

# TINGIMENTO COM NOVOS CORANTES SULFUROSOS: CONTRIBUIÇÃO PARA UMA TECNOLOGIA MAIS LIMPA

M.F.Esteves ; M.T.P.de Amorim

Universidade do Minho, Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Têxtil, 4800-Guimarães, Portugal

Tel:+351 (0) 53 510280, Fax: :+351 (0) 53 510293

e-mail: mta@eng.uminho.pt

e-mail: festeves@eng.uminho.pt

**Resumo:** Os corantes sulfurosos constituem um exemplo dos problemas encontrados no sector têxtil. Os processos com este tipo de corante apresentam um elevado teor em sulfuretos e carga poluente. Associadas a estes salientam-se as dificuldades na quantificação de corante rejeitado. Nesta comunicação, pretende-se apresentar um contributo à alteração da situação exposta, quer pela substituição dos corantes tradicionais por corantes sulfurosos pré-reduzidos, com baixo teor em sulfuretos e sua quantificação, quer pela aplicação do tingimento com redução electroquímica indirecta.

**Palavras chave:** Tingimento, corantes sulfurosos, quantificação, tecnologia limpa

## 1.Introdução

Os corantes sulfurosos têm, desde há mais de um século [1,2], um importante lugar na Indústria Têxtil. De facto, embora corantes de outros tipos possam ser utilizados para a obtenção de quase todas as cores, tons escuros como preto e azul marinho em fibras celulósicas continuam a ser, maioritariamente, resultado da aplicação de corantes sulfurosos [3-4]. Além disso, o seu custo reduzido constitui, ainda, um factor a considerar.

Tradicionalmente, os corantes sulfurosos comercializados apresentavam-se sob a forma de produtos sólidos, insolúveis em água e requeriam, para a sua aplicação, a adição de um redutor químico (sulfureto ou hidrossulfito de sódio) que permitisse a solubilização nos banhos de tingimento [2]. Estes agentes redutores, devido à sua natureza química e elevada concentração originavam efluentes que, além de corante sob a forma oxidada, apresentavam um significativo teor em sulfuretos.

A cada vez maior preocupação ambiental tem conduzido, na última década, ao surgimento de novos corantes sulfurosos, comercializados sob várias formas (corantes pré-reduzidos, corantes solubilizados e novas formas sólidas de produto) [5-8] e apresentando redutores químicos alternativos aos produtos anteriores (glucose, hidroxiacetona, entre outros) [9-11]. Estes corantes da nova geração, dado o seu baixo teor em sulfuretos [6] e os redutores sem

enxofre são, frequentemente, denominados corantes sulfurosos ecológicos.

No entanto, a aplicação continua a ser a tradicional, através de um banho de tingimento com os novos redutores (em excesso e que não é recuperado) e a temperatura elevada (superior a 90°C), de modo a ser atingido o potencial redox necessário à redução do corante.

O controlo da concentração de corante nos banhos continua a ser efectuado através de métodos de doseamento (frequentemente, espectrofotométricos) que não serão os mais adequados a este tipo de corantes. Devido à sua baixa solubilidade, fácil re-oxidação e possibilidade de formação de agregados moleculares, podem ser verificados desvios à lei de Beer-Lambert. A situação pode traduzir-se, na prática, em eventuais sobredosagens. Esta situação conduz a um aumento da quantidade de produto rejeitado nos efluentes e, conseqüentemente, da poluição.

Presentemente, novos processos de tingimento começam a ser considerados, como é o tingimento sob atmosfera de azoto ou a redução electrolítica do corante [12]. No primeiro caso, ao utilizar uma atmosfera inerte, evita-se a re-oxidação do corante. No segundo caso, ao substituir a redução química por uma redução electroquímica, elimina-se o excesso de redutor no banho.

Nesta comunicação, apresentam-se alguns dos resultados já obtidos com um dos novos corantes

sulfurosos ecológicos, relativamente à quantificação e ao modo de aplicação, que podem constituir uma contribuição para uma tecnologia menos poluente.

Para o objecto de estudo seleccionou-se um dos novos corantes sulfurosos pré-reduzidos (C.I. Leuco Sulphur Black 1, comercializado pela Clariant sob a denominação Preto Sulfuroso Diresul RDT Líquido).

## 2. Quantificação do corante

O novo processo de quantificação proposto é potenciométrico e baseado no método existente para o doseamento de sulfuretos em solução aquosa. Este último consiste numa titulação com hexacianoferrato (III) de potássio.

### 2.1. Equipamento

- Potenciómetro, Crison 2000
- Eléctrodo de platina combinado (Ag/AgCl/3M KCl), Ingold
- Célula de vidro fechada

### 2.2. Procedimento experimental

Após a oxidação completa do corante existente numa amostra de 20 ml (banho de tingimento ou solução aquosa preparados numa gama de concentração de 0 a  $6\text{gL}^{-1}$ ) com um excesso de hexacianoferrato (III) de potássio 0.1N (30 ml), o oxidante excedente foi titulado potenciometricamente com uma solução de sulfureto de sódio 0.1N. O processo decorreu à temperatura ambiente, em célula fechada e com agitação.

## 3. Redução electroquímica do corante

A redução química do corante aplicada no tingimento tradicional foi substituída por uma redução electroquímica indirecta, baseando-se o processo no comportamento reversível de um par redox, mediador na redução do corante [13].

Vários sistemas mediadores, aplicados ao caso particular do indigo, são referenciados na bibliografia [14,15]. Em trabalho anterior, através de uma técnica electroquímica (voltametria cíclica) foi possível estudar as condições mais adequadas à acção do sistema mediador (par-redox, composição, material de eléctrodo, potencial) e, conseqüentemente, à redução electrolítica indirecta do corante sulfuroso [16].

No caso referido nesta comunicação, utilizou-se um sistema mediador formado pelo complexo de  $\text{Fe}^{\text{III}}$ /Trietanolamina ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ /TEA), em meio alcalino. A forma  $\text{Fe}^{\text{III}}$ /TEA do complexo é reduzida no cátodo, dando origem à forma  $\text{Fe}^{\text{II}}$ /TEA que, ao oxidar-se, reduz o corante existente nas imediações do eléctrodo. Este processo reversível continua desde que o potencial do cátodo permita a redução do complexo.

## 3.1. Equipamento

- Potenciómetro, Crison 2000
- Potenciómetro, WTW
- Fonte de alimentação, Farnell LS 30-10
- Colorímetro, ACS Spectro-Sensor II
- Célula electrolítica:
  - Cátodo, cobre
  - Ánodo, titânio
  - Eléctrodo de platina combinado (Ag/AgCl/3M KCl), Ingold
  - Eléctrodo de referência (Ag/AgCl/3M KCl), Ingold

### 3.2. Procedimento experimental

A redução do corante e tingimento, à temperatura ambiente, foram efectuados numa célula electrolítica fechada, de três eléctrodos, com agitação, sendo o compartimento catódico (no qual foi adicionado o corante) separado do anódico por uma membrana de Teflon  $0.45\ \mu\text{m}$ . O corante foi utilizado na concentração correspondente ao tingimento tradicional ( $5\text{gL}^{-1}$ ) e o sistema mediador redox  $\text{Fe}^{\text{III}}$ /TEA/NaOH utilizado na composição anteriormente estabelecida [16].

## 4. Discussão de resultados

O método de quantificação do corante foi aplicado a soluções aquosas e a banhos de tingimento preparados segundo a indicação comercial. Os resultados experimentais obtidos são apresentados nas Figuras 1 e 2, respectivamente. Verifica-se uma relação entre a concentração de corante e a quantidade de hexacianoferrato (III) de potássio necessária à sua completa oxidação.

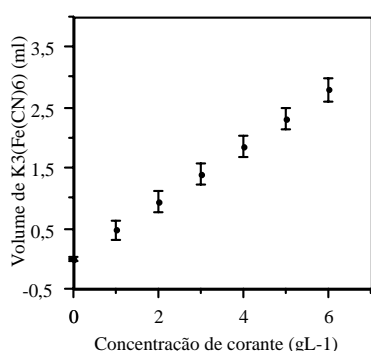


Fig. 1 - Relação entre a concentração de corante e a quantidade de hexacianoferrato (III) de potássio necessária à oxidação do corante - Soluções aquosas

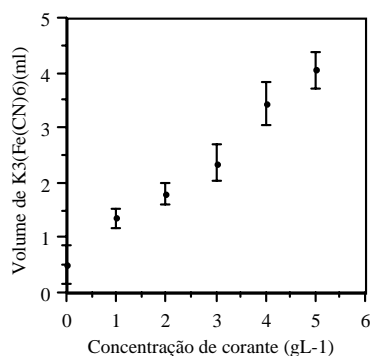


Fig. 2 - Relação entre a concentração de corante e a quantidade de hexacianoferrato (III) de potássio necessária à oxidação do corante - Banhos de tingimento

Relativamente aos ensaios de tingimento é apresentada, na Tabela 1, a análise colorimétrica comparativa (através das coordenadas CIElab) entre os resultados correspondentes ao tingimento tradicional com redutor químico (considerado como padrão) e aos tingimentos com redução electroquímica (em composição variável de mediador).

Tabela 1. Coordenadas CIElab

Amostra	L	a	b
Padrão	17.68	0.72	-1.56
I	20.65	0.55	-1.35
II	20.25	0.42	-1.65
III	20.56	0.36	-1.79
IV	20.83	0.33	-1.85

As amostras I a IV correspondem a tingimentos com a seguinte composição de sistema mediador:

- I -  $5\text{gL}^{-1} \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/4\text{gL}^{-1} \text{TEA}/8\text{g L}^{-1} \text{NaOH}$
- II -  $14\text{gL}^{-1} \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/60\text{gL}^{-1} \text{TEA}/20\text{g L}^{-1} \text{NaOH}$
- III -  $6\text{gL}^{-1} \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/34\text{gL}^{-1} \text{TEA}/20\text{g L}^{-1} \text{NaOH}$
- IV -  $2.05\text{gL}^{-1} \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/8\text{gL}^{-1} \text{TEA}/6\text{g L}^{-1} \text{NaOH}$

## 5. Conclusões

Em face dos resultados apresentados será possível concluir que:

-A quantificação do corante pode ser mais eficaz, já que se observa uma relação entre a quantidade de oxidante necessária à completa oxidação do corante e a sua concentração. Esta relação é linear no caso de soluções aquosas observando-se, no caso dos banhos de tingimento, a necessidade de estabelecimento de duas gamas distintas de concentração devido, provavelmente, à interferência dos vários produtos auxiliares dos banhos de tingimento. Será necessário considerar, contudo, uma curva de doseamento para cada corante.

-O processo de redução electrolítica de corantes sulfurosos ecológicos pode constituir uma alternativa ao processo químico e proporcionar resultados finais de tingimento equivalentes. Desta forma, pode ser evitada a acumulação de produtos não recuperáveis nos efluentes (redutores químicos).

Por último, pode dizer-se que o tingimento tradicional com corantes sulfurosos pode ser substituído por uma técnica menos poluente, com a utilização de produtos auxiliares biodegradáveis e o controlo da concentração de corante.

## 6. Referências

- [1] Shankarling, G.S., et al., Sulfur dyes - Constitution, synthesis and application (Part I), *Colourage*, August, 1997, 47
- [2] Aspland, J.R., Sulfur dyes and their application, *Textile Chemist and Colorist*, 24, 3, 1992, 21
- [3] Burkinshaw, S.M., Collins, G.W., Aftertreatments to improve the wash fastness of sulphur dyeing on cotton, *Dyes and Pigments*, 29, 4, 1995, 323 e 324
- [4] Aspland, J.R., Practical application of sulfur dyes, *Textile Chemist and Colorist*, 24, 4, 1992, 27
- [5] Hanke, M., La tintura con colorantes sulfurosos en un entorno ecológico exigente, *Revista de la Indústria Têxtil*, 296, Março, 1992, 64
- [6] Sánchez, M., Vinyoles, D., La nueva generación de colorantes al azufre: un concepto para minimizar

- el impacto ambiental, Revista de Química Têxtil, 113, Julio, 1993, 75 e 76
- [7]Hanke, M., Los colorantes sulfurosos y la ecología - Se trata de una contradicción? Revista de Química Têxtil, 124, Septiembre, 1995, 28
- [8]Shankarling, G.S., et al., Sulfur dyes - Constitution, synthesis and application (Part III), Colourage, April, 1997, 1
- [9]Achwal, W.B., Eco-balance of dyeing with sulphur dyes, Colourage, July, 1996, 30
- [10]Puyuelo, F.N., Clariant, un joven lider con 100 años de experiencia, Revista de Química Têxtil, 129, Septiembre, 1996, 46
- [11]Shankarling, G.S., et al., Sulfur dyes - Constitution, synthesis and application (Part IV), Colourage, May, 1997, 37
- [12]Annen, O., Ecological dyeing with sulphur dyes, Melliand Textilberichte, 10, 1998, 754 (E 200)
- [13]Bechtold, T. et al., The redox-catalysed reduction of dispersed organic compounds - Investigations on the electrochemical reduction of insoluble organic compounds in aqueous systems, J. Electroanal. Chem., 306, 1991, 173
- [14]Bechtold, T. et al., The reduction of vat dyes by indirect electrolysis, JSDC, 110, January, 1994, 14
- [15]Bechtold, T. et al., Indirect electrochemical reduction of dispersed indigo dyestuff, J. Electroanal. Soc., 143, 1996, 2411
- [16]Esteves, M.F., Pessoa de Amorim, M.T., Aplicação da técnica de voltametria cíclica na selecção do material de eléctrodo para o sistema Fe<sup>III</sup>/TEA, Portugaliae Electrochimica Acta, 14, 1996, 261-265