⁻²



2ª reutilização 3 h a 40 mA cm⁻²



2ª reutilização 6 h a 40 mA cm⁻²



2ª reutilização 3 h a 60 mA cm⁻²



2ª reutilização 6 h a 60 mA cm⁻²

Testes de solidez à lavagem



Apêndice 2

Tecido de lã tingido com a mistura tricrômica de corantes ácidos Nylosan® (1ª e 2ª reutilização)



Tingimento primário



1ª reutilização a 60 mA cm⁻²



1ª reutilização a 100 mA cm⁻²



2ª reutilização a 60 mA cm⁻²



2ª reutilização a 100 mA cm⁻²

Testes de solidez à lavagem

