

MESTRADO EM TECNOLOGIA TÊXTIL

Tese de Dissertação

**TRATAMENTO ELECTROLÍTICO
DE UM
BANHO RESIDUAL
DE
TINGIMENTO COM UM CORANTE SULFUROSO**

Trabalho elaborado por:

Maria de Fátima Fernandes Esteves

Sob orientação de:

Dra. Maria Teresa Pessoa de Amorim

Departamento de Engenharia Têxtil

UNIVERSIDADE DO MINHO

1992

RESUMO

O estudo aqui apresentado teve, como linhas orientadoras:

-Recuperação de corante de um banho de tingimento com preto sulfuroso (preto ecológico Diresul RDT), por oxidação durante um processo electrolítico

-Eventual tratamento do banho residual de tingimento por idêntico processo electrolítico

AGRADECIMENTOS

Desejo, por este meio, apresentar os mais sinceros agradecimentos a :

- Dra. Teresa Amorim por toda a orientação, auxílio e disponibilidade demonstrados ao longo da elaboração do presente trabalho.

- Prof. Claude Comel, do Laboratoire de Chimie Physique Appliquée et Environnement (L. C. P. A. E.) do Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, pelo apoio evidenciado durante este estudo.

-Dr. Fernando Castro, do Departamento de Engenharia Metalomecânica da Universidade do Minho, por todo o auxílio prestado.

- Prof. Jean Veron, Director do L. C. P. A. E. por me ter proporcionado a realização de um estágio naquele laboratório.

- Todos os elementos do L. C. P. A. E. que, durante a estadia aí efectuada, me proporcionaram um auxílio inapreciável.

- Aos funcionários do Departamento de Engenharia Metalomecânica da Universidade do Minho, por todo o apoio técnico colocado à minha disposição.

- Dra. Cecília Leão e Dra. Manuela, do Departamento de Biologia da Universidade do Minho e Dra. Deolinda, do CITEVE, pela disponibilidade evidenciada para a concretização de análises indispensáveis à realização do trabalho.

- Aos elementos do Departamento de Engenharia Têxtil da Universidade do Minho que, directa ou indirectamente, contribuíram para a conclusão deste estudo.

SÍMBOLOS

A-Factor de frequência (Equação de Arrhenius)

β -Factor de simetria

b-Constante da Equação de Langmuir

CBO₅-Carência Bioquímica em Oxigénio (ao fim de cinco dias)

CQO-Carência Química em Oxigénio

[D]_s-Concentração de corante na solução

[D]_f-Concentração de corante na fibra

E⁰-Potencial normal de eléctrodo ou potencial de eléctrodo padrão

E-Diferença de potencial

E⁺-Potencial do ânodo

E_a-Potencial do ânodo ; Energia de activação (Equação de Arrhenius)

E⁻-Potencial do cátodo

E_c-Potencial do cátodo

E_{eq}-Diferença de potencial de equilíbrio (corrente nula)

E_D-Tensão de decomposição de um electrólito

E_m-Diferença de potencial mínima

EPH-Eléctrodo Padrão de Hidrogénio

F-Constante de Faraday

fem-Força electromotriz

ΔG -Variação da energia livre de Gibbs

ΔG^0 -Variação da energia livre padrão de Gibbs

i-Intensidade da corrente eléctrica

I-Densidade da corrente eléctrica

I₀-Densidade de corrente eléctrica no equilíbrio

k-Constante de velocidade (Equação de Arrhenius)

η -Sobretensão

n-Número de electrões envolvidos na reacção redox

Ox-Forma oxidada da espécie

|Ox|-Actividade da forma oxidada da espécie

p-Pressão do gás

R-Constante dos gases perfeitos

Red-Forma reduzida da espécie

|Red|-Actividade da forma reduzida da espécie

R_s-Resistência do electrólito

T-Temperatura absoluta

t-Tempo

v-Volume de gás adsorvido pela superfície sólida

V_m-Volume da monocamada completa

ÍNDICE

I - PARTE TEÓRICA	1
I-1-INTRODUÇÃO	1
I-2-TINGIMENTO DE FIBRAS CELULÓSICAS	3
2.1. Corantes para fibras celulósicas	3
2.1.1. Adsorção a superfícies sólidas	4
2.1.1.1. Equação de Langmuir	4
2.1.1.2. Isotérmica de adsorção no tingimento	6
2.1.2. Corantes sulfurosos	7
2.1.3. Síntese de corantes sulfurosos	9
2.1.4. Algumas características dos corantes sulfurosos	11
2.1.5. Corantes sulfurosos solubilizados	12
2.2. Tingimento com corantes sulfurosos	12
2.2.1. Métodos de tingimento	12
2.2.2. Mecanismo do tingimento com corantes sulfurosos	16
2.2.2.1. Redução do corante	17
2.2.2.2. Tingimento	21
2.2.2.3. Oxidação do corante	21
I-3-MÉTODOS ELECTROANALÍTICOS	22
3.1. Classificação dos métodos electroanalíticos	22
3.2. Células electroquímicas	22
3.2.1. Tipos de células electroquímicas	22
3.2.1.1. Células galvânicas	23
3.2.1.2. Células electrolíticas	23
3.3. Potencial de eléctrodo	24

3.3.1.Eléctrodo padrão de hidrogénio (EPH)	24
3.3.2.Série electroquímica	25
3.4.Elementos de termodinâmica das pilhas	26
3.5.Reacções electroquímicas e cinética	28
3.5.1.Curvas $I=f(E)$ e sobretensão	28
3.5.1.1.Curvas $I=f(E)$	28
3.5.1.2.Sobretensão	31
3.6.Electrólise	34
3.6.1.Tensão de decomposição	35
3.6.2.Electrólise a corrente constante	37
I-4-COMPORTAMENTO DE DIFERENTES ELÉCTRODOS EM SOLUÇÕES COM CORANTES	38
4.1.Electrólise com eléctrodos de ferro	38
4.2.Electrólise com eléctrodos de aço	40
4.3.Electrólise com eléctrodos de grafite	41
4.4.Electrólise com eléctrodos de titânio revestido com óxido de ruténio	41
4.5.Soluções aquosas de cloro	41
4.6.Alguns aspectos da Química do cloro	43
4.6.1.Reacção do cloro com compostos inorgânicos	43
4.6.1.1.Azoto amoniacal	43
4.6.1.2.Sulfuretos e ácido sulfídrico	44
4.6.2.Reacção do cloro com compostos orgânicos	45
4.6.2.1.Aldeídos	45
4.6.2.2.Ácidos carboxílicos	45
4.6.2.3.Compostos orgânicos sulfurosos	45

4.6.2.4.Compostos orgânicos azotados	46
4.6.2.5.Formação de triclorometano	46
4.6.2.6.Compostos aromáticos	46
II-PARTE EXPERIMENTAL	47
II-1-INTRODUÇÃO	47
II-2-BANHOS DE TINGIMENTO	47
2.1.Tingimento de malha de algodão crú (banho de tingimento com NaCl)	48
2.2.Tingimento de malha de algodão submetido a fervura alcalina	49
2.3.Tingimento de malha de algodão crú (banho de tingimento com sulfato de sódio)	50
2.4.Banho de tingimento simulado	50
II-3-MÉTODOS EXPERIMENTAIS	51
3.1.Métodos de Análise	51
3.2.Célula electrolítica	51
3.2.1.Dispositivo experimental	51
3.2.2.Selecção de eléctrodos	52
3.2.3.Estudo preliminar das condições do tratamento electrolítico	56
3.2.3.1.Curvas anódica e catódica do sistema banho de tingimento/eléctrodos titânio-óxido de ruténio	56
3.2.3.2.Estudo da influência de alguns factores no tempo de electrólise	58
II-4-ESTUDO DO REDUTOR	63
4.1.Influência da temperatura no potencial redox dos sistemas redutor/hidróxido de sódio e glucose/hidróxido de sódio	63

4.2.Análise do redutor e da glucose por espectrofotometria de Infravermelho	63
4.3.Doseamento de açúcares redutores-Método de Bernfeld	64
4.4.Doseamento enzimático da glucose-Determinação colorimétrica	64
4.5.Conclusão	64
II-5-TRATAMENTO DO BANHO RESIDUAL	65
5.1.Recuperação do corante por oxidação	65
5.1.1.Oxidação por arejamento	65
5.1.1.1.Comparação do efeito do arejamento nos vários banhos residuais	65
5.1.1.2.Controlo de alguns parâmetros durante a fase de arejamento	67
5.1.1.3.Análise do corante recuperado por espectrofotometria de Infravermelho	69
5.1.1.4.Ensaio de tingimento com corante recuperado	69
5.1.1.5.Conclusão	70
5.1.2.Oxidação pelo cloro libertado durante a electrólise	74
5.1.2.1.Tempo de oxidação	75
5.1.2.2.Análise do corante recuperado por espectrofotometria de Infravermelho	76
5.1.2.3.Ensaio de tingimento com o corante recuperado	76
5.1.2.4.Conclusão	76
5.1.3.Oxidação pelo oxigénio libertado durante a electrólise	77
5.1.3.1.Tempo de oxidação	77
5.1.3.2.Conclusão	78
5.2.Tratamento electrolítico	79
5.2.1.pH	82

5.2.2.Potencial redox	83
5.2.3.Conductividade	84
5.2.4.C.Q.O.	85
5.2.5.Teor em matérias dissolvidas	87
5.2.6.Conclusão	88
III-CONCLUSÕES FINAIS	90
IV-ANEXOS	93
I-Potenciais Padrão	93
II-Métodos de Análise	95
III-Análise de alguns parâmetros durante o tingimento de malha de algodão crú	98
IV-Dureza total dos banhos residuais	99
V-Teor em ceras e gorduras do algodão crú	100
VI-Ensaio de arejamento do banho simulado com alguns sais metálicos	100
VII-Análise por Microscopia Electrónica	101
VIII-Dados de Espectrofotometria de Infravermelho	101
IX-Medida da cor nos tingimentos com corante recuperado por arejamento	102
X-Variação da diferença de potencial durante a electrólise	103
V-BIBLIOGRAFIA	104

I - PARTE TEORICA

I-1-INTRODUÇÃO

A maior fonte de poluição proveniente da Industria Têxtil é constituída pelos efluentes provenientes dos processos de pré-tratamento e acabamento, o que pode ser observado no Quadro I-1, que apresenta valores médios para os processos relativos ao algodão.

Processo	Água	CQO	Poluição
	(lKg⁻¹)	(mgO₂l⁻¹)	(%)
Desencolagem	15-20	4000-6000	>50
Fervura	4	7000-12000	10-20
Branqueam.	150-180	80-150	3
Mercerização	7	10-70	<4
Tingimento	30	300-1400	10-20
Estamparia	25	1000	10-20
Lavagem	110	100-300	5
Acabamentos	5	2000	15

Quadro I-1-Poluição provocada por processos de pré-tratamento e acabamento de tecidos de algodão ²¹

A utilização de métodos electrolíticos no tratamento de efluentes têxteis tem sido, desde há algum tempo, objecto de vários estudos^{5,6,18,39}. Este tipo de procedimento tem-se revelado eficaz na reciclagem de banhos de tingimento e na recuperação de componentes dos mesmos, como é o caso de corantes^{14,15,22,44,49}

Normalmente, o processo aplicado baseia-se no funcionamento de células electrolíticas com ânodos em ferro. O metal sofre oxidação, possibilitando a formação de hidróxido de ferro que adsorve o corante e precipita. No entanto, este

procedimento apresenta alguns inconvenientes, como a impossibilidade de recuperação do corante.

Um processo alternativo será a formação durante a electrólise, de um agente oxidante que, gradualmente, insolubiliza o corante, permitindo a sua remoção.

Neste trabalho, é tentado um tratamento electrolítico que possibilite, simultaneamente, a recuperação do corante pelo modo referido.

I-2-TINGIMENTO DE FIBRAS CELULÓSICAS

2.1.- Corantes para fibras celulósicas

A celulose é um polímero formado por unidades de β -D-anidroglicopiranosose, vulgarmente designada por β -D-glucose (Fig. I-1).

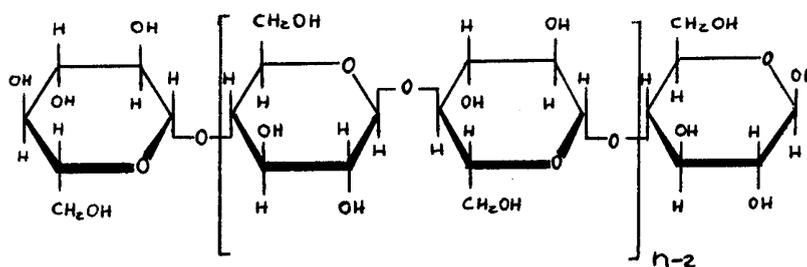


Fig.I-1-Celulose 3

Pertencem ao grupo das fibras celulósicas, todas as de origem vegetal ou produzidas a partir da celulose (como o algodão, linho, viscose) sendo, o algodão, a de maior utilização na Indústria Têxtil.

O algodão é, essencialmente, constituído por celulose (92 a 95%), apresentando outros elementos (como ceras, pectinas, cinzas, açúcares, ácidos orgânicos), cujo peso relativo depende de factores externos como tipo de planta, solo, clima, entre outros ²⁶.

Nas cinzas resultantes da incineração do algodão (em média, 1,2%), são detectados os principais constituintes inorgânicos (carbonatos de sódio, cálcio e magnésio, óxidos de alumínio e férrico, por exemplo) ²⁶.

As fibras celulósicas apresentam, como únicos grupos funcionais, grupos OH e podem fixar os corantes através de diferentes mecanismos, de acordo com o tipo de corante ^{8,13,24,38}.

-Corantes reactivos- Estabelecem ligações covalentes com as fibras celulósicas.

-Corantes directos- Fixam-se à fibra por estabelecimento de pontes de hidrogénio e de Van der Waals.

-Corantes sulfurosos, azóicos e de cuba- São aplicados à fibra numa forma solúvel (pois são insolúveis em água) e, após passagem à sua forma final (forma oxidada), são retidos nos poros da fibra.

Os corantes reactivos surgiram, pela primeira vez, em 1956, sob a responsabilidade da ICI ¹⁰. Foram considerados o maior avanço na Indústria de Corantes mas representam, actualmente, apenas 10% do mercado de corantes para fibras celulósicas ^{12,14}.

Os corantes sulfurosos foram produzidos, pela primeira vez, há mais de um século e ocupam, hoje em dia, o primeiro lugar no campo do tingimento das fibras celulósicas, representando cerca de 30% do mercado ^{12,16,47}.

A escolha de um banho de tingimento à base de um corante sulfuroso, para objecto do presente estudo baseou-se, por um lado, no elevado consumo deste tipo de corante e, por outro, na quantidade considerável de produto que é rejeitado nos banhos de tingimento.

2.1.1. Adsorção a superfícies sólidas

2.1.1.1. Equação de Langmuir

Todos os mecanismos de tingimento têm, como base, a retenção de um corante numa superfície sólida, ou seja, um caso particular do fenómeno denominado adsorção.

Os estudos de tal fenómeno começaram com o conceito de Langmuir da adsorção gasosa, segundo o qual, moléculas de gás em contacto com uma superfície sólida, são capturadas nos poros desta, formando uma camada superficial de espessura molecular, denominada monocamada. Este é um

processo dinâmico, com moléculas a serem retidas na superfície e moléculas a serem libertadas na fase gasosa.

Nesta base conceitual, Langmuir estabeleceu a equação seguinte, denominada equação de Langmuir :

$$p/v = 1/bV_m + p/V_m$$

em que:

- v - Volume de gás adsorvido pelo sólido
- p - Pressão do gás
- V_m - Volume da monocamada completa
- b - Constante, dependente da temperatura

Como a equação mostra, o gráfico de p/v e p ou $1/p$ e $1/v$ é linear .

Embora a situação de tingimento (adsorção a partir de uma solução) seja mais complexa que a adsorção gasosa, a equação de Langmuir pode ser aplicada à maior parte dos processos de tingimento envolvendo fibras hidrófilas.

Neste caso de adsorção, a pressão é substituída pela concentração do corante na solução, $[D]_s$ e o volume v , pela concentração do corante na fibra, $[D]_f$, ambas as variáveis medidas no equilíbrio. Deste modo, também a representação gráfica de $1/[D]_s$ e $1/[D]_f$ é linear (Fig. I-2).

Na adsorção gasosa, o caso mais vulgar é a formação de multicamadas (monocamadas sobrepostas), situação mais complexa e representada, teoricamente, pela equação BET (desenvolvida por Brunauer, entre outros). Esta equação é de aplicação mais vasta que a equação de Langmuir, mas não muito utilizada em estudos de tingimento.

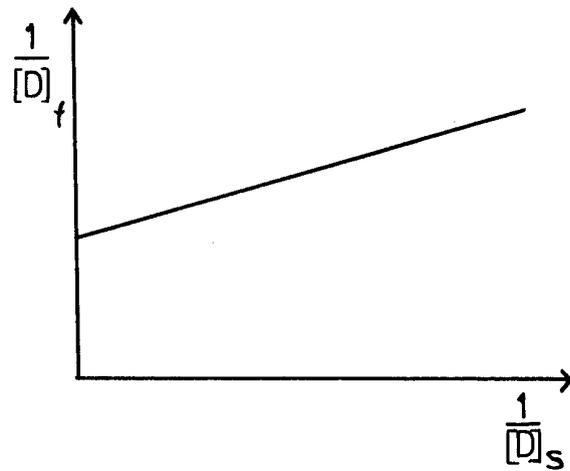


Fig. I-2-Relação entre a concentração de corante na fibra e em solução¹⁰

2.1.1.2. Isotérmicas de adsorção no tingimento

Qualquer fenómeno de adsorção é, vulgarmente, representado por uma isotérmica de adsorção. Para um processo de tingimento, esta é um gráfico de $[D]_f$ e $[D]_s$ ^{3,10} e a curva pode apresentar uma das quatro formas apresentadas na Fig. I-3, o que traduz a natureza das forças corante-fibra.

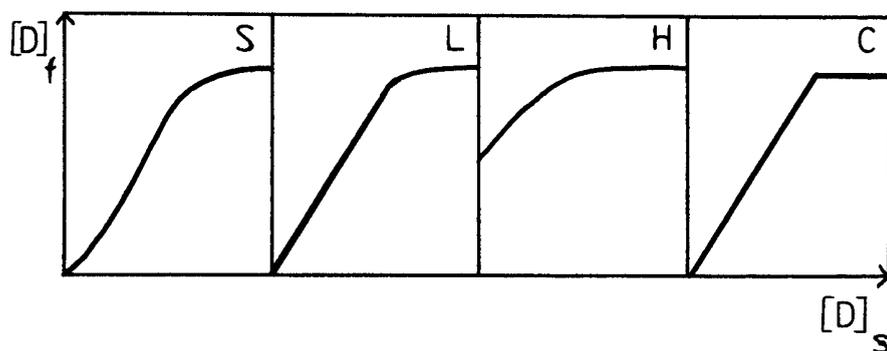


Fig. I-3- Isotérmicas de adsorção nos processos de tingimento¹⁰

As curvas do tipo S, surgem com solutos que têm fortes atrações intermoleculares, paralelas à superfície da fibra e/ou grande competitividade com um segundo soluto.

As isotérmicas do tipo L, são obtidas com solutos com fracas atrações intermoleculares.

As curvas com a forma H, são características de solutos de elevado peso molecular e elevada afinidade com a superfície, incluindo situações de adsorção química.

As isotérmicas do tipo C, surgem com solutos que têm maior tendência a penetrarem na superfície sólida, do que a permanecerem na solução.

A isotérmica mais vulgar no tingimento, é a representada pela curva L, que é obtida para a maioria dos processos que envolvem fibras hidrófilas. A isotérmica do tipo C é representativa do tingimento de fibras hidrófobas com corantes dispersos e, as do tipo H e S, raramente são encontradas.

2.1.2. Corantes sulfurosos

Os corantes sulfurosos são utilizados no tingimento do algodão há mais de cem anos. A sua composição exacta não é conhecida. Os primeiros corantes deste tipo, foram obtidos a partir do aquecimento de misturas de materiais orgânicos (de origem vegetal ou animal), com sulfureto de sódio.

A sua designação é devida ao facto de apresentarem enxofre na sua estrutura, quer na forma de sulfureto estabelecendo ligações entre grupos cromóforos (ou um cromóforo e outro grupo), quer como parte integrante do cromóforo .

Embora a estrutura exacta não seja, por vezes, conhecida, podem ser identificados determinados grupos característicos (Fig.1-4,1-5)⁴⁰.

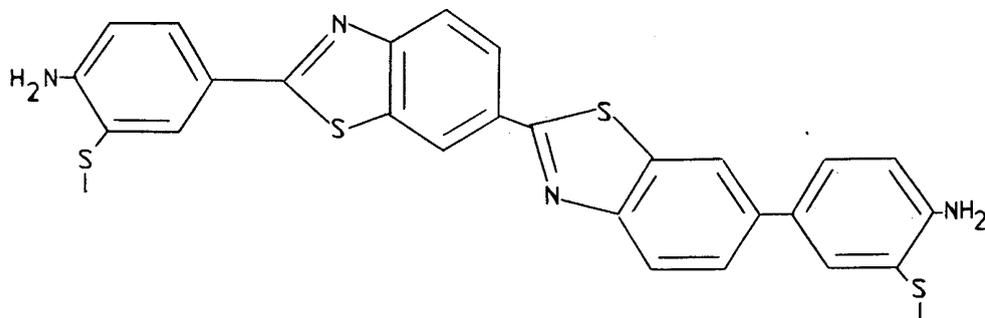


Fig.I-4-C.I. Sulphur Yellow 4 (parte da estrutura)

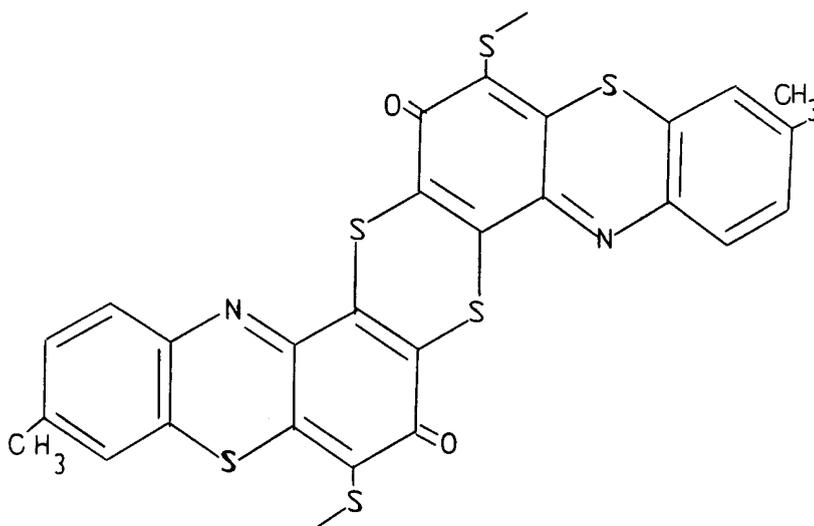


Fig.I-5-C.I. Sulphur Red 5 (parte da estrutura)

O primeiro corante comercial foi, acidentalmente, descoberto em França, em 1873. Croissant e Bretonnière, aquecendo polissulfureto de sódio e uma mistura variada de desperdícios orgânicos, obtiveram um produto de cor castanha, que tingia o algodão^{1,10,12}. O produto foi vendido com a designação de Cachou de Laval ⁴⁰. Hoje em dia, um corante equivalente, é o C.I. Sulphur Brawn 1.

Em 1899, Vidal produziu, pela primeira vez, um corante sulfuroso a partir de compostos intermédios, de estrutura conhecida. O corante, de cor negra, foi denominado Vidal Black (C.I. Sulphur Black 1) e foi obtido a partir de 2,4-dinitrofenol ^{1,10,12,40}.

Até hoje, inúmeros corantes sulfurosos foram produzidos, numa quase completa gama de cores (excepto o vermelho obtendo-se, apenas, tons "bordeaux"). Os azuis e os pretos são os mais importantes, especialmente o C.I. Sulphur Black 1, produzido em larga escala, a nível mundial ⁴⁰.

2.1.3. Síntese de corantes sulfurosos

Os corantes sulfurosos podem ser sintetizados por três processos (processos de tionação) ^{1,10}:

- Aquecimento (a temperatura superior a 200 °C e com agitação) de uma mistura seca de material orgânico e enxofre.

- Aquecimento (a temperatura superior a 200 °C e com agitação) de uma mistura seca de material orgânico e polissulfureto de sódio.

- Aquecimento da mistura orgânica com uma solução aquosa de polissulfureto de sódio, sob refluxo ou em recipiente fechado, sob pressão.

Em qualquer um dos casos, liberta-se sulfureto de hidrogénio, que pode ser absorvido numa solução de hidróxido de sódio.

Os compostos intermédios mais aplicados na produção de corantes sulfurosos são nitrofenóis, aminofenóis, difenilaminas e indofenóis (Fig. I-6, I-7, I-8, I-9 ⁴⁰).

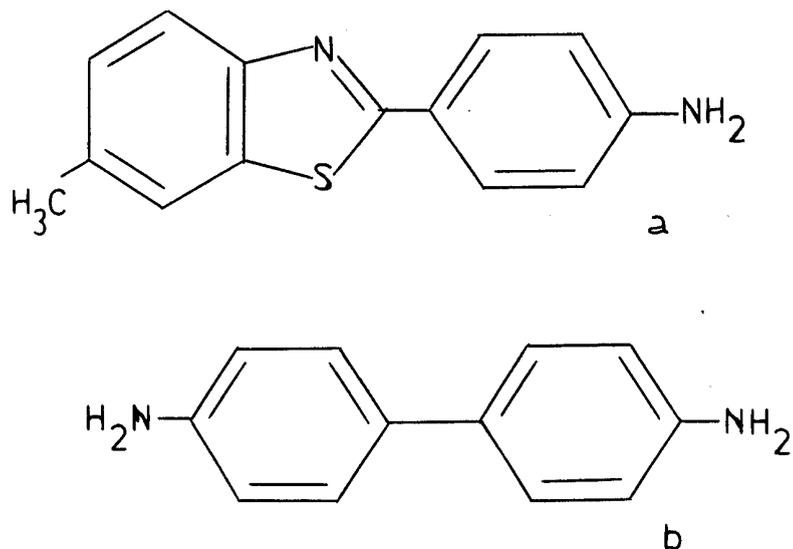


Fig.I-6-Compostos intermediários na síntese do C.I. Sulphur Yellow 4
 a)2-(4'-aminofenil)-6-metilbenzotiazol
 b)4,4'-diaminodifenil

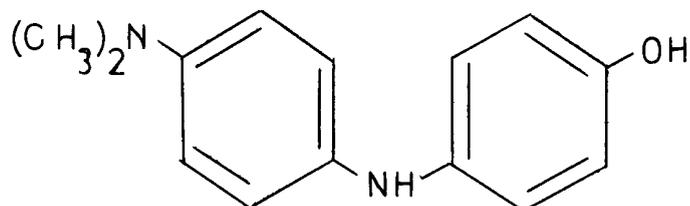


Fig.I-7-Composto intermédio na síntese do C.I. Sulphur Blue 9- Difenilamina

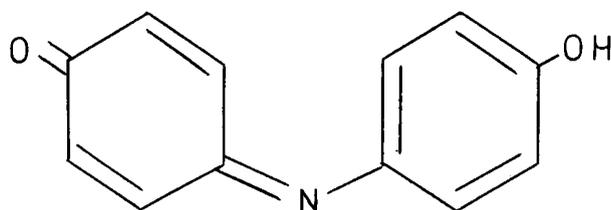
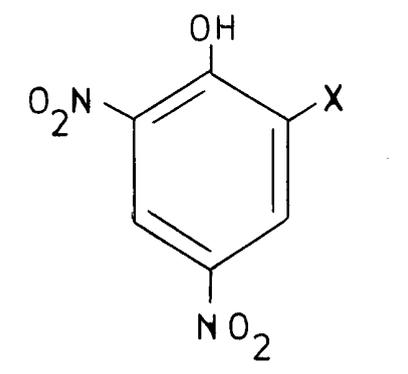


Fig.I-8-Composto intermédio na síntese do C.I. Sulphur Blue 14-Indofenol



**Fig.I-9-Composto intermédio na síntese do
C.I. Sulphur Black 2- 2,4-Dinitrofenol**

2.1.4. Algumas características dos corantes sulfurosos

De entre as características dos corantes sulfurosos podem salientar-se a insolubilidade em água (na forma oxidada), a boa resistência a tratamentos a molhado (excepto branqueamento), a baixa solidez à luz (com excepção dos corantes pretos, azúis e alguns cinzentos) e o reduzido custo ¹.

Na presença de redutores (como sulfureto de sódio, glucose e outros) e em meio alcalino, os corantes sulfurosos apresentam formas solúveis em água. Esta característica é de extrema importância, pois é o único modo de aplicar estes produtos sobre as fibras. Os derivados solúveis têm uma cor diferente do corante original e, quando expostos ao ar, oxidam-se, tornando-se insolúveis e readquirindo a cor inicial ¹².

Muitos corantes sulfurosos provocam perda de resistência na fibra celulósica, facto que é marcante no tingimento com corantes pretos, verificando-se o ataque durante o armazenamento da fibra tingida, fenómeno favorecido por temperatura e humidade elevadas. O enxofre livre que arrasta o corante pode transformar-se em ácido sulfúrico, atacando a celulose.

É de salientar, também, o baixo poder tintureiro dos corantes sulfurosos, o que leva à aplicação de grandes quantidades de produto para a obtenção das tonalidades mais escuras. Cerca de 25% do corante introduzido no banho de tingimento não é fixado pela fibra, perdendo-se nos efluentes de tinturaria ^{10,12}.

2.1.5. Corantes sulfurosos solubilizados

Durante os primeiros tempos, os corantes sulfurosos foram produzidos sob a forma sólida , sendo aplicados com sulfureto de sódio e hidróxido de sódio, de modo a se obter uma forma solúvel. O sulfureto de hidrogénio produzido durante este processo apresenta inconvenientes, pois provoca um odor desagradável e apresenta grande toxicidade, representando um elevado risco.

Um primeiro passo para evitar este problema foi dado em 1936, ao se obterem as primeiras soluções de corantes sulfurosos, pré-reduzidos e de considerável estabilidade. São, actualmente, designados por corantes sulfurosos leuco e obtêm-se por tratamento dos corantes sulfurosos tradicionais com uma mistura alcalina de sulfureto de sódio e bissulfureto de sódio ⁹.

Muito recentemente, foram introduzidos no mercado corantes sulfurosos em solução, (corantes sulfurosos solubilizados) que apresentam vantagens adicionais relativamente ao meio ambiente.

Com efeito, são designados por corantes ecológicos devido ao seu reduzido odor, baixa quantidade de sulfureto de sódio (apenas a suficiente para apresentar o produto sob a forma de solução) e, principalmente, utilização de um redutor sem enxofre na fase de tingimento (na maioria dos casos, glucose). Relativamente aos corantes sulfurosos sólidos, não parecem apresentar diferença significativa nos grupos cromóforos, sendo a principal inovação, o uso de um redutor não sulfuroso ^{16,38}.

2.2. Tingimento com corantes sulfurosos

2.2.1. Métodos de tingimento

De uma forma geral, os processos de tingimento de fibras têxteis podem ser classificados em dois tipos ^{12,38}:

- Esgotamento
- Impregnação

No tingimento por esgotamento, o material têxtil é imerso no banho, assim permanecendo durante todo o processo. A penetração do corante na fibra é determinada pela velocidade de tingimento a qual, por sua vez, depende da velocidade de adsorção e difusão do corante. Os dois últimos factores são dependentes da substantividade do corante, de modo que é fundamental o estabelecimento das condições apropriadas de pH, temperatura, concentração de electrólito e agitação uniforme do sistema banho-fibra.

Podem ser considerados vários tipos de tingimento por esgotamento:

A-Tingimento por esgotamento em Barca

É um processo utilizado para tingir malha em corda. O banho é estático (em alguns casos, pode aplicar-se agitação) e o tecido, parcialmente mergulhado, efectua um número determinado de voltas (1 a 40), com auxílio de um sarilho (Fig.I-10).

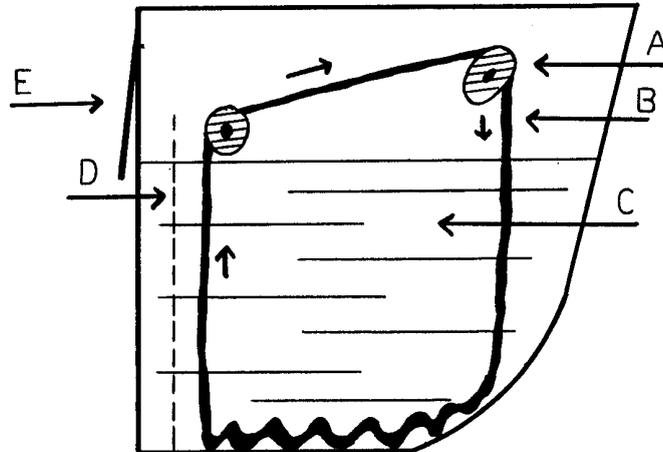


Fig.I-10-Barca de sarilho 20

A-Sarilho

B-Malha

C-Banho de tingimento

D-Anteparo para a adição de corantes

E-Porta

B-Tingimento por esgotamento em Jet

E, também, um sistema de tingimento para malha. Neste caso, o sarilho é substituído por um "jet", o que aumenta a velocidade a que a malha é transportada (superior a 400m/min). Fig.I-11.

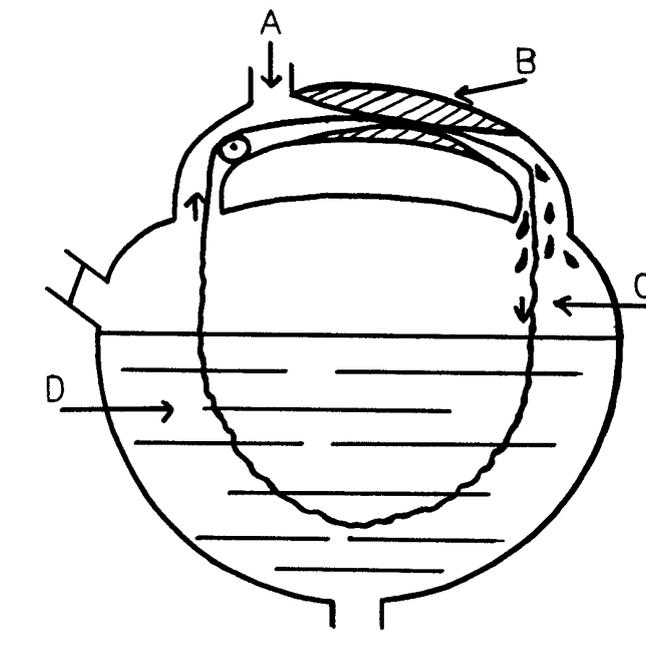


Fig.I-11-Jet (com tubo Venturi)

A-Entrada do banho de tingimento

B-Tubo Venturi

C-Malha

D-Banho de tingimento

C-Tingimento por esgotamento em Jigger

É um método de tingimento de tecido (tingimento ao largo). O tecido está sob a forma de um rolo que, ao desenrolar, provoca a passagem do tecido através do banho. Quando todo o tecido é desenrolado, o sentido do movimento inverte-se (Fig.I-12).

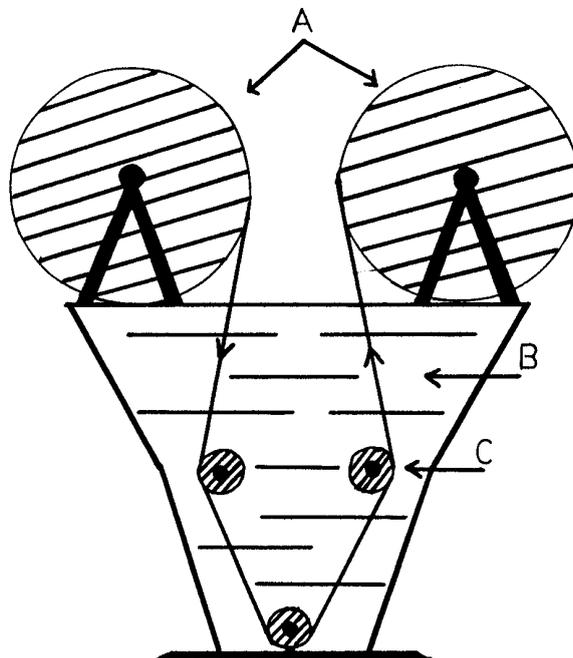


Fig.I-12-Jigger ²⁰

A-Tecido

B-Banho de tingimento

C-Rolo transportador

No tingimento por impregnação, o material têxtil é, em primeiro lugar, impregnado com uma solução ou dispersão de corante e fixação definitiva, em fase posterior (através de vapor/ar quente ou oxidação por reacção química). Em geral, este método só permite a difusão do corante no ponto inicial da deposição e, por esse motivo, é essencial a distribuição uniforme do corante durante a fase de impregnação. Os sistemas de tingimento por impregnação mais usados são:

A-Pad Batch

É um processo de tingimento por impregnação (ou foulardagem) semi-contínuo. O tecido passa pelo banho de tingimento, é espremido por um sistema de rolos (foulard) e é enrolado. Fica em repouso, a frio, após o que é lavado (Fig.I-13).

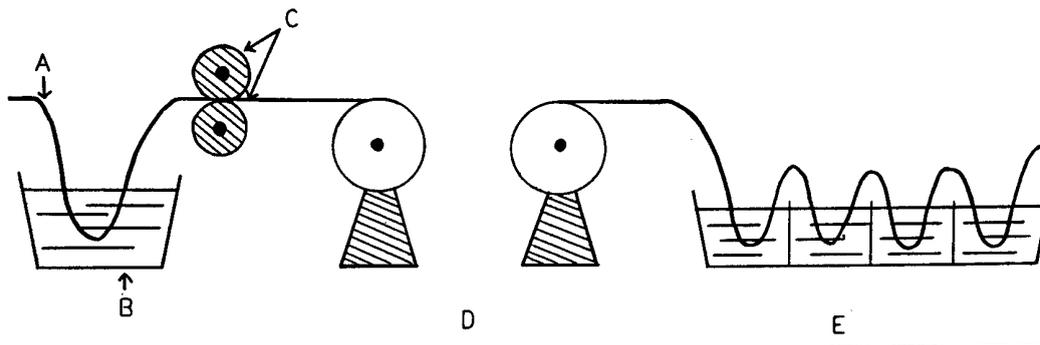


Fig.I-13-Pad Batch

- A-Tecido**
- B-Banho de tingimento**
- C-Rolos espremedores**
- D-Repouso a frio**
- E-Lavagem**

B-Pad Roll

É um processo idêntico ao anterior, mas com a fase de repouso a quente.

C-Pad Steam

É um método de tingimento por impregnação contínuo. O dispositivo é semelhante aos anteriores, com a diferença de que é eliminada a fase de repouso. A fixação do corante é efectuada com vapor.

D-Pad Dry e Pad Termosol

São processos idênticos ao Pad Steam, mas em que a fixação do corante à fibra é feita por calor seco.

2.2.2. Mecanismo do tingimento com corantes sulfurosos

O tingimento com corantes sulfurosos (solubilizados ou não) compreende três fases:

- Redução
- Tingimento
- Oxidação

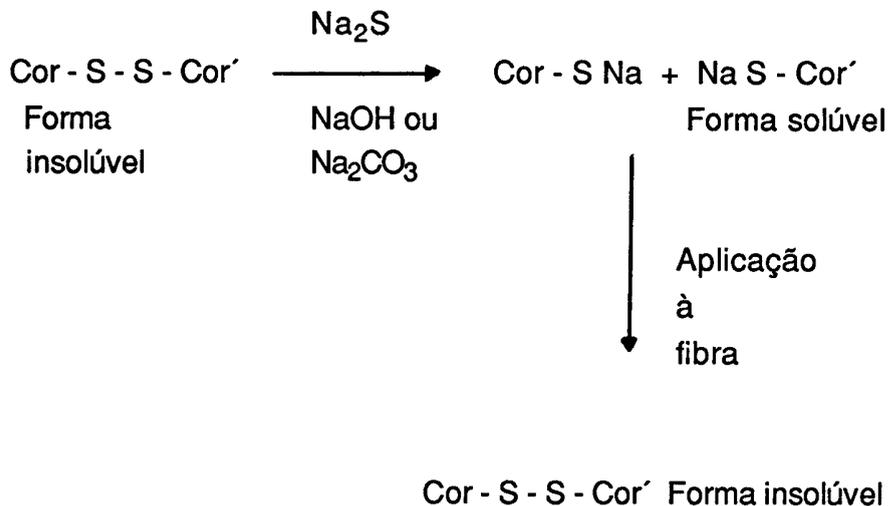
2.2.2.1. Redução do corante

A dissolução do corante consegue-se, transformando a forma insolúvel num derivado solúvel, através de um agente redutor, em meio alcalino.

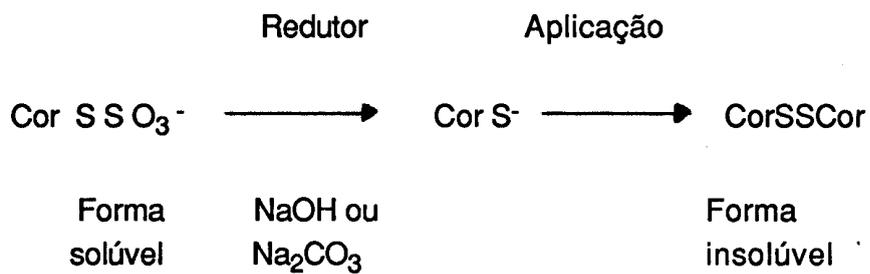
Os agentes redutores mais utilizados são:

- Sulfureto de sódio, Na_2S
- Hidrogenossulfureto de sódio, NaHS
- Sulfureto de amónio, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$
- Hidrossulfito de sódio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$
- Glucose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

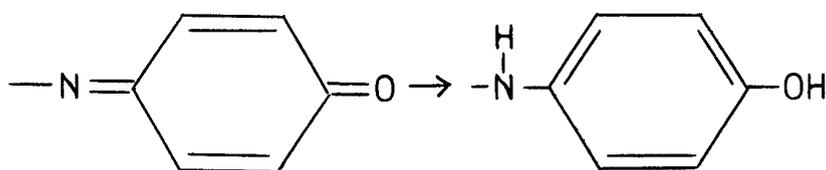
No caso dos corantes sulfurosos tradicionais, a redução é efectuada antes da adsorção pela fibra, por acção do sulfureto de sódio, em meio básico:



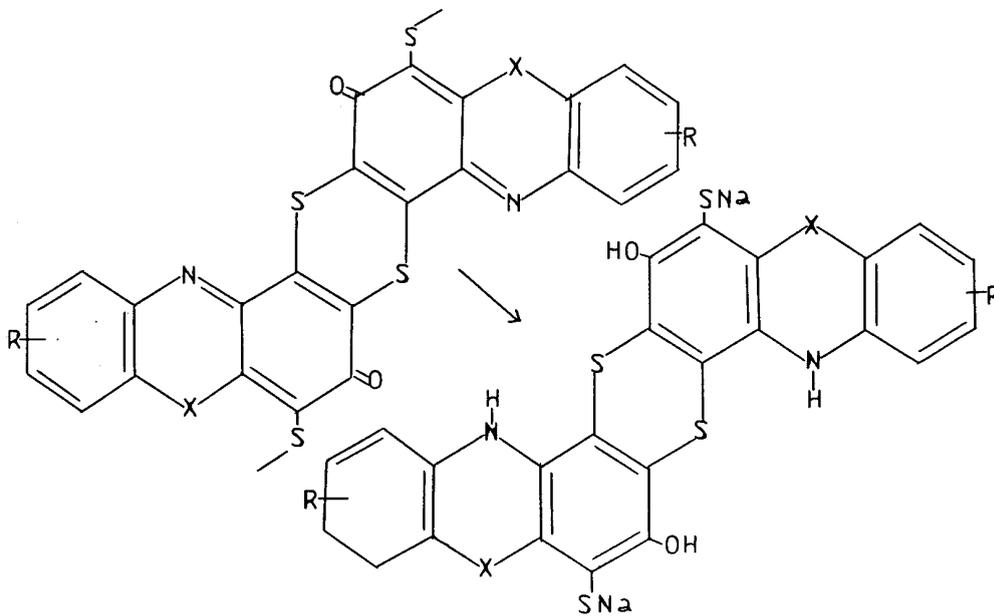
Os corantes sulfurosos solubilizados apresentam-se como derivados do ácido tiosulfónico, solúveis em água e aplicam-se às fibras na presença de NaOH ou Na_2CO_3 e agente redutor. No caso do redutor ser não sulfuroso:



Em alguns casos, também o grupo cromóforo pode ser reduzido, como é o caso do grupo quinona-imina ⁴¹.



Considerando o processo da redução global do corante ⁴¹



em que:

X- S, NH ou O

R- Grupos substituintes ou anéis aromáticos

O maior problema relacionado com a aplicação de redutores com base em sulfuretos, é o elevado teor destes últimos nos efluentes de tinturaria, provocando graves problemas ambientais.

O uso de glucose como agente redutor, em conjunto com hidróxido ou carbonato de sódio, tem vindo a aumentar nos tempos mais recentes. No caso dos corantes sulfurosos solubilizados, a glucose pode ser utilizada como único agente redutor durante o tingimento, sendo indispensável uma temperatura de 90-95°C durante o processo 47.

A acção da base sobre a glucose pode traduzir-se por um tautomerismo de aldoses e cetoses, com enodíois (Fig.I-14).

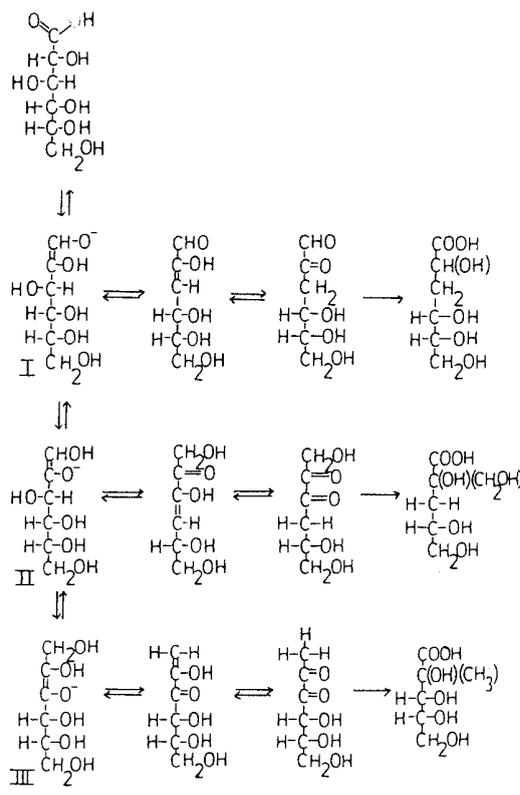


Fig.I-14-Acção do hidróxido de sódio (ou carbonato de sódio) sobre a β - D-Glucose 32

Assim, a acção imediata de uma base, numa solução de β -D-Glucose, é convertê-la numa mistura de três açúcares, todos eles redutores: β -D-Glucose, β -D - Manose e β -D-Frutose (Fig.I-15)

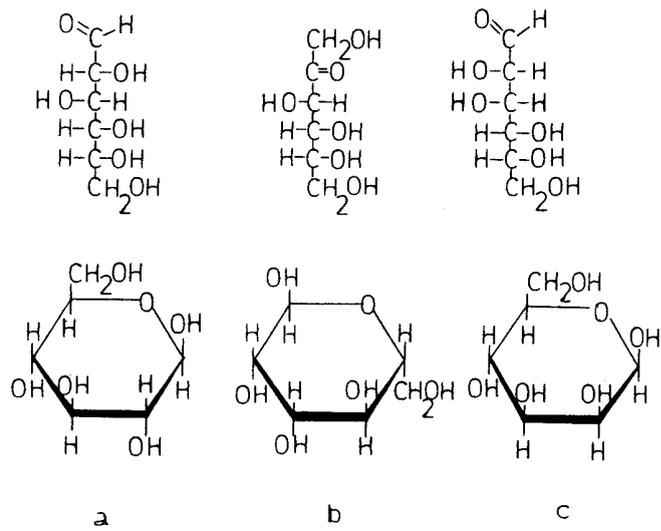


Fig.I-15- a) β -D-Glucose
 b) β -D-Frutose
 c) β -D-Manose

Estes açúcares, sendo aldoses (β -D-Glucose, β -D-Manose) ou cetoses (β -D-Frutose), apresentam grupos aldeído ou cetona, susceptíveis de serem oxidados. É esta a razão da sua acção redutora, desempenhada pelas formas de cadeia aberta. Em solução, estes açúcares existem na forma de cadeia aberta e na forma de anel (resultante da reacção dos grupos aldeído ou cetona com um grupo OH da cadeia, como é exemplificado na Fig.I-16 43,48).

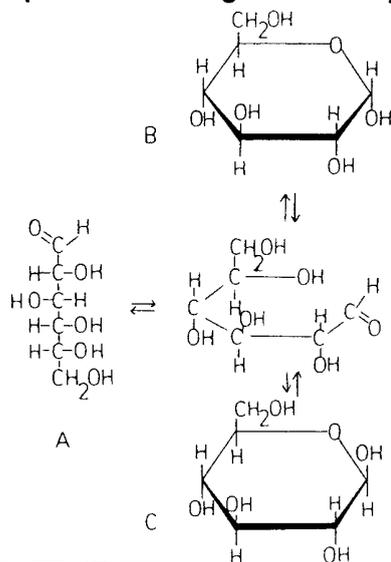


Fig.I-16- Formação da D - Glucopiranosose
 A-D-Glucose-Forma aberta
 B- α -D-Glucose- α -D-Glucopiranosose
 C- β -D-Glucose- β -D-Glucopiranosose

2.2.2.2. Tingimento

A celulose, em meio básico, adquire uma carga superficial negativa. Por este motivo, quando a fibra de algodão é introduzida num banho de tingimento surgem, à sua superfície, cargas eléctricas negativas, devidas à ionização dos grupos funcionais OH das cadeias de celulose. Tal situação dificulta, de modo significativo, a adsorção dos iões do corante sulfuroso (aniões), pois estabelece-se, imediatamente, uma repulsão ião-ião.

Para ultrapassar tal situação, é fundamental a presença de um electrólito neutro no banho de tingimento, no caso presente, cloreto de sódio. Os iões de sódio, ao se aproximarem da fibra, quebram a barreira de potencial superficial, facilitando a adsorção dos iões do corante. Assim, pode dizer-se que a função do electrólito é neutralizar um efeito inibidor. Contudo, com outros sistemas corante-fibra, o mecanismo pode ser distinto.

A quantidade de electrólito depende do corante usado e, no caso de pretos sulfurosos, pode atingir valores muito elevados (até 50% relativamente ao peso da fibra) ¹².

2.2.2.3. Oxidação do corante

Uma vez adsorvido pela fibra, sob a forma de um derivado solúvel, o corante sulfuroso deve ser oxidado a uma forma insolúvel, de modo a ser retido na fibra. O tratamento oxidativo restabelece as ligações por pontes de dissulfureto.

A oxidação pode ser efectuada com aplicação de agentes oxidantes ou por simples exposição ao ar. Durante a fase de oxidação do corante, desenvolve-se a cor final do tingimento.

I-3-MÉTODOS ELECTROANALÍTICOS

O campo da Química Electroanalítica abrange grande número de técnicas, baseadas nos diversos fenómenos que ocorrem numa célula electroquímica.

Todas as grandezas eléctricas básicas (corrente, resistência e diferença de potencial), têm sido utilizadas para fins analíticos, individualmente ou em conjunto. A medida destas grandezas como função do tempo, torna possíveis diferentes técnicas.

3.1-Classificação dos métodos electroanalíticos

Os métodos electroanalíticos podem dividir-se em ²⁵:

-Métodos estáticos

-Métodos dinâmicos

No primeiro grupo, é eliminada a variável tempo e apenas se consideram a intensidade de corrente, o potencial e a condutância. A solução é agitada (ou um dos eléctrodos) e, deste modo, os gradientes de concentração da espécie a determinar, à superfície de um eléctrodo, são independentes do tempo, mas relacionados com a concentração no seio da solução e à superfície, através da camada de difusão.

Nos métodos dinâmicos, tanto a solução como os eléctrodos se mantêm em repouso e o gradiente de concentração, à superfície do eléctrodo, depende do tempo.

3.2-Células electroquímicas

3.2.1-Tipos de células electroquímicas

As células electroquímicas são dispositivos para o processamento de reacções de transferência de electrões (oxidação/redução).

Assim, pode considerar-se dois grupos de células electroquímicas, conforme se trate de reacções espontâneas (convertendo energia química em energia eléctrica) ou de reacções provocadas (convertendo energia eléctrica em energia química) ²⁸:

-Galvânicas ou voltaicas (reacção espontânea)

-Electrolíticas (reacção provocada)

Consistem, essencialmente, em dois eléctrodos (por exemplo, metálicos) mergulhados numa solução de um mesmo electrólito (ou em soluções de electrólitos diferentes). O eléctrodo no qual ocorre a oxidação (perda de electrões) é designado por ânodo. Aquele em que se dá a redução (ganho de electrões), é denominado por cátodo.

As variações electroquímicas são produzidas na interface eléctrodo/solução, enquanto que variações de concentração se produzem no seio do sistema.

3.2.1.1-Células galvânicas

São constituídas por dois eléctrodos e uma ou mais soluções. Convertem, espontaneamente, e de forma mais ou menos completa, energia química em energia eléctrica, podendo fornecer essa energia a um circuito externo.

Dá-se, nestas células, uma reacção química de tal modo que, os electrões libertados no processo de oxidação são transferidos para a superfície do eléctrodo, percorrem o circuito externo e atingem o segundo eléctrodo, junto do qual se dá a redução. Na realidade, a célula galvânica é constituída à custa dos produtos da célula electrolítica que se acumulam nos eléctrodos.

3.2.1.2-Células electrolíticas

Se a energia eléctrica é fornecida por um gerador externo, a célula através da qual se força a passagem da corrente designa-se por célula electrolítica. Neste

caso, as reacções electródicas não são espontâneas e, para ocorrerem, é necessário aplicar uma tensão externa aos eléctrodos.

3.3-Potencial de eléctrodo

De um modo geral, quando se mergulha um eléctrodo numa solução electrolítica, estabelece-se uma diferença de potencial entre o eléctrodo e a solução. Não é possível medir esta diferença, dado que qualquer contacto eléctrico entre uma solução e o circuito externo constitui, ele próprio, uma segunda interface eléctrodo/solução^{30,36,41}. Este valor é medido em relação ao potencial de outro eléctrodo, sempre o mesmo, designado por eléctrodo de referência.

3.3.1-Eléctrodo padrão de hidrogénio (EPH)

Segundo convenção da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), os potenciais de eléctrodo são considerados como a força electromotriz de células formadas pela combinação do eléctrodo em estudo com um eléctrodo padrão de hidrogénio, EPH, considerando-se nulo o potencial que se estabeleça na junção^{33,39}.

O eléctrodo padrão de hidrogénio (ou eléctrodo normal de hidrogénio), é constituído por uma lâmina de platina platinada, imersa numa solução de iões de hidrogénio, de actividade igual à unidade. Uma corrente de hidrogénio borbulha, continuamente, junto à superfície da platina, de modo que o eléctrodo se mantém em contacto constante com a solução e o gás. A pressão gasosa é igual a 1 atm⁴⁶.

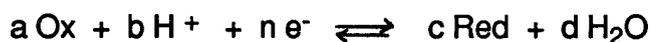
De modo a tornar a área da superfície activa do eléctrodo tão grande quanto possível, a lâmina do metal é revestida com uma camada de platina finamente dividida (negro de platina).

A platina catalisa o estabelecimento do equilíbrio do sistema responsável pelo potencial de eléctrodo:



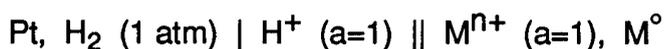
O EPH, quando associado a um eléctrodo experimental, actua como ânodo ou como cátodo, conforme o potencial relativo do eléctrodo experimental.

Segundo a IUPAC, o potencial de eléctrodo apresenta o sinal assumido pelo condutor metálico do eléctrodo experimental, sendo as reacções parciais, escritas como reduções que, de uma forma muito geral, se podem esquematizar por:



3.3.2-Série electroquímica

O potencial de eléctrodo padrão, E° , de um sistema de oxi-redução, pode ser definido como o potencial de uma reacção electródica (relativamente ao EPH), quando a actividade de todos os reagentes e produtos é igual à unidade. Na realidade, trata-se da f.e.m. da célula convencionalmente representada pelo seguinte esquema (no caso de um eléctrodo metálico mergulhado na solução de um dos seus sais):



EHP

Eléctrodo metálico

sendo, a f.e.m., a diferença entre dois potenciais de eléctrodo,



São conhecidos os potenciais electródicos padrão de um grande número de reacções parciais (escritas como reduções), formando uma série electroquímica, apresentada no Anexo I²⁵.

Quanto mais positivos são os valores de E° , mais facilmente essas reduções ocorrem. A medida que o valor de E° diminui (tornando-se negativo para muitas reacções), diminui a tendência da reacção ocorrer como redução. Assim, tais casos correspondem a situações em que as reacções tendem a dar-se no sentido oposto, ou seja, como oxidações.

3.4-Elementos de termodinâmica das pilhas

Considere-se, por exemplo, a reacção :



Se todas as substâncias que participam no processo da célula se encontrarem, a determinada temperatura, no seu estado normal (ou estado padrão) , a variação da energia livre da reacção atingirá o seu valor normal, ΔG° , e a f.e.m. da célula será o seu potencial normal, E° . Estas duas grandezas relacionam-se pela expressão:

$$\Delta G^\circ = - nFE^\circ$$

em que :

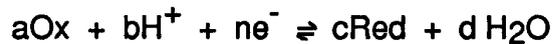
n - número de electrões

F - constante de Faraday

Quando, na célula, se passa uma reacção espontânea, ΔG° é negativo, tratando-se de uma pilha com f.e.m. positiva.

Equação de Nernst

Se considerarmos o equilíbrio,



o potencial, E, de qualquer eléctrodo é dado pela equação de Nernst, na sua forma generalizada ^{23,25,50}:

$$E = E^\circ + (R T / nF) \ln |\text{Ox}|^a |\text{H}^+|^b / |\text{Red}|^c$$

em que :

E° - Potencial normal de eléctrodo ou potencial padrão

R - Constante dos gases perfeitos

T - Temperatura absoluta

n - Número de electrões transferidos na reacção

F - Constante de Faraday

|Ox| - Actividade da forma oxidada da espécie

|Red| - Actividade da forma reduzida da espécie

No caso, por exemplo, da reacção:



a equação de Nernst tem a forma,

$$E = E^\circ + (R T / nF) \ln |\text{MnO}_4^-| |\text{H}^+|^8 / |\text{Mn}^{2+}|$$

Em geral, é mais utilizada a expressão ,

$$E = E^\circ + (2,3206 R T / nF) \log |\text{Ox}|^a |\text{H}^+|^b / |\text{Red}|^c$$

Substituindo as actividades pelas concentrações e as constantes pelos respectivos valores (supondo a temperatura de 25 °C), a equação de Nernst toma a forma:

$$E = E^{\circ} + (0,06 / n) \log [\text{Ox}]^a [\text{H}^+]^b / [\text{Red}]^c$$

Designa-se por E^+ o potencial do ânodo e por E^- o potencial do cátodo sendo a f.e.m., E , definida como :

$$E = E^+ - E^-$$

3.5. Reacções electroquímicas e cinética

3.5.1 Curvas $I = f(E)$ e sobretensão

Considera-se uma célula electrolítica constituída por um electrólito em que mergulham um eléctrodo metálico (por exemplo Pt), um eléctrodo padrão e um contra-eléctrodo de serviço.

Com este dispositivo e mediante uma fonte de corrente, pode-se impor uma diferença de potencial conhecida, entre a referência e o electrodo metálico.

3.5.1.1. Curvas $I=f(E)$

Nas condições experimentais indicadas em 3.5.1., mede-se a corrente através do electrólito e obtêm-se as chamadas curvas de densidade de corrente-potencial, $I = f(E)$.

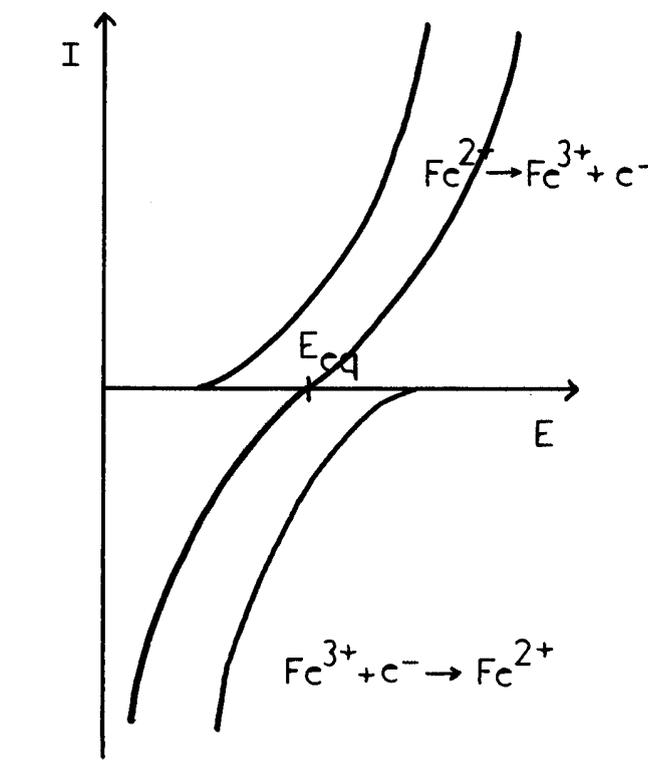
Convencionalmente, as curvas são representadas do seguinte modo:

- I é positivo quando o eléctrodo metálico é considerado como ânodo

- I é negativo quando o eléctrodo metálico é considerado como cátodo.

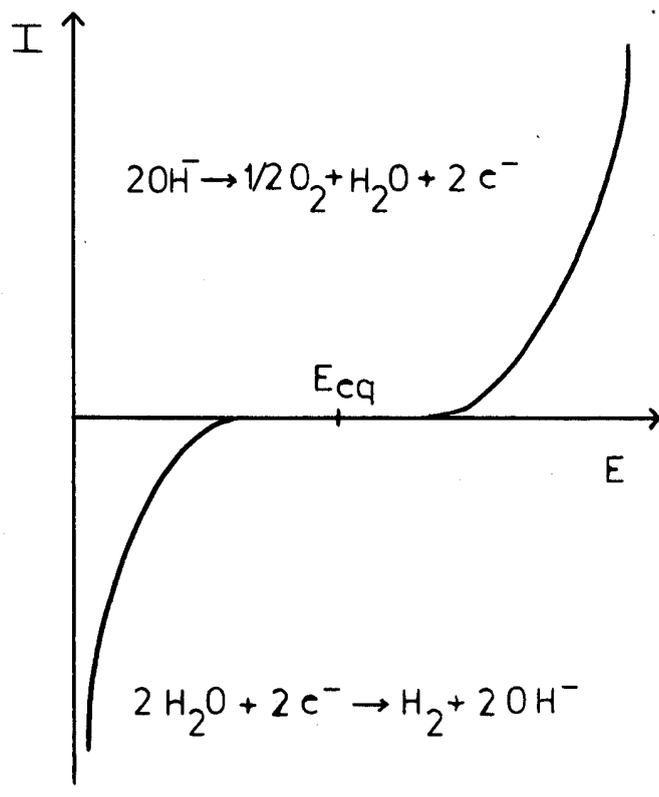
Pode observar-se, assim, dois tipos extremos de semi-reacções, quer de oxidação, quer de redução.

No primeiro caso, incluem-se as reacções rápidas, sendo os sistemas considerados como reversíveis, aos quais corresponde uma curva $I=f(E)$ semelhante à representada na Fig.1-17 (curva da electrólise de uma solução de iões férricos e ferrosos, em igual concentração, com eléctrodos de platina).



**Fig1-17-Curva $I = f(E)$,
densidade da corrente - potencial
de um sistema reversível**

Ao segundo caso, pertencem as reacções lentas sendo os sistemas mais ou menos irreversíveis, obtendo-se curvas $I=f(E)$ semelhantes à representada na Fig.I-18 (electrólise de uma solução de hidróxido de sódio, com eléctrodos de platina).



**Fig.I-18-Curva $I=f(E)$,
densidade de corrente-potencial
de um sistema irreversível**

No caso dos sistemas reversíveis pode considerar-se que se trata de uma semi-pilha onde se desenvolve só uma semi-reacção, enquanto que, nos sistemas irreversíveis ocorrem, em geral, duas semi-reacções.

Existe, nos dois casos, um valor de potencial para o qual $I=0$, que corresponde à situação de "equilíbrio". Para obter uma densidade de corrente diferente de zero, é necessário um potencial superior ao de equilíbrio.

3.5.1.2.Sobretensão

Para que uma interface eléctrodo/solução, seja atravessada por uma corrente eléctrica, é necessário um potencial de eléctrodo superior ao correspondente ao equilíbrio teórico.

A diferença entre o potencial aplicado e o seu valor teórico é designada por sobretensão 2.7.25

Quer os processos catódicos, quer anódicos, apresentam uma sobretensão, a qual depende de diferentes factores, como concentração, libertação de gases e material de eléctrodo. Tal situação corresponde à polarização dos eléctrodos.

Quando um processo anódico revela efeito de sobretensão, o potencial aplicado necessário para provocar a oxidação, terá sempre um valor mais positivo que o potencial calculado. Para os processos catódicos, a sobretensão torna o potencial aplicado mais negativo que o previsto.

Não é possível, recorrendo apenas a conceitos termodinâmicos, estabelecer a relação entre densidade de corrente e sobretensão. Para isso, é necessário considerar a situação do ponto de vista cinético.

A corrente eléctrica depende, não só da resistência do electrólito, R_s , (que provoca a queda óhmica na solução, iR_s), mas também do material do eléctrodo, da presença de gases na vizinhança do mesmo, da formação de uma camada de difusão, entre outros factores, todos eles relacionados com a cinética da reacção.

O modelo teórico vulgarmente utilizado para explicar esta situação é o de Butler-Volmer ^{7,25}, que é o correspondente cinético da equação termodinâmica de Nernst. Este modelo cinético permite explicar as curvas $I=f(E)$.

A equação de Butler-Volmer pode ser apresentada na forma^{7,25}:

$$I = I_0 \left[e^{(1-\beta)\eta F/RT} - e^{-\beta\eta F/RT} \right]$$

em que:

i -Densidade de corrente

i_0 -Densidade de corrente no equilíbrio

η -Sobretensão

β -Factor de simetria

F -Constante de Faraday

R -Constante dos gases perfeitos

T -Temperatura absoluta

A representação gráfica da equação de Butler-Volmer é indicada na Fig.I-19.

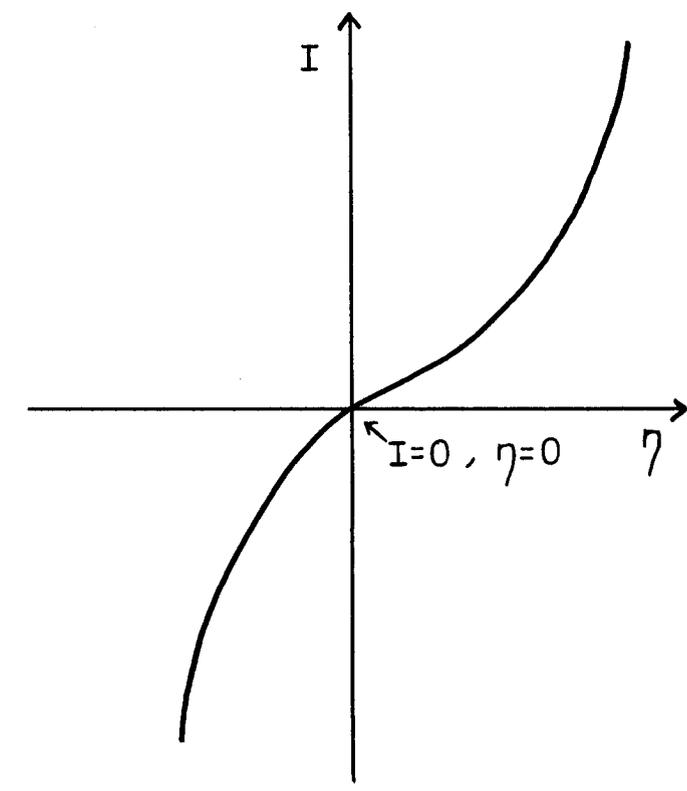


Fig.I-19-Representação gráfica da equação de Butler-Volmer 7,25

Na prática, para explicar as curvas obtidas, considera-se a sobretensão total como o somatório de sobretensões parciais.

- Sobretensão de concentração

Este tipo de sobretensão é devido à variação de concentração na vizinhança do eléctrodo.

Sempre que uma corrente passa através de uma interface eléctrodo/solução, a concentração da espécie electroactiva, perto da superfície do eléctrodo, sofre uma alteração, relativamente à do seio da solução. Tal gradiente de concentração é devido à reacção de eléctrodo, provocando um fenómeno de difusão.

Na prática, este tipo de sobretensão pode ser reduzido pela utilização de eléctrodos de grande superfície e mantendo a corrente a baixo valor, o que conduz a uma diminuição da densidade de corrente.

Através da agitação e temperaturas elevadas, aumenta-se a velocidade de transporte de massa, por fenómenos de convecção.

- Sobretensão gasosa

A libertação de gases junto de um eléctrodo origina uma sobretensão muito maior que o caso anterior. O fenómeno é particularmente importante no caso da libertação de hidrogénio e oxigénio. A sobretensão gasosa depende de vários factores tais como, temperatura e pH.

-Sobretensão devida ao material do eléctrodo

Para uma mesma reacção electroquímica existem diferentes valores de sobretensão, de acordo com o material dos eléctrodos utilizados. É o caso, por exemplo, da formação de H_2 , O_2 , Cl_2 .

Para uma dada densidade de corrente, a sobretensão em superfícies metálicas depende da composição dessas superfícies.

A sobretensão, para um dado valor de densidade de corrente, diminui com o aumento da rugosidade da superfície do eléctrodo. Tal facto, é devido a um aumento da área eficaz e, conseqüentemente a uma diminuição na densidade de corrente.

Em alguns processos forma-se, à superfície do eléctrodo, uma película de óxido ou de qualquer outra substância, que determina uma resistência à passagem da corrente. Este inconveniente pode ser evitado de duas formas:

-Aumentando a área do eléctrodo (o que conduz a uma diminuição da densidade de corrente) .

-Tratando a superfície (o que impede a formação da camada de revestimento ou anula o seu efeito prejudicial).

Ao utilizar um eléctrodo de titânio observa-se, à sua superfície, a formação de uma camada não condutora de óxido de titânio. Esta situação é evitada revestindo o metal com uma película semicondutora de óxido de ruténio ou de irídio. Desta forma anula-se o efeito "isolador" do óxido de titânio.

Os eléctrodos de titânio revestidos de óxido de ruténio são os que apresentam a menor sobretensão para a libertação de cloro e, os de titânio revestido de óxido de irídio, a menor sobretensão na formação de oxigénio.

3.6.Electrólise

No estudo de uma electrólise é fundamental conhecer as curvas $I = f(E)$ correspondentes ao cátodo (onde se dará a redução) e ao ânodo (onde ocorrerá a oxidação). Desta forma, é possível determinar a diferença de potencial para obter determinada densidade de corrente.

3.6.1.. Tensão de decomposição

Se a voltagem aplicada for gradualmente aumentada, haverá um ligeiro acréscimo da intensidade da corrente até que, quando atingir a tensão de decomposição, aumentará bruscamente.

Designa-se por tensão de decomposição de um electrólito, E_D , a menor diferença de potencial que deve ser aplicada entre os eléctrodos, de modo a se produzir uma electrólise contínua (Fig. I-20).

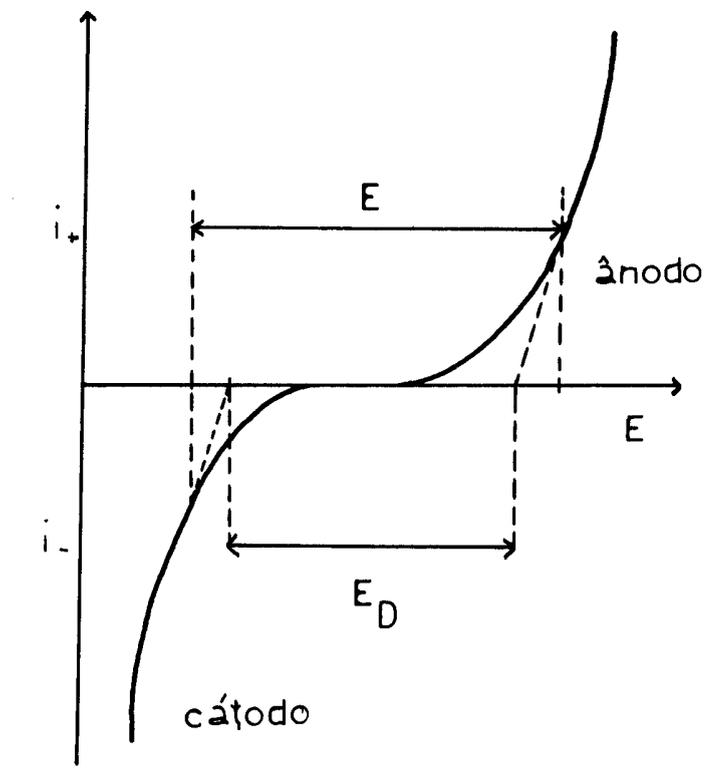


Fig. I-20- Tensão de decomposição e de electrólise

E_D -Tensão de decomposição

E -Tensão aplicada

No caso ideal, verificar-se-ia a lei de Ohm com uma variação linear. Na prática, a tensão de decomposição não é perfeitamente definida, observando-se um arredondamento devido às reacções que se registam nos eléctrodos.

Quando a electrólise ocorre em meio aquoso existe, em principio, a possibilidade de libertação de hidrogénio no cátodo e de oxigénio no ânodo. Estas reacções indicam-se no quadro I-2.

	Cátodo	Ânodo
Meio Ácido	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
Meio Básico	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	$4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$

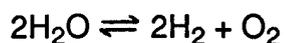
Quadro I- 2-Electrólise em meio aquoso

Em todos os casos, os potenciais anódico e catódico apresentam, respectivamente, os valores (em condições normais de pressão e temperatura) :

$$E_a = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$

$$E_c = - 0,06 \text{ pH}$$

Este sistema corresponde, sempre, à electrólise da água, segundo a reacção :



que só pode ocorrer a partir de uma diferença de potencial E_m , relacionada com a variação da energia livre de Gibbs :

$$\Delta G = -nFE_m = -nF(E_c - E_a) = 474,8 \text{ kJ}$$

cujo valor é independente do pH.

Para este valor de diferença de potencial, a intensidade de corrente é igual a zero.

3.6.2. Electrólise a corrente constante

De entre os vários métodos de electrólise, este é o de maior interesse no âmbito do presente trabalho.

Na electrólise a corrente constante, fixa-se o valor desta grandeza por um período de tempo suficiente, de modo a dar-se a reacção completa das espécies em estudo.

Se, em solução, existirem várias espécies susceptíveis de, por exemplo, serem reduzidas, a reacção começará pela espécie de potencial menos negativo.

Na fig.I-21 representa-se a variação do potencial catódico com o tempo, para uma electrólise a corrente constante, de uma solução contendo quatro espécies que se vão reduzindo a potenciais sucessivamente mais negativos.

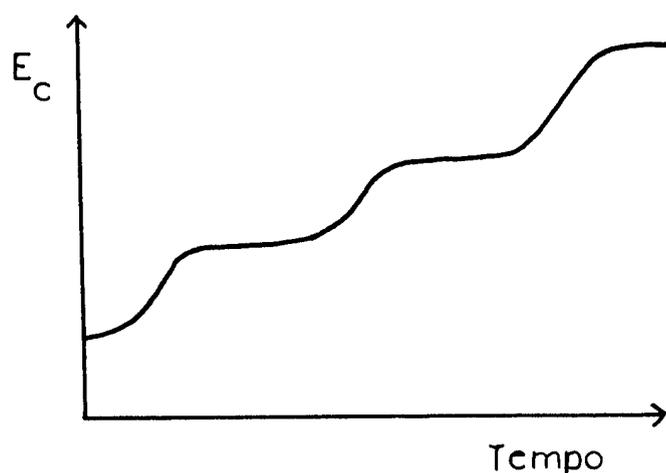


Fig.I-21-Variação do potencial catódico numa solução com quatro espécies diferentes 25

I-4-COMPORTAMENTO DE DIFERENTES ELÉCTRODOS EM SOLUÇÕES COM CORANTES

Neste ponto do trabalho tentar-se-á apresentar, teoricamente, o comportamento esperado relativamente aos eléctrodos utilizados nos processos electrolíticos em estudo, pois a situação é diferente, conforme os sistemas considerados.

4.1.- Electrólise com eléctrodos de ferro

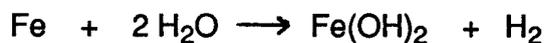
Ao efectuar-se uma electrólise com eléctrodos de ferro espera-se, no ânodo, a oxidação do ferro ⁴⁹:



e, no cátodo, a libertação de hidrogénio:



Globalmente, verificar-se-á:



No entanto, de acordo com o pH da solução podem existir diferentes espécies férricas e ferrosas, como se pode observar na Fig.I-22 ¹⁹

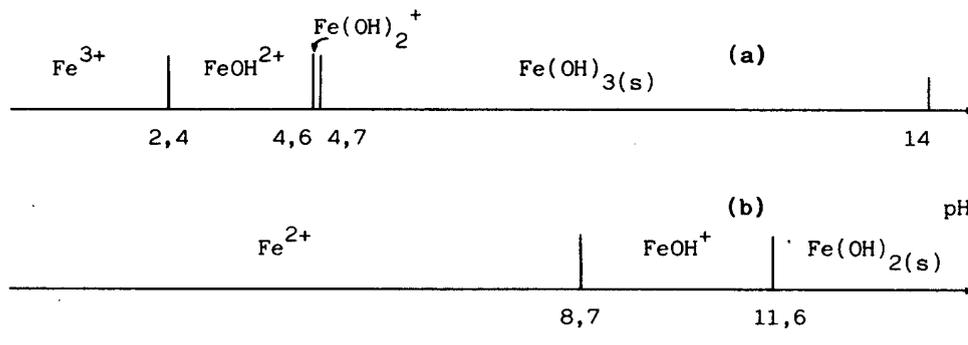
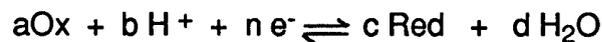


Fig.I-22-Domínio de existência das diferentes formas de Fe(III) (a) e Fe(II) (b) em função do pH

O facto do pH influenciar o equilíbrio do ferro na água, significa que existe uma relação entre o potencial de oxi-redução e aquele parâmetro. Se se considerar o equilíbrio:



a equação de Nernst aplicada a este equilíbrio pode ser escrita na forma:

$$E = E^\circ + 0,06/n (a \log |\text{Ox}| - c \log |\text{Red}|) - 0,06 b/n \text{ pH}$$

Esta expressão traduz o facto de E ser uma função linear do pH e do log das actividades do oxidante e do redutor.

Para um conjunto de reacções correspondente aos pares Ox_1/Red_1 , $\text{Ox}_2/\text{Red}_2, \dots$ obtém-se um diagrama potencial-pH, designado diagrama termodinâmico ou diagrama de Pourbaix.

Para o equilíbrio Fe-H₂O, o diagrama termodinâmico tem a representação da Fig.I-23 ¹⁹.

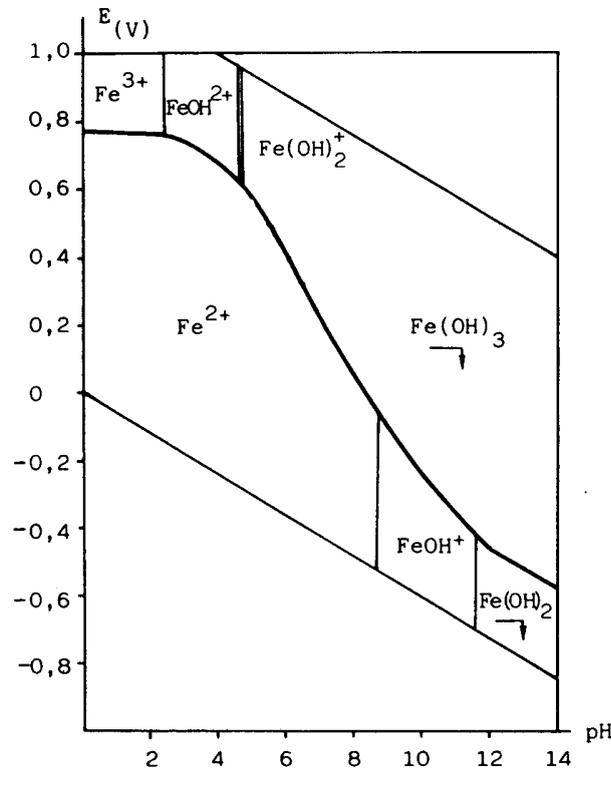


Fig.I-23-Diagrama de equilíbrio $E=f(\text{pH})$ do sistema Fe-H₂O

Assim, durante a electrólise, o hidróxido de ferro (II ou III, de acordo com o pH e o potencial redox da solução) actuará como um floculante, levando à formação de sedimentos. Desta forma, espera-se a remoção do corante da solução (por adsorção do hidróxido de ferro) e eliminação da cor.

4.2.- Electrólise com eléctrodos de aço inoxidável

Neste caso, espera-se um comportamento semelhante, devido ao facto do ferro ser elemento constituinte do aço inoxidável. Dever-se-á observar um fenómeno de coagulação/floculação durante a electrólise, conduzindo à remoção do corante por adsorção pelo hidróxido de ferro formado.

4.3.- Electrólise com eléctrodos de grafite

A utilização de um par de eléctrodos de grafite, conduz à formação de hidrogénio no cátodo e cloro no ânodo (este último devido à presença dos iões Cl^- nas soluções podendo, também, libertar-se oxigénio).

-Cátodo:



-Anodo:



ou



Neste caso, o ânodo permanecerá inalterado. A acção oxidante do cloro (ou oxigénio) deverá fazer-se sentir nos componentes da solução, concretamente, no corante, prevendo-se a sua oxidação e insolubilização.

4.4.- Electrólise com eléctrodos de titânio revestido com óxido de ruténio

Nestas condições ocorrerá, tal como no caso anterior, a libertação de hidrogénio no cátodo e cloro (ou oxigénio) no ânodo. Este tipo de eléctrodos é particularmente adequado a processos electrolíticos com libertação de cloro, dada a sua resistência à acção daquele agente oxidante.

4.5.- Soluções aquosas de cloro

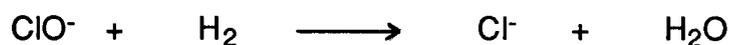
A introdução de cloro gasoso em água, conduz à sua decomposição (total para $\text{pH} > 4,5$), formando-se cloretos e ácido hipocloroso ^{19,42}, segundo a reacção:



Em presença de iões OH^- , formam-se iões hipoclorito :



No cátodo os iões hipoclorito podem, por outro lado, ser reduzidos pelo hidrogénio libertado:



Nos processos electrolíticos em que se liberta cloro no ânodo, podem ocorrer todas estas reacções e, além disso, o ácido hipocloroso reagir com os iões hipoclorito, levando à formação de iões clorato e cloreto:



Os iões H^+ libertados podem, ainda, reagir com os iões ClO^- , formando-se ácido hipocloroso que, por sua vez, conduz à formação de mais iões cloreto e clorato.

Em meio alcalino, como é o caso do banho de tingimento em estudo, pode dar-se, também, a decomposição dos iões hipoclorito, directamente em iões clorato, cloreto e clorito:



De referir, ainda, o facto de que algumas destas reacções são favorecidas pela temperatura. É o caso, por exemplo, das referidas em último lugar.

No caso das diferentes formas de cloro em água, o diagrama de equilíbrio $E=f(\text{pH})$ tem a representação indicada na Fig. I-24.

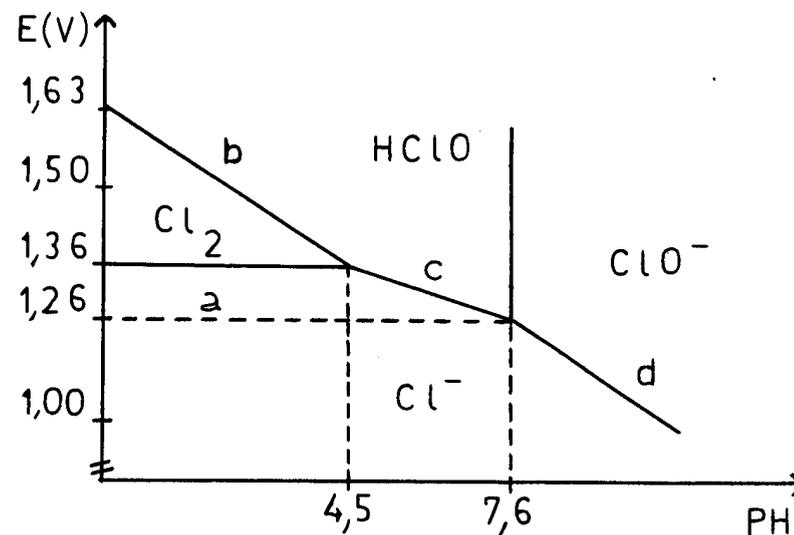


Fig. I-24- Diagrama de equilíbrio $E=f(\text{pH})$ do sistema $\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}^{19}$

Para os pares de oxi-redução considerados, a relação entre potencial redox e pH é dada por:

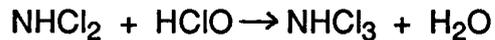
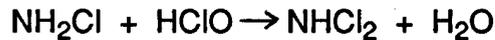
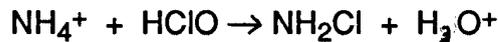
- Cl_2/Cl^- $E = E^\circ = 1,36 \text{ V}$ (ramo a)
- HClO/Cl_2 $E = 1,63 \text{ V} - 0,06 \text{ pH}$ (ramo b)
- HClO/Cl^- $E = 1,49 \text{ V} - 0,03 \text{ pH}$ (ramo c)
- ClO^-/Cl^- $E = 1,72 \text{ V} - 0,06 \text{ pH}$ (ramo d)

4.6. Alguns aspectos da Química do cloro

4.6.1. Reacção do cloro com compostos inorgânicos

4.6.1.1. Azoto amoniacal

Em solução aquosa, a acção do cloro sobre o azoto amoniacal, pode traduzir-se na formação de cloroaminas ¹⁹:

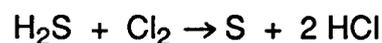


Se a quantidade de cloro for suficientemente elevada, pode atingir-se a oxidação total do azoto amoniacal em azoto gasoso:

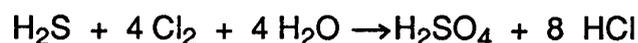


4.6.1.2.Sulfuretos e ácido sulfídrico

O ácido sulfídrico reage com o cloro, precipitando enxofre ou formando ácido sulfúrico ¹⁹



e



Na primeira reacção, 1 mg de H_2S é oxidado por 2,08 mg de Cl_2 e, na segunda, por 8,35 mg de Cl_2 .

Para valores de pH menores que 6,5 a oxidação dos sulfuretos dá-se, predominantemente, de acordo com a segunda equação (até à formação de sulfato). Para valores superiores, observam-se as duas reacções químicas, formando-se enxofre livre e ácido sulfúrico. A pH 9 ou 10, estas duas últimas espécies existem numa proporção de, aproximadamente, 50%.

No entanto, podem ocorrer reacções secundárias que conduzam à formação de polissulfuretos, sulfitos e tiosulfatos ¹⁹.

4.6.2. Reacção do cloro com compostos orgânicos

4.6.2.1. Aldeídos

O cloro oxida o grupo aldeído, formando-se um ácido carboxílico, libertando-se iões hidrogénio e iões cloreto. A reacção com, por exemplo, açúcares (como a glucose) ou ácidos gordos é, em geral, muito lenta ¹⁹. Neste caso, se a reacção for completa, o composto orgânico é convertido em, CO₂ e H₂O. De um modo geral, são reacções demasiado lentas para serem consideradas significativas no tratamento de efluentes ¹⁹.

4.6.2.2. Ácidos carboxílicos

Os ácidos carboxílicos são muito estáveis à acção do cloro, principalmente, ácidos alifáticos saturados ¹⁹. As únicas reacções importantes são sobre as cadeias alifáticas com ligações insaturadas.

4.6.2.3. Compostos orgânicos sulfurosos

O enxofre é mais facilmente oxidado pelo cloro que o carbono.

A oxidação de tióis, R-SH, pelo cloro conduz à formação de dissulfuretos



É uma reacção deste tipo que se pretende provocar (através de oxigénio no arejamento e de cloro ou oxigénio, na electrólise), para recuperar o corante sulfuroso do banho de tingimento.

A velocidade de formação de dissulfuretos é bastante elevada enquanto que a sua degradação é mais lenta. Isto pode significar que o corante pode ser facilmente oxidado (estabelecendo-se as ligações por pontes de dissulfureto) antes de ser totalmente degradado.

Da reacção anterior conclui-se que, por cada mg de enxofre é necessário 1,1mg de Cl₂.

4.6.2.4. Compostos orgânicos azotados

As aminas alifáticas reagem rapidamente com o cloro, formando-se cloroaminas. As cloroaminas orgânicas são muito mais estáveis à acção do cloro do que as inorgânicas.

4.6.2.5. Formação de triclorometano

O triclorometano (clorofórmio) resulta da acção do cloro sobre moléculas com grupos metilo ligados ao carbonilo. É o caso de metilcetonas e compostos aromáticos com dois grupos OH em posição -meta.

4.6.2.6. Compostos aromáticos

As reacções mais características da cloração em compostos aromáticos, são as reacções de substituição. Os produtos da reacção dependem dos grupos substituintes dos anéis aromáticos, que podem favorecer ou inibir a reacção.

Para os compostos aromáticos monocíclicos, é possível prever a natureza dos produtos de cloração. No entanto, no caso de moléculas complexas, com vários anéis aromáticos e grupos substituintes é difícil estabelecer, previamente, o tipo de compostos que se poderão formar.

II-PARTE EXPERIMENTAL

II-1-INTRODUÇÃO

Nesta parte do trabalho, são apresentados os métodos de tratamento e análise aplicados aos banhos de tingimento em estudo (obtidos em quatro diferentes situações), assim como os resultados experimentais encontrados.

Descrevem-se, também, os ensaios efectuados com o produto usado como redutor do corante, e que permitiram concluir se se tratava de um composto único ou de uma mistura.

A recuperação do corante por oxidação, quer por arejamento da solução, quer por electrólise é, igualmente, objecto de estudo.

II-2-BANHOS DE TINGIMENTO

Estudaram-se banhos residuais provenientes de quatro processos distintos:

- Tingimento de malha de algodão crú (banho de tingimento com NaCl)

- Tingimento de malha de algodão submetido a fervura alcalina

- Tingimento de malha de algodão crú (banho de tingimento com Na₂SO₄)

- Banho de tingimento simulado

2.1-Tingimento da malha de algodão crú (banho de tingimento com cloreto de sódio)

O processo de tingimento seguido foi o indicado pela empresa fornecedora do corante utilizado, Produtos Sandoz, Lda. Correspondeu à marcha de tingimento representada na Fig.II-1.

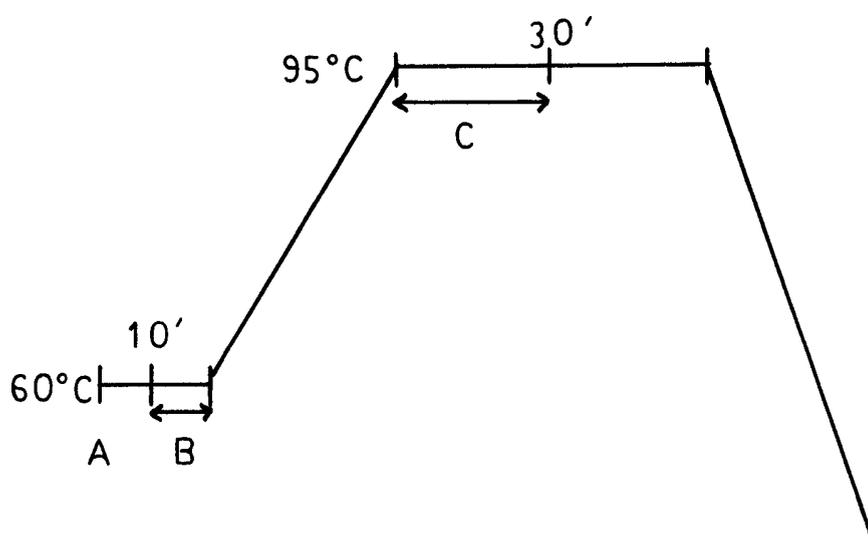


Fig.II-1-Marcha de tingimento

- A** -Agente redutor D - 6%
-Hidróxido de sódio (sólido) - 2,5%
-Sandozine EH (líquido) - 1 gl⁻¹
-Sandopur RSK (líquido) - 1 gl⁻¹

- B** -Corante preto ecológico Diresul RDT (líquido) - 15%

- C** -Cloreto de sódio - 35 gl⁻¹

-Relação de banho- 1/30

Após tingimento por processo de esgotamento, a malha foi lavada em contra-corrente, até água de lavagem incolor. A oxidação final do corante foi efectuada por exposição ao ar.

No anexo III apresentam-se as análises efectuadas a alguns parâmetros durante o tingimento (pH, potencial redox, condutividade), em amostras retiradas de 10 em 10 minutos. As determinações foram feitas à temperatura de 20°C.

Na Fig.A-III-1 representa-se a variação do pH e da condutividade do banho de tingimento, ao longo do processo. Pode observar-se o aumento da condutividade no momento de introdução do NaCl no banho.

Na Fig.A-III-2, apresenta-se a variação do potencial redox do banho, durante o tingimento. Entre o primeiro e o segundo valor (correspondente ao tempo de 10 e 20 minutos, respectivamente) existe uma nítida diminuição do potencial redox, que se relaciona com o momento da aplicação do corante no banho. Ao longo do processo, observa-se oscilações que, no entanto, permitem detectar um aumento do potencial redox, seguido de uma diminuição. No final, o banho residual de tingimento apresenta um potencial redox negativo. Contudo, ao longo do tempo, este valor tende a aumentar, devido à acção do oxigénio do ar (este assunto será retomado em ponto posterior do trabalho).

2.2-Tingimento de malha de algodão submetido a fervura alcalina

O processo de tingimento apresentado em 2.1. foi aplicado a uma malha de algodão crú, submetida a fervura alcalina, efectuada nas seguintes condições:

- NaOH - 10 gl⁻¹
- Lenetol WLF-125 - 1 gl⁻¹
- Fervura a 100 C, durante 1 h

Este tratamento foi efectuado com o objectivo de eliminar impurezas da fibra que durante o processo de tingimento, são removidas da fibra e transferidas para o banho, como é o caso de sais minerais solúveis.

2.3.-Tingimento de malha de algodão crú (banho de tingimento com sulfato de sódio)

Neste caso, efectuou-se um tingimento de malha de algodão crú, segundo o processo indicado em 2.1., excepto no caso do electrólito que, em vez de NaCl, foi Na_2SO_4 (mantendo-se, contudo, a mesma concentração de iões Na^+).

2.4-Banho de tingimento simulado

Preparou-se um banho de tingimento com a mesma composição do verdadeiro banho, excepto no caso do corante (a quantidade foi reduzida em 75%, de modo a se obter a proporção que, em média, surge nos efluentes provenientes das tinturarias). Este banho não foi utilizado em processos de tingimento, isto é, não esteve em contacto com a malha de algodão.

II-3-MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1.-Métodos de Análise

No Anexo II são descritos os métodos de análise e equipamento utilizados na identificação do redutor e no estudo dos banhos residuais, nomeadamente:

- pH
- Potencial redox
- Condutividade
- C.Q.O.
- Matérias dissolvidas
- Espectrofotometria de Ultravioleta/Visível
- Espectrofotometria de Infravermelho
- Colorimetria
- Microscopia Electrónica
- Doseamento de açúcares redutores
- Análise enzimática da glucose
- Determinação da dureza total

3.2-Célula electrolítica

Antes do tratamento dos banhos de tingimento, foi efectuado um breve estudo das características da célula electrolítica a utilizar, nomeadamente, tipo de eléctrodos, dimensão e distância entre eles.

3.2.1-Dispositivo experimental

Na Fig.II-2 é apresentado o esquema do dispositivo experimental utilizado para o processo electrolítico.

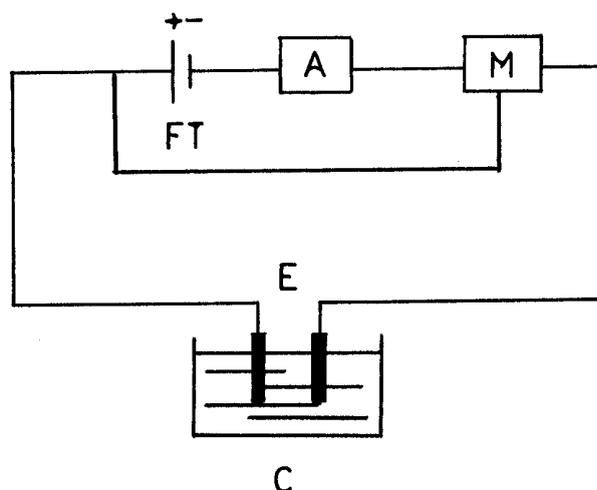


Fig.II-2-Esquema do dispositivo experimental usado para o processo electrolítico

FT-Fonte de tensão Delta 10V-120A

A-Amperímetro incorporado na fonte

M-Multímetro Fluke 45 Dual Display

E-Eléctrodos

C-Solução

Foi utilizada uma célula electrolítica simétrica, isto é, com eléctrodos do mesmo material e igual área, de modo a ser possível manter as mesmas condições de electrólise, ao alternar o sentido da corrente. Testaram-se eléctrodos de ferro, aço, grafite e titânio revestido com óxido de ruténio.

A área dos eléctrodos ($28,6 \text{ cm}^2$), distância entre eles (4 cm) e volume de solução (400 ml), foram parâmetros seleccionados considerando referências em trabalhos já efectuados ^{22,49}.

3.2.2-Seleccção de eléctrodos

Com o dispositivo apresentado na Fig.II-2 e descrito no ponto 3.2.1., ensaiaram-se os vários eléctrodos, em idênticas condições experimentais conforme indicado nos artigos referenciados:

- Corrente constante de 3A
- Temperatura ambiente
- Agitação constante

Obtiveram-se os resultados apresentados nos Quadros II-1, II-2, II-3 e II-4, referentes a ensaios com banho de tingimento de algodão cru (com NaCl), efectuado segundo a marcha de tingimento já apresentada (Fig.II-1). Valores a T=20°C.

Solução	pH	Pot.Red.	Cond.	Cor sol.	t. elec.
		(mV)	(mScm⁻¹)		(min.)
Inicial	9,8	+259,8	49,6	Preto	
Final	12,9	-3,4	62,4	Amarelo- Sed.preto	60

Quadroll-1-Electrólise com eléctrodos de ferro

Solução	pH	Pot.Red.	Cond.	Cor sol.	t. elec
		(mV)	(mScm⁻¹)		(min)
Inicial	10,2	+251,9	55,4	Preto	
Final	12,9	+23,6	61,5	Amarelo- Sed.preto	60

Quadroll-2-Electrólise com eléctrodos de aço

Solução	pH	Pot.Red.	Cond.	Cor sol.	t.elec.
		(mV)	(mScm⁻¹)		(min)
Inicial	10,2	+248,8	52,8	Preto	
Final	9,1	+537,1	51,8	Incolor	60

Quadroll-3-Electrólise com eléctrodos de grafite

Solução	pH	Pot.Red. (mV)	Cond. (mScm ⁻¹)	Cor sol.	t.elec. (min)
Inicial	10,3	+331,0	53,0	Preto	
Final	8,0	+979,0	51,8	Incolor	55

**Quadroll-4-Electrólise com eléctrodos de titânio
revestido com óxido de ruténio**

Nos ensaios com eléctrodos de ferro e de aço (Quadros II-1 e II-2, respectivamente) observou-se alteração da superfície do ânodo, devido à oxidação do ferro. Ao longo da electrólise formou-se um sedimento preto, ao mesmo tempo que a cor da solução se alterava, pelo que se pode concluir que o corante foi adsorvido e removido da solução. Por outro lado, verificou-se a libertação de um gás junto ao cátodo (hidrogénio, tal como tinha sido previsto no ponto 3.6.1. da parte teórica).

Analisando os valores experimentais, verifica-se que o potencial redox diminui com o pH, o que está de acordo com o diagrama de equilíbrio do sistema Fe/H₂O (Fig.I-23). Além disso, a zona correspondente a estes valores experimentais (9,8<pH<13 e -3,4<pot. red.<+260 mV) seria a de formação de Fe(OH)₃. Assim, o precipitado formado seria de hidróxido de ferro (III), pois o potencial não era suficientemente baixo para a precipitação do hidróxido de ferro (II), Fe(OH)₂.

O aumento do valor do pH após a electrólise dever-se-á à formação de iões OH⁻ durante a libertação de H₂, o que também poderá explicar o aumento da condutividade.

Analisando os resultados experimentais referentes às electrólises com eléctrodos de grafite e de titânio-óxido de ruténio (Quadros II-3 e II-4, respectivamente), observa-se uma situação distinta da anterior. Neste caso, observou-se a libertação de H₂ no cátodo e Cl₂ no ânodo. Assim, há uma diminuição do pH (devido à formação de ácido hipocloroso), enquanto que aumenta o potencial redox. Tal resultado era previsível pelo diagrama E=f(pH) do

equilíbrio $\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ (Fig.I-24).Numa primeira fase o corante é oxidado, insolubilizando-se e, em seguida, sofre uma degradação, atingindo-se a descoloração da solução. A ligeira diminuição na condutividade não é significativa e poderá ter sido devida a fenómenos de evaporação.

Relativamente ao ferro e ao aço, os eléctrodos de grafite ou titânio-óxido de ruténio, têm a vantagem de:

- diminuírem o pH das soluções, aproximando-o de valores indicados pelas normas referentes à rejeição de efluentes industriais
- aumentarem o potencial redox das soluções
- não provocarem o aparecimento de lamas, o que evita a sua eliminação posterior
- possibilitarem a recuperação do corante por oxidação
- eliminarem a cor das soluções de um modo mais eficaz

Comparando os resultados obtidos com eléctrodos de grafite com os correspondentes aos de titânio verifica-se que, neste último caso, a descoloração da solução é mais rápida. Além disso, a diminuição do pH é maior e o potencial redox atinge valores mais elevados.

Após alguns ensaios, os eléctrodos de grafite apresentavam sinais de deterioração, devido à acção do cloro libertado (e, provavelmente, oxigénio). A grafite é um material sensível a atmosferas oxidantes, sendo necessária protecção a temperaturas elevadas ²⁹.

Considerando todos estes factores e a possibilidade de testar um novo material para o processo electrolítico, seleccionou-se o titânio revestido a óxido de ruténio como material de eléctrodo.

No entanto, será importante mencionar o efeito dos iões Cl^- da solução sobre os óxidos metálicos que, normalmente, tendem a substituir o oxigénio na camada protectora. No caso do titânio esta acção não se faz sentir (ou em muito

menor grau), provavelmente, devido à elevada afinidade do metal pelo oxigénio, o que dificulta a substituição deste elemento pelos iões Cl^- 45.

O hidrogénio, devido à sua acção redutora, tem um efeito nocivo sobre a camada de óxido do eléctrodo que funciona como cátodo. Este facto, constitui um motivo adicional para a alternância do sentido da corrente eléctrica.

3.2.3-Estudo preliminar das condições do tratamento electrolítico

Seleccionado o tipo de célula electrolítica a utilizar, estabeleceram-se as condições experimentais mais adequadas ao tratamento a realizar.

3.2.3.1-Curvas anódica e catódica do sistema banho de tingimento/eléctrodos de titânio-óxido de ruténio

Antes de efectuar qualquer ensaio electrolítico, traçaram-se as curvas catódica e anódica para o sistema em estudo, utilizando as montagens experimentais representadas, esquematicamente, nas Fig.II-3 e II-4.

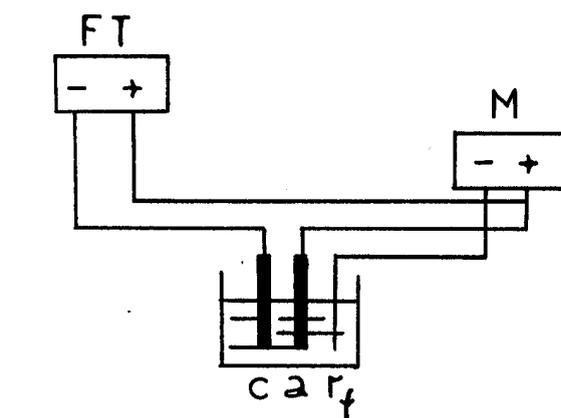


Fig.II-3-Montagem experimental para o traçado da curva anódica

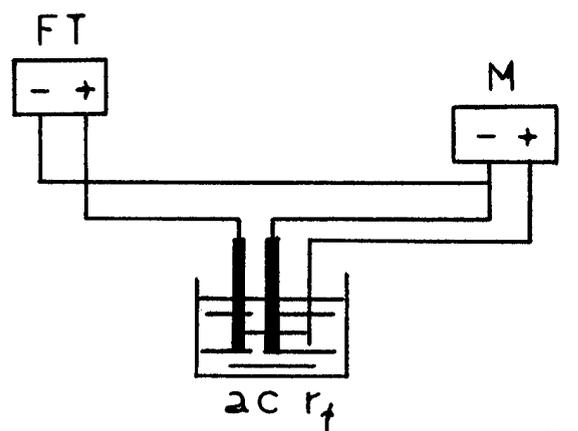


Fig.II-4-Montagem experimental para o traçado da curva catódica

FT-Fonte de tensão Delta, 10V-120A

M-Multímetro Fluke 45 Dual Display

C-Cátodo (titânio-óxido de rutênio)

A-Anodo (titânio-óxido de rutênio)

R_f-Eléctrodo de referência (eléctrodo de calomelanos)

Na Fig.II-5 são apresentadas as curvas obtidas para o sistema em estudo.

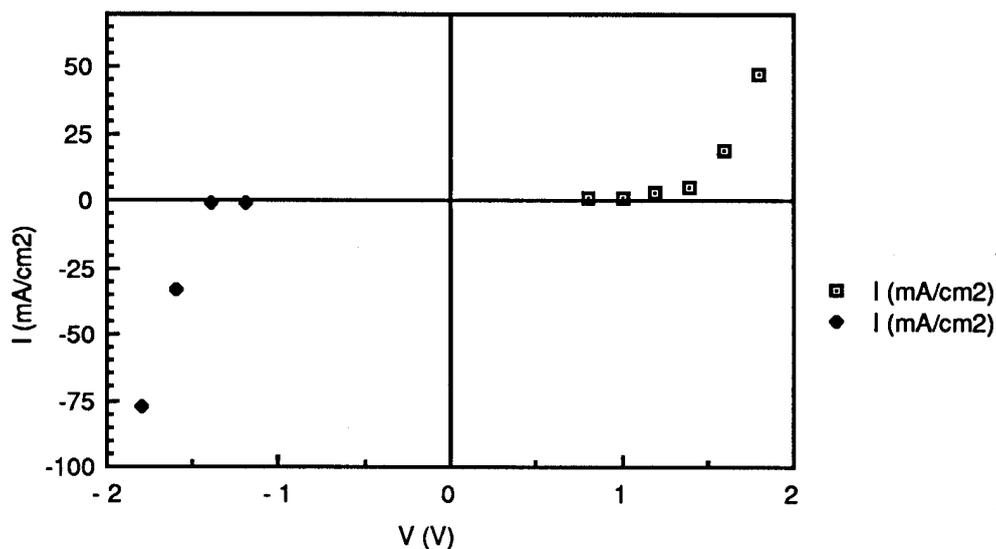


Fig.II-5-Curvas anódica e catódica do sistema banho de tingimento/eléctrodos de titânio-óxido de rutênio

Comparando as curvas experimentais com as curvas $I=f(E)$ apresentadas na parte teórica (Fig.I-17 e Fig.I-18), pode concluir-se que o sistema banho de tingimento/eléctrodos de titânio-óxido de ruténio é um sistema não-reversível, correspondendo a reacções lentas.

3.2.3.2-Estudo da influência de alguns factores no tempo de electrólise

-Agitação

A agitação de um sistema electrolítico é um dos parâmetros fundamentais ao aumento da velocidade da reacção. Desta forma, evita-se a concentração excessiva de produtos junto aos eléctrodos, o que conduziria a problemas de sobretensão (importantes no caso da libertação de compostos gasosos nos eléctrodos, como acontece no processo electrolítico em estudo). Devido a tal facto, todos os ensaios foram efectuados com agitação.

-Temperatura

Na Fig.II-6 é apresentada a influência da temperatura no tempo de electrólise. Os resultados apresentados foram obtidos em ensaios a uma intensidade de corrente de 3A , com agitação e às temperaturas de 25, 45, 55 e 85°C.

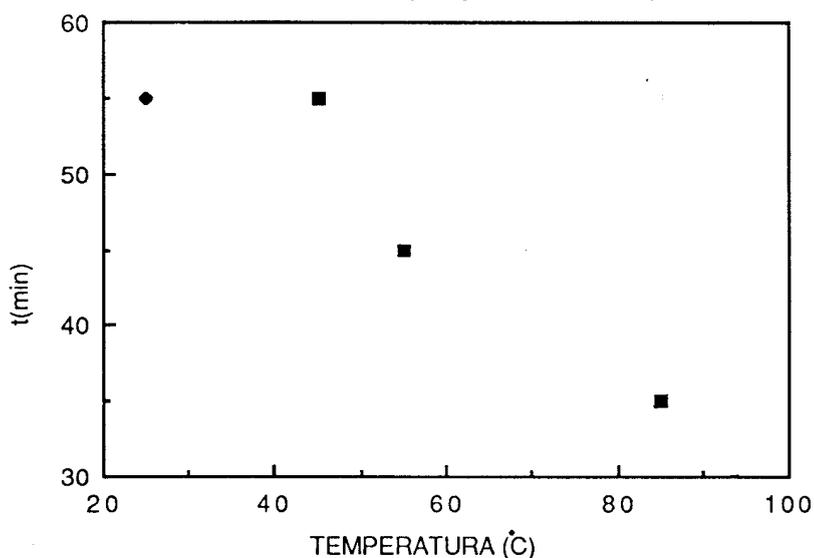


Fig.II-6-Variação do tempo de electrólise com a temperatura

Não se observa diferença entre os valores obtidos a 25°C e 45°C, o que pode ser devido ao facto de, ao efectuar a electrólise à primeira temperatura o sistema estava, no final, a 45-47°C, o que conduz a resultados semelhantes aos do ensaio a 45°C.

A variação do tempo de electrólise com a temperatura está de acordo com a influência deste parâmetro na cinética de uma reacção. Assim, segundo a equação de Arrhenius ³⁰

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

em que,

k - Constante de velocidade

A - Factor de frequência

E_a - Energia de activação

R - Constante dos gases perfeitos

T - Temperatura absoluta

Quando T aumenta, aumenta a constante de velocidade de uma reacção química, isto é, diminui o tempo necessário a essa reacção. A relação é válida para reacções electroquímicas.

Analisando o gráfico da Fig.II-6, observa-se a mesma relação entre temperatura e velocidade da reacção. A velocidade aumenta com a temperatura, diminuindo o tempo necessário à electrólise. Por outro lado, a temperaturas cada vez mais elevadas diminuem os efeitos de sobretensão, o que contribui para o aumento da velocidade da reacção.

-Intensidade e densidade de corrente

Realizaram-se alguns ensaios de modo a determinar a variação do tempo de electrólise com a intensidade da corrente. Os ensaios foram efectuados à temperatura ambiente e com agitação, até descoloração total do banho de tingimento de algodão crú (com cloreto de sódio). Os resultados apresentam-se no Quadroll-5.

I (A)	t (min)
2	150
3	55
5	45

Quadro II-5-Variação do tempo de electrólise com a intensidade da corrente

Como era previsível, registou-se uma diminuição no tempo de electrólise com a intensidade da corrente. No entanto, ao aumento da intensidade da corrente de 3 para 5A, correspondeu uma diminuição no tempo de electrólise muito inferior à da passagem de 2 para 3A. Este resultado parece significar que, a partir de determinado valor de intensidade de corrente eléctrica (nos ensaios efectuados, 3A), aumentos desse parâmetro não provocam reduções significativas no tempo de electrólise. À medida que aumenta a intensidade aumenta a densidade de corrente, sendo mais marcante o efeito da sobretensão (equação de Butler-Volmer).

Para determinar a variação do tempo de electrólise com a densidade de corrente, efectuaram-se ensaios a uma intensidade de corrente constante de 5A e temperatura de 85°C. Os resultados são apresentados no Quadro II-6.

I (mAcm ⁻²)	t (min)
174,8	15
349,7	12
559,4	12

Quadro II-6-Variação do tempo de electrólise com a densidade de corrente

Como seria de esperar, verifica-se um aumento da velocidade com a densidade de corrente, diminuindo o tempo de electrólise. Por outro lado, segundo a equação de Butler-Volmer, a sobretensão aumenta com a densidade de corrente. Assim, esta poderá ser a explicação para o resultado obtido com uma densidade de corrente de $559,4 \text{ mAcm}^{-2}$. Devido a um maior efeito de sobretensão, não foi possível atingir a intensidade de corrente de 5A, efectuando-se a electrólise a 4A. Esta situação conduziu a um tempo de electrólise superior. Seriam necessários mais ensaios experimentais (possíveis num estudo posterior) para explicar a situação observada.

-Inversão da polaridade

Um factor que também pode influenciar o tempo de electrólise, é a inversão do sentido da corrente eléctrica. Deste modo, pretende evitar-se o fenómeno da polarização dos eléctrodos, o que poderia conduzir à diminuição da intensidade da corrente e, conseqüentemente, ao aumento do tempo de electrólise.

Seleccionou-se um possível intervalo de inversão do sentido da corrente, que poderia situar-se entre 2 e 3 minutos. Com intervalos inferiores, a electrólise mostrou-se menos eficaz (não havendo, possivelmente, um tempo suficientemente longo para a libertação de cloro em quantidade suficiente para provocar alteração visível na solução). No entanto, também em estudo a desenvolver posteriormente, este ponto pode ser focado.

Em face de todos os resultados obtidos, estabeleceram-se as condições experimentais que, em princípio, seriam adequadas ao tratamento electrolítico dos banhos de tingimento:

-Intensidade de corrente de 3A

-Inversão do sentido da corrente de dois em dois minutos

-Temperatura constante de 85°C

-Célula fechada, de modo a evitar perdas de calor e fenómenos de evaporação

-Agitação

-Área máxima de contacto eléctrodo/solução (correspondendo a uma densidade de corrente de $104,9 \text{ mAcm}^{-2}$), de modo a evitar aumento de sobretensão provocado por elevada densidade de corrente.

II-4-ESTUDO DO REDUTOR

Com o objectivo de identificar o composto químico utilizado como redutor do corante Diresul RDT, procedeu-se a uma série de ensaios comparativos com uma glucose D(+) monohidratada, fornecida pela firma Carlo Erba.

4.1-Influência da temperatura no potencial redox dos sistemas redutor/hidróxido de sódio e glucose/hidróxido de sódio

Pela observação da Fig. II-7 constata-se que, relativamente à influência da temperatura no potencial redox, os sistemas parecem apresentar comportamentos semelhantes.

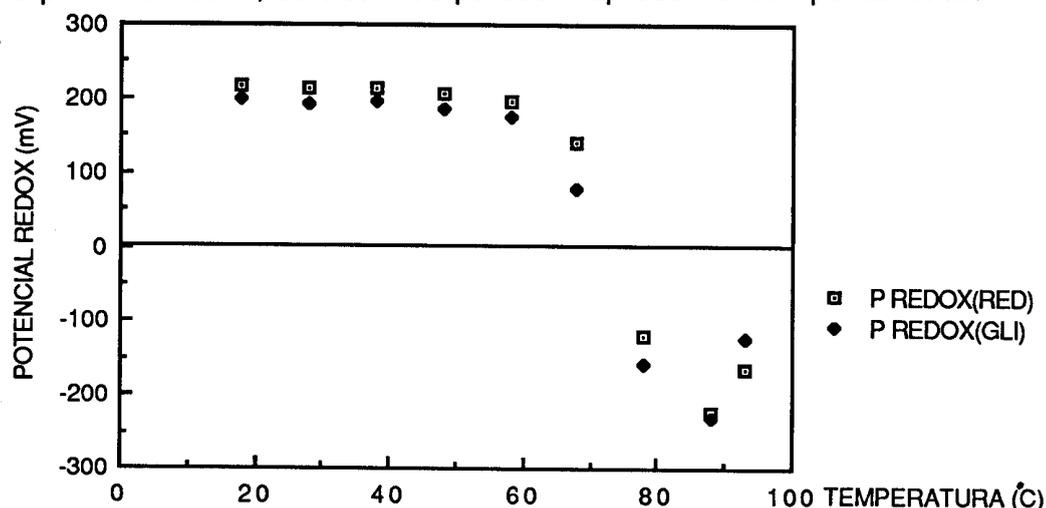
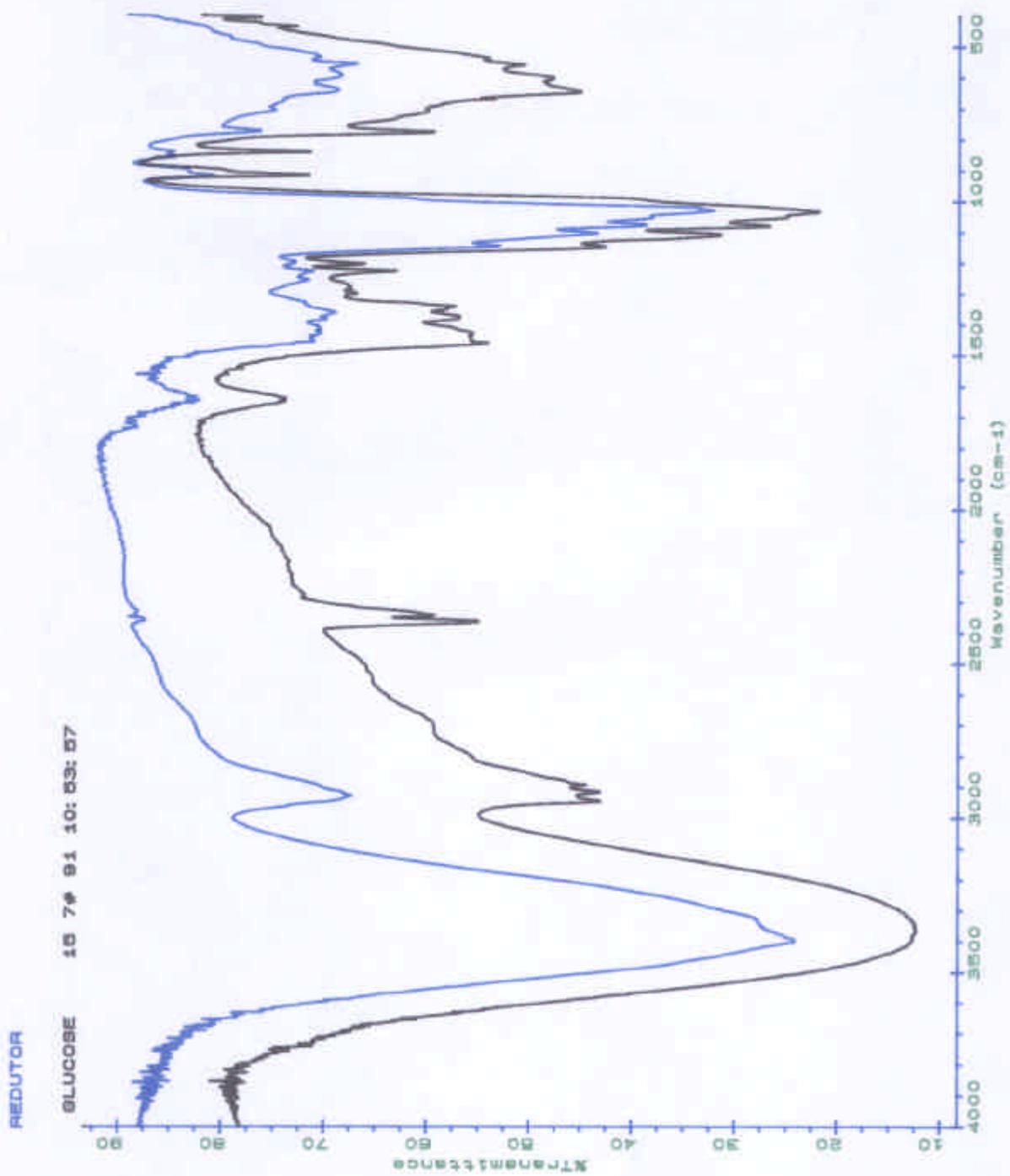


Fig.II-7-Variação do potencial redox com a temperatura, para os sistemas redutor/hidróxido de sódio e glucose/hidróxido de sódio

4.2-Análise do redutor e da glucose por Espectrofotometria de Infravermelho

A fig.II-8 apresenta os espectros de IV do redutor e da glucose em estudo. Por comparação pode concluir-se que, aparentemente, se trata de produtos muito semelhantes, embora seja evidente uma diferença na zona compreendida entre 2400 e 2300 cm^{-1} . No entanto, este facto não é relevante já que o pico situado nesta zona corresponde ao CO_2 presente na câmara onde é colocada a amostra. Por isso, pode concluir-se que se trata de espectros de compostos do mesmo tipo.

Fig.II-8-Espectros IV do redutor e glucose



4.3-Doseamento de açúcares redutores -Método de Bernfeld

O método de doseamento utilizado é descrito no Anexoll. É possível, segundo este processo, quantificar os açúcares redutores presentes numa solução. Pela análise do redutor em estudo concluiu-se que o produto é formado, exclusivamente, por açúcares redutores (tomando, como referência, uma curva de calibração de glucose monohidratada).

4.4-Doseamento enzimático da glucose-Determinação colorimétrica

O processo aplicado encontra-se descrito no Anexoll.

Este método é mais específico que o apresentado no ponto 4.3., já que permite dosear, apenas, a glucose, a partir de uma mistura de açúcares redutores.

A análise efectuada ao composto, demonstrou que o açúcar redutor detectado no método de Bernfeld é, apenas, glucose (relativamente a uma curva de calibração de glucose).

4.5-Conclusão

Pelos resultados obtidos nas análises comparativas efectuadas ao redutor e à glucose, por,

-Estudo da variação do potencial redox

-Espectrofotometria de Infravermelho

-Doseamento de açúcares redutores

-Doseamento enzimático da glucose

pode concluir-se que o produto usado na redução do corante Preto Diresul RDT (liq.) é uma glucose.

II-5-TRATAMENTO DOS BANHOS RESIDUAIS

5.1- Recuperação do corante por oxidação

5.1.1-Oxidação por arejamento

Um dos objectivos deste trabalho foi, além de estudar a possibilidade do tratamento electrolítico de um banho residual, a recuperação de parte do corante não utilizado no tingimento.

Como o corante é insolúvel em água na sua forma oxidada, um dos métodos possíveis de recuperação seria, em princípio, a oxidação, seguida de filtração. Para tal seria, talvez, suficiente a acção do oxigénio durante o arejamento das soluções.

Para testar esta hipótese, efectuaram-se ensaios de arejamento nos vários banhos de tingimento.

5.1.1.1-Comparação do efeito do arejamento nos vários banhos residuais

Arejaram-se volumes iguais dos diferentes banhos, após filtração de cada uma das amostras.

O arejamento foi feito, fazendo borbulhar ar em cada uma das soluções, durante um período de 7h30mn, recolhendo-se amostras de 30 em 30 minutos. Para o ensaio, utilizou-se uma bomba de ar Rena 301, com um débito de 220l/h, montada no dispositivo apresentado na Fig.II-9.

Nos banhos de tingimento de algodão crú e de algodão branqueado observou-se que, a partir de duas horas de arejamento, era visível a formação de "flocos", que sedimentavam na parte inferior dos cones de decantação. O volume deste sedimento aumentou ao longo do ensaio e, após filtração, sob vácuo, com filtro de fibra de vidro Whatman de porosidade 0,45 μ (este sistema foi o adoptado ao longo de todo o trabalho), o corante foi seco em estufa a 60°C.

No caso do banho simulado não se observou a formação de qualquer precipitado, pelo que se poderá concluir que, nesta solução, não foi possível recuperar o corante por oxidação.

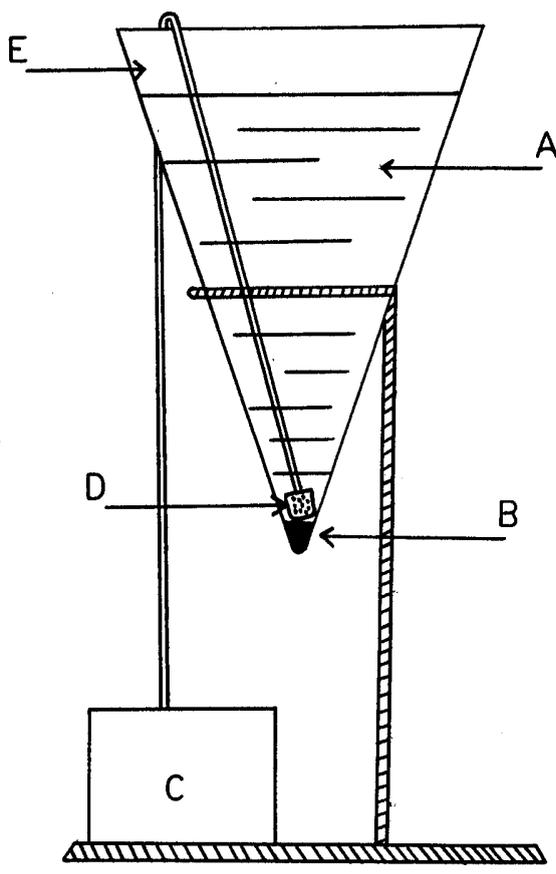


Fig.II-9-Dispositivo experimental utilizado no arejamento dos banhos residuais

- A-**Banho de tingimento
- B-**Corante oxidado
- C-**Bomba
- D-**Difusor
- E-**Cone de decantação

5.1.1.2. Controle de alguns parâmetros durante a fase de arejamento

Nas Fig. II-10, II-11 e II-12 apresentam-se, respectivamente, a variação do pH, potencial redox e condutividade das soluções em estudo (excepto o banho de tingimento com sulfato de sódio), ao longo da fase de arejamento. As medições foram efectuadas (a 20°C) após filtração, de modo a remover o corante insolubilizado.

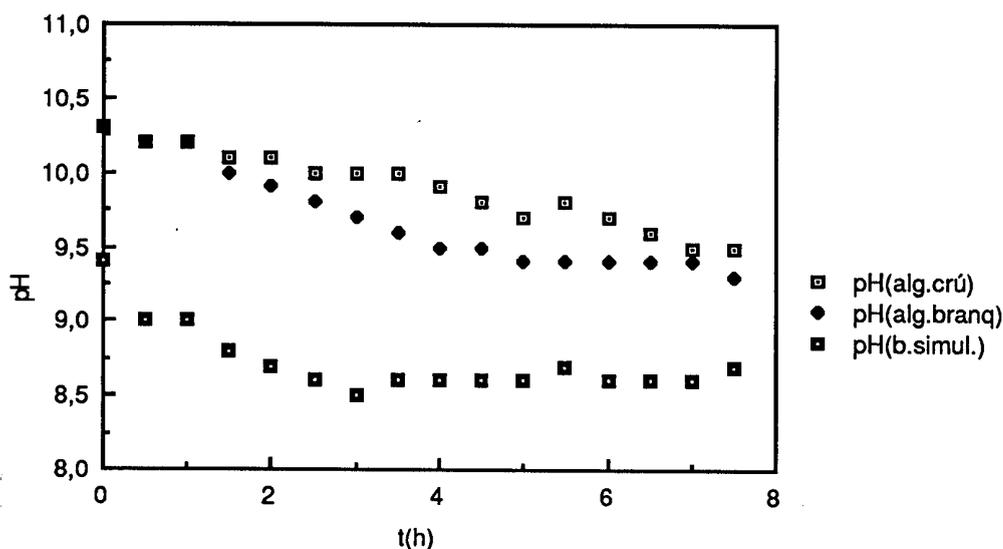


Fig. II-10- Variação do pH com o tempo de arejamento

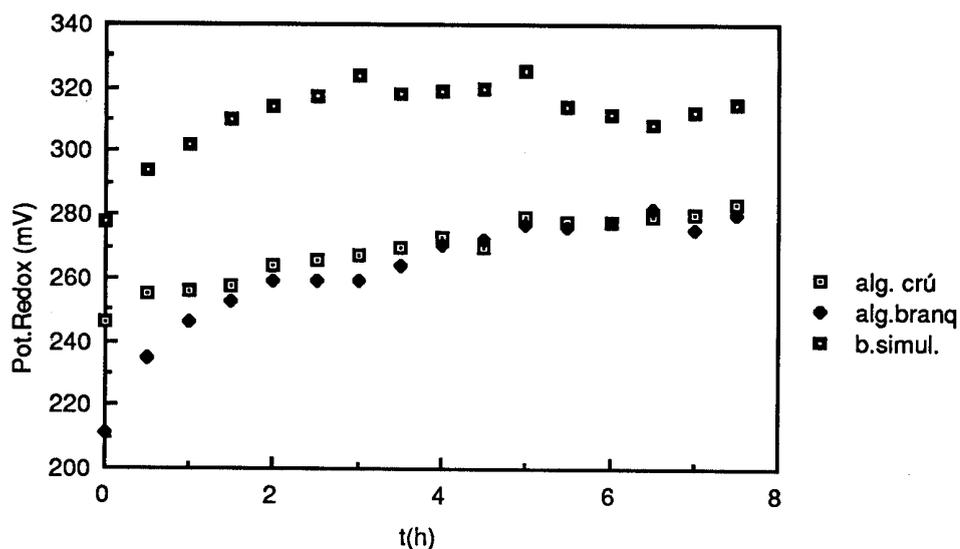


Fig. II-11- Variação do potencial redox com o tempo de arejamento

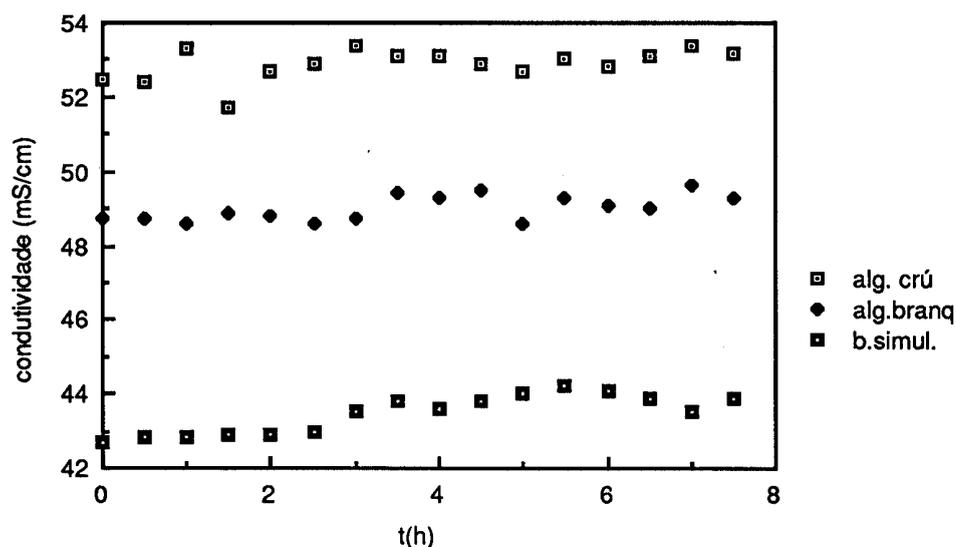


Fig. II-12- Variação da condutividade com o tempo de arejamento

O pH diminui à medida que prossegue o arejamento, devido à acção do CO₂ do ar. Na realidade, quando se adiciona CO₂ gasoso à água, observa-se uma diminuição no valor do pH, devido ao seguinte equilíbrio:



O potencial redox aumenta ao longo do arejamento, pois o meio torna-se cada vez mais oxidante, por acção do oxigénio do ar.

A condutividade mantém-se praticamente constante, apenas com um reduzido aumento devido, possivelmente, a fenómenos de evaporação. Devido à maior quantidade de substâncias em solução (provenientes da fibra), o banho de tingimento de algodão crú apresenta a condutividade mais elevada. No caso do banho de tingimento de algodão submetido a fervura alcalina, os valores são menores, devido à remoção de algumas substâncias (como sais minerais) durante o tratamento. O banho simulado apresenta os valores mais baixos, pois não esteve em contacto com a fibra.

5.1.1.3. Análise do corante recuperado, por Espectrofotometria de Infravermelho

Nas Fig.II-13, II-14, II-15, II-16 e II-17 apresentam-se, respectivamente, os espectros de IV do sulfureto de sódio, corante inicial, corante recuperado após arejamento do banho de tingimento de algodão crú, corante recuperado após arejamento no caso do algodão submetido a fervura alcalina e corante do banho simulado (obtido por filtração após a sua preparação).

Após o arejamento, notam-se algumas diferenças nos espectros. Seria necessária uma análise mais aprofundada dos espectros (que não foi realizada neste trabalho) para concluir se existem diferenças estruturais significativas.

Para tentar eliminar qualquer vestígio de sulfureto de sódio no corante inicial (utilizado na pré-redução do corante e detectada a sua presença no espectro obtido por Microscopia Electrónica, Fig.A-VII-1), efectuou-se uma lavagem com água, seguida de secagem em estufa. Desta forma, seria possível identificar, em cada um dos espectros, a presença de sulfureto de sódio. Contudo, o espectro obtido foi muito semelhante ao inicial, não tendo sido possível remover o sulfureto de sódio, na totalidade.

5.1.1.4-Ensaio de tingimento com corante recuperado

Para tentar verificar se o corante recuperado por arejamento possuía as características necessárias a nova utilização, efectuou-se um tingimento em malha de algodão crú.

Num primeiro ensaio, seguiu-se a marcha de tingimento já apresentada (Fig.II-1). Obteve-se uma cor pouco intensa, o que poderá ter sido devido à composição do banho ou a quantidade de redutor insuficiente. O corante foi aplicado na forma sólida e utilizada a concentração de redutor adequada à forma em solução.

Duplicou-se a quantidade de redutor e obteve-se resultado idêntico ao anterior.

Fig.II-13-Espectro IV do sulfureto de sódio

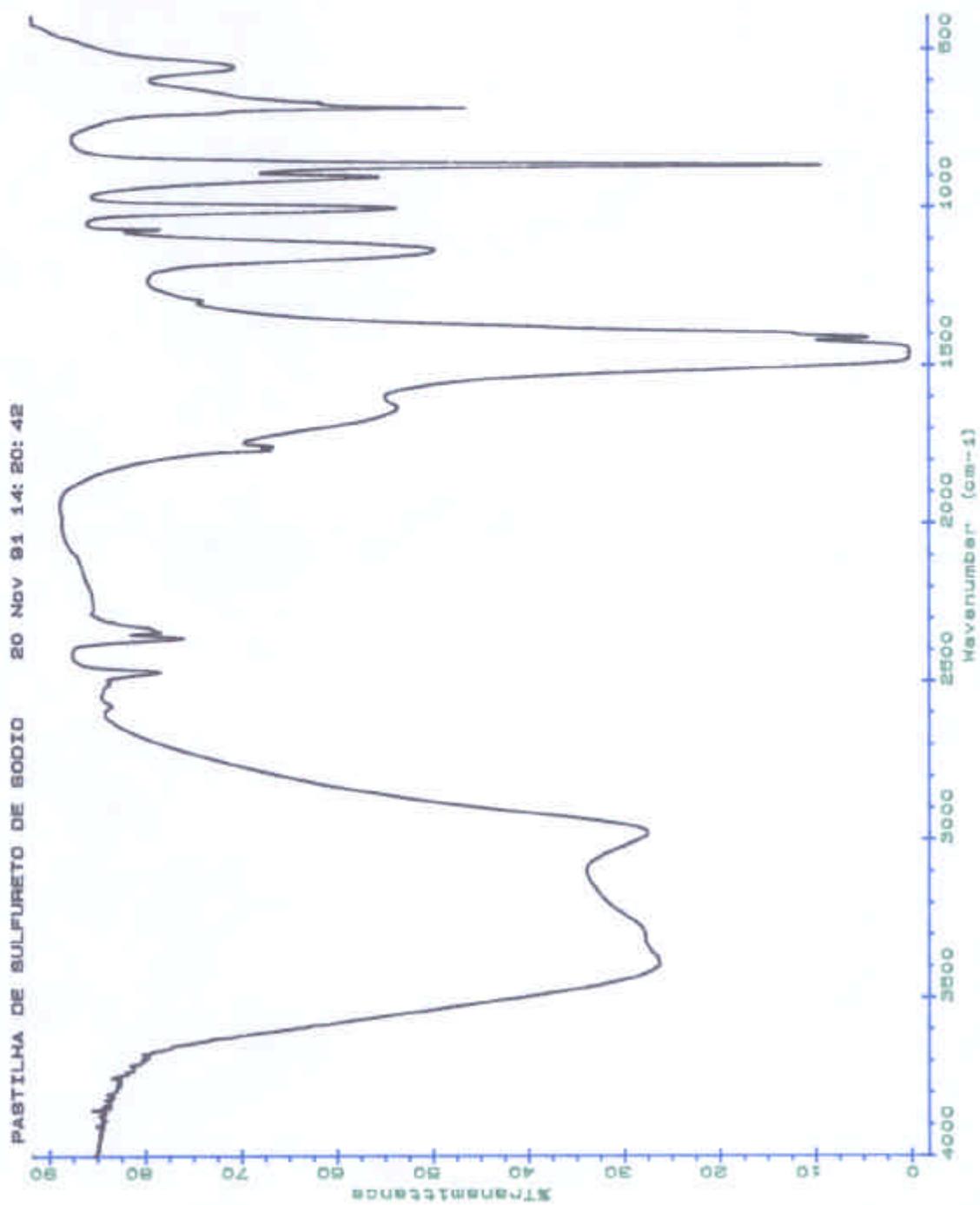


Fig.II-14-Espectro IV do corante inicial

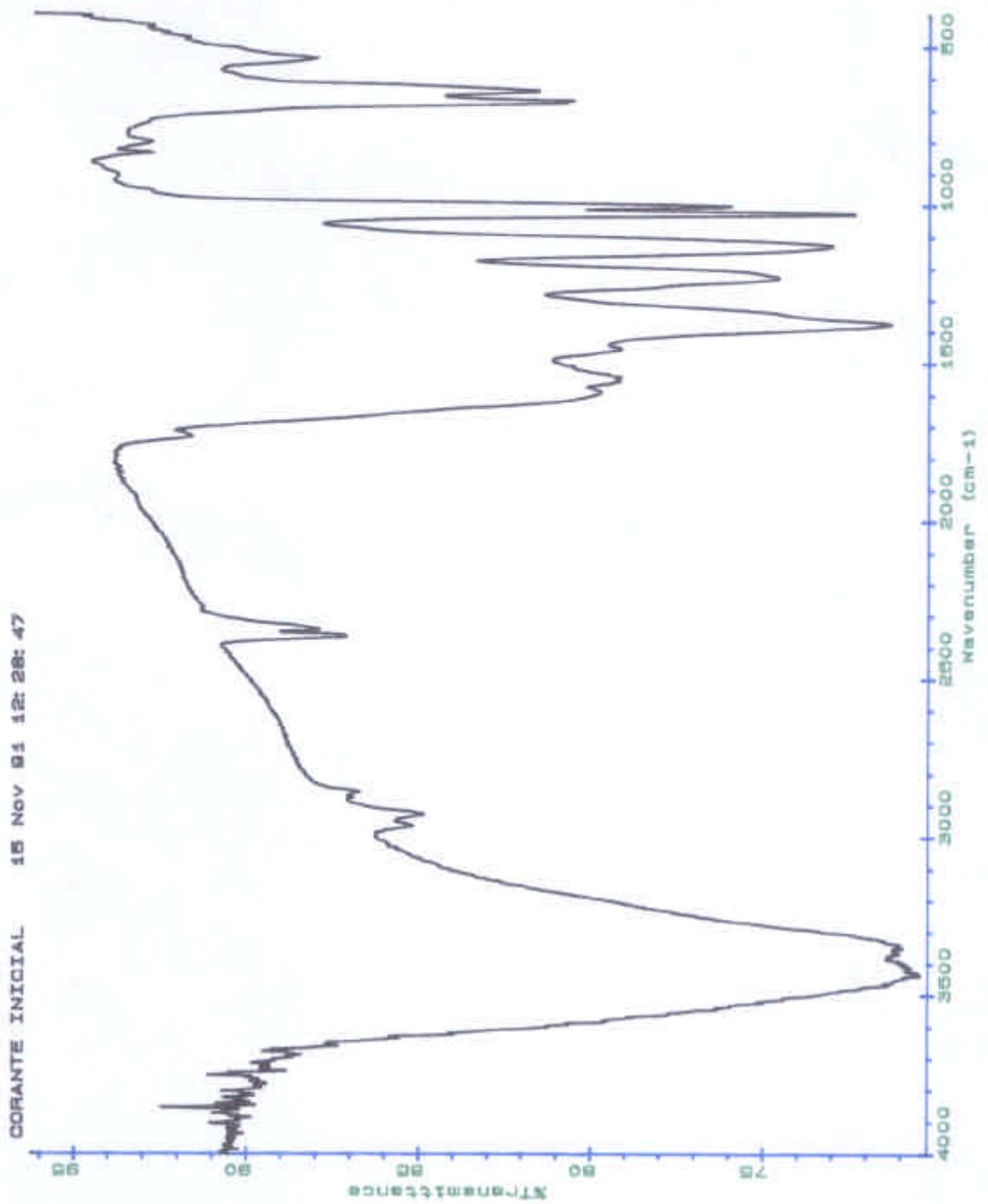


Fig.II-15-Espectro IV do corante recuperado após arejamento (algodão crú)

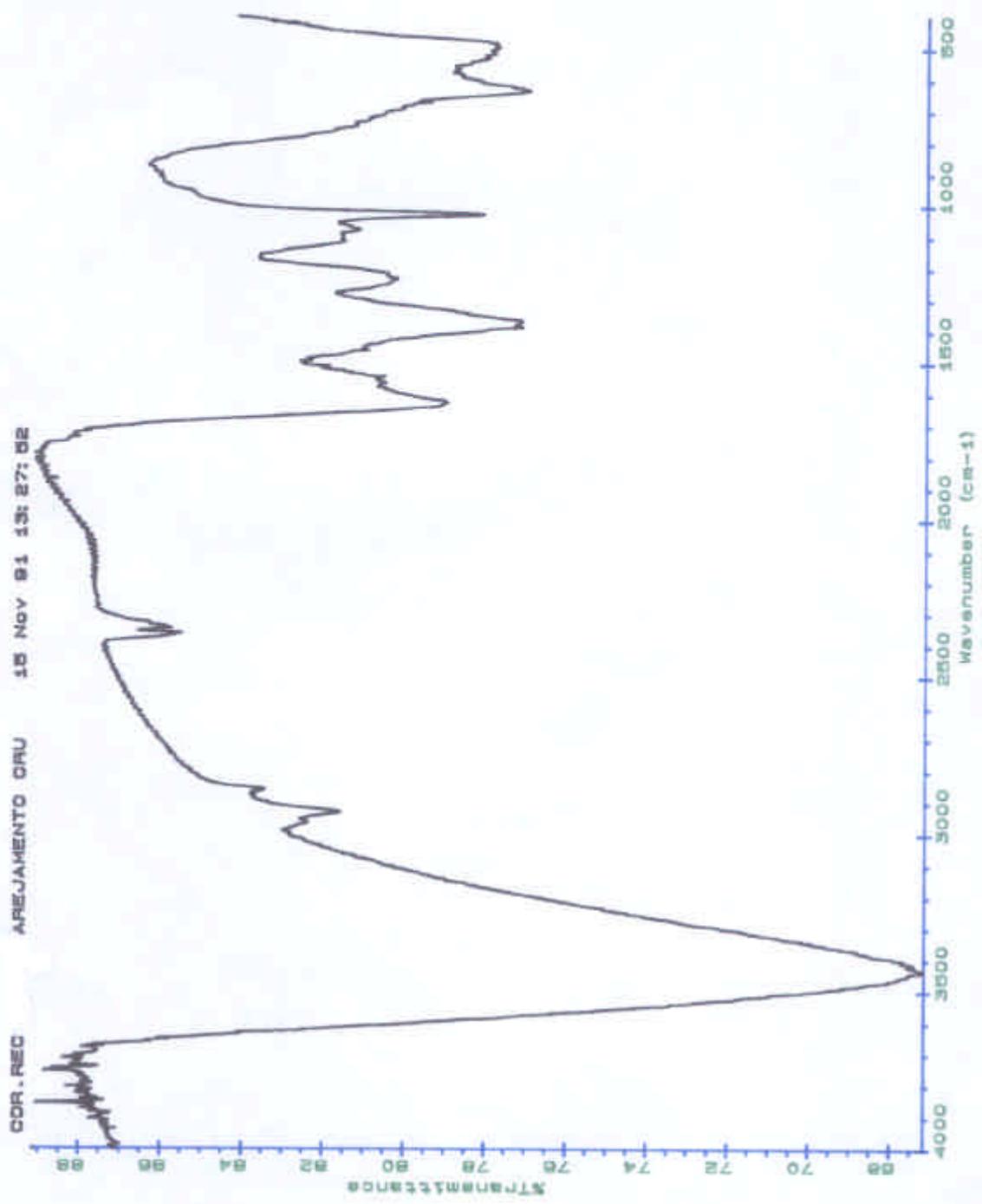


Fig.II-16-Espectro IV do corante recuperado após arejamento (algodão fervido)

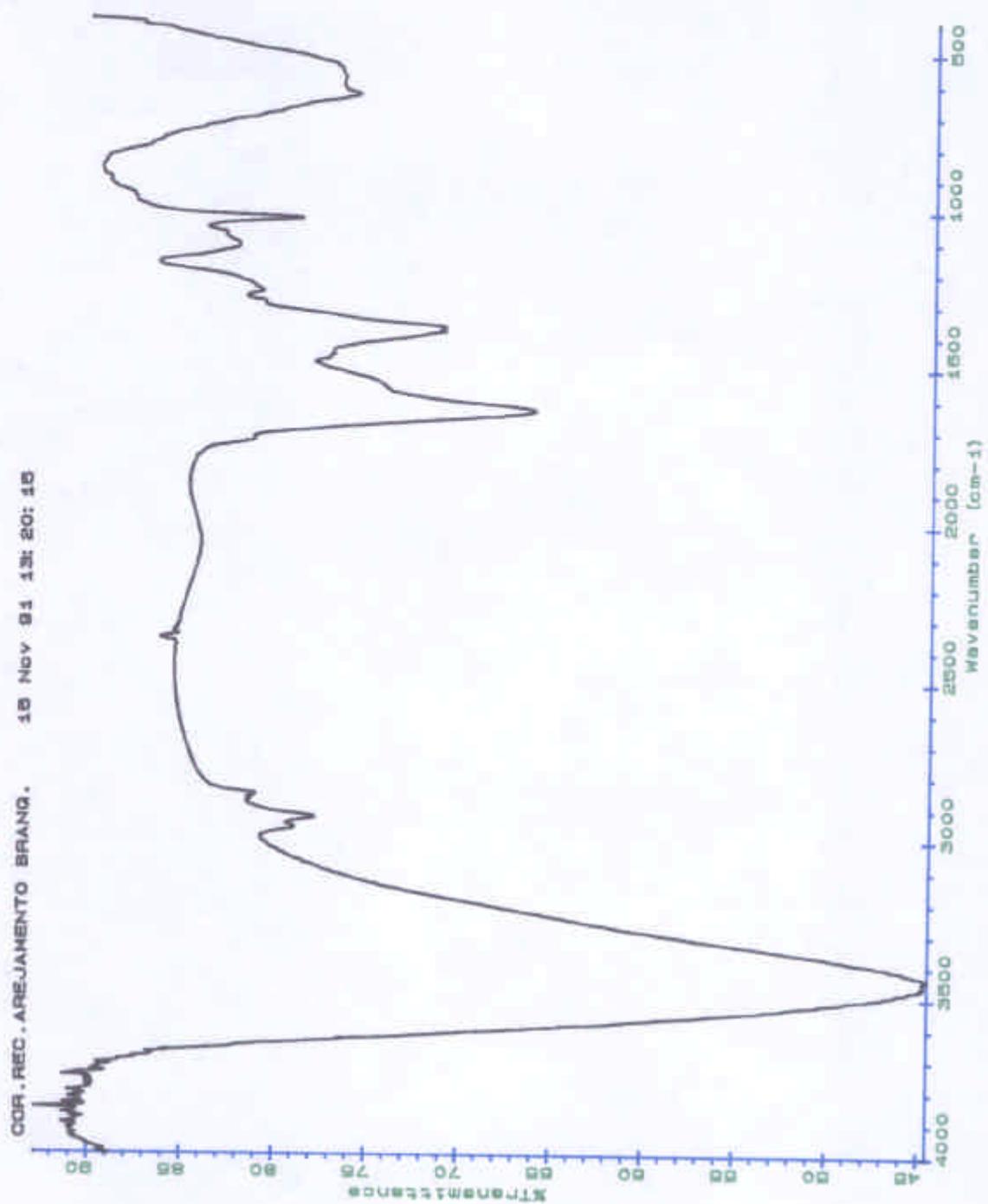
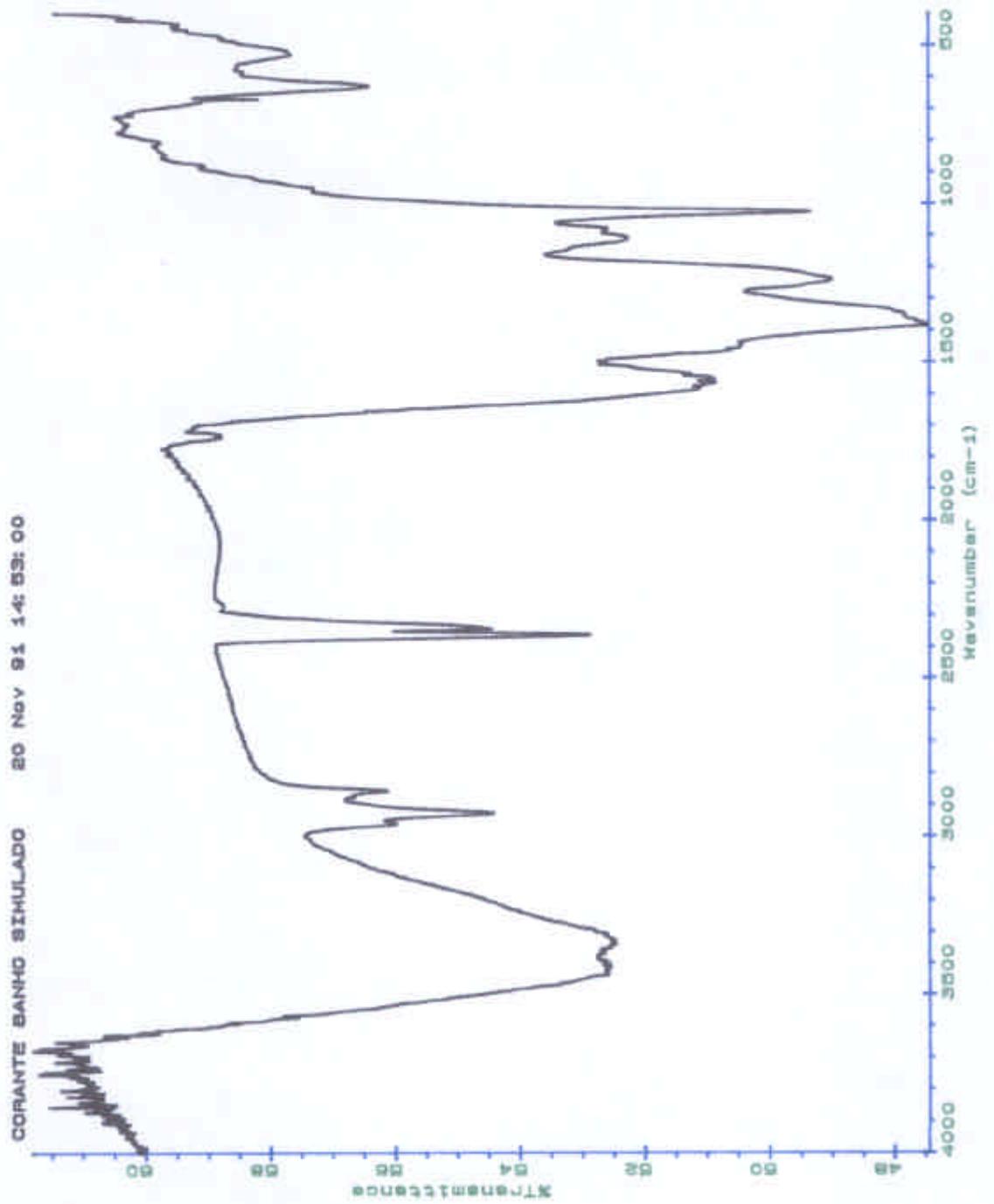


Fig.II-17-Espectro IV do corante
do banho simulado



Num ensaio final, efectuou-se uma pré-redução do corante, por adição de solução de sulfureto de sódio, antes da aplicação no banho. Por observação visual, verificou-se que a cor resultante era muito semelhante ao obtido nos tingimentos de algodão crú com o corante de origem.

No Anexo IX, apresentam-se os resultados obtidos na medição da cor das amostras após os tingimentos. No Quadro A-IX-1, indicam-se os valores de reflectância e de intensidade da cor de cada uma das amostras. No Quadro A-IX-2, apresentam-se os valores tristimulos correspondentes e que permitem concluir se existe ou não diferença significativa na cor das amostras.

Em todos os parâmetros é evidente uma diferença entre o tingimento com corante original e recuperado. No entanto, ao ser efectuada uma pré-redução, observa-se uma melhoria nos resultados.

A reflectância, que deveria ser praticamente igual a zero, pois trata-se de um corante preto, apresenta valores mais elevados, o que corresponde a uma intensidade da cor menor que 100%. Também os valores tristimulos apresentam um desvio relativamente ao tingimento com corante original.

No entanto, é de salientar o facto de o corante ter sido aplicado no banho de tingimento sob uma forma que poderá não ter correspondido a uma pré-redução eficaz (devido a quantidade insuficiente de sulfureto de sódio). Por outro lado, também a composição do banho poderá necessitar de correcção, relativamente à concentração dos outros componentes.

5.1.1.5. Conclusão

Considerando todos os resultados experimentais, pode concluir-se que é possível recuperar corante do banho residual de tingimento, através de oxidação por arejamento. A quantidade obtida não foi, contudo, elevada em comparação com a que se conseguiu efectuando uma filtração após o tingimento (Quadro II-7).

Verifica-se que a percentagem total de produto recuperado (soma das quantidades obtidas por filtração prévia e por arejamento), é superior à que as firmas comerciais consideram como média num banho de tingimento com corantes sulfurosos (25%). Isto significa que a fibra adsorveu uma quantidade de

corante inferior à esperada, o que pode acontecer em processos de tingimento por esgotamento. Por outro lado, a composição do banho de tingimento pode não ser a adequada, apresentando uma quantidade de redutor inferior à necessária para uma completa redução do corante (e, por isso, uma maior quantidade de corante na forma oxidada).

Filt. (%)	Arejamento (%)	Total(%)
14,8	8,3	23,1
47,2	2,8	50,0
50,4	3,0	53,4
27,7	6,3	34,0
46,4	2,5	48,9
26,4	7,2	33,6

Quadro 7-Corante recuperado por arejamento e filtração (relativamente à quantidade inicial)

É de referir, ainda, que os valores mencionados podem corresponder a valores reais maiores, já que o corante recuperado é quantificado na fase sólida e o inicial, em solução. No entanto, alguns fenómenos podem estar associados, tais como evaporação, erros de secagem, entre outros.

Pode concluir-se, também, que é possível reutilizar o corante recuperado, sendo necessária uma pré-redução. É importante determinar a quantidade exacta de redutor sulfuroso a aplicar nesta fase e de glucose, durante o tingimento, de modo a solubilizar o corante.

Embora as condições de arejamento das soluções tenham sido idênticas em todos os casos, não foi possível insolubilizar o corante por arejamento do banho simulado. Como foi já mencionado no ponto 5.1.1.2., talvez uma possível explicação para o facto seja a situação diferente do banho simulado relativamente aos verdadeiros banhos de tingimento (no que se refere à variação do pH, potencial redox e condutividade, durante o arejamento).

Outras hipóteses poderiam ser:

-Presença de sais de cálcio e magnésio nos banhos de tingimento, provenientes da fibra de algodão, e que facilitariam a precipitação do corante

-Presença de ceras e gorduras, removidas da fibra que, de modo idêntico, poderiam auxiliar a precipitação do corante oxidado

Para testar estas hipóteses, realizaram-se ensaios de determinação de dureza total dos banhos e de remoção de ceras e gorduras do algodão.

Seguindo o método apresentado no Anexo II, determinou-se a dureza total de cada um dos banhos (Anexo IV). Pelos resultados obtidos (Quadro A-IV-1), constata-se que o banho simulado apresenta uma dureza total inferior a qualquer um dos outros banhos. A razão do diferente comportamento ao arejamento poderá basear-se neste facto actuando, os iões de cálcio e magnésio, como flocculantes. Além disso, o aumento dos valores da dureza dos banhos de tingimento será devido à presença dos sais destes metais, removidos da malha de algodão.

O banho de tingimento de algodão submetido a fervura alcalina apresenta uma dureza total inferior (relativamente ao banho de tingimento de algodão crú). Este resultado parece comprovar o facto do tratamento aplicado retirar sais minerais solúveis existentes na fibra (como os de cálcio e magnésio).

Para determinar a quantidade de ceras e gorduras presente no algodão crú utilizado, efectuou-se uma extracção com éter de petróleo, segundo a técnica apresentada no Anexo II. Obteve-se um teor de gorduras e ceras de 0,3%, relativamente ao peso inicial de fibra, (cerca de metade do valor considerado como médio, 0,6%).

Efectuou-se o tingimento da malha submetida ao tratamento anterior e arejou-se o banho resultante. Verificou-se que, após 4h de arejamento, existia corante insolubilizado. Tal facto poderia significar que as ceras e gorduras não eram as responsáveis pela precipitação do corante ou, pelo contrário, a quantidade existente ainda no tecido, era suficiente para provocar o processo.

Para testar estas hipóteses, arejou-se uma amostra de banho simulado à qual se adicionaram, previamente, as ceras e gorduras retiradas da fibra (previamente dissolvidas numa pequena quantidade de éter de petróleo). O ensaio decorreu nas condições de pH, condutividade e potencial redox habituais para o banho simulado. Não se observou a precipitação do corante, não devendo ser estas as substâncias responsáveis pelo fenómeno.

Tentando confirmar que o processo de insolubilização do corante é auxiliado pela presença de iões metálicos, efectuaram-se ensaios de arejamento com sais de metais que, segundo a bibliografia, podem surgir nas cinzas do algodão, o cálcio, o ferro, o magnésio e o alumínio ²⁷. Os resultados apresentam-se no Anexo VI e mostram que, só existiu precipitação do corante na presença de sulfato de alumínio.

Quando em presença de hidróxido de sódio e sob a acção de dióxido de carbono, o alumínio precipita sob a forma de hidróxido de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_3$ ¹⁷.

No caso do cálcio, observou-se a deposição de um precipitado branco, provavelmente, carbonato de cálcio em excesso.

No Anexo VII, apresentam-se os espectros obtidos por Microscopia Electrónica para o corante inicial e recuperado por arejamento de banho de tingimento de algodão crú (Fig.A-VII-1), assim como do corante do banho simulado e do banho de tingimento de algodão crú, antes do arejamento (Fig.A-VII-2). Observa-se a presença de Al nas amostras de corante antes e após arejamento, o que poderia explicar os resultados anteriores, admitindo que o metal era proveniente da fibra.

No entanto, análise idêntica efectuada na malha de algodão revelou que, dos metais considerados, apenas foi identificado Ca.

O alumínio detectado no corante recuperado por arejamento (e que não surge na fibra), poderia ser proveniente dos difusores utilizados no processo (alumina). No entanto, o mesmo tipo de difusores foi utilizado no arejamento do banho simulado e, no espectro do corante retirado nestas condições (Fig. A-VII-2) não foi identificado alumínio. Por outro lado, o corante recuperado do banho de

tingimento de algodão crú, antes do arejamento (Fig. A-VII-2) apresenta, também, alumínio.

Outra hipótese, seria a proveniência do metal do recipiente utilizado para efectuar alguns dos tingimentos (alumínio). Contudo, em tingimentos efectuados em recipientes de vidro, obtiveram-se resultados do mesmo tipo (precipitação do corante após arejamento).

Em face de todos os resultados experimentais apresentados, a diferença de comportamento observada nos banhos de tingimento e no banho simulado, poderá ser devida a uma (ou várias) das seguintes situações:

- Existência de alumínio na fibra de algodão (que pode não ter sido detectado na análise por Microscopia Electrónica, por existir em reduzida quantidade)

- Diferentes condições de pH, potencial redox e condutividade

- Composição do banho simulado, eventualmente, corante em menor quantidade que nos verdadeiros banhos de tingimento (no entanto, foram arejados alguns banhos que apresentavam uma cor menos intensa que o simulado e verificou-se a precipitação de corante).

5.1.2-Oxidação pelo cloro libertado durante a electrólise

Durante a electrólise dos banhos de tingimento com cloreto de sódio liberta-se cloro gasoso, que em contacto com o corante dissolvido poderá oxidá-lo, tornando-o insolúvel.

Neste ponto do trabalho tentou verificar-se se, numa primeira fase do processo, seria possível a recuperação de uma parte do corante, antes da degradação do produto.

5.1.2.1-Tempo de oxidação

Para determinar o tempo de oxidação necessário à insolubilização do corante, sem o degradar, efectuaram-se ensaios com banho de tingimento de algodão crú (com NaCl) e banho simulado, à temperatura de 85°C e com a corrente de 5A (as condições de uma electrólise mais rápida).

Filtraram-se as soluções após diferentes tempos de electrólise, removendo-se o corante já insolubilizado. Em todos os ensaios, a electrólise decorreu durante dez minutos (solução final incolor numa diluição de 1/20). Os resultados apresentam-se no Quadro II-8.

Solução	t.elect	Cor.rec.
	(min.)	(%)
Alg. crú	2	1,2
Alg. fer.	6	18,8
Simulado	6	6,7

Quadro II-8-Corante recuperado por oxidação do cloro durante a electrólise

Os valores indicados são relativos à quantidade inicial de corante no banho.

Os resultados obtidos mostram que o tempo correspondente a cerca de metade da duração total do processo electrolítico, poderá ser adequado à remoção do corante oxidado. Com um tempo inferior, a quantidade recuperada é muito reduzida e, numa fase mais avançada, a solução descolora rapidamente (degradação total do corante).

Comparando as quantidades de corante recuperado por acção do cloro e por arejamento verifica-se que, para uma mesma unidade de tempo, o processo de cloração é mais eficaz, removendo-se mais produto em menor tempo. Este resultado pode comprovar o maior poder oxidante do cloro.

Também neste caso é mais difícil oxidar e recuperar o corante existente no banho simulado.

5.1.2.2-Análise do corante recuperado, por Espectrofotometria de Infravermelho

Nas Fig.II-18 e II-19 apresentam-se, respectivamente, os espectros de IV do corante removido ao fim de dois e seis minutos de electrólise do banho de tingimento de algodão crú (este último, em comparação com o corante inicial).

O corante obtido por oxidação após seis minutos de electrólise (Fig.II-19), parece apresentar mais alterações, quando comparado com o recuperado por arejamento (Fig.II-15).

O espectro do corante recuperado ao fim de dois minutos de electrólise (Fig.II-18) apresenta uma baixa resolução, que poderá ter sido devida a deficiente preparação da amostra.

5.1.2.3.Ensaio de tingimento com o corante recuperado

Para testar a reutilização do corante recuperado após seis minutos de electrólise do banho de tingimento de algodão crú, efectuou-se um tingimento, seguindo a marcha de tingimento habitual (Fig.II-1).

Antes da sua aplicação, o corante foi pré-reduzido por adição de solução de sulfureto de sódio. No entanto, devido a uma elevada diluição do banho (provocada pela adição da solução de sulfureto de sódio) e à reduzida quantidade de corante obteve-se uma cor que, embora uniforme, era mais clara que a dos restantes tingimentos. Por esse motivo, não foi feita uma determinação quantitativa da cor

5.1.2.4.Conclusão

É possível recuperar corante oxidado durante a electrólise, por acção do cloro libertado.

Parece não existir uma diferença acentuada no corante obtido ao fim de dois e seis minutos de electrólise, excepto na quantidade recuperada. Contudo, os

Fig.II-18-Espectro IV do corante após dois minutos de electrólise

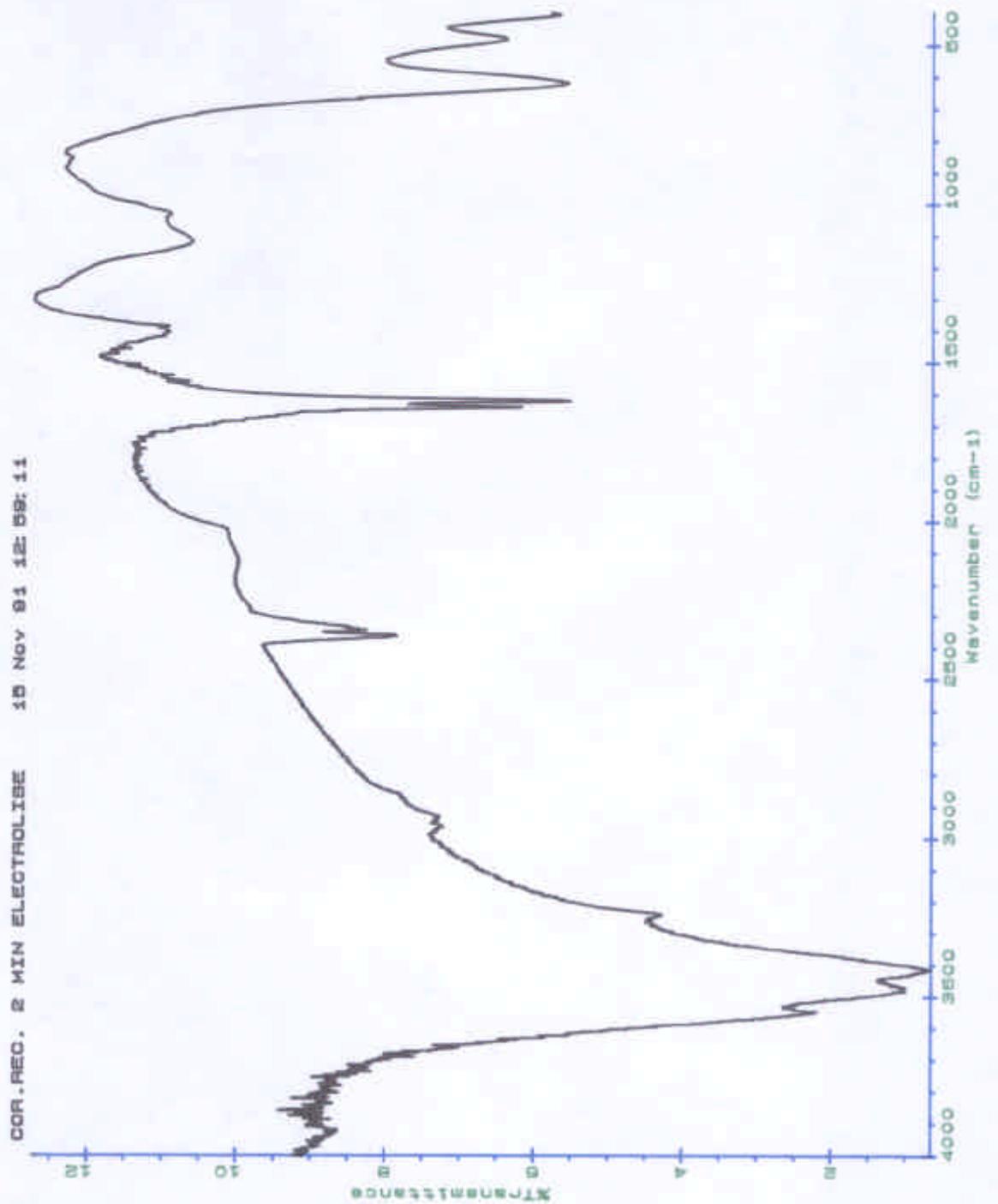
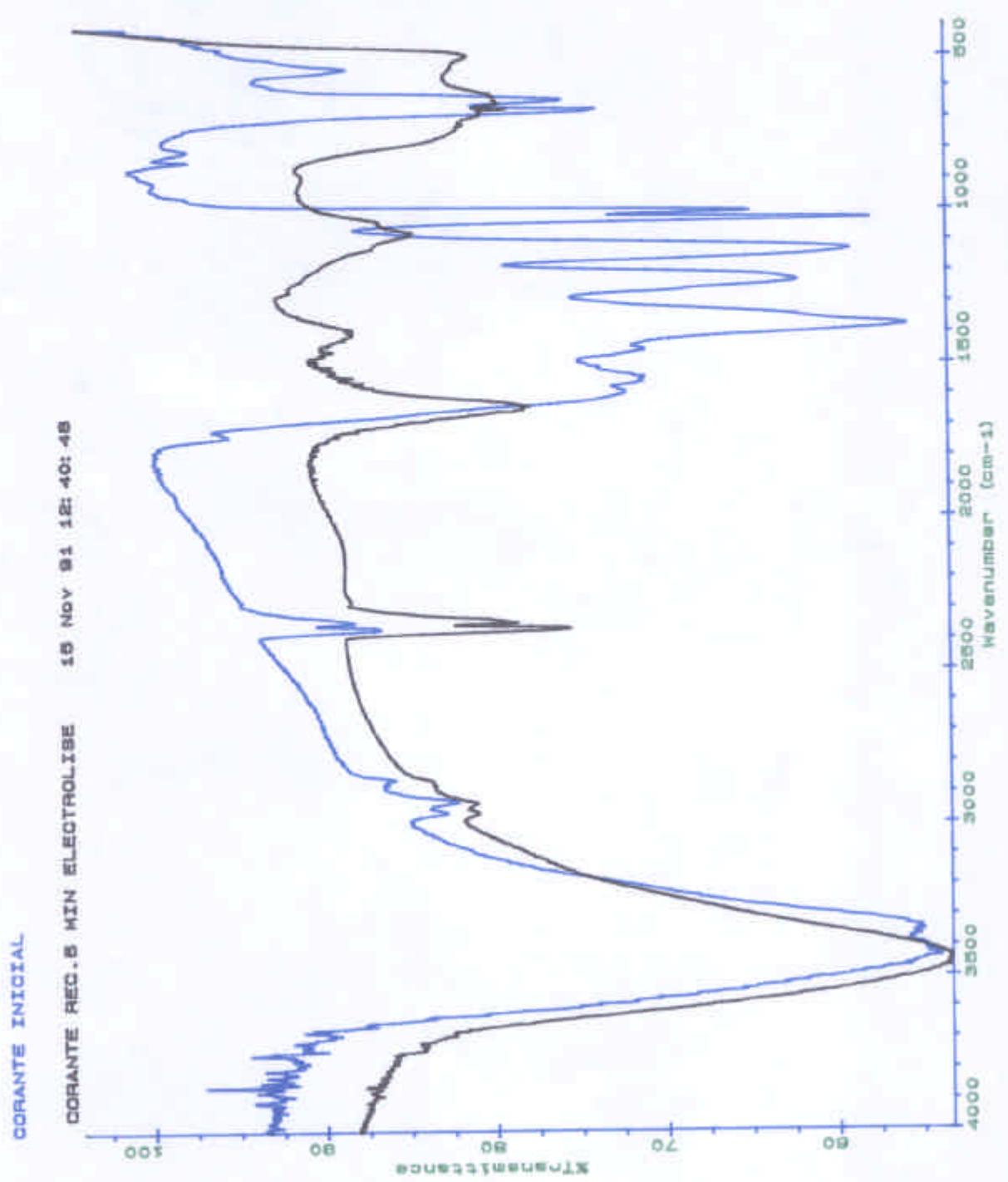


Fig.II-19-Espectro IV do corante após seis minutos de electrólise



espectros de IV desses produtos apresentam alterações, relativamente ao corante inicial.

A oxidação pelo cloro parece ser mais rápida que a provocada durante o arejamento, obtendo-se maior quantidade de corante.

Para uma posterior utilização do corante recuperado, é indispensável considerar a composição do banho de tingimento e a utilização de um redutor em concentração adequada a uma pré-redução do corante.

5.1.3.Oxidação pelo oxigénio libertado durante a electrólise

Para verificar a possibilidade de recuperação de corante, a partir de banhos de tingimento com sulfato de sódio em substituição de cloreto de sódio, efectuou-se a electrólise de uma solução com estas características.

5.1.3.1.Tempo de oxidação

O processo electrolítico decorreu nas condições consideradas, no ponto 5.1.2.1.

Os resultados obtidos no ensaio apresentam-se no Quadro II-9.

Solução	t.elec.	Cor. rec
	(min)	(%)
Alg. crú	60	25,0
Alg. crú	120	38,0

Quadro II-9-Corante recuperado por oxidação
pelo oxigénio libertado na electrólise
(relativamente à quantidade inicial no banho)

5.1.3.2. Conclusão

O corante pode ser oxidado a partir de banhos de tingimento com sulfato de sódio, pela acção do oxigénio libertado durante a electrólise.

Pela análise do Quadro II-9 constata-se que, ao duplicar o tempo de electrólise, se obtém maior quantidade de corante oxidado. Contudo, não se atingiu a descoloração da solução. A percentagem de corante recuperado é, mais uma vez, superior à considerada como média (mesmo considerando possíveis causas de erro).

Aparentemente, a recuperação pode ser feita durante todo o tempo em que decorre a electrólise, pois provoca-se a oxidação do corante, sem o degradar. É uma situação semelhante ao arejamento.

Comparando estes resultados com os obtidos por arejamento (Quadro II-7) conclui-se que, na oxidação provocada pelo oxigénio libertado durante a electrólise, se consegue recuperar uma maior percentagem de produto, num menor intervalo de tempo, pois corresponde a uma maior quantidade de oxigénio.

Comparando com os resultados referentes à acção do cloro (Quadro II-8) verifica-se que, neste último caso, se oxida em seis minutos a quantidade de corante que, aproximadamente, se pode obter após quarenta e oito minutos de electrólise com libertação de oxigénio, considerando a recuperação de 25% de produto em 60 minutos. Este facto confirma o maior poder oxidante do cloro (o que já era previsível, comparando o potencial redox dos dois oxidantes).

Por último, é de referir a importância da possibilidade de recuperação de corante, por acção de oxigénio libertado durante a electrólise de banhos de tingimento com sulfato de sódio. Desta forma, além de se evitarem posteriores inconvenientes relacionados com a presença de cloro na água residual, evita-se a completa destruição do corante. Assim, será possível recuperar o produto numa forma que, em princípio, será semelhante à obtida por arejamento.

5.2.Tratamento electrolítico

A electrólise dos banhos residuais foi realizada nas condições experimentais estabelecidas no ponto 3.2.3.2. Alguns ensaios foram repetidos a uma intensidade de corrente de 5A.

Amostras de banhos de tingimento de algodão crú (com cloreto de sódio e sulfato de sódio) e algodão com fervura alcalina, foram submetidos a um arejamento prévio de quatro horas (considerado um tempo médio de arejamento). Recuperou-se, assim, corante oxidado e reduziu-se a cor da solução.

Estabeleceu-se um tempo de electrólise de trinta minutos a uma corrente de 3A e de vinte minutos, a uma corrente de 5A. Obtiveram-se soluções finais incolores na diluição de 1/20, excepto no caso dos banhos com sulfato de sódio.

Após a electrólise, as soluções foram filtradas, de modo a remover matérias em suspensão formadas durante o processo.

Antes e após o processo electrolítico, controlaram-se alguns parâmetros relativos a cada uma das soluções (à temperatura de 20°C), cujos valores se apresentam nos pontos 5.2.1. a 5.2.5.

Pode determinar-se, teoricamente, as quantidades de enxofre e carbono presentes na estrutura do corante e que podem ser oxidadas pelo cloro, durante a electrólise. No entanto, podem ocorrer outras outras reacções de oxidação na mesma estrutura.

Referiu-se no ponto 4.6.2.3. da parte teórica, que o enxofre é mais facilmente oxidado pelo cloro do que o carbono. Deste modo, em primeiro lugar verificar-se-á a oxidação do corante, formando-se dissulfuretos. Prosseguindo a electrólise, continuará o processo de oxidação, com a formação de sulfitos e sulfatos. Possivelmente, a partir deste momento ocorrerão as reacções de oxidação de outros compostos orgânicos presentes na solução.

Pode calcular-se teoricamente, embora de um modo aproximado, o carbono orgânico total, **COT**, existente no banho residual de tingimento. Os valores apresentam-se na tabela II-1.

Composto	Massa molar	Massa de C por mol	Massa de C por litro de banho
	(g)	(g)	(g)
Corante	~300	~100	0,416
Tensoactivo	~350	~144	0,822
Glucose	198	72	0,726

Tabela II-1- Carbono orgânico total existente no volume de 1 l de banho de tingimento

O valor de carbono orgânico total teórico, correspondente a 1 litro de banho de tingimento é **1964 mg**.

Em determinações de carbono orgânico total (**COT**), o valor experimental encontrado foi de, aproximadamente, **4000 mg C l⁻¹**. Esta diferença pode traduzir uma maior quantidade de corante no banho residual ou teores em carbono maiores que os considerados no cálculo.

Pode ser efectuado um cálculo semelhante para determinar a quantidade de enxofre que, teoricamente, existirá na estrutura do corante e poderá ser oxidado.

Considerando que, em média, poderá existir um átomo de enxofre para cinco átomos de carbono, para **0,416g** de corante existirão **223 mg de S**.

No entanto, este valor pode ser maior, caso exista mais corante no banho ou a estrutura apresente maior número de átomos de enxofre. Para oxidar esta quantidade de enxofre, será necessária a quantidade de **245,3 mgCl₂** ¹⁹.

Por último, pode ser determinada a quantidade de cloro que pode ser libertada durante o processo electrolítico, considerando que a reacção de oxidação



é completa , consumindo-se todos os iões Cl^- .

Assim, no volume de 1l de banho de tingimento,



No entanto, esta reacção não se dá de um modo completo, libertando-se menor quantidade de cloro.

A oxidação do corante (por formação de dissulfuretos) corresponde a um consumo reduzido do cloro libertado . Posteriormente, o cloro será consumido na oxidação de dissulfuretos a sulfitos e sulfatos (caso o corante insolubilizado não seja removido do banho).

Após a degradação do corante, o cloro ainda existente poderá reagir com os outros componentes do banho, formando compostos organoclorados. Estas reacções podem ser evitadas ou reduzidas se se produzir, apenas, o cloro necessário à oxidação do corante.

Na prática, a diminuição do teor em cloro livre (Cl_2 , HClO e ClO^-) e combinado (cloroaminas) de uma água submetida a cloração, é efectuada pela acção redutora de compostos com enxofre tetravalente, nomeadamente, dióxido de enxofre, hipossulfito de sódio, bissulfito de sódio, sulfito de sódio, metabissulfito de sódio ¹⁹.

Por último, deve referir-se que os cálculos apresentados não incluem reacções secundárias que, eventualmente, podem ocorrer.

5.2.1.pH

Solução	Antes	20min	30min
		(5A)	(3A)
Simulado	11,1	8,5	7,5
Alg.crú	10,4	5,0	4,7
Alg.crú arej.	8,1	-----	6,5
Alg.fer.	10,2	6,9	4,8
Alg.fer.arej.	8,8	-----	5,2
Na₂SO₄	9,9	8,8	7,7
Na₂SO₄arej.	8,8	-----	8,2

**Quadro II- 10-Variação do pH
com a electrólise**

Em primeiro lugar verifica-se que, com o arejamento, há uma alteração no valor do pH. Assim, os banhos de tingimento de algodão crú e de algodão submetido a fervura alcalina apresentam, após arejamento, uma diminuição de pH, devido à acção do CO₂ do ar (ponto 5.1.1.2. da parte experimental).

Durante o processo electrolítico, o pH das soluções preparadas com NaCl diminui, o que comprova a formação de ácido hipocloroso (e que corresponderá a uma quantidade elevada devido à concentração de iões Cl⁻) e o consumo de iões OH⁻ (ponto 4.5. da parte teórica).

A redução do pH das soluções preparadas com Na₂SO₄ é inferior à dos outros casos e será devida, apenas, à reacção de formação de oxigénio, com consumo de iões OH⁻ (ponto 4.3. da parte teórica). Devido à menor quantidade destes iões (relativamente `de Cl⁻, nos outros banhos de tingimento), deverá existir uma menor produção de O₂ e consumo de iões OH⁻.

Por último, verifica-se que a diminuição do valor do pH das soluções é mais acentuada nos ensaios realizados durante 30 minutos, a uma intensidade de corrente de 3A.

5.2.2.Potencial redox

Solução	Antes	20 min(5A)	30 min(3A)
	(mV)	(mV)	(mV)
Simulado	+239,5	+412,0	+424,9
Alg. crú	+232,7	+487,4	+714,8
Alg. crú arej.	+268,2	-----	+529,0
Alg. fer.	+281,2	+449,6	+709,2
Alg. fer. arej.	+316,6	-----	+789,0
Na₂SO₄	+291,7	+295,6	+379,9
Na₂SO₄ arej.	+332,1	-----	+341,5

**Quadroll-11-Variação do potencial redox
com a electrólise**

As soluções submetidas a arejamento prévio (banhos de algodão crú e algodão com fervura alcalina) apresentam um potencial redox inicial superior ao dos banhos sem arejamento. Tal facto é devido à acção do oxigénio do ar, que torna o meio cada vez mais oxidante. Aliás, este efeito inicia-se logo após o final do tingimento (altura em que o potencial redox do banho é ainda negativo, como se observa na Fig. A-III-2), com o aumento progressivo do potencial de oxirredução.

Após a electrólise, os banhos com cloreto de sódio apresentam um aumento no potencial redox superior ao verificado nos banhos com sulfato de sódio. Esta diferença será devida ao maior poder oxidante do cloro, relativamente ao oxigénio.

O aumento do potencial redox era previsível, teoricamente, tendo em conta a variação observada no pH das soluções e a sua relação com este parâmetro (como se pode verificar no ponto 4.5. da parte teórica, para os pares redox do sistema Cl₂-H₂O).

A variação mais significativa do potencial redox das soluções corresponde às electrólises efectuadas a 3A, durante 30 minutos.

5.2.3. Condutividade

Solução	Antes (mScm ⁻¹)	20 min(5A) (mScm ⁻¹)	30 min(3A) (mScm ⁻¹)
Simulado	46,2	51,9	51,6
Alg. crú	47,4	55,5	52,8
Alg. crú arej.	47,8	----	53,3
Alg. fer.	49,5	56,7	53,5
Alg. fer. arej.	50,0	----	51,4
Na₂SO₄	35,6	40,7	36,5
Na₂SO₄ arej.	35,9	----	35,6

Quadroll-12-Variação da condutividade com a electrólise

Numa primeira análise, observa-se que existe uma diferença na condutividade das soluções com cloreto de sódio e com sulfato de sódio.

O sulfato de sódio foi adicionado em quantidade adequada a manter a mesma concentração de iões Na⁺ (42,5g de Na₂SO₄, por litro). Verificou-se, experimentalmente, que a condutividade de uma solução de NaCl a 35g l⁻¹ e de uma solução de Na₂SO₄ a 42,5g l⁻¹ era, a 17°C, 40,1 e 30,1 mScm⁻¹, respectivamente. Tal resultado deve-se ao facto de existir menor quantidade de iões sulfato (metade) relativamente ao número de iões cloreto.

Em ensaios realizados à temperatura de 20 °C, esta diferença de condutividade dificultou a electrólise dos banhos com sulfato de sódio. Nestas soluções, a intensidade da corrente eléctrica não ultrapassou o valor de 2A (com uma diferença de potencial de 8V) enquanto que, nas soluções com cloreto de sódio, facilmente se atingiu o valor de 3A (com uma diferença de potencial de 7V). No Anexo X (Quadros A-X-1 e A-X-2) apresentam-se os valores de diferença de potencial correspondentes ao início e final do processo electrolítico. Observa-se

que, nos ensaios com banhos preparados com sulfato de sódio, a diferença de potencial necessária ao início da electrólise foi superior à dos restantes casos.

Após a electrólise, as soluções apresentam um aumento no valor da condutividade (excepto no caso da solução arejada de sulfato de sódio).

A condutividade de uma solução depende da quantidade de iões presentes, do valor do pH (devido à elevada condutividade dos iões H^+ e OH^-) e da temperatura.

A reacção principal que ocorre durante a electrólise, corresponde a um consumo de iões cloreto (pela formação de cloro), pelo que diminui a quantidade destes iões em solução. Assim, a condutividade deveria diminuir e não, aumentar. Embora o pH das soluções diminua ao longo da electrólise, não se verifica uma variação coerente da condutividade, no caso dos ensaios a 5A. Assim, factores externos como fenómenos de evaporação e precisão do aparelho de medição poderão, talvez, explicar o aumento observado, assim como a diferença entre os resultados obtidos nos ensaios a 3 e 5A.

5.2.4.C.Q.O. (Carência Química em Oxigénio)

Solução	Antes	20 min (5A)	30 min(3A)
	(mgO_2l^{-1})	(%)	(%)
Simulado	2796	3,9	28,7
Alg. crú	5405	37,5	48,5
Alg. crú arej.	4570	----	43,5
Alg. fer.	3405	19,6	24,0
Alg. fer. arej.	2641	----	13,0
Na_2SO_4	3974	5,0	34,9
Na_2SO_4 arej.	2765	----	20,3

Quadroll-13-Diminuição do valor de C.Q.O.
com a electrólise
(relativamente ao corante inicial)

Um primeiro facto a referir será o elevado valor de C.Q.O. que, de uma forma geral, os banhos em estudo apresentam (o que é normal em banhos residuais de tingimento). De entre eles, o que revela um menor valor é o banho simulado, que não esteve em contacto com a malha de algodão. Uma justificação pode ser a ausência de substâncias oxidáveis pelo dicromato de potássio que, durante o tingimento, podem ser removidas da fibra.

Os banhos de tingimento de algodão submetido a fervura alcalina apresentam valores de C.Q.O. inferiores aos do tingimento de algodão crú. Este resultado poderá reforçar a hipótese apresentada anteriormente já que, durante a fervura alcalina, são removidas substâncias existentes no algodão, como é o caso de sais minerais.

Após arejamento as soluções apresentam, de um modo geral, uma diminuição no valor de C.Q.O. Durante esta fase, dá-se a oxidação de matéria em solução (nomeadamente, corante). Assim, diminui a quantidade de matéria oxidável (verifica-se uma redução média de **22,8%**, relativamente ao valor antes da electrólise).

Após a electrólise, verifica-se uma diminuição no valor de C.Q.O. em todas as soluções, devido à oxidação de substâncias dissolvidas. É significativa a diferença na redução provocada pelo cloro e pelo oxigénio, o que está relacionado com a quantidade de matéria oxidada.

A maior alteração é obtida ao fim de 30 minutos de electrólise o que, de um modo geral, está de acordo com a variação observada nos parâmetros já referidos anteriormente.

Será importante referir a elevada quantidade de iões cloreto em alguns dos banhos de tingimento (preparados com cloreto de sódio), o que pode influenciar os valores de C.Q.O., devido à oxidação desses iões pelo dicromato de potássio. Teoricamente, considera-se o valor de **0,226 mgO₂ l⁻¹** por cada **mg de Cl⁻ l⁻¹**.

Por último, deve ser mencionada a possibilidade de formação de suspensões coloidais que, eventualmente, originam valores de absorvância (e, por isso, de C.Q.O.) superiores aos reais.

5.2.5. Teor em matérias dissolvidas (resíduo dissolvido)

Solução	I N I C I A L			20 min (5A)			30 min (3A)		
	Res. Diss. Tot.	Res. Diss. Fix.	Res. Diss. Vol.	Dim. Res. Diss. Tot.	Dim. Res. Diss. Fix.	Dim. Res. Diss. Vol.	Dim. Res. Diss. Tot.	Dim. Res. Diss. Fix.	Dim. Res. Diss. Vol.
	mg l ⁻¹	mg l ⁻¹	mg l ⁻¹	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Simulado	41852	39604	2248	6,9	7,2	1,3	18,6	17,0	47,5
Alg. crú	58485	53930	4555	7,4	6,5	18,8	9,5	7,5	32,8
Alg. crú arej.	51200	47350	3850	---	---	---	12,6	11,1	30,7
Alg. fer.	45600	41750	3850	4,8	2,9	25,5	11,5	9,0	39,3
Alg. fer. arej.	39562	36735	2827	---	---	---	25,9	23,6	55,4
Na ₂ SO ₄	47950	46440	1510	5,7	5,8	3,3	9,3	8,6	12,1
Na ₂ SO ₄ arej.	47220	45810	1410	---	---	---	10,9	10,5	21,6

Quadroll-14-Diminuição do resíduo dissolvido com a electrólise

No quadro anterior apresentam-se os valores da redução do teor em matérias dissolvidas, após electrólise. A variação é expressa em percentagem, relativamente ao valor inicial (antes do processo electrolítico) de cada um dos parâmetros: matérias dissolvidas totais, matérias dissolvidas fixas e matérias dissolvidas voláteis. Deste modo, a variação no teor em matérias dissolvidas totais não corresponde à soma das variações dos restantes parâmetros.

Antes da análise dos resultados é importante referir que, à determinação de materiais dissolvidos pelo método aqui apresentado, podem estar inerentes vários factores de erro, tais como ¹⁹:

- Influência da evaporação a 105 C na estrutura de alguns sais, como a precipitação de carbonatos a partir de bicarbonatos, com perda de CO₂
- Evaporação da água incluída em certos sais, durante a secagem do resíduo
- Volatilização de matérias orgânicas em solução durante a fase de secagem (dependendo da temperatura e tempo de secagem)

Por análise dos resultados, observa-se uma variação no teor do resíduo fixo. Em princípio, este parâmetro deveria permanecer praticamente constante pois, durante a electrólise, a variação deverá corresponder ao teor em matérias dissolvidas voláteis.

O teor inicial de matérias em solução diminui com o arejamento (é removido corante que, anteriormente, se encontrava dissolvido) e com a fervura alcalina do algodão (são removidas substâncias da fibra que já não estão presentes no banho residual).

Comparando os valores correspondentes à diminuição em matérias dissolvidas voláteis, constata-se que são relativamente elevados, ao fim de 30 minutos de electrólise. Este resultado parece comprovar que durante o processo há, de facto, oxidação de matéria orgânica em solução (o que está de acordo com a variação dos valores de C.Q.O., Quadro II-13). Observa-se, ainda, a diferença na variação do resíduo volátil provocada pelo cloro e pelo oxigénio (devido à maior acção oxidante do cloro).

5.2.5-Conclusão

De um modo geral, as maiores alterações nos parâmetros em análise correspondem a ensaios efectuados a 3A, durante trinta minutos. No estudo da influência da intensidade de corrente sobre o tempo de electrólise (cujos resultados se apresentam no Quadro II-5) verificou-se que, ao aumentar a intensidade da corrente de 3 para 5A, o tempo de electrólise não diminuiu significativamente. Talvez devido a este facto, os resultados obtidos com

electrólise a 5A durante 20 minutos, não sejam muito diferentes dos que se poderiam conseguir a 3A, durante o mesmo intervalo de tempo.

O arejamento prévio das soluções provoca uma alteração dos valores iniciais dos parâmetros estudados, relativamente às soluções que não foram submetidas a essa acção.

Ao longo da electrólise, diminui o pH, C.Q.O. e matérias dissolvidas, aumentando o potencial redox. Verifica-se, também, eliminação da cor das soluções.

III-CONCLUSÕES FINAIS

Tendo em consideração todos os resultados experimentais obtidos, pode concluir-se que:

-Existe a possibilidade de remoção e reaproveitamento de corante oxidado proveniente do arejamento dos banhos de tingimento (quer com NaCl, quer com Na₂SO₄).

-Durante uma primeira fase de electrólise (no caso de banhos com NaCl) ou durante todo o processo (nos banhos com Na₂SO₄), pode recuperar-se corante, oxidado pelo Cl₂ ou O₂ libertados. Neste último caso, não se verifica a degradação do produto recuperado ao longo da electrólise, como acontece com a acção do Cl₂. No caso dos banhos de tingimento com Na₂SO₄, a possibilidade de oxidação do corante pela acção do O₂ libertado é muito importante, pois evita os problemas relacionados com a formação de compostos organoclorados.

-O corante recuperado parece poder ser reutilizado em tingimento posterior necessitando, apenas, de uma pré-redução com sulfureto de sódio.

-A remoção prévia do corante por filtração, seguida de arejamento, é eficaz na diminuição da cor do efluente, diminuindo o tempo necessário ao tratamento electrolítico.

-O tratamento por electrólise é eficaz na remoção da cor do efluente (a solução final é incolor na diluição de 1/20). No entanto, um factor determinante no tempo de electrólise necessário à descoloração, é a quantidade de corante no banho. Na prática, é difícil obter banhos de tingimento exactamente nas mesmas condições experimentais (devido, principalmente, à fácil oxidação do corante por acção do oxigénio do ar). Este facto pode conduzir a diferentes tempos de electrólise, em condições idênticas (por exemplo, com uma corrente de 5A e a 85 °C, obtiveram-se resultados idênticos com tempos de electrólise de 20 e 30 minutos).

-Com o tratamento electrolítico, o pH do efluente diminui, aproximando-se de valores considerados aceitáveis para rejeição directa. No entanto, quanto mais

longo o tempo de electrólise, maior a diminuição do pH, que pode atingir valores bastante baixos.

-Verifica-se uma diminuição dos valores de C.Q.O. (embora não muito acentuada) e matérias dissolvidas voláteis, o que traduz uma diminuição na matéria oxidável (nomeadamente, matéria orgânica). No entanto, talvez se consigam reduções mais significativas, alterando as condições experimentais de electrólise.

-Comparando os resultados obtidos a uma intensidade de corrente de 3A e 5A observa-se que, no último caso, embora a corrente seja mais intensa, o tempo não deverá ter sido suficientemente longo para se provocarem as alterações verificadas com uma intensidade de 3A.

-O corante será, talvez, a principal fonte de organocloratos e cloroaminas, devido aos grupos que possam existir na sua estrutura. Por este motivo, é importante a sua recuperação, tendo em vista o aspecto económico e a qualidade do efluente tratado.

-Nas condições experimentais consideradas (nomeadamente, temperatura de 85°C) talvez seja possível aproveitar, mesmo que parcialmente, a temperatura de saída do banho de tingimento (95°C), desde que se elimine a fase de arejamento (que implica um arrefecimento dos banhos) efectuando, apenas, uma filtração prévia.

Por outro lado, alguns pontos do estudo já efectuado deveriam ser aprofundados como, por exemplo:

-Caracterização do banho residual de tingimento, nomeadamente, análise qualitativa e quantitativa

-Estudo da biodegradabilidade dos produtos componentes dos banhos de tingimento, principalmente, corante, redutor e tensoactivos

-Teste de diferentes condições experimentais de electrólise, de modo a se obter um mais eficaz tratamento do banho residual

-Estudo das condições mais adequadas à reutilização do corante recuperado por oxidação (principalmente, pré-redução e composição do banho de tingimento)

-Estudo das características do banho residual após tratamento electrolítico, de modo a ser possível uma reciclagem ou rejeição directa

Todos estes pontos referenciados poderiam, talvez, ter sido objecto de análise. No entanto, tal não foi possível no âmbito do presente trabalho devido, fundamentalmente, a dificuldades no estabelecimento das condições experimentais, em tempo adequado.

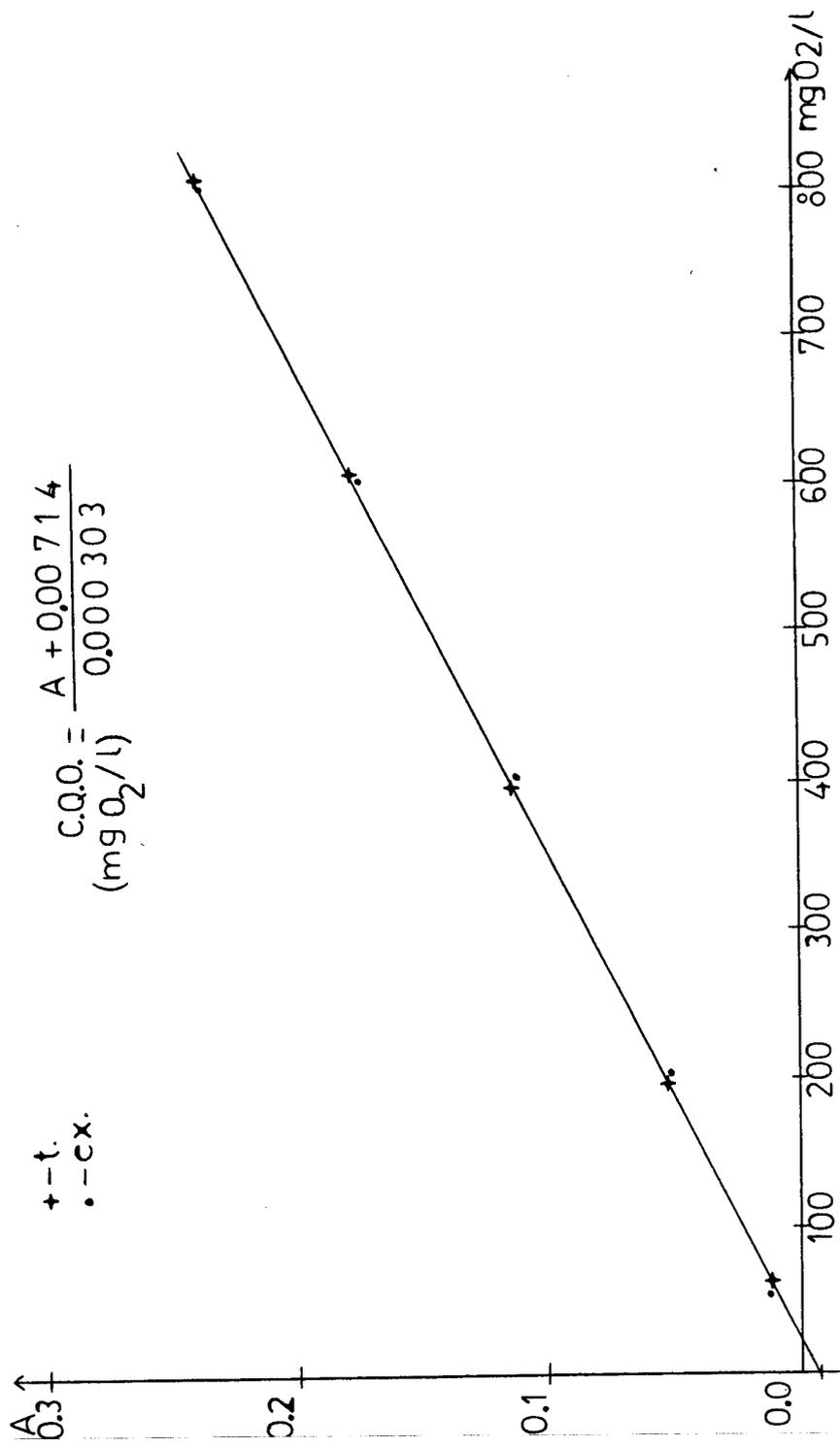


Fig.A-II-1-Curva de calibração para determinação de C.Q.O.

IV-ANEXOS

ANEXO I-POTENCIAIS PADRAO

<i>Reacção parcial</i>	<i>E⁰, volts</i>
$F_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2HF$	3,06
$Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+}$	1,842
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	1,77
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	1,695
$HClO + H^+ + e \rightleftharpoons 1/2 Cl_2 + H_2O$	1,63
$BrO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons 1/2 Br_2 + 3H_2O$	1,52
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
$Mn^{3+} + e \rightleftharpoons Mn^{2+}$	1,51 (H ₂ SO ₄)
$ClO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons 1/2 Cl_2 + 3H_2O$	1,47
$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	1,455
$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,359
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23
$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$	1,229
$IO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons 1/2 I_2 + 3H_2O$	1,195
$Br_2 (aq) + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	1,087
$Br_2 (l) + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	1,065
$V(OH)_4^+ + 2H^+ + e \rightleftharpoons VO^{2+} + 3H_2O$	1,00
$Pd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pd$	0,987
$NO_3^- + 3H^+ + 2e \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	0,94
$2Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	0,920
$H_2O_2 + 2e \rightleftharpoons 2OH^-$	0,88
$Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$	0,854
$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	0,799
$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2Hg$	0,789
$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0,771
$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons Se + 3H_2O$	0,740
$Pt Cl_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Pt + 4Cl^-$	0,73
$O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2$	0,682
$PtCl_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$	0,68
$I_2 (aq) + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	0,620
$Hg_2SO_4 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + SO_4^{2-}$	0,615
$Sb_2O_5 + 6H^+ + 4e \rightleftharpoons 2SbO^+ + 3H_2O$	0,581
$MnO_4^- + e \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	0,564
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O$	0,559
$I_3^- + 2e \rightleftharpoons 3I^-$	0,536
$I_2 (l) + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	0,5355
$Cu^+ + e \rightleftharpoons Cu$	0,521
$Ag_2CrO_4 + 2e \rightleftharpoons 2Ag + CrO_4^{2-}$	0,446
$VO^{2+} + 2H^+ + e \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O$	0,361
$Fe(CN)_6^{3-} + e \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	0,30
$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	0,337
$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$	0,334
$BiO^+ + 2H^+ + 3e \rightleftharpoons Bi + H_2O$	0,32
$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$	0,268
$AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	0,222

<i>Reacção parcial</i>	<i>E⁰, volts</i>
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,17
$\text{BiCl}_4^- + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Bi} + 4\text{Cl}^-$	0,16
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	0,154
$\text{Cu}^{2+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	0,153
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	0,141
$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0,1
$\text{AgBr} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Br}^-$	0,095
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,08
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,01
$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,000
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,126
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,136
$\text{AgI} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{I}^-$	-0,151
$\text{CuI} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{I}^-$	-0,185
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,250
$\text{V}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{V}^{2+}$	-0,255
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,277
$\text{Ag}(\text{CN})_3^- + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	-0,31
$\text{Tl}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Tl}$	-0,336
$\text{PbSO}_4 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,356
$\text{Ti}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ti}^{2+}$	-0,37
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,403
$\text{Cr}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0,41
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,440
$2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,49
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,74
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,763
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,18
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,66
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,37
$\text{Na}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,714
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,87
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2,90
$\text{K}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{K}$	-2,925
$\text{Li}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,045

ANEXO II- METODOS DE ANÁLISE

1-Ph

Medições efectuadas com um eléctrodo de vidro combinado, ligado a um aparelho Crison microPH 2002, com a precisão $\pm 0,001$.

2-Potencial redox

Medições efectuadas com um eléctrodo de platina combinado, com o factor de correcção de 290 mV (relativamente ao EPH), ligado a um aparelho Crison microPH 2002., de precisão, $\pm 0,1$ mV.

3-Conductividade

Medições efectuadas, directamente, com uma célula de condutividade, com eléctrodo duplo de platina, recoberto a negro de platina. A célula encontrava-se ligada a um condutivímetro Crison 525, de precisão, ± 0.1 mS/cm.

4-C.Q.O.(Carência Química em Oxigénio)

Determinado segundo a Norma ASTM-D1252-88 (4). Uma amostra de 2 ml da solução em estudo, diluída de 1/30, foi adicionada a 1,2 ml de solução de digestão e 2,8 ml da solução de sulfato de prata em ácido sulfúrico. Depois de agitado, o sistema foi aquecido a 160°C , durante 2h. Após arrefecimento, o valor de C.Q.O: foi determinado pelo método colorimétrico, por leitura da absorvância a 600 nm, usando a curva de calibração representada na Fig.A-II-1.

5-Matérias dissolvidas

A determinação do teor em matérias dissolvidas (resíduo dissolvido) foi efectuada segundo a Norma Portuguesa NP-505(35). Resumidamente, o processo seguido foi:

-Resíduo dissolvido total

Separação, por filtração, das matérias suspensas, evaporação da solução até à secura e secagem, em estufa a 105°C, durante 2h.

-Resíduo dissolvido fixo

Incineração, a 600°C, durante 15 mn, do resíduo seco anterior.

-Resíduo dissolvido volátil

Diferença entre o resíduo dissolvido e o resíduo dissolvido fixo.

6-Análise espectrofotométrica de Ultravioleta/Visível

As análises espectrofotométricas de UV/Vis foram efectuadas em dois aparelhos

-Hitachi U-1100

-Spectronic 20

7-Análise espectrofotométrica de Infravermelho

Os espectros de IV apresentados foram obtidos num aparelho Nicolet 510 FT-IR Spectrometer, a partir de pastilhas preparadas com KBr, na proporção 1/1000.

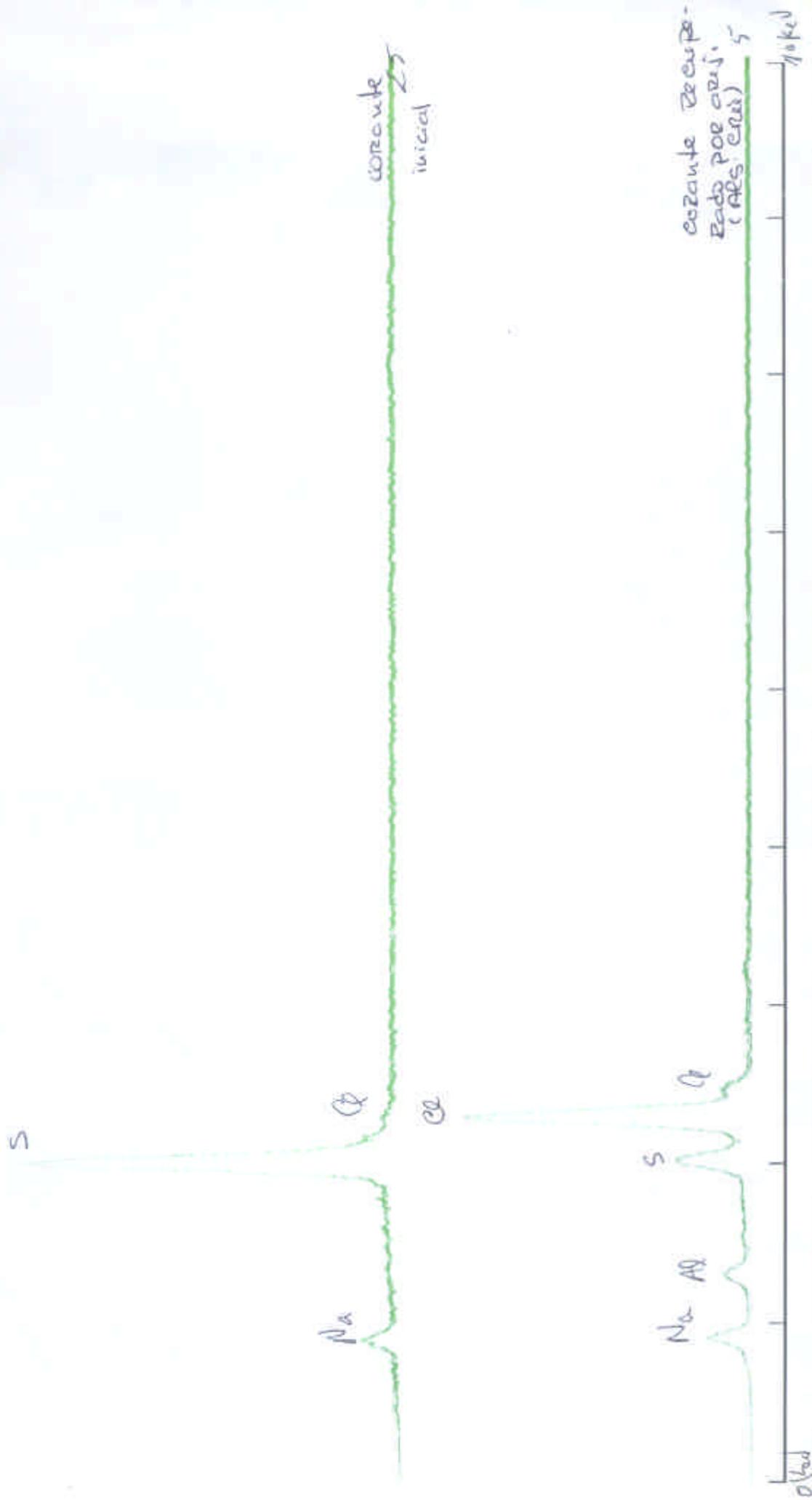
8-Microscopia Electrónica

Os espectros obtido é representado nas Fig.A-VII-1 e A-VII-2

9-Análise colorimétrica

Foi utilizado um colorímetro ACS Spectro Sensor II-Applied Color Systems Inc. acoplado a um computador IBM Personal System/2, Model 50

Fig.A-VII-1-Análise por Microscopia Electrónica de corrente



ANÁLISE QUALITATIVA (EDS / WDS)

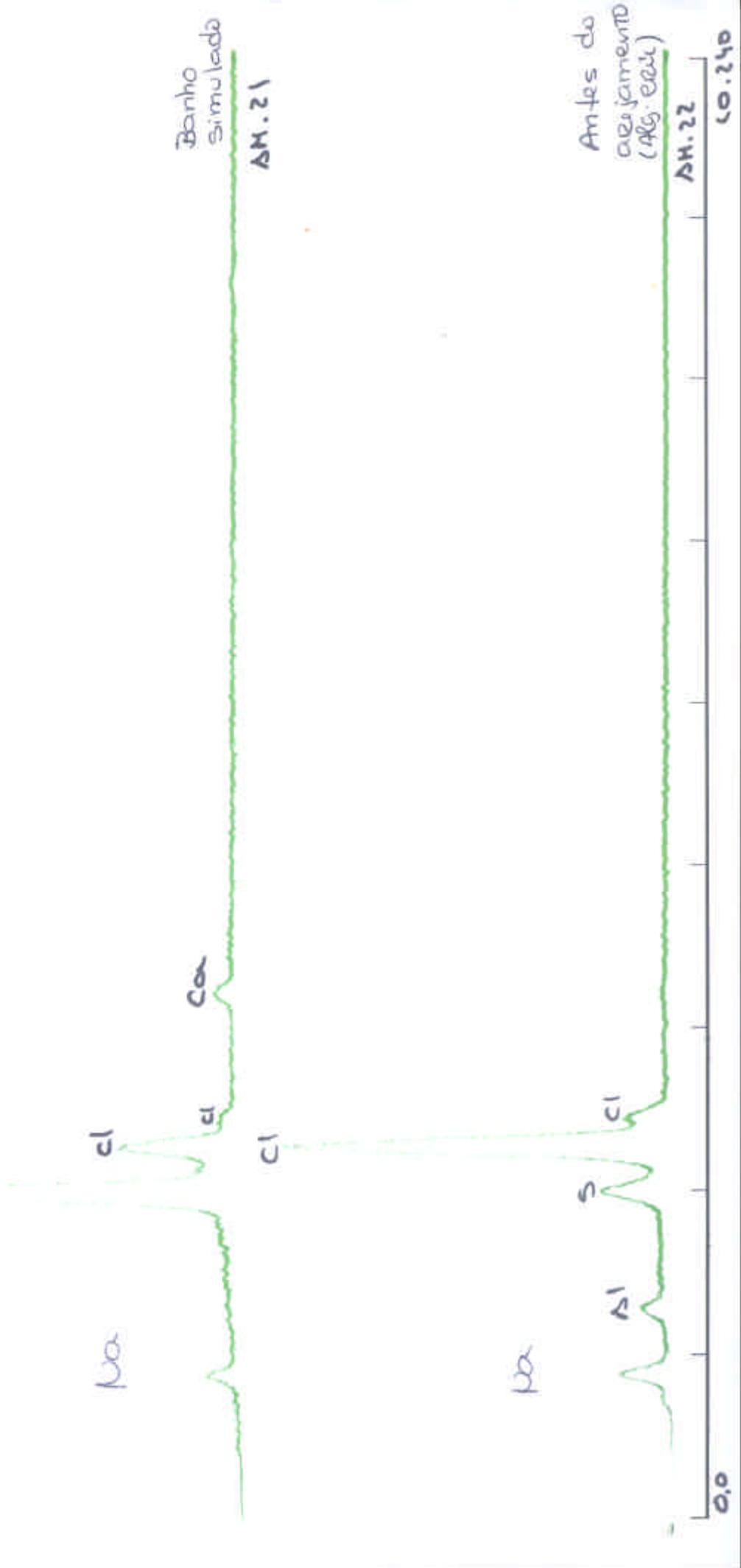
IDT. AMOSTRA: _____ DATA: 5/2 / 2 / 11

EO = 25 KV OBS: _____



S

Fig.A-VII-2-Análise por Microscopia Electrónica de corante

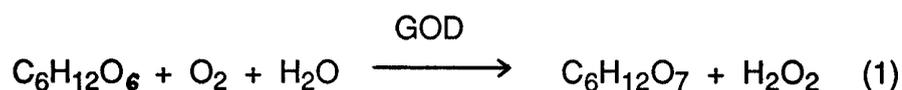


10-Doseamento de açúcares redutores-Método de Bernfeld

O método baseia-se na reacção de um reagente específico, DNS, com a solução em análise, à temperatura de 100°C e durante 5 mn. Após arrefecimento e adição de água destilada, foi medida a absorvância a 540 nm (as soluções apresentam coloração amarela). O valor encontrado é referenciado a uma curva padrão de glucose.

11-Doseamento enzimático da glucose

Em presença da enzima glucose oxidase (GOD), a glucose é oxidada a ácido glucónico, com formação de peróxido de hidrogénio



Numa reacção acoplada e pela acção da enzima peroxidase (POD), o peróxido de hidrogénio formado em (1) oxida o sal diamónio do ácido 2,2-azino-di-(3-etil-benzotiazolin sulfónico-(6)) (ABTS), formando-se um composto de cor verde azulada



A quantidade de composto corado formado em (2) é proporcional à glucose oxidada em (1). Como a substância corada absorve a 560 nm, a sua determinação é efectuada por leitura da absorvância a esse comprimento de onda.

12-Determinação da dureza total

A determinação da dureza total foi efectuada segundo a Norma Portuguesa NP-424(34).

Resumidamente, o método baseia-se na formação de complexos estáveis e incolores com os cátions cálcio e magnésio, pela adição de sal dissódico do ácido etileno-diamina-tetraacético (EDTA), em presença do indicador negro de eriocromo T.

13-Determinação de ceras e gorduras no algodão

O método utilizado baseia-se na remoção de ceras e gorduras com éter de petróleo. Durante quatro horas, é efectuada a extracção em Soxhlet, com um volume adequado de solvente (100 ml/5g de fibra). Após o ensaio, o solvente é evaporado até à secura, determinando-se o peso de resíduo.

ANEXOIII-ANÁLISE DE ALGUNS PARÂMETROS DURANTE TINGIMENTO DE MALHA DE ALGODÃO CRÚ

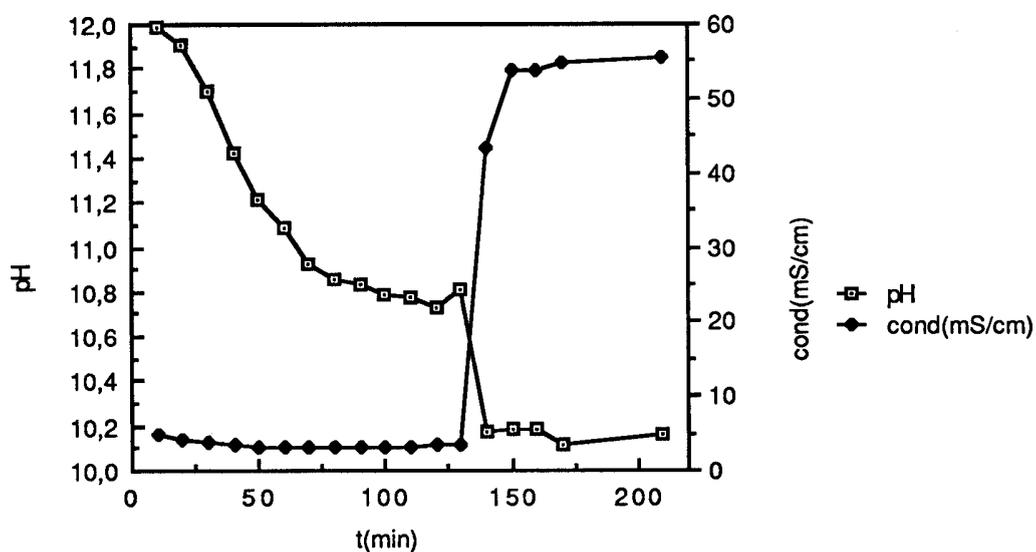


Fig.A-III-1-Variação do pH e condutividade

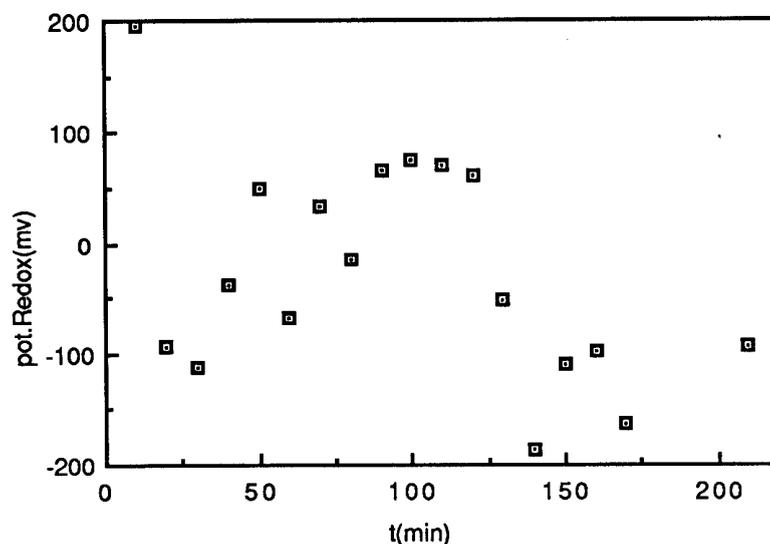


Fig.A-III-2-Variação do potencial redox

ANEXO IV- DUREZA TOTAL DOS BANHOS RESIDUAIS

Determinou-se a dureza total dos banhos de tingimento de algodão cru, algodão branqueado e banho simulado. Os resultados obtidos apresentam-se no Quadro A-IV-1.

Solução	Dureza total (meq l⁻¹)
Agua	0,4
Simulado	0,2
Alg. cru	1,3
Alg. fer.	0,6

Quadro-A-IV-1-Dureza total dos banhos residuais

ANEXO V-TEOR EM CERAS E GORDURAS DO ALGODÃO CRÚ

Determinou-se o teor de ceras e gorduras do algodão crú utilizado nos ensaios. No Quadro A-V-1 apresenta-se o valor encontrado.

Fibra	Teor em ceras e gorduras
	(%)
Algodão crú	0,3

Quadro-A-V-Teor em ceras e gorduras do algodão crú

ANEXO VI-ENSAIOS DE AREJAMENTO DO BANHO SIMULADO COM ALGUNS SAIS METÁLICOS

Arejaram-se volumes iguais de banho simulado (100 ml), com quantidades equivalentes (1 meq l^{-1}) dos seguintes sais:

- Carbonato de cálcio
- Sulfato de magnésio
- Sulfato de alumínio
- Cloreto de ferro(III)

Os resultados observados apresentam-se no quadro A-VI-1.

Sal	t. arej. (horas)	pH Inicial	pH Final	Obs.
CaCO ₃	4	8,7	9,0	Prec. branco
MgSO ₄	4	8,7	8,8	Sem alteração
Al(SO ₄) ₃	4	8,7	8,4	Prec. negro
FeCl ₃	4	8,7	8,7	Sem alteração

**Quadro A-VI-1-Arejamento do banho simulado
com diferentes sais**

ANEXO VII-ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

Analisaram-se, por microscopia electrónica, amostras de corante inicial, corante recuperado por arejamento de banho de tingimento de algodão crú corante do banho simulado e corante antes do arejamento. Os resultados são apresentados nas Fig.A-VII-1 e A-VII-2.

No mesmo tipo de análise, a malha de algodão revelou a presença de potássio, cálcio, silício e cloreto.

ANEXO VIII- DADOS DE ESPECTROFOTOMETRIA DE INFRAVERMELHO

- 3000-2900 cm⁻¹ - N - H (ou O - H)
- 2900-2800 cm⁻¹ - C - H
- 1800-1700 cm⁻¹ - C = O
- 1600-1500 cm⁻¹ - C = N ; N - H
- 1400-1300 cm⁻¹ - C - S
- 1300-1200 cm⁻¹ - R - SO₃
- 1100-1000 cm⁻¹ - R - SO₃
- 900-800 cm⁻¹ - S - H
- 700-600 cm⁻¹ - C - S (Sulfuretos aromáticos)
- 500-400 cm⁻¹ - S - S (Dissulfuretos aromáticos)

ANEXO IX- MEDIÇÃO DA COR NOS TINGIMENTOS COM CORANTE RECUPERADO POR AREJAMENTO

Amostra	c.d.o.	Reflectância	Intensidade
	(nm)	(%)	(%)
1	530	1,88	100,00
2	580	5,28	32,32
3	530	3,20	57,21

Quadro A-IX-1- Intensidade da cor

Amostra	X	Y	Z	x	y
1	1,86	1,93	2,18	3141	3256
	2,19	1,94	0,70	4542	4015
	1,99	1,92	1,38	3754	3632
2	5,29	5,87	7,47	2839	3152
	5,82	5,59	2,45	4199	4035
	5,58	5,67	4,83	3469	3529
3	2,84	3,08	3,78	2929	3175
	3,20	2,99	1,24	4309	4024
	3,01	3,01	2,45	3555	3553

Quadro A-IX-2- Valores tristimulos

Amostra 1 - Tingimento de algodão crú com corante original

Amostra 2 - Tingimento de algodão crú com corante recuperado e sem pré-redução

Amostra 3 - Tingimento de algodão crú com corante recuperado e com pré- redução

ANEXO X- VARIAÇÃO DA DIFERENÇA DE POTENCIAL DURANTE A ELECTRÓLISE

Solução	E inicial (V)	E final (V)
Banho simulado	3,4	3,6
Alg. crú	3,6	3,5
Alg. crú arej.	3,6	3,5
Alg. ferv.	3,5	3,5
Alg. ferv. arej.	3,5	3,7
Na ₂ SO ₄	3,9	3,9
Na ₂ SO ₄ arej.	3,9	3,9

Quadro A-X-1- Variação da diferença de potencial durante a electrólise a 3A

Solução	E inicial (V)	E final (V)
Banho simulado	4,2	4,4
Alg. crú	4,4	4,2
Alg. ferv.	4,6	4,6
Na ₂ SO ₄	5,0	5,2

Quadro A-X-2- Variação da diferença de potencial durante a electrólise a 5A

V-BIBLIOGRAFIA

- 1-ABRAHART, E.N.-"Dyes and their Intermediates"-Edward Arnold- 1977
- 2-ALCIDES, O.-"Química Analítica Cuantitativa"-Livros Técnicos e Científicos Editora-vol. 1 e 2
- 3-ALLEN, R.M.L.-"Colour Chemistry-Studies in Modern Chemistry"-Nelson-1971
- 4-ASTM-D 1252-88-Standard Tests Methods for Chemical Oxygen Demand (Dicchromate Oxygen Demand) of Water
- 5-BECHTOLD, T. et al.-"Investigations into the Electrochemical Reduction of Dyestuffs"-*Melliand Textilberichte*-Nº1-1991
- 6-BECKMANN, W.; U. Sewekow-"Coloured Effluents of Reactive Dyestuffs: Problems and Methods to Solve them"-*Textil Praxis International*-April 1991
- 7-BOCKRIS, J.O.M.; A.K.N. Reddy-"Modern Electrochemistry"-vol. 2-Plenum/Rosetta Edition- New York-1977
- 8-BOGLE, M.-"Textile Dyes, Finishes and Auxiliaries"- Textile Book Service-1977
- 9-BRUTTEL, B.-"Les Formes Commerciales des Colorants"-*L'Industrie Textile*-1220-Avril 1991
- 10-BUNDETT, B.C. et al.-"The Theory of Coloration of Textiles"-Ed. by C.L. Bird and W.S. Boston- Dyers Company Publications Trust-1975
- 11-CARR, W.W.; F.L. Cook-"Savings in Dyebath Reuse Depend on Variations in Impurity Concentration"-*Textile Chemist and Colorist*- Vol.12, Nº5,May 1980
- 12-CEGARRA,J. et al-"Fundamentos Científicos y Aplicados de la Tintura de Materiais Textiles"-Universidad Politécnica de Barcelona-1981

13-CLARKE, H.T.-"A Handbook of Organic Analysis-Qualitative and Quantitative"-5^a Ed.- Edward Arnold Ed.- 1975

14-COOK, F.L.;W.C. Thinchler-"Dyebath Reuse in Batch Dyeing"-*Textile Chemist and Colorist*-Vol.10, N^o1, Jan. 1978

15-COOK, F.L.; et al.-"Plant Trials on Dyebath Reuse Show Savings in Energy, Water, Dyes and Chemicals"-*Textile Chemist and Colorist* -vol.12, N^o1,Jan.1980

16-COOK, F.L.-"Sulfur Dyes: Old Standard Learns Some New Tricks"-*Textile World*-March 1991

17-COTTON; WILKINSON- "Basic Inorganic Chemistry"-Wiley International Edition- 1976

18-DAVIS, J.-"Improving Dye Waste Water Treatment"-*American Dyestuff Reporter*- March 1991

19-DORE, M.-"Chimie des Oxydants et Traitement des Eaux"-Technique et Documentation-Lavoisier-1989

20-DUCKWORTH, C.-"Engineering in Textile Coloration"- The Dyers Company Publications Trust- 1983

21-DURIG, G.-"Ecological Aspects of Water Usage in the Textile Industry"-*Review of Progress in Coloration and Related Topics*-vol 7-1976

22-ELGAL, G.M.-"Recycling and Disposing of Dyebath Solutions"-*Textile Chemist and Colorist*-vol.18- N^o5-May 1986

23-FERNANDES, F.M.S.S. et al.-"Equilíbrio Químico e Reações de Oxi-Redução"-Liv.Escolar Editora

24-FRANCOLOR-"Dyeing of Cotton"-Service Manuals of Colouring Matters and Special Products for Dyeing and Printing"-Paris-1986

25-GONÇALVES, M.L.S.S.-"Métodos Instrumentais para Análise de Soluções"-Fundação Calouste Gulbenkian

26-HAMBY,D.S.-"The American Cotton Handbook"-vol.1-3ª Ed.

27-HUNT, D.T.E. and A.L. Wilson-"The Chemical Analysis of Water-General Principles and Techniques"- Royal Society of Chemistry

28-LEVINE, I.N-"Físico-Química"-3ªEd. McGraw-Hill-1990

29-LYNCH, C.T.-"Practical Handbook of Materials Sciences"- CRC Press Inc.-1989

30-MAHAN, B.H.-"Química, um Curso Universitário"-Ed. Edgard Blucher, Lda.

31-MTP-International Review of Science-"Organic Chemistry-Carbohydrates"-Series one-vol.7-Ed. G.O. Aspinall- Trent University-1973

32-NEVELL, T.P. et al.-"Cellulose Chemistry and its Applications" - John Wiley and Sons - 1985

33 - NORME FRANÇAISE NF T 01-050-juillet 1979

34-NORMA PORTUGUESA NP-424

35-NORMA PORTUGUESA NP-505

36-PIMENTEL, G.C.-"Química, uma Ciência Experimental"-Fundação Calouste Gulbenkian

37-PLETCHER,D.-"Electrochemistry-A Specialist Periodical Report"-vol.7,8,9,10-Royal Society of Chemistry-1982

38-PRESTON,C.-"The Dyeing of Celulosic Fibres"-Duers Company Publications Trust-1986

39-SEQUEIRA,C.A.C. e L.P.S. Araújo-"Electrochemical Removal of Environmental Pollutants"-*Environmental Pollution*-1-ICEP1-1991

40-SHORE, J.-"Colorants and Auxiliaries - Organic Chemistry and Application Properties"-vol.1-Society of Dyers and Colourists-1990

41-SHORE, J.-"Colorants and Auxiliaries - Organic Chemistry and Application Properties"-vol.2-Society of Dyers and Colourists-1990

42-SNOEYINK,V.L.;JENKINS,D.-"Water Chemistry"- Jonh Wiley and Sons-1980

43-STRYER,L.-"Bioquímica"-3ªEd.vol.1-Editorial Reverté, S.A.-1988

44-THINCHER,W.C. et al.-"Reusing Dyebaths in Jet Dyeing"-*Textile Chemist and Colorist*-vol.13- Nº12-Dec.1981

45-UHLIG, H.H.-"Corrosion and Corrosion Control- an Introduction to Corrosion Science and Engineering"- John Wiley and Sons, Inc.-1971

46-VOGEL-"Análise Inorgânica Quantitativa"-Ed. Guanabara Dois, S.A.-4ªEd.-1981

47WARING,D.R.-"The Chemistry and Application of Dyes"-1990

48-WEIL,J.H.-"Bioquímica Geral"-Fundação Calouste Gulbenkian

49-WILCOCK,A.E. and S.P.Hay-"Recycling of Electrochemically Treated Disperse Dye Effluent"-*Canadian Textile Journal*-May1991

50-WILLARD,H. et al.-"Análise Instrumental"-Fundação Calouste Gulbenkian

51-YANG,Y. et al.-"Cellulosic Adsorbents for Treating Textile Mill Effluents"-*Enzyme Microb. Technol.*-vol.10-Oct.1988