

DESCOLORAÇÃO DE EFLUENTES DE TINTURARIA POR OXIDAÇÃO ELECTROQUÍMICA

M. F. Esteves

Departamento de Engenharia Textil, Escola de Engenharia, Universidade do Minho, Campus de Azurém, 4800-058 Guimarães, Portugal
festeves@det.uminho.pt

Resumo

Os efluentes provenientes da indústria têxtil apresentam, de um modo geral, forte coloração, pH altamente variável e elevado teor em matérias oxidáveis, traduzido pelos significativos valores de C.Q.O. (Carência Química em Oxigénio). Devido a estas características e à variável composição destes efluentes, o seu tratamento através de métodos mais tradicionais (combinação de processos físicos, químicos e biológicos) nem sempre é o mais eficaz.

Uma das principais características dos efluentes de tinturaria é a presença de corantes, altamente visível. Dependendo do tipo de corante usado, a cor do efluente pode variar diariamente ou várias vezes por dia. A utilização de diferentes corantes pode conduzir, também, a uma variação significativa do valor do pH (de 2 a 12, por exemplo).

O trabalho apresentado teve, como objectivo, a utilização de um processo electroquímico no tratamento de um efluente têxtil simulado, cuja composição traduzisse a situação real de tingimento com um corante de base antraquinónica. Os resultados obtidos permitiram concluir que o método aplicado conduziu a uma redução significativa dos valores de C.Q.O. (eliminação de matérias oxidáveis), assim como a uma completa descoloração do efluente.

1.Introdução

A indústria têxtil tem sido considerada uma actividade de alto impacto no meio ambiente devido, principalmente, à produção de efluentes de elevada carga orgânica e forte coloração, I.K.Kapdan et al. (2000), N.Kirby et al. (2000).

Os processos a húmido da indústria têxtil (pré-tratamentos, tingimentos, acabamentos) consomem largas quantidades de água. Os produtos químicos usados são os mais variados, desde compostos inorgânicos a polímeros e os mais diversos compostos orgânicos, T.Robinson et al. (2001).

De um modo geral, as águas residuais provenientes de uma indústria têxtil podem ser classificadas de acordo com alguns dos parâmetros referidos anteriormente, como se indica na Tabela 1, S.H.Hi et al. (1994).

Tabela 1 – Características de um efluente têxtil (valores médios)

Tipo	CQO (mgL ⁻¹)	Sólidos Totais(mgL ⁻¹)	pH	Condutividade (µScm ⁻¹)
Forte	1500	250	10	2900
Médio	970	137	9	2500
Fraco	460	91	10	2100

Diferentes métodos podem ser usados no tratamento de efluentes têxteis, principalmente com o objectivo de remoção de cor : métodos químicos, físicos e biológicos. Estes últimos são, geralmente, de reduzido custo e de aplicação simples, quando comparados com outros métodos de tratamento, removendo cor e produtos orgânicos. Mas muitos dos poluentes existentes nas águas residuais originárias das indústrias têxteis não são degradáveis por processos biológicos, permanecendo no efluente. Por exemplo, muitos dos corantes usados são tóxicos para as bactérias utilizadas. Consequentemente, um método físico-químico deve ser utilizado em semelhantes casos.

As baixas concentrações normalmente utilizadas, podem levar à conclusão de que a remoção de corantes não é particularmente difícil, J.Perkowski et al. (2003). No entanto, devido à sua estrutura química, estes produtos podem ser resistentes à degradação por acção da luz, água ou agentes químicos. Por exemplo, corantes de estrutura antraquinóica, como o considerado neste estudo, são particularmente resistentes.

Devido à sua própria natureza, os corantes são detectáveis pelo olho humano, mesmo em concentrações de 1 mgL^{-1} , C.C.I.Guaratini et al. (2000). No caso de corantes reactivos, como no estudo presente, a concentração mínima detectável é da ordem de $5 \mu\text{gL}^{-1}$, J.Pierce (1994).

A maior parte dos efluentes da indústria têxtil é proveniente dos processos de tingimento. Estes corantes, quando não resistentes ao tratamento biológico, por exemplo, apresentam uma lenta cinética de degradação. Os corantes reactivos são muito usados no tingimento devido à propriedade de se ligarem às fibras celulósicas através de ligações covalentes. Contudo, a sua capacidade de fixação é variável, podendo variar entre 60 e 90%, o que conduz a significativas quantidades de corante nos efluentes de tingimento, N.H.Ince (1998). No caso do corante utilizado, a taxa de fixação situa-se entre 75 e 80%.

Na Tabela 2 indicam-se alguns dos métodos físico-químicos mais frequentemente utilizados na remoção da cor de efluentes têxteis, T.Robinson et al. (2001).

Tabela 2 – Métodos físico-químicos mais frequentemente utilizados na remoção da cor de efluentes têxteis

Métodos físico-químicos	Vantagens	Desvantagens
Reagente de Fenton	Remoção de cor efectiva	Formação de lamas
Método fotoquímico	Não há formação de lamas	Formação de sub-produtos
Tratamento electroquímico	Produtos finais de baixa toxicidade	Custo da energia eléctrica
Carvão activado	Boa remoção de grande variedade de corantes	Muito dispendioso
Aparas de madeira	Boa adsorção de corantes ácidos	Longos tempos de retenção
Sílica gel	Remoção efectiva de corantes básicos	Reacções secundárias
Filtração por membrana	Remoção efectiva de todos os tipos de corantes	Formação de lamas muito concentradas
Troca iónica	Regeneração do adsorvente	Ineficaz para alguns corantes
Ozono	Aplicação no estado gasoso	Tempo de 1/2 vida reduzido (20 min)
Electrocoagulação	Economicamente viável	Considerável formação de lamas

A oxidação electroquímica é uma técnica particularmente desenvolvida na última década, revelando-se um método eficaz na descoloração de efluentes. O consumo de produtos químicos é nulo ou reduzido, não existindo formação de lamas, podendo-se atingir a degradação completa de compostos recalcitrantes, incluindo compostos orgânicos poliaromáticos (como compostos de base antraquinóica). O tratamento de efluentes por oxidação electroquímica é considerado como um dos processos mais avançados, potencialmente um poderoso meio de controlo de poluição, apresentando níveis de remoção (cor e poluentes) elevados, T-H.Kim et al. (2002).

O objectivo do presente trabalho consistiu no tratamento electroquímico de banhos de tingimento, simulados em laboratório, contendo um corante reactivo, produtos auxiliares de tingimento, NaCl como electrólito e sem adição de outros produtos químicos adicionais.

Seleccionou-se o corante reactivo C.I.Reactive Blue 19, cuja estrutura é apresentada na Figura 1. Este é um corante vinilsulfónico de base antraquinóica, muito importante no tingimento de fibras celulósicas.

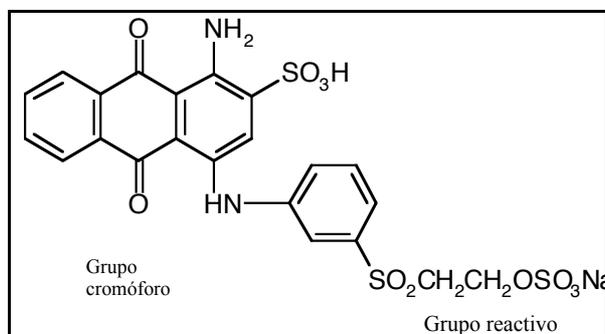


Figura 1 – Estrutura molecular do corante C.I.Reactive Blue 19

A tonalidade azul brilhante, extremamente atractiva, assim como a excelente solidez à luz fazem com que, ao longo dos anos, este tenha sido um dos principais corantes azuis aplicados no tingimento, J.Shore (1995).

Contudo, durante o processo de tingimento, efectuado em meio alcalino, pode ocorrer a hidrólise do corante como reacção secundária, H.Zollinger (1991). Deste modo, no final do processo de tingimento e após várias lavagens, o efluente de tinturaria pode apresentar consideráveis quantidades de corante hidrolisado e corante não-fixado, K.Venkataraman (1972).

2.Procedimento Experimental

2.1.Preparação dos banhos de tingimento

Os banhos de tingimento simulados foram preparados de acordo com a composição usualmente utilizada no tingimento de algodão com o corante em estudo, que foi utilizado na concentração de 3% (o.w.f.). De entre os produtos auxiliares de tingimento, NaCl e NaOH são fundamentais para o estabelecimento das condições de tingimento.

Composição do banho de tingimento:

- R.B. 1:30
- Corante 3%
- Cloreto de sódio 50 g/L
- Carbonato de sódio 5 g/L
- Hidróxido de sódio 38°Bé 2 mL/L

2.2.Oxidação electroquímica

O dispositivo de electrólise consistiu numa célula fechada, de capacidade máxima 400 mL. Utilizaram-se dois eléctrodos de Ti/RuO₂, mergulhados no efluente e distanciados de 3 cm. A área total efectiva dos eléctrodos era de 62 cm². Os ensaios realizaram-se à temperatura ambiente e sob agitação magnética. Os ensaios de electrólise realizaram-se a potencial controlado, utilizando-se uma fonte de alimentação Farnell 30-10 e aplicando-se diferenças de potencial de 4, 6 e 8V. Consideraram-se diferentes tempos de electrólise, até descoloração total do efluente. O controlo

de parâmetros como condutividade, pH, potencial redox, CQO e cor efectuou-se através dos métodos padrão usualmente utilizados.

3.Resultados e Discussão

Consideraram-se diferentes concentrações de corante, por diluição do banho inicial. Os valores seleccionados foram de 5, 10, 15 e 20% do banho inicial.

Na Figura 2 apresentam-se os espectros UV/visível da solução 5% do banho inicial, antes e após tratamento electroquímico a 4V.

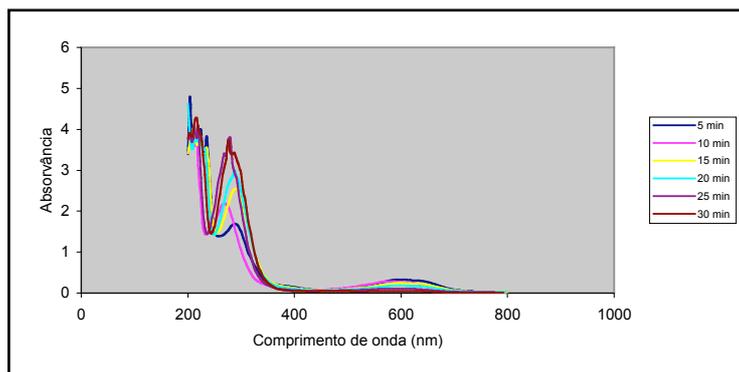


Figura 2 – Espectros UV-visível da solução 5%, antes e após electrólise a 4V

Na Figura 3 apresentam-se os espectros UV/visível da solução 5% do banho inicial, antes e após tratamento electroquímico a 6V.

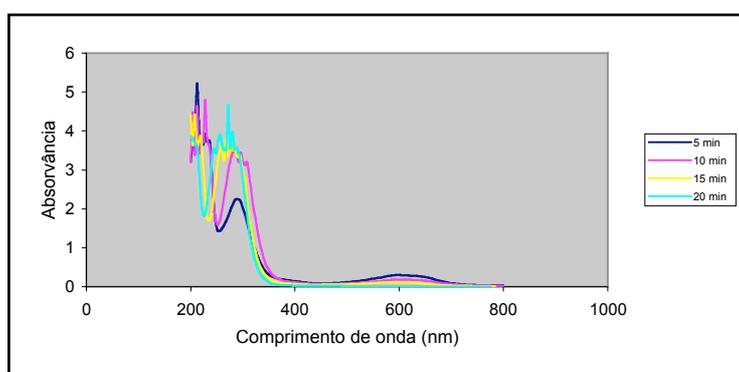


Figura 3 – Espectros UV-visível da solução 5%, antes e após electrólise a 6V

Na Figura 4 apresentam-se os espectros UV/visível da solução 5% do banho inicial, antes e após tratamento electroquímico a 8V.

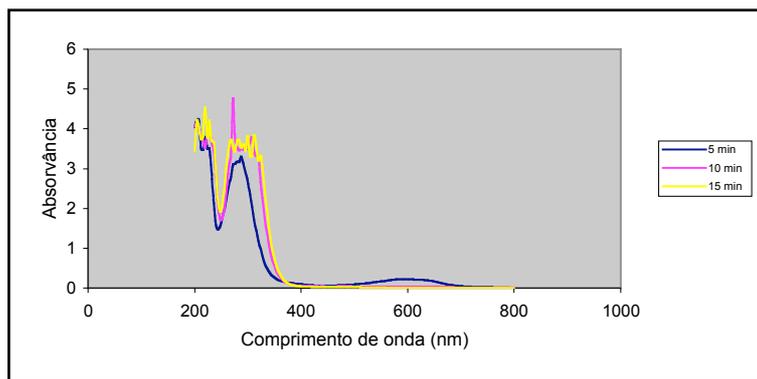


Figura 4 – Espectros UV-visível da solução 5%, antes e após electrólise a 8V

Na Figura 5 apresentam-se os espectros UV/visível da solução 20% do banho inicial, antes e após tratamento electroquímico a 4V.

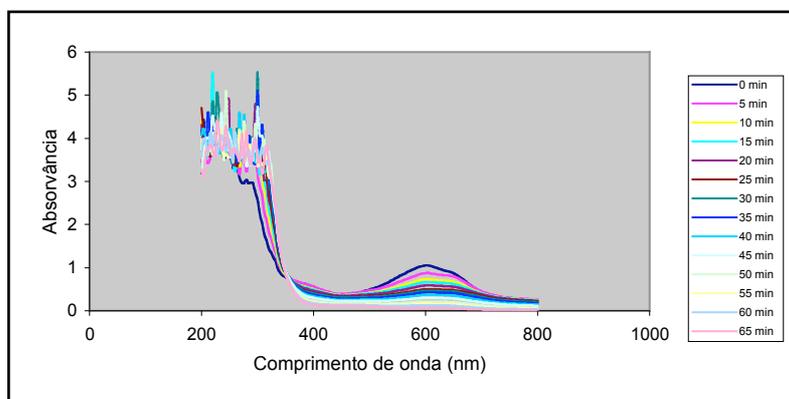


Figura 5 – Espectros UV-visível da solução 20%, antes e após electrólise a 4V

Na Figura 6 apresentam-se os espectros UV/visível da solução 20% do banho inicial, antes e após tratamento electroquímico a 6V.

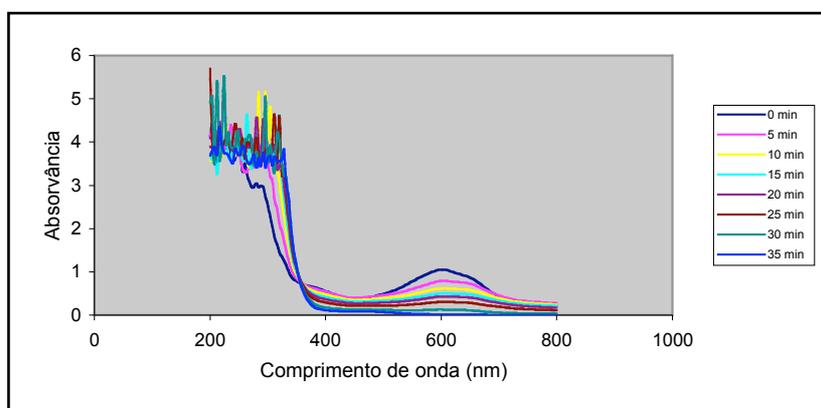


Figura 6 – Espectros UV-visível da solução 20%, antes e após electrólise a 6V

Na Figura 7 apresentam-se os espectros UV/visível da solução 20% do banho inicial, antes e após tratamento electroquímico a 8V.

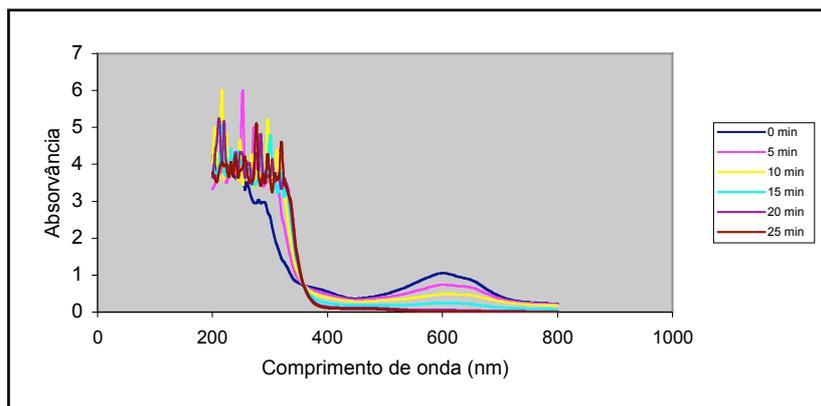


Figura 7 – Espectros UV-visível da solução 20%, antes e após electrólise a 8V

Na Tabela 3 apresentam-se as características do efluente antes e após electrólise, até descoloração total.

Tabela 3 – Características do efluente antes e após tratamento electroquímico (até descoloração total)

Sol. (%)	Pot. Apl. (mV)	pH		Condutividade (mS/cm)		CQO (mg/LO ₂)		Potencial Redox (mV)	
		In.	Fin.	In.	Fin.	In.	Fin.	In.	Fin.
5	4	11.54	11.91	82.70	84.90	1581	365.20	156	458
	6	11.54	11.90	82.70	85.30	1581	238.96	156	488
	8	11.54	11.86	82.70	90.04	1581	222.73	156	506
10	4	11.91	11.55	77	80.50	1604	407	160	467
	6	11.91	11.57	77	81.60	1604	354.04	160	493
	8	11.91	11.64	77	82.30	1604	234.23	160	510
15	4	11.91	11.76	85.20	86.40	1934	325	190	475
	6	11.91	11.74	85.20	87.90	1934	439	190	504
	8	11.91	11.65	85.20	92.30	1934	356	190	509
20	4	11.51	11.71	83.40	85.30	2280	621	197	538
	6	11.51	11.75	83.40	87.70	2280	467	197	555
	8	11.51	11.81	83.40	91	2280	307	197	567

Os resultados experimentais obtidos no tratamento electroquímico das soluções mostram, principalmente, um significativo decréscimo dos valores de CQO, como se apresenta nas Figuras 8 e 9 para, respectivamente, as soluções de 5 e 20% e os diferentes potenciais aplicados.

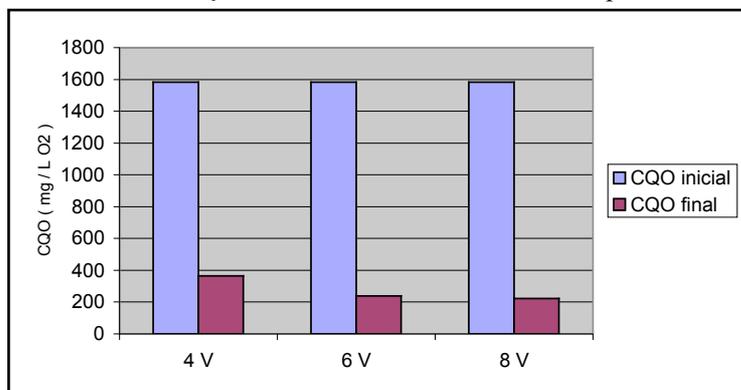


Figura 8 – Variação dos valores de CQO para a solução 5%

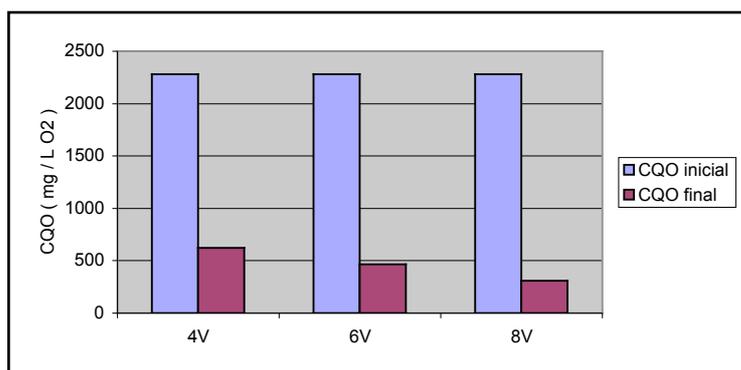


Figura 9 – Variação dos valores de CQO para a solução 20%

No caso da solução de 5%, a maior diminuição do valor de CQO é obtida com o potencial de 6V, não se observando diferença significativa relativamente ao potencial de 8V. No caso da solução de 20%, o maior decréscimo no valor de CQO é alcançado com o potencial de 8V. Neste caso, observa-se uma maior diferença entre os resultados obtidos a 6 e a 8V.

Uma progressiva remoção da cor é, também atingida, tal como se apresenta nas Figuras 10 e 11 para, respectivamente, 5 e 20% do banho inicial. Dependendo do tempo de electrólise e do potencial aplicado, a descoloração total da solução pode ser facilmente alcançada.

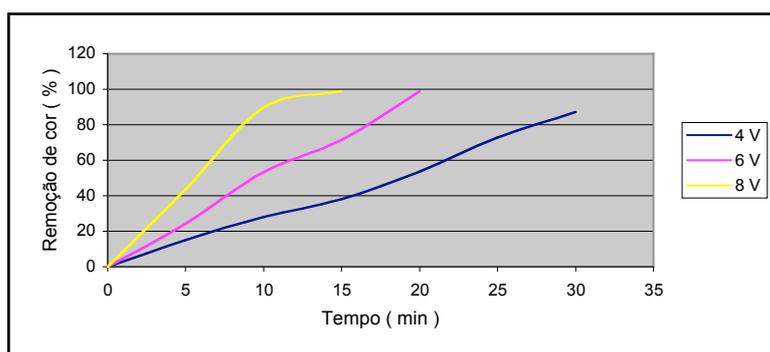


Figura 10 – Remoção de cor após tratamento electroquímico (solução 5%)

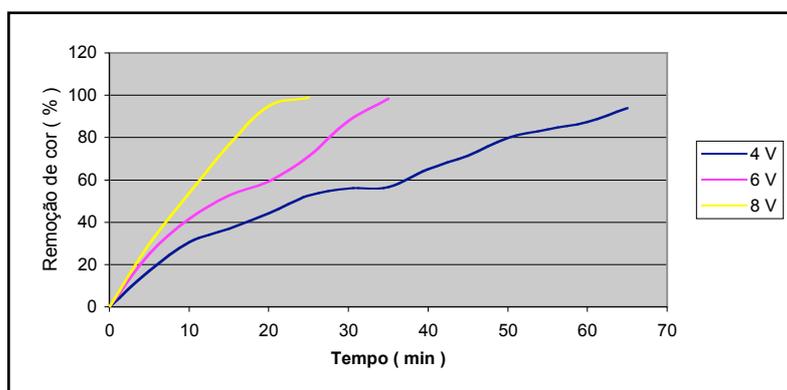


Figura 11 – Remoção de cor após tratamento electroquímico (solução 20%)

No caso da solução de 5%, a remoção total da cor é atingida a 8V e após 15 minutos de tratamento electroquímico. A mesma situação é observada após 20 minutos de electrólise ao potencial de 6V.

Um intervalo de tempo mais longo é necessário no caso do potencial de 4V, atingindo-se a descoloração ao fim de 30 minutos. Deste modo, o valor de 6V parece ser um potencial adequado e suficiente para a completa remoção da cor, nestas condições experimentais.

No caso da solução mais concentrada, 20% do banho inicial, é necessário um tempo de electrólise de 65 minutos, a 4V, para que se obtenha a descoloração total da solução. Para os potenciais de 6 e 8V, 35 e 25 minutos são necessários, respectivamente.

4. Conclusão

As técnicas electroquímicas constituem uma importante alternativa no tratamento de águas residuais provenientes da indústria têxtil. No caso particular de efluentes de tinturaria, a oxidação electroquímica indirecta, com a formação de um agente oxidante, parece ser um processo eficaz na remoção completa da cor, assim como na diminuição dos valores de CQO. Estes resultados verificaram-se nas quatro concentrações estudadas, 5, 10, 15 e 20% do banho inicial de tingimento, as quais poderiam corresponder, na realidade, a um banho residual de tingimento (20%) e a águas de lavagem (5, 10 e 15%).

Os parâmetros que controlam as condições experimentais (potencial aplicado, temperatura, tempo de electrólise) podem e devem ser ajustados de modo a otimizar o processo, em cada caso. Será de realçar o facto de, normalmente, os banhos residuais de tingimento estarem a temperaturas superiores à temperatura ambiente, o que poderá aumentar a velocidade das reacções electroquímicas de modo muito significativo, diminuindo o custo energético. Por outro lado, a presença residual do agente oxidante provoca uma acção prolongada, verificando-se a descoloração das soluções após reduzidos períodos de electrólise, seguidos de longos tempos de repouso. Concretamente, registaram-se casos de remoção total da cor com 5 minutos de electrólise seguidos de 24h de repouso.

Para finalizar, deve ser referido o facto de que, apesar da remoção total da cor e do significativo decréscimo dos valores de CQO, uma solução aceitável e otimizada de tratamento de efluentes de tinturaria deve considerar o procedimento electroquímico como uma fase de todo um plano de tratamento. Esta situação poderá permitir a redução dos custos inerentes ao consumo energético (que, em muitos casos, pode ser comparável ao custo de produtos químicos usados em outros tipos de tratamentos).

5. Referências

- I.K.Kapdan, [et. al.], (2000), *Environ. Technol.*, 21, 236
- N.Kirby, [et. al.], (2000), *FEMS Microbiol. Lett.* 188, 93
- T. Robinson, G. McMullan, [et. al.], (2001), *Bioresource Technology*, 77, 247-255
- S.H. Hi, C.F. Peng, (1994), *Wat. Res.*, 78 (2), 277-282
- J. Perkowski, L. Kos, (2003), *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 11, 3 (42), 67-71
- C.C.I.Guaratini, M.Zanoni, (2000), *Quim. Nova*, 23, 71
- J.Pierce, (1994), *Towards Cleaner Environ.* 110, , 131
- N.H.Ince, (1998), *Water Environ. Res.*, 70, 1161
- T-H. Kim, C. Park, [et. al.], (2002), *Wat. Res.*, 36, 3979-3988
- J. Shore (Ed.), (1995), *Cellulosics Dyeing*, Society of Dyers and Colourists, Bradford,
- H. Zollinger, (1991), *Color in Chemistry*, 2nd Edition, VCH Publisher, New York
- K. Venkataraman, (1972), *The Chemistry of Synthetic Dyes – The Reactive Dyes*, Vol. VI, Academic Press, New York