

JORGE MARCOS ROSA

EFLUENTES NO BENEFICIAMENTO TÊXTIL: REUTILIZAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL TRATADO VIA FOTOCATÁLISE HOMOGÊNEA UV/H_2O_2 NO TINGIMENTO DE TECIDOS 100% ALGODÃO

CAMPINAS

2013

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

Jorge Marcos Rosa

EFLUENTES NO BENEFICIAMENTO TÊXTIL: REUTILIZAÇÃO DO EFLUENTE TRATADO VIA FOTOCATÁLISE HOMOGÊNEA UV/H_2O_2 NO TINGIMENTO DE TECIDOS 100% ALGODÃO

Orientador: Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi
Co-Orientador: Prof. Dr. José Carlos Curvelo Santana

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Faculdade de Engenharia como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Este exemplar corresponde à versão final da tese defendida pelo aluno Jorge Marcos Rosa e orientada pelo Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi



Assintaura do Orientador

Campinas
2013

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

R71r

Rosa,Jorge Marcos, 1961-
Efluentes no beneficiamento têxtil : reutilização do efluente têxtil tratado via fotocatálise homogênea UV/H_2O_2 no tingimento de tecidos 100 % algodão / Jorge Marcos Rosa. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Elias Basile Tambourgi.
Coorientador: José Carlos Curvelo Santana.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

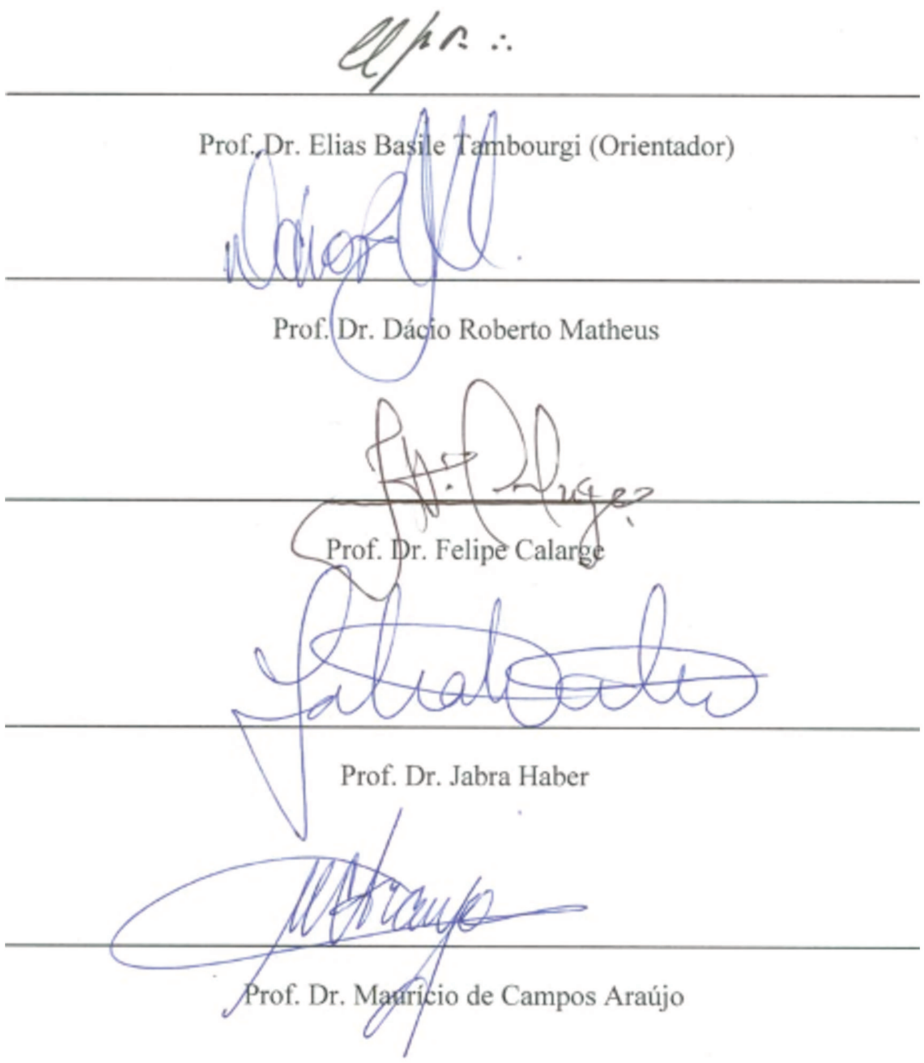
1. Industria têxtil. 2. Catálise. 3. Meio ambiente. I. Tambourgi , Elias Basile,1957-. II. Curvelo Santana, José Carlos. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Wastewater in textile processing : textile wastewater reuse of treated via photocatalysis UV/H_2O_2 homogeneous in dyeing of tissues 100% cotton
Palavras-chave em inglês:
Textile industry
Catalysis
Environment
Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática
Titulação: Doutor em Engenharia Química
Banca examinadora:
Elias Basile Tambourgi [Orientador]
Jabra Haber
Dácio Roberto Matheus
Maurício de Campos Araújo
Felipe Araujo Calarge
Data de defesa: 31-10-2013
Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Folha de Assinaturas

Tese de Doutorado defendida por Jorge Marcos Rosa em 31 de Outubro de 2013 e aprovada pela banca constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi (Orientador)

Prof. Dr. Dácio Roberto Matheus

Prof. Dr. Felipe Calarge

Prof. Dr. Jabra Haber

Prof. Dr. Maurício de Campos Araújo

Epígrafe

“Uma coisa é uma coisa, outra coisa é outra coisa.” Tio Du.

“Axé” Tio Elias.

“Rapaizzz...” Mestre Curvelo.

Dedicatória

A Deus, por conceder-me aos meus pais, Adão Marinho Rosa (in memoriam) e Francisca Paula de Melo (in memoriam), exemplos fantásticos de vida. Aos meus irmãos, José Tolentino Rosa, Maria das Graças Rosa Fischer, Sebastião Quintino Rosa (in memoriam), Luiz Antonio Rosa, Marta Terezinha Rosa (in memoriam), Ceni Aparecida Rosa da Silva, Aureliano Edmundo Rosa e Fernando Francisco de Paula Rosa.

Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi pela alegria, extrema força e dedicação e ao meu co-orientador, Prof. Dr. José Carlos Curvelo Santana, pelas idéias, pela disposição e pela sempre pronta e ótima assistência.

À Prof[a]. Dr[a]. Ana Maria Frattini Fileti, à Prof[a]. Dr[a]. Elizabete Jordão e ao Prof. Dr. Flávio Vasconcelos da Silva.

Ao Diretor da Faculdade Tecnológica SENAI Antoine Skaf, Prof. Marcelo Costa, e à Coordenadora Prof[a]. Dr[a] Dilara Rúbia Pereira, não só pela disponibilização das dependências e equipamentos da Escola, bem como pela flexibilidade de horário.

Aos meus amigos Nelson Barros Trindade e Adilson da Silva Leite.

Aos meus amados filhos, Edison Fischer dos Santos Rosa e Paula dos Santos Rosa, pela compreensão nos momentos de minha ausência.

EFLUENTES NO BENEFICIAMENTO TÊXTIL: REUTILIZAÇÃO DO EFLUENTE TRATADO VIA FOTOCATÁLISE HOMOGÊNEA UV/H_2O_2 NO TINGIMENTO DE TECIDOS 100% ALGODÃO

Resumo

O objetivo deste trabalho foi estudar a viabilidade da reutilização contínua de efluente têxteis tratados por Processo Oxidativo Avançado em tingimentos de algodão 100% com corantes reativos, visando reutilização de, no mínimo, 90% do efluente tratado em novos processos de beneficiamentos. Projetou-se um reator do tipo batelada com capacidade para 1 litro, contendo duas lâmpadas Phillips TL-C de 6W cada, de radiação UV-C em 237 nm, juntamente com sistema de circulação e resfriamento. Inicialmente, estudou-se dois processos de fotocatálise, homogênea e heterogênea, para escolha do processo ideal. Em seguida, com auxílio de planejamento fatorial, determinou-se um método para detecção de peróxido de hidrogênio visando a neutralização deste para execução de tingimentos com o efluente tratado. Na etapa seguinte os ensaios foram efetuados em efluentes reais produzidos em escala piloto. Nestes experimentos, analisou-se o rendimento tintóreo e, na comparação de tingimentos efetuados com água normal de reabastecimento *versus* efluente tratado, testou-se também os índices de solidezes das cores à água e ao suor, juntamente com a resistência dos tecidos, antes e após os tingimentos. Os resultados obtidos em dez tingimentos efetuados consecutivamente demonstraram índices de remoção de cor acima de 90% em todos os casos, com desvios totais (DE) não superiores a 1,10 entre os tingimentos, gerando uma economia de 50% de recursos hídricos dos tingimentos efetuados com efluente tratado em relação aos tingimentos efetuados com água normal de reabastecimento.

Palavras chaves: Efluente têxtil, corantes reativos, decomposição fotocatalítica, radiação ultravioleta, peróxido de hidrogênio.

EFFLUENT IN TEXTILE PROCESSING: REUSE OF TREATED EFFLUENT VIA HOMOGENEOUS PHOTOCATALYSIS BY UV/H_2O_2 IN DYEINGS OF 100% COTTON FABRIC.

Abstract

The objective of this work was to study the viability of continuous reuse of textile effluent treated by Advanced Oxidative Process for dyeings of 100% cotton knit with reactive dyes in order to reuse at least 90 % of the treated effluent in new dyeing processes. A batch type reactor with a capacity of one liter containing two lamps Phillips TL - C 6W each, UV-C 237 nm , along with circulation and cooling system was developed . Initially, were studied two processes of photocatalysis, homogeneous and heterogeneous, in order to choose the ideal process. Then, with the aid of a factorial planning, it was established a method for detecting hydrogen peroxide in order to aim the neutralization of it, to perform the dyeings with the treated effluent. In the next stage, the tests were performed in real effluents produced on a pilot scale. In these experiments, were analyzed the dyeing performance between dyeings made with normal water replenishment versus treated effluent. Was also tested color fastness to water and perspiration, together with the resistance of the fabrics before and after dyeing. The results of ten consecutive dyeings carried out showed color removal rates above 90 % in all cases, with a total deviation (ΔE) less than 1.10 among the dyes, resulting in a savings of 50% of water in the dyeings made with treated effluent compared to dyes made with normal water replenishment.

Key words: Textile effluent, reactive dyestuff, photocatalytic decomposition, ultraviolet radiation, hydrogen peroxide.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1
1.1. Objetivos 5
1.1.1. Objetivo Geral 5
1.1.2. Objetivos Específicos 5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 7
2.1. Indústria Têxtil 7
2.1.1. Principais Setores 8
2.1.2. Produção no setor de beneficiamento 10
2.2. Beneficiamentos Têxteis 11
2.2.1. Processos de Preparação 11
2.2.2. Processos de Coloração 13
2.2.3. Processos de Acabamento 14
2.2.4. Corantes 16
2.2.5. Corante e fibra: afinidade tintorial 24
2.2.6. Produção de Corantes 26
2.3. Corantes Reativos 26
2.3.1. Tipos e reações 29
2.4. Efluentes Têxteis 32
2.4.1. Tratamentos por Processos Oxidativos Avançados 35
2.4.2. Tratamentos por processos alternativos 37
3. METODOLOGIA 41
3.1. Reagentes 41
3.2. Equipamentos de Laboratório 42
3.3. Equipamentos da Planta piloto 44
3.4. Materiais diversos 44
3.5. Métodos 45
3.5.1. Determinação das condições otimizadas de tingimento 45
3.5.2. Modelagem 45
3.5.3. Diagramas de bloco 51
3.5.4. Reutilização do efluente tratado 52
4. REFERÊNCIAS 55
5. ARTIGOS APRESENTADOS À BANCA 63
6. APÊNDICE 101
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS 261

Lista de Figuras

Figura 1. Beneficiamento de fios e malhas no triênio 2009-2011 (PRADO et al, 2012) 2
Figura 2. Principais fibras têxteis (Adaptado de PEREIRA, 2011). 8
Figura 3. Cadeia Têxtil-Vestuário (LEMOS et al., 2009) 9
Figura 4. Produção de algodão no triênio 2008-2010 (PRADO, 2012). 10
Figura 5. Relação para que haja percepção visual (GOMES MELO et al., 2009) 18
Figura 6. Espectro Visível (GOMES MELO et al., 2009). 18
Figura 7. Esquema da experiência de Newton (Autor). 19
Figura 8. Celobiose (WARNER, 1995) 20
Figura 9. Grupos químicos comuns em fibras de PA, WO e S (SENAI, 2010). 20
Figura 10. Estrutura química da fibra de poliéster (LEWIN & PEARCE, 1985). 21
Figura 11. Estrutura química da fibra de acetato (MONCRIEFF, 1975). 21
Figura 12. Eixos L*, a* e b* referentes ao Sistema CIELab 23
Figura 13. Estruturas de corantes (***a*** e ***c***, ZOLLINGER, 2003; ***b***, SILVA et al, 2012). 25
Figura 14. Primeiros corantes reativos (SALEM, 2011). 27
Figura 15. Esquema simplificado de um corante reativo (ZOLLINGER, 2003). 27
Figura 16. Exemplos de sistemas HHC (ROSA, 2004). 30
Figura 17. Reação da celulose com corantes do tipo HHC (GOMES MELO, 2009). 31
Figura 18. Exemplo de hidrólise de um corante do tipo VS (ROSA, 2010a). 32
Figura 19. Exemplo de hidrólise de um corante do tipo HHC (ROSA, 2008). 32
Figura 20. Máquina de Tingimento 42
Figura 21. Espectrofotômetro 42
Figura 22. Reator fotoquímico 43
Figura 24. Centrífuga 43
Figura 23. Perspirômetro 43
Figura 25. Maquina de lavanderia 43
Figura 26. Jet vertical 44
Figura 27. Gerador de vapor 44
Figura 30. Gráfico dos processos de preparação e tingimento. 47
Figura 31. Diagrama de blocos para o tingimento convencional. 52
Figura 32. Diagrama de blocos para o tingimento proposto. 52

Lista de Quadros e Tabelas

Tabela 1. Produção de corantes da Clariant em 2010 (entrevista pessoal) 2
Tabela 2. Produção no Beneficiamento Têxtil em 2011 (PRADO et al, 2012). 10
Quadro 1. Principais processos de preparação (adaptado de BASTIAN et al., 2009). 12
Quadro 2. Fluxograma dos processos de tinturaria e estamparia 13
Quadro 3. Classificação tintorial dos principais corantes têxteis (SALEM, 2011). 24
Quadro 4. Principais tipos de corantes reativos (SALEM, 2011; ROSA, 2004). 28

Lista de Sigla e Abreviaturas

ABIQUIM = Associação Brasileira de Indústria Química
ABNT = Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM = American Society for Testing and Materials
C.I. = Colour Index
CIE = Commision Internacional d'Eclairage
CO = Cotton - Algodão
CV = Viscose
Da* = Desvio no eixo verde-vermelho
Db* = Desvio no eixo amarelo-azul
DL* = Desvio no eixo branco-preto
DE = Desvio total
ETE = Estação de Tratamento de Efluentes
HHC = Halogenoheterocíclico
IEMI = Instituto de Estudos e Marketing Industrial
IUPAC = International Union of Pure and Applied Chemistry
$M_{Corante}$ = Massa de corante, em gramas
MCT = Monoclorotriazina
M_{Insumo} = Massa do insumo auxliliar, em gramas
$M_{Substrato}$ = Massa do substrato, em gramas
pH = Potencial Hidrogeniônico
PCI = Poder Calorífico Inferior
POA = Processo Oxidativo Avançado
PMTA = Pressão Máxima de Trabalho Admissível
RB = Relação de Banho
SDC = Society of Dyers and Colourists
UV = Ondas ultravioletas
V_{Insumo} = Volume do insumo auxiliar, em mililitros
VS = Vinilsulfônico

Lista de Símbolos

ºBé = Unidade de concentração

Abs_o = Absorvância inicial

Abs_t = Absorvância no tempo

D = Coeficiente de Difusão

kW = Quilowatt

kWh = Quilowatt hora

mL = Mililitro

mm = Milímetros

nm = Nanômetros

t = Tempo (min)

$t_{1/2}$ = Tempo de meia tintura (min)

W = watt ($J \cdot C^{-1}$)

MPa = Megapascal

T = Temperatura termodinâmica (K)

Q_1 = Energia elétrica gasta no tingimento ($J \cdot kg^{-1}$)

Q_2 = Energia calorífica gasta no tingimento ($J \cdot kg^{-1}$)

CpH_2O = Calor específico da água ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)

mH_2O = Massa específica da água ($g \cdot cm^3$)

V_1 = Volume de gás natural utilizado no tingimento ($m^3 \cdot kg^{-1}$)

kPa = quilopascal

R = constante dos gases ideais (8314 $m^3 \cdot kPa \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

1. INTRODUÇÃO

Em tempos onde a busca por sustentabilidade por parte de empresas é obrigatória, a economia de recursos hídricos tem sido um dos objetivos mais visados, principalmente onde este item é largamente utilizado. Na indústria têxtil a água está presente nas etapas de processos produtivos em todos os setores, principalmente, e em maior quantidade, nas tinturarias e lavanderias industriais.

Este setor da indústria é pioneiro em práticas de produção mais limpa. Isto se deve à contínua procura pela melhoria de seu processo produtivo onde o componente ambiental exerce papel da maior importância. Em valores monetários, a cadeia têxtil produziu em 2011 US$ 67 bilhões, o que é equivalente a 6% do valor total da indústria brasileira de transformação. No mesmo ano, os empregos gerados pela cadeia somaram 1,6 milhão de postos de trabalho, ou o equivalente a 16% do total de trabalhadores alocados na produção industrial desse ano. Neste sentido, têm sido direcionados todos os esforços para, cada vez mais, garantir uma maior sustentabilidade na produção, principalmente através da redução no consumo de água (PRADO et al, 2012; BASTIAN et al, 2009).

De 2009 a 2011, o beneficiamento de fios e tecidos compostos por fibras de algodão (CO) e viscose (CV) teve uma queda de aproximadamente 16%. Entretanto, no ano de 2011 foram beneficiados 1,2 milhões de toneladas de fios e tecidos destas fibras. Na Figura 1, o perfil do setor no triênio 2009/2011.



Figura 1. Beneficiamento de fios e malhas no triênio 2009-2011 (PRADO et al, 2012)

No ano de 2010, a Clariant do Brasil, uma das principais fabricantes de corantes têxteis do mundo, teve sua produção estimada em aproximadamente 23 mil toneladas distribuídas conforme a Tabela 1.

Tabela 1. Produção de corantes da Clariant em 2010 (entrevista pessoal)

Tipo	Toneladas	%
Reativos	12500	54,35
Diretos	1000	4,35
Ácidos	1500	6,52
Dispersos	3000	13,04
Vat	5000	21,74
Total	23000	100

Os Corantes Reativos, Diretos e Vat, estes últimos também conhecidos por corantes à tina, são utilizados principalmente nos processos de tingimento de algodão e viscose, as fibras mais produzidas no cenário atual. Os corantes reativos perfazem mais da metade da quantidade de corantes produzidos pela empresa.

Os efluentes líquidos da indústria têxtil, quando não tratados, são altamente poluidores, devido à presença de diversos compostos químicos utilizados na confecção do tecido. Entretanto, os principais contaminantes dos efluentes têxteis são os corantes utilizados no tingimento do tecido, pois a grande variedade de corantes que são utilizados nestes produtos para proporcionar variedade de cores gera uma complexidade destes efluentes, conferindo uma alta demanda biológica de oxigênio (DBO) e alteração na cor do corpo receptor (BASTIAN et al, 2009; KURIECHEN et al, 2011).

Todos estes produtos são alvejados, tintos, lavados ou estampados e para tanto necessitam, em média, de 75 litros de água para cada quilograma de substrato tratado (IGNACHEWSKI, 2010; RUSCHIONI, 2007). Devido à escassez de água e os altos custos de tratamento, torna-se essencial a busca por métodos alternativos que permitam a reutilização dos efluentes e, consequentemente, sustentabilidade nos diversos processos de coloração (RIERA-TORRES et al., 2011).

A indústria têxtil, em particular, apresenta elevada demanda de água em seus processos, gerando grande quantidade de águas residuárias, as quais, geralmente, contêm altas cargas de sais dissolvidos, surfactantes, sólidos suspensos e matéria orgânica, principalmente de corantes na forma de moléculas complexas. Assim sendo, dos impactos ambientais, um dos principais problemas na indústria têxtil diz respeito a geração de efluentes poluidores (NEAMTU et al., 2002; HASSEMER, 2002; BABAN et al, 2004).

No beneficiamento do algodão, por exemplo, a geração de efluentes e a não reutilização dos banhos de processamento ocasiona um descarte de, no mínimo, 35 $L.kg^{-1}$ de substrato tratado. Esse efluente é composto por diversos contaminantes tais como dispersantes, tensoativos, silicatos e fixadores, dentre outros. A variação de corantes é significativa, gerando unidades absorciométricas de cor na faixa de 420 nm a 600 nm (MACHADO et al, 2006).

O estudo de Oliveira e Von Sperling apud Rosa (2010a), onde foram analisadas 166 estações de tratamento de efluentes em operação no país, todas com desempenho considerado insatisfatório, demonstra-se visível e indispensável o reaproveitamento total ou, no mínimo, parcial deste efluente. Além disso, toda água empregada no beneficiamento têxtil gera grande quantidade de efluente contendo altas cargas de sais dissolvidos, surfactantes, sólidos suspensos e matéria orgânica, principalmente de corantes na forma de moléculas complexas. Assim sendo, dos impactos ambientais, um dos principais problemas na indústria têxtil diz respeito à geração de efluentes poluidores (ROSA, 2010a).

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

Efetuar estudos sobre a utilização de efluentes pós-tratamento por processo oxidativo avançado (POA) via fotocatálise homogênea UV/H_2O_2, em novos tingimentos de algodão 100% com corantes reativos, visando reutilização de, no mínimo, 90% do efluente tratado.

1.1.2. Objetivos Específicos

Executar projeto para construção de um reator fotoquímico do tipo batelada com capacidade de processamento igual a um litro, com duas lâmpadas UV-C de 8 W de potência irradiando na faixa de 237 nanômetros, equipado com sistema de agitação e resfriamento;

Comparar POAs de fotocatálise homogênea (UV/H_2O_2) e heterogênea (UV/H_2O_2/TiO_2);

Realizar tingimentos consecutivos utilizando o efluente tratado, comparando-os com tingimentos efetuados com água normal de reabastecimento através de espectrofotometria VIS e ensaios de solidezes da cor nas amostras obtidas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A coloração de fibras é uma arte que remota há milhares de anos, efetuada em princípio com corantes naturais e de forma rudimentar, sendo feito ainda desta forma em alguns países do oriente. Nos dias de hoje, a disponibilidade e variedade comercial de corantes são enormes. Também há tecnologia de ponta nos equipamentos de beneficiamentos têxteis, com controle de processos sendo efetuados através de softwares, otimizando tempo e garantindo reprodutibilidade.

Entretanto, com toda esta tecnologia, o consumo de água ainda é muito elevado. São gastos, em média, 75 litros de água para cada quilograma de substrato beneficiado e isto faz com que a busca por processos mais efetivos, tratamentos alternativos aliados à possibilidade de reutilização, sejam os temas mais pesquisados nos últimos anos.

Neste capítulo está apresentada uma revisão da literatura sobre a indústria têxtil, os principais corantes, substratos têxteis e também os processos de tratamentos de efluentes mais utilizados e estudados atualmente em diversos trabalhos de pesquisa.

2.1. INDÚSTRIA TÊXTIL

A cadeia têxtil brasileira participou com 6% do faturamento líquido total da indústria de transformação de 2011. Em termos de pessoal ocupado, sua participação foi ainda mais

significativa, ou seja, 16,2% do emprego total da indústria de transformação nacional, segundo estimativas do Instituto de Estudos e Marketing Industrial (IEMI) para esse ano (PRADO, 2012).

2.1.1. Principais Setores

De acordo com Lemos et al. (2009) a indústria têxtil e de vestuário pode ser dividida em subsetores, a seguir:

a) FIBRAS TÊXTEIS - As naturais possuem relações intensas com a agricultura e a silvicultura, através das quais obtém fibras, como algodão, linho, seda, sisal, juta e rami; da pecuária são provenientes a lã e a crina. As artificias são obtidas, principalmente, da celulose e as sintéticas, do petróleo. De acordo com Pereira (2011), as principais fibras têxteis se dividem em dois grandes grupos, naturais e manufaturadas, retratados na Figura 2.

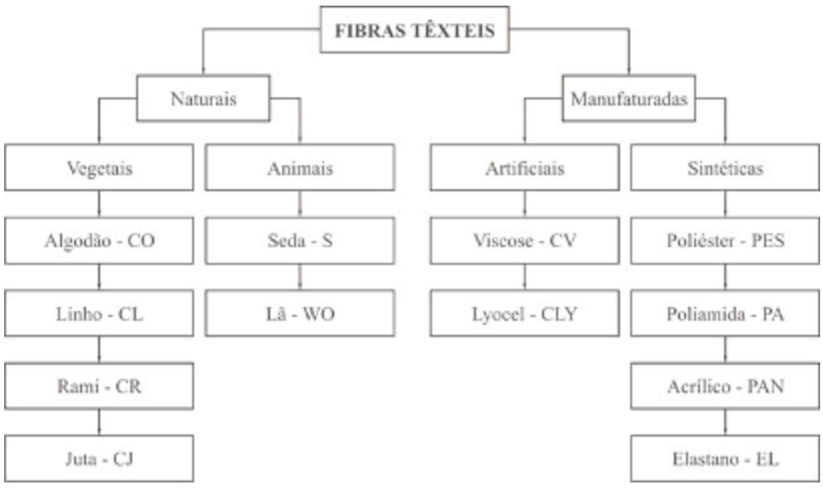


Figura 2. Principais fibras têxteis (Adaptado de PEREIRA, 2011).

b) FIAÇÃO e TECELAGEM - compra insumos principalmente do subsetor de fibras naturais e do setor petroquímico. O Brasil possui vantagens competitivas em fibras naturais, especialmente em tecidos de algodão e suas mesclas com outras fibras naturais.

c) MALHAS - revela fluxos monetários relevantes, oriundos da fiação e tecelagem, de artefatos têxteis, de fibras naturais e do setor petroquímico, nessa ordem.

c) ARTEFATOS TÊXTEIS - tem a maior parte das compras oriundas dos setores da Química, por causa da natureza das operações realizadas nessa etapa da cadeia produtiva, como alvejamento, texturização, estamparia e tingimento.

Os fluxos intersetoriais entre o setor Petroquímico e os subsetores de Fiação e Tecelagem e de artefatos têxteis são relevantes não apenas pela sua magnitude, mas também pela possibilidade de absorção de inovações de processos provenientes do setor Químico. Na Figura 3, a representação da cadeia Têxtil-Vestuário segundo Lemos et al. (2009).

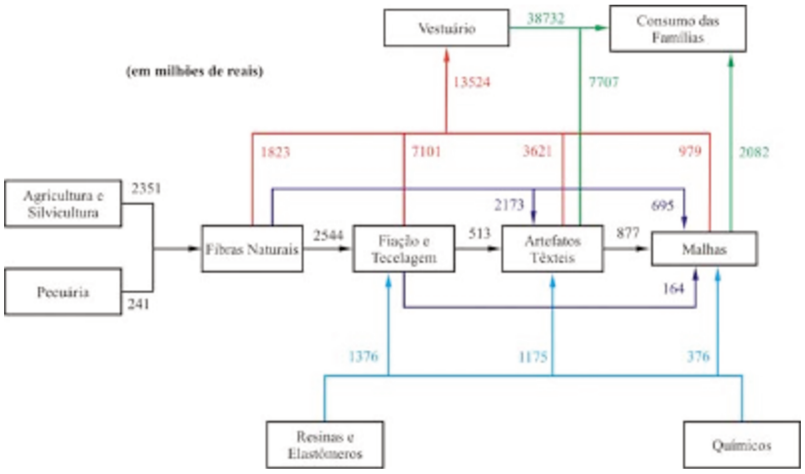


Figura 3. Cadeia Têxtil-Vestuário (LEMOS et al., 2009)

2.1.2. Produção no setor de beneficiamento

A seguir, detalhes sobre a produção do subsetor de Beneficiamento em 2012, juntamente com um comparativo do Triênio 2009/2011, segundo o IEMI. As informações estão dispostas nas tabelas e gráficos a seguir.

No ano de 2011, foram beneficiadas 1,2 milhões de toneladas de substratos compostos por algodão/viscose e 559 mil toneladas de substratos compostos pelas demais fibras, sendo distribuídas conforme dados dispostos na Tabela 2 a seguir.

Tabela 2. Produção no Beneficiamento Têxtil em 2011 (PRADO et al, 2012).

Fibra	Produção (ton)
Algodão /Viscose	1.219.000
Demais fibras	559.000

Dentre todas as fibras, o algodão ainda é a mais utilizada na fabricação dos mais diversos artefatos têxteis e seu consumo vêm crescendo, fato que pode ser observado na Figura 4.



Figura 4. Produção de algodão no triênio 2008-2010 (PRADO, 2012).

2.2. Beneficiamentos Têxteis

Durante todos os processos têxteis ocorrem emissão de poluentes sólidos, gasosos e líquidos, porém as emissões líquidas são as mais preocupantes, pois são produzidas em maior volume, além de trazer embutido em sua composição diversos contaminantes tais como dispersantes, tensoativos, silicatos e fixadores, dentre outros. No beneficiamento do algodão, por exemplo, a geração de efluentes e a não reutilização dos banhos de processamento ocasiona um descarte de, no mínimo, 35 litros de efluente para cada quilograma de substrato tratado. A variação de corantes é significativa, gerando unidades absorciométricas de cor na faixa de 420 nm a 600 nm (MACHADO et al., 2006; GARCIA, 2006).

O beneficiamento têxtil é executado por processos contínuos e/ou batelada, sendo divididos em etapas conhecidas por Preparação, Coloração e Acabamento, vistas a seguir.

2.2.1. Processos de Preparação

Conhecidos também por Beneficiamentos Primários, englobam todas as etapas que envolvem a preparação do substrato para posterior coloração, quer seja por tingimento ou estamparia. Com exceção dos processos de termofixação, navalhagem, felpagem e chamuscagem, todos os demais processos de preparação geram efluentes líquidos com altos valores de pH e de compostos orgânicos, como tensoativos e silicatos. Em termos de coloração,

não geram efluentes com altos índices de absorciometria como os processos de tingimento e estamparia, entretanto, como já dito anteriormente, geram altos índices de compostos orgânicos além de alta carga de sais. No Quadro 1, a descrição dos processos de preparação das principais fibras, juntamente com os insumos químicos utilizados para tal finalidade (BASTIAN et al., 2009; SENAI, 2010; SALEM, 2011).

Quadro 1. Principais processos de preparação (adaptado de BASTIAN et al., 2009).

Processo	Finalidade	Principais Insumos Utilizados
Purga ou Limpeza	Remover óleos e graxas	Tensoativos não-iônicos e aniônicos, carbonato de sódio, hidróxidos de sódio e amônio, ácido acético, ácido sulfúrico, polímeros acrílicos e pectinases.
Alvejamento	Remover óleos, graxas e cascame (algodão), conferir maior grau de brancura em fibras de algodão e lã.	Tensoativos não-iônicos e aniônicos, carbonato de sódio, hidróxidos de sódio e amônio, ácido acético, ácido sulfúrico, polímeros acrílicos, peróxido de hidrogênio, silicato de sódio, catalase e cloreto de magnésio.
Desengomagem Oxidativa	Remover gomas à base de amido em tecidos planos de algodão.	
Desengomagem Enzimática		Tensoativos não-iônicos e aniônicos, amilase e polímeros acrílicos.
Mercerização e Caustificação	Conferir maior brilho e estabilidade dimensional em fios e tecidos de algodão.	Tensoativos aniônicos, hidróxido de sódio e ácido acético.
Cloragem	Diminuir a capacidade de feltragem da lã.	Tensoativos não-iônicos, hipoclorito de sódio e metabissulfito de sódio.
PESilk	Promover aspecto de seda em tecidos de poliéster.	Tensoativos aniônicos, hidróxido de sódio e ácido acético.

2.2.2. Processos de Coloração

Também conhecidos por Processos Secundários, podem ser obtidos de forma total, pelos processos de tingimentos, ou de forma parcial, através dos processos de estamparia.

Assim como os processos de preparação, os processos de coloração também podem ser efetuados continuamente ou por batelada. A seguir, fluxogramas dos processos de tinturaria e estamparia, adaptados de Dantas (2005), Garcia (2006) e Salem (2011), exibidos de forma genérica no Quadro 2.

Quadro 2. Fluxograma dos processos de tinturaria e estamparia (Dantas, 2005; Garcia, 2006; Salem, 2011)

TINTURARIA		ESTAMPARIA	
Operação	Finalidade	Operação	Finalidade
Carregamento	Colocar o substrato na máquia para o beneficiamento	Carregamento	Colocar o substrato na máquina para o beneficiamento
Preparação	Purgar e/ou alvejar o substrato	Preparação	Purgar e/ou alvejar o substrato
Tingimento	Colorir o substrato	Hidroextração e Acabamento	Retirar o excesso de água
Lavagem	Retirar o corante não fixado	Estamparia	Colorir o substrato através de estamparia a quadro, digital ou rotativa
Tratamento Posterior	Efetuar tratamento para melhorar os índices de solidezes da cor	Termofixação	Fixar o corante na fibra através de fluxo de ar aquecido ou vaporização
Hidroextração e Acabamento	Retirar o excesso de água e conferir propriedades diferenciadas ao substrato	Tratamento Posterior	Retirar o espessante e o corante não fixado
Secagem	Retirar o excesso de umidade	Hidroextração e Acabamento	Retirar o excesso de água e conferir propriedades diferenciadas ao substrato
		Secagem	Retirar o excesso de umidade

2.2.3. Processos de Acabamento

Os processos de acabamento, também conhecidos por Beneficiamento Terciário, dividem-se em Acabamentos Físicos e Físico-Químicos. Os Acabamentos Físicos geram resíduos sólidos que não são descartados em efluentes, entretanto, os Físico-Químicos geram efluentes com alta carga orgânica, contendo também alta carga de sais, metálicos em alguns casos. (SENAI, 2010; PALMER, 1977; HASSEMER, 2006, BASTIAN et al., 2009).

Os principais acabamentos físicos são:

a) Navalhagem - é o corte milimétrico de um looping formado no tecimento, propiciando aspecto de veludo conhecido popularmente por Plush e;

b) Felpagem - é o esgarçamento dos fios, propiciando aspecto peludo e macio e a Lixagem, que propicia aspecto desgastado.

Já os acabamentos físico-químicos são inúmeros e podem ser aplicados por processos contínuos ou por batelada. A seguir estão apresentados os principais acabamentos produzidos em maior escala, como exemplo:

a) Amaciamento – Confere ao substrato maciez e lisura. São utilizados sais de ácidos graxos ou quaternários de amônio e podem ser, ou não, aditivados com micro emulsões de silicone, parafinas ou de polietilenos, muito utilizados em artigos de vestuário em geral;

b) Anti-chama ou Ignífugo: Aplicação de sais de Boro, Alumínio ou Fósforo, cuja finalidade é retardar a propagação da chama, usados em tecidos técnicos para laterais de porta de veículos, por exemplo;

c) Impermeabilização: Acabamentos com Fluorcarbonos ou misturas de Sabão de Sódio e Alumínio, para lonas, toldos e guarda-chuvas;

d) Encorpamento: Resinas Acrílicas, Amidos, Acetato de Polivinila e Álcool Polivinílico, são muito utilizados em acabamentos de tecidos para cintas abdominais, bojos de sutiãs e entretelas;

e) Anti-esgarçamento: Sais de Sílica usados em tecidos plano com tendência ao esgarçamento, como tecidos de seda ou viscose;

f) Anti-Microbiano: Biguanidas, Ácido Peracético e Hipoclorito de Sódio são alguns dos mais usados na desinfecção e prevenção na ploriferação de microorganismos e;

g) Biopolimento: Feito principalmente com enzimas celulases sobre tecidos de Algodão ou Lyocel.

2.2.4. Corantes

O primeiro corante sintético foi a Mauveína, obtido na Inglaterra por William H. Perkin em 1856, desencadeando o início da indústria de corantes sintéticos a partir de 1957 (LUBS, 1977).

Billmeyer e Saltzman (1981) definem corantes como substâncias classificadas quimicamente como Sistemas Cromógenos, capazes de refletir determinadas ondas eletromagnéticas de comprimento compreendido entre 400 e 700 nm.

Zollinger (2003) também define corantes como substâncias caracterizadas por sua propriedade de absorver a luz visível, ou seja, ondas eletromagnéticas do espectro visível compreendidas na faixa de comprimento entre 400 nm e 700 nm. Em sua obra, postulou que os corantes podem ser divididos em três principais grupos, sendo: Auxocromos, grupos doadores de elétrons (NH_2, OH); Anti-auxocromos, grupos receptores de elétrons (NO_2, COOH) e Cromóforos, grupos lineares ou cíclicos com duplas ligações conjugadas, responsáveis pela ressonância (-N=N-; C=O).

Entretanto, em 2006, a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), definiu o termo Auxocromo como obsoleto:

"Auxocromo: um átomo, ou grupo de átomos, que quando adicionado ou introduzido em um grupo cromóforo, causa mudança na posição da banda espectral e/ou um efeito hipercrômico da banda introduzida no grupo cromóforo, geralmente na banda de mais baixa freqüência. Este termo é obsoleto." (Traduzido pelo autor do original *Auxochrome, Compendium of Chemical Terminology*, IUPAC, 2006).

Portanto, nos dias de hoje, em vez das denominações auxocromo e antiauxocromo, a espectroscopia define os sistemas cromógenos em grupos cromóforos, os grupos responsáveis pela cor; grupos doadores de elétrons, os grupos de maior densidade eletrônica e grupos receptores de elétrons, os grupos de menor densidade eletrônica.

2.2.4.1. Cor

Albert Henry Munsell, famoso professor do Massachusetts College of Art and Design, que sempre almejou criar um caminho racional para descrever a cor, terminou por descrevê-la como sendo algo que pode ser visto pelos olhos, como Preto, Branco, Vermelho, Amarelo, Verde, Azul ou Púrpura. A forma de um objeto é reconhecida apenas por causa do contraste entre a cor, ou as cores, do objeto e a cor, ou cores, do fundo. É acompanhada pela excitação da retina e interpretada pelo cérebro como feixes de luz (MUNSELL, 1981).

Gomes Melo et al. (2009) definiram cor como uma percepção subjetiva causada no cérebro em conseqüência de uma energia radiante visível, transmitida aos olhos. Para que

haja percepção visual há necessidade de uma fonte de luz, um objeto colorido (observado) e visão (observador), como demonstrado na Figura 5.



Figura 5. Relação para que haja percepção visual (GOMES MELO et al., 2009)

Descreveram também que a Luz é o nome dado à propagação de ondas eletromagnéticas quantificadas na faixa de 400 nm a 700 nm, radiação visível para seres humanos, conhecida como Espectro Visível (Figura 6).



Figura 6. Espectro Visível (GOMES MELO et al., 2009).

A percepção sensorial da cor é causada pela luz, portanto um objeto só manifesta sua cor ao ser iluminado. Para melhor esclarecimento tem-se como base uma experiência de Isaac Newton, do ano de 1666, que revelou a relação entre luz e cor. Quando um feixe de luz branca atravessa um prisma retangular, ele se decompõe em feixes de luz colorida, as mesmas do arco-íris, e que todas eram componentes da luz branca. Fez então o processo contrário, passou

o espectro colorido luminoso através de um outro prisma que desviou a luz à direção original. Com esta experiência ele pode comprovar que a luz branca pode se dissipar em luzes coloridas e ser reestruturada novamente voltando a ser luz branca (Figura 7).

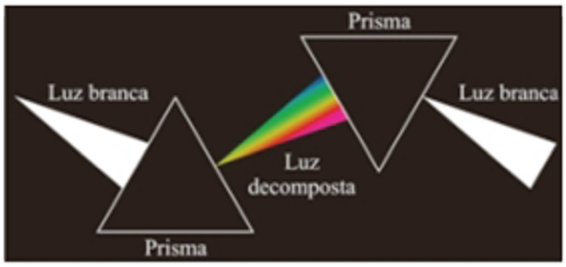


Figura 7. Esquema da experiência de Newton (Autor).

2.2.4.2. Classificação dos principais tipos de corantes

Existem várias classes de corantes e dentro de cada classe, vários tipos. Podem ter afinidade com uma ou várias fibras, porém todos interagem com o substrato através de dois tipos de ligação: Ligações de Hidrogênio e Forças de van der Waals. Além destas duas forças também pode haver ligações covalentes ou iônicas, dependendo do corante utilizado (JOHNSON, 1989).

Podem ser classificados de acordo com sua estrutura e também do modo pelo qual é aplicado no substrato, pois em se tratando de grupos cromóforos verifica-se que um grupo como, por exemplo, a antraquinona, pode estar presente em várias classes. Os demais principais grupos cromóforos são o Azo, Trifenilmetano, Azina, Oxazina, Nitro, Tiazol e Stilbenos (ABRAHART, 1977).

Quando se concatena informações sobre características químicas dos corantes em relação às fibras, poder-se-ia classificá-las de acordo com a afinidade tintorial (SENAI, 2010; SALEM, 2011). A classificação resultaria da seguinte forma:

a) Celulósicas: Grupo do qual fariam parte o Algodão, a Viscose e o Lyocel, pelo fato das três fibras possuírem o mesmo monômero, a Celobiose (Figura 8), e serem tingidas pelas mesmas classes de corantes, diferenciando-se entre elas apenas pelo grau de polimerização e, conseqüentemente, pelas propriedades físicas.

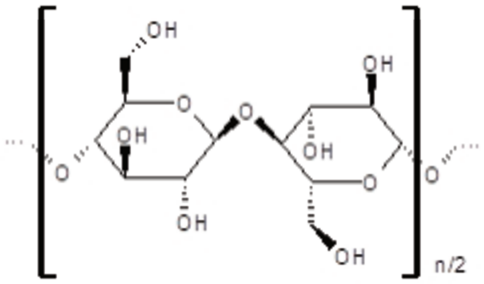


Figura 8. Celobiose (WARNER, 1995)

b) Nitrogenadas: Lã (WO), Seda (S) e as Poliamidas (PA) 6 e 6.6 possuem os mesmos grupos responsáveis pelas ligações iônicas com corantes de mesma classe. Os grupos Amídicos, Amínicos e Carboxílicos estão dispostos na Figura 10.

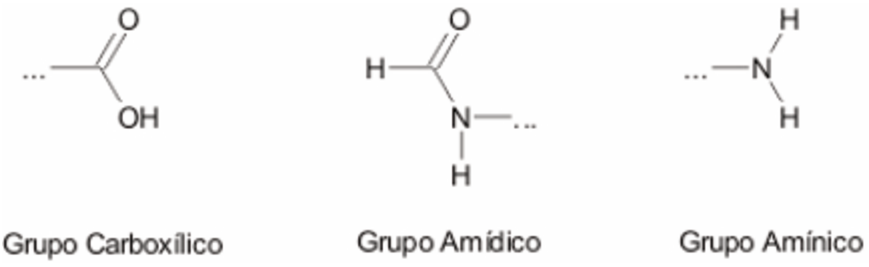


Figura 9. Grupos químicos comuns em fibras de PA, WO e S (SENAI, 2010).

c) Sintéticas e Acetato: Apesar de não possuírem grupos químicos em comum, estas duas fibras possuem afinidade e são tingidas com a mesma classe de corantes. O poliéster, Figura 10, é uma fibra sintética obtida da polimerização do Ácido Tereftálico, ou Dimetiltereftalato, e o Etileno Glicol enquanto o Acetato de Celulose, Figura 11, é obtido através da acetilação da celulose que, por sua vez, é obtida artificialmente. Há também as fibras de Poliacrilonitrilo que são tingidas com outra classe de corante, diferente das classes citadas até o momento.

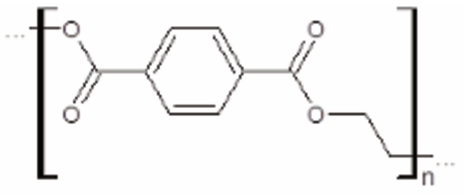


Figura 10. Estrutura química da fibra de poliéster (LEWIN & PEARCE, 1985).

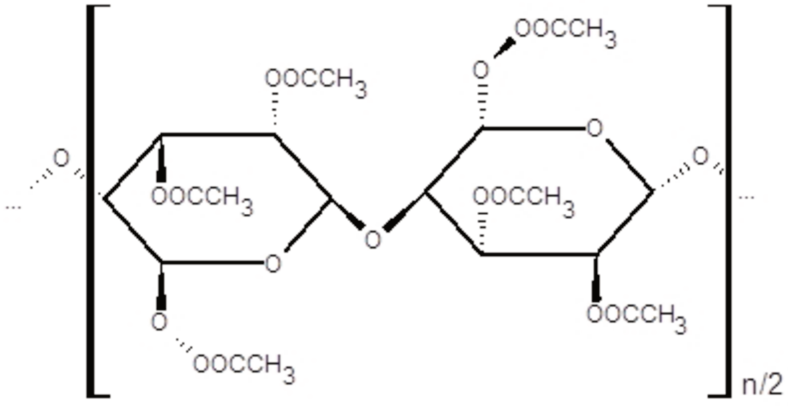


Figura 11. Estrutura química da fibra de acetato (MONCRIEFF, 1975).

Outra forma de se obter informações em termos de classificação de corantes é o Colour Index. O Colour Index é uma coleção de livros publicada pela *Society of Dyers and Colourists* – S.D.C. e compila toda a matéria de coloração, corantes e pigmentos, enfocando todas as possibilidades de aplicação não somente em têxteis, nomes comerciais dessas matérias, bem como seus contratipos, mesmo produto com nomes comerciais diferentes, propriedades gerais, constituições químicas e bases para formulação. Descreve também sobre desenvolvedores, isto é, intermediários que por diazotação e copulação, podem ser agregados a certas moléculas de corantes. É o principal trabalho no campo de classificação de corantes e pigmentos ao qual se tem acesso.

Tem havido dificuldades por parte de alguns pesquisadores na execução de ensaios diversos com corantes. No editorial da revista *Dyes and Pigments* (n. 79, 2008), por exemplo, os revisores observaram que muitos autores não estão familiarizados com a utilização dos corantes, sua classificação e o conceito de nomes genéricos.

O nome genérico de um corante descrito no Colour Index é apresentado de forma a indicar sua classe, cor e o número de registro, por exemplo, *C.I. Reactive Black 5* significa que se trata de um corante reativo, de cor preta e que tem seu registro efetuado com o número 5.

2.2.4.3. Sistema CIELab

Trata-se de um sistema de avaliação colorística que consiste na determinação dos desvios ΔL*, Δa* e Δb*, detectados por espectrofotometria visível sob iluminante D65. O sistema encontra-se representado na Figura 12, em duas dimensões contendo os eixos de Luminosidade (L*) e Cromaticidade (a* e b*). Outro dado obtido por espectrofotometria é a Reflectância (R), através da qual é possível calcular-se os valores de Intensidade Tintorial ($K \cdot S^{-1}$), usando-se a Equação 1, de Kubelka-Munk, descrita a seguir (SILVA et al, 2013; BARCELLOS et al, 2008; GUN e TIBER, 2011; SHAHID et al, 2012; SABIR e YESIL, 2011).

$$K \cdot S^{-1} = (1-R)^2 \cdot (2R)^{-1} \qquad \text{(Eq. 1)}$$

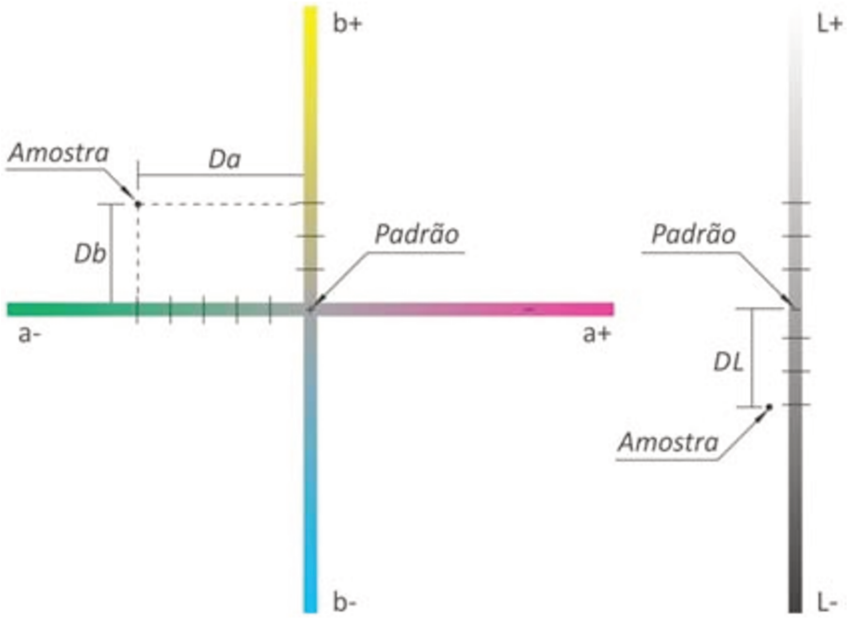


Figura 12. Eixos L*, a* e b* referentes ao Sistema CIELab

2.2.5. Corante e fibra: afinidade tintorial

Os corantes podem possuir afinidade tintorial para com uma ou mais fibras. No Quadro 3 estão retratados os principais corantes, suas aplicações principais e secundárias sobre as fibras mais utilizadas nos substratos para a linha de vestuário, a solubilidade em água e o método ideal de dissolução recomendado pelos principais fabricantes.

Quadro 3. Classificação tintorial dos principais corantes têxteis (SALEM, 2011).

CORANTE	APLICAÇÃO		SOLUBILIDADE EM ÁGUA	MODO DE DISSOLUÇÃO
	PRINCIPAL	SECUNDÁRIA		
Direto	Celulósicas	Nitrogenadas	Solúvel	Água à fervura
Reativo				Água na temperatura de aplicação do corante pelo processo por batelada
À tina		PES e CV	Insolúvel	Dispersão aquosa a 60 ºC
Ao enxofre		CV		Dispersão aquosa a 60 ºC, preferencialmente com o banho de tingimento
Dispersos	PES e CA	PA		Dispersão aquosa a 60 ºC
Ácidos	Nitrogenadas	-	Solúvel	Água à fervura
Básicos	PAC	-		Adição de 0,7 mL de ácido acético para cada grama de corante, seguido de adição de água a fervura
Pigmentos	Todas as fibras		Insolúvel	Dispersão aquosa a frio
Azóicos	Celulósicas	-		Copulação entre um álcool aromático e um sal diazônio, com diluições diferenciada para ambos.

Na Figura 13, a estrutura química detalhada de três corantes reativos utilizados no ramo têxtil, contendo a descrição dos principais grupos cromóforos.

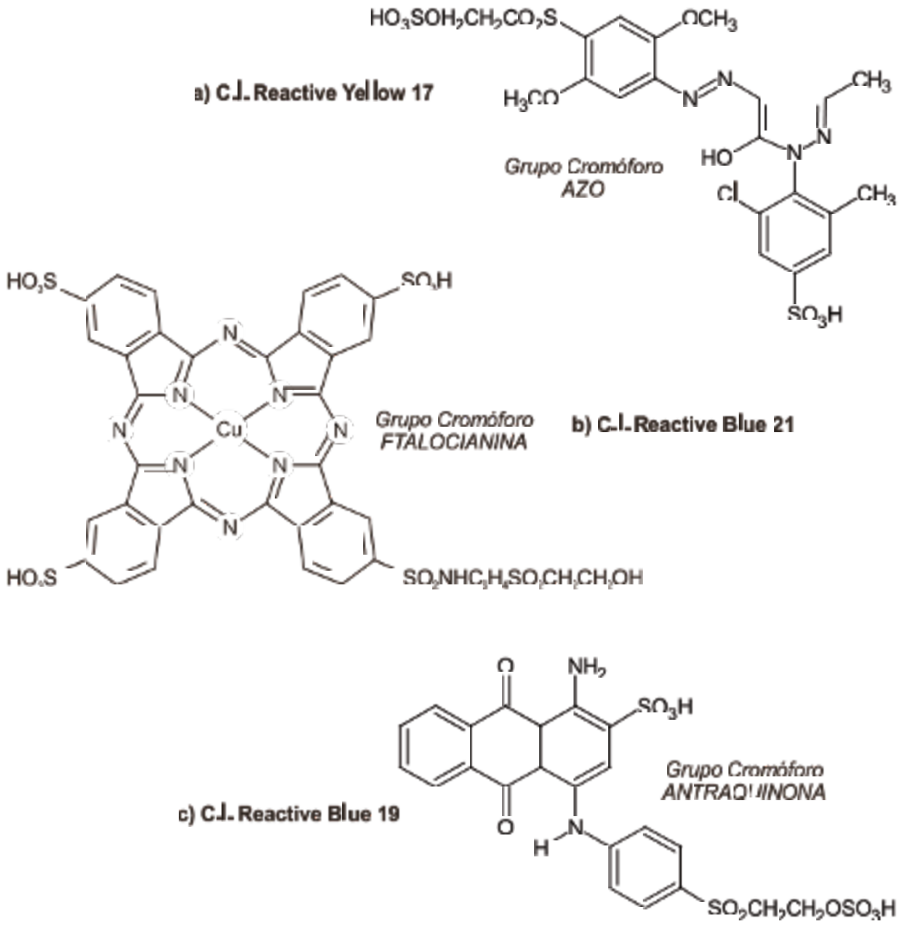


Figura 13. Estruturas de corantes (*a* e *c*, ZOLLINGER, 2003; *b*, SILVA et al, 2012).

Nota-se que apesar dos três corantes serem da mesma classe, a dos Reativos, possuem grupos cromóforos diferentes. Azo para o Amarelo 17, Ftalocianina para o Azul 21 e Antraquinona para o Azul 19.

2.2.6. Produção de Corantes

Segundo Rosa (2010b), em 2009 a utilização de corantes têxteis no Brasil concentrou-se principalmente nos corantes reativos para fibras celulósicas, que na época respondiam por 57% do mercado. No ano de 2010 este quadro praticamente se manteve. A Clariant do Brasil, uma das principais fabricantes de corantes têxteis do mundo, teve sua produção de corantes reativos estimada em 54% de aproximadamente 23000 toneladas.

De acordo com a ABIQUIM, Associação Brasileira da Indústria Química, para uma análise mais profunda das relações mercadológicas dos corantes, pigmentos e branqueadores ópticos no Brasil, é importante que se compreenda as bases de estrutura do parque industrial desse setor no País. Para tanto, pode-se afirmar que persistem como suas principais características como a acentuada competitividade, a produção de vários corantes e pigmentos em unidades fabris que possuem grande flexibilidade de produção e a grande dependência de matérias-primas e tecnologias importadas (ABIQUIM, 2011).

2.3. CORANTES REATIVOS

Atualmente, esta classe de corantes é a mais produzida e comercializada, e não é para menos. Possuem a propriedade de tingir e estampar fibras celulósicas, além da Seda, Lã e a Poliamida em casos específicos, boa solidez aos tratamentos úmidos e versatilidade de aplicação, além de vários tipos disponíveis, dentre outras propriedades.

Podem ser classificados de acordo com sua reatividade sendo que, de acordo com Salem (2011), os primeiros corantes reativos foram obtidos através do Cloreto Cianúrico, com os grupos reativos Diclorotriazina e Monoclorotriazina (Figura 14).

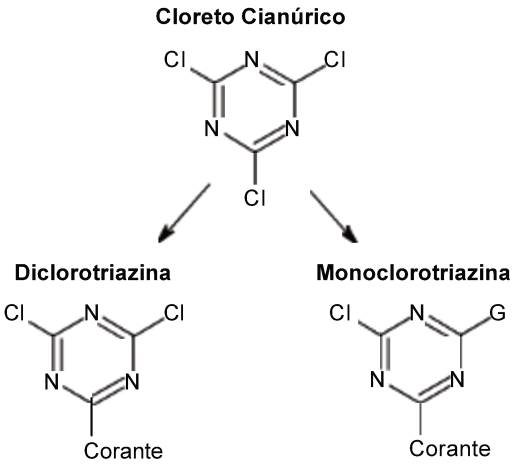
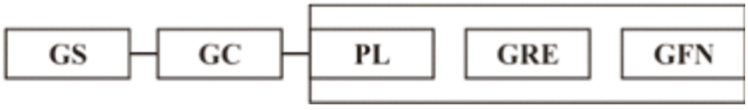


Figura 14. Primeiros corantes reativos (SALEM, 2011).

A partir desta descoberta, ocorreu um grande desenvolvimento científico e tecnológico e foram criados inúmeros grupos químicos reativos que possibilitavam ligações relativamente estáveis com a celulose. Um esquema simplificado de um corante reativo (ZOLLINGER, 2003) encontra-se demonstrado na Figura 15.

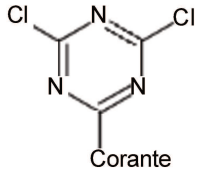
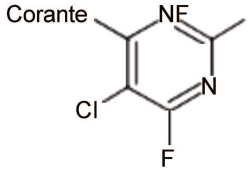
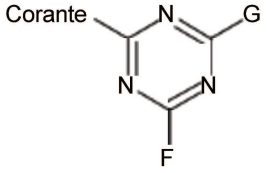
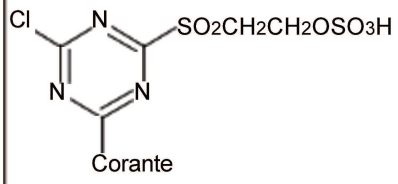
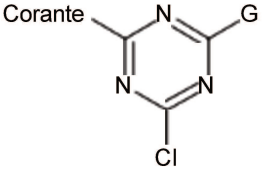
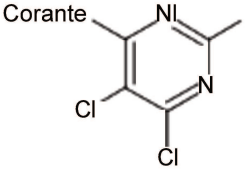


GS: grupo solubilizante; GC: grupo cromóforo; PL: ponte de ligação; GRE: grupo reativo eletrofílico e GFN: grupo de fuga nucleófila

Figura 15. Esquema simplificado de um corante reativo (ZOLLINGER, 2003).

Os principais tipos de corantes reativos, classificados de acordo com seus grupos reativos, estão descritos no Quadro 4.

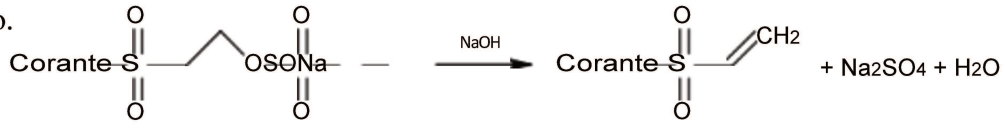
Quadro 4. Principais tipos de corantes reativos (SALEM, 2011; ROSA, 2004).

Grupo Reativo	Reatividade	Temperatura de aplicação por batelada (ºC)	Estrutura do grupo reativo
Diclorotriazina (DCT)	Alta	30 - 40	
Difluorcloropirimidina (DFCP)		40 - 60	
Monofluortriazina (MFT)			
Vinilsulfônico (VS)	Média		Corante - $SO_2CH_2CH_2OSO_3H$
Bi-heterofuncionais (VS+MCT)		60 - 80	
Monoclorotriazina (MCT)	Baixa	80 - 90	
Tricloropirimidina (TCP)		90 - 100	

2.3.1. Tipos e reações

Atualmente há corantes reativos mono, bi e polifuncionais. Podem apresentar-se como homofuncionais, de dois ou mais grupos reativos iguais, ou heterofuncionais, com dois ou mais grupos reativos distintos entre si. Shore (2002) relata que os corantes de sistemas reativos do tipo Vinilsulfônicos (VS) diferem dos Halogenoheterocíclicos (HHC) pelo tipo de reação que desenvolvem com a celulose, dois tipos distintos de mecanismo e, por isso, podem ser classificados por estes dois grandes grupos. Suas reações são por Adição Nucleofílica (VS) e por Substituição Nucleofílica (HHC).

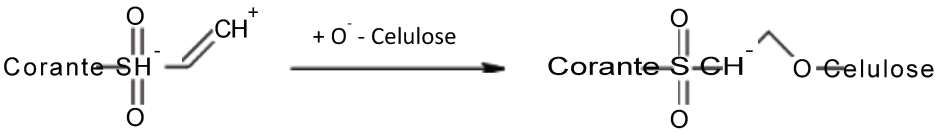
Segundo Rosa (2010a), o grupo reativo VS é formado no banho de tingimento e a reação ocorre em três etapas. O corante possui o grupo β-sulfatoetilsulfona que, em presença de álcali, elimina sulfato de sódio e água, dando origem ao grupo VS, mostrado na reação abaixo.



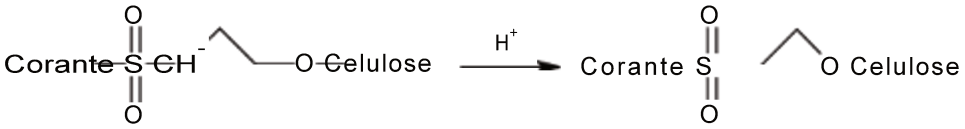
No grupo formado, a dupla ligação carbono-carbono é polarizada pela atração eletrônica do grupo sulfônico, representada na reação a seguir.



Esta polarização implica em carga positiva ao carbono terminal, permitindo que a adição nucleofílica ocorra com a celulose ionizada. A reação abaixo demonstra como isso ocorre.



Através da adição de um próton, a reação é completada, como mostrado abaixo.



A reação por substituição nucleofílica é o tipo de reação que ocorre entre a celulose e os corantes de sistemas do tipo HHC. São assim chamados, pois seus grupos de fuga nucleófila são halogênios, geralmente Flúor (F) e/ou Cloro (Cl), ligados em heteroanéis Triazina ou Pirimidina (Figura 16).

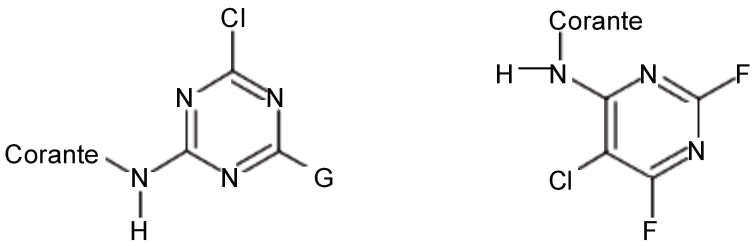


Figura 16. Exemplos de sistemas HHC (ROSA, 2004).

Estes tipos de anéis são, em parte, responsáveis pela substantividade desses tipos de corante. Os três nitrogênios da triazina são ideais para promoverem a ativação necessária do átomo de halogênio para que haja a fuga nucleófila e, conseqüentemente, a reação com a celulose.

Segundo Johnson (1989), a celulose se ioniza em meio alcalino, tornando um substrato que se pode definir como sendo o reagente nucleófilo por causa de sua carga negativa e, no corante, o anel triazínico ou pirimidínico irá ativar os grupos de fuga nucleófila (flúor ou cloro), tornando-se o reagente eletrófilo. Os halogênios que se desprendem do heteroanel irão se juntar aos prótons oriundos da ionização da celulose e formarão ácidos (clorídrico ou fluorídrico), que serão neutralizados pelo álcali contido no banho. O esquema deste tipo de reação encontra-se na Figura 17.

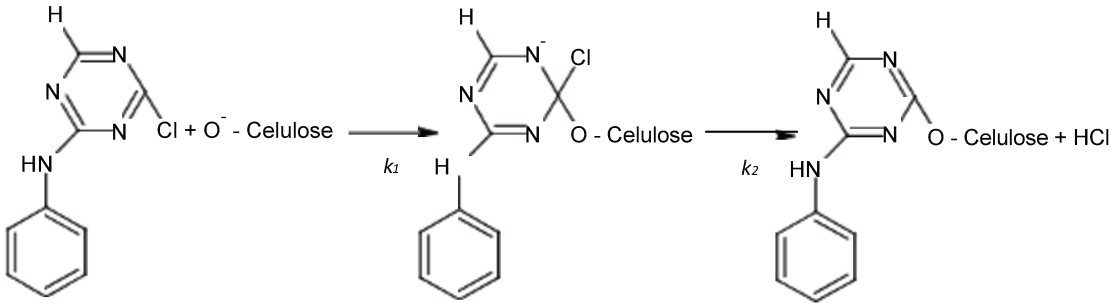


Figura 17. Reação da celulose com corantes do tipo HHC (GOMES MELO, 2009).

Os corantes reativos reagem não só com o substrato, bem como com a água. É um tipo de reação que se pode minimizar, porém, não se pode evitar. Esse fenômeno pode gerar

compostos orgânicos coloridos de alta massa molecular, de grupo sulfoniletanol pelos corantes do tipo VS (Figura 18) ou de grupo triazinol pelos corantes do tipo HHC (Figura 19).

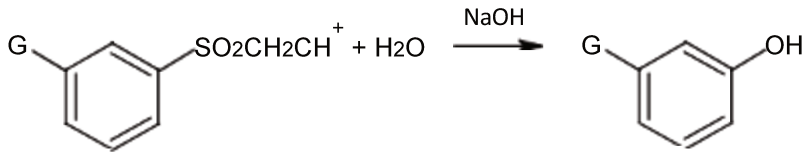


Figura 18. Exemplo de hidrólise de um corante do tipo VS (ROSA, 2010a).

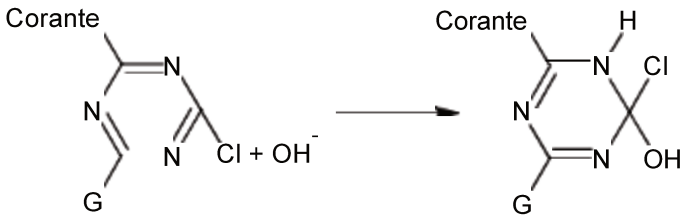


Figura 19. Exemplo de hidrólise de um corante do tipo HHC (ROSA, 2008).

2.4. Efluentes Têxteis

Segundo a RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Considerando que a água integra as preocupações do desenvolvimento sustentável, baseado nos princípios da função ecológica da propriedade, da prevenção, da precaução, do poluidorpagador, do usuário-pagador e da integração, bem como no reconhecimento de valor intrínseco à natureza. Esta Resolução dispõe sobre a classificação e

diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.

Os despejos líquidos são provenientes basicamente das etapas de preparação, tingimento, estamparia e acabamento, e caracterizam-se por extrema variação de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) e por elevada presença de sólidos totais (ST). Além disso, segundo Leão et al (2002), a baixa biodegradabilidade dos efluentes têxteis se deve também ao alto conteúdo de corantes (10 a 15% não fixados são perdidos com o efluente), surfactantes e aditivos, que geralmente são compostos orgânicos de estruturas complexas, e estão presentes nos efluentes em concentrações relativamente elevadas. De fato, os efluentes líquidos da indústria têxtil são altamente coloridos, resultado principalmente dos diferentes tipos corantes que são aplicados nas operações de tingimento (CORREIA, 2009).

Hildebrand (2010) também acrescenta que o processamento dos substratos têxteis, há um gasto elevado de água, sais minerais e corantes. Como conseqüência, é gerada uma grande quantidade de efluentes de composição complexa. Os efluentes têxteis geralmente contêm diversos tipos de corantes, surfactantes, solventes e sais, dependendo do processo têxtil aplicado, tais como lavagem, branqueamento, tingimento, acabamento, etc. (BARREDO-DAMAS et al., 2006).

Há estudos visando ajustes de processos como, por exemplo, o de Burkinshaw e Kabambe (2009), onde os autores propuseram um tratamento alternativo posterior em tingimentos com corantes reativos, substituindo agentes tensoativos comumente utilizados por carbonato de sódio, o que gerou no efluente uma queda considerável na Demanda Química e Bioquímica de Oxigênio.

Em geral, as técnicas de tratamento utilizadas pela indústria têxtil estão fundamentadas nos processos de coagulação seguidos por flotação ou sedimentação. Esse processo apresenta elevada eficiência em questão de remoção de material particulado. No entanto, a remoção de cor e de compostos orgânicos dissolvidos mostra-se deficiente. Os processos de adsorção em carvão ativado também apresentam suas limitações, pois tendo este uma superfície com carga positiva, não é possível a adsorção de corantes catiônicos. Outro inconveniente desses processos é o fato de não serem destrutivos, o que acarreta em um volume de sólido final contaminado, que ainda exige uma solução. Dentro do contexto dos processos destrutivos, encontra-se o processo biológico, que, no entanto, apresenta um grande volume final de lodo (LUCAS et al., 2008)

Devido a esses motivos, durante as últimas décadas têm-se pesquisado novos métodos que possibilitem uma maior eficiência no tratamento dos efluentes têxteis, no intuito de reduzir os seus impactos ao serem descartados em corpos hídricos e de até se reaproveitar, parcial ou totalmente, a água contida nele, como se vê a seguir.

2.4.1. Tratamentos por Processos Oxidativos Avançados

As pesquisas para tratamento de efluentes vêm cada vez mais ganhando espaço nos dias de hoje. Os Processos Oxidativos Avançados têm sido muito explorados, quer sejam feitos com UV/H_2O_2, Ozônio, Ferro-Fenton ou UV/H_2O_2/TiO_2 porém, já não são mais novidade. Entretanto, muitas pesquisas para a reutilização de efluentes tratados em tingimentos ainda estão sendo feitas. Uma das variáveis que faz com que as pesquisas sejam inúmeras, e trabalhosas, é a diversidade de classes de corantes e auxiliares de tingimento (ROSA et al, 2010b)

Wang (2007) efetuou um estudo comparativo entre fotocatálises heterogêneas, onde foi testada a decomposição do corante *C.I. Acid Black 1* em água destilada, obtendo-se 98% de eficiência. Rivera et al. (2009) combinaram o tratamento físico-químico convencional com uma técnica chamada sonoeletroquímica, o resultado da combinação de eletroquímica com a tecnologia do ultrassom para incrementar a eficiência do tratamento de efluentes têxteis. A descoloração obtida foi de 95% após 1 hora de tratamento.

Em um outro estudo, cinco diferentes corantes diluídos em água (*C.I. Direct Red 75, 80, 81 and C.I. Direct Yellow 8 and 27*) foram tratados com nanofiltração por Hwan Mo et al. (2008) por meio de membranas compósitas de poliamida, para obtenção de água de reuso. Os resultados obtidos foram todos próximos da casa dos 100%.

Braúna et al. (2009) estudaram o efeito do nitrato na descoloração de corantes em reatores anaeróbios, suplementados ou não, com mediadores redox. Dois reatores anaeróbios em paralelo foram operados com tempo de detenção hidráulica (TDH) de dez horas, utilizando-se etanol como cossubstrato. Os resultados provaram que os reatores eram eficientes na remoção de cor, sendo o composto etanol um eficiente doador de elétrons para sustentar a redução do corante azo. O mediador redox aumentou as taxas de redução do corante azo, mas o seu efeito não foi tão marcante comparado aos experimentos realizados anteriormente. Contrariamente às hipóteses levantadas de que a adição de nitrato poderia interferir nas taxas de remoção de cor e propriedades catalíticas do mediador redox, não se verificou nenhum efeito desse composto.

Aleboyeh et al. (2008) utilizaram o auxílio de redes neurais artificiais para prever a descoloração fotoquímica de uma solução de um corante Acid Orange utilizando POA via UV/H_2O_2. A rede foi alimentada com concentrações iniciais de corante e peróxido, valores de pH da solução e tempo de irradiação, sendo o resultado expresso em eficiência de descoloração. Os demais dados introduzidos foram dados de outros trabalhos dos autores. Enzimas também vêm sendo estudadas como em Shakeri et al. (2008), que utilizaram a peroxidase na descoloração de efluentes, obtendo eficiência acima de 94% em 286 minutos de tratamento.

Outro trabalho de pesquisa envolvendo comparação de tratamentos alternativos foi o de Kaluzna-Czaplinska et al (2010), que efetuaram descoloração com Peróxido de Hidrogênio

e Hipoclorito de Sódio em presença de Fe^{2+}, obtendo valores de descoloração próximos a 100%.

2.4.2. Tratamentos por processos alternativos

Varias pesquisas sobre tratamentos alternativos de efluentes vêm sendo realizadas ultimamente. Pode ser citado, por exemplo, o trabalho de Ruiz-Arias et al (2010), onde os autores utilizaram biodegradação aeróbica em um reator do tipo multi-estágio para a degradação de corantes monosulfonados, obtendo reações de descoloração na casa dos 90%. Trabalho semelhante utilizando-se bactérias do tipo pseudomonas sp na decomposição do *C.I. Reacive Blue 13* em reatores sequenciais foi desenvolvido por Lin et al (2010), onde os autores obtiveram acima de 80 % na remoção da coloração. Fávere et al. (2010) utilizaram adsorvente de quitosana para remoção de corantes em solução aquosa.

Tratamento utilizando-se tratamentos enzimáticos também tem sido efetuados. Testes com controle de pH, temperatura e tempo de reação foram efetuados por Onder et al (2011), onde os autores obtiveram índices de descoloração enzimática na casa dos 80-90 %, na faixa de pH de 4-6 em todas as temperaturas.

Processos envolvendo lacase foram estudados por Champagne e Ramsay (2010), onde foi observado descoloração e detoxificação dos corantes *C.I. Reactive Blue 19 e C.I. Reactive Black 5*. Reações envolvendo oxidações catalíticas do tipo Fenton na descoloração do *C.I.*

Reactive Black 5 foram estudadas por Daud e Hameed (2010), com resultados acima de 95 % de descoloração em 150 minutos de processamento por batelada. El-Desoky et al (2010) também utilizaram reagente Fenton na decomposição de corantes bi-heterofuncionais de tipo azo, obtendo resultados de descoloração catalítica acima da casa dos 90 %.

Kumbasar e Yapar (2012) propuseram a descolololoração de efluentes contendo C.I. *Reactive Red 141* pelo método de adsorção assistido por uma rede neural artificial, pesquisa efetuada variando-se tempo de contato, concentração inicial de corante, dosagem do adsorvente e temperatura. Sathishkumar et al (2013) investigaram a mineralização do *C.I. Direct Blue 71*, utilizando nanocatálise e obtendo total descoloração em 5h, com total possibilidade de reciclagem do catalizador.

Shun-Xing et al (2012) conseguiram incrementar a fotodegradação do *C.I. Acid Violet 43* de 37 % para 97 % utilizando o 5-ácido sulfosalicílico TiO_2 como fotocatalizador em fotocatálise por luz natural. Chen et al (2013) também conseguiram sintetizar um catalizador, o Ag_3PO_4/óxido de grafeno, para fotodegradação de corantes como o Rhodamina B (Clariant), com tempo de degradação total em 30 min, também sob luz natural. Ainda na linha de novos catalizadores, Dan Chen et al (2012) desenvolveram o Fe_3O_4/ZnCr como auxiliar na remoção de corantes por adsorção, com capacidade de remoção do Metil Orange, por exemplo, igual a 240 $mg.g^{-1}$.

Chakraborty e Dhiman (2013) estudaram sobre tratamento de efluentes oriundos de tingimentos com corantes sulfurosos. Utilizaram lacase como oxidante alternativo ao dicromato de potássio em meio ácido e também como tratamento alternativo na remoção e recuperação de corante oxidado do efluente.

Os trabalhos de pesquisa focados na reutilização de efluentes tratados por fotocatálise homeogênea ainda são poucos. Um desses trabalhos pode ser visto em Rosa et al (2012a), onde os autores fizeram cinco tingimentos consecutivos com efluentes tratados, demonstrando uma excelente redução no consumo de água. Riera-Torres et al (2011) também conseguiram reutilizar 70% de efluente de tingimentos com corantes reativos, utilizando tratamento eletroquímico em tingimentos com cinco tipos de corantes.

3. METODOLOGIA

Neste capítulo estão descritos todos os métodos e equipamentos utilizados no desenvolvimento de toda a produção científica efetuada durante o andamento da tese.

3.1. REAGENTES

C.I. Vat Yellow 33, C.I. Vat Blue 6, C.I. Vat Blue 18, C.I. Vat Green 1 e C.I. Vat Green 3 (Dystar); *C.I. Reactive Yellow 145, C.I. Reactive Yellow 160, C.I. Reactive Red 195, C.I. Reactive Blue 194, C.I. Reactive 19, C.I. Reactive Blue 21, C.I. Reactive Black 5* (Siderquímica), Enzima Catalase e Dispersante aniônico (Golden); Carbonato de Sódio (Carbocloro); Cloreto de Sódio (Manchester); Amaciante Catiônico (Dystar); Detergente e Umectante não-aniônicos (Rinaldi); Metassilicato de Sódio (Manchester); Hidróxido de Sódio 50 ºBé (Lav Têxtil); Peróxido de Hidrogênio 35% (Lav Têxtil); Solução 5 % de Sulfato de Alumínio e Solução 5 ppm de Polímero Acrílico (Damarfe); solução 0,10 $mol.L^{-1}$ de Oxalato de Potássio e Titânio (Merck) preparada com solução 1,0 $mol.L^{-1}$ de Ácido Sulfúrico 98 % (Cromoline). Também foram utilizados reagentes para ensaios de solidez da cor à água e ao suor ácido e alcalino (ABNT Part E01 e Part E04), Fostato de Sódio Mono e Dibásico, Cloreto de Sódio e Monocloridrato de L-Histidina (SPlabor).

3.2. Equipamentos de Laboratório

Máquina de tingimento em laboratório Mathis Alt-1 (Figura 20), Espectrofotômetro Konica Minolta CM 3600d (Figura 21), reator fotoquímico do tipo batelada com capacidade de processamento igual a um litro, com duas lâmpadas UV-C de 8 W de potência cada, irradiação na faixa de 237 nanômetros, equipado com sistema de circulação e controle de resfriamento (Figura 22), Perspirômetro (Figura 23), Centrífuga (Figura 24), Máquina de Lavanderia Suzuki, com capacidade de 5 kg, com velocidade periférica de 40 $m.min^{-1}$, três aletas com 5 cm de altura e tempo de ciclo igual a 17 s (Figura 25).



Figura 20. Máquina de Tingimento

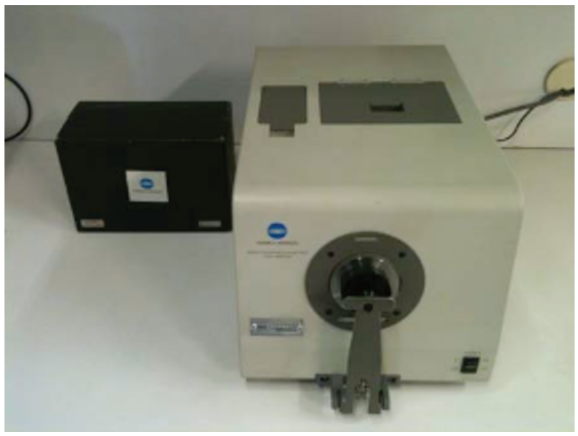


Figura 21. Espectrofotômetro

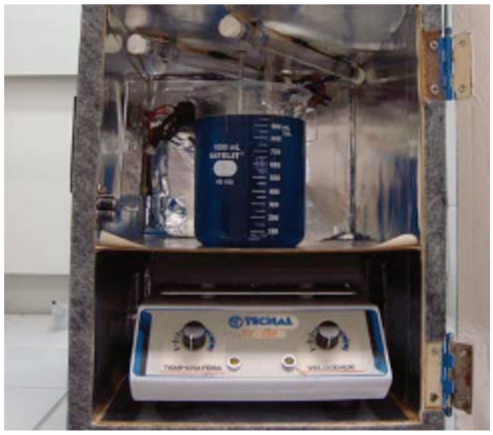


Figura 22. Reator fotoquímico



Figura 23. Perspirômetro



Figura 24. Centrífuga



Figura 25. Maquina de lavanderia

3.3. Equipamentos da Planta piloto

HT Riviera Eco Metalwork (Figura 26), capacidade de 50 kg, com potência instalada igual a 7,4kWh; Gerador de vapor Etna GHV-2000 (Figura 27), com capacidade de produção de $5{,}56 \cdot 10^{-1}$ kg·s^{-1}, o com pressão máxima de trabalho admissível (PMTA) igual a 1,0 MPa e 85% de eficiência. Estes equipamentos foram utilizados para calcular os balanços de energia e os custos ecológicos.



Figura 26. Jet vertical



Figura 27. Gerador de vapor

3.4. Materiais diversos

Tecido de malha, fio 100% CO 30/1 Ne cardado, LFA 7,5 e gramatura de 120 g·m^{-2}, produzido em uma Orizio monofrontura, 3 alimentadores por polegada, diametro de 30 polegadas, finura 28 e 30 RPM.

3.5. MÉTODOS

3.5.1. Determinação das condições otimizadas de tingimento

Esta etapa foi necessária para determinar a porcentagem máxima de esgotamento de todos os corantes utilizados nos processos de beneficiamento. Através das leituras de absorbância inicial e final dos banhos de tingimento, calculou-se as concentrações de corantes no efluente para utilizá-las no preparo dos efluentes ideais.

3.5.2. Modelagem

3.5.2.1. Processos de Tingimentos

Para a determinação das quantidades de massa dos corantes a serem utilizadas, adotou-se a Equação 2.

$$M_{Corante} = M_{Substrato} \cdot \% \cdot 100^{-1} \qquad \text{(Eq. 2)}$$

Onde: $M_{Corante}$ = massa calculada do corante, em gramas; $M_{Substrato}$ = massa do substrato a ser tinto, em gramas, e % = percentual de corante.

Para o cálculo dos insumos auxiliares com quantidades expressas em porcentagem, calculou-se a massa utilizando-se a Equação 3.

$$M_{Insumo} = M_{Substrato} \cdot \% \cdot 100^{-1} \quad \text{(Eq. 3)}$$

Onde: M_{Insumo} = massa calculada do insumo auxiliar, em gramas; $M_{Substrato}$ = massa do substrato a ser tinto, em gramas, e % = percentual do insumo auxiliar.

Para o cálculo dos insumos auxiliares com quantidades expressas em gramas por litro, calculou-se a massa utilizando-se a Equação 4.

$$M_{Insumo} = M_{Substrato} \cdot RB \cdot 1000^{-1} \quad \text{(Eq. 4)}$$

Onde: M_{Insumo} = massa calculada do insumo auxiliar, em gramas; $M_{Substrato}$ = massa do substrato a ser tinto, em gramas, e RB = relação de banho utilizada.

Para o cálculo dos insumos auxiliares com quantidades expressas em milimiltros por litro, calculou-se a massa utilizando-se a Equação 5.

$$V_{Insumo} = M_{Substrato} \cdot RB \cdot 1000^{-1} \quad \text{(Eq. 5)}$$

Onde: V_{Insumo} = volume calculado do insumo auxiliar, em mililitros; $M_{Substrato}$ = massa do substrato a ser tinto, em gramas, e RB = relação de banho utilizada.

Os processos de preparação dos substratos foram efetuados segundo procedimento e receita descritos em Rosa et al. (2012b). Os tingimentos foram efetuados segundo procedimento recomendado pelo fabricante dos corantes. Ambos os procedimentos estão ilustrados graficamente na Figura 30.

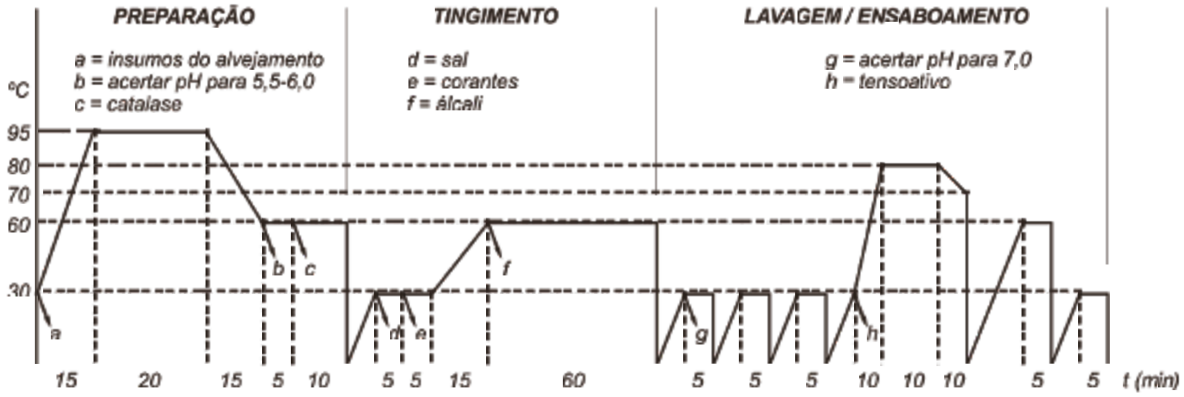


Figura 30. Gráfico dos processos de preparação e tingimento.

Para o cálculo do consumo de água utilizada nos processos, adotando-se "RB" como sendo a quantidade parcial de água em cada etapa e "Qt" a quantidade total de água de todas as etapas, temos a Equação 6 e para o cálculo do desvio total (ΔE) entre as cores desenvolvidas com efluente tratado e água normal de reabstecimento, a Equação 7.

$$Qt = RB_1 + RB_2 + RB_3 + RB_n \qquad \text{(Eq. 6)}$$

Onde: $Qt = L.kg^{-1}$ (consumo em litros por quilograma de substrato processado)

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad \text{(Eq. 7)}$$

Onde: ΔL^* = desvio no eixo da Luminosidade; Δa^* = desvio no eixo Verde-Vermelho e Δb^* = desvio no eixo Amarelo-Azul.

3.5.2.2. Reator fotoquímico

Os símbolos utilizados nos modelos foram [RnC.I.] para concentração do corante estudado (R=Reactive; nC.I.=número do Colour Index do corante), sendo $[RnC.I.]_o$ para a concentração inicial, $[RnC.I.]_f$ para a concentração final e $\%Ef_D$ para a porcentagem de eficiência de descoloração.

Para verificação da ordem de reação foram utilizadas as Equações 8, 9 e 10, apresentadas a seguir:

Ordem 0

$$[RnC.I.] = [RnC.I.]_o^{-kt} \quad \text{(Eq. 8)}$$

Ordem 1

$$[RnC.I.] = [RnC.I.]_o + e^{-kt} \quad \text{(Eq. 9)}$$

Ordem 2

$$1 \cdot [RnC.I.]^{-1} = 1 \cdot ([RnC.I.]_o)^{-1} = - kt \qquad \text{(Eq. 10)}$$

Para determinação da Eficiência de Descoloração obtida no tratamento dos efluentes ideais e reais, utilizou-se a Equação 11, a seguir.

$$\%Ef_D = [\ 1 - (Abs_f \cdot Abs_o^{-1})] \cdot 100 \qquad \text{(Eq. 11)}$$

Os valores de absorvância inicial e absorvância final, foram determinados por espectrofotometria.

3.5.2.3. Balanços de Energia

HT Riviera Eco Metalwork: Para o consumo teórico de energia elétrica para cada quilograma de substrato beneficiado no equipamento, determinou-se o tempo dos processos e aplicou-se a Equação 12 a seguir.

$$Q_1 = t \cdot kWh \cdot 1200 \qquad \text{(Eq. 12)}$$

Onde: Q_1 em $J \cdot kg^{-1}$; t = tempo em minutos e kWh = potência instalada.

Para a quantidade de energia calorífica exigida para o processo de um quilograma de substrato beneficiado, aplicou-se a Equação 13:

$$Q_2 = \Delta T \cdot CpH_2O \cdot mH_2O \cdot 10^{-3} \qquad \text{(Eq. 13)}$$

Onde: $Q_2 = J \cdot kg^{-1}$; T = temperatura em Kelvin; Cp = calor específico da água em $J \cdot kg \cdot K^{-1}$ e m = massa da água em gramas, adotando massa específica igual a 1,0 $g \cdot cm^{-3}$ e Relação de Banho = 1:10.

3.5.2.4. Balanços de Massa

Gerador de vapor Etna GHV-2000: De acordo com o fornecedor, a Companhia de Gás de São Paulo (Comgás), o gás combustível possui composição, em volume, de 89,0 % de metano, 6,0 % de etano e 1,8 % de propano e com base nos valores de Poder Calorífico Inferior (PCI) referentes à norma ASTM D 3588-98, sendo $3{,}70 \cdot 10^7$ $J \cdot m^3$ para o metano, $7{,}00 \cdot 10^7$ $J \cdot m^3$ para o etano e $9{,}23 \cdot 10^7$ $J \cdot m^3$ para o propano, calculou-se o PCI do combustível utilizado em $4{,}02 \cdot 10^7$ $J \cdot m^3$. Para o cálculo do volume de gás necessário para o aquecimento da água do beneficiamento de um quilograma de substrato utilizou-se a Equação 14, a seguir.

$$V_1 = Q_2 \cdot (4{,}02 \cdot 10^4 \cdot E_{GV})^{-1} \qquad \text{(Eq. 14)}$$

Onde: $V_1 = m^3 \cdot kg^{-1}$; $Q_2 = J \cdot kg^{-1}$, valor obtido na Equação 13 e E_{GV} = fator de eficiência do gerador de vapor.

Para a emissão da massa de CO_2 desprendida durante o fornecimento de energia calorífica, adotando a lei dos gases ideais sob condições padrões de temperatura e pressão, utilizou-se a Equação 15, a seguir.

$$mCO_2 = P \cdot V_1 \cdot 4{,}40 \cdot 10^2 \cdot FC \cdot (R \cdot T)^{-1} \qquad \text{(Eq. 15)}$$

Onde: mCO_2 = massa em kg; P = 101,3 kPa; V_1 = valor obtido na Equação 14; R = 8314 $m^3 \cdot kPa \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; T = 273,15 K e F_C = fator de carbono na mistura igual a 1,10

3.5.3. Diagramas de bloco

Na Figura 31 está representado o balanço material para o tingimento de um quilograma de substrato, efetuado com 1,0% de corante e adotando-se a relação de banho igual a 1:10 e tinto conforme o tingimento efetuado atualmente pela indústria. Na Figura 32, o mesmo tingimento, baseando-se na proposta deste estudo, ou seja, utilizando-se o efluente tratado em novos tingimentos. O diagrama de blocos foi montado baseando-se em dados sobre a perda de corantes durante o processo de coloração, descritos em Burkinshaw e Kabambe (2009); Moraes (2010), Santana (2010) e Salem (2011).

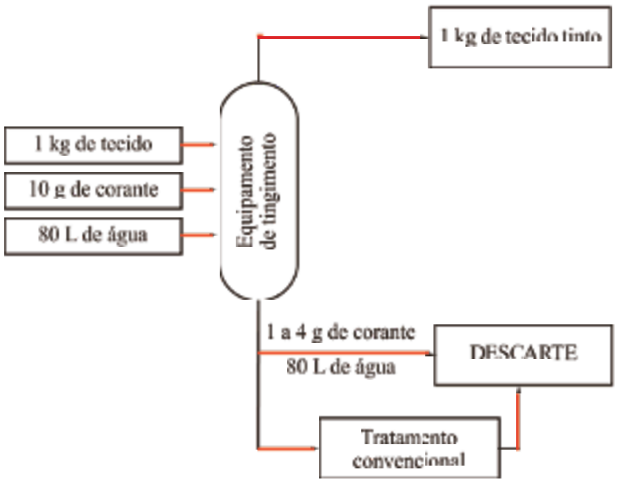


Figura 31. Diagrama de blocos para o tingimento convencional.

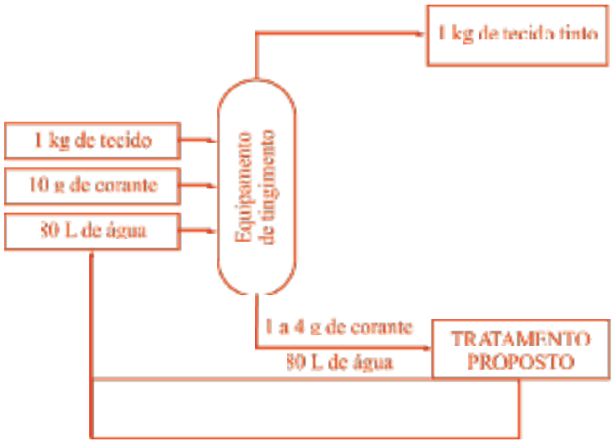


Figura 32. Diagrama de blocos para o tingimento proposto.

3.5.4. Reutilização do efluente tratado

Os efluentes foram utilizados continuamente em novas receitas de tingimentos após tratamento de fotocatálise e testados contra os mesmos tingimentos efetuados com água normal de reabastecimento. Durante as etapas de reutilização, foi verificada a utilização do processo físico-químico acoplado posteriormente ao de fotocatálise. A necessidade da utilização, ou

não, desta operação foi verificada através do controle de carbono orgânico total e de discrepâncias detectadas como o aumento da condutividade.

4. REFERÊNCIAS

ABIQUIM: O Segmento de Corantes e Pigmentos no Brasil. Disponível em http:// www.abiquim.org.br/corantes/cor_industria.asp, acessado em 25/11/2012, às 20:55h. Associação Brasileira da Indústria Química, 2011.

ABRAHART, E.N.: ***Dyes and Their Intermediates****, 2nd Edition, Edward Arnold Publishers Ltd, Hill Street, London, 265 p., 1977.*

ALEBOYEH, A.; KASIRI, M.B.; OLYA, M.E., ALEBOYEH, H.: Prediction of azo dye decolorization by UV/H_2O_2 using artificial neural networks. ***Dyes and Pigments****, n.77, p.288-294, 2008.*

BABAN, A.; YEDILER, A; CILIZ, N; KETTRUP, A: Biodegradability oriented treatability studies strenght segregated wastewater of a woolen textile dyeing plant. ***Chemosphere****, V.57, p.731-738, 2004.*

BARCELLOS I.O.; ANDREAUS J; BATTISTI A.M.; BORGES J.K.: **Polímeros**, Vol.18, n.3, p. 215-221, São Carlos, 2008.

BARREDO-DAMAS, S., ALCAINA-MIRANDA, M.I., OBORRACLAR, M.I., BES-PIA, A., MENDOZA-ROCA, J.A., IBORRA-CLAR, M.I.: Study of the UF process as pretreatment of NF membranes for textile wastewater reuse. ***Desalination****, v. 200, p. 745-747, 2006.*

BASTIAN, E.Y.O.; QUINÁGLIA, G.A.; LIMA, J.F.; ROCCO, J.L.S.; ZAJAC, M.P.: **Guia técnico ambiental da indústria têxtil**, CETESB-SINDITÊXTIL, São Paulo, 2009.

BILLMEYER JR, F.W.; SALTZMAN, M.: ***Principles of Color Technology****. Ed. John Wiley & Sons, Second Edition, New York, USA, 240 p., 1981.*

BRAÚNA, C.H.C; MOTA, S.; SANTOS, A.B.: "Descoloração redutiva do corante azo RR2 na ausência e presença de mediador redox e aceptor de elétrons nitrato". In: **Eng. Sanit. Ambiental**, v.14, n.2, p. 275-284, abr/jun 2009.

BURKINSHAW, S.M.; KABAMBE, O.: Attempts to reduce water and chemical usage in the removal of reactive dyes: Part 1 bis(aminochlorotriazine) dyes. In: ***Dye and Pigments****, Elsevier, p. 363-374, n. 83, 2009.*

CHAKRABORTY, J.N,; DHIMAN, G.: Effectiveness of laccase in the oxidation and recovery of sulfur dyes. ***Textile Research Journal****, March 2013; vol. 83, 5: pp. 441-449.*

CHAMPAGNE, P.P.; RAMSAY, J.Á.: Dye decolorization and detoxification by laccase immobilized on porous glass beads. ***Bioresour Technol*** *2010 Apr; 101(7):2230-5.*

CHEN, G.; WEI, M.S.Q.; ZHANG, Y.; ZHU, B.; DU, B.: Ag_3PO_4/graphene-oxide composite with remarkably enhanced visible-light-driven photocatalytic activity toward dyes in water. ***Journal of Hazardous Materials****, Vol. 244–245, Pages 86–93, January 2013.*

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente: **RESOLUÇÃO CONAMA** Nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005.

CORREIA, J.E.: Caracterização Físico-Química e Microbiológica do Lodo Gerado na Estação de Tratamento de Esgoto Contorno. Feira de Santana, BA. 2009. 83p. **Dissertação de Mestrado** em Engenharia Civil e Ambiental. Universidade Estadual de Feira de Santana, Feira de Santana, 2009

DAN CHEN, D.; LI, Y.; ZHANG, J.; LI, W.; ZHOU, J.; SHAO, L.; QIAN, G.: Efficient removal of dyes by a novel magnetic Fe_3O_4/ZnCr-layered double hydroxide adsorbent from heavy metal wastewater. ***Journal of Hazardous Materials****, Vol. 243, Pages 152–160, December 2012.*

DANTAS, T.L.P.: Decomposição de Peróxido de Hidrogênio em um Catalisador Híbrido e Oxidação Avançada de Efluente Têxtil por Reagente Fenton Modificado. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil, 2005.

DAUD, N.K.; HAMEED, B.H.: Fenton-like oxidation of reactive black 5 solution using iron-Montmorillonite K10 catalyst. ***J Hazard Mater****, 2010 Apr 15;176(1-3):1118-21. doi: 10.1016/ j.jhazmat.2009.11.134.*

EL-DESOKY, HS.; GHONEIM, M.M.; EL-SHEIKH, R.; ZIDAN, N.M.: Oxidation of Levafix CA reactive azo-dyes in industrial wastewater of textile dyeing by electro-generated Fenton's reagent. ***J Hazard Mater*** *2010 Mar 15; 175(1-3):858-65.*

FÁVERE, V.T.; RIELLA, H.G.; ROSA, S.: Cloreto de n-(2-hidroxil) propil-3-trimetil amônio quitosana como adsorvente de corantes reativos em solução aquosa. In: **Química Nova**, v.33, n.7, 2010.

GARCIA, J.C.: Degradação fotocatalítica artificial e solar de efluentes têxteis por processos oxidativos avançados utilizando TiO_2. **Tese de Doutorado**, UEM - Universidade Estadual de Maringá, 2006.

GOMES MELO, C.; SOUZA, R.C.; ROSA, J.M.: "Colorimetria: O banco de dados em tinturarias". In: **Química Têxtil**, n.95, p. 36-47, ABQCT, 2009.

*GUN, A.D.; TIBER, B.: Color, color fastness and abrasion properties of 50/50 bamboo/cotton blended plain knitted fabrics in three different stitch lengths. **Textile Research Journal**, vol. 81, 18: pp. 1903-1915, November 2011.*

HASSEMER, M; SENS, M.: Tratamento do Efluente de uma Indústria Têxtil: Processo Físico-Químico com Ozônio e Coagulação/Floculação. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, V.7, p.30-36, 2002.

HASSEMER, M.E.N.: Oxidação Fotoquímica - UV/H_2O_2 - para Degradação de Poluentes em Efluentes da Indústria Têxtil. **Tese de Doutorado**. UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

HILDEBRAND, C.: Reuso de água de efluentes do tingimento da indústria têxtil utilizando sistemas de membranas. **Tese de Doutorado**, UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010

*HWAN MO, J.; LEE, Y.H.; KIM, J.; JEONG, J.Y.; JEGAL, J.: "Treatment of dye aqueous solutions using nanofiltration polyamide composite membranes for the dye wastewater reuse". In: **Dyes and Pigments**, nº 76, p. 429-434, Elsevier, 2008.*

IGNACHEWSKI, F.; FUJIWARA, S.T.; CÓTICA, L.F.; CARNEIRO, L.M.; TAUCHERT, E.; PERALTA-ZAMORA, P.: Degradação de corantes reativos por processo foto-fenton envolvendo o uso de peneira molecular 4A modificada com Fe^{3+}. **Química Nova**, vol.33, n.8, São Paulo, 2010.

IUPAC: Compendium of Chemical Terminology, 2nd Edition. Gold Book. Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: http://goldbook.iupac.org (2006) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. doi: 10.1351/goldbook. Last update: 2009-09-07; version: 2.1.5. DOI of this term: doi:10.1351/goldbook.A0053.

*JOHNSON, A. (Ed.). **The theory of coloration of textiles**. 2nd Ed., Perkin House: Society of Dyers and Colourists, 1989.*

*KALUZNA-CZAPLIÑSKA, GUTOWSKA E JÓŸWIAK: The chemical degradation of C.I. Acid Brown 349 in aqueous solution using hydrogen peroxide and sodium hypochlorite and its implications for biodegradation. In: **Dyes and Pigments**. Elsevier Ltd, n.87, 2010.*

*KUMBASAR, E.P.A.; YAPAR, S.: Modeling the adsorption of textile dye on organoclay using an artificial neural network. **Dyes and Pigments**, Vol. 95, Issue 1, Pages 102–111, October 2012.*

KURIECHEN, S.K.; MURUGESANB, S.; P.MARUTHAMUTHUC, S.P.R.: Visible light assisted photocatalytic mineralization of Reactive Red 180 using colloidal TiO_2 and oxone. In: ***Chemical Engineering Journal****. Elsevier, v.174, pp. 530-538, 2011.*

LEÃO, M.D.; CARNEIRO, E.V.; SCHWABE, W.K.; RIBEIRO, E.D.L.; SOARES, A.F.S.; TORQUETTI, Z.S.C.: **Controle Ambiental na Indústria Têxtil: Acabamento de Malhas**. 1° Ed, v.1, 356 p, 2002.

LEMOS, M.B.; GONÇALVES, E.; DOMINGUES, E.P.; AMARAL, P.V.; RUIZ, R.M.: **Relatório Setorial: Indústria e de Vestuário**. Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial, ABDI - FUNDEP/UFMG, 100 p., Belo Horizonte, 2009.

LEWIN, M.; PEARCE, E.M.: "Fiber Chemistry". In: ***Handbook of Fiber Science and Technology****. New York; Marcel Dekker INC.; Vol.4, 1985.*

LIN, J.; ZHANG, X.; LI, Z.; LEI, L.: Biodegradation of Reactive blue 13 in a two-stage anaerobic/ aerobic fluidized beds system with a Pseudomonas sp. isolate. ***Bioresour Technol*** *2010 Jan; 101(1):34-40.*

LUBS, H.A.: ***The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments****. Robert E. Krieger Publishing CO., Huntington, New York, 734 p., 1977.*

LUCAS, M.; JEREMIAS, P.F.P.T; ANDREAUS, J.; BARCELLOS, I.O.; PERALTA-ZAMORA, P.: "Reutilização de efluente de tingimentos de fibras acrílicas pós-tratamento fotoeletroquímico". **Química Nova**. V. 31, n. 6, São Paulo, 2008.

MACHADO, Ê.N.; LOPEZ, D.A.R.; KIST, L.T.; MATHEUS HOELTZ, J.; MAZZARINO JACHETTI, D.:: Remediação mais limpa na indústria de tingimento têxtil. In: **XXX Congresso Interamericano de Ingenieria Sanitaria y Ambiental**, Punta del Este, V.1, p.1-6, 2006.

MONCRIEFF, R.W.: ***Man-Made Fibres****. Newnes-Butterworths, 2nd Edition, London, 1094 p., 1975.*

MUNSELL, A.H.: ***A color notation****. Macbeth, Baltimore, Maryland, 67p., 1981.*

NEAMTU, M.; SIMINICEANU, I.; YEDILER, A.; KETTRUP, A.: "Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H_2O_2 oxidation". ***Dyes and Pigments****, v.53, p. 93-99, 2002.*

ONDER, S.; CELEBI, M.; ALTIKATOGLU, M.; HATIPOGLU, A.; KUZU, H.: Decolorization of Naphthol Blue Black using the Horseradish Peroxidase. ***Appl Biochem Biotechnol*** *2011 Feb; 163(3):433-43.*

PALMER, J.W.: ***Textile Processing and Finishing Aids****. Noyes Data Corporation, New Jersey, USA, 324 p., 1977.*

PEREIRA, M.A.: **Cartilha de Costurabilidade, Uso e Conservação de Tecidos para Decoração**, Segunda Edição, Comitê de Tecidos para Decoração da ABIT, 2011.

PRADO, M.V.; DINIZ FILHO, A.; BORGES, M.: **Brasil Têxtil** - Relatório Setorial da Indústria Têxtil Brasileira. Instituto de Estudos e Marketing Industrial LTDA - IEMI, 156 p., 2012.

RIERA-TORRES, M.; GUTIERREZ-BOUZAN, M.C.; MORELL, J.V.; LIS, M.J.; CRESPI, M.: Influence of electrochemical pre-treatment in dyeing wastewater reuse for five reactive dyes. ***Textile Research Journal****, vol. 81, 18: pp. 1926-1939, November 2011.*

RIVERA, M.; PAZOS, M.; SANROMAN: Improvement of dye eletrochemical treatment by combination with ultrasound technique. ***J Chem Technol Biotechnol****, n.84, p.1118-1124, 2009.*

ROSA, J.M.: "Corantes Reativos: estudo comparativo entre as classes VS, VS+MCT, DFCP e MFT". In: **Anais**. XXI Congresso Nacional de Técnicos Têxteis; II Sientex e 7º Fenatêxtil, Natal, 2004.

_____: "Reativo ou Tina? Vantagens e desvantagens no tingimento de fios de algodão 100% acondicionados em bobinas cruzadas. In: **Química Têxtil**, n.93, p. 12-28, ABQCT, 2008.

_____: Sustentabilidade no Beneficiamento Têxtil: Produção de tingimentos com reuso de efluente tratado por fotocatálise via UV/H_2O_2. **Dissertação de Mestrado**, UNINOVE – Universidade Nove de Julho, 2010a.

ROSA, J.M.; BAPTISTA, E.L.; SANTANA, J.C.C.: Processos de oxidação avançados – UV/H_2O_2: estudo do reuso de efluentes têxteis gerados por tingimentos de algodão efetuados com corantes pretos. In: **Anales do XX Congresso Latinoamericano de Quimica y Textil**, FLAQT – Federación Latinoamericana de Quimica y Textil, Peru, 2010b.

ROSA, J.M., TAMBOURGI, E.B.; SANTANA, J.C.C.: Reuse of Textile Effluent Treated with Advanced Oxidation Process by UV/H_2O_2. In: ***Chemical EngineeringTransaction****, p.207-212, 2012.*

RUIZ-ARIAS, A.; JUAREZ-RAMIREZ, C.; DE LOS COBOS-VASCONCELOS, D.; RUIZ-ORDAZ, N.; SALMERON-ALCOCER, A.; AHUATZI-CHACON, D.; GALINDEZ-MAYER, J.: Aerobic biodegradation of a sulfonated phenylazonaphthol dye by a bacterial community immobilized in a multistage packed-bed BAC reactor. ***Appl Biochem Biotechnol*** *2010 Nov; 162(6):1689-707.*

RUSCHIONI, R.: Finishing processes in wet opened knitted under ecological considerations and aspects of quality. ***Rev. Quim. Text****. 2007; 86: 54-65.*

SABIR, E.C.; YESIL, Y: Spectrophotometric Colour Matching in Melange Fibre Blends. ***Fibres & Textiles in Eastern Europe****, Vol. 19, N. 5 (88) pp. 125-128, 2011.*

SALEM, V.: **Tingimento Têxtil: Fibras, Conceitos e Tecnologias**. Ed. Blucher, São Paulo, p. 151-174, 2011.

SATHISHKUMAR, P.; PUGAZHENTHIRAN, N.; MANGALARAJ, R.V.; ASIRI, A.M.; ANANDAN, S.: ZnO supported $CoFe_2O_4$ nanophotocatalysts for the mineralization of Direct Blue 71 in aqueous environments. ***Journal of Hazardous Materials****, Vol. 252–253, Pages 171–179 , May 2013.*

SDC - Society of Dyers and Colourists, AATCC - American Association of Textile Chemists and Colorists, Colour Index, Manchester, UK, 1971.

SILVA, M.C.; CORRÊA, A.D.; AMORIM, M.T.S.P.; PARPOT, P.; TORRES, J.A.; CHAGAS, P.M.B.: Decolorization of the phthalocyanine dye reactive blue 21 by turnip peroxidase and assessment of its oxidation products, ***Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic****, v. 77, p. 9–14, 2012.*

SENAI – Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial: **Processos Produtivos II e III**. São Paulo, SP, 2010.

SILVA, B.B.; BEZERRA, R.N.; ROSA, J.M.; TAMBOURGI, E.B.; SANTANA, J.C.C.: Influência da estiragem mecânica nas propriedades físico-químicas de multifilamentos de poliamida 6. In: **Anais do XXV Congresso Brasileiro de Técnicos Têxteis**. ABTT, São Paulo, Abril de 2013.

SHAHID, M.; AHMAD, A.; YUSUF, M.; KHAN, M.I.; KHAN, S.A.; MANZOOR, N.; MOHAMMAD, F.: Dyeing, fastness and antimicrobial properties of woolen yarns dyed with gallnut (Quercus infectoria Oliv.) extract. ***Dyes and Pigments****, Volume 95, Issue 1, Pages 53–61, October 2012.*

SHAKERI, M.; SUGANO, Y.; SHODA, M.: Stable Repeated-Batch Production of Recombinant Dye-Decolorizing Peroxidase (rDyP) from Aspergillus oryzae. In: ***Journal of Bioscience and Bioengineering****, vol. 105, n.6, 2008.*

SHORE, J. (Ed.): "Chemistry of Reactive Dyes". In: Colorants and Auxiliares: Organic Chemistry and Applications Properties. 2.ed., Perkin House: ***Society of Dyes and Colourists****, Vol.1, 2002.*

SHUN-XING, L.; SHU-JIE C.; FENG-YING Z.: Self assembled TiO_2 with 5-sulfosalicylic acid for improvement its surface properties and photodegradation activity of dye. ***Dyes and Pigments****, Vol. 95, Issue 2, Pages 188–193, November 2012.*

WANG, S.: A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. In: ***Dyes and Pigments****. Elsevier Ltd, London, 2007.*

WARNER, S.B.: ***Fiber Science****. Prentice-Hall, Inc., New Jersey, USA, 319 p., 1995.*

ZOLLINGER, Z.: ***Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications on Organic Dyes and Pigments****. 3nd Revised Edition, VCHA Zürich/Wiley VCH Weinhein, 641 p., 2003.*

5. ARTIGOS APRESENTADOS À BANCA

Neste capítulo serão descritos três artigos produzidos durante o desenvolvimento da tese e selecionados para apresentação à banca examinadora.

Os artigos seguem na seguinte ordem:

1) Estudo de Fotocatálises na degradação de efluente têxtil contendo azocorante reativo do tipo vinilsulfônico, publicado na Revista Química Têxtil;

2) Detecção do residual de peróxido de hidrogênio em efluente têxtil tratado por processo oxidativo avançado via UV/H_2O_2, publicado na Revista Química Têxtil e;

3) Tingimento de algodão com corantes reativos: utilização de efluente tratado em dez tingimentos consecutivos após fotocatálise homogênea via UV/H_2O_2, submetido na Revista Engenharia Sanitária e Ambiental e aprovado para publicação no *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*.

ESTUDO DE FOTOCATÁLISES NA DEGRADAÇÃO DE EFLUENTE TÊXTIL CONTENDO AZOCORANTE REATIVO DO TIPO VINILSULFÔNICO

Autores:
Jorge Marcos Rosa[1,2], Elizabete Jordão[1], Elias Basile Tambourgi[1], José Carlos Curvelo Santana[3]

Revisão Técnica:
Felipe Menezes

1 Faculdade de Engenharia Química – Unicamp, CEP 13083-852 Campinas (SP)
2 Escola Senai "Francisco Matarazzo" – CEP 03318-020 – São Paulo (SP)
3 Programa de Mestrado em Engenharia de Produção – Uninove – CEP 03001-100 – São Paulo (SP)

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento da cinética de fotodegradação de efluente oriundo do tingimento efetuado com o corante C.I. Reactive Violet 5 (RV5), de grupo cromóforo Azo e grupo reativo do tipo Vinilsulfônico. O efluente real foi obtido efetuando-se um processo completo de beneficiamento, do qual foram coletados os banhos de todas as etapas do processo: o alvejamento, o tingimento e o amaciamento.

Através da leitura de absorbância do efluente final, presumiu-se a concentração de corante presente no efluente para o preparo de uma solução de igual concentração, feita com água deionizada. Ambos, solução e efluente, foram tratados por fotocatálise heterogênea e homogênea em reator fotoquímico a 296 K, em alíquotas de 1,0 L. Os dois processos demonstraram eficácia na decomposição da coloração, todos com eficiência acima de 90%. Entretanto, o processo por fotocatálise homogênea possui menor custo pelo fato de trabalhar com um composto a menos. Ficou comprovado também que a fotodecomposição do corante RV5 possui comportamento diferente quando diluído em água deionizada e presente em efluente.

INTRODUÇÃO

Água

A indústria têxtil, em particular, apresenta elevada demanda de água em seus processos, gerando grande quantidade de águas residuárias, as quais, geralmente, contêm altas cargas de sais dissolvidos, surfactantes, sólidos suspensos e matéria orgânica, principalmente de corantes na forma de moléculas complexas. No setor de beneficiamento são gastos, em média, 75 litros de água para cada quilograma de tecido beneficiado (Neamtu *et al.*, 2002; Rott e Minke, 1999; Ruschioni, 2007).

Na produção de tecido de algodão, por exemplo, o consumo de água pode variar de 100 a 300 litros por quilograma de tecido e a maior parte desse volume é consumida nos setores de preparação à tecelagem, lavagem, ao alvejamento e tingimento. Numerosas operações são necessárias a fim de dar ao tecido o máximo de propriedades, gerando assim, em cada etapa, diferentes despejos. Dependendo da origem, os efluentes apresentam vazões, cargas orgânicas e condutividade devida aos sais e auxiliares de tingimento adicionados, além de alta coloração e pH elevado (Vandevivere *et al.*, 1998).

A água é um recurso natural essencial aos processos bioquímicos dos seres vivos e representa um fator importante nas atividades industriais de vários bens de consumo. O seu uso de forma racional, evitando o desperdício e a poluição, não deveria ser motivo de preocupação somente aos ambientalistas, mas, também, para as instituições governamentais e para o processo produtivo, pois 1/6 da população mundial não tem acesso à água potável (Fávere, Riella e Rosa, 2010).

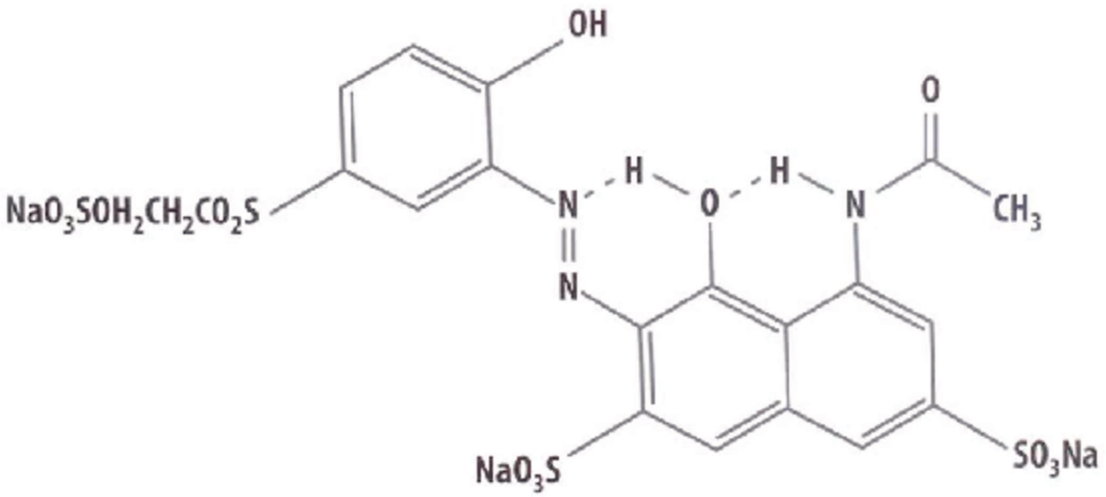
Além disso, a escassez de água e os altos custos para tratá-la ou obtê-la de empresas de saneamento tornam essencial a busca por métodos alternativos que possibilitem o seu reaproveitamento total ou parcial, portanto, pesquisas em tratamentos alternativos e reutilização da água oriunda desses tratamentos tornam-se indispensáveis para a sustentabilidade de quaisquer empresas de beneficiamentos têxteis.

CORANTE

Os corantes reativos são utilizados em grande escala no tingimento de fibras celulósicas e, pelo fato de reagirem não só com o substrato bem como com a água, acabam sendo um dos principais constituintes dos efluentes de tinturarias. O processo de coloração da celulose com esse tipo de corante é efetuado em presença de álcali e, devido isso, o efluente gerado também possui pH alcalino. Os corantes reativos do tipo vinilsulfônico (VS) são de relativa facilidade de aplicação, pouca substantividade quando comparado aos demais tipos e sua reação com a fibra ocorre por adição nucleofílica em quatro etapas distintas, cujas podem ser observadas em Rosa (2008).

Segundo a Abiquim (2009), a utilização de corantes no Brasil concentra-se principalmente nos corantes reativos para fibras celulósicas, que hoje respondem por 57% do mercado. Além desse fato, cores nas tonalidades roxo, violeta e lilás têm estado presentes nos últimos lançamentos de cores para o vestuário. Podemos citar como exemplo as cores da cartela Pantone 19-3864, 19-4052 e 18-3963, 18-1613, 18-3513 e 19-3864, presentes nos últimos cadernos de tendências de cores do Senai, em 2008 e 2010. Esses foram os principais motivos que levaram a eleger o C.I. Reactive Violet 5 (figura 1) como corante para este estudo.

Figura 1 – Reactive Violet 5 (RV5), de massa molecular igual a 735,6 g.mol-1 (Rosa, 2010)



MATERIAL E MÉTODOS

Materiais

Balança Analítica Gehaka AG 200; Reator com duas lâmpadas UV-C (253,7 nm) de 6W cada e agitador magnético; Espectrofotômetro UV-VIS Datacolor SF-600 Plus; HT Mathis Alt-1; Cubetas de acrílico com 1 cm de caminho ótico; pHmetro Quimis; Tecido plano de algodão 100%, sarja 2/1, 260 g.m-2; Solução tampão Acético/Acetato; C.I. Reactive Violet 5; Dióxido de Titânio, Cloreto de Sódio; Carbonato de Sódio; Metassilicato de Sódio; Dispersante a base polímero orgânico aniônico; Tensoativo Não-iônico; Peróxido de Hidrogênio 35%; Enzima Catalase; Ácido Sulfúrico 98% e Hidróxido de Sódio 50 ºBé.

METODOLOGIA

Preparação do efluente

Com a finalidade de obter um efluente real de tingimento para posterior tratamento fotoquímico, realizou-se um processo completo de beneficiamento com o corante RV5 em 1000 g de tecido de sarja, algodão 100%, alvejado segundo procedimento descrito em Gomes Melo *et al.* (2009) e tinto a 2% sobre a massa do substrato (MS), em relação de banho de doze litros de banho para cada quilograma de substrato (RB 1:12), conforme procedimento proposto pelo fabricante do corante.

O processo está demonstrado graficamente na figura 2 e todos os banhos, desde a etapa de preparação até o amaciamento, foram coletados e armazenados para realização dos ensaios. Na figura 3, estão amostras do tecido em cru, após alvejamento e após tingimento.

O tingimento foi efetuado na concentração de 2% de RV5 em relação à massa do substrato, em banho contendo 50,0 $g.L^{-1}$ de Cloreto de Sódio; 5,0 $g.L^{-1}$ de Carbonato de Sódio e 2,0 $mL.L^{-1}$ de Hidróxido de Sódio 50º Bé, segundo o procedimento:

- Iniciar com o cloreto de sódio, manter por 5 minutos a frio (B);
- Adicionar o corante diluído em água, manter por mais 10 minutos a frio (C);
- Aquecer em 10 minutos até 40ºC, dosar o carbonato e o hidróxido de sódio em 20 minutos (D);
- Manter por 60 minutos e soltar o banho.

Após o tingimento com essa classe de corante, faz-se necessário uma lavagem posterior para retirada do corante não fixado. O banho para a lavagem conteve 1,0 $mL.L^{-1}$ de Ácido Acético e 1,0 $g.L^{-1}$ de Dispersante, sendo esta efetuada segundo procedimento abaixo:

- Encher a máquina, adicionar o acético, manter por 5 minutos a frio, soltar o banho (E);
- Lavar uma vez a frio durante 5 minutos;
- Adicionar o dispersante e aquecer em 15 minutos até 80ºC (F);
- Manter 10 minutos a 80ºC, soltar o banho;
- Enxaguar uma vez a frio;
- Entrar com o amaciante (G), manter por 10 minutos e soltar sem enxaguar.

Figura 2 – Gráfico do processo de tingimento

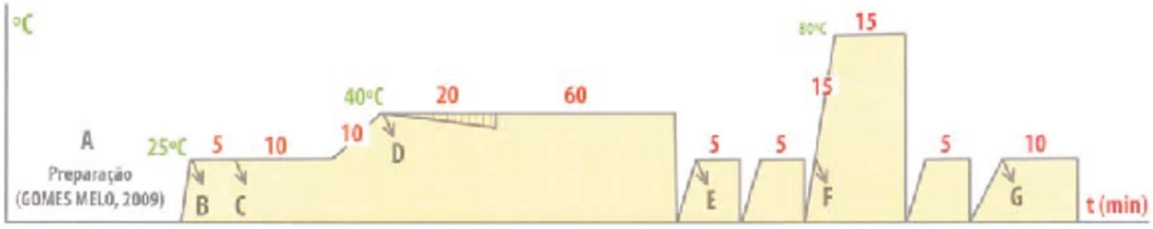


Figura 3 – Amostras do tecido cru, alvejado e tinto



Preparo do efluente ideal

Este cálculo foi realizado no intuito de obter-se uma solução de corante em água deionizada que tivesse concentração semelhante à de corante presente no efluente, sendo efetuado da seguinte forma:

A quantidade de corante ($M_{Corante}$) utilizada foi de 2,0% em relação à massa do substrato (MS), que era de 1000 g. A relação de banho utilizada no processo foi de 1:12, perfazendo 12 L de banho.

Através da equação 1, calculou-se a quantidade de corante a ser utilizada no tingimento:

Através de leituras absorciométricas efetuadas com os banhos inicial e final de tingimento, projetou-se uma porcentagem de esgotamento de 12,3% e, consequentemente, calculou-se a concentração de corante residual, que ficou em 0,0288 $g.L^{-1}$ para uma absorbância de 0,3402. Preparou-se um litro de uma solução com esta concentração em água deionizada e obteve-se uma absorbância de 0,3485, ficando o erro experimental em 2,38 (figura 4). Essa concentração em $g.L^{-1}$ equivale a uma concentração de 3,92 x 10^{-3} $mol.L^{-1}$ de RV5, valores utilizados nos cálculos e apresentados nos gráficos.

$$M_{Corante} = \frac{MSx\%RV5}{100}$$

onde:

$M_{Corante}$ = massa de RV5 em g

MS = massa do substrato em g

% = porcentagem de corante e relação à massa do substrato

$$MRV5 = \frac{1000 \times 2}{100} = 20g \text{ de RV5}$$

Tratamento Fotoquímico

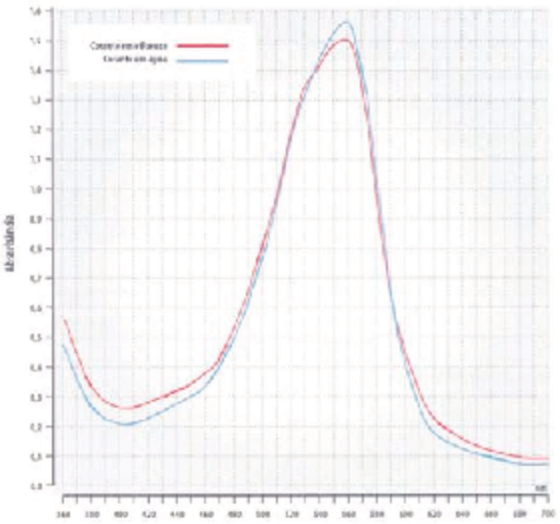
De acordo com Alves (2009), os catalisadores, em grande maioria, são sólidos policristalinos puros ou incorporados em diferentes matrizes sólidas, possuindo geralmente, elevadas áreas superficiais. Esta situação gera grandes perturbações nos espectros de absorção, advindas do espalhamento de luz. Tal fenômeno é mais pronunciado nas regiões do infravermelho, visível e ultravioleta. Neste estudo, verificou-se a influência de um catalisador, no caso o TiO_2 em sistemas de fotocatálise UV/H_2O_2 na degradação de efluentes real e ideal.

Os dois efluentes, real e ideal, foram diluídos em cinco vezes e submetidos a dois tipos de fotocatálise:

a) Homogênea: em presença de 2,27 x 10^{-2} $mol.L^{-1}$ de H_2O_2 (ROSA, 2010);

b) Heterogênea: em presença de 6,26 x 10-3 $mol.L^{-1}$ de TiO2 e 2,27 x 10-2 $mol.L^{-1}$ de H2O2 (WU, 2008).

Figura 4 – Corante diluído em água deionizada x efluente



As alíquotas do efluente e do corante diluído tiveram seus valores de pH corrigidos para 7,0 e, posteriormente, foram submetidas aos tratamentos em reator composto por um agitador magnético e duas lâmpadas de 6W do tipo UV-C, com coletas de 10 mL efetuadas em intervalos de 15 minutos e posterior análise espectrofotométrica UV/VIS.

Análise Espectrofotométrica UV/VIS

Foram utilizados os espectros de absorção na região do visível, em comprimento de onda de máxima absorção dos corantes (λmáx). A leitura dos dados foi efetuada no espectrofotômetro Datacolor SF-600 Plus, utilizando-se cubetas de acrílico de caminho ótico de 1,0 cm.

A partir dos dados obtidos, foram calculados o alfa de conversão, a porcentagem de eficiência, a ordem e a equação das reações de fotodecomposição.

Modelos Cinéticos

Os símbolos utilizados nos modelos foram [RV5] para concentração de RV5, sendo [RV5]o para a concentração inicial, [RVB]f para a concentração final, [RV8]Calc para a concentração inicial calculada a partir das equações, [RVB]Real para a concentração inicial real, em mol.L^{-1}, α [RV5] para a conversões obtidas no reator e %Efic para a porcentagem de eficiência. Para verificação da ordem de reação foram utilizadas as equações 2, 3 e 4, descritas a seguir:

Ordem 0

$$\frac{d[RV5]}{dt} = -k \qquad \text{onde } -k = \text{min}^{-1}.\text{mol.L}^{-1}$$

Integrando

Equação 2

$$\int_{[RV5]_0}^{[RV5]_f} d[RV5] = -k \int_{t_0}^{t} dt \rightarrow [RV5] = [RV5]_0 - kt$$

Ordem 1

$$\frac{d[RV5]}{dt} = -k\,[RV5] \qquad \text{onde } -k = \text{min}^{-1}$$

Integrando

Equação 3

$$\int_{[RV5]_0}^{[RV5]_f} \frac{d[RV5]}{[RV5]} = -kdt \quad \ln[RV5] = \ln[RV5].-kt \rightarrow [RV5] = [RV5]_0 + e^{-kt}$$

Ordem 2

$$\frac{d[RV5]}{dt} = -k\,[RV5]^2 \qquad \text{onde } -k = \text{min}^{-1}.\text{mol}^{-1}.\text{L}^{-1}$$

Integrando

Equação 4

$$\int_{[RV5]_0}^{[RV5]_f} \frac{d[RV5]}{[RV5]^2} = -k \int_{t_0}^{t} dt \rightarrow \frac{1}{[RV5]} = \frac{1}{[RV5]_0} - kt$$

Para as conversões obtidas para efluente e corante diluído em água, utilizamos a equação 5, a seguir:

$$\alpha_{[RV5]} = \frac{[RV5]_0 - [RV5]_t}{[RV5]_0}$$

Equação 5

Para as porcentagens de eficiência, a Equação 06, a seguir:

$$\%_{Efic.} = \alpha \times 100$$

Equação 6

Para cálculo do erro experimental, a Equação 07, a seguir:

$$\varepsilon_{[RV5]_0} = \left| \frac{([RV5]_{Calc} - [RV5]_{Real})}{[RV5]_{Real}} \right|$$

Equação 7

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Fotocatálises

Na figura 5, o gráfico da cinética de degradação fotoquímica do corante diluído em água deionizada, submetido às fotocatálises homo e heterogêneas e na figura 6, o gráfico relativo às fotocatálises realizadas em efluente real.

Na tabela 1, são apresentadas as equações, as porcentagens de eficiência e as conversões obtidas nas duas fotocatálises realizadas no reator.

Figura 5 – Gráfico da decomposição fotoquímica do corante diluído em água, o efluente ideal

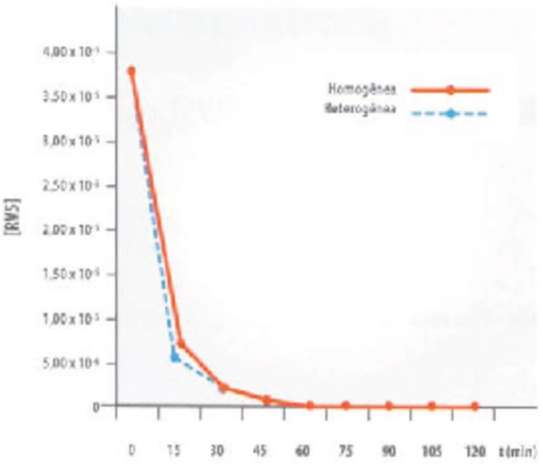


Figura 6 – Gráfico da decomposição fotoquímica do corante contido em efluente real

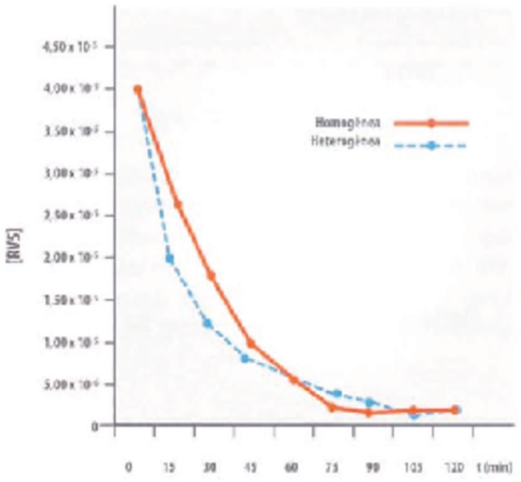


Tabela 1 – Gráfico da decomposição fotoquímica do corante diluído em água

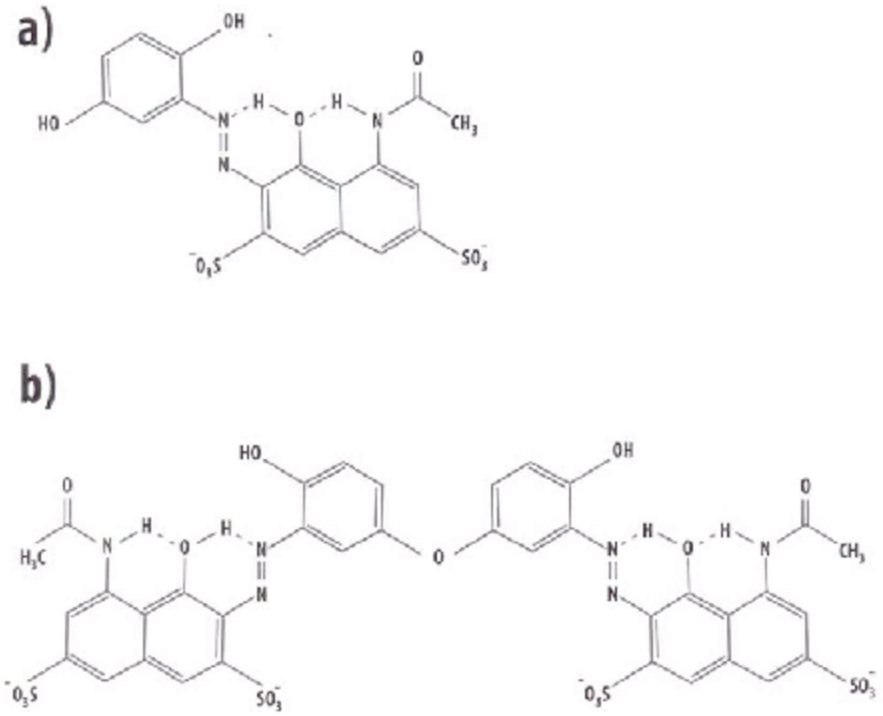
FOTOCATÁLISE HOMOGÊNEA				FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA			
Efluente	α	%	Equação	Efluente	α	%	Equação
Ideal	0,996	99,60	$[RV5] = 2{,}0.10^{-5}.e^{0.68t}$	Ideal	0,996	99,60	$[RV5] = 2{,}0.10^{-5}.e^{-0.65t}$
Real	0,932	93,20	$[RV5] = 2{,}0.10^{-5}.e^{-0.16t}$	Real	0,918	91,80	$[RV5] = 4{,}0.10^{-5}.e^{0.32t}$

As equações das cinéticas apontam para uma reação de primeira ordem em todos os ensaios. Nota-se também que o efluente ideal levou apenas sessenta minutos para total descoloração nos dois tipos de fotocatálise, contra cento e vinte minutos do efluente real, também nos dois tipos de fotocatálise.

Temos que levar em consideração que, além do corante, o efluente real contém outros compostos tais dispersante, cloreto de sódio, carbonato de sódio, silicato de sódio e hidróxido de sódio, além de subprodutos de reações de neutralização, como sulfato e acetato de sódio, que podem interferir na ação dos radicais livres e, consequentemente, na fotodegradação da coloração.

Shore (2002) descreve que a quantidade de corante presente no efluente real não é do corante em sua forma original, por causa de sua reação com a água, pois essa reação pode gerar compostos etílicos ou etéreos, sendo estes últimos em maior quantidade em cerca de 10% da massa inicial (figura 7).

Figura 7 – Formas prováveis, etílica (a) e etérica (b), oriundas da hidrólise do corante (Shore, 2002)



CONCLUSÃO

Ficou evidente que as duas fotocatálises são eficientes na decomposição da coloração dos efluentes ideal e real. Entretanto, o corante C.I. Reactive Violet 5 possui comportamento totalmente diferente quando diluído em água deionizada e presente em efluente após processo de tingimento.

Apesar dos ensaios apresentarem total descoloração, conforme demonstrado nas figuras 5 e 6, o tempo gasto na fotocatálise do efluente real foi maior do que o tempo gasto no ensaio com o efluente ideal, comprovando que o corante pode reagir de formas diferentes quando em diferentes situações, e que o tratamento por fotocatálise homogênea também pode ser o mais utilizado devido ao seu menor custo.

É importante acrescentar que muitos estudos ainda estão sendo feitos, tornando importante o incentivo à pesquisa. A variedade de classes de corante para o ramo têxtil é imensa. Em se tratando de corantes reativos, por exemplo, podemos citar os do tipo Vinilsulfônicos, Monoclorotriazina, Diclorotriazina e Monofluortriazina, dentre outros. Temos também de observar que existem vários grupos cromóforos tais como o Azo, contemplado nesse estudo, Antraquinônico, Nitroso, Nitro e Trifenilmetano.

ABIQUIM – Associação Brasileira da Indústria Química. Atividades Setoriais: Corantes e Pigmentos, 2009. Disponível em www.abiquim.org.br/corantes

FÁVERE, V.T.; Riella, H.G.; Rosa, S.: In: Química Nova, v.33, n.7, 2010

GOMES MELO, C.; Souza, R.C.; Marcos Rosa, J.: Colorimetria: O banco de dados em tinturarias. In: Química Têxtil, n.95, p. 36-47, ABQCT, jun 2009

MARCOS ROSA, J.: Reativo ou Tina? Vantagens e Desvantagens no tingimento de algodão 100% acondicionados em bobinas cruzadas. In: Proceedings of XIX Congress Latinoamericano de Química y Textil, Santiago, Chile, out/2008

NEAMTU, M.; SIMINICEANUA, I.; Yediler, A.; Kettrupb, A: Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H2O2 oxidation. Dyes and Pigments, v.53, p. 93-99, 2002

ROSA, J.M.: Sustentabilidade no Beneficiamento Têxtil: Produção de tingimentos com reuso de efluente tratado por fotocatálise via UV/H2O2. Dissertação de Mestrado, Uninove – Universidade Nove de Julho, 2010

ROTT, U.; MINKE, R.: Overview of wastewater treatment and recycling in the textile processing industry. Water Science and Technology, 40, 1, 137-144, 1999

RUSCHIONI, R.: Processos de acabamento em úmido de malha em aberto sob considerações ecológicas e aspectos de qualidade. Química Têxtil, n.86, p.54-65, 2007

Senai – Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial, 2008. Vestuário - Perfil – Inspirações e Tendências de Inverno 2009, Editora do SENAI, São Paulo, SP

Senai – Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial, 2010. Perfil Moda, Inspirações e Tendências do Inverno 2011, Editora do SENAI, São Paulo, SP

SHORE, J.: Colorants and Auxiliaries, v.1: Colorants, 2nd Edition, SDC, Manchester, UK, 2002

VANDEVIVERE, P.C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. - Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet -Processing Industry: Review of Emerging Technologies. J. Chem. Technol. Biotechnol. n 72, p.289-302, 1998

WU, C.: Effects of operational parameters on the decolorization of C.I. Reactive Red 198 in UV/TiO2-based systems. In: Dyes and Pigments, n.77, p.31-38, 2008.pag. 696–705, 2008.

DETECÇÃO DO RESIDUAL DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM EFLUENTE TÊXTIL TRATADO POR PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO VIA UV/H_2O_2

Autores:
Jorge Marcos Rosa[1,2,4], Elios Basile Tambourgi[2], Elesandro Antônio Baptista e José Carlos Curvelo Santana[3]

[1] *Escola Senai "Francisco Matarazzo", CEP 03008-020, São Paulo, SP*

[2] *Faculdade de Engenharia Química - Unicamp, CEP 13083-852, Campinas, SP*

[3] *Mestrado em Engenharia de Produção - Uninove, CEP 0500 1-100, São Paulo, SP*

[4] *Departamento de Ciências Exatas Uninove, CEP 01504-000, São Paulo, SP*

Revisão Técnica:
Felipe Gonçalves de Menezes

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo detectar residual de Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) em efluente têxtil tratado por Processo Oxidativo Avançado (POA) via UV/H_2O_2 através de espectrofotometria, utilizando-se um sal de titânio como indicador. Após calibração do espectrofotômetro com soluções de H_2O_2 de concentração conhecida, foram testadas três amostras de efluentes tratados por processo de fotocatálise homogênea. Os resultados das concentrações detectadas foram comparados com os obtidos em soluções preparadas em mesma concentração, observando-se equivalência entre eles e demonstrando que o método pode ser utilizado para tal propósito.

1. INTRODUÇÃO

Corantes reativos azo são extensivamente utilizados em A redução no consumo de recursos hídricos tem sido uma constante nas últimas décadas, acarretando diversos trabalhos de pesquisa visando não só à diminuição no impacto ambiental através do desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes, bem como a reutilização destes.

Na indústria têxtil, mais precisamente no setor de beneficiamentos, o consumo de água é elevado. Levando-se em consideração o fato de que todo produto que passa pelo setor é tinto, lavado ou estampado e que, para tanto, utiliza-se um volume expressivo de água, em torno de 50 a 100 L.kg-1 (Ruschioni, 2007), alcança-se um alarmante consumo médio de água de aproximadamente 130 bilhões m^3/ano.

Essa elevada demanda de água nos processos também gera grande quantidade de águas residuárias, as quais, geralmente, contêm altas cargas de sais dissolvidos, surfactantes, sólidos suspensos e matéria orgânica, principalmente de corantes na forma de moléculas complexas.

Assim sendo, dos impactos ambientais, um dos principais problemas na indústria têxtil diz respeito à geração de efluentes poluidores (Neamtu *et al.*, 2002; Hassemer, 2002; Baban *et al.*, 2004). Portanto, torna-se fundamental o tratamento e a reutilização desse efluente em novos processos, o que, além de preservar o meio ambiente evitando o descarte indevido, acarreta na diminuição do consumo de água.

1.1. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS – POA

Nos últimos anos, os POA têm sido muito pesquisados como forma alternativa para remoção de cor em efluentes. Podemos citar como exemplo Amorim, Leão e Moreira (2009), que fizeram um estudo comparativo entre cinco tipos de POA. Sobre o processo de fotocatálise homogênea UV/H_2O_2, processo estudado neste trabalho de forma indireta, observaram que há a formação de radicais OH• pela fotólise do H_2O_2. Esses radicais possuem elevado poder oxidante, inferior apenas ao flúor, e atacam moléculas orgânicas pela abstração de um átomo de hidrogênio ou pela adição às duplas ligações. O mecanismo mais aceito para a degradação de um composto orgânico genérico (R) por radicais hidroxila pode ser representado de forma simplificada, de acordo com as equações 1 e 2 (Araújo e Yokoyama, 2006).

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2OH\bullet \rightarrow \text{Reação 1} \quad (1)$$

$$R\text{-}H + OH\bullet \rightarrow \text{Produtos finais - Reação 2} \quad (2)$$

Alguns especialistas, como Hsueh *et al.* (2005), sugerem que os radicais hidroxila destroem as ligações dos grupos azo contidos nos corante removendo a coloração dos efluentes, aliás, este tem sido um dos grupos mais pesquisados como, por exemplo, em Salgado et al., (2009); Amorim, Leão e Moreira (2009) e, também, em Vianna, Tôrres e Azevedo (2009). Porém, há várias classes de corantes e, dentro de cada classe, vários tipos.

Para se ter uma idéia da imensidão, somente dos corantes utilizados no tingimento de fibras celulósicas podemos citar os Diretos, com três classes distintas e os Reativos, com sete classes subdivididas em monofuncional, bi-heterofuncional e bi-homofuncional, dos tipos halogenohetero-cíclicos e vinilsulfônico. Além destes dois corantes, para fibras celulósicas ainda existem os corantes Sulfurosos, À tina e Naftóis (Salem, 1999). Em termos de grupo cromóforo, além dos grupos Azo (que podem ser mono, di, tri ou poliazo) temos também os grupos Antraquinônicos, Trifenilmetanos, Azinas, Oxazinas, Nitros e Stilbenos dentre vários outros, todos descritos por Abrahart (1977).

1.2. JUSTIFICATIVA

Todos esses trabalhos que têm sido desenvolvidos dissertam somente sobre o processo de fotodegradação da cor ou sobre o tratamento do efluente. Entretanto, alguns dissertam também sobre a sua reutilização como, por exemplo, em Rosa (2010), onde o efluente tratado é reutilizado por diversas vezes em tecidos de algodão 100%.

No POA via UV/H_2O_2, há formação dos radicais hidroxila que irão atacar as ligações químicas dos compostos orgânicos, gerando CO_2 e água como produtos. Entretanto, em um dos estudos de Rosa (2010) sobre reutilização do efluente tratado, foi observado que os tingimentos com corantes reativos efetuados com o efluente tratado ficavam mais claros que os realizados com água normal de reabastecimento. Em princípio, havia a suspeita de que o que estava causando tal fenômeno seria o excesso de sal, já que o efluente era somente descolorido e utilizado sem filtração.

O fato persistiu mesmo após a quantidade de sal ter sido diminuída. Suspeitou-se então de um possível residual de peróxido, detectado e comprovado através de Titrimetria de Oxi-Redução realizada por Permanganometria, método descrito em Mendham, Denney e Barnes (2002). O método, embora seguro e confiável, é complexo e necessita ser realizado por profissional capacitado.

Por outro lado, existe um rápido método qualitativo para detecção de residual de H_2O_2 utilizado nas tinturarias após o alvejamento de substratos de algodão. Trata-se do gotejamento de uma solução acidificada de Tetracloreto de Titânio, sendo que, quanto mais intensa a coloração, maior a quantidade de H_2O_2.

Desenvolveu-se então um sistema para detecção, rápido e seguro, assistido por espectrofotometria, onde a leitura efetuada seria da absorbância do efluente pós-tratamento oxidativo em presença de um sal de titânio. Dessa forma, depois de detectada e comprovada a quantidade de H_2O_2, seria possível calcular, por exemplo, uma quantidade suficiente de catalase para neutralização do residual e posterior utilização do efluente em novos processos.



2. MATERIAIS E MÉTODOS

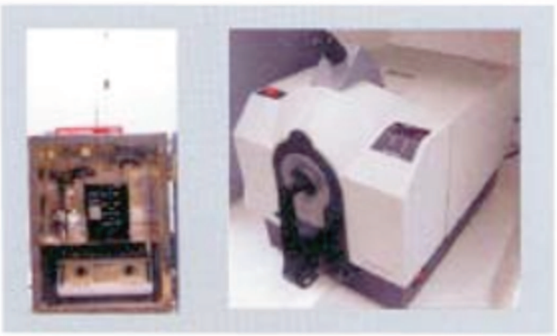
2.1. MATERIAIS

EQUIPAMENTOS

Balança analítica Gehaka AG 200; Reator tipo batelada composto por duas lâmpadas UVC Philips 6W e agitador magnético (figura 1); espectrofotômetro UV-VIS Datacolor SF-600 Plus (figura 2); cubetas de acrílico com 1,0 cm de caminho óptico; pHmetro Quimis; Matlab 6.0 e Excel 2003 para cálculos estatísticos.

Figura 1 - Reator fotoquímico

Figura 2 - Espectrofotômetro UV/VIS



REAGENTES

Soluções a 0,10; 0,15; e 0,20 mol.L-1 de Oxalato de Potássio e Titânio Dihidratado em Ácido Sulfúrico 0,10 mol. L-1; efluente sintético oriundo de tingimento com corante C.I. Reactive Black 5 (RB5) em concentração de 2% em relação à massa do substrato; Peróxido de Hidrogênio 35% (m/m), solução tampão Ácido Acético/Acetato de Sódio e água deionizada para o preparo das soluções.

2.2. MÉTODOS

Inicialmente, realizou-se um planejamento fatorial em dois níveis, três fatores, variando as quantidades (em mL), das soluções de indicador (sal de titânio), a concentração do indicador (em mol.L-1) e a quantidade de H_2O_2 (em mL.L-1) no intuito de se obter a maior absorbância com quantidade e concentração de indicador, ambas otimizadas. Os dados relativos ao planejamento encontram-se dispostos na tabela 1.

Tabela 1. Dados do Planejamento 2^3

	x^1	Concentração do Indicador ($mL.L^{-1}$)	x^2	H_2O_2 (mL.L-1)	x^3	Quantidade de Indicador	Abs_1
1	-1	0,10	-1	0,02	-1	1 mL	0,1600
2	1	0,20	-1	0,02	-1	1 mL	0,1562
3	-1	0,10	1	2,00	-1	1 mL	2,5260
4	1	0,20	1	2,00	-1	1 mL	2,4857
5	-1	0,10	-1	0,02	1	3 mL	0,1280
6	1	0,20	-1	0,02	1	3 mL	0,1257
7	-1	0,10	1	2,00	1	3 mL	2,5117
8	1	0,20	1	2,00	1	3 mL	2,5409
9	0	0,15	0	1,01	0	2 mL	2,5364
10	0	0,15	0	1,01	0	2 mL	2,5454
11	0	0,15	0	1,01	0	2 mL	2,5609
12	0	0,15	0	1,01	0	2 mL	2,5006

Na tabela 2, estão dispostos os dados da Análise de Variância do Modelo (ANOVA) e nas figuras 3, 4 e 5, as superfícies de resposta para o planejamento.

Tabela 2. Análise de Variância do Modelo

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	Teste F
Regressão	15,599	3	5,2	
Resíduos	5.10-4	8	1.10-4	88703
Falta de Ajuste	4.10-5	5	1.10-5	
Erro Puro	4.10-4	3	1.10-4	0,063
Total	15,661	11		
% de variância explicada = 99,604				
% máxima variância explicável = 99,997				
Coeficiente de Determinação (R^2) = 0,996				

Figura 3 – Influência das concentrações do H_2O_2 e do indicador

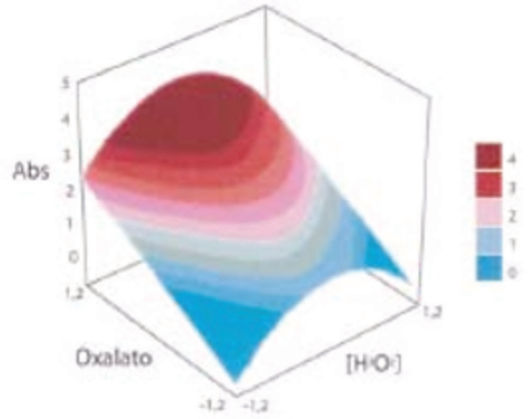


Figura 4 – Influência da concentração de H2O2 e da quantidade de indicador

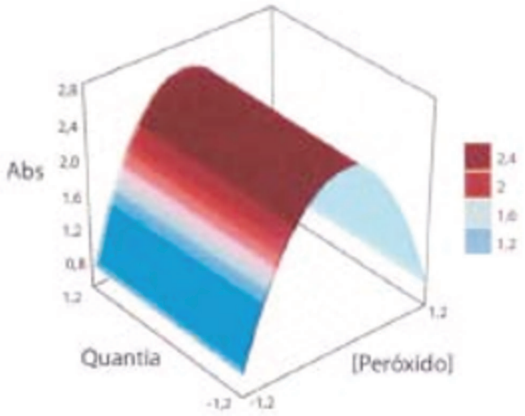
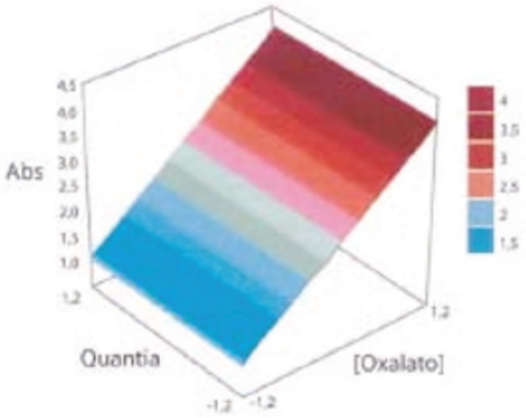


Figura 5 – Influência da concentração e quantidade do indicador



Depois da etapa de calibração, efetuou-se o tratamento fotoquímico de um litro de efluente sintético a 296K, com 2,0 mol.L-1 de H_2O_2 em presença de radiação ultravioleta durante 90 minutos, obtendo-se descoloração total do efluente. Em seguida retirou-se uma alíquota de 10 mL, adicionou-se 1,0 mL da solução de indicador e realizou-se a medição espectrofotométrica, comparando o resultado com o valor correspondente da tabela de calibração para detecção de uma possível quantidade de H_2O_2 ainda presente no efluente.

3. RESULTADOS

Após a análise dos dados obtidos na calibração do espectrofotômetro, verificou-se que a concentração máxima admissível de H_2O_2 estava limitada a 0,288 mL.L-1. Depois dessa faixa, os dados não são confiáveis e sofrem muitas variações, como observado no gráfico da figura 6.

No gráfico da figura 7, os dados plotados vão somente até 0,288 mL.L-1, formando uma reta de equação $[H_2O_2] = (Abs - 0,005)/7,373$, com R2 bem próximo de 1,0. Essa foi a equação utilizada para o cálculo da quantidade de peróxido residual após a medição espectrofotométrica do efluente pós-tratamento.



Figura 6 - Gráfico da Absorbância versus $[H_2O_2]$

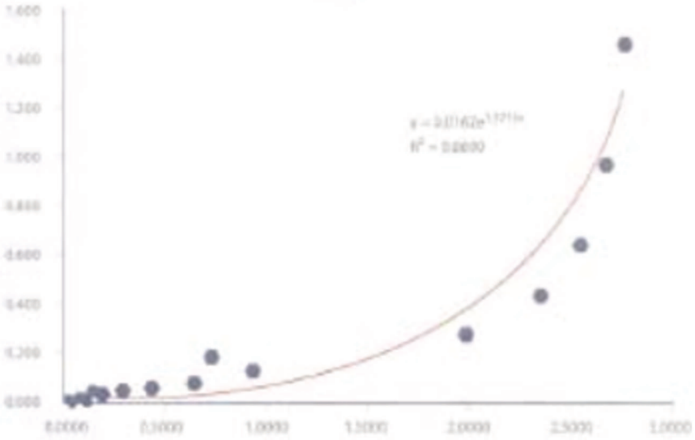
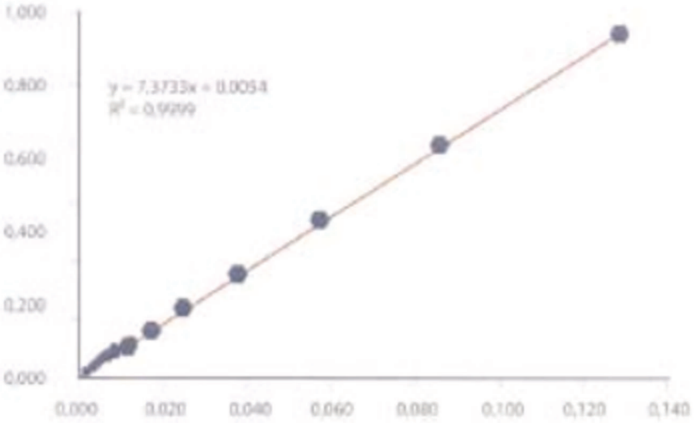


Figura 7 – Gráfico da Absorbância versus $[H_2O_2]$, com limite de 0,288 mL.L-1



Depois de realizado o tratamento fotoquímico, foi retirada uma alíquota de 10,0 mL, adicionado 1,0 mL de indicador e a amostra foi submetida à leitura espectrofotométrica. O resultado obtido foi de 2,8462 em λmáx = 450 nm, bem acima do limite detectável. Diluiu-se então a amostra em 100 vezes e efetuou-se novamente a leitura. O resultado foi aceitável, repetido em tréplica, cujos dados encontram-se dispostos na tabela 4, a seguir.



Tabela 04. Resultados da análise do efluente pós-tratamento

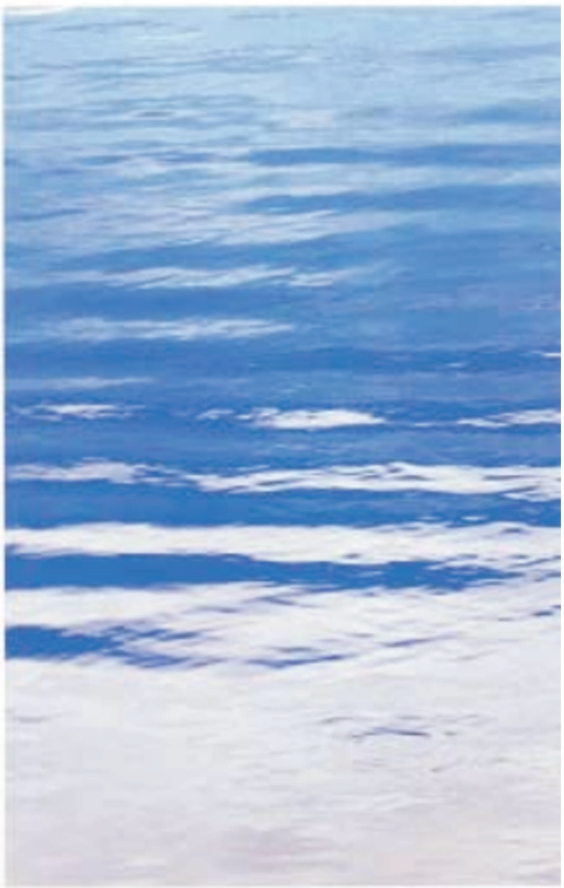
Ensaio	Abs efluente sem diluição	Abs efluente diluído 100 x	$[H_2O_2]$ Calculado	$[H_2O_2]$ Calculado x100
1	2,8462	0,1099	0,0142	1,4228
2	2,8253	0,1096	0,0142	1,4187
3	2,8328	0,1097	0,0142	1,4200

Para verificação da eficácia do ensaio foi preparada uma solução de H_2O_2 na concentração de 1,40 mL.L-1diluída em 100 vezes e, logo em seguida, medida sua absorbância. O resultado foi de 0,0982. O cálculo para o erro experimental foi efetuado segundo a equação descrita a seguir, com resultado igual a ε = 0,014.

$$\varepsilon = \frac{([H_2O_2]_{Calc} - [H_2O_2]_{Real})}{[H_2O_2]}$$

4. CONCLUSÃO

Através dos resultados obtidos, concluiu-se que o método pode ser eficiente na detecção do residual de H_2O_2 em efluentes tratados via UV/H_2O_2. É de suma importância que não haja nenhum traço da substância caso se tenha o intuito da reutilização da água em novos processos de tingimento. Além de eficaz, o método também é rápido desde que seja utilizado um espectrofotômetro previamente calibrado. Ainda há mais trabalhos a serem realizados. O método pode possibilitar a otimização de processos e economia de produtos, como, por exemplo, determinar a quantidade ideal de H_2O_2 a ser utilizada no tratamento fotoquímico ou, ainda, auxiliar na determinação da quantidade ideal de catalase para a decomposição do H_2O_2 residual pós-tratamento.



5. REFERÊNCIAS

ABRAHART, E.N.: ***Dyes and Their Intermediates*** *, 2nd Edition, Edward Arnold Publishers Ltd, Hill Street, London, 265 p., 1977.*

ARAUJO, F.V.F.; YOKOYAMA, L.: "Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H2O2/UV" **Química Nova**, vol. 29, nº 1, 11-14, 2006.

AMORIM, C.C.; LEÃO, M.M.D.; MOREIRA, R.F.P.M.: "Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo". In: **Engenharia Sanitaria e Ambiental** , vol. 14, nº 4, Rio de Janeiro, dezembro, 2009.

ATKINS, P.W. ***Physical Chemistry*** *, 3rd Edition, Oxford, 857 p., 1988.*

BABAN, A. et al.: Biodegradability oriented treatability studies strenght segregated wastewater of a woolen textile dyeing plant. ***Chemosphere*** *, V.57, p.731-738, 2004.*

HASSEMER, M; SENS, M.: Tratamento do Efluente de uma Indústria Têxtil: Processo Físico-Químico com Ozônio e Coagulação/Floculação. **Engenharia Sanitária e Ambiental** , V.7, p.30-36, 2002.

HSUEH, C.L. et al. "Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system". ***Chemosphere*** *, v. 58, n. 10, p. 1409-1414, 2005.*

MENDHAM, J.;DENNEY, R.C. & BARNES, J.D.: **Vogel - Análise Química Quantitativa** , Ltc Editora, 6ª Ed., 462p., Rio de janeiro, 2002.

ROSA, J.; BAPTISTA, E.L.; SANTANA, J.C.C.: Reuso de efluentes têxteis gerados por tingimentos de algodão efetuados com corantes pretos. **Química Têxtil** , n.101, p.32-43, 2010.

NEAMTU, M. et al. "Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H2O2 oxidation". ***Dyes and Pigments*** *, v. 53, p. 93-99, 2002.*

OLIVEIRA, S.M.A.C.; VON SPERLING, M.: Avaliação de 166 ETEs em operação no país, compreendendo diversas tecnologias. Parte I - Análise de Desempenho. **Engenharia Sanitária e Ambiental** , V.10, p.347-357, 2005.

RUSCHIONI, R.: Processos de acabamento em úmido de malha em aberto sob considerações ecológicas e aspectos de qualidade. **Química Têxtil**, p.54-65, 2007.

SALEM, V. **Curso de Tingimento**, Golden Química, 1999.

SALGADO, B.C.B. et al.: "Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H2O2)". In: **Engenharia Sanitária e Ambiental** , vol. 14, Rio de Janeiro, março, 2009.

VIANNA, V.B; TÔRRES, A.R.; AZEVEDO, E.B.: "Degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade". In: **Química Nova** , vol. 31, nº 6, São Paulo, 2008.

Os autores agradecem à Escola SENAI "Francisco Matarazzo" pela concessão de utilização das dependências da unidade e à Golden Química pelo corante e pelos auxiliares, utilizados na preparação do efluente.

TINGIMENTO DE ALGODÃO COM CORANTES REATIVOS: UTILIZAÇÃO DE EFLUENTE TRATADO EM DEZ TINGIMENTOS CONSECUTIVOS APÓS FOTOCATÁLISE HOMOGÊNEA VIA UV/H_2O_2

RESUMO

Neste estudo foram efetuados dez tingimentos consecutivos utilizando-se água de reuso, obtida após tratamento por fotocatálise homogênea UV/H_2O_2. Antes e após os tratamentos fotoquímicos dos efluentes de cada tingimento, foram monitoradas as concentrações de Cloreto de Sódio (NaCl), os Índices Absorciométricos (Abs) e a taxa de Carbono Orgânico Total (COT). As porcentagens de eficiência de descoloração ficaram acima de 92% e as taxas de remoção do Carbono Orgânico Total acima de 88%, em todos os tratamentos. Em comparação com os mesmos tingimentos efetuados com água normal de reabastecimento, o Desvio Total entre as cores (ΔE^*) não ultrapassou 1,05. Os tingimentos efetuados de forma convencional consumiriam 80 litros por quilograma de substrato, contra 40 litros por quilograma gastos nos tingimentos efetuados com água de reuso, uma economia de 50% no consumo de água, além da ausência no descarte de efluentes com altas taxas de matéria orgânica e altos índices de absorciometria.

Palavras chaves: reuso de água, corantes reativos, fotocatálise homogênea, efluente têxtil.

1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional da humanidade encontra-se diretamente associado à disponibilidade de água potável, ao aumento da produção agrícola e ao crescimento industrial. As principais atividades são desenvolvidas com avançadas tecnologias que visam o aumento da produção e a racionalização de seus custos. As indústrias têxteis têm grande dificuldade em tratar eficientemente as águas residuárias geradas em sua complexa cadeia produtiva, particularmente em relação à remoção de corantes desses efluentes que, mesmo em pequenas quantidades, conferem cor intensa e alta complexidade, pois possuem diferentes composições físicas e químicas, grande diversidade de corantes sintéticos e distintas potencialidades de toxicidade, tornando-os um dos mais difíceis de tratamento e um dos mais poluentes. (MADEIRA, 2011; VASQUES et al, 2011; MARTINS et al, 2011).

No setor ainda são necessárias técnicas que priorizem o uso adequado de recursos hídricos, evitando os despejos inadequados de poluentes com alto potencial tóxico. Apesar de ser um dos setores pioneiros em práticas de produção mais limpa, este setor da indústria é muito diversificado, heterogêneo, e caracterizado por elevado consumo de água, combustível e produtos químicos. Os problemas ambientais estão associados principalmente com água residuária. No que diz respeito à globalização e escassez de água, as possibilidades de tratamento e reciclagem de águas residuais na indústria têxtil são da mais alta importância, portanto, a contínua procura pela melhoria de seu processo produtivo é fundamental, pois é

onde o componente ambiental exerce papel da maior importância (BASTIAN et al., 2009; BURKINSHAW et al., 2011; VALH et al., 2011).

Nos últimos anos, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são aplicados como alternativa para o tratamento de efluentes têxteis. Os POAs são processos em que o principal agente oxidante corresponde ao radical hidroxila (•OH), gerado a partir da combinação entre irradiação UV com substâncias como o H2O2 (SALGADO et al., 2009; MARTINS et al., 2011; GÜNES et al., 2012; BEZERRA et al., 2013) e também com semicondutores como o TiO2 (WANG et al., 2011; ROSA, et al., 2012, LIN et al., 2013; MATTLE e THAMPI, 2013). Outros tipos de tratamentos para descoloração têm sido pesquisados como, por exemplo, fotocatálise com nanopartículas de Selênio dopadas com ZnO (NENAVATHU, 2013), catálise através de complexos mononucleares de manganês II (WEGERMANN, 2013) e a utilização de lodos residuais têxteis, todos os estudos obtendo índices de descoloração acima de 80%.

Com alto potencial de descoloração e grandes possibilidades de reutilização do efluente tratado, os POAs apresentam-se como alternativa viável e competitiva comparados aos processos convencionais de tratamentos de água e efluentes (OLIVEIRA et al., 2009; SANTOS, 2012; KUSIC et al., 2013).

Baseado nessas premissas, este trabalho teve como principal objetivo investigar a possibilidade de efetuarem-se dez tingimentos consecutivos em tecidos de algodão com

corantes reativos, utilizando-se água de reuso obtida de efluente tratado por POA de fotocatálise homogênea via UV/H_2O_2.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. EQUIPAMENTOS

Espectrofotômetro VIS Konica Minolta CM-3600d, Condutivímetro Quimis Q975A, pHmetro Quimis Q400AS, Máquina de Tingimento Mathis HT Alt-1, Perspirometer, Reator Fotoquímico de capacidade igual a um litro, tipo batelada, com radiação proveniente de duas lâmpadas Phillips UV-C de 6W cada, 237 nm, com homogeneização provida por agitador magnético (Figura 1).

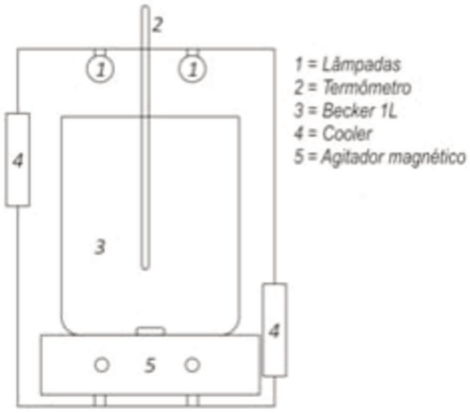
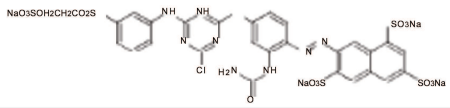
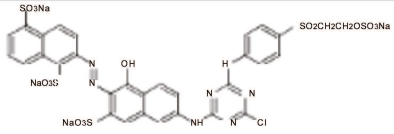
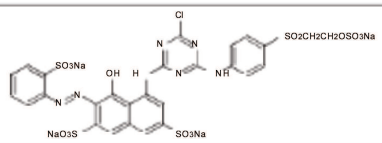
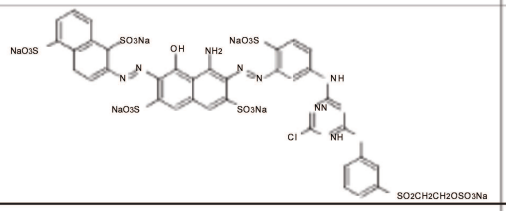
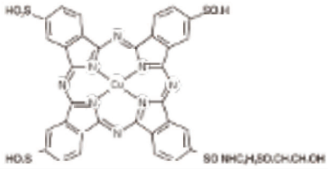


Figura 1. Reator fotoquímico

2.2. Reagentes

C.I. Reactive Yellow 145 (C.I.RY 145), C.I. Reactive Orange 122 (C.I.RO 122), C.I. Reactive Red 239 (C.I.RR 239), C.I. Reactive Blue 222 (C.I.RB 222), C.I. Reactive Blue 21 (C.I.RB 21), Dispersante Aniônico, Detergente Aniônico e Catalase (Golden Química); Cloreto de Sódio (NaCl), Ácido Acético (CH_3COOH) 98%, Carbonato de Sódio 95% (Na_2CO_3), Hidróxido de Sódio 50 ºBé (NaOH), Metassilicato de Sódio (Na_2SiO_3) e Peróxido de Hidrogênio 50% (H_2O_2) (Manchester Chemical), solução de Oxalato de Potássio e Titânio acidulada (Peróxidos do Brasil). No Quadro 1, a estrutura química, classe reativa e massa molecular dos corantes abordados neste estudo.

Quadro 1. Corantes utilizados nos tingimentos

Estrutura Química	Classificação
	C.I. RY 145; Bi-heterofuncional Azo do tipo Vinilsulfônico + Monoclorotriazina e massa molar igual a 1026 $g \cdot mol^{-1}$
	C.I. RO 122; Bi-heterofuncional Azo do tipo Vinilsulfônico + Monoclorotriazina e massa molar igual a 1034 $g \cdot mol^{-1}$
	C.I. RR 239; Bi-heterofuncional Azo do tipo Vinilsulfônico + Monoclorotriazina e massa molar igual a 1136 $g \cdot mol^{-1}$
	C.I. RB 222; Bi-heterofuncional Diazo do tipo Vinilsulfônico + Monoclorotriazina e massa molar igual a 1150 $g \cdot mol^{-1}$
	C.I. RB 21; Monofuncional Ftalocianina do tipo Vinilsulfônico e massa molar igual a 1359 $g \cdot mol^{-1}$

2.3. METODOLOGIA

2.3.1. Tingimentos

Foram efetuados dez tingimentos, em dez cores diferentes. As cores foram obtidas junto à Donacor, empresa que beneficia peças de algodão 100%, que gentilmente cedeu as receitas de tingimento com as quantidades necessárias de corantes e auxiliares, todas descritas na Tabela 1.

Tabela 2. Receitas de tingimento

Etapa	Insumo	Cor									
		2205	2286	2201	2237	2269	2209	2215	2203	2241	2297
	Peróxido de Hidrogênio 50% (mL.L^{-1})	,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0									
	Metassilicato de Sódio (g.L^{-1})	,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0									
A	Hidróxido de Sódio 50º Bé (mL.L^{-1})	,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0									
	Detergente (g.L^{-1})	,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0									
	Dispersante (g.L^{-1})	,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0									
B	Ácido Acético (mL.L^{-1})	,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0									
C tle (%)		,5,5,5,5,5,5,5,5,5,5									
D	Cloreto de Sódio (g.L^{-1})	20	25	30	30	30	35	40	50	50	60
	C.I. RY 145 (%)	0,30	0,10	0,10	0,24	0,60	0,12	0,92	0,12	2,00	2,40
	C.I. RO 122 ()	-	-	-	-	-	-	-	-	0,89	2,10
E	C.I. RR 239 (%)	-	-	0,20	0,04	-	0,26	0,35	-	0,14	0,04
	C.I. RB 222 (%)	-	0,20	0,20	0,26	0,05	0,60	0,24	-	-	-
	C.I. RB 21 (%)	0,14	-	-	-	0,09	-	-	2,00	-	-
F	Carbonato de Sódio (g.L^{-1})	8	8	10	10	10	10	10	15	15	15
G	Ácido Acético (mL.L^{-1})	,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0									
Hisersate (.$^{-1}$)		,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0									

Os tingimentos foram estritamente executados segundo orientações do fabricante do corante, em Relação de Banho (RB) igual a 1:10. Todas as etapas de alvejamento, tingimento e tratamento posterior estão demonstradas graficamente na Figura 2.

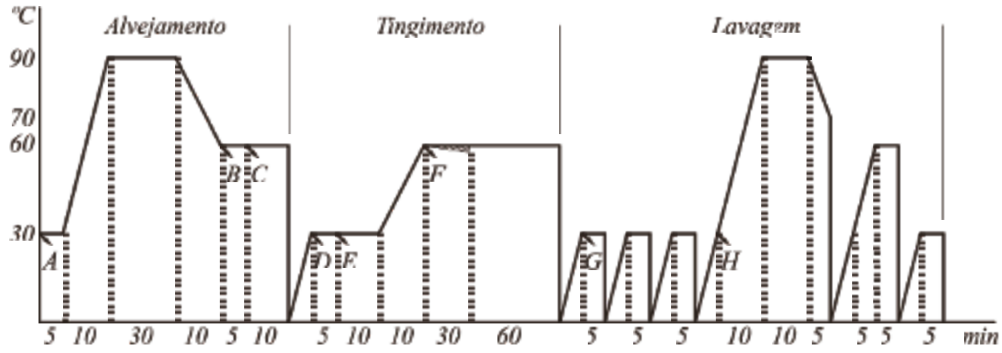


Figura 2. Etapas do processo de tingimento

Para o cálculo dos insumos expressos em porcentagem (%), utilizou-se a Equação 1, a seguir.

$$MI = MS \cdot PI \cdot 100^{-1} \qquad \text{Eq.1}$$

Onde: MI = Massa de Insumo (g); MS = Massa do Substrato (g); PC = Porcentagem de Insumo citada na receita (%)

Para o cálculo dos insumos expressos em gramas por litro (g•L-1), ou utilizou-se a Equação 2, a seguir.

$$MI = VB \cdot QI \cdot 1000^{-1} \qquad \text{Eq.2}$$

Onde: MI = Massa de Insumo (g); VB = Volume de Banho (mL); QI = Quantidade de Insumo citada na receita ($g \cdot L^{-1}$)

Para o cálculo dos insumos expressos em mililitros por litro (m•L-1), utilizou-se a Equação 3, a seguir.

$$VI = VB \cdot QI \cdot 1000^{-1} \qquad \text{Eq.3}$$

Onde: VI = Volume de Insumo (mL); VB = Volume de Banho (mL); QI = Quantidade de Insumo citada na receita ($mL \cdot L^{-1}$)

Todos os banhos, desde o alvejamento até o tratamento posterior, foram coletados e armazenados para o tratamento fotoquímico e posterior reutilização.

2.3.2. Tratamento fotoquímico

Após a coleta, diluiu-se o efluente na proporção de 1:4 com água de reabastecimento e acertou-se o pH para 7. Adicionou-se de $2{,}27 \times 10^{-2}$ $mol \cdot L^{-1}$ de H_2O_2 em alíquotas de um litro, para posterior exposição à radiação UV-C até total descoloração (ROSA et al., 2012).

Para o cálculo da eficiência de descoloração obtida nos processos de fotocatálise, utilizou-se a Equação 4, a seguir.

$$ED = [\ 1 - (Abs_o \cdot Abs_f^{-1})\ ] \cdot 100 \qquad \text{Eq. 4}$$

Onde: ED = Eficiência de Descoloração (%); Abs_o = Absorvância Inicial; Abs_f = Absorvância Final

Todas as cores obtidas nos tingimentos efetuados com efluente tratado foram comparadas com as cores obtidas nos tingimentos efetuados com água normal de reabastecimento. A comparação foi efetuada através de espectrofotometria e a ordem dos tingimentos partiu da cor com menor intensidade colorística, mais clara, para a de maior intensidade colorística, a mais escura.

2.3.3. Parâmetros de Controle

2.3.3.1. Concentração de Eletrólitos

A concentração de eletrólito presente no efluente após tratamento fotoquímico foi determinada por condutividade, através da curva de calibração demonstrada no gráfico da Figura 3.

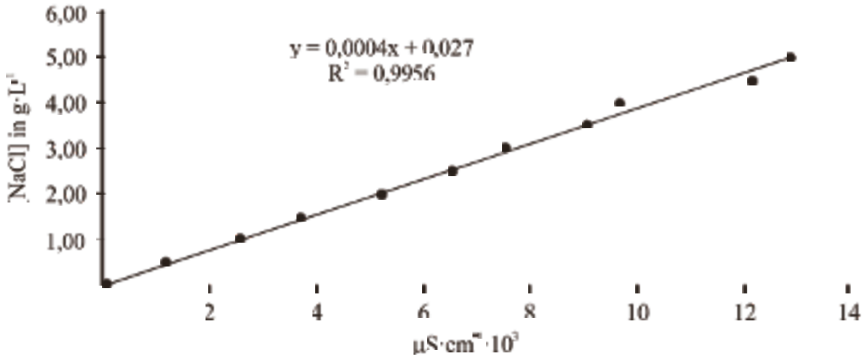


Figura 3. Curva de calibração do condutivímetro

Desta forma obteve-se a concentração de cloreto de sódio através da Equação 5, quantidade que foi abatida na receita do tingimento seguinte.

$$[NaCl] = (0{,}0004 \cdot \mu S \bullet cm^{-1}) + 0{,}027 \qquad \text{Eq. 5}$$

Onde: [NaCl] = concentração de NaCl em g·L-1; $\mu S \bullet cm^{-1}$ = Condutividade obtida pela leitura do efluente tratado.

2.3.3.2. Carbono Orgânico Total - COT

Determinou-se o COT através do médoto 5310-D/14878 (APHA, 2005), antes e depois dos tratamentos fotoquímicos. Para o cálculo da porcentagem de remoção do COT pelo tratamento fotoquímico, utilizou-se a Equação 6.

$$R_{COT} = [\ 1 - (COT_o \cdot COT_f^{-1})\ ] \cdot 100 \qquad \text{Eq. 6}$$

Onde: R_{COT} = Remoção do COT (%); COT_o = Valor de COT do efluente; COT_f = Valor de COT do efluente pós-tratamento fotoquímico.

2.3.3.3. Reuso do efluente

Os tingimentos efetuados com o efluente tratado foram comparados com tingimentos efetuados com água de reabastecimento através de espectrofotometria visível, Sistema CIELab, analisando os desvios de luminosidade (ΔL^*) e de cromaticidade (Δa^* e Δb^*). Para o cálculo do desvio total (ΔE^*), utilizou-se a Equação 7, de Kubelka-Munk.

$$\Delta E^* = [\ (\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2\ ]^{1/2} \qquad \text{Eq. 7}$$

Onde: ΔE^* = Desvio Total; ΔL^* = Desvio do eixo da Luminosidade; Δa^* = Desvio do eixo verde-vermelho; Δa^* = Desvio do eixo amarelo-azul.

A quantidade de NaCl em gramas por litro utilizada nos tingimentos efetuados com efluente tratado, tiveram suas quantidades reduzidas de acordo com detecção por condutometria. O residual de peróxido foi avaliado quantitativamente através do método descrito em Rosa et al. (2012) e neutralizado com catalase antes da adição dos auxiliares e corantes. O diagrama de blocos esquematizado na Figura 4 representa a sequência dos experimentos realizados durante a execução do trabalho.

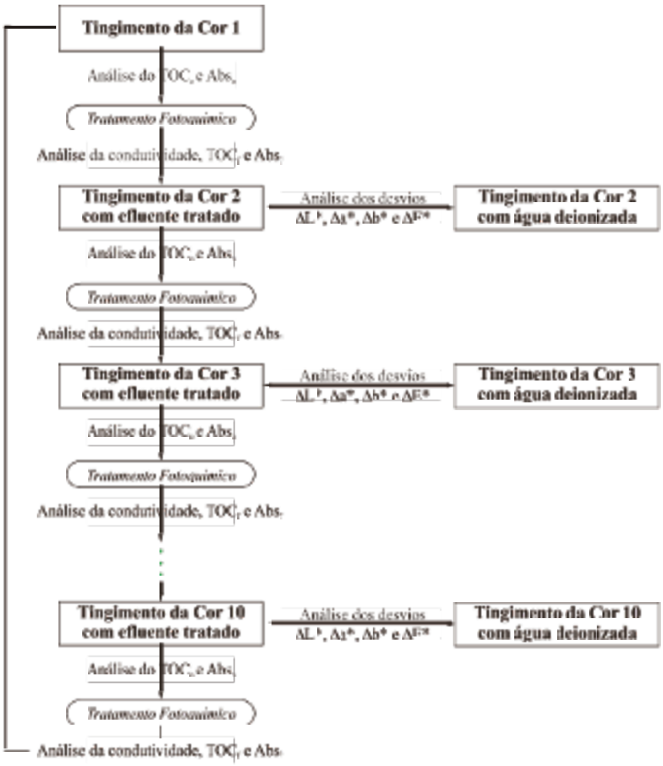


Figura 4. Fluxograma dos experimentos

3. RESULTADOS

3.1. TRATAMENTO FOTOQUÍMICO

3.1.1. Absorvância

Todos os tratamentos realizados nos efluentes obtiveram Eficiência de Descoloração (ED) acima de 92%. A cinética de todos os dez tratamentos apontaram para reações de primeira ordem, com equação igual a $C = Co + e^{-kt}$. Os dados encontram-se dispostos na Tabela 3 e os gráficos relativos às etapas do tratamento estão demonstrados na Figura 5.

Tabela 3. Dados relativos ao decaimento da cor após os tratamentos fotoquímicos

	Cor	Abs_o	Abs_f	E_D (%)	$\lambda_{máx}$ (nm)	t (min)	k (min^{-1})
01	2237	0,0239	0,0019	92,1	580	60	-1,610
02	2286	0,0264	0,0011	95,8	660	75	-1,838
03	2201	0,0464	0,0011	97,6	540	75	-2,225
04	2205	0,0514	0,0022	95,7	620	120	-1,503
05	2269	0,0956	0,0042	95,6	540	120	-1,498
06	2209	0,0982	0,0070	92,9	540	60	-1,669
07	2215	0,1327	0,0067	95,0	540	120	-1,446
08	2203	0,1601	0,0013	99,2	540	120	-0,520
09	2241	0,3001	0,0139	95,4	420	120	-1,552
10	2297	0,7286	0,0148	98,0	480	180	-1,571

De acordo com Menzel e Bock apud Kammradt (2004), os valores de absorvância admissíveis para a água em processos de beneficiamento devem ser inferiores a 0,05. Nota-se que em todos os tratamentos foram obtidos valores dentro do parâmetro citado.

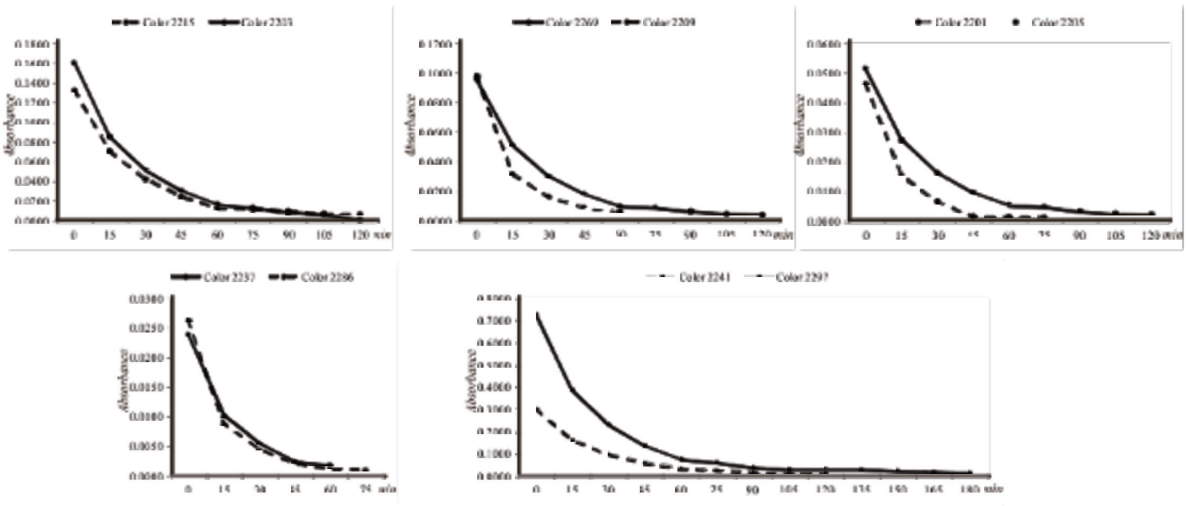


Figura 5. Gráficos de decaimento da cor durante os tratamentos fotoquímicos

3.1.2. Carbono Orgânico Total

A remoção do COT em todos os tratamentos ficou acima de 88%. Os valores relativos às taxas de COT antes e depois dos tratamentos, bem como as taxas de remoção, estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4. Dados relativos aos valores de COT

Cor	TOC_o ($mg \cdot L^{-1}$)	TOC_f ($mg \cdot L^{-1}$)	R_{COT} (%)
2237	159,00	<5	96,9
2286	132,00	<5	96,2
2201	133,00	<5	96,2
2205	525,00	31	94,1
2269	558,00	60	89,2
2209	775,00	64	91,7
2215	746,00	68	90,9
2203	744,00	83	88,8
2241	782,00	87	88,9
2297	796,00	94	88,2

3.1.3. Condutividade

Através da equação obtida pela curva de calibração do condutivímetro, calculou-se a quantidade de NaCl presente após cada tratamento fotoquímico efetuado. Para os tingimentos comparativos, com efluente tratado e com água de reabastecimento, as quantidades calculadas de NaCl foram abatidas da receita original. Desta forma, corrigiram-se as quantidades para as receitas de tingimento com efluente tratado, como por exemplo, para a Cor 2269 efetuada com água de reabastecimento, a quantidade de NaCl foi de 30 $g.L^{-1}$ de banho. Para o tingimento de mesma cor, efetuado com efluente tratado, descontou-se 3,79 $g.L^{-1}$, quantia já existente no efluente tratado. Os dados sobre as quantidades de NaCl presente nos efluentes tratados estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5. Dados relativos aos valores de NaCl presente no efluente tratado

Cor	Condutividade ($\mu S \cdot cm^{-1}$)	NaCl ($g \cdot L^{-1}$)
2237	7820	3,10
2286	7980	3,17
2201	8800	3,49
2205	9540	3,79
2269	10180	4,05
2209	10390	4,13
2215	10550	4,19
2203	11370	4,52
2241	11820	4,70
2297	12460	4,96

3.1.4. Reuso do efluente

Em todos os tingimentos efetuados, água de reabastecimento versus efluente tratado, o desvio total (DE*) não ultrapassou 1,02, valor aceitável dentro dos padrões de qualidade para o mercado de confecções. As cores provenientes dos tingimentos foram avaliadas por espectrofotometria visível e os desvios, parciais (ΔL*, Δa* e Δb*) e total (ΔE*) encontram-se descritos na Tabela 6.

Tabela 6. Desvios entre as cores desenvolvidas com água versus efluente

Cor	Banho	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔE*
2237	ANR	55,27	-8,44	6,81	0,39
	ETF	55,37	-8,45	7,19	
2286	ANR	61,38	-10,37	-0,39	0,38
	ETF	61,60	-10,12	-0,20	
2201	ANR	67,97	6,30	4,42	0,45
	ETF	68,24	6,51	4,13	
2205	ANR	80,18	-18,46	7,19	1,02
	ETF	79,26	-18,75	6,85	
2269	ANR	65,23	-5,06	38,77	0,63
	ETF	65,28	-4,98	38,14	
2209	ANR	46,53	-1,98	-11,41	1,01
	ETF	45,92	-2,23	-12,17	
2215	ANR	48,72	5,27	20,16	0,99
	ETF	48,84	5,58	21,10	
2203	ANR	61,66	-34,54	-0,86	0,21
	ETF	61,66	-34,09	-0,91	
2241	ANR	61,76	44,42	56,36	1,05
	ETF	62,05	44,16	57,34	
2297	ANR	58,23	50,61	63,99	0,61
	ETF	58,26	51,21	64,02	

Legenda: ANR - Água normal de reabastecimento
ETF - Efluente tratado por fotocatálise
Δ - Desvios; L = luminosidade; a* = eixo verde-vermelho; b* = eixo amarelo-azul*

4. CONCLUSÃO

Analisando-se os gráficos das fotocatálises realizadas nos efluentes gerados pelos tingimentos efetuados neste estudo, verificou-se que, independente da quantidade de corante presente no efluente, existe variação no tempo de descoloração, ou seja, o tempo de processo de fotocatálise não é diretamente proporcional à quantidade de corante presente no efluente. Este fato pode ser observado no tratamento do efluente da cor 2205 que, apesar de possuir menor valor de absorvância, levou 120 minutos para total descoloração contra 60 minutos gastos para descoloração do efluente da cor 2209, de maior valor absorciométrico.

Observou-se que com o aumento no número de reutilizações dos banhos tratados, apesar das taxas de remoção de COT acima de 80% em todos os tratamentos, houve um aumento de 67% do terceiro para o décimo tingimento, com uma concentração final de COT igual a 94 $mg.L^{-1}$. Houve também um aumento de 4% na quantidade NaCl, do primeiro em relação ao último tingimento. Esse aumento foi menor do que o aumento na taxa de COT pelo desconto da quantidade detectada por condutividade. Este fato, aliado à evaporação, sugere que deverá haver reposição de água após um determinado número de tingimentos.

Se estes 10 tingimentos forem efetuados consecutivamente pelo processo convencional, em lotes de 100 kg de massa, beneficiados em relação de banho de 1:10, serão gastos 80 m^3 de água.

Pelo processo apresentado neste estudo, para se tingir os mesmos lotes de 100 kg, em mesma relação de banho, com os efluentes tratados e reutilizados de forma consecutiva, o consumo cairia para 40 m^3, além de não haver descarte com altas taxas de material orgânico e altos índices absorciométricos. A diferença de cor entre os tingimentos, efetuados com água e com efluente tratado, não foram significativos, demonstrando que o processo pode ser aplicado.

Entretanto, o estudo se restringiu somente a dez tingimentos, em dez cores específicas, efetuadas com seis corantes específicos. O aumento progressivo na taxa de COT, por exemplo, sugere que haja reposição de água ou um tratamento com maior tempo de duração para minimizar esses valores.

Agradecimentos

À Golden Química pelos corantes/auxiliares e à Faculdade de Tecnologia SENAI Antoine Skaf pela concessão das dependências e equipamentos.

REFERÊNCIAS

APHA, AWWA, WPCF, 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st ed., American Public Health Association, Washington, DC.

BASTIAN, E.Y.O.; ROCCO, J.L.S.: Guia técnico ambiental da indústria têxtil. São Paulo, CETESB : SINDITÊXTIL, 2009.

BEZERRA, K.C.H.; TEIXEIRA, W.; COSTA, S.M.; SRIUBAS Jr, E.; COSTA, S.A.: Textile effluent treatment dyed with reactive dye Red Drimaren CL-5B by photochemistry degradation with H_2O_2/UV. In: Proceedings of 13th AUTEX World Textile Conference, Dresden, Germany, May, 2013.

BURKINSHAW, S.M.; KABAMBE, O.: Attempts to reduce water and chemical usage in the removal of bifunctional reactive dyes from cotton: Part 2 bis(vinyl sulfone), aminochlorotriazine/ vinyl sulfone and bis(aminochlorotriazine/vinyl sulfone) dyes. Dyes and Pigments, Volume 88, Issue 2, Pages 220-229, 2011.

GÜNES, Y.; ATAV, R.; NAMIRTI, O: Effectiveness of ozone in decolorization of reactive dye effluents depending on the dye chromophore. In: Textile Research Journal, vol. 82, p. 994-1000, 2012.

KAMMRADT, P.B.: Remoção de Cor de Efluentes de Tinturarias Industriais através de Processo de Oxidação Avançado. Dissertação de Mestrado, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná, 2004.

KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N.; BOZIC, A.L.: Environmental aspects on the photodegradation of reactive triazine dyes in aqueous media. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 252, Pages 131-144, 2013.

LIN,W.C.; CHEN, C.H.; TANG, H.Y.; HSIAO, Y.C.; PAN, J.R.; HU, C.C.; HUANG, C.: Electrochemical photocatalytic degradation of dye solution with a TiO2-coated stainless steel electrode prepared by electrophoretic deposition. In: Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 140–141, Pages 32-41, 2013.

MADEIRA, L.: Estudo da Aplicação de Processos Oxidativos Avançados no Tratamento de Efluentes Têxteis Visando o Seu Reúso. [Dissertação]. Teresinha - Piauí. Universidade Federal do Piauí (UFP), 2011.

MARTINS, L.M.; SILVA, C.E.; NETO, J.M.M.; LIMA, A.S.; MOREIRA, R.F.P.M.: Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H_2O_2 no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. Engenharia Sanitaria e Ambiental, Vol.16, n.3, P. 261-270, 2011.

MATTLE, M.J.; THAMPI, K.R.: Photocatalytic degradation of Remazol Brilliant Blue® by sol–gel derived carbon-doped TiO_2. Applied Catalysis B: Environmental, Volumes 140–141, Pages 348–355, 2013.

M. SIEVERS, M.: 4.13 – Advanced Oxidation Processes. Treatise on Water Science, Volume 4: Water-Quality Engineering, Pages 377-408, 2011.

NENAVATHU, B.P.; RAO, A.V.R.K.; GOYAL, A.; KAPOOR, A.; DUTTA, R.K.: Synthesis, characterization and enhanced photocatalytic degradation efficiency of Se doped ZnO nanoparticles using trypan blue as a model dye. Applied Catalysis A: General, Volume 459, Pages 106-113, 2013.

OLIVEIRA, P.A.; ROSA, J.M.; SILVEIRA, E.; LEVY, S.M.; SOUZA, R.R.; TAMBOURGI, E.B.; SANTANA, J.C.C.: Study of Decomposition and Reuse of Textile Effluent: A Comparison between Biological and Advanced Oxidative Process, Química Têxtil, n.97, 48-54, 2009 (In Portugese).

ROSA, J.M.; TAMBOURGI, E.B.; SANTANA, J. C. C.; Baptista, E.L.: Detecção do residual de peróxido de hidrogênio em efluente têxtil tratado por processo oxidativo avançado via UV/H_2O_2. Química Têxtil, v. 103, p. 64-70, 2011.

ROSA, J.M.; JORDÃO, E.; TAMBOURGI, E.B.; SANTANA, J.C.C.: Estudo de Fotocatálises na Degradação de Efluente Têxtil contendo Azocorante Reativo do tipo Vinilsulfônico. In: Química Têxtil, n.107, p.69-75, 2012.

ROSA, J.M.; TAMBOURGI, E.B.; SANTANA, J.C.C.: Reuse of Textile Effluent Treated with Advanced Oxidation Process by UV/H_2O_2. Chem. Eng.Transaction; Vol. 26, Pages 207-212, 2012.

VALH, J.V.; LE MARECHAL, A.M.; VAJNHANDL, S.; JERIC, T.; ŠIMON, E.: 4.20 – Water in the Textile Industry. Treatise on Water Science, volume 4: Water-Quality Engineering, Pages 685-706, 2011.

VASQUES, A.R.; SOUZA, S.M.A.G.U.; WEISSENBERG, L.; SOUZA, A.A.U.; VALLE, J.A.B.: Adsorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil. In: Eng Sanit Ambient, v.16, n.3, p. 245-252, 2011.

WANG, W.; ZHANG , L.; LI, G.; YIP, H.; WONG, P.: Comparative study of visible-light-driven photocatalytic mechanisms of dye decolorization and bacterial disinfection by B–Ni-codoped TiO_2 microspheres: The role of different reactive species. Applied Catalysis B: Environmental, Elsevier, Vol.108–109, Pages 108–116, 2011.

WEGERMANN, C.A.; STRAPASSON, P.; ROMANOWSKI, S.M.M.; BORTOLUZZI, A.; RIBEIRO, R.R.; NUNES, F.S.; DRECHSEL, S.M.: Synthesis, characterization and catalytic activity toward dye decolorization by manganese (II) mononuclear complexes, volume 454, Pages 11-20, 2013.

3rd INTERNATIONAL WORKSHOP
ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION
"CLEANER PRODUCTION INITIATIVES AND CHALLENGES FOR A SUSTAINABLE WORLD"

Applying of Ecological Cost Accounting in a Dye Discoloring Process

J. M. Rosa[a, b, c],M.A.Pereira[a],F.H.Pereira[a],E.A.Baptista[a],F.A.Calarge[a],J.C. C. Santana[a],E.B.Tambourgi[c]

a. Universidade Nove de Julho, São Paulo, jccurvelo@uninove.br

b. SENAI-SP, São Paulo, jorge.rosa@portal.sp.senai.br

c. UNICAMP, São Paulo, eliastam@feq.unicamp.br

Abstract

This work sought to apply the Accounting of Complete Ecological Costs (ACEC) methodology in a textile segment company through the reutilization of colored wastewater, after treatment by advanced oxidation processes (POA) in reactors using hydrogen peroxide (H_2O) in a catalysis activated by ultraviolet light (UV). Facing the worries with the sustainable development and the difficulty in measuring environmental costs through the traditional accounting method, the proposed methodology tries to integrate costs, either internal or external ones, into a single dimension. At reducing the environmental impacts, the company shows a proactive position regarding the sustainability, becoming sustainable itself. The study presented the financial and ecological economy obtained, thus showing this process is efficient and may be used by companies in the textile sector for reutilizing water, reducing the financial and ecological costs, as well as the negative externalities.

Keywords: *advanced oxidation process, UV/H_2O_2 , ecologic cost accounting, dye discoloring, sustainability.*

1 Introdução

According to Romanini (2007), the effect of global warming is one of the factors that have reignited discussions on sustainability by alerting society of the need for companies to adopt proper attitudes toward the environment. In order to express the concept of sustainability, a company must display environmental integrity, social equality and economic success (Bansal, 2005). Becoming a sustainable enterprise means reducing a company's impact in an economically feasible manner by using preventive approaches together with the principles of continuous improvement (Labodová, 2004). Rubestein (1994) states that a sustainable company should work in accordance with six guidelines: Qualitative growth, respecting human rights and the environment; Conservation and use of the environment and natural resources for the benefit of present and future generations; Maintenance of ecosystems and essential biospheric processes, preservation of biodiversity and fulfilment of the principle of optimised sustainable productivity; Establishment of environmental protection standards and supervision of all changes, publishing relevant data on the environment and the use of resources; Implementation of all changes in accordance with the environmental

developments that arise; Periodic communication to everyone who may be significantly affected by forecast changes in business activities.

According to Romanini (2007), the discussion regarding sustainable companies does not only relate to large companies, which are pressured by their shareholders to demonstrate that their businesses are not running the risk of being devalued due to improper social and environmental attitudes. Small businesses are also now seen by society as offering possible risks to the environment in which they operate. However, it is difficult to measure and in tegrate the internal and external costs in such a way as to demonstrate the contribution made by these companies toward sustainability. The literature lists environmental cost accounting (ECA) as a way to calculate this contribution. As an example, Jimenéz (2006) successfully applied ECA to a Spanish transportation company based on the concepts of data reduction, data disclosure and verification/conclusion. Such initiatives have proven to offer adequate quality and efficiency and help maintain a company's good image in the eyes of society. Upon achieving self-sufficiency, such companies are rewarded for their practices with ISO 9001 and ISO 14001 certificates.

All industrial processes produce solid, liquid or gaseous effluents in different amounts, being their treatment of paramount importance so that the environmental standards established by law are fulfilled, more specifically the Conama Resolutions nº 357 from 2005 and nº 274 from 2000. For Conchon (1999), the textile industry represents an outstanding economic and social value, absorbing an expressive amount of manpower, generating exchange values. In Brazil, there are circa 5,000 textile industries distributed like this: 11% are large companies; 21% are small companies; and 68% are micro companies. The Brazilian textile sector occupies the 5th place in direct jobs and the 6th in turnover (Bastian, 2009).

The liquid effluents in the textile sector, when left untreated, are highly polluting, due to the presence of several chemicals used in the material composition. The main contaminants are the dyes used in coloring, once a great variety of dyes is used in these products for color diversification, generating a complexity of these effluents, ensuring a high biological demand for oxygen (DBO) and changes in the color of the receiving body.

Zanoni and Carneiro (2001) estimated that in the coloring process, at least 20% of textile dyes are discharges into effluents, due to the losses happened during the process for fixing the colors to the fibers. Removing these components from industrial waste is one of the major environmental problems faced by the textile sector, and the non-treatment of these e ffluents may cause serious risks to the environment and, consequently, to the whole productive chain; it is important for the control offices to have a permanent acting, avoiding thus problems for the population in contact with contaminated areas.

The treatment of effluents on the textile industries gets more complicated with the common use of several other chemicals with diverse composition, like, for instance: moisturizers, defoamers, electrolytes, dispersers, pH controllers, stabilizers, among others, during the coloring process. The VS-type reactive dyes are used mainly for coloring cellulosic fibers, except CA (cellulose acetate) and CT (cellulose tri-acetate). The fact that these dyes react not only with the substrate but also with water, make them major components in dr y-cleaners effluents. After the coloring process, the substrate undergoes washing for eliminating the hydrolyzed dye from the fiber surface. The process of coloring cellulose with this kind of dye happens with an alkali presence and due to this fact the effluent generated also has an alkaline pH (Oliveira et al., 2009; Rosa et al, 2010).

This work tried to apply the Accounting of Ecological Costs methodology in a company on the textile sector through the reutilization of the colored wastewater

after treatment by advanced oxidation processes (POA) in reactors using hydrogen peroxide (H_2O) in a catalysis activated by ultraviolet light (UV). By the environmental problems, seeking to treat the effluents from the textile companies, the goal of this work is to check the effects of pH (9 and 11) over the kinetics of photochemical degradation in VS-type chromogenous systems, using the irradiation of ultraviolet waves in the presence of Hydrogen Peroxide.

2. Material and Methods

2.1 Materials

For performing the advanced oxidation process (POA), we used: Gehaka AG 200 analytical scale; a reactor with twin UVC, 6W Philips bulbs; a magnetic agitator; spectrophotometer UV-VIS, Datacolor SF-600 Plus; HT Alt-1 Mathis; Quimis pH meter; the reagents used were: solution of 1.0 mol dm-3 acetic acid/sodium acetate; solution of 1.0 mol dm-3 bicarbonate/sodium carbonate; C.I. Reactive Black 19 dye, sodium chloride and carbonate; surfactant; disperser; 35% hydrogen peroxide; 50°Bé sodium hydroxide; sodium metasilicate; bi-filtered water for preparing the solutions and the material was half knitted, 100% cotton, and 30:1 Ne combed thread.

2.2 Preparation of the effluent

Seeking to produce a coloring effluent for a later photochemical treatment, we performed a coloring with the antraquinine dye or C.I. RB19 Reactive Black 19 reactive dye in a 100% cotton mesh previously bleached. The recipes and phases of the whole coloring process are proposed by the dye manufacturer, as it follows. We used 15 g of substrate paste for a bath ratio of 1:10 in a volume of 150 cm^3. For obtaining the effluent, the recipes and procedures described below were followed:

Recipe and previous treatment procedure: 1.0 $g.dm^3$ of nonionic surfactant; 1.0 $g.dm^3$ of Sodium metasilicate; 3.0 $cm^3.dm^{-3}$ofH_2O and 2.0 $cm^3.dm^{-3}$ofNaOH 50°Bé. Add all ingredients and heat them up to 80°C, keeping for 20 minutes; cool down to 70°C, release the bath; fill it up, heat up to 60°C, keeping for 10 minutes, release the bath; cold wash for 5 minutes, release the bath (Rosa, 2008).

Coloring recipe: 2% of C.I Reactive Black 5; 40.0 $g.dm^{-3}$ of Sodium Chloride; 12.0 $g.dm^{-3}$ of Sodium Carbonate. Add the salt, keep cold for 10 minutes, add the dye and keep cold for extra 10 minutes, add the carbonate mixed with the soda and, 4 times, with 5-minute intervals between dosages. Heat up to 40°C, keep for 60 minutes, and release the bath (Rosa, 2008).

Recipe for the posterior treatment: 1.0 $cm^3.dm^{-3}$ of Acetic acid; 1.0 $g.dm^{-3}$of Disperser. Add the acetic acid, wash for 5 minutes and release the bath. Cold wash twice for 5 minutes each. Add the disperser, heat up to 80°C, keep for 10 minutes, cool down to 70°C and release the bath. Wash at 60°C and cold-wash for 5 minutes each (Rosa, 2008).

2.3 Photochemical treatment of the effluent

The effluent generated in the coloring process of cotton mesh was divided into three samples, A, B and C, containing 1.0 liter each. The pH values were corrected for 9 (Sample A) and 11 (Sample B). Then, 1.0 cm^3 of H_2O wasaddedtoeachof the samples for a posterior reactor treatment for 90 minutes, with 10 cm^3 samples gathered in 10-minute intervals and posterior UV/VIS spectrophotometric analysis (Rosa, 2008 and 2010; Rosa et al., 2009 and 2010).

2.4 Effluent Analysis

We used absorption spectra in the visible region on a wavelength with maximum dye absorption (λ_{max}), for determining the efficiency percentage at the effluent discoloring. The data reading was done by the spectrophotometer Datacolor SF-600 Plus, using acrylic cubes with 1.0 cm of optical pathway. The wavelength used for this work and for all the calculations was 580 nm (Zollinger, 1991).

For determining the pH influence, we performed initial (Abs_o) and final (Abs_f) absorbance readings of the three samples, adopting λ_{max} = 580 nm. From these data, the efficiency was calculated according to the Eq. 1 (Oliveira et al., 2009; Rosa, 2010a):

$$\text{Efficiency } (\%) = \frac{Abs_o\ (\lambda_{max}) - Abs_f\ (\lambda_{max})}{Abs_o\ (\lambda_{max})} \times 100 \qquad (1)$$

However, it is important to highlight that there are still many phases to be developed, because this is just the study of a certain dye, of a certain class or type, in 100% cotton and under certain circumstances.

2.5. Environmental cost accounting strategies

The steps suggested for an eco-friendly solution for discarding frying oils are presented below. These steps are commonly illustrated in a table and represent the following stages (Burritt and Saka, 2004; Chulián, 2006; Fresner and Engelhardt, 2004; Jimenéz, 2006):

Stage1–thecurrent stage of a company in an unsustainable position. At this stage, many of the environmental impacts result from process feedstock and waste production, not including the costs of this production. Stage2–amoresustainable position in which a company is taking steps to reduce its impact on the environment.Stage3–aposition in which operations should have no impact on theenvironment.Stage4–apositioninwhichacompanyisself-sustainable, whereby the environmental accounting balance of its operations results in credits for the company.

For Bebbington (2001), the Accounting of Complete Ecological Costs (ACEC) may happen in four different phase when implemented as a tool: a) Definition of the cost object; b) Specification of the analysis scope; c) Identification and measurement of externalities, phase in which the author suggests eco-balance techniques, life cycle analysis or ecological impact and d) Calculation of external costs.

The present work will focus phase 3, where the externalities are identified and measured; for so, we will have as parameter information from a textile company located in São Paulo, Brazil, presented on Table 1.

Table 1. Information on the company

Type of company	Textile
Size	Medium
Main activity	Cotton and viscose fabric production
Production	250 tons/month
Current water use	1.7 m³/h
Cost of water	R$ 24,920.64*/month
Approximate flow	1.0 m³/h
Contaminants	High load of inorganic salts, mainly chlorides and sulfates, dyes, besides several polyacrylate-based organic compounds, aliphatic glycol polyether and sulfated nitrobenzene

*Source: Rosa (2008)

For a company with this profile, there is the need for implementing six units. The implementation cost for the new system will be approximately R$ 5,983.79 per unit, according to Table 2, supposing it may lose value as the UV lights fade with time, normally in 12 months, the monthly depreciation value to be deduced is R$ 498.65 per unit. With the implementation of the new system, the cost with water and contaminant effluent emission will be zero, once the company becomes sustainable by treating and reusing water in its productive process.

Table 2. Approximate cost with materials and manpower per unit

Item	Value (R$*)
Concrete	372.10
Piping	15.70
Circuit breaker/cables	55.54
Concrete mixer rent	5.75
Manpower and basic social rates	48.62
UV Lamps	5,417.33
Mirrors	68.75

Source: Sinduscon (2009); *1 U$ = 1.84 R$ (Folha de São Paulo, 2009);

3 Results and Discussion

3.1. Effluent treatment and water reuse

Figure 1 shows the efficiency of discoloration of dye effluent for the experiments performed in pH values 9 and 11, respectively. We notice through this figure that the intensity of light absorption is reducing as exposed to UV light in the reactor used for the photochemical decomposition. By the end of the process, the absorbance within the range $\lambda_{max} = 600$ nm is reduced to insignificant values. Based on data obtained by the photometric measurements of samples for the three analyzed systems (on pH 9 and 11), we reached the efficiency results in the process of effluent photochemical treatment. Table 3 shows the results obtained by substituting the initial and final absorbance in **Eq. 1**.

Table 3. Efficiencies of dye discoloring after 90 min of process.

Parameter	pH 9	pH11
Abs_o	0.0848	0.0837
Abs_f	0.0059	0.0066
% Eficiência	93.04	92.11

As the goal was obtaining reuse water to be used in new processes, allied to the fact that the pH 9 is the one used as starting pH in all improvement processes, it is proven fact that the best treatment was obtained with the pH 9. This fact may also be proved on the transmittance graph Figure 2, on the left), where we showed the similarity between the transmittance indexes between the effluent at pH 9 and bi-filtered water in the whole visible spectrum. This treated effluent was reused more than ten times and its efficiencies of dye discoloring were higher.

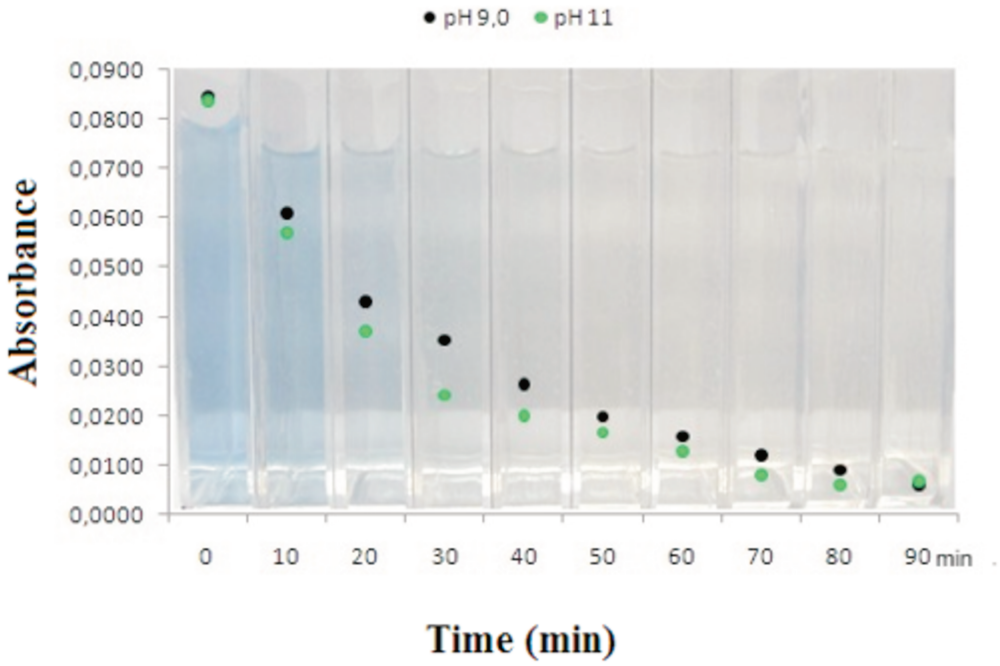


Fig. 1. Dye discoloring on action of H_2O andUVatpH9and11.

The color TP 181346, on the "Inspirations and Tendencies for Fashion Design Notebook" (SENAI, 2008), was selected to be developed in four colorings. In one of them, bi-filtered water was used and in the other three, the treated effluents. The process is described in Rosa (2008) and the coloring done with bi-filtered water (AB) was classified as standard. The deviations were obtained through **Eq. 2** described in Zollinger (1991) and are represented on Table 4.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta H)^2 + (\Delta C)^2 + (\Delta L)^2} \qquad (2)$$

Where: ΔE = total color deviation; ΔH = saturation deviation; ΔC = chromaticity deviation and ΔL = luminosity deviation.

Lucas *et al.* (2008) mentioned that "the contamination of natural waters has been a major problem in modern society. Thus, saving water in productive processes has gained special attention due to the aggregated value attributed to this commodity, through principles like "paying consumer" and "paying polluter", recently incorporated into our legislation". With the results presented in this work, we may prove that the method used for degrading the dye is fast and efficient. The photo-chemically treated samples may be reused both in coloring processes and in cleaning, in discharge systems and plant irrigation.

The results for the deviations of coloring for the effluent samples treated with ultraviolet light are shown on Table 4; meanwhile, on Figure 1, the colorings are shown in a graph where we may notice the similarity between all of them.

Table 4. Coloring deviations

Color Deviation	Average
$\Delta E_{AB/pH\ 9}$	0.51
$\Delta E_{AB/pH\ 11}$	0.68

The results showed that for any pH used in this work, the efficiency of the dye decomposition within the range λ_{max} = 600 nm via photo-catalysis with H_2O and UV light was 100%, showing that the pH does not interfere in this range. The three effluents obtained may be used as reuse water for coloring dark shades, as we observed in the deviations $\Delta E_{AB/pH7}$ = 0.16; $\Delta E_{AB/pH9}$ =0.51and$\Delta E_{AB/pH11}$ =0.68; perfectly acceptable for the current standards, which is ΔE = 1.0. Besides, as the visual aspect of the effluent treated in pH 7 was better than the others, it is advisable to use it in the process of photo-decomposition of the dye C.I. RB19.

3.2 Use of ecologic cost accounting in the textile process

As one phase of the industrial bath generally has a flow of 1 m³/h, if this company has 6 baths (which is common for a medium-sized textile company), the outflow (Q) of 6 m³/h. Thus, as the bioreactors generally need a residence gap of 48 h by Equation 3 we notice that the volume of this reactor will be 288 m³, or the company may build 6 bioreactors with a volume of 48 m³ each. This construction will obviously occupy a certain space in the company and, generally, the treatment efficiency does not overcome 90%, besides the treated liquid cannot be reutilized for having microorganisms and a high turbidity (Correia et al., 2004; Oliveira et al., 2009).

$$Q(m^3/h) = \frac{Volume\ (m^3)}{\mathrm{Re}\,sidence\quad time(h)} \qquad (3)$$

Now, for the effluent treated by the new process, using advanced oxidation (POA) – UV/H_2O , the residence time for the total decomposition of the dye is one hour. Thus, using Equation 3, we find that the capacity of the reactor would be reduced to 1m³ once the UV reactor needs only one hour for processing, as **Fig. 3** illustrates, optimizing the physical space and the fact that there is the possibility for the reactor to be built underground, thus, not occupying space in the company.

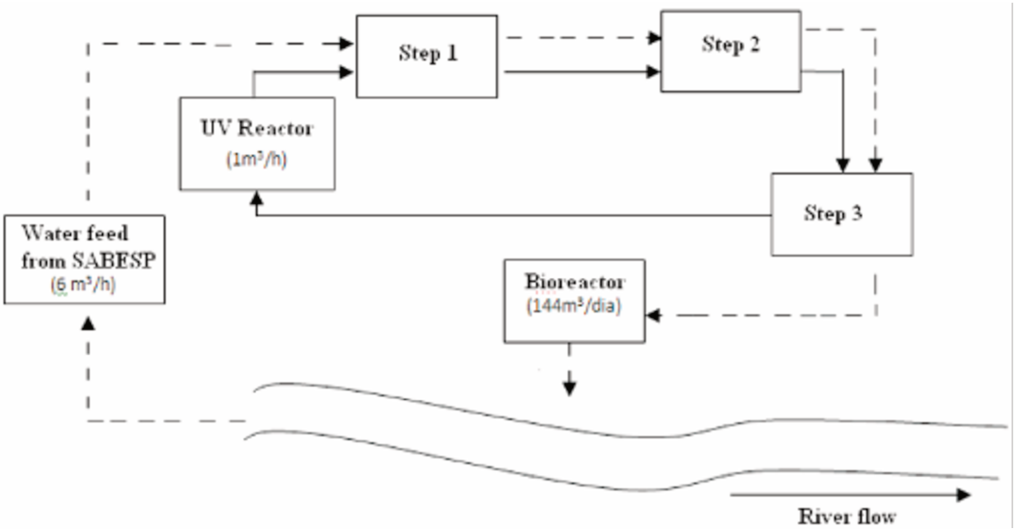


Fig. 3. Illustration of an unit of textile process (Bioreactor and UV Reactor), out of a total of 6 units. Where: (---------) current water flow and effluents, with biotreatment and (_____) flow after installing the UV/H_2O_2 reactor, in studied company.

With the new treatment, the phases start having a continuous flow so that the water returns to the process in approximately 1 h for treating each cubic meter; the whole amount of water can return to the coloring process with no need for external

consumption and discharge effluents in the river, that is, the pollution level and/or contamination to the environment is zero. From this moment on, the company is plainly sustainable under the ecological point of view.

By treating the effluent, the company passes from unsustainable to sustainable in four stages, that is, besides not discharging highly polluting products, it also starts using water for its productive process through reutilization, having financial and ecological economy of R$ 21,908.75 per month, according to the SABESP consumption bills. The bills and the stages are presented on Tables 5 and 6.

Besides the financial economy, there is also the ecological and social economy, that is, in an unreachable level, with reduction to zero in the negative externalities, the company passes from polluting to sustainable, not causing environmental impacts, because there is no water consumption and no discharge of polluting effluent.

Table 5. Water supply and/or se wage bills for the industry.

m^3 / month	water bills (R$)	savage bills (R$)
0 - 10	26.21 / month	26.21 / month
11 - 20	5.09 / m^3	5.09 / m^3
21 - 50	9.78 / m^3	9.78 / m^3
Above 50	10.18 / m^3	10.18 / m^3

Source: Sabesp (2009)

Table 6. Stages for studied textile company to become sustainable

Factors	Stages			
	1	2	3	4
Ecological (Environmental)	Unsustainable	Adaptation	Zero net	Sustainable
	Effluent discharge out of CONAMA Law	Adaptation for UV/H_2O methodology	Use of new method	Reuse total of the water
Financial (Costs)	Consumption of 6 m^3/h from SABESP	Investment in new equipment		Zero water consumption
	Value of consumption R$ 24,920.64 */ month	R$ 24,920.64/month Investment value R$ 2,991.89*/month		Savings of R$ 21,908.75*/month

*Source: Folha de São Paulo (2009) 1 U$ = 1.84 R$

4 Conclusions

The company, at implementing the new system, shows a proactive and compromised posture facing the environmental problems by measuring and eliminating its negative externalities, not causing impacts coming from its production process; at becoming sustainable there is no water consumption and discharge of polluting effluent.

With the simulation through experiments in laboratory for checking the quality of the water used and treated with advanced oxidation (POA) - H_2O and its

reutilization in the productive process of a textile company, along with the application of the ACEC, we can conclude that it is possible to reduce the financial and ecological costs, as well as the negative externalities at becoming sustainable.

By measuring the investment performed, we checked a monthly saving of around R$ 21,908.75, thus the study shows that the process and the application of the methodology are efficient and may be employed not only by textile companies but also by the others after the adaptations necessary in their processes.

Acknowledgement

Authors Thank to the UNINOVE for financial support.

References

Bansal, P. 2005. Evolving sust ainability: A longitudinal study of corporate sustainable development, *Strategic Management Journal*, 26, 197-218.

Bastian, E. Y. O. 2009. Guia técnico ambien tal da indústria têxtil.São Paulo: CETESB: SINDITÊXTIL.

Bebbington, J.; Gray, R. 2001. An account of sustainability: failure, succes and a reconceptualization. Critical Perspectives on Accounting, n. 12, p.557-887.

Burrit, R.L.; Saka, C. 2006. Environmental management accounting applications and eco-eff ciency: case studies from Japan. Journal of Cleaner Production, n. 14 , p. 1262-1275.

Chulián, M. F. 2006. Contabilidad de Cost es Ecológicos Completos en España: Análisis Exploratorio Documento de trabalho 06/05. Universidad de Burgos.

CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente. 2005. Resolução Nº 357 de 17 de Março de 2005. Dispõe sobre a classificacão dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento bem como estabelece as condições e padrões de lancamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, DF, Seção 1 , p. 58-63.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Nº 274 de 29 de novembro de 2000. 2001. Dispões sobre a balneabilidade. Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, DF, Seção 1, p.70-71.

Conchon, J. A. 1999. Tratamento de Eflu entes na Indústria Têxtil. Revista Base Têxtil. Federación Argentina de la Industria Textil, nº 123, 1999.

FOLHA DE SÃO PAULO. 2009. Economical indicators. Accessible in: <http://www.folha.uol.com.br/> accessed August 2009.

Fresner, J.; G. Engelhardt. Experiences with integrated management systems for two small companies in Austria. Journal of Cleaner Production, n. 12, p. 623–631, 2004.

Jimenez, I.C. 2006. Contabilidad de costes ecológicos en España: valoración de los costes externos de las empresas. Documento de trabalho 05/06. Universidad de Burgos.

Labodová, A., 2004. Implementing integrated management systems using a risk analysis based approach. *Journal of Cleaner Production*, 12, 571-580.

Lucas, M.; Jeremias, P. F. P. T; Andreaus , J.; Barcellos, I. O.; Peralta-Zamora, P. 2008. Reutilização de efluente de tingimentos de fibras acrílicas pós-tratamento fotoeletroquímico. Química Nova (On line). v. 31, n. 6, São Paulo.

Romanini, V., 2007. Os valore s da Sustentabilidade. Revista Exame PME, 9, 22- 33.

Rosa, M. J. 2008. Reativo ou Tina? Vantagens e Desvantagens no tingimento de algodão 100% acondicionados em bobinas cruzadas. In: Proceedings of XIX Congresso Latinoamericano de Quimica y Textil, Santiago, Chile.

Rubenstein, D.B., 1994. Environmental Accounting for the Sustainable Corporation. *Strategies and Techniques*, Quorum Books, Westport.

SABESP - Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo. 2009. Comunicado 01/08. Comunica as tarifas e demais condições do sistema tarifário. São Paulo.

Shore, J. 2002. Colorants and Auxiliaries. Vol.1, 2nd Edition, SDC, Manchester, UK.

SINDUSCON – Sindicato da Indústria da Construção Civil de São Paulo. Custo de materiais e mão-de-obra. Disponivel em: http://www.sindusconsp.com.br acessado em julho de 2009.

Zanoni , M. V. B.; Carneiro, P A. 2001. O descarte dos corantes têxteis. Ciência Hoje. v. 29, n. 174, p. 62-63.

Zollinger, Z. 1991. Color Chemistry: Synthe ses, Properties and Applications on Organic Dyes and Pigments. 2nd Edition, New York, VCH Publishers.

A influência da desativação de Enzimas Celulases em Peças Confeccionadas de Índigo

Jorge Marcos Rosa [1,2,3], Elias Basile Tambourgi [1] e José Carlos Curvelo Santana [2]

[1] Cidade Universitária "Zeferino Vaz" – UNICAMP
Av. Albert Einstein, 500 – CEP 13083-852 – Campinas – SP – E-mail: j115243@dac.unicamp.br

[2] Universidade Nove de Julho – UNINOVE
Rua Vergueiro, 235 – CEP 01504-000 – Vergueiro – São Paulo – SP

[3] Escola SENAI "Francisco Matarazzo"
Rua Correia de Andrade, 232 – CEP 03008-020 – Brás – São Paulo – SP

RESUMO

Foram estudados dois processos distintos de envelhecimento com celulases em peças confeccionadas de índigo, com e sem desativação posterior da enzima. Após armazenamento de vinte dias testou-se a resistência à tração nas duas peças no sentido da trama e do urdume. A diferença entre as resistências obtidas nas duas peças ficou abaixo de 6,0%, demonstrando que a etapa de desativação pode ser evitada, gerando uma economia de dez litros de água para cada quilograma de substrato beneficiado, além do ganho de trinta minutos no processo todo.

Palavras-chave: celulase, stonagem, índigo.

INTRODUÇÃO

O DENIM ÍNDIGO BLUE é um tecido usado para a confecção de roupas chamadas Jeans, que dominam as vestimentas dos jovens a mais de três décadas, e tem um crescimento ascendente a cada ano entre a população mundial. As diferenças dos padrões são obtidas principalmente através das lavagens, denominadas *Stonagem*, que tem por objetivo imitar roupas com aparência de muito tempo de uso (SENAI, 2009).

Os processos de envelhecimento são efetuados por atrito, explorando a baixa solidez da cor à fricção. Entretanto, este processo também pode ser feito utilizando-se enzimas, em um processo denominado biopolimento.

Enzimas

As enzimas são conhecidas pelo seu alto grau de especificidade, ou seja, desempenham somente uma única função, ótima em determinadas condições de temperatura e pH (MARANGONI, 2003). A enzima utilizada nos processos de biopolimento é a Celulase, uma enzima que degrada as ligações b-glicosídicas da celulose (Figura 1). Dividem-se em endo-celulases, que degradam o polímero ao acaso gerando oligômeros menores e as exo-celulases, que degradam os oligômeros pelas pontas gerando celobiose (SENAI, 2006).

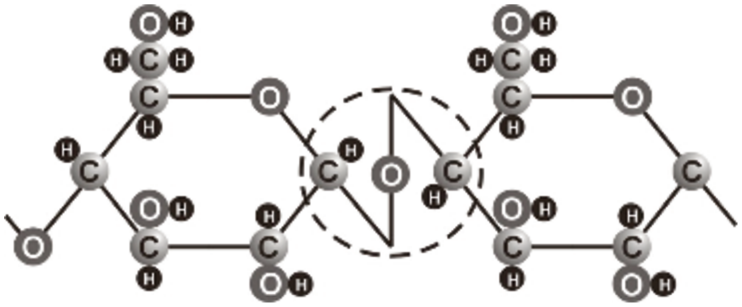


Figura 1. Ligações b-glicosídicas (SENAI, 2006)

O tratamento enzimático de fibras têxteis surgiu com muito sucesso industrial na última década, principalmente com o tratamento de fibras de algodão, em função de substituir processos tradicionais e/ou conferir novas propriedades e efeitos especiais às fibras têxteis, tem as vantagens do uso de produtos biodegradáveis e de condições menos severas, ou seja, baixas temperaturas e concentrações (CAVACO-PAULO, 2003; CEGARRA, 2000).

O uso de enzimas em processos têxteis também reduz o consumo de água, energia e consumo de outros materiais e conseqüentemente os custos (TZANOV et al, 2001). Isto implica numa diminuição do impacto ambiental e resulta num processo ecologicamente mais correto.

Entretanto, após o processo de biopolimento, a celulase necessita ser desativada para evitar desgaste posterior das peças, pois a enzima continua a agir quando não desnaturada, ainda que de forma mais lenta.

Portanto, o principal objetivo deste estudo é verificar a possibilidade de otimização de um processo de biopolimento em peças confeccionadas com tecidos de índigo, processo composto pelas seguintes etapas: pré-umectação; desengomagem; biopolimento; desativação da enzima e amaciamento.

Propõe-se, desta forma, a retirada da etapa de desativação, o que acarretaria em economia de água e diminuição do tempo de processo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

• Calças de índigo com as seguintes especificações: Sarja 3/1, diagonal à direita, de gramatura igual a 350 $g.m^{-2}$, 32 fios/cm no urdume e 18 batidas/cm na trama, ambos com fio 8/1 Ne.

• Enzima celulase na forma de líquido estabilizado de endo-glucanase, umectante não-iônico, anti-quebradura a base de uma mistura de polímero orgânico com tensoativos, anti-migrante à base de polivinilpirrolidona, enzima a base de alfa-amilase, cinasita, carbonato de sódio 95% e ácido acético 98%.

• Equipamento

Máquina de lavagem com velocidade periférica de 64 $m.min^{-1}$, três aletas de perfil nº1 com 5 cm de altura e tempo de ciclo igual a 17 s (Figura 2).

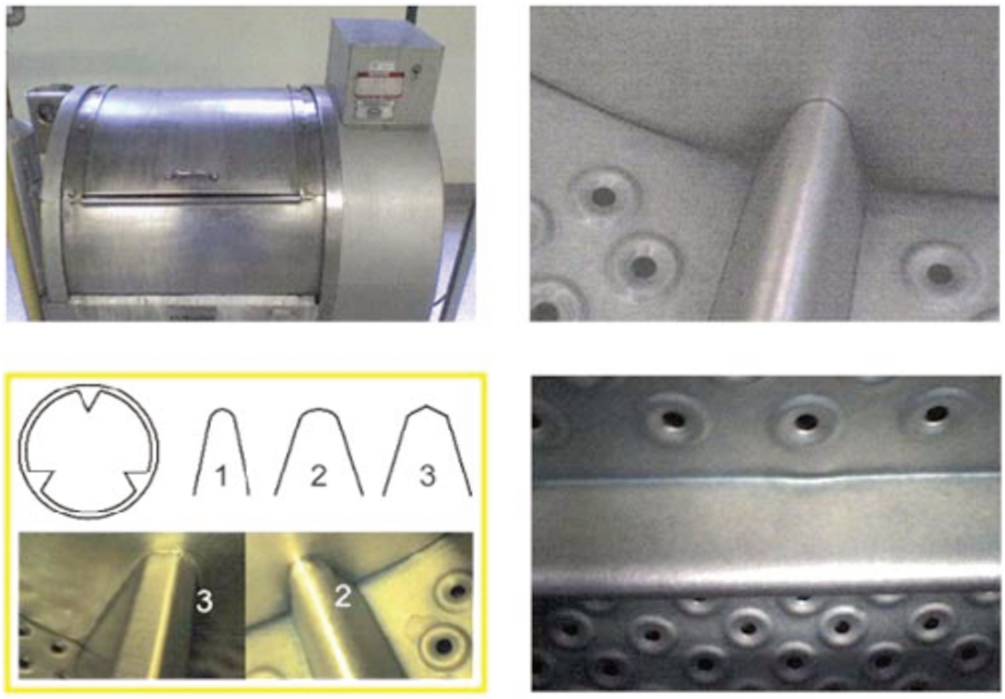


Figura 2. Equipamento

Metodologia

• Etapas do Processo de Biopolimento

1) Pré-umectação em solução contendo 0,5 $g.L^{-1}$ de umectante não-iônico e 1,0 $g.L^{-1}$ de anti-quebradura;
2) Desengomagem em relação de banho 1:10 contendo 0,5 $g.L^{-1}$ de umectante não-iônico, 0,5 $g.L^{-1}$ de anti-quebradura, 0,5 $g.L^{-1}$ de anti-migrante, 1,0 % Enzima alfa-amilase e pH 6,5 com ácido acético.

3) Stonagem em relação de banho 1:5 contendo 0,5 $g.L^{-1}$ de anti-migrante, 50 % Cinasita, 2,0 % Enzima beta-celulase e pH 5,0 com ácido acético.
4) Desativação em relação de banho 1:10 contendo 0,5 $g.L^{-1}$ de barrilha e 0,5 $g.L^{-1}$ de anti-migrante.
5) Amaciamento em relação de banho 1:5 contendo 3% de amaciante catiônico.

Todas as etapas estão demonstradas no gráfico da Figura 3 e descritas a seguir.

- Encher a máquina, adicionar o umectante, o anti-quebradura, o anti-migrante, as duas peças e ajustar o pH para 6,5 com ácido acético;
- Aquecer até 50ºC em 15 minutos, adicionar a enzima, tratar durante 20 minutos a 50ºC e soltar o banho;
- Encher a máquina, tratar a frio durante 5 minutos e soltar o banho;
- Encher a máquina, adicionar o anti-migrante, a cinasita e ajustar o pH para 5,0 com ácido acético;
- Aquecer até 50ºC em 10 minutos, tratar nesta temperatura durante 60 minutos, soltar o banho e retirar uma das peças;
- Encher a máquina, adicionar a barrilha, o anti-migrante, aquecer em 15 minutos até 70ºC, manter a 70ºC durante 15 minutos e soltar o banho;
- Encher a máquina, adicionar a peça retirada anteriormente, o amaciante e tratar durante 10 minutos a frio, soltar o banho, retirar as duas peças, centrifugá-las e secá-las.

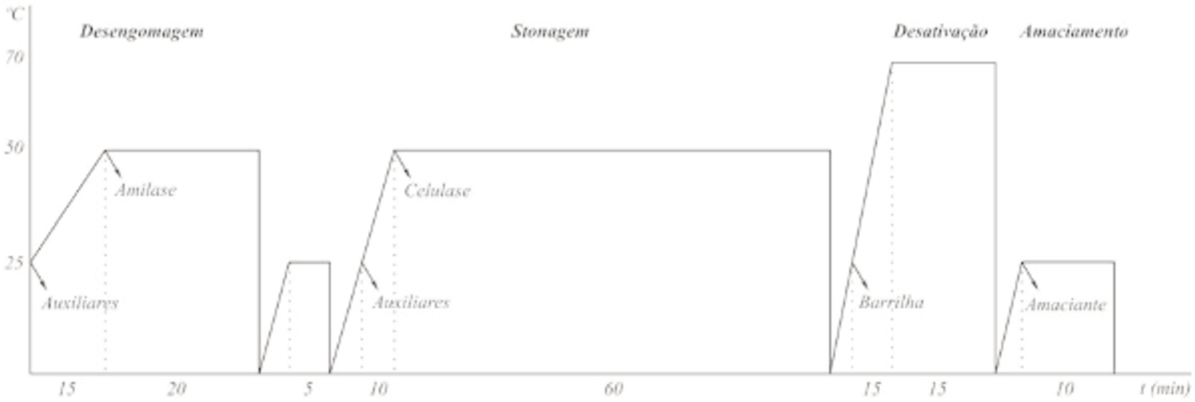


Figura 3. Gráfico do processo completo de envelhecimento

• Procedimento

a) Desengomagem das duas peças;
b) Stonagem das duas peças;
c) Retirada de uma das peças;
d) Desativação da enzima na peça restante, efetuada através de choque termo-alcalino;
e) Amaciamento das duas peças;
f) Centrifugação das duas peças;
g) Secagem das duas peças durante uma hora a 70ºC.
h) Condicionamento das peças em invólucro plástico individual para posterior armazenamento de 20 dias, simulando um estoque para posterior comercialização;
i) Condicionamento das peças em cru, enzima desativada e não-desativada, segundo Norma NBR 8428, para posteriores ensaios de resistência;
j) Execução dos ensaios de resistência nas três peças, no sentido da trama e do urdume, segundo procedimento descrito na Norma NBR 14727.

RESULTADOS

O processo de envelhecimento foi obtido de modo satisfatório conforme demonstrado na Figura 4, onde nota-se o desgaste obtido principalmente próximo às costuras.



Figura 4. Peças de índigo, antes e depois do processo.

Para verificar a resistência das peças, efetuaram-se testes de resistência em uma peça sem tratamento, na peça em que a enzima não foi desativada e na peça em que foi efetuado o processo completo.

Os ensaios foram realizados após vinte dias de armazenamento das peças, no intuito de verificar se a enzima não desativada continuaria a degradar da celulose, ainda que de forma lenta. Os resultados para urdume e trama estão dispostos no gráfico da Figura 5 e 6 a seguir.

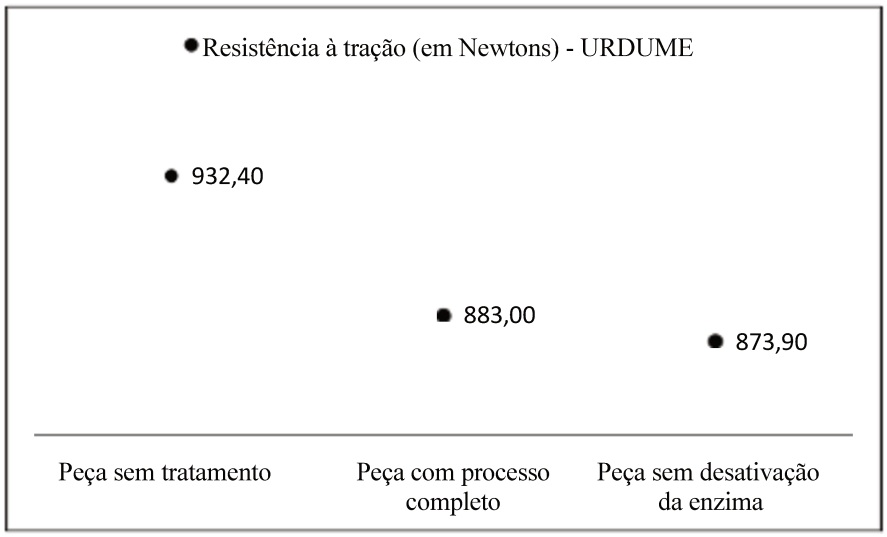


Figura 5. Avaliação da resistência no sentido do urdume.

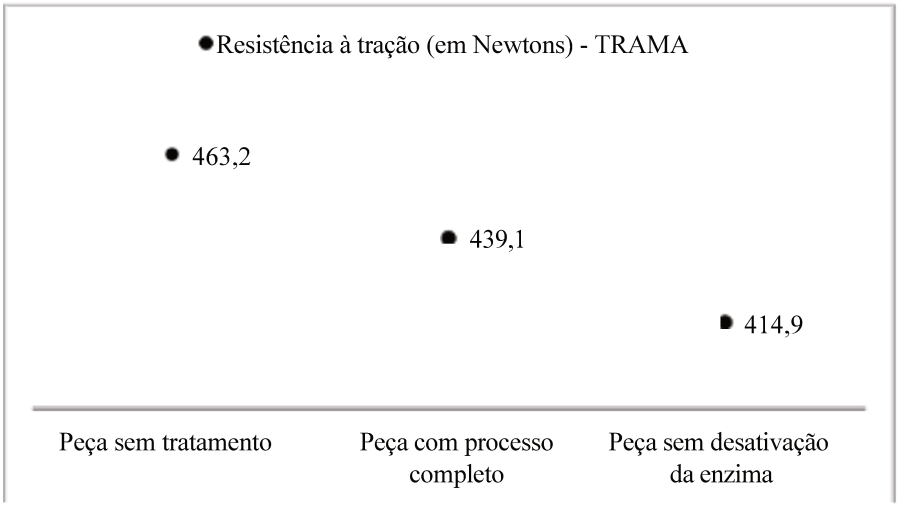


Figura 6. Avaliação da resistência no sentido da trama.

A diferença observada de resistência entre os ensaios efetuados nas peças com e sem desativação da enzima ficou em 1,2% no urdume e 5,7% na trama.

CONCLUSÕES

Após análise dos resultados, podemos concluir que a queda na resistência não é muito significativa quando comparada à queda obtida em um processo normal de envelhecimento. Devido a esse fato, a etapa de desativação pode ser revista em determinados artigos de índigo, o que acarretaria em um ganho de, aproximadamente, trinta minutos em cada processamento de lotes, além da economia da água utilizada.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Escola SENAI "Francisco Matarazzo" pela cessão dos equipamentos para realização dos ensaios e à Golden Química pelos reagentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT): Normas NBR 8428 e NBR 14727.

CAVACO-PAULO, A., GUEBITZ, G.: ***Textile Processing with Enzymes, Woodhead Publishing Limited****, Cambridge, UK, 2003, ISBN 1855736101.*

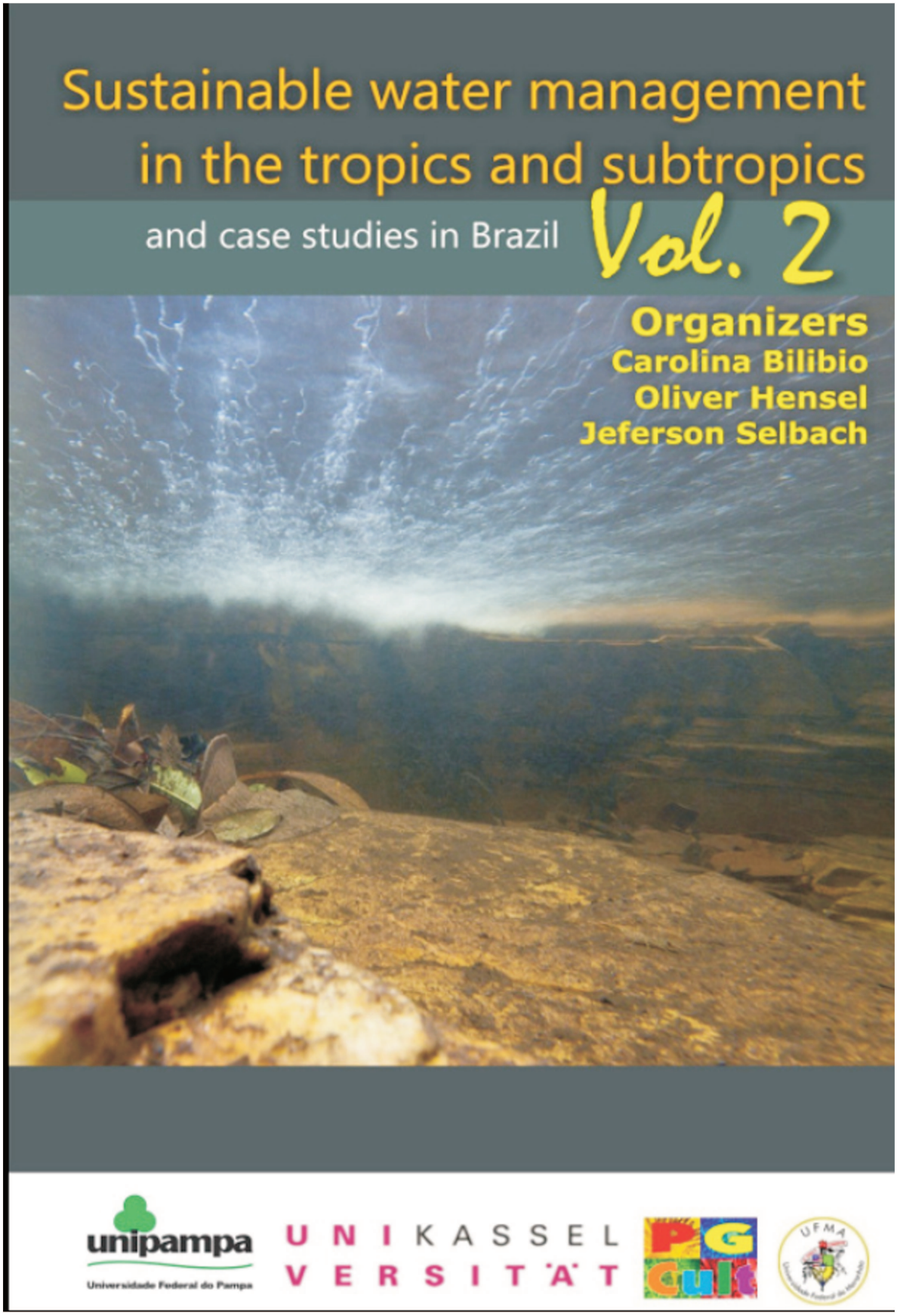
CEGARRA J.: Biotecnologia aplicada aos processos de química têxtil. In: **Química Têxtil**, n.58, 5-14, 2000.

MARANGONI, A.G.: ***Enzyme Kinetics: A Modern Approach****. John Wiley & Sons, Inc. Publication, New York, USA, 2003.*

SENAI: **Processos Produtivos Têxteis III**. CFP 1.07, São Paulo, 2009.

SENAI: **Enzimas: Conceitos e ação**. Núcleo de Relações com o Mercado - NRM, CFP 1.07, São Paulo, 2006.

TZANOV T.; COSTA S.; GUEBITZ, G.; CAVACO-PAULO, A.: Dyeing With Catalase Treated Bleaching Baths. In: ***Color. Technol****., 17, 2001, 38-42.*


Sustainable water management
in the tropics and subtropics
and case studies in Brazil
Vol. 2
Organizers
Carolina Bilibio
Oliver Hensel
Jeferson Selbach
unipampa
Universidade Federal do Pampa
UNIKASSEL
VERSITÄT
PG
Cult
UFMA

17

ACCOUNTING OF ECOLOGICAL COST APPLYING TO THE TEXTILE INDUSTRY BASED ON THE REUTILIZATION OF COLORED WASTEWATER

Jorge Marcos Rosa
Maria Aparecida Pereira
José Carlos Curvelo Santana
Elesandro Antônio Baptista
Fabio Henrique Pereira
Felipe Araújo Calarge

INTRODUCTION

All industrial processes produce solid, liquid or gaseous effluents in different amounts, being their treatment of paramount importance so that the environmental standards established by law are fulfilled, more specifically the Conama Resolutions nº 357 from 2005 and nº 274 from 2000. For Conchon (1999), the textile industry represents an outstanding economic and social value, absorbing an expressive amount of manpower, generating exchange values. In Brazil, there are circa 5,000 textile industries distributed like this: 11% are large companies; 21% are small companies; and 68% are micro companies. The Brazilian textile sector occupies the 5th place in direct jobs and the 6th in turnover (Bastian, 2009).

Fresner and Engelhardt (2004) show that the base for comprehending the approaches towards the sustainable development may be established by

translating the development in small steps relevant for the real conditions of companies, and these measures are the application of cleaner production methods, followed by an integrated management system, optimization of the supply chain and, consequently, the product relationships, a procedure that constitute an efficient way to start comprehending the sustainable development and its strategies in companies.

Jimenez (2006) highlights that the Accounting of Complete Ecological Costs – ACEC was proposed as a means to allow the presentation of reports about the contribution of companies towards sustainability through the integration of internal and external costs.

The liquid effluents in the textile sector, when left untreated, are highly polluting, due to the presence of several chemicals used in the material composition. The main contaminants are the dyes used in coloring, once a great variety of dyes is used in these products for color diversification, generating a complexity of these effluents, ensuring a high biological demand for oxygen (DBO) and changes in the color of the receiving body.

Zanoni and Carneiro (2001) estimated that in the coloring process, at least 20% of textile dyes are discharges into effluents, due to the losses happened during the process for fixing the colors to the fibers. Removing these components from industrial waste is one of the major environmental problems faced by the textile sector, and the non-treatment of these effluents may cause serious risks to the environment and, consequently, to the whole productive chain; it is important for the control offices to have a permanent acting, avoiding thus problems for the population in contact with contaminated areas.

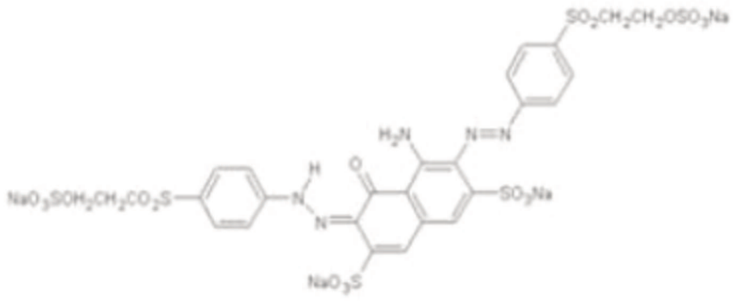
The treatment of effluents on the textile industries gets more complicated with the common use of several other chemicals with diverse composition, like, for

instance: moisturizers, defoamers, electrolytes, dispersers, pH controllers, stabilizers, among others, during the coloring process.

The VS-type reactive dyes are used mainly for coloring cellulosic fibers, except CA (cellulose acetate) and CT (cellulose tri-acetate). The fact that these dyes react not only with the substrate but also with water, make them major components in dry-cleaners effluents. After the coloring process, the substrate undergoes washing for eliminating the hydrolyzed dye from the fiber surface. The process of coloring cellulose with this kind of dye happens with an alkali presence and due to this fact the effluent generated also has an alkaline pH.

This work tried to apply the Accounting of Ecological Costs methodology in a company on the textile sector through the reutilization of the colored wastewater after treatment by advanced oxidation processes (POA) in reactors using hydrogen peroxide (H_2O_2) in a catalysis activated by ultraviolet light (UV). By the environmental problems, seeking to treat the effluents from the textile companies, the goal of this work is to check the effects of pH (7, 9 and 11) over the kinetics of photochemical degradation in VS-type chromogenous systems, using the irradiation of ultraviolet waves in the presence of Hydrogen Peroxide. The system under scrutiny is the reactive dye C.I. Reactive Black 5 that presents the chemical structure shown on Figure 1.

Figure 1. C.I. Reactive Black 5. Source: Rosa (2008)



Molecular Mass = 995 g.mol^{-1}

MATERIALS AND METHODS

Materials

For performing the advanced oxidation process (POA), we used: Gehaka AG 200 analytical scale; a reactor with twin UVC, 6W Philips bulbs; a magnetic agitator; spectrophotometer UV-VIS, Datacolor SF-600 Plus; HT Alt-1 Mathis; Quimis pH meter; the reagents used were: solution of 1.0 mol dm-3 acetic acid/sodium acetate; solution of 1.0 mol dm-3 bicarbonate/sodium carbonate; C.I. Reactive Black 5 dye, sodium chloride and carbonate; surfactant; disperser; 35% hydrogen peroxide; 50°Bé sodium hydroxide; sodium metasilicate; bi-filtered water for preparing the solutions and the material was half knitted, 100% cotton, and 30:1 Ne combed thread.

Methods

Preparation of the effluent

Seeking to produce a coloring effluent for a later photochemical treatment, we performed a coloring with the C.I. Reactive Black 5 reactive dye in a 100% cotton mesh previously bleached. The recipes and phases of the whole coloring process are proposed by the dye manufacturer, as it follows. We used 15 g of substrate paste for a bath ratio of 1:10 in a volume of 150 cm^3. For obtaining the effluent, the recipes and procedures described below were followed:

- Recipe and previous treatment procedure: 1.0 $g.dm^3$ of nonionic surfactant; 1.0 $g.dm^3$ of Sodium metasilicate; 3.0 $cm^3.dm^{-3}$ of H_2O_2 and 2.0 $cm^3.dm^{-3}$ of NaOH 50°Bé. Add all ingredients and heat them up to 80°C, keeping for 20 minutes; cool down to 70°C, release the bath; fill it up, heat up to 60°C, keeping for 10 minutes, release the bath; cold wash for 5 minutes, release the bath.

- Coloring recipe: 2% of C.I Reactive Black 5; 40.0 $g.dm^{-3}$ of Sodium Chloride; 12.0 $g.dm^{-3}$ of Sodium

Carbonate. Add the salt, keep cold for 10 minutes, add the dye and keep cold for extra 10 minutes, add the carbonate mixed with the soda and, 4 times, with 5-minute intervals between dosages. Heat up to 40°C, keep for 60 minutes, and release the bath.

- Recipe for the posterior treatment: 1.0 $cm^3.dm^{-3}$ of Acetic acid; 1.0 $g.dm^{-3}$ of Disperser. Add the acetic acid, wash for 5 minutes and release the bath. Cold wash twice for 5 minutes each. Add the disperser, heat up to 80°C, keep for 10 minutes, cool down to 70°C and release the bath. Wash at 60°C and cold-wash for 5 minutes each.

Photochemical treatment of the effluent

The effluent generated in the coloring process of cotton mesh was divided into three samples, A, B and C, containing 1.0 liter each. The pH values were corrected for 7 (Sample A); 9 (Sample B) and 11 (Sample C). Then, 1.0 cm^3 of H_2O_2 was added to each of the samples for a posterior reactor treatment for 90 minutes, with 10 cm^3 samples gathered in 10-minute intervals and posterior UV/VIS spectrophotometric analysis.

Effluent Analysis

We used absorption spectra in the visible region on a wavelength with maximum dye absorption ( ), for determining the efficiency percentage at the effluent discoloring. The data reading was done by the spectrophotometer Datacolor SF-600 Plus, using acrylic cubes with 1.0 cm of optical pathway. The wavelength used for this work and for all the calculations was 580 nm (Zollinger, 1991).

For determining the pH influence, we performed initial (Abs_o) and final (Abs_f) absorbance readings of the three samples, adopting λ_{max} = 580 nm. From these data, the efficiency was calculated according to the Equation 1:

$$\text{Efficiency } (\%) = \frac{\text{Abs}_o\,(\lambda_{max}) - \text{Abs}_f\,(\lambda_{max})}{\text{Abs}_o\,(\lambda_{max})} \text{ x } 100 \quad (1)$$

However, it is important to highlight that there are still many phases to be developed, because this is just the study of a certain dye, of a certain class or type, in 100% cotton and under certain circumstances.

Methodology of the Accounting of Complete Ecological Costs – ACEC

The Accounting of Complete Ecological Costs (CCEC) appears as an innovative proposal that may allow solving the limitations in the current practice of information release about the entrepreneurial contribution for sustainability (Jimenez, 2006). The information supplied by the traditional accounting does not contemplate aspects related to the externalities generated by entrepreneurial practices regarding the investments seeking sustainability.

After treating the effluents, the water from the process is bound to be reused, that is, the company will not use water and produce a highly polluting effluent, reducing thus its financial and ecological costs, as well as its negative externalities. For Burrit and Saka (2006) (there is no s in the references), the accounting turned to environmental management is a relatively new tool, conceived for tracking and monitor the flow of environmental and physical costs. Burrit and Saka (2006) highlight that the environmental accounting management is related to the environmental and economic performance through the development and application of measures related to the environment as well as systems of accounting practices.

Benito and Benito (2005) classify the practices focused on the implementation of fabrication methods and process which respect the environment like "Process

Operative Practices"; some of these affect the internal processes and may be both related to repairing and emission controlling (setting up of filters or preparing and separating residues), as well as preventing, seeking to reduce resource waste (less contaminant energy sources and cleaner fabrication technologies). The water reuse in the productive process and the application of the Accounting of Complete Ecological Costs (ACEC) methodology fit in the classification of the above-mentioned authors.

Translating the social and environmental information into a business language is a possibility for attracting the attention of markets and, for so, it is necessary to develop accounting tools that allow the externalities to be incorporated to the economic benefit calculated by companies and the Accounting of Complete Ecological Costs (ACEC) tries to be a valid reply to this matter (Chulian, 2006). The methodology presented clarifies and translates into a business language the contributions generated so that the company may become sustainable.

For Bebbington (2001), the Accounting of Complete Ecological Costs (ACEC) may happen in four different phase when implemented as a tool:

1. Definition of the cost object;
2. Specification of the analysis scope;
3. Identification and measurement of externalities, phase in which the author suggests eco-balance techniques, life cycle analysis or ecological impact;
4. Calculation of external costs.

The present work will focus phase 3, where the externalities are identified and measured; for so, we will have as parameter information from a textile company located in São Paulo, Brazil, presented on Table 1.

Table 1. Information on the company

Type of company	Textile
Size	Medium
Main activity	Cotton and viscose fabric production
Production	250 tons/month
Current water use	1.7 m³/h
Cost of water	R$ 24,920.64*/month
Approximate flow	1.0 m³/h
Contaminants	High load of inorganic salts, mainly chlorides and sulfates, dyes, besides several polyacrylate-based organic compounds, aliphatic glycol polyether and sulfated nitrobenzene

*1 U$ = 1.84 R$; Source: Rosa (2008)

For a company with this profile, there is the need for implementing six units. The implementation cost for the new system will be approximately R$ 5,983.79 per unit, according to Table 2, supposing it may lose value as the UV lights fade with time, normally in 12 months, the monthly depreciation value to be deduced is R$ 498.65 per unit. With the implementation of the new system, the cost with water and contaminant effluent emission will be zero, once the company becomes sustainable by treating and reusing water in its productive process.

Table 2. Approximate cost with materials and manpower per unit

Item	Value (R$*)
Concrete	372.10
Piping	15.70
Circuit breaker/cables	55.54
Concrete mixer rent	5.75
Manpower and basic social rates	48.62
UV Lamps	5,417.33
Mirrors	68.75

*1 U$ = 1.84 R$; Source: Sinduscon (2009)

RESULTS AND DISCUSSION

Study dye photo-decomposition of the dye

Figure 2, in its graphs a, b and c show the spectrophotometric scans obtained for the experiments performed in pH values 7, 9 and 11, respectively.

We notice through these figures that the intensity of light absorption is reducing as exposed to UV light in the reactor used for the photochemical decomposition. By the end of the process, the absorbance within the range λ_{max} = 580 nm is reduced to insignificant values. Based on data obtained by the photometric measurements of samples for the three analyzed systems (on pH 7, 9 and 11), we reached the efficiency results in the process of effluent photochemical treatment. Table 3 shows the results obtained by substituting the initial and final absorbance in Equation 1.

Figure 2. Absorbance spectra of samples collected on effluents with photochemical decomposition times. Effluent treatment at: a) pH 7, b) pH 9 and c) pH 11.

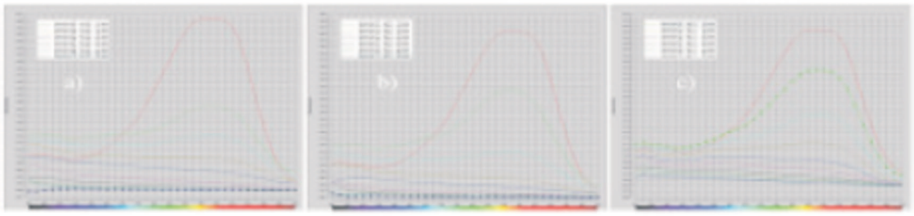


Table 3 shows a comparison done among samples treated by the photo-catalysis method using ultra-violet light. By the results obtained on the dye photo-decomposition process efficiency on the range λ_{max} = 580 nm, we do not notice the pH effect over the efficiency values. On figure 3 we may notice that the residence time for the total decomposition of the dye is one hour.

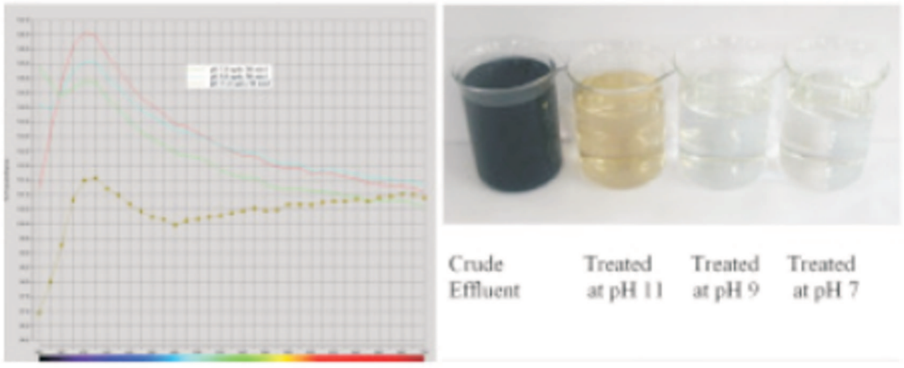
Table 3. Results of the photochemical treatments of textile effluents

Wavelength	pH 7	pH 9	pH 11
λ_o (580 nm)	0.51	0.51	0.51
λ_f (580 nm)	0.00	0.00	0.00
Efficiency (%)	100	100	100

As the goal was obtaining reuse water to be used in new processes, allied to the fact that the pH 7 is the one used as starting pH in all improvement processes, it is proven fact that the best treatment was obtained with the pH 7.

This fact may also be proved on the transmittance graph Figure 3, on the left), where we showed the similarity between the transmittance indexes between the effluent at pH 7 and bi-filtered water in the whole visible spectrum, which does not happen with the values of effluents with pH 9 and 11. Observing the photos we can visually prove the differences between the samples and the gross effluent.

Figure 3. Comparison between samples treated with the method of photo-catalysis using ultraviolet light. On the left we have the spectra of sample transmittance versus bi-filtered water and, on the right, photos of the samples.



Wastewater reuse

The color TP 181346, on the "Inspirations and Tendencies for Fashion Design Notebook" (SENAI, 2008), was selected to be developed in four colorings. In one of them, bi-filtered water was used and in the other three, the treated effluents. The process is described in Rosa (2008) and the coloring done with bi-filtered water (AB) was classified as standard. The deviations were obtained through Equation 2 described in Zollinger (1991) and are represented on Table 2.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta H)^2 + (\Delta C)^2 + (\Delta L)^2} \quad (2)$$

Where: ΔE = total color deviation; ΔH = saturation deviation; ΔC: chromaticity deviation and ΔL= luminosity deviation.

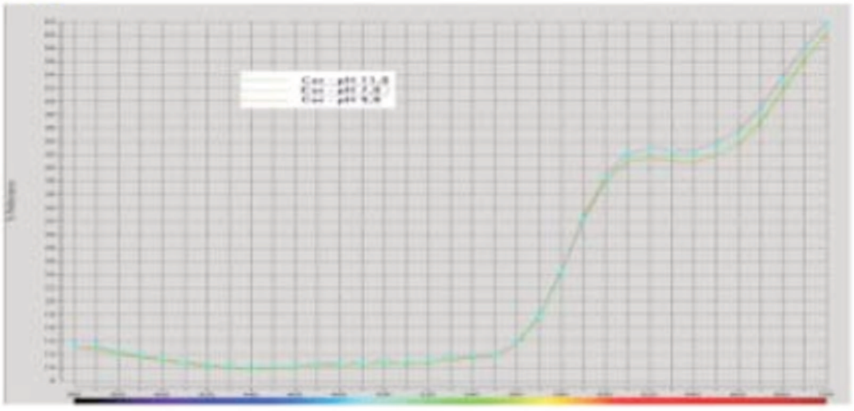
Lucas *et al.* (2008) mentioned that "the contamination of natural waters has been a major problem in modern society. Thus, saving water in productive processes has gained special attention due to the aggregated value attributed to this commodity, through principles like "paying consumer" and "paying polluter", recently incorporated into our legislation". With the results presented in this work, we may prove that the method used for degrading the dye is fast and efficient. The photochemically treated samples may be reused both in coloring processes and in cleaning, in discharge systems and plant irrigation.

The results for the deviations of coloring for the effluent samples treated with ultraviolet light are shown on Table 4; meanwhile, on Figure 4, the colorings are shown in a graph where we may notice the similarity between all of them.

Table 4. Coloring deviations.

Color Deviation	Average
$\Delta E_{AB/pH\,7}$	0.16
$\Delta E_{AB/pH\,9}$	0.51
$\Delta E_{AB/pH\,11}$	0.68

Figure 4. Reflectance curves from samples from effluents reused in coloring.



The results showed that for any pH used in this work, the efficiency of the dye decomposition within the range λ_{max} = 580 nm via photo-catalysis with H_2O_2 and UV light was 100%, showing that the pH does not interfere in this range. The three effluents obtained may be used as reuse water for coloring dark shades, as we observed in the deviations $\Delta E_{AB/pH7}$ = 0.16; $\Delta E_{AB/pH9}$ = 0.51 and $\Delta E_{AB/pH11}$ = 0.68; perfectly acceptable for the current standards, which is ΔE = 1.0. Besides, as the visual aspect of the effluent treated in pH 7 was better than the others, it is advisable to use it in the process of photo-decomposition of the dye C.I. Reactive Black 5.

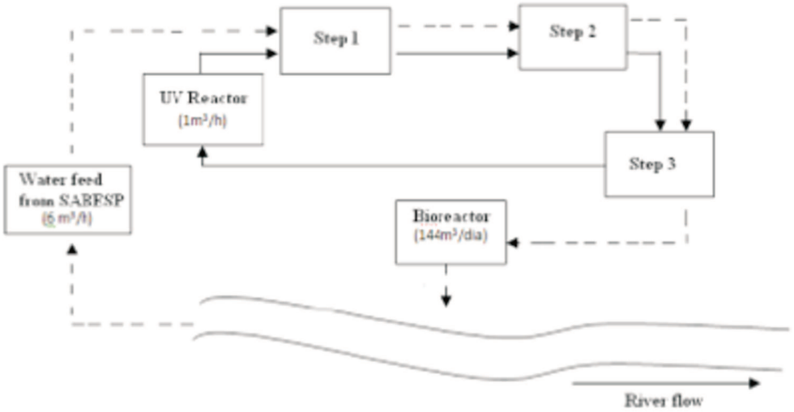
Applying of the ACEC

As one phase of the industrial bath generally has a flow of 1 m³/h, if this company has 6 baths (which is common for a medium-sized textile company), the outflow (Q) of 6 m³/h. Thus, as the bioreactors generally need a residence gap of 48 h by Equation 3 we notice that the volume of this reactor will be 288 m³, or the company may build 6 bioreactors with a volume of 48 m³ each. This construction will obviously occupy a certain space in the company and, generally, the treatment efficiency does not overcome 90%, besides the treated liquid cannot be reutilized for having microorganisms and a high turbidity (Correia et al., 2004).

$$Q(m^3/h) = \frac{Volume(m^3)}{\text{Re}sidence\ \ time(h)} \quad (3)$$

Now, for the effluent treated by the new process, using advanced oxidation (POA) – UV/H_2O_2, the residence time for the total decomposition of the dye is one hour. Thus, using Equation 3, we find that the capacity of the reactor would be reduced to 1m³ once the UV reactor needs only one hour for processing, as Figure 5 illustrates, optimizing the physical space and the fact that there is the possibility for the reactor to be built underground, thus, not occupying space in the company.

Figure 5. Illustration of one process unit (Bioreactor and UV Reactor), out of a total of 6 units. Where: (————) current water flow and effluents, with biotreatment and (_____) flow after installing the UV/H_2O_2 reactor, in studied company.



With the new treatment, the phases start having a continuous flow so that the water returns to the process in approximately 1 h for treating each cubic meter; the whole amount of water can return to the coloring process with no need for external consumption and discharge effluents in the river, that is, the pollution level and/or contamination to the environment is zero. From this moment on, the company is plainly sustainable under the ecological point of view.

By treating the effluent, the company passes from unsustainable to sustainable in four stages, that is, besides not discharging highly polluting products, it also starts using water for its productive process through reutilization, having financial and ecological economy of R$ 21,908.75 per month, according to the SABESP consumption bills. The bills and the stages are presented on Tables 5 and 6.

Besides the financial economy, there is also the ecological and social economy, that is, in an unreachable level, with reduction to zero in the negative externalities, the company passes from polluting to sustainable, not causing environmental impacts, because there is no water consumption and no discharge of polluting effluent.

Table 5. Water supply and/or sewage bills for the industry.

m^3 / month	water bills (R$)	savage bills (R$)
0 - 10	26.21 / month	26.21 / month
11 - 20	5.09 / m^3	5.09 / m^3
21 - 50	9.78 / m^3	9.78 / m^3
Above 50	10.18 / m^3	10.18 / m^3

Source: SABESP (2009)

Table 6. Stages for studied textile company to become sustainable

Factors	Stages			
	1	2	3	4
Ecological (Environmental)	Unsustainable	Adaptation	Zero net	Sustainable
	Effluent discharge out of CONAMA Law	Adaptation for UV/H_2O_2 methodology	Use of new method	Reuse total of the water
Financial (Costs)	Consumption of 6 m^3/h from SABESP	Investment in new equipment		Zero water consumption
	Value of consumption R$ 24,920.64 */ month	R$ 24,920.64/month Investment value R$ 2,991.89*/month		Savings of R$ 21,908.75*/month

*1 U$ = 1.84 R$

CONCLUSIONS

The company, at implementing the new system, shows a proactive and compromised posture facing the environmental problems by measuring and eliminating its negative externalities, not causing impacts coming from its production process; at becoming sustainable there is no water consumption and discharge of polluting effluent.

With the simulation through experiments in laboratory for checking the quality of the water used and treated with advanced oxidation (POA) - H_2O_2 and its reutilization in the productive process of a textile company, along with the application of the ACEC, we can conclude that it is possible to reduce the financial and ecological costs, as well as the negative externalities at becoming sustainable.

By measuring the investment performed, we checked a monthly saving of around R$ 21,908.75, thus the study

shows that the process and the application of the methodology are efficient and may be employed not only by textile companies but also by the others after the adaptations necessary in their processes.

REFERENCES

BASTIAN, E. Y. O. *Guia técnico ambiental da indústria têxtil*.São Paulo: CETESB: SINDITÊXTIL, 2009.

BEBBINGTON, J.; GRAY, R. An account of sustainability: failure, succes and a reconceptualization. *Critical Perspectives on Accounting*, n. 12, p.557-887, 2001.

BENITO, J. G.; BENITO, O. G. *Proactividad medioambiental y desempeño empresarial: un analisis empírico.* Documento de trabalho 01/05. Universidad de Salamanca, 2005.

BURRITT, R.L.; SAKA, C. Environmental management accounting applications and eco-efûciency: case studies from Japan. *Journal of Cleaner Production*, n. 14 , p. 1262-1275, 2006.

CHULIÁN, M. F. *Contabilidad de Costes Ecológicos Completos en España*: *Análisis Exploratorio* Documento de trabalho 06/05. Universidad de Burgos, 2006.

CONAMA.- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE.Resolução Nº 357 de 17 de Março de 2005. Dispõe sobre a classificacão dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento bem como estabelece as condições e padrões de lancamento de efluentes, e dá outras providências. *Diário Oficial da União*, Poder Executivo, Brasília, DF, Seção 1 , p. 58-63, 2005.

CONAMA.- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução Nº 274 de 29 de novembro de 2000. Dispões sobre a balneabilidade. *Diário Oficial da União*, Poder Executivo, Brasília, DF, Seção 1, p.70-71, 2001.

CONCHON, J. A. Tratamento de Efluentes na Indústria Têxtil. *Revista Base Têxtil*. Federación Argentina de la Industria Textil, nº 123, 1999.

FRESNER, J.; G. ENGELHARDT. Experiences with integrated management systems for two small companies in Austria. *Journal of Cleaner Production*, n. 12, p. 623–631, 2004.

JIMENÉZ, I.C. *Contabilidad de costes ecológicos en España: valoración de los costes externos de las empresas.* Documento de trabalho 05/06. Universidad de Burgos, 2006.

LUCAS, M.; JEREMIAS, P.F.P.T; ANDREAUS, J.; BARCELLOS, I.O.; PERALTA-ZAMORA, P. Reutilização de efluente de tingimentos de fibras acrílicas pós-tratamento fotoeletroquímico. *Química Nova* (On line). v. 31, n. 6, São Paulo, 2008.

ROSA, M. J. Reativo ou Tina? Vantagens e Desvantagens no tingimento de algodão 100% acondicionados em bobinas cruzadas. *In: Proceedings of XIX Congresso Latinoamericano de Quimica y Textil*, Santiago, Chile, 2008.

SABESP - COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO. Comunicado 01/08. Comunica as tarifas e demais condições do sistema tarifário. São Paulo, 2009.

SHORE, J. *Colorants and Auxiliaries*. Vol.1, 2nd Edition, SDC, Manchester, UK, 2002.

SINDUSCON – Sindicato da Indústria da Construção Civil de São Paulo. *Custo de materiais e mão-de-obra*. Disponivel em: http://www.sindusconsp.com.br acessado em julho de 2009.

ZANONI , M. V. B.; CARNEIRO, P A. O descarte dos corantes têxteis. *Ciência Hoje*. v. 29, n. 174, p. 62-63, 2001.

ZOLLINGER, Z. *Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications on Organic Dyes and Pigments*. 2nd Edition, New York, VCH Publishers, Inc, 1991.

AUTHORS

Jorge Marcos Rosa

Mestre em Engenharia de Produção pelo Programa de Mestrado em Engenharia de Produção Universidade Nove de Julho – UNINOVE. Professor do SENAI "Francisco Matarazzo". E-mail jotarosa@hotmail.com

Maria Aparecida Pereira

Mestranda do Programa de Mestrado em Engenharia de Produção. Universidade Nove de Julho – UNINOVE. E-mail mapereira@uninove.edu.br

José Carlos Curvelo Santana

Pós-doutorado em Engenharia Química – UNICAMP. Doutorado em Engenharia Química – UNICAMP. Mestrado em Engenharia Química – UNICAMP. Professor do Programa de Mestrado em Engenharia de Produção Universidade Nove de Julho – UNINOVE. E-mail: jccurvelo@uninove.br

Elesandro Antônio Baptista

Pós-doutorado em Processos de Fabricação – Technische Universität Darmstadt, Alemanha. Doutorado em Engenharia de Produção – UNIMEP. Mestrado em Engenharia de Produção – UNIMEP. Professor do Programa de Mestrado em Engenharia de Produção. Universidade Nove de Julho – UNINOVE. E-mail elesandro@uninove.br

Fabio Henrique Pereira

Pós-doutorado em Engenharia Elétrica – EP-USP. Doutorado em Engenharia Elétrica – EP-USP. Mestrado Matemática Aplicada – UNESP. Professor do Programa de Mestrado em Engenharia de Produção. Universidade Nove de Julho – UNINOVE. E-mail fabiohp@uninove.br

Felipe Araújo Calarge

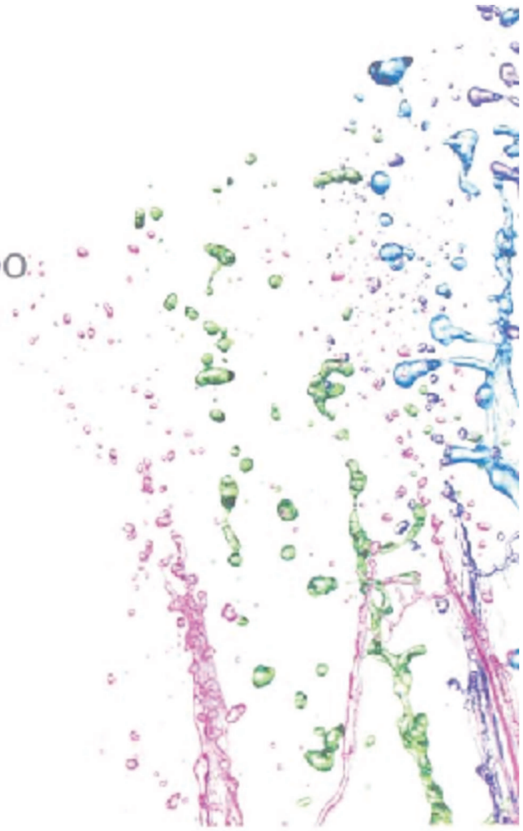
Pós-doutorado em Gerência da Produção – Universidad Complutense de Madrid, Espanha. Doutorado em Engenharia Mecânica – UNICAMP. Mestrado: Engenharia Mecânica – UNICAMP. Professor do Programa de Mestrado em Engenharia de Produção. Universidade Nove de Julho – UNINOVE. E-mail fcalarge@uninove.br

Órgão Oficial da Associação
Brasileira de Químicos e
Coloristas Têxteis

Química Têxtil

ANO XXVI Junho 2012 Nº 107





PLANEJAMENTO FATORIAL: ESTUDO DO COMPORTAMENTO TINTORIAL DE UM CORANTE REATIVO NO TINGIMENTO DE TECIDOS DE ALGODÃO 100%

Autores:
ROSA, Jorge Marcos[1,2]; Tambourgi, Elias Basile[1]; Santana, Jose Carlos Curvelo[3]

[1] *Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP*
E-mail: jj115243@dac.unicamp.br;
[2] *Faculdade Tecnológica Antonio Skaf – SENAI SP*
[3] *Universidade Nove de Julho – UNINOVE*

Revisão técnica: *Ricardo Vital de Abreu*

1. INTRODUÇÃO

ALGODÃO E A INDÚSTRIA TÊXTIL

O setor da indústria têxtil é pioneiro em práticas de produção mais limpa. Isto se deve à contínua procura pela melhoria de seu processo produtivo onde o componente ambiental exerce papel da maior importância. Foi também responsável por 5,7% do faturamento líquido total da indústria de transformação de 2009. Em termos de pessoal ocupado, sua participação foi ainda mais significativa, respondendo por 17,1% do emprego total da indústria de transformação nacional. Neste sentido, têm sido direcionados todos os esforços para, cada vez mais, garantir uma maior sustentabilidade na produção, principalmente através da redução no consumo de água (Prado, 2010; Bastian e Rocco, 2009).

Para se ter uma ideia, o beneficiamento de fios e tecidos de malha compostos por fibras de algodão e viscose cresceu de 615393 toneladas em 2007 para 643927 toneladas em 2009, um crescimento de quase 5%, conforme dados dispostos na Figura 1.

Somente em 2009, estas fibras corresponderam por 75% da produção total, dados que podem ser observados na Figura 2.

Figura 1. *Beneficiamento de fios e malhas no triênio 2007-2009 (Prado, 2010).*

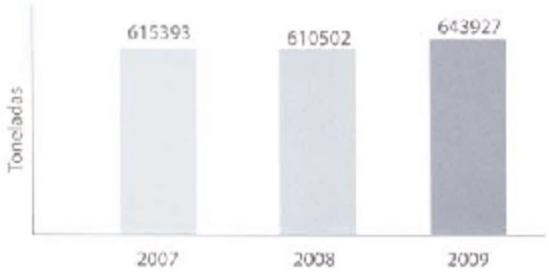
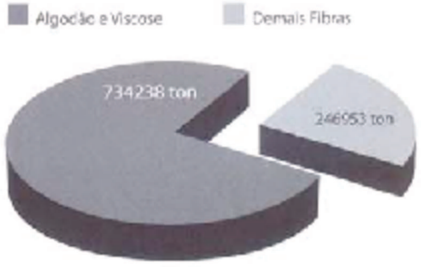


Figura 2. *Produção do Algodão e Viscose em relação às demais fibras (Prado, 2010).*



A indústria têxtil, em particular, apresenta elevada demanda de água em seus processos, gerando grande quantidade de águas residuárias, as quais, geralmente, contém altas cargas de sais dissolvidos, surfactantes, sólidos suspensos e matéria orgânica, principalmente de corantes na forma de moléculas complexas. Assim sendo, dos impactos ambientais, um dos principais problemas na indústria têxtil diz respeito a geração de efluentes poluidores (Neamtu et al., 2002; Hassemer, 2006; Baban *et al*, 2004).

No beneficiamento do algodão, por exemplo, a geração de efluentes e a não reutilização dos banhos de processamento ocasiona um descarte de, no mínimo, 35 $L.kg^{-1}$ de substrato tratado. Esse efluente é composto por diversos contaminantes tais como dispersantes, tensoativos, silicatos e fixadores, dentre outros. A variação de corantes é significativa, gerando unidades absorciométricas de cor na faixa de 420 nm a 600 nm (Machado *et al*, 2006).

CORANTES REATIVOS

Segundo a Abiquim, a utilização de corantes no Brasil, em 2009, concentrou-se, principalmente, nos corantes reativos para fibras celulósicas que, na época, respondiam por 57% do mercado. Em 2010, o perfil produtivo praticamente se manteve. A Clariant do Brasil, uma das principais fabricantes de corantes têxteis do mundo, teve sua produção estimada em cerca de 23 mil toneladas distribuídas conforme a tabela 1.

Tabela 1. *Produção de corantes da Clariant em 2010 (Entrevista Pessoal, 2011).*

Tipo	Toneladas	%
Reativos	12500	54,35
Diretos	1000	4,35
Ácidos	1500	6,52
Dispersos	3000	13,04
Vat	5000	21,74
Total	23000	100,00

Fonte: entrevista pessoal

Os corantes mais produzidos – Reativos, Diretos e Vat, estes últimos também conhecidos por corantes de cuba – são utilizados principalmente nos processos de tingimento de algodão e viscose.

Há dois grandes grupos de corantes reativos, sendo os do tipo haloge-noheterocíclicos (HHC), grupo do qual fazem parte os do tipo monoclorotriazina, como o Reactive Blue 81 (figura 3), por exemplo, que reagem por substituição nucleofílica e os vinilsulfônicos que reagem por adição nucleofílica, como o *Reactive Violet 5* (RV5, figura 4), abordado neste estudo.

O corante também pode ser homobifuncional, quando possui dois grupos reativos idênticos (VS+VS) ou heterobifuncional, no caso de dois ou mais grupos reativos diferentes (VS+MCT). O processo de coloração da celulose com esse tipo de corante é efetuado em presença de álcali e, devido a esse fato, o efluente gerado também possui pH alcalino (Gomes Melo et al, 2009). Todas as etapas das reações, substituição e adição, podem ser observadas em Rosa (2010).

Figura 3. *Reactive Blue 81, corante reativo do tipo MCT de massa molecular igual a 811,51 $g.mol^{-1}$ (http://www.chemblink.com, 2011).*

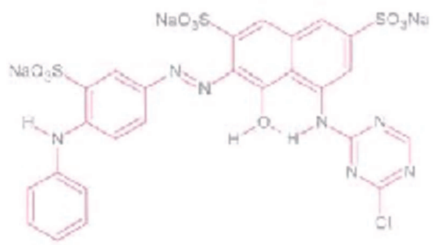
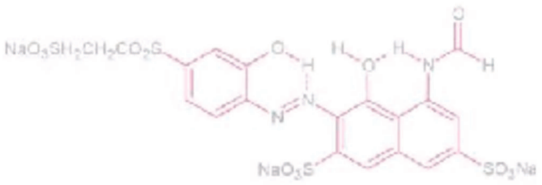
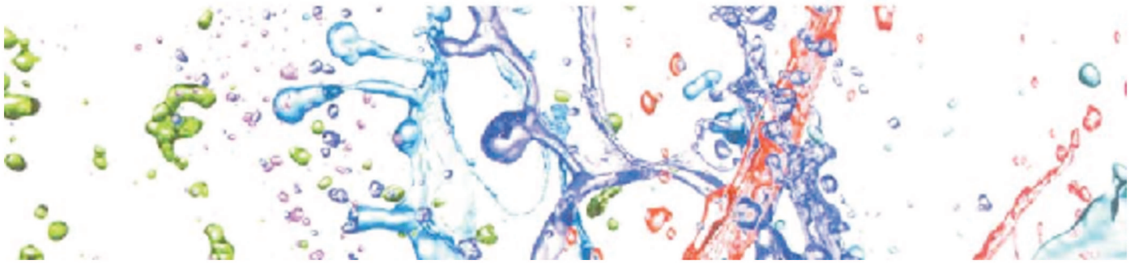


Figura 4. *Reactive Violet 5 (RV5), corante reativo do tipo VS de massa molecular igual a 735,6 $g.mol^{-1}$ (ROSA, 2010).*





Pelo fato de os corantes reativos serem utilizados em grande escala no tingimento de fibras celulósicas, e por reagirem não só com o substrato bem como com a água, acabam sendo um dos principais constituintes dos efluentes de tinturarias. Por isso, torna-se evidente a importância da otimização de processos de tingimento com essa classe de corantes no intuito de não só obter o melhor rendimento tintóreo, como a minimização na descarga de sais e coloração do efluente.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

MATERIAIS

Balança Analítica Gehaka AG 200; Espectrofotômetro UV-VIS Datacolor SF-600 Plus; HT Mathis ALT-1 e Tecido ½ malha de algodão 100%; C.I. *Reactive Violet 5*; Cloreto de Sódio; Carbonato de Sódio; Metassilicato de Sódio; Umectante; Tensoativo Não-iônico; Peróxido de Hidrogênio 50%; Enzima Catalase; Ácido Sulfúrico 98% e Hidróxido de Sódio 50 °Be.

MÉTODOS

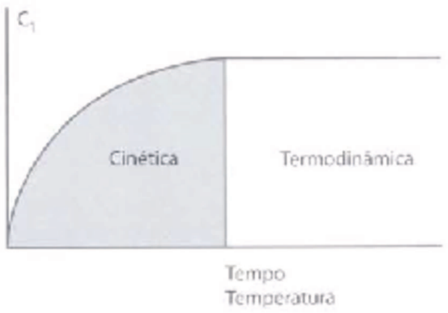
Inicialmente, efetuou-se a preparação do tecido (Gomes Melo et al, 2009). Após essa etapa, realizaram-se vários tingimentos para determinação das principais variáveis. As quantidades de carbonato de sódio e o tempo de tingimento foram mantidos iguais às da receita do fabricante (tabela 3), exceto para a determinação das melhores condições de cinética e termodinâmica, onde foram utilizadas as quantias de 30 $g.L^{-1}$ de sal para a etapa de cinética e 20 g.L-1 de sal juntamente com 10 g.L-1 de carbonato de sódio para a etapa de termodinâmica. Determinadas as melhores condições de cinética e termodinâmica, efetuou-se a etapa de planejamento fatorial, onde foram estudados três fatores em dois níveis, sendo as repostas obtidas através de leitura espectrofotométrica pelo sistema CIELab, analisando-se somente a luminosidade (dL). Quanto menor o valor, mais intensa a cor e, consequentemente, menor o residual de corante no efluente.

MODELOS CINÉTICOS E TERMODINÂMICOS

Salem (2000) relata que a cinética determina a velocidade de deslocamento do corante para a superfície das fibras, a velocidade de difusão e de adsorção dentro delas, assim como, as influências da concentração de corante e eletrólitos, pH, temperatura e relação de banho sobre estas velocidades; já a Termodinâmica, analisa os fatores que favorecem a fixação do corante nas fibras, sendo denominados de "afinidade" (Figura 5).

De acordo com Moraes (2010), a etapa de difusão ocorre através da "Lei de Fick", que determina a velocidade de transporte de massa e se dá pela migração de um componente de uma mistura, passando de uma região de alta concentração para outra de baixa concentração, representada pela Equação 1.

Figura 5. *Cinética e termodinâmica no processo de tingimento (Salem, 2000).*



Equação 1.

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -D.A.\frac{\partial C}{\partial x}$$

Onde:

$\frac{\partial s}{\partial t}$ = Velocidade de Difusão (fluxo);

D = Coeficiente de Difusão ou Difusividade;

A = Área (concentração molar);

$\frac{\partial C}{\partial x}$ = Gradiente de Concentração (força motriz para a difusão)

Tabela 3. *Receita proposta pelo fabricante*

% de RV5	NaCl ($g.L^{-1}$)	Na_2CO_3 ($g.L^{-1}$)	NaOH ($mL.L^{-1}$)	Tempo (min)	Temperatura (°C)
1,00	20,00	5,00	2,00	60,00	60,00

Trotman (1970) destacou que para a fase de equilíbrio também pode ser aplicada a isoterma de Freundliech, pelo fato de não haver sítios específicos de reação corante-fibra, portanto, não há também um fator limite de estequiometria. Por esta razão o tempo de meio-tingimento ($t_{1/2}$) é utilizado, pois, neste ponto a inclinação da curva se torna relativamente íngreme até o equilíbrio de exaustão.

Para obter-se o valor de $t_{1/2}$, tingi-se durante vários minutos somente na presença de eletrólito até que a curva alinhe-se paralelamente ao eixo do tempo. Com isto, determina-se o momento de adição do álcali para obter-se a melhor exaustão no equilíbrio observando-se, novamente, o alinhamento paralelo ao eixo do tempo, fato observado na Figura 6.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 7, o gráfico demonstrativo dos tingimentos para determinação das melhores condições de cinética e termodinâmica para os tingimentos, todos efetuados pelo processo *"All in"* (SALEM, 2000; MORAES, 2010).

Figura 6. *Tempo de meio-tingimento e a exaustão em equilíbrio (TROTMAN, 1970)*

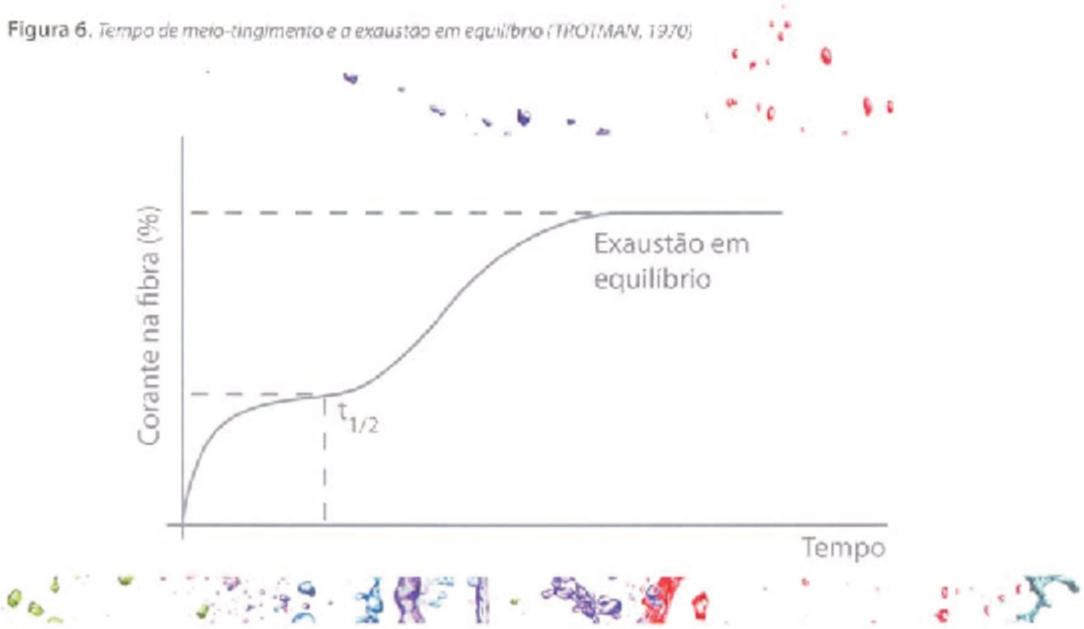
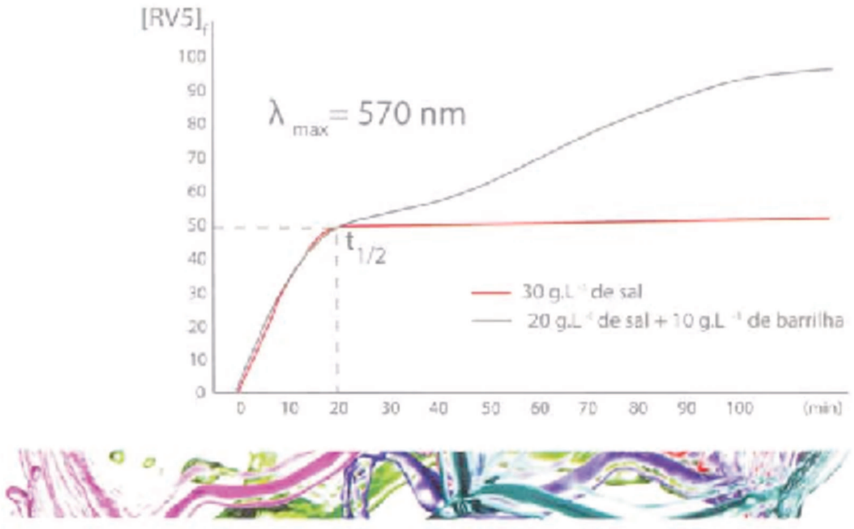


Figura 7. *Cinética e termodinâmica do tingimento com RV5.*



Baseando-se nos dados obtidos através da determinação da cinética e da termodinâmica do tingimento, efetuou-se o planejamento fatorial 2^3 descrito na Tabela 4 a seguir, juntamente com a Análise de Variância do Modelo (ANOVA) representado na Tabela 5 e as respectivas superfícies de respostas, nas Figuras 8, 9 e 10 (na página seguinte).

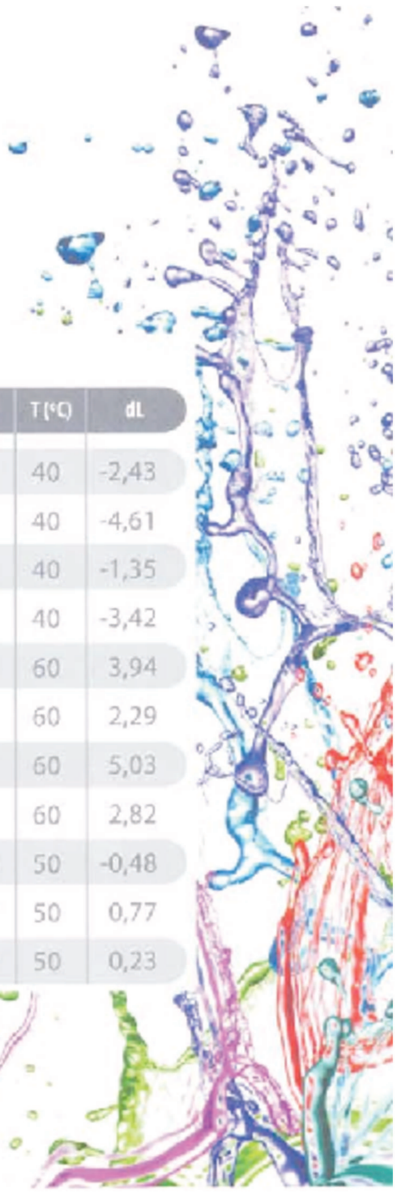


Tabela 4. *Planejamento fatorial para os tingimentos de ajustes.*

Receita	x_1	NaCl ($g.dm^{-3}$)	x_2	NaOH ($cm^{-3}.dm^{-3}$)	x_3	T (°C)	dL
1	-1	15	-1	1,00	-1	40	-2,43
2	1	35	-1	1,00	-1	40	-4,61
3	-1	15	1	2,00	-1	40	-1,35
4	1	35	1	2,00	-1	40	-3,42
5	-1	15	-1	1,00	1	60	3,94
6	1	35	-1	1,00	1	60	2,29
7	-1	15	1	2,00	1	60	5,03
8	1	35	1	2,00	1	60	2,82
9	0	25	0	1,50	0	50	-0,48
10	0	25	0	1,50	0	50	0,77
11	0	25	0	1,50	0	50	0,23

Tabela 5. *Análise de Variância do Modelo.*

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	Teste F
Regressão	94,825	5	18,965	
Resíduos	0,916	5	0,183	103,530
Falta de ajuste	0,130	3	0,043	
Erro puro	0,786	2	0,393	0,110
Total	94,825	10		
% de variância explicada = 100,000				
% máxima de variância explicável = 199,171				

Figura 8. *Interação entre Sal e Temperatura.*

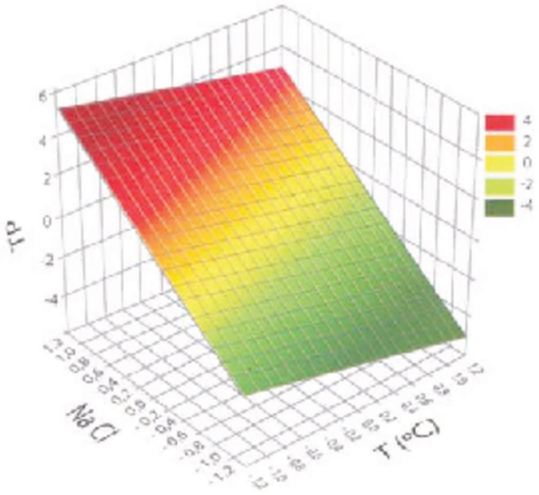


Figura 9. *Interação entre a Soda e o Sal*

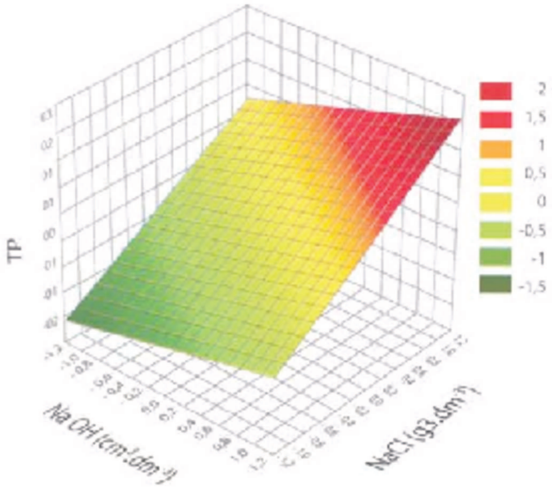
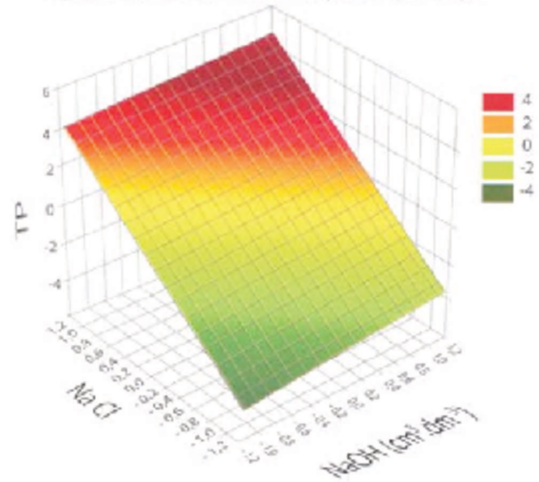


Figura 10. *Interação entre a Temperatura e a Soda*



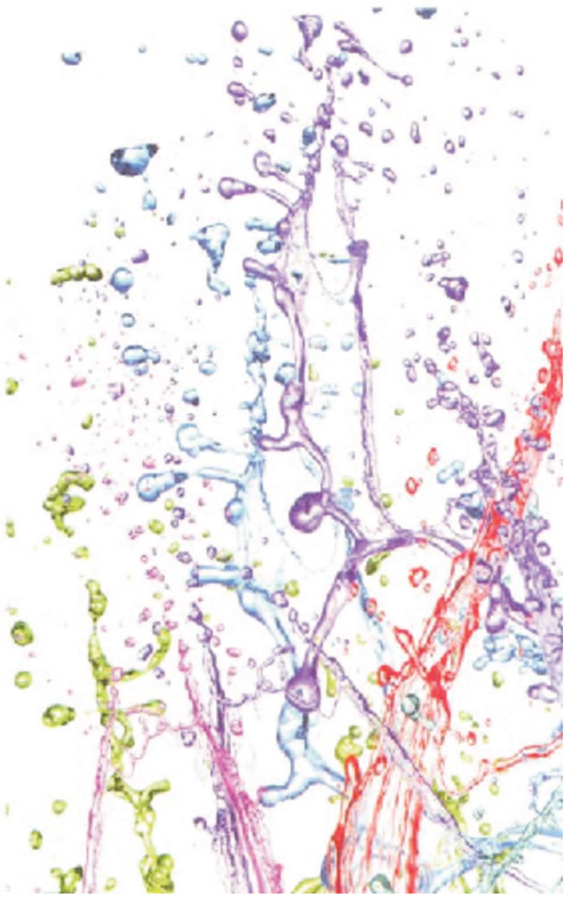
Analisando-se as repostas obtidas, a melhor resultado seria o da Receita 2, cuja apresentou menor valor de luminosidade (dL = -4.61). Entretanto, optou-se pela utilização da Receita 1 (dL = -2.43), por gerar menor quantidade na carga de sais, 15 g.dm^{-3} contra 35 g.dm^{-3} da Receita 1.

CONCLUSÃO

Ficou evidenciado que nem sempre a receita proposta pelo fabricante é a receita ideal. Há muitas variáveis, tais como equipamento, relação de banho, tipo de água, substrato, enfim, torna-se necessário efetuar os tingimentos dentro das condições existentes em cada situação.

O melhor rendimento tintóreo é ideal não só do ponto de vista econômico, onde se gasta menos corante na obtenção da cor, bem como pelo ponto de vista ambiental, gerando menor carga de sais e menores índices absorciométricos, facilitando assim o tratamento de efluentes.

O ideal é que, ao adquirir novos corantes, efetuem-se testes para verificar seu comportamento cinético e termodinâmico, quando sozinho e também presente em bi ou tricromias. Com essas medidas, o processo torna-se mais confiável, minimizando o risco de reprocessos indevidos e indesejáveis.



CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS
VOL. 26, 2012
A publication of AIDIC
The Italian Association of Chemical Engineering
Online at: www.aidic.it/cet
Guest Editors: Valerio Cozzani, Eddy De Rademaeker
Copyright © 2012, AIDIC Servizi S.r.l.,
ISBN 978-88-95608-17-4; **ISSN** 1974-9791

Reuse of Textile Effluent Treated with Advanced Oxidation Process by UV/H_2O

Jorge Marcos Rosa*[a,b], Elias Basile Tambourgi [a], Jose Carlos Curvelo Santana[c]

[a]Cidade Universitária "Zeferino Vaz", UNICAMP; Av. Albert Einstein, 500 – CEP 13083-852 – Campinas, SP, Brasil
[b]Faculdade Tecnológica Antoine Skaf – SENAI; Rua Anhaia, 1321 – CEP 01130-000 – São Paulo – SP – Brasil
[c]Universidade Nove de Julho – UNINOVE; Rua Vergueiro, 235 – CEP 01504-000 – São Paulo – SP – Brasil
jotarosa@hotmail.com

The objective of this work was to study the possibility of reuse of effluent in continuous dyeing of 100% cotton. Were made five dyeing, four with reactive dyes and one with fluorescent brightener, using the same bath after treatment by advanced oxidation process (AOP) by UV/H_2O_2. The efficiency results were higher than 85 % in all cases allowing total reuse of the effluent. The dyeing made with treated effluent were compared against dyeing made with water, with values of deviations smaller than 1.10. Based on these results and working with 1:10 liquor ratio, the consumption of water for a monthly production of 100 tons would be about 8,000 m^3. The same dyeing made with treated effluent, adding approximately 10 % loss by evaporation, would spend only 88 m^3, which represents a monthly saving of water around 7,912 m^3.

1. Introduction

Nowadays, wastewater treatment and reuse of water are two of the most researched topics and many studies involving AOP have been developed, some of them searching on textile effluent (Gomez M. et al, 2010). In the textile industry, the dyeing end finishing of knitted cotton increased from 246,588 t in 2003 to 371,191 t in 2007, representing a growth of 50.53 % (Prado & Prado, 2009). Besides this, the textile sector is currently responsible for grate part of the economy in developed countries and the main economic activity in some emerging countries (Ignachewski et al., 2010).

All those products is dyed, washed or printed and, therefore, uses an average of 75 liters for each treated kilogram (Ruschioni, 2007). When those data are crossed, it shows an evident and alarming increase in the average water consumption by approximately 9.3 million cubic meters in four years. The fact is even more concern when all those data are concatenated with the study of 166 Wastewater Treatment Plants in operation in Brazil, all with performance considered unsatisfying (Oliveira e von Sperling, 2005; Rosa et al., 2010).

Water is a natural resource essential to the biochemical processes of living beings and is an important factor in industrial activities of various consumer goods. The rational use of it, avoiding waste and pollution should not be of concern only to environmentalists but also to government institutions and for most productive process, mainly because 1/6 of the world population has no access to potable water (Fávere, Riella e Rosa, 2010).

The main aim of this work was to study the behavior of reactive dyes during dyeing made with treated effluent. Those kinds of dyes are relatively easy to apply, have a good wet treatments fastness and

according to the Brazilian Association of Chemical Industry, their use and trade represents 57 % of all dyes used in Brazil (Abiquim, 2011). A considerable amount of research on wastewater treatment has focused on the elimination of reactive dyes, essentially for three reasons. Firstly, fractions of reactive dyes (10 to 50 %) are wasted during the dyeing process (up to 0.6 $g \cdot L^{-1}$ canbedetectedindyestuff effluent), because these dyes react not only with the substrate as well as water. Secondly, conventional wastewater treatment methods, which rely on adsorption and aerobic biodegradation, were found to be inefficient for complete elimination of many reactive dyes (Al-Degs et al., 2008) and thirdly, they also require large amounts of water during the washing process to remove the hydrolyzed dye from the surface of fiber (Rosa et al., 2009; Oliveira et al., 2009).

2. Experimental

2.1 Material

Equipment: Gehaka Analytical Balance AG 200, Batch Type Reactor with two UV-C 6W lamps Philips and a magnetic stirrer, UV-VIS Spectrophotometer Datacolor SF-600 Plus, HT-1 Alt Mathis and Quimis pHmeter.

Reagents: Buffer acetic acid/sodium acetate, CI Reactive Yellow 145 (RY145), CI Reactive Red 239 (RR239), CI Reactive Blue 222 (RB222), CI Reactive Violet 5 (RV5), CI Reactive Black 5 (RB5) Black Base RB5, fluorescent brightener, sodium chloride, sodium carbonate, nonionic surfactant, organic polymer anionic levelling, hydrogen peroxide 35 %, sulfuric acid, enzyme catalase, sodium hydroxide 50 ºBé, sodium metasilicate. According to the manufacturer, with the exception of CI Reactive Black 5, a reactive bi-homofunctional sulfate-ethyl-sulphone type, the reactive dyes are bis-heterofunctional, mono-chloro-triazine/ sulfate-ethyl-sulphone type.

2.2 Methods

The samples were bleached and dyed in accordance with instructions shown at procedure described below. Five dyeings were made being: A, B, C and D with reactive dyes and E, with fluorescent brightener. In the Table 1, the amount of chemicals used in the bleaching recipes and in the Table 2, the amount of dyes and auxiliaries used in the dyeing recipes.

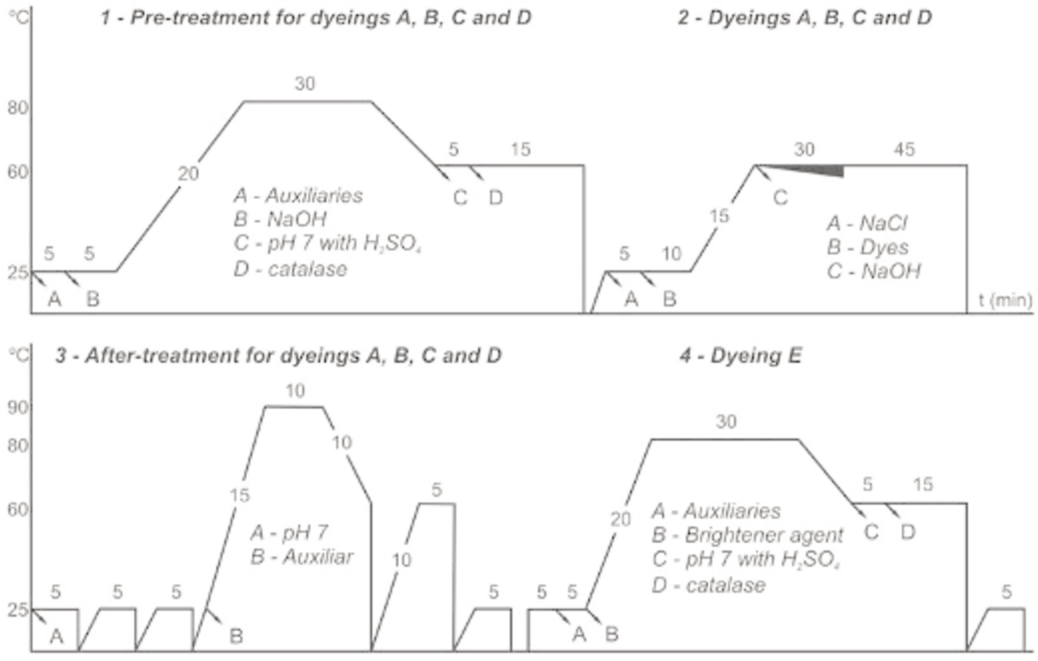


Figure 1: Processes graphics

Table 1: Bleaching recipes

BLEACHING (Except Dyeing E)	
Surfactant ($g \cdot L^{-1}$)	M 1.OO
Levelling ($g \cdot L^{-1}$)	1.00
Sodium Metassilicate ($g \cdot L^{-1}$)	1.50
Hydrogen Peroxide 35 % ($mL \cdot L^{-1}$)	4.00
Sodium Hydroxide 50 ºBé ($mL \cdot L^{-1}$)	2.00
Catalase (%)	0.40
Sulfuric Acid ($mL \cdot L^{-1}$)	0.30

Table 2: Dyeing recipes and order of dyeing processes

Dyeing	A	B	C	D	E
Pantone	TP 194025	TP 183828	TP 181230	TP 190303	White
C.I. RY145 (%)	-	-	1.365	-	-
C.I. RR239 (%)	-	-	0.662	-	-
C.I. RB222 (%)	-	-	0.243	-	-
C.I. RV5 (%)	-	2.0	-	-	-
C.I. RB5 (%)	2.5	-	-	-	-
Black Base RB5 (%)	-	-	-	5	-
Fluorescent Brightener (%)	-	-	-	-	0.8
Sodium Chloride ($g \cdot L^{-1}$)	60.0	60.0	60.0	70.0	-
Sodium Carbonate ($g \cdot L^{-1}$)	6.0	6.0	6.0	6.0	1.0
Sodium Hydroxide 50ºBé ($g \cdot L^{-1}$)	1.4	1.4	1.4	2.4	0.5
Surfactant ($g \cdot L^{-1}$)	-	-	-	-	1.0
Sodium Metasilicate ($g \cdot L^{-1}$)	-	-	-	-	2.0
Hydrogen Peroxide 35 % ($mL \cdot L^{-1}$)	-	-	-	-	6.0
Catalase (%)	-	-	-	-	0.5
Sulfuric Acid ($mL \cdot L^{-1}$)	-	-	-	-	0.2
Levelling ($g \cdot L^{-1}$)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

The effluent of whole dyeing process was collected since the bleaching stage. After that it was diluted five times and had pH changed to 7. The first dyeing (A) was diluted with water and the other one's (B, C and D) were diluted with treated effluent from the previous dyeing.

The treatment, a AOP UV/H_2O homogeneous photocatalysis, was accomplished by adding a 1.0 $mL \cdot L^{-1}$ Hydrogen Peroxide 35 % and subsequent exposure to ultraviolet waves (237 nm) in the batch reactor at 296 K until maximum allowed conversion. Were collected samples with an interval of fifteen minutes each for further evaluation of the absorbance (Abs) by spectrophotometry UV/Vis, in acrylic buckets with 1.0 cm of optical path. The photochemical treatment efficiency was calculated using the Equation 1:

$$\%\,\text{Efficiency} \quad \frac{Abs_o - Abs_f}{Abs_o} \qquad (1)$$

The liquor ratio used in the dyeing processes, in order to obtain values for the calculation of water consumption and also for the projection of monthly water consumption was 1:10.

3. Results

The color decomposition behavior in the photochemical treatment is shown in Figure 2.

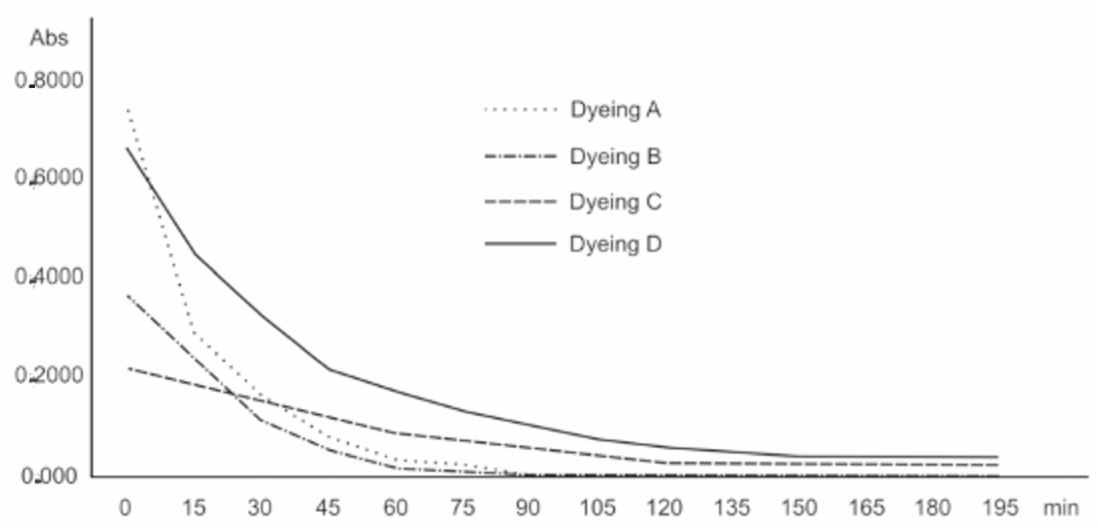


Figure 2: Photochemical decomposition of effluent A, B, C and D.

The values about the percentage of efficiency obtained in the photochemical processes are described in Table 3.

Table 3: Percentage of efficiency

Dyeing	Abs_o	Abs_f	% Efficiency
A	0,7495	0.0072	99.04
B 0.3650.0095 97.40			
C	0.2186	0.0325	85.13
D	0.6656	0.0372	94.41

The dyeings made with the treated effluent were compared by spectrophotometry UV/Vis, CIELab system, against dyeing made with water. The partial and total deviations are shown in Table 4 and shown graphically in Figure 3. In that one's, the solid line represents the dyeings made with water and the dash line, the dyeings made with treated effluent.

Table 4: Partial and total deviations about dyeings

Deviation	Dyeing				
	A	B	C	D	E
DL*	- 1.05	+ 0.13	- 0.01	- 0.07	- 0.24
Da*	+ 0.15	- 0.10	- 0.68	+ 0.03	- 0.06
Db*	+ 0.30	+ 0.16	+ 0.26	+ 0.01	- 0.34
DE*	+ 1.10	+ 0.23	+ 0.73	+ 0.08	+ 0.26

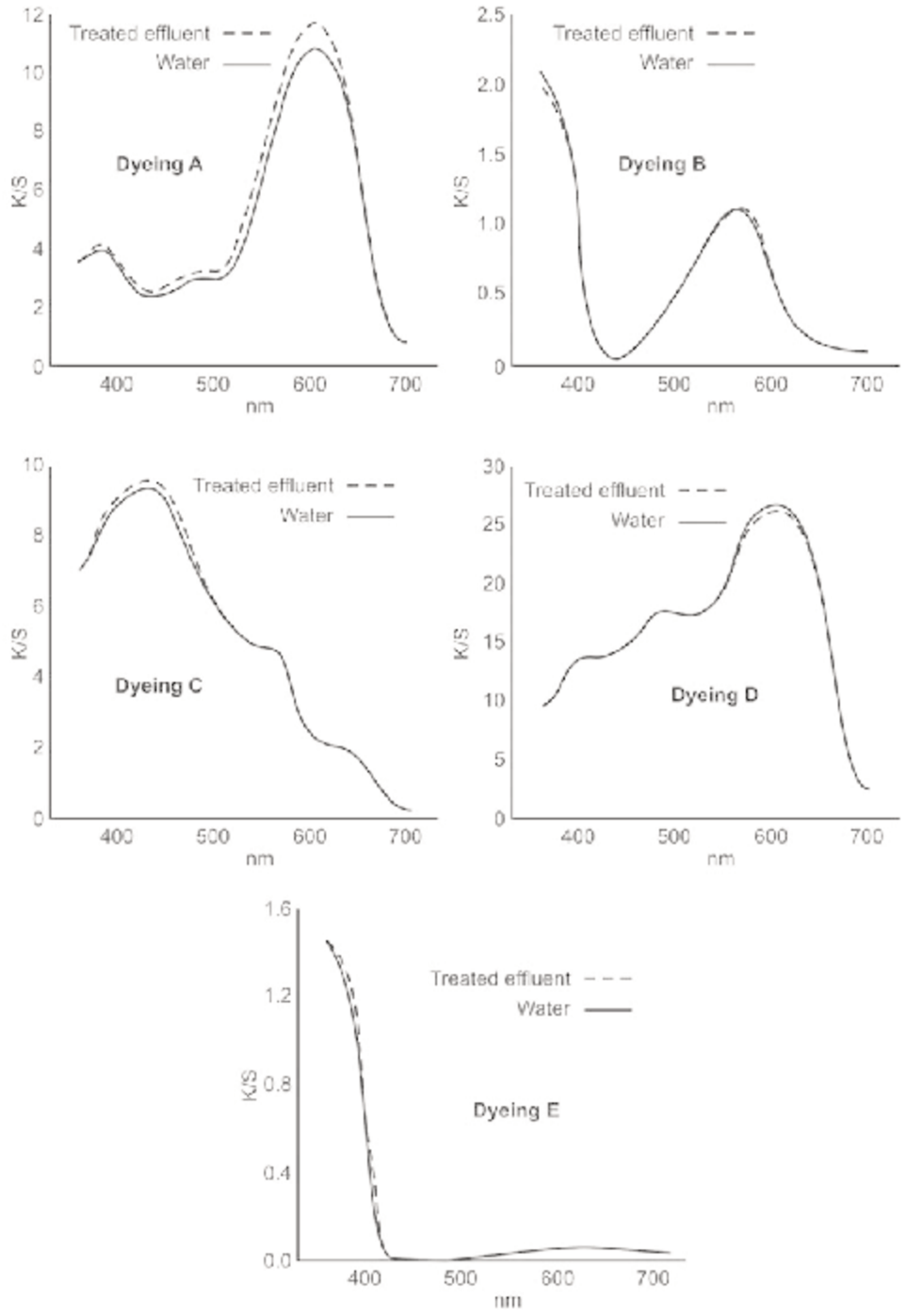


Figure 3. Comparisons of dyeings made with water and treated effluents

4. Conclusions

The use of hydrogen peroxide in AOP has been applied successfully mainly because the its oxidizing capacity is so strong that is considered a highly reactive oxigens species (Biasi et al, 2011). That kind of treatment has allowed results like the obtained in this paper, where it can be concluded that the reuse of treated effluent is possible to be applied. All dyeings total deviations were equal or less than 1.05, perfectly acceptable values for the garment industry.

The liquor ratio used in all steps was 1:10. Working with that liquor ratio, the consumption of water for a monthly production of 100 t would be about 8,000 m^3. The same dyeing made with treated effluent, adding approximately 10 % loss by evaporation, would spend only 88 m^3, which represents a monthly saving of water around 7,912 m^3.

However, there are too many topics to be researched. The photochemical treatment decomposes only organic matter and just five dyeing were done. Based on those data, were estimated a consumption for 100 t. In the five dyeing made with treated effluent was not observed a negative interference in the excess of electrolyte, for example, which could cause problems after a certain amount of dyeing.

It is also important to note that there are several steps to be developed, because it was only the study of a type of dye, working with cotton knitted and under certain conditions.

5. Reference

Abiquim, 2011. ABIQUIM: Brazilian Association of Chemical Industry (In Portuguese). www.abiquim.org.br/corantes/cor_aplicacoes.asp. Acessed on 31/03/2011.

Al-Degs Y.S., El-Barghouthi M.I., El-Sheikh A.H., Walker G.M., 2008. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. In: Dyes and Pigments, Elsevier, 16-23.

Biasi P., Canu P., Pinna F., Salmi T., 2011. Hydrogen peroxide direct synthesis: from catalyst preparation to continuous reactors, Chemical Engineering Transactions, 24, 49-54, DOI: 10.3303/CET 1124009.

Fávere V.T.; Riella H.G.; Rosa S., 2010: Chloride of N-(2-hydroxy) propyl-3-trimethyl ammonium chitosan as an adsorbent of reactive dyes in aqueous solution (In Portuguese), Química Nova, 33 7, 1476-1481.

Gomez M., Murcia M.D., Gomez E., Gomez J.L., Christofi N., 2010 Removal of 4-chlorophenol in the presence of methyl green using KrCL excilamp and H_2O_2: An approach to the treatment of dye effluents, Chemical Engineering Transactions, 21, 781-786, DOI: 10.3303/CET1021131.

Ignachewski F., Fujiwara S.T., Cótica L.F., Carneiro L.M., Tauchert E., Peralta-Zamora P., 2010. Degradation of reactive dyes by photo-Fenton process involving the use of molecular sieve 4A modified with Fe^{3+} (In Portuguese). Química Nova, 338, 1640-1645.

Oliveira P.A., Rosa J.M., Silveira E., Levy S.M., Souza R.R., Tambourgi E.B., Santana J.C.C., 2009. Study of Decomposition and Reuse of Effluent of a Textile Dyeing Process: A Comparison of Biological Processes and Advanced Oxidative (In Portugese), Química Têxtil, n.97, 48-54.

Oliveira S.M.A.C., von Sperling M., 2005. Evaluation of 166 ETEs operating in the country, comprising several technologies. Part I - Performance Analysis (In Portuguese) Engenharia Sanitária e Ambiental, 10, 347-357.

Prado M.V., Prado R.V.B., 2009: Sectoral Report of the Brazilian Textile Industry (In Portuguese). ABIT/IEMI, 8(8), 1-152.

Rosa J.M., Santana J.C.C, Baptista E.A., 2009. Proceedings. XXIX National Meeting of Production Engineering, Poster, Salvador, Bahia, Brazil.

Rosa J.M., Santana J.C.C, Baptista E.A., 2010. Proceedings of Safety, Health and Environmental World Congress, Lecture, São Paulo, Brazil

Ruschioni, R.; 2007: Finishing processes in wet opened knitted under ecological considerations and aspects of quality (In Portuguese). Química Têxtil, n.86, 54-65.


Órgão Oficial da Associação
Brasileira de Químicos e
Coloristas Têxteis
Química Têxtil
ISSN 0104-8236 ANO XXVI dezembro 2012 Nº 109
www.abqct.com.br
Corporate Member
Member of



Processo

ESTUDO DE VARIÁVEIS E DE CUSTOS ECOLÓGICOS NO PRÉ-TRATAMENTO DE TECIDOS DE ALGODÃO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO



Autores:
Jorge Marcos Rosa [1,2]
Elias Basile Tambourgi [1];
J.C. Curvelo Santana [3];
Renee Argoio Simoes Carmo [3,4]
[1] *Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP*
[2] *Programa de Pós Graduação – Faculdade Tecnológica SENAI Antonio Russi*
[3] *Programa de Mestrado em Engenharia de Produção – UNINOVE*
[4] *Programa de Mestrado em Têxtil e Moda – EACH – USP*

Revisão técnica:
Adriano Vieira

INTRODUÇÃO

A indústria têxtil é uma das muitas que utiliza grandes volumes de água em seus processos de fabricação. Esta água, utilizada principalmente nos processos de beneficiamento, gera efluentes residuais com altas cargas orgânicas. Com o aumento da demanda por produtos têxteis nas últimas décadas, foi observado um aumento proporcional na geração de efluentes, através dos quais grandes quantidades de produtos químicos são liberados nas águas superficiais, o que representa um sério problema ambiental e de saúde publica. Há também uma grande dificuldade em tratar de forma eficiente estas águas residuárias que apresentam, em sua maioria, elevadas demandas químicas e bioquímicas de oxigênio e grande quantidade de sólidos suspensos, constituindo um dos efluentes mais complexos e problemáticos a serem tratados (Firmino et al, 2011; Vasques et al, 2011).

Em seu estudo, Alves (2010) ressalta o desperdício de água, que é um sério problema mundial. Muitas atividades industriais utilizam água de maneira excessiva. As reservas de água doce são limitadas e devem ser protegidas. A disponibilidade de água limpa para as diversas necessidades humanas nas próximas décadas representa um enorme desafio.

Assim, as empresas têm sido cobradas quanto à internalização de seus efeitos sobre o meio ambiente, tanto pelos órgãos ambientais fiscalizadores, quanto de seus próprios consumidores, cada vez mais exigentes por produtos ecossustentáveis. Isto tem forçado as indústrias a buscarem novos processos de minimização de utilização de insumos e produção de menos resíduos (Santana, 2010).

Algodão

O algodão é formado quase que exclusivamente por celulose. É insolúvel em água e não tem sabor, é um hidrato de carbono não redutor, um polissacarídeo de alto peso molecular – sendo que a cadeia de celulose é composta por moléculas de glicose (Gomes Melo et al, 2007).

De acordo com Maluf e Kolbe (2003), a fibra de algodão é formada principalmente por celulose (88,0 a 96,0%), pectinas (0,7 a 1,2%), cera (0,4 a 1,0%), proteínas (1,1 a 1,9%) e cinzas (0,7 a 1,6%). Depois da

celulose, a cera tem grande importância na fibra de algodão, sendo esta responsável pelo controle de absorção de água pela fibra, atuando ainda como lubrificante entre as fibras durante os processos de estiragem na fiação (Moraes, 2010).

A cera presente na composição da fibra, apesar de útil nos processos de fiação, confere-lhe propriedades hidrofóbicas, requerendo um pré-tratamento para a retirada deste composto, além das pectinas e também da eliminação da coloração natural. O pré-tratamento em questão é efetuado na presença de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), tensoativo, silicato de sódio (Na_2SiO_3), álcalis e agentes sequestrantes de ferro, conferindo ao algodão as propriedades exigidas para as etapas seguintes, que podem ser tingimento, estamparia ou simplesmente comercialização do tecido "pronto para tingir" – sendo este último comumente adquirido principalmente pelas confecções para posterior coloração de substratos em forma de peças confeccionadas.

Peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um dos oxidantes mais versáteis, sendo superior ao cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio. Através de catálise pode ser convertido em radicais hidroxila (OH•), com reatividade inferior apenas ao flúor. Listando-se os oxidantes mais poderosos e associando-os aos seus respectivos potenciais padrão (em V) têm-se o flúor (3,0), radical hidroxila (2,8), ozônio (2,1), peróxido de hidrogênio (1,77), permanganato de potássio (1,7), dióxido de cloro (1,5) e cloro (1,4) (Mattos ET. al, 2003).

É também importante nas áreas envolvidas com alimentos, medicamentos, monitoramento de processos e, ultimamente, têm sido muito utilizado em Processos de Oxidação Avançados (POA) como fonte de radicais OH• para decomposição de matérias orgânicas e redução de índices absorciométricos em efluentes têxteis (Araújo e Yokoyama, 2006; Hassemer, 2006; Alvarenga, 2009; Alves, 2009; Ghodbane e Hamdaoui, 2010; Rosa, 2010; Kaluzna-Czaplińska et al, 2010).

Apesar do poder de descoloração destes radicais, Dannacher e Schlenker (1996) apud Shore (2002) propuseram que, no pré-tratamento do algodão efetuado com H_2O_2 em meio alcalino, o agente alvejante seja o íon-radical superóxido, gerado em uma das semirreações de decomposição do peróxido de hidrogênio, como demonstrado nas etapas da Equação 1, a seguir:

Etapa 1

$$H_2O_2 \rightleftharpoons HOO^- \rightleftharpoons HO^- + [O]$$

Peróxido de hidrogênio — Íon peridróxido — Íon hidroxila — Oxigênio nascente

Etapa 2

$$HOO^- + H_2O_2 \rightleftharpoons HOO\cdot + HO^- + HO\cdot$$

Íon peridróxido — Peróxido de hidrogênio — Radical peridroxila — Íon hidroxila — Radical hidroxila

Etapa 3

$$HOO^- \rightleftharpoons \cdot HOO^-$$

Radical peridroxila — Íon/radical superóxido



Justificativa

O setor da indústria têxtil é pioneiro em práticas de produção mais limpa. Isto se deve à contínua procura pela melhoria de seu processo produtivo, no qual o componente ambiental exerce papel da maior importância. Foi também responsável por 5,7% do faturamento líquido total da indústria de transformação de 2009. Neste sentido, esforços têm sido direcionados para, cada vez mais, garantir uma maior sustentabilidade na produção, principalmente através da redução no consumo de água e energia.

O beneficiamento de fios e tecidos de malha compostos por fibras de algodão e viscose, substratos em que são efetuados processos de pré-tratamento com H_2O_2, cresceu de 615.393 toneladas em 2007 para 643.927 toneladas em 2009, um aumento de quase 5%, sendo que em 2009 estas fibras corresponderam por 75% da produção total (Bastian e Rocco, 2009; Prado, 2010). Assim sendo, a proposta deste trabalho foi de estudar os melhores parâmetros de concentração de peróxido, temperatura e estabilizante, analisando os balanços de energia, grau de luminosidade obtida (DL), residual de peróxido de hidrogênio (R_{ox}) no banho e também os custos ecológicos envolvidos nos processos de pré-tratamento.

MATERIAIS E METODOLOGIA

Materiais

Equipamentos de laboratório: balança analítica Gehaka AG 200, espectrofotômetro UV-VIS Datacolor SF-600 Plus, cubetas de acrílico com 1,0 cm de caminho ótico, HT Alt-1 Mathis.

Equipamentos da planta piloto: HT Riviera Eco Metalwork, capacidade de 50 kg operando com 7,4 kWh de potência instalada; gerador de vapor Etna GHV-2000 com capacidade de produção de vapor igual a $5{,}56 \cdot 10^{-1}$ kg·s^{-1}, Pressão Máxima de Trabalho Admissível (PMTA) igual a 1,0 MPa e operando com rendimento de 85%. Estes equipamentos forneceram a base de dados técnicos para os cálculos de custos ecológicos.

Reagentes: Na_2SiO_3, dispersante a base de polímero orgânico nao-iônico, tensoativo não-iônico, H_2O_2 50% e hidróxido de sódio 50°Be para os ensaios de alvejamento; oxalato de potássio e titânio em solução de concentração 0,10 mol·L^{-1} preparada com ácido sulfúrico 1,0 mol·L^{-1} para detecção do residual de H_2O_2.

Materiais diversos: malha de algodão 100%, fio 30/1 Ne cardado, 16 colunas/cm e 18 malhas/cm, com largura tubular de 92 cm e gramatura igual a 130 gramas por cm^2.

Métodos

Para determinação da receita otimizada foram testadas três receitas coletadas junto a empresas fornecedoras de produtos químicos para a indústria têxtil, todas efetuadas a 95°C durante 30 minutos, em relação de banho (RB) igual a 1:10. A partir das três receitas, efetuou-se um planejamento fatorial 23, variando-se a concentração de H_2O_2 50 %, a concentração do Na_2SiO_3 e a temperatura de processo.

As respostas avaliadas foram o grau de brancura, através da leitura espectrofotométrica da luminosidade (DL) das amostras de tecido tratado, o residual de H_2O_2(R_{ox}), detectado através de absorciometria em presença de sal de titânio e a diferença entre tingimento efetuado no mesmo banho com as amostras alvejadas, avaliada através de leitura espectrofotométrica, sistema CIELab.

Balanços de Energia

HT Riviera Eco Metalwork

Para o consumo teórico de energia elétrica para cada quilograma de substrato beneficiado no equipamento, determinou-se o tempo dos processos e aplicou-se a Equação 2 a seguir:

$$Q_1 = \frac{t \cdot kWh \cdot 1000 \cdot 60}{50} = t \cdot kWh \cdot 1200 \quad (2)$$

Onde: Q1 em J·kg^{-1}; t = tempo em minutos e kWh = potência instalada.

Para a quantidade de energia calorífica exigida para o processo de um quilograma de substrato beneficiado, aplicou-se a Equação 3:

$$Q_2 = DT \cdot Cp_{H_2O} \cdot m_{H_2O} \cdot 10^3 \quad (3)$$

Onde: Q2 = J·kg^{-1}; T = temperatura em Kelvin; Cp = calor específico da água em J·kg^{-1}·K^{-1} e m = massa da água em gramas, adotando massa específica igual a 1,0 g·cm^{-3} e RB = 1:10.

Gerador de vapor Etna GHV-2000

De acordo com o fornecedor, a Companhia de Gás de São Paulo (Comgás), o gás combustível possui composição, em volume, de 89,0% de metano, 6,0% de etano e 1,8% de propano. Com base nos valores de PCI referentes à norma ASTM D 3588-98, descritos por José (2004) como sendo $3{,}70 \cdot 10^7$ J·m³ para o metano, $7{,}00 \cdot 10^7$ J·m³ para o etano e $9{,}23 \cdot 10^7$ J·m³ para o propano, calculou-se o PCI do combustível utilizado em $4{,}02 \cdot 10^7$ J·m³. Para o cálculo do volume de gás necessário para o aquecimento da água do beneficiamento de um quilograma de substrato utilizou-se a Equação 4, a seguir:

$$V_1 = \frac{Q_2}{4{,}02 \cdot 10^4 \cdot E_{GV}} \quad (4)$$

Onde: V_1 = m³.kg⁻¹; Q_2 = J.kg⁻¹, valor obtido na Equação 3 e E_{GV} = fator de eficiência do gerador de vapor.

Cálculo da emissão de CO_2

Para a emissão da massa de CO_2 desprendida durante o fornecimento de energia calorífica, adotando a lei dos gases ideais e sob condições padrões de temperatura e pressão e utilizou-se a Equação 5, a seguir:

$$mCO_2 = \frac{P \cdot V_1 \cdot 4{,}40 \cdot 10^2 \cdot}{R \cdot T} \quad (5)$$

Onde: mCO_2 = massa em kg; P = 101,3 kPa; V_1 = valor obtido na Equação 4; R = 8314 m³·kPa·mol⁻¹·K⁻¹; T = 273,15 K e FC = fator de carbono na mistura igual a 1,10.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Planejamento Fatorial

Os valores relativos ao planejamento encontram-se descritos na Tabela 1, os modelos ANOVA nas Tabelas 2 e 3 e as superfícies de resposta nas Figuras 1 e 2.

Tabela 1 - Planejamento experimental

x_1	x_2	x_3	Temperatura	H_2O_2 50% [mL·L⁻¹]	Na_2SiO_3 (g|¹)	R_{ox} [mL·L⁻¹]	DL
-1	-1	-1	60°C	2,0	0,5	1,422	6,11
1	-1	-1	100°C	2,0	0,5	0,505	8,12
-1	1	-1	60°C	6,0	0,5	3,218	6,86
1	1	-1	100°C	6,0	0,5	1,050	8,55
-1	-1	1	60°C	2,0	1,5	1,655	6,49
1	-1	1	100°C	2,0	1,5	0,768	8,14
-1	1	1	60°C	6,0	1,5	4,449	6,79
1	1	1	100°C	6,0	1,5	2,681	8,60
0	0	0	80 °C	4,00	1,0	2,507	7,17
0	0	0	80 °C	4,00	1,0	2,417	7,59
0	0	0	80 °C	4,00	1,0	2,327	7,49

Tabela 2 - Análise de variância do modelo para o residual de peróxido de hidrogênio

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F Calc	F Tab
Regressão	13,500	6	2,250		
Resíduos	0,056	4	0,014	159,509	6,16
Falta de Ajuste	0,040	2	0,020		
Erro Puro	0,016	2	0,008	2,483	19,0
Total	13,500	10			
% de variância explicada =				100,000	
% máxima variância explicável =				99,880	
Coeficiente de Determinação (R^2) =				1,0000	

Abaixo, o modelo que mais se ajustou para o residual de peróxido de hidrogênio seguido pelas superfícies de resposta, representadas na Figura 1.

$$R_{ox}(Y_1) = 2{,}4170 - 0{,}7175 \cdot x_1 + 0{,}8810 \cdot x_2 + 0{,}4198 \cdot x_3 - 0{,}4485 \cdot x_2^2 - 0{,}2665 \cdot (x_1 \cdot x_2) + 0{,}2957 \cdot (x_2 \cdot x_3)$$

Figura 1 - Superfícies de resposta para o residual de peróxido

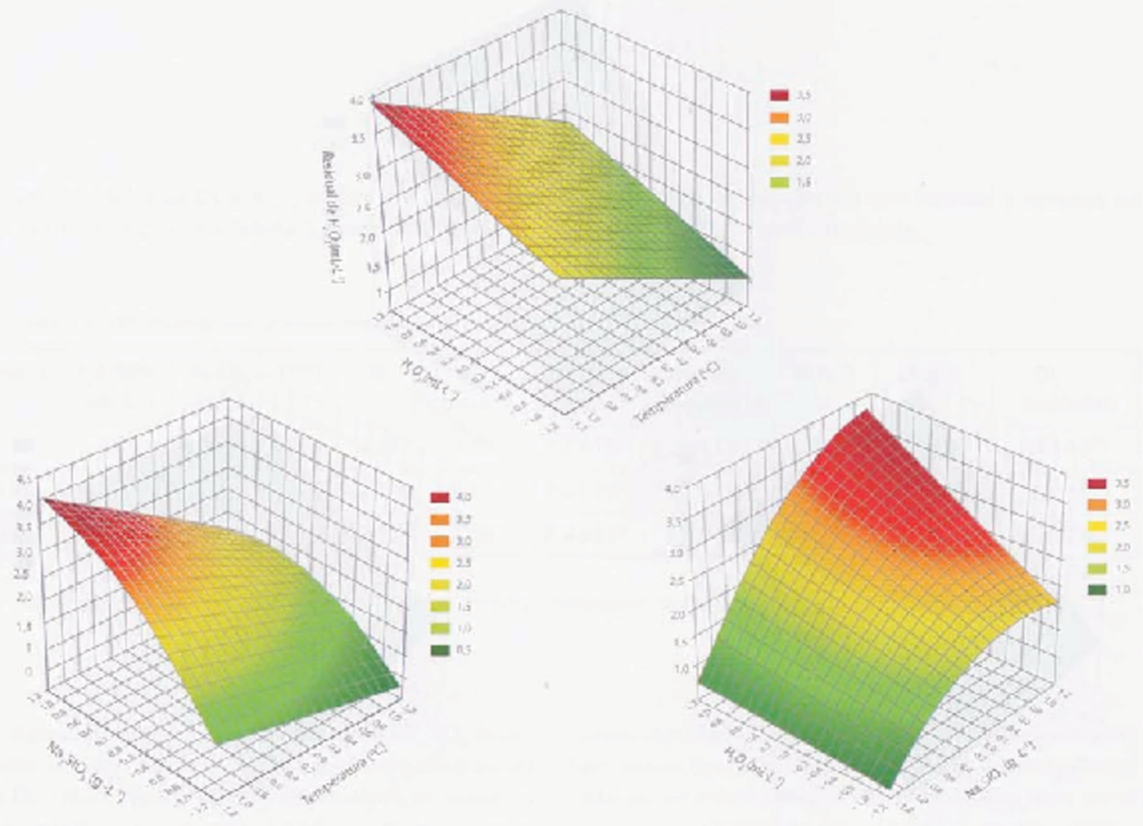


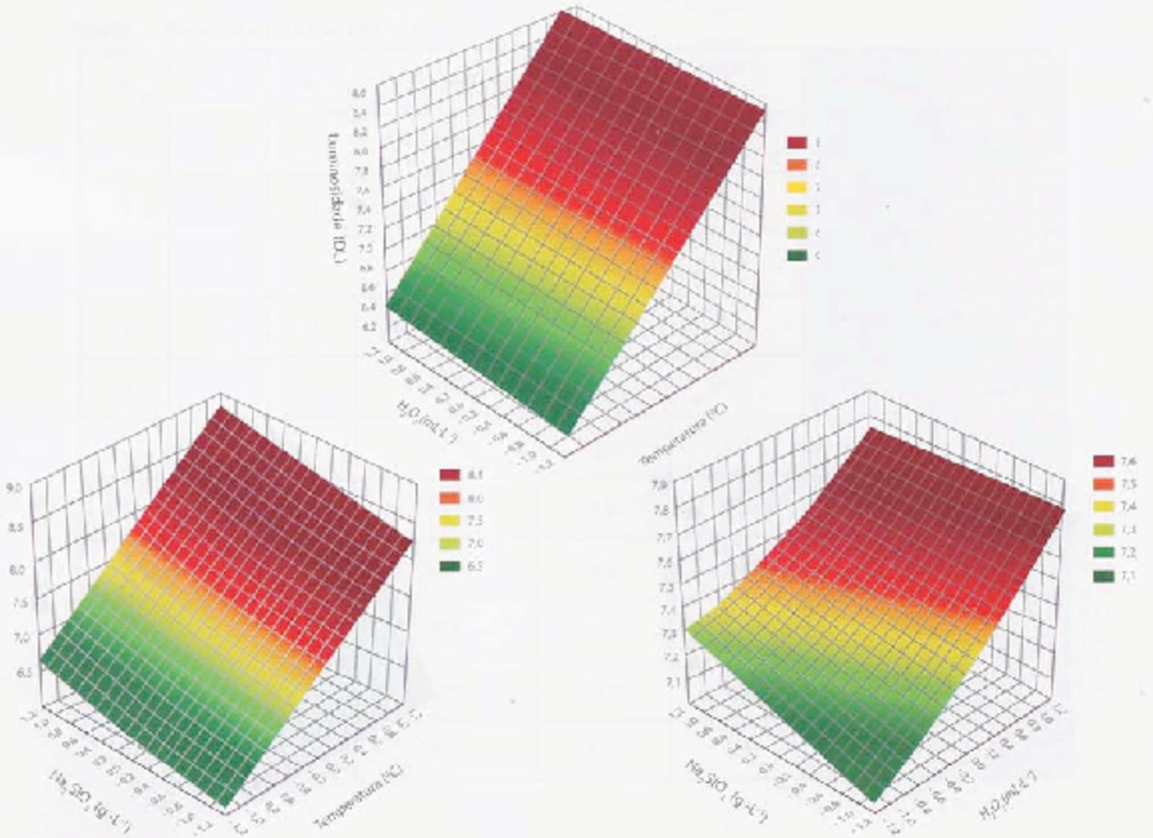
Tabela 3 - Análise de variância do modelo para a luminosidade

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F Calc	F Tab
Regressão	7,058	6	1,176		
Resíduos	0,128	4	0,032	36,683	6,16
Falta de Ajuste	0,032	2	0,016		
Erro Puro	0,096	2	0,048	0,332	19,0
Total	7,058	10			
% de variância explicada =				100,000	
% máxima variância explicável =				99,636	
Coeficiente de Determinação (R^2) =				1,0000	

Abaixo, o modelo que mais se ajustou para o quesito luminosidade, seguido pelas superfícies de resposta, representadas na Figura 2.

$$DL\ (Y_2) = 7{,}4167 + 0{,}8950 \cdot x_1 + 0{,}2425 \cdot x_2 + 0{,}0475 \cdot x_3 + 0{,}0408 \cdot x_2^2 - 0{,}0300 \cdot (x_1 \cdot x_3) - 0{,}0525 \cdot (x_2 \cdot x_3)$$

Figura 2 - Superfícies de resposta para a Luminosidade



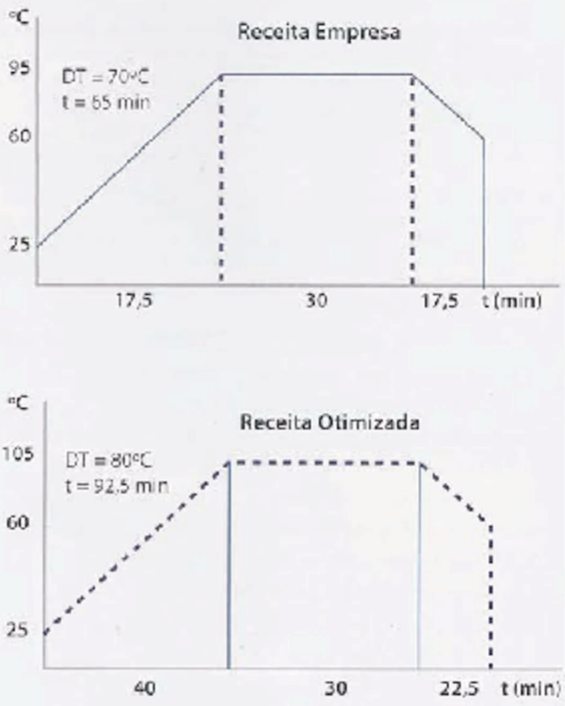
Utilizando-se das equações obtidas na modelagem para DL e ROx, obtiveram-se os valores de H_2O_2, Na_2SiO_3 e da temperatura, utilizados em receita otimizada para posterior comparação com as três receitas obtidas junto às empresas. Os resultados obtidos em laboratório estão descritos na Tabela 4, a seguir:

Tabela 4 - Comparação entre as receitas efetuadas em laboratório

Receitas	H_2O_2 50% (mL.L^{-1})	Na_2SiO_3 (g.L^{-1})	T (°C)	R_{Ox} (mL.L^{-1})	DL
Empresa1	4,50	0,80	95	2,90	8,64
Empresa 2	6,00	1,20	95	4,50	8,92
Empresa 3	6,00	-	95	3,70	8,72
Otimizada	1,00	0,20	105	0,40	7,74

Baseando-se nos resultados obtidos em laboratório, selecionou-se a receita com maior DL para posterior comparação com a receita otimizada – ambos processos efetuados em planta piloto e demonstrados no gráfico da Figura 3, ao lado:

Figura 3 - Gráfico de tempo e temperatura utilizado nos dois processos de alvejamento



Os resultados de DL e R_{Ox}, juntamente com os dados de consumo de energia, de combustível e emissão de CO_2, estão dispostos na Tabela 5 sendo "A" a receita da Empresa 2 e "B", a receita otimizada.

Tabela 5 - Dados relativos aos dois processos de alvejamento

Receitas	H_2O_2 50% (mL.L^{-1})	Na_2SiO_3 (g.L^{-1})	T (°C)	DL	R_{Ox} (mL.L^{-1})	Energia Elétrica (J)	Energia Calorífica (J)	GN (m^3)	CO_2 (kg)	CO_2 (moléculas)
A	6,0	1,2	95	8,22	3,50	$5,77 \cdot 10^5$	$2,93 \cdot 10^{-6}$	0,086	$1,85 \cdot 10^{-7}$	$2,53 \cdot 10^{16}$
B	1,0	0,2	105	7,79	0,42	$8,21 \cdot 10^5$	$3,34 \cdot 10^{-6}$	0,098	$2,11 \cdot 10^{-7}$	$2,89 \cdot 10^{16}$
Δ	5,0	1,0	*10*	0,43	3,08	$2,44 \cdot 10^5$	$4,18 \cdot 10^3$	0,012	$2,64 \cdot 10^{-8}$	$3,61 \cdot 10^{17}$

OBS: Energia, combustível e emissão de CO2 calculados para o tratamento de 1,0 quilograma de substrato

Apesar do menor consumo de H_2O_2 e Na_2SiO_3, resultando em um menor R_{Ox}, e uma diferença desprezível no DL, fatores positivamente expressivos, os números em destaque demonstram certa desvantagem do processo otimizado. Os dez graus Celsius a mais resultaram em maior consumo de energia e, conseqüentemente, não só um maior consumo de combustível bem como um alarmante nível de emissão de CO_2 na atmosfera.

Optou-se então por repetir a receita otimizada nas mesmas condições de temperatura do que a receita fornecida pela empresa – experimento que obteve os dados descritos na Tabela 6, a seguir:

Tabela 6 - Dados relativos à receita otimizada efetuada a 95°C

Receitas	H_2O_2 50% ($mL.L^{-1}$)	Na_2SiO_3 ($g.L^{-1}$)	T (°C)	DL	Rox ($mL.L^{-1}$)	Energia Elétrica (J)	Energia Calorífica (J)	GN (m^3)	CO_2 (kg)	CO_2 (moléculas)
A	6,00	1,20	95	8,22	3,50	$5,77 \cdot 10^{5}$	$2,93 \cdot 10^{6}$	0,086	$1,85 \cdot 10^{-7}$	$2,53 \cdot 10^{15}$
B_1 95°C	1,00	0,20	95	7,44	0,48	$5,77 \cdot 10^{5}$	$2,93 \cdot 10^{6}$	0,086	$1,85 \cdot 10^{-7}$	$2,53 \cdot 10^{15}$
Δ	5,00	1,00	0	0,78	3,02	0	0	0	0	0

Como houve diminuição no DL, optou-se por verificar a eficácia do processo através de cinco tingimentos efetuados em cinco cores diferentes, três em tons pastéis e duas em tons escuros. As amostras foram tintas no mesmo banho, com 50% da massa de substrato sendo composta por tecido preparado com a Receita A e 50% da Receita B1. Todos os desvios totais (DE) apresentados entre as amostras foram inferiores a um, sendo 0,92 para o amarelo claro; 0,74 para o rosa claro; 0,33 para o verde água; 0,47 para o verde escuro; e 0,09 para o royal.

CONCLUSÃO

Ficou evidente que nem sempre a quantidade de insumos representa um melhor resultado no processo. O tratamento efetuado com seis vezes mais H_2O_2 e Na_2SiO_3 não representa um alvejamento seis vezes mais eficiente.

O tratamento otimizado efetuado na temperatura de 105 °C teve um DL menor do que o tratamento otimizado efetuado na temperatura de 95 °C, porém, o consumo energético seria bem maior e a emissão de moléculas de dióxido de carbono na atmosfera seria $3,61 \cdot 10^{17}$ maior.

Ambos tratamentos mostraram-se satisfatórios para a execução de processos de coloração posterior, haja visto que o desvio total entre as cores tingidas nos dois tecidos não ultrapassou 1,0. Entretanto, o tratamento efetuado com a receita otimizada exigiu uma quantidade seis vezes menor dos insumos principais, o que acarreta uma sensível redução no custo final do produto.

Demonstrou-se também que, em tempos de redução de custos sem detrimento da qualidade, as pesquisas em otimizações de processos efetuadas em laboratório são fundamentais, pois nem sempre uma receita é ideal para todos os artigos. Trata-se de uma tarefa árdua que requer tempo e mão de obra qualificada, mas necessária para quem pretende manter-se competitivo no mercado.

Agradecimentos
À Golden Química pelo fornecimento dos produtos auxiliares.



AVALIAÇÃO DO CONSUMO DE ÁGUA E ENERGIA DURANTE O CICLO DE VIDA DE CAMISETAS DE ALGODÃO, POLIAMIDA E POLIÉSTER

Allwood, J.M., Laursen, S.E., Rodriquez, C.M. and Bocken, M.N.P., Well Dressed? The present and future sustainability of clothing and textiles in the United Kingdom, University of Cambridge Institute for Manufacturing. Cambridge - UK, 2006

Boustead, I., Ecoprofiles of selected man-made fibres, CIRFS, 1997

BTTG, Report 4: Textile Mass Balance and Product Life Cycles. British Textile Technology Group. Manchester, Leeds, 1999

Franklin Associates Ltd. Resource and Environmental Profile Analysis of a man-made Apparel product (Woman's knit polyester blouse). American Fiber Manufacturers Ass. USA, 1993

Geisser C., Salvens R., Kiefer & Partners AG. The impact of cotton on freshwater resources and ecosystems - A preliminary synthesis. Fact report from WWF (World Wide Fund For Nature, Switzerland, 1992

Kalliala, E.M. & Nousiainen, P., Life Cycle Assessment: Environmental Profile of Cotton and Polyester-Cotton Fabrics. Autex Research Journal, n°1, 1999

Koolstra, K. & Thermorshuizen, A., The sustainability of cotton - Consequences for man and environment. Science Shop Wageningen UR. Report 223. Wageningen University, 2006

Laursen, S.E., Hansen, J., Knudsen, H.H., Wenzel, H., Larsen, H.F. and Kristensen, F.M., EDIPTEX: Environmental assessment of textiles.

Danish Environmental protection agency. Working report n° 24, 2007

Steinberger, K. J., Friot D., Jolliet O., A spatially explicit life cycle inventory of the global textile chain, The International Journal of Life Cycle Assessment, vol. 14, 2009.

Van Winkle, T., Edelsanu, J., Prosser, E.A. and Walker, C.A., Cotton versus Polyester. American Scientist, vol. 66, 1979

FABRICAÇÃO DE MICROFIBRAS DE ÓXIDO DE POLIETILENO PELA TÉCNICA DE ELETROFIAÇÃO

[1] Nandana Bhardwaj, Subhas C. Kundu. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. Biotechnology Advances 28 (2010) 325–347.

[2] Fong H., Chun I., Reneker D. H. Beaded nanofibers formed during electrospinning. Polymer, Vol. 40, 1999, p. 4585-92 Deitzel J. M. [et al.] The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. Polymer, Vol. 42, 2001, p. 261-272.

[3] Woo-Bong Lee, et. Al. A dynamic liquid support system for continuous electrospun yarn fabrication. Polymer vol 48 (2007) 3400 - 3405

[4] Min Kyoon Shin, Yu Yin Kim, Sun I. Kim. "Enhanced conductivity of aligned PAni/PEO/MWNT nanofibers by electrospinning". Sensors and Actuators B 134 (2008) 122-126.

[5] L. Francis, A. Balakrishnan, K.R. Sreejith, S. Narashimhan, Characterization and tensile strength of HNC–PEO composite fibers produced by electrospinning. Materials Letters 64 (2010) 1806–1808.

[6] Sebastian Neubert, Damian Plichta, Velmurugan Thavasia, Erich Wintermantel, Seeram Ramakrishna. Conductive electrospun PANI-PEO/TiO2 fibrous membrane for photo catalysis. Materials Science and Engineering B 176 (2011) 640–646.

[7] Yuya Ishii, Heisuke Sakai, Hideyuki Murata. A new electrospinning method to control the number and a diameter of uniaxially aligned polymer fibers. Materials Letters 62 (2008) 3370–3372.

[8] Xiaomeng Su, Changlu Shao, Yichun Liu. Photoluminescence of polyethylene oxide ZnO composite electrospun fibers. Polymer 48 (2007) 1459e1463.

[9] Lesley Yeo, James F. Friend. Electrospinning carbon nanotube polymer composite nanofibers. Journal of Experimental Nanoscience, Vol. 1, No. 2, June 2006, 177–209.

ESTUDO DE VARIÁVEIS E DE CUSTOS ECOLÓGICOS NO PRÉ-TRATAMENTO DE TECIDOS DE ALGODÃO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

ALVARENGA, R.N., 2009. Tratamento de efluente têxtil através de processos sedos e separação com membranas combinados. Dissertação de Mestrado, EEL-USP, Lorena.

ALVES, A., 2009. Estudo da descoloração e degradação de corantes azo mediante processo oxidativo avançado UV/H2O2. Dissertação de Mestrado, EEL-USP, Lorena.

ALVES, P.A., 2010. Tratamento Eletroquímico e Eletroquímico Foto-Assistido na Degradação de Efluentes da Indústria Têxtil. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, USP, São Carlos.

ARAUJO, F.V.F.; YOKOYAMA, L., 2005. Remoção de Corante Soluções de Corantes Reativos por Oxidação com H2O2/UV. In: Química Nova, v.29, n.1, 11-14.

BASTIAN, E.Y.O.; ROCCO, J.L.S., 2009. Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil. CETESB, SINDITÊXTIL.

FIRMINO, P.I.M.; SILVA, M.E.R.; MOTA, F.S.B.; SANTOS, A.B., 2011. Applicability of anthraquinone-2,6-disulfonate (AQDS) to enhance colour removal in mesophilic UASB reactors treating textile wastewater. Braz. J. Chem. Eng. vol.28 n.4, São Paulo.

GHODBANE, H.; HAMDAOUI, O., 2010. Decolorization of antraquinonic dye, C.I. Acid Blue 25, in aqueous solution by direct UV irradiation, UV/H2O2 and UV/Fe(II) processes. In: Chemical Engineering Journal, n.160, p.226–231.

GOMES MELO, C.; SOUZA, R.C.; ROSA, J.M., 2009. "Colorimetria: O banco de dados em tinturarias" Química Têxtil, n.95, p. 36-47, ABQCT.

HASSEMER, M.E.N., 2006. Oxidação Fotoquímica - UV/H2O2 - para Degradação de Poluentes em Efluentes da Indústria Têxtil. Tese de Doutorado, UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina.

JOSE, H.J., 2004. Combustão e Combustíveis. Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

KAŁUŻNA-CZAPLIŃSKA, J.; GUTOWSKA, A.; JÓŹWIAK, W., 2010. The chemical degradation of C.I. Acid Brown 348 in aqueous solution using hydrogen peroxide and sodium hypochlorite and its implications for biodegradation. In: Dyes and Pigments, n.87, p.62-68.

MALUF, E.; ROLDE, W., 2003. Manual de Dados Técnicos para Indústria Têxtil. 2ª edição, São Paulo: IPT, p. 01-68, 195-269.

MATTOS, I.V.; SHIRAISHI, K.A.; BRAZ, A.D.; FERNANDES, J.R., 2003. Peróxido de Hidrogênio: Importância e Determinação. In: Química Nova, v.26, n.3, 373-380.

MORAES, C.M., 2010. Estudo de Difusão de Corantes Reativos em Tecido de Algodão. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP.

PRADO, N.V., 2010. Brasil Têxtil - Relatório Setorial da Indústria Têxtil Brasileira. Instituto de Estudos e Marketing Industrial LTDA - IEMI, 156 p.

ROSA, J.M., 2010. Sustentabilidade no Beneficiamento Têxtil: Produção de ringimentos com reuso de efluente tratado por fotocatálise via UV/H2O2. Dissertação de Mestrado, UNINOVE – Universidade Nove de Julho.

SANTANA, C.M., 2010. Estudo da Degradação de Corante Têxtil em Matrizes Aquosas por Meio dos Processos Oxidativos Avançados O3, H2O2/UV e Foto-Fenton. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da USP, São Paulo.

SHORE, J., 2002. Colorants and Auxiliaries. v.2: Auxiliaries, 2nd Edition. SDC, Manchester, UK.

VASQUES, A.R.; SELENE, M.A.; SOUZA, G.U.; WEISSENBERG, L.; SOUZA, A.A.U.; VALLE, J.A.B.: Adsorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil. Eng. Sanit. Ambiental, vol.16, n.3, R. de Janeiro, jul./set., 2011.

www.comgas.com.br Acessado em 07.03.2012 às 1h42min.

FIBRAS PROTEICAS PRODUZIDAS POR ARANHAS

ANDERSEN, S. O., (1970). Amino acid composition of spider silks. Comp. Biochemistry Physiology, 35, 705-711.

BRAMANTI, E., CATALANO, D., FORTE, C., GIOVANNESCHI, M., MASETTI, M. AND VERACINI, C. A. (2005) Solid state (13)C NMR and FT-IR spectroscopy of the cocoon silk of two common spiders. Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc. 62, 105–111.

CIENTISTAS SINTETIZAM FIBRAS COM QUE AS ARANHAS TECEM SUAS TEIAS 03/12/04. Disponível em: http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010150041203. Acesso em: 26/10/07.

DASMARA MOTRIUK-SMITH, ALYSON SMITH, CHERYL Y. HAYASHI, and RANDOLPH V. LEWIS. Analysis of the Conserved N-Terminal Domains in Major Ampullate Spider Silk Proteins. Biomacromolecules 2005, 6, 3152-3159

DENNY, M. (1976). The physical properties of spider's silk and their role in the design of orb-webs. J. Exp. Biol. 65, 483-506.

DINIZ, Fernanda. Biotecnologia e biodiversidade: aliadas para o progresso da ciência 19/09/04. Disponível em: <http://www.embrapa.br/noticias/banco_de_noticias/2004/setembro/bn.2004-11-25.3646023652/mostra_noticia>. Acesso em: 29/10/06.DINIZ. Fernanda. Biotecnologia e biodiversidade: aliadas para

GATESY, J., HAYASHI, C., MOTRIUK, D., WOODS, J., and LEWIS, R. (2001). Extreme diversity, conservation, and convergence of spider silk fibroin sequences. Science 291, 2603-2605.

GÓMEZ, A. E TRINIDAD, Z. Bio- inspiracion, tejiendo el futuro. Facultad de engeharia química e Ambiental , Universidade de Veracruz, 2004.Disponível em <www.tupublicas.com/docs/09-03-2004-95-expodiep.pdf> acesso em 04/09/07.

GOSLINE, J.M., GUERETTE, P.A., ORTLEPP, C.S., and SAVAGE, K.N. (1999). The mechanical design of spider silks: From fibroin sequence to mechanical function. J. Exp. Biol. 202, 3295-3303.

GOSLINE, J.M., NICHOLS, C., GUERETTE, P., CHENG, A. and KATZ, S. (1995). The macromolecular design of spiders silks. In Biomimetics: Design and Processing of Materials (ed. M. Sarikaya and I. Aksay), pp. 237-267. Woodbury, New York: American Institute of Physics.

HAYASHI, C. Y., BLACKLEDGE, T. A. AND LEWIS, R. V. (2004). Molecular and mechanical characterization of aciniform silk: uniformity of iterated sequence modules in a novel member of the spider silk fibroin gene family. Mol. Biol. Evol. 21, 1950–1959.

HAYASHI, C. Y., SHIPLEY, N. H. and LEWIS, R. V. (1999). Hypotheses that correlate the sequence, structure, and mechanical properties of spider silk proteins. Int. J. Biol. Macromol. 24, 271–275.

HIJIRIDA, D. H., DO, K. G., MICHAL, C., WONG, S., ZAX, D. AND JELINSKI, L. W. (1996). 13C NMR of Nephila clavipes major ampullate silk gland. Biophys. J. 71, 3442–3447.

HINMAN, M. B., JONES, J. A. and LEWIS, R. V. (2000). Synthetic spider silk: a modular fiber. Trends Biotechnol. 18, 374–379.

HU, X.; K. VASANTHAVADA , K. KOHLER , S. MCNARY , A. M. F. MOORE , and C. A. VIERRA. Molecular mechanisms of spider silk. Cell. Mol. Life Sci. 63 (2006) 1986–1999

HU, X., LAWRENCE, B., KOHLER, K., FALICK, A. M., MOORE, A. M., MCMULLEN, E., JONES, P. R. AND VIERRA, C. (2005). Araneoid egg case silks: a fibroin with novel ensemble repeat units from the black widow spider, Latrodectus hesperus. Biochemistry 44, 10020–10027.

LEHNINGER, D., NELSON, L., COX, M. Princípios da Bioquímica ed. Savier 3ª edição,2002.

MONTENEGRO, Rivelino VD. A teia da Aranha. Ciências das Origens nº 6 Set-Dezembro,2003.

Disponível em:< http://www.sciarq.br/Tu/FC66_02.pdf> Acesso em: 30/05/07

WUHUANG, Z. LIN, Y. M. SIN, D. LI, Z. GONG, D. YANG. Characterization and expression of a cDNA encoding a tubuliform Silk protein of the golden web spider Nephila antipodiana. Biochimie 88 (2006) 849–858.

XU, M. and LEWIS, R. V. (1990). Structure of a protein superfiber: spider dragline silk. Proc. Natl. Acad. Sci., USA 87, 7120–7124.

CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS
VOL. 32, 2013
A publication of AIDIC
The Italian Association of Chemical Engineering
Online at: www.aidic.it/cet
Chief Editors: Sauro Pierucci, Jiří J. Klemeš
Copyright © 2013, AIDIC Servizi S.r.l.,
ISBN 978-88-95608-23-5; **ISSN** 1974-9791
DOI: 10.3303/CET1332013

Applying of a Neural Network in Effluent Treatment Simulation as an Environmental Solution for Textile Industry

Jorge M. Rosa[a, b, c], Kleber R. M. Prado[a], Wonder A. L. Alves[a], Fabio H. Pereira[a], José C. C. Santana[a], Elias B. Tambourgi*[c]

[a]UNINOVE, Industrial Engineering Post-Graduation Program, Av. Francisco Matarazzo, 612, Água Branca, Zip Code: 05001-100, São Paulo, SP, Brazil
[b]Textile School of SENAI, Rua Correia de Andrade, 232, Brás, Zip Code: 03008-020, São Paulo, SP, Brazil
[c]UNICAMP, School of Chemical Engineering, Av. Albert Einstein, 500, Post Code: 6066, Zip Code: 13083 – 970, Barão Geraldo, Campinas-SP, Brazil
eliastam@feq.unicamp.br

Considerable attention has been given to issues associated with the presence of colored compounds in aqueous wastewater generated from textile industries, since water is the only efficient carrier for dyes and other compounds that are used in the dyeing and finishing processes. An average textile finishing company uses 100,000 – 150,000 liters of water per ton of textile material treated. This work aimed a simulation of the biodegradation of a dye in textile process using a perceptron multilayer neural network. A 2^{4-1} experimental design has been drawn up to study the effect of dye (0.01-0.18 g/L), glucose (0.66-2.43 %, w/v), microorganism (0.16-1.84 mL/L) concentrations and pH (5.3-8.7), on dye biodegradation index. *Pseudomonas oleovorans* was used in biodegradation of Remazol Brilliant Blue R. Experimental results used to validate the proposed numerical approach. The best conditions have found at 0.15 g/L of dye, pH 8, 1.5 mL/L of microorganism and 1 g/100 mL of glucose, while a dye biodegradation index of 96% was achieved. The perceptron multilayer neural network has been efficiently in simulation of dye biodegradation on reduced conditions of data set.

1. Introduction

The concept of innovation has been used in a wide range of contexts and theoretical development has proven extremely valuable, providing important insights into intra-market competition, strategies and regulatory policies. The industrial processes offer a fertile field for progress in the theory-building process regarding innovation, especially with the introduction of alternative clean technologies (Giraçol et al. 2011; Passarini et al. 2012).

There are over than 100,000 commercially available dyes with more than 7 x107 tons of dyestuff produced annually worldwide. Its production in Brazil reaches 26,500 ton per year (Silveira et al., 2009a; 2009.b; Ulson de Souza et al. 2007). These dyes are widely used in a number of industries, such as textiles, food, cosmetics and paper printing, with the textile industry being the largest consumer of dyes (Pandey et al. 2007). Considerable attention has been given to issues associated with the presence of colored compounds in aqueous wastewater generated from textile industries, since water is the only efficient carrier for dyes and other compounds that are used in the dyeing and finishing processes. An average textile finishing company uses 100,000 – 150,000 liters of water per ton of textile material treated (Mohajerani et al. 2011).

Environmental biotechnology is constantly expanding efforts in the biological treatment of dye-contaminated wastewater. Although numerous microorganisms are capable of decolorizing dyes, only a few are able to mineralize these compounds into CO2 and H2O (Junghanns et al. 2008). Under aerobic conditions, azo dyes are not easily metabolized by bacteria; however, under anaerobic conditions, several bacterial strains, including Pseudomonas oleovorans, can enzymatic reduce the azo bonds in the dye molecule to produce colorless by-products (Silveira et al. 2009).

Due to their toxicity and low biodegradability of azo dyes, it is suggested to take advantage of more effective treatment methods such as advanced oxidation processes (AOPs) for destruction of these compounds in wastewater (Kim et al., 2004; Mohajerani et al. 2011). Several researches on dye degradation have done, to improve the textile effluent quality (Aleboyeh et al. 2007; Guimarães et al. 2008; Gumarães and Silva 2007; Mohajerani et al. 2011; Zarei et al. 2010). However, the main cost of Fenton reaction process with H2O2 is a disadvantage. Other problem, is that the higher addition of Fe2+ resulted in a brown turbidity that causes there combination of hydroxyl radicals and Fe2+ reacts with hydroxyl radicals as a scavenger and there is a need to remove this contaminant from the effluent, which raise the cost of the process (Kim et al. 2004).

Current, the artificial neural networks (ANN) have contributed to research fields for they are applied in search of solver to complex problems. As in mechanical engineering, where a perceptron multilayer algorithms have been developed to diagnostic the failures in induction motor (Villada and Cadavid 2007) and to determining the roughness number on motor parts (Alves et al. 2011). In management, where an ANN algorithm has been developed to monitoring the light, temperature, moisture and others conditions of the working environment and its influence on the behavior of employees of a company (Henriquéz and Palma 2011). In environmental sciences, a retro propagation ANN algorithm has applied to predict the pollutant flow in saturated, homogeneous and isotropic mediums (Garcia et al. 2010), or in the prediction of azo dye decolorization by UV/H2O2 (Aleboyeh et al. 2007), or in the modeling of phenol degradation (Balan et al., 1999. In food sciences, an ANN Kohonen algorithm has used to group the wine samples from Barbados cherry (Curvelo Santana et al. 2010).

The prediction of biodegradation index of Remazol Brilliant Blue R dye (RBBR) by use Pseudomonas oleovorans yeast have been evaluated in this study. Thus a perceptron multilayer neural network has been used in order to estimate the best condition of the biodegradation of RBBR dye and contribute for sustainable development in textile industrial process. Experimental results were used to evaluate and validate the proposed numerical approach.

2. Material and Methods

2.1. Material

The microorganism was obtained of Brazilian Collection of Industrial and Environmental Microorganisms from State University of Campinas, Brazil, previously identified as *Pseudomonas oleovorans* (CMAI 703). R8001 - Remazol Brilliant Blue R (RBBR) dye (CI: 61200, EC: 219-949-9, Empirical Formula: $C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$, Molecular Weight: 626.54 and Synonym: Reactive Blue) was provided by Department of Chemical Engineering from Federal University of Sergipe, Brasil. Glucose, potassium phosphate mono- and di-basic were provided by Merck (Darmstadt, Germany).

2.2. Design and experimental system

An experimental design 2^{4-1} as shown in Table 1 was drawn up to study the effect of dye (C_{dye}, mg/L), glucose ($C_{glucose}$, g/100 mL), microorganism (C_{mo}, mL/L) concentrations and pH (**pH**), in initial time, on dye biodegradation index (**%Bio**). Experimental planning was done of according to Barros Neto et al. (2007), Biazus et al. (2009); Coppini et al. (2011). The experimental studies were carried out in a 250 mL conical flasks containing mineral medium and inoculated with *P. oleovorans* at 180 rpm, temperature and pressure at home (27°C and 1 atm) in an orbital shaker, for seven days. After which time, samples were centrifuged and its dye biodegradation were estimated of 4 in 4 h, by a spectrophotometer at 600 nm (Silveira et al. 2009). The dichromate ion method was used to determine the COD content (Standard Method 5220 D). The iodine-metric method (Winkler method) has been used to determine the OD concentration on zero and five day times for measurement of BOD_5 content. The titrating metric method (Walkley-Black method) was used to determine the TOC content. All methods are shown in APHA (1995); Passarini et al. (2012) and Ulson de Souza et al. (2010). The codification of the variables is:

$$x_1 = \frac{(C_{dye} - 0.1000)}{0.0500} \quad (1), \qquad x_2 = pH - 7.000 \quad (2),$$

$$x_3 = \frac{(C_{mo} - 1.000)}{0.500} \quad (3) \quad \text{and} \quad x_4 = \frac{(C_{Glucose} - 1.0000)}{0.500} \quad (4)$$

The dye biodegradation index was given for (Rosa et al., 2009; Silveira et al. 2009a, 2009b):

$$\%Bio = \frac{(C_{dye}(Initial) - C_{dye}(end))}{C_{dye}(Initial)} * 100 \quad (5)$$

The experimental results from Table 1 have been used to evaluate and validate the bootstrapped and perceptron multilayer neural network model.

2.3. Perceptron multilayer neural network configuration

The present paper used the neural network toolbox available in the Mathlab software in order to proceed with the training method. A perceptron multilayer neural network, using a backpropagation algorithm, was used due its capability of learning in this type of application. The neural architecture used for solving the biodegradation problem comprises two neuron layers. The first layer comprises 16 neurons while the second layer has 24 neurons (Aleboyeh et al., 2007; Alves et al., 2011; Curvelo Santana et al., 2010; Villada and Cadavid, 2007). The original data set, obtained from the experimental design (Table 1) was used to train the neural networks. Figure 1 shows the neural implementation for the biodegradation purpose.

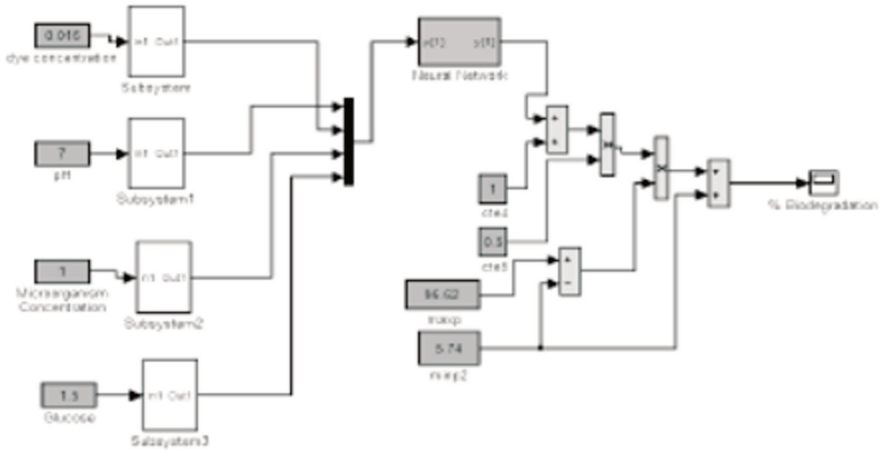


Figure 1. The neural network configuration for the perceptron multilayer neural network technique.

3. Results and Discussions

Figure 2 shows the result related to the error variation obtained during the training phase for the perceptron multilayer neural network. The performance achieved by the present training method, near $1x10^{-5}$, allows the good approximation of the output data when compared to the results expected by the conventional techniques. This demonstrate that neural network technique are good tool for simulate dye biodegradation process; as can be observed by Aleboyeh et al. (2007) and Guimarães et al. (2008) for simulation of the azo decolorization by UV/H_2O_2, by Balan et al. (1999) for simulation of the phenol degradation and by Zarei et al. (2010) in the photoelectro-fenton degradation of an azodye using supported TiO_2 nanoparticles and carbon nanotube cathode. Additionally, the results of the proposed approach were also compared with the experimental data. The performance of a linear regression between the network response and the corresponding target are presented in Figure 3. The proposed model presented remarkable coefficient of correlation between real and predicted values for the biodegradation rate, above 0.9; it is accordance Figure 3.

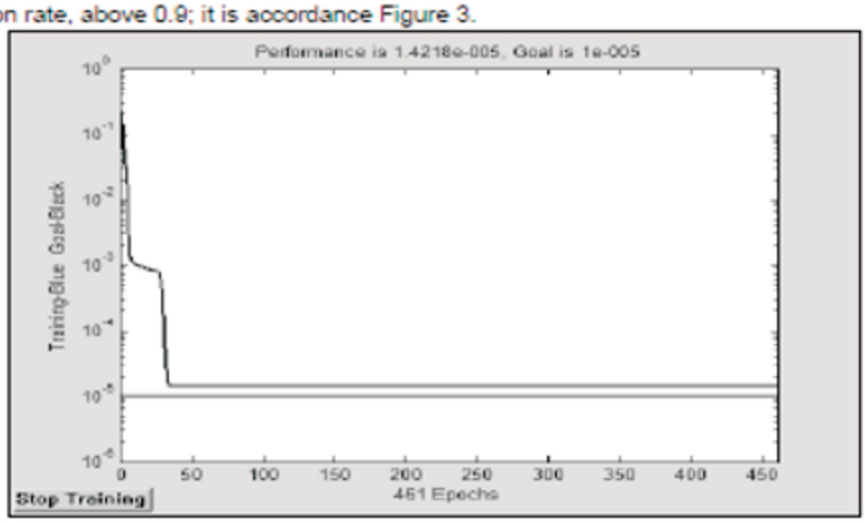


Figure 3. Error variation during the training process of the neural network

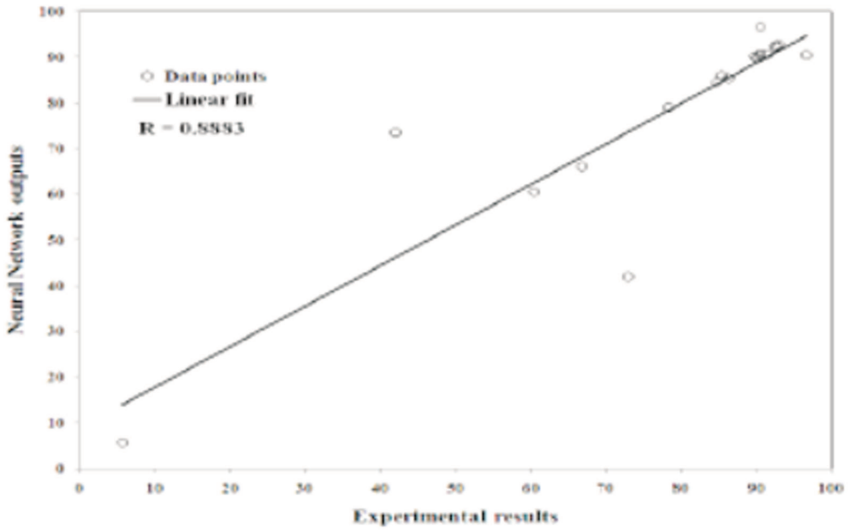


Figure 3. Linear regression results for the neural network approach

Table 1 shows a comparison of the experimental results of the dye biodegradation with the results obtained by perceptron multilayer neural network. By observing the assays 2 and 3 and 6 and 7 of the neural network, it is perceived that there was an inversion of values; it caused an incorrect prediction by reversing the values of the positions 2 to 3 and 6 to 7. Of according to Panchal et al. (2011), this error is common in simulations using back propagation neural network and it gives a false interpretation of the optimal conditions from this reaction system. This problem usually occurs in experiments with small number of assays, such as factorial designs. However, as the neural network showed a tendency is more indicated the use its optimal condition than experimental optimal condition from original data set of biodegradation index (**%Bio**). Thus, from Table 1, the best result was found at 0.15 g/L of dye concentration, 1.5 mL/L of *P. oleovorans* content and 1 g/100 mL of glucose concentration at pH 8, while a biodegradation index of 96% was achieved. This demonstrates that the *P. oleovorans* are very efficient in the dye removal and, its results are similar than photo-Fenton (Aleboyeh et al. 2007; Guimarães and Silva 2007; Kim et al. 2004; Zarei et al. 2010) and *P. pictorum* treatments (Balan et al., 1999), higher than precipitation (Kim et al., 2004), active sludge and membrane processes (Sahinkaya et al. 2008).

Table 1. The experimental design to study of the dye biodegradation

Assay	C_{Dye} (g/L)	pH	C_{mo} (mL/L)	$C_{glucose}$ (%)	%Bio Experimental(%)	%Bio Predicted (%)
1	0.05	6	0.5	1	60.463	60.525
2	0.05	6	0.5	2	72.933	42.080
3	0.05	8	0.5	2	42.035	73.550
4	0.05	8	0.5	1	78.324	79.060
5	0.15	6	1.5	2	92.613	92.610
6	**0.15**	**6**	**1.5**	**1**	**96.621**	**90.520**
7	**0.15**	**8**	**1.5**	**1**	**90.531**	**96.620**
8	0.15	8	1.5	2	92.520	92.450
9	0.1	7	1	1.5	90.503	90.720
10	0.1	7	1	1.5	90.445	90.720
11	0.1	7	1	1.5	91.387	90.720
12	0.1841	7	1	1.5	89.799	90.280
13	0.0159	7	1	1.5	85.362	86.120
14	0.1	8.682	1	1.5	90.191	89.790
15	0.1	5.318	1	1.5	86.322	85.460
16	0.1	7	1.841	1.5	93.047	92.940
17	0.1	7	0.159	1.5	84.718	84.640
18	0.1	7	1	2.341	66.829	66.120
19	0.1	7	1	0.659	5.7394	5.740

C_{dye}, C_{mo} and $C_{glucose}$ are, respectively, the concentrations of dye, microorganism and glucose; %Bio is the biodegradation index.

According to Balan et al. (1999) and Silveira et al. (2009b), the *Pseudomonas* yeasts, when are adapted to medium, at the end of nutrients they use the dyes as a substrate to survive. This occurs because they have the ability to release several enzymes (catalases) in the reaction, able to catalyze the decomposition of the carbonic and azo links.

In the best condition, the ecological parameters were measured and it are shown in Table 2. It was observed a higher percent of removal for all parameters. Results showed into Table 2 were better than those found by Catanho et al. (2006); which studied the electrochemistry oxidation of three textile dyes (Remazol black B, Remazol Brilliant Orange 3R and Remazol Golden Yellow RNL) using electrochemical and photoelectrochemical methods. They observed that for all the dyes studied, the photoelectrochemical method was demonstrated to be more efficient than the electrochemical one. Photoelectrochemical oxidation resulted in complete decoloration after 90 min of electrolysis and total organic carbon (TOC) removal reached up to 36%. Wu et al. (2008) have shown a new technique for dye removal by ozone oxidation on presence of UV light and metals (Mn, Mg or Ti) for degradation of CI reactive red 2, obtaining good results and a reduced time to discoloration of 5 min. However, the reduction of TOC has not been effective.

This indicates a problem in methods of photochemical oxidation, the lower reduction or lack of maintenance of TOC. The study by Du et al. (2012), with metal-dye complex Acid Black 172 indicated that the biomass from *Psedomonas sp.* have gotten a higher permeability of the cell walls and denatured the intracellular proteins. The results of biosorption experiments by different cell components confirmed that intracellular proteins contributed to the increased biosorption of dyes. This favors the removal of the TOC, COD and BOD, as seen in this study. Ulso de Souza et al. (2011) have shown that by combination of oxidations and biological processes can obtain good results in reduction of COD content.

Table 2. Measured parameter to the best experimental conditions of RBBR biodegradation

Parameter	Initial	End	% Removal
TOC (mg/L)	4047	2.055	99.95
COD (mg/L)	10150	28.22	99.72
BOD (mg/L)	6394	5.089	99.92

4. Conclusions

According to multilayer perceptron neural network the best condition to biodegradation the Remazol Biliant Blue R was found at 0.15 g/L of dye, pH 8, 1.5 mL/L of microorganism and 1 g/100 mL of glucose, while a biodegradation index of 96% have been achieved.

The proposed approach could be useful for problems in which the initial collected data set is very small, the magnitude of variable effects is ambiguous and the data gathering costs are high. Efficient methods to estimate a full biodegradation of textile industrial process may be useful to contribute for the sustainable development of the textile companies.

Acknowledgement

Authors would like to thank Nove de Julho University for the financial supports.

References

Aleboyeh A, Kasiri MB, Olya ME, 2007. Aleboyeh H. Prediction of azo dye decolorization by UV/H_2O_2 using artificial neural networks. Dyes Pigm. 77: 288-294.

Alves ML, Ferreira BB, Leta BFR., 2011. Evaluación de parámetros de rugosidad usando análisis de imágenes de diferentes microscopios ópticos y electrónicos. Inf. Tecnol. 22(4): 129-146.

Anbia, M.; Salehi, S., 2012. Removal of acid dyes from aqueous media by adsorption onto amino-functionalized nanoporous silica SBA-3. Dyes Pigm. 94: 1-9.

APHA (American Public Health Association), 1995. Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington: American Public Health Association.

Balan, SM, Annadurai G, Sheeja RY, Srinivasamoorthy VR, Murugesan T., 1999. Modeling of phenol degradation system using artificial neural networks. Bioproc Eng. 21: 129-134.

Barros Neto B, Scaminio IS, Bruns RE., 2007. How to experiments: research and development in industry, third ed. Campinas, SP, Brazil: EDUNICAMP.

Biazus JPM, Souza RR, Márquez JE, Franco TT, Santana JCC, Tambourgi EB., 2009. Production and characterization of amylases from *Zea mayo* malt. Braz Arch Biol Technol. 52(5): 991-1000.

Catanho M, Malpass GRP, Motheo AJ., 2006. Avaliação dos tratamentos eletroquimico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis, Quim Nova. 29: 983-989.
Coppini N L, Santana JCC, Baptista EA, da Rosa DB, Alcantara A., 2011. Experimental Design Applied to the Machining of Windows Cage Ball Joints Homokinetic SAE 8620 Steel with CBN Tool. Adv Mater Res. 223: 573-578.
Curvelo Santana JC, Dias CG, Souza RR, Tambourgi EB., 2010. Applying of neural network on the wine sensorial analysis from Barbados cherry. J Food Process Eng. 33: 365-378.
Du L-N, Wang B, Li G, Wang S, Crowley DE, Zhao Y-H., 2012. Biosorption of the metal-complex dye Acid Black 172 by live and heat-treated biomass of *Pseudomonas sp.* strain DY1: Kinetics and sorption mechanisms. J Hazard Mater. 205-206: 47-54.
Garcia I, Rodriguez JG, Lopez F, Tenorio YM., 2010. Transporte de contaminantes en aguas subterráneas mediante redes neuronales artificiales. Inf. Tecnol. 21(5): 79-86.
Giracol J, Passarini KC, da Silva Filho SC, Calarge FA, Tambourgi EB, Curvelo Santana JC., 2011. Reduction in ecological cost through biofuel production from cooking oils: an ecological solution for the city of Campinas, Brazil. J Clean Prod. 19(12): 1324-1329.
Golob V, Vinder A, Simonic M., 2005. Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dye bath effluents. Dyes Pigm. 67: 93-97.
Guimarães OLC, Silva MB., 2007. Hybrid neural model for decoloration by UV/H_2O_2 involving process variables and structural parameters characteristics to azodyes. Chem Eng Process. 2007; 46: 45–51.
Guimarães OLC, Villela-Filho DN, Siqueira AF, Izário Filho HJ, Silva MB., 2008. Optimization of the AZO dyes decoloration process through neural networks: Determination of the H_2O_2 addition critical point. Chem Eng J. 141: 35–41.
Haykin S., 1999. Neural networks: A Comprehensive Foundation. New York, USA: Prentice Hall.
Henríquez MR, Palma PA., 2011. Control automático de condiciones ambientales en domótica usando redes neuronales artificiales. Inf. Tecnol. 22(3): 125-139.
Junghanns C, Krauss G, Schlosser D., 2008. Potential of aquatic fungi derived from diverse freshwater environments to decolourise synthetic azo and anthraquinone dyes. Bioresource Technol. 99: 1225-1235.
Kim T-H, Park C, Yang J, Kim S., 2004. Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation. J Hazard Mater. 112: 95–103.
Panchal G, Ganatra A, Shah P, Panchal D., 2011. Determination of over-learning and over-fitting problem in back propagation neural network, Int J Soft Comput. 2: 40-51.
Pandey A, Singh P, Iyengar L., 2007. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes, Int Biodeter Biodeg. 59: 73-84.
Passarini KC, Gamarra FMC, Vanalle RM, Santana JCC., 2012. Reutilización de las Aguas Residuales en la Irrigación de Plantas y en la Recuperación de los Suelos. Inf Tecnol. 23(1): 57-64.
Rosa JM, Baptista EA, Santana JCC., 2009. Estudo da influência do pH na degradação fotoquímica de grupos antraquinônicos em corantes reativos do tipo vinilsulfônico (VS), Química Têxtil. 96: 26-32.
Sahinkaya E, Uza N, Yetis U, Dilek FB., 2008. Biological treatment and nanofiltration of denim textile wastewater for reuse. J Hazar Mater. 153: 1142–1148.
Silveira E, Marques PP, Silva SS, Lima-Filho JL, Porto ALF, Tambourgi EB., 2009. Selection of *Pseudomonas* for industrial textile dyes decolourization. Int Biodeter Biodegr. 63: 230-235.
Souza MCP, Lenzi GG, Colpini LMS, Jorge LMM, Santos OAA., 2011. Photocatalytic discoloration of reactive blue 5G dye in the presence of mixed oxides and with the addition of iron and silver. Braz J Chem Eng. 28(3): 393 – 402.
Ulson de Souza SMAG, Forgiarini E, Ulson de Souza AA., 2007. Toxicity of textile dyes and their degradation by the enzyme horseradish peroxidase (HRP). J Hazard Mater. 147: 1073-1078.
Ulson de Souza SMAG, Karin KAS, Ulson de Souza AA., 2010. Removal of COD and color from hydrolyzed textile azo dye by combined ozonation and biological treatment. J Hazard Mater. 179: 35-42.
Villada, F.; Cadavid, D. R., 2007. Diagnostico de fallas en motores de inducción mediante la aplicación de redes neuronales artificiales. Inf Tecnol. 18(2): 105-112.
Wu C-H, Kuo C.-Y, Chang C.-L., 2008. Decolozation of C.I. Reactive Red 2 by catalytic ozonation process. J Hazard Mater. 153: 1052-1058.
Zarei M, Khataee RA., 2010. Ordikhani-Seyedlar, R.; Fathinia, M. Photoelectro-Fenton combined with photocatalytic process for degradation of an azodye using supported TiO_2 nanoparticles and carbon nanotube cathode: Neural network modeling. Electrochim Acta. 55: 7259–7265.

J. Chem. Chem. Eng. 7 (2013) 251-255

Applying of Ecological Cost Accounting in a Textile Industry: A Case Study

Jorge Marcos Rosa[1, 2], Maria Aparecida Pereira[3], Fabio Henrique Pereira[3], Elesandro Antonio Baptista[3], Felipe Araújo Calarge[3], José Carlo Curvelo Santana[3] and Elias Basile Tambourgi[2*]

1. Francisco Matarazzo Textile School of SENAI, São Paulo, SP 05008-020, Brazil

2. School of Chemical Engineering of State University of Campinas, Campinas, SP 13083-852, Brazil

3. Industrial Engineering Post Graduation Program of Nine July University, São Paulo, SP 05001-100, Brazil

Received: December 29, 2012 / Accepted: January 23, 2013 / Published: March 25, 2013.

Abstract: This work sought to apply the ACEC (accounting of complete ecological costs) methodology in a textile segment company through the reutilization of colored wastewater, after treatment by POA (advanced oxidation processes) in reactors using H_2O_2 (hydrogen peroxide) in a catalysis activated by UV (ultraviolet light). Facing the worries with the sustainable development and the difficulties in measuring environmental cost through the traditional accounting method, the proposed methodology tries to integrate costs, either internal or external ones, into a single dimension. At reducing the environmental impacts, the company shows a proactive position regarding the sustainability, becoming sustainable itself. The study presented the financial and ecological economy obtained, thus showing this process is efficient and may be used by companies in the textile sector for reutilizing water, reducing the financial and ecological costs, as well as the negative externalities.

Key words: Advanced oxidation process, UV/H_2O_2, ecologic cost accounting, dye discoloring, sustainability.

1. Introduction

In Brazil, there are 5,000 textile industries distributed like this: 11% are large companies, 21% are small companies and 68% are micro companies. The Brazilian textile sector occupies the 5th place in direct jobs and the 6th in turnover [1]. Its liquid effluents, when left untreated, are highly polluting, due to the presence of several chemicals used in the material composition. These effluents ensure a high DBO and changes in the color of the receiving body [2, 3].

Lucas et al. [4] mentioned that the contamination of natural waters has been a major problem in modern society. Thus, saving water in productive processes has gained special attention due to the aggregated value attributed to this commodity, through principles like "paying consumer" and "paying polluter", recently incorporated into our legislation.

According to Romanini [5] the discussion regarding sustainable companies does not only relate to large companies, which are pressured by their shareholders to demonstrate that their businesses are not running the risk of being devalued due to improper social and environmental attitudes. Small businesses are also now seen by society as offering possible risks to the environment in which they operate. However, it is difficult to measure and integrate the internal and external costs in such a way as to demonstrate the contribution made by these companies toward sustainability. The literature lists ECA (environmental cost accounting) as a way to calculate this contribution.

As an example, Jimenéz [6] successfully applied ECA to a Spanish transportation company based on the concepts of data reduction, data disclosure and verification/conclusion. Such initiatives have proven to

*Corresponding author: Elias Basile Tambourgi, Ph.D., research field: chemical engineering. E-mail: eliastam@feq.unicamp.br.

offer adequate quality and efficiency and help maintain a company's good image in the eyes of society. Upon achieving self-sufficiency, such companies are rewarded for their practices with ISO 9001 and ISO 14001 certificates.

This work tried to apply the accounting of ecological costs methodology in a company on the textile sector through the reutilization of the colored wastewater after treatment by POA (advanced oxidation processes) in reactors using H_2O_2 (hydrogen peroxide) in a catalysis activated by UV (ultraviolet light).

2. Experiments

2.1 Preparation of the Effluent

To produce the effluent for a later photochemical treatment, it was performed a coloring with the C.I. RB 19 (reactive black 19) reactive dye on a 100% cotton mesh previously bleached. The recipes and phases of the whole coloring process are proposed by the dye manufacturer, as it follows. It used 15 g of substrate paste for a bath ratio of 1:10 in a volume of 150 cm³. The bath was heated between 40-70 °C for 1 h [3-7].

2.2 Photochemical Treatment of the Effluent

The effluent generated in the coloring process of cotton mesh was divided into three samples, A, B and C, containing 1.0 L^{-1}. The pH values were corrected for 9 (sample A) and 11 (sample B). Then, 1.0 cm³ of H_2O_2 was added to each of the samples for a posterior reactor treatment for 90 min, with 10 cm³ samples gathered in 10 min intervals and posterior UV/vis photometric analysis [3-7].

2.3 Effluent Analysis

For determining the pH influence, it performed initial (Abs_0) and final (Abs_f) absorbance readings of the three samples, adopting λ_{max} = 580 nm in a spectrophotometer Datacolor SF-600 Plus [7, 8]. From these data, the efficiency was calculated according to the Eq. (1) [2, 3, 7]. The color deviations (ΔE) were obtained through Eq. (2) described in Zollinger [8].

$$\text{Efficiency}(\%)=\frac{Abs_0(\lambda_{max})-Abs_f(\lambda_{max})}{Abs_0(\lambda_{max})}\times 100 \quad (1)$$

$$\Delta E=\sqrt{(\Delta H)^2+(\Delta C)^2+(\Delta L)^2} \quad (2)$$

where, ΔE = total color deviation; ΔH = saturation deviation; ΔC = chromaticity deviation and ΔL = luminosity deviation.

However, it is important to highlight that there are still many phases to be developed, because this is just the study of a certain dye, of a certain class or type, in 100% cotton and under certain circumstances.

2.4. Environmental Cost Accounting Strategies

The present work is focused in a textile company located in São Paulo, Brazil, presented on Table 1. The steps suggested for an ecofriendly solution for discarding frying oils are presented below. These steps are commonly illustrated in Table 4 and represent the following stages [6, 9, 10]:

Stage 1—the current stage of a company in an unsustainable position. At this stage, many of the environmental impacts result from process feedstock and waste production, not including the costs of this production. Stage 2—A more sustainable position in a company is taking steps to reduce its impact on the

Table 1 Information on the company studied in this case study.

Type of company	Textile
Size	Medium
Main activity	Cotton and viscose fabric production
Production	250 t/month
Current water use	1.7 m³/h
Cost of water	R$ 24,920.64*/month
Approximate flow	1.0 m³/h
Contaminants	High load of inorganic salts, mainly chlorides and sulfates, dyes, besides several poly (acrylate)-based organic compounds, aliphatic glycol polyether and sulfated nitrobenzene

environment. Stage 3—A position in which operations should have no impact on the environment. Stage 4—A position in which a company is self-sustainable, whereby the environmental accounting balance of its operations results in credits for the company.

For a company with this profile, there is the need for implementing six units. The implementation cost for the new system will be approximately R$ 5,983.79 per unit, according to Table 2, supposing it may lose value as the UV lights fade with time, normally in 12 months, the monthly depreciation value to be deduced is R$ 498.65 per unit.

With the implementation of the new system, the cost with water and contaminant effluent emission will be zero, once the company becomes sustainable by treating and reusing water in its productive process.

3. Results and Discussion

3.1 Dye Discoloring Process

Fig. 1 shows the decreasing of coloration of dye effluent for the experiments performed in pH values 9 and 11. It is noted in Fig. 1 that the intensity of light absorption is reducing as exposed to UV light in the reactor used for the photochemical decomposition. By the end of the process, the absorbance is reduced to insignificant values. Based on data obtained by the photometric measurements of samples analyzed, it reached the efficiency resulted in the process of effluent photochemical treatment. Table 3 shows the results obtained for the color deviations and effluent treatment efficiencies.

As the goal was obtaining reuse water to be used in new processes, allied to the fact that the pH 9 is the one used as starting pH in all improvement processes, it is

Table 2 Approximate cost with materials.

Item	Cost (R$*)
Concrete structure	377.85
Piping	15.70
Circuit breaker/cables	55.54
Manpower and basic social rates	48.62
UV Lamps	5,417.33
Mirrors	68.75

Source: 1 U$ = 2.04 R$ [11, 12].

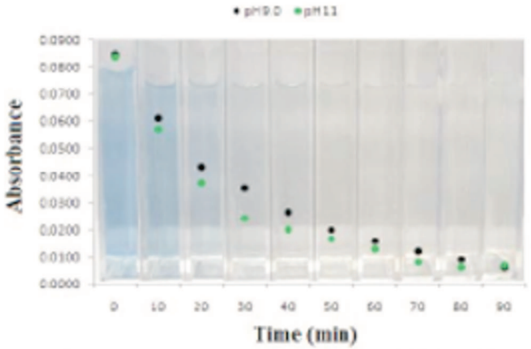


Fig. 1 Dye discoloring on action of H_2O_2 and UV at pH 9 and 11.

Table 3 Efficiencies of dye discoloring.

Parameter	pH 9	pH 11
ΔE	0.51	0.68
Efficiency (%)	93.04	92.11

proven fact that the best treatment was obtained with the pH 9. This fact may also be proved on the transmittance graph Fig. 1, which showed the similarity between the transmittance indexes between the effluent at pH 9 and bi-filtered water in the whole visible spectrum. This treated effluent was reused more than ten times and its efficiencies of dye discoloring were higher. As the results were similar, it carried out that the pH does not interfere in this range.

With the results presented in this work, the authors may prove that the method used for degrading the dye is fast and efficient. The photo-chemically treated samples may be reused both in coloring processes and in cleaning, in discharge systems and plant irrigation.

3.2 Use of Ecologic Cost Accounting

As one phase of the industrial bath generally has a flow of 1 m³/h, if this company has six baths (which is common for a medium-sized textile company), the Q (outflow) of 6 m³/h. Thus, as the bioreactors generally need a residence gap of 48 h by Eq. (3). The authors notice that the volume of this reactor will be 288 m³, or the company may build six bioreactors with a volume of 48 m³ each. This construction will obviously occupy a certain space in the company and, generally, the treatment efficiency does not overcome 90%, besides

the treated liquid cannot be reutilized for having microorganisms and a high turbidity [2].

$$Q(m^3/h) = \frac{Volume(m^3)}{Residence\ \ time(h)} \quad (3)$$

Now, for the effluent treated by the new process, using advanced oxidation (POA)-UV/H_2O_2, the residence time for the total decomposition of the dye is one hour. Thus, using Eq. (3), the authors find that the capacity of the reactor would be reduced to 1m³ once the UV reactor needs only one hour for processing, as Fig. 2 illustrates, optimizing the physical space and the fact that there is the possibility for the reactor to be built underground, thus, not occupying space in the company.

With the new treatment, the phases start having a continuous flow so that the water returns to the process in approximately 1 h for treating each cubic meter; the whole amount of water can return to the coloring process with no need for external consumption and discharge effluents in the river, that is, the pollution level and/or contamination to the environment is zero. From this moment on, the company is plainly sustainable under the ecological point of view. The stages of applying of ECA theory in a textile industry are presented in Table 4.

By treating the effluent, the company passes from unsustainable to sustainable in four stages, that is, besides not discharging highly polluting products, it

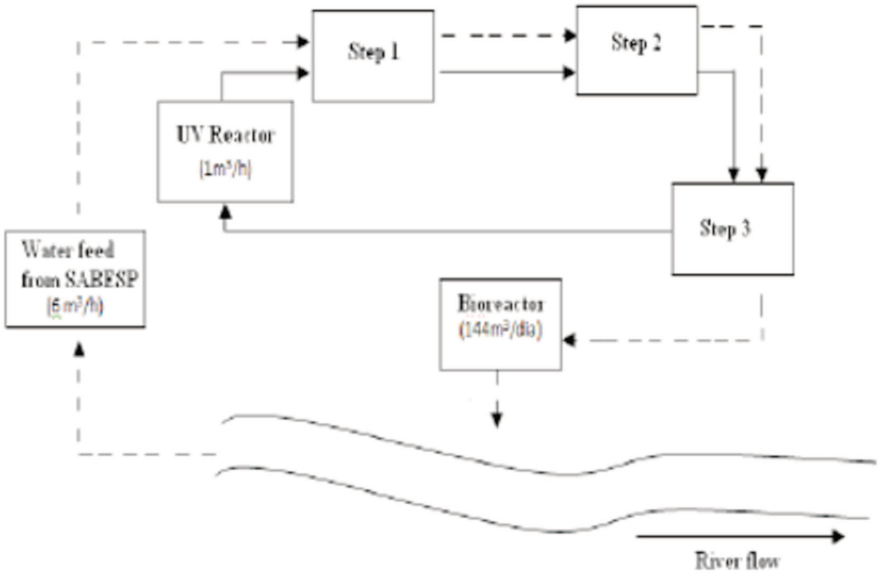


Fig. 2 Illustration of an unit of textile process. Where: (__) current water flow and effluents, with bio-treatment and (__) flow after installing the UV/H_2O_2 reactor, in studied company.

Table 4 Stages for studied textile company to become sustainable.

Factors	Stages			
	1	2	3	4
Ecological (environmental)	Unsustainable	Adaptation	Zero net	Sustainable
	Effluent discharge out of Brazilian Law	Adaptation for UV/H_2O_2 methodology	Use of new method	Reuse total of the water
Social	Bed image of company	Recovery process of company's image		Good image of company
Financial (costs)	Consumption of 6 m³/h from SABESP	Reduced cost with the purchase of water investment in new equipment		Zero water consumption
	Cost with water consumption = R$ 24,920.64 */month	Reduction of cost = R$ 24,920.64/month and investment value = R$ 2,991.89*/month		Total savings = R$ 21,908.75*/month

Source: 1 U$ = 2.04 R$ [12].

also starts using water for its productive process through reutilization, having financial and ecological savings of R$ 21,908.75 per month.

Besides the financial economy, there are also the ecological and social feasibilities, which are, in an unreachable level, with reduction to zero in the negative externalities, the company passes from polluting to sustainable, not causing environmental impacts, because there is no water consumption and no discharge of polluting effluent. Finally, the company would present a significant improvement in its image, as it would stop polluting rives.

4. Conclusions

This work showed how to reduce the financial and ecological costs, as well as the negative externalities at becoming sustainable by ECA theory. By measuring the investment performed, the authors checked a monthly saving of around R$ 21,908.75, thus the study shows that the process and the application of the methodology are efficient and may be employed not only by textile companies but also by the others after the adaptations necessary in their processes.

Acknowledgments

The authors thank to the UNINOVE and UNICAMP for financial supports.

References

[1] Bastian, E. Y. O. Guide of Environmental Techniques to the Textile Industry. TESB/SINDITÊXTIL: Sao Paulo, Brazil, 2009.

[2] Oliveira, P. A.; Rosa, J. M.; Silveira, E.; Levy, S. M.; Souza, R. R.; Tambourgi, E. B.; et al. Applying of Factorial Planning in Study of the Biodegradation of Reactive Black 5. *Química Têxtil* **2009,** *97,* 50-57.

[3] Rosa, J. M.; Tambourgi, E. B.; Santana, J. C. C. Factorial Planning: Study of Dyeing Behavior of a Reactive Dye in Dyeing Process of a 100% Cotton Fabrics. *Química Têxtil* **2012,** *107,* 46-52.

[4] Lucas, M.; Jeremias, P. F. P. T; Andreaus, J.; Barcellos, I. O.; Peralta-Zamora, P. Effluent Reutilization from Dyeing Process of Acrylic Fibers after Photo-Electric Treatment. *Química Nova* **2008,** *31,* 1362-1366.

[5] Romanini, V. The Values of Sustainability. *Revista Exame PME* **2007,** *9,* 22-33.

[6] Jimenez, I. C. Ecological Cost Accounting in Spain: Valuation of External Costs from Companies. Documento de trabajo 05/06. Burgos University, 2006.

[7] Rosa, J. M.; Tambourgi, E. B.; Santana, J. C. C. Reuse of Textila Effluent Treated with Advanced Oxidation Process by UV/H_2O_2. *Chemical Engineering Transactions* **2012,** *26,* 207-212.

[8] Zollinger, Z. *Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications on Organic Dyes and Pigments;* VCH Publishers: New York, 1991; p 205.

[9] Burrit, R. L.; Saka, C. Environmental Management Accounting Applications and Eco-Efficiency: Case Studies from Japan. *J. Clean. Prod.* **2006,** *14,* 1262-1275.

[10] Fresner, J.; Engelhardt, G. Experiences with Integrated Management Systems for Two Small Companies in Austria. *J. Clean. Prod.* **2004,** *12,* 623-631.

[11] Central Bank of Brazil. http://www4.bcb.gov.br (accessed Dec 26, 2012).

[12] SINDUSCON—Union of Construction Industry from São Paulo. http://www.sindusconsp.com.br (accessed July 10, 2009).

São Paulo - Brazil - May - 22nd to 24th - 2013
4th INTERNATIONAL WORKSHOP
ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION
"INTEGRATING CLEANER PRODUCTION INTO SUSTAINABILITY STRATEGIES"

Reactive and Vat Dyestuff in the Dyeing of Cotton: A Review of Energy and Water Consumption, Ecological Analysis and Effluent Treatment

ROSA, J.M. [a,b*], TAMBOURGI , E.B.[a], SANTANA, J.C.C.[c]COSTA, M. [b]

a. Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP

b. Programa de Pós-Graduação em Química Têxtil, Faculdade de Tecnologia SENAI Antoine Skaf

c. Programa de Mestrado em Engenharia de Produção, UNINOVE

**jotarosa@hotmail.com*

Abstract

This study compared reactive dyestuffs and vat dyestuffs in the dyeing of cotton, evaluating the reuse of the effluent generated, the ecological costs, water and energy consumption. The experiments with vat dyestuffs showed slight advantage in ecological costs, generating less molecules of carbon dioxide than the experiments conducted with reactive dyestuffs, lower consumption of energy, greater possibility of reuse of treated effluent, which presented decolorization efficiency above 99% in all cases .

Keywords: *reacitve dyestuff, vat dyestuff, dyeing of cotton, ecological costs.*

1. Introduction

In the Brazilian textile industry, the dyeing and the finishing of knitted fabrics of cotton had a growth of 237,638 ton in 2008 to 267,196 ton in 2010, representing a growth of 11 %. [1] In addition, the textile sector is responsible for a large part of the economy of developed countries, as well as the main economic activity of some developing countries.[2]

All the products are bleached, dyed, washed or printed and need an average amount of 75 liters of water for every kilogram treated.[2,3] When these data are compared, there is an alarming increase in water consumption of approximately 2.2 million cubic meters in three years. Due to scarcity of water and the high costs of treatment, it bec omes essential to search for alternative methods that allow the reuse of the effluent and, consequently, sustainability in the various processes of coloring.4 Therefore, the objective of this paper was to study the development of colors in cotton with two classes of dyestuff. Because of the event Cup FIFA World - Brazil, 2014, probably there will be an increase in the dyeing of the colors of the Brazilian flag, which are the Yellow (Pantone 120643), Green (Pantone 186024) and the Blue (Pantone 194035), these dyeing will be performed in tissues or in pieces made up of cotton, the main fiber used in current scenario of Brazilian clothing. These colors were developed analyzing the energy balances, fastness of the colors, ecological costs involved in dyeing proc esses and the possibility of reuse of water after a treatment of the effluent generated.

1.1. Reactive dyestuff

The reactive dyestuff is relatively easy to apply, has a good resistance to wet treatments and, in agreement with the Brazilian Association of the Chemical Industry (ABIQUIM), its use and trade account for 57% of all the dyestuffs used in Brazil. [5,6] A considerable amount of research on water treatment has been focused on the effluents originated from the dyeing with the kind of dyestuff, essentially for three reasons: firstly, fractions of the reactive dyestuff (10 to 50 %) are wasted during the process of dyeing (up to 0.6 g·L-1 can be detected in the effluent), because these dyes react not only with the fiber, but also with water; secondly, con ventional effluents treatment, adsorption and aerobic biodegradation mainly, demonstrate inefficient for the complete elimination of many reactive dyestuffs; and thirdly, they also require a large amount of water during the washing process in order to remove the hydrolyzed dyestuff from the surface of the fiber. [7,8,9,10] The reactive dyestuffs used in this study were a bi-functional type vinylsulphone and monochlorotriazine (C.I. Reactive Red 195), a bi-functional type vinylsulphone (C.I. Reactivate Black 5) and two monofunctional type vinylsulphone (C.I. Reactive Blue 19 and C.I. Reactive Blue 21).

1.2. Vat dyestuff

According to Zollinger (1991), from all dyestuff for cellulosic fibers these are the ones that present the best levels of fastness.[11] The production of vat dyestuff in Brazil was approximately 22% of the total of 23,000 tons of all dyestuffs produced by Clariant in 2010. The vat dyestuff is insoluble in water and the dyeing with the kind of dyestuffs is based on the principle of conversion of ke tones groups into sodium enolates groups by reduction in alkaline medium. This form is soluble in water and has a high substantivity to the cellulose. After the adsorption, migration and diffusion, the dyestuffs establish hydrogen bonds with the fiber. Aft er the dyeing step, the dyestuff needs an oxidation in order to returns in the original form. All vat dyestuffs contains two or more groups ketone (C = O), separated by a system of conjugated double bonds. Recent research efforts have concentrated on impro ved methods of manufacture and more economical finishing of traditional vat dyestuffs.[12,13,14] The vat dyestuff used in this paper were the C.I. Vat Yellow 33, C.I. Vat Blue 6, C.I. Vat Blue 18, C.I. Vat Green 1 and the C.I. Vat Green 3, all of them of high alkalinity, classified as IN process, with temperature of maximum affinity at 60 ºC, applied by semi-pigmentation process according to the manufacturer's instructions (Dystar).

2. Experimental

2.1. Laboratory Equipments

Gehaka AG 200 Analytical Balance, Konica Minolta CM-3600d Spectrophotometer, Nova Ética Jar -test 218 BDL, Mathis HT Alt-1, Perspirometer, Photochemical batch reactor with two 6W UV -C lamps and magnetical stirrer. Processing Machinery: HT Riviera Eco Metalwork with capacity of 50 kg and i nstaled potency of 7.4 kWh; Etna GHV-2000 steam generator with production capacity of $5.56 \cdot 10^{-1}$ kg·s^{-1}, maximum allowable operating pressure (MAOP) equal to 1.0 MPa operating with 85% of efficiency. Those equipments were used to calculate the energy balances and ecological cost.

2.2. Reagents

Solution of aluminum sulphate 10% and acrylic non-ionic polymer 5ppm supplied by Damarfe-Brazil; sodium chloride, sodium carbonate, hydrogen peroxide 35%, sulfuric acid 98%, sodium hydroxide 50ºBé, sodium silicate 95% and sodium dithionite 90% supplied by Cromoline - Brazil; non- ionic wetting agent, non-ionic detergent, anionic levelling agent, catalase enzyme, C.I. Reactive Yellow 145, C.I. Reactive Red 195, C.I. Reactive Blue 19, C.I. Reactive Blue 21 and C.I. Reactiv e Black 5 supplied by Golden Quimica - Brazil; C.I. Vat Yellow 33, C.I. Vat Blue 6, C.I. Vat Blue 18, C.I. Vat Green 1 e C.I. Vat Green 3 supplied by Dystar - Brazil.

2.3. Other materials

Cotton knit, 30/1 Ne carded yarn, LFA 7.5 and gramature of 120 g·m^{-2}, produced in an Orizio circular monofronture machine, John/C model, 3.0 feeders· inch^{-1}, diameter of 30 inch, 28 gauge, 30 RPM.

2.4. Procedures

The dyeing processes were carried out using a 10:1 liquor ratio. The recipes of dyeing with reactive dyestuff are described in the Table 1 and the complete process is shown graphically in the Figure 1. The dyeings were executed under the instructions of the Golden Química, the company that supplied the reactive dyestuff used in this study.

***Table 1**. Recipes of dyeings with reactive dyestuffs*

	Dyestuffs and auxiliaries	Yellow 120643	Blue 194035	Green 186024
A	Non-ionic wetting agent ($g \cdot L^{-1}$)	0.50	0.50	0.50
	Non-ionic detergent ($g \cdot L^{-1}$)	1.00	1.00	1.00
	Levelling agent ($g \cdot L^{-1}$)	1.00	1.00	1.00
	Sodium hydroxide 50 ºBé ($mL \cdot L^{-1}$)	2.00	2.00	2.00
	Sodium silicate ($g \cdot L^{-1}$)	0.50	0.50	0.50
	Hydrogen peroxide 35 % ($mL \cdot L^{-1}$)	2.00	2.00	2.00
B	Sulfuricacid98%($mL \cdot L^{-1}$)	0.14	0.14	0.14
C	Catalase enzyme (%)	0.50	0.50	0.50
D	Sodium chloride ($g \cdot L^{-1}$)	30.00	60.00	60.00
E	C.I. Reactive Yellow 145 (%)	1.00	-	1.10
	C.I. Reactive Red 195 (%)	-	0.48	-
	C.I. Reactive Blue 19 (%)	-	1.10	0.80
	C.I. Reactive Blue 21 (%)	-	-	1.50
	C.I. Reactive Black 5 (%)	-	1.7000	-
F	Sodium carbonate ($g \cdot L^{-1}$)	10.00	15.00	15.00
G	Levelling agent ($g \cdot L^{-1}$)	1.00	1.00	1.00

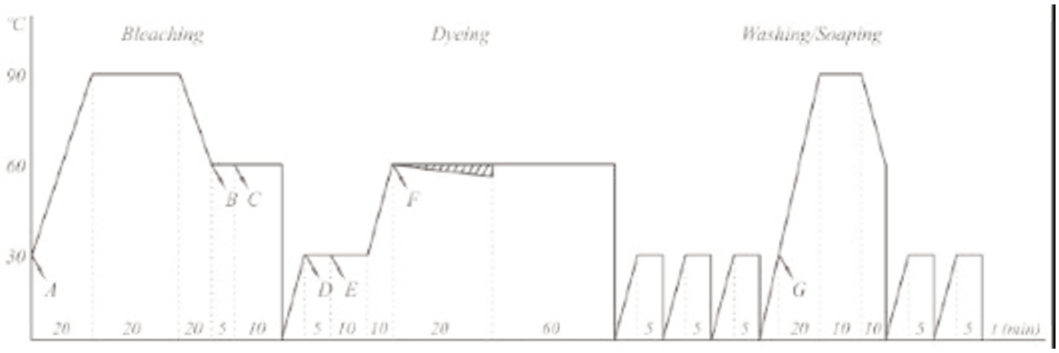


***Figure 1**. Procedure of the dyeing process with reactive dyestuffs*

The recipes of dyeing with vat dyestuff are described in the Table 2 and the complete process is shown graphically in the Figure 2. The dyeings were executed by the semi-pigmentation process proposed by Dystar, the company that supplied the vat dyestuff used in this study. All baths from all dyeings were collected and stored for the tests of effluents treatment.

***Table2**. Recipes of dyeings with vat dyestuffs*

	Dyestuffs and auxiliaries	Yellow 120643	Blue 194035	Green 186024
A	Non-ionic Wetting Agent ($g \cdot L^{-1}$)	0.50	0.50	0.50
	Sodium Hydroxide 50 ºBé ($mL \cdot L^{-1}$)	8.00	15.00	12.00
B	C.I. Vat Yellow 33 (%)	0.90	-	0.66
	C.I. Vat Blue 6 (%)	-	1.40	-
	C.I. Vat Blue 18 (%)	-	1.50	-
	C.I. Vat Green 1 (%)	-	-	0.66
	C.I. Vat Green 3 (%)	-	0.55	0.66
C	Sodium Dithionite ($g \cdot L^{-1}$)	4.00	8.00	6.00
D	Non-ionic Detergent ($g \cdot L^{-1}$)	1.00	1.00	1.00
	Levelling agent ($g \cdot L^{-1}$)	1.00	1.00	1.00
	Sodium Carbonate ($g \cdot L^{-1}$)	0.50	0.50	0.50
	Sodium Metasilicate ($g \cdot L^{-1}$)	0.50	0.50	0.50
	Hydrogen Peroxide 35 % ($mL \cdot L^{-1}$)	2.00	2.00	2.00
E	Sulfuric Acid 98 % ($mL \cdot L^{-1}$)	0.14	0.14	0.14
F	Catalase Enzyme (%)	0.50	0.50	0.50

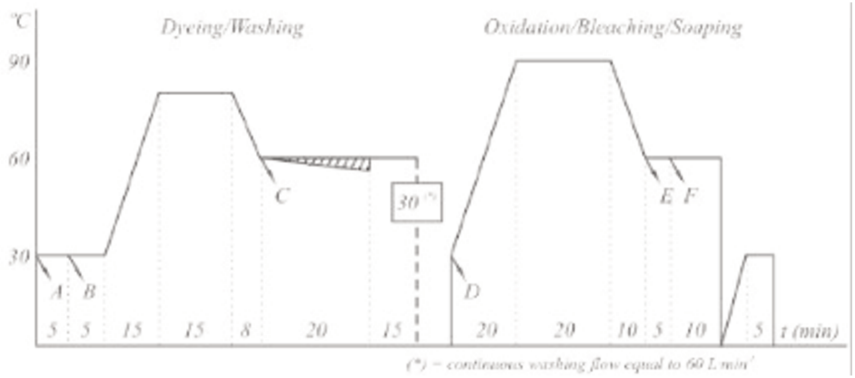


***Figure 2**. Procedure of the dyeing process with vat dyestuffs*

The Reflectance (%R) was determined by spectrophotometry under illuminant D65 and in the wavelength of maximum reflection of the colors. The treatment of the effluents was made in two principal steps, as illustrated in the Figure 3 and described below.

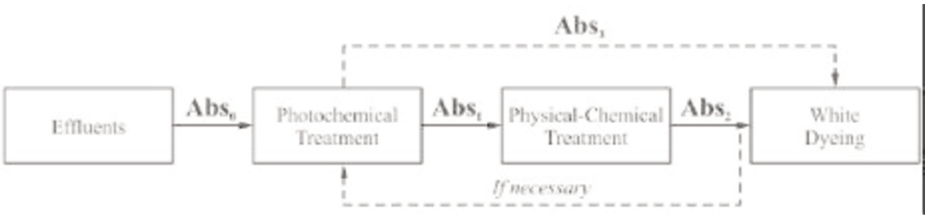


***Figure 3**. Blocks diagram representing the treatment of effluents*

Photochemical Treatment : o xidative processes advanced are characterized by the production of hydroxyl radicals that are highly reactive and show selectivity of attack with capacity to oxidize several organic compounds with a potential reduction of E_0 =2.8V.[15,16,17] All experiments were carried out in a photochemical batch reactor, with capacity of 1000 mL. The temperature was monitored using a thermometer and kept constant at 296 K, with constantly magnetic stirring. All samples were diluted five times and the UV irradiation was provided by two lamps (Phillips UV -C TUV 6 W) emitting a wavelength of 253.7 nm. Adding $2.27 \cdot 10^{-2}$ mol· L^{-1} of H_2O_2 and adjusting the pH value to 7.0, the samples were kept at those conditions for one hour. [18] The visible spectra during the degradation of dyestuff were recorded between 400 and 700 nm by spectrophotometry. The visible color removal was measured in the wavelength of maximum absorption. The aliquots were analyzed in acrylic buckets with 1.0 cm of optical path. The data were used to calculate the decolorization efficiency (D_{Ef}).

Physical-chemical treatment: after the photochemical step, the samples wers ubmittedtosame conditions of College of Technology SENAI Antoine Skaf effluent treatment plan. The parameters and the amount of chemicals used in Jar-Test were 20 RPM of mixing speed, 20 min of flocculation time and 20 min of sedimentation time, using 1. 5 $mL.L^{-1}$ of aluminum sulphate 10% and 1.0 $mL.L^{-1}$ of 5 ppm polymer solution. The visible spectra after the treatment of dyestuff were recorded by spectrophotometry. The visible color was measured in the wavelength of maximum absorption. The aliquots were analyzed in acrylic buckets with 1.0 cm of optical path.

In order to verify the effectiveness of the treatment were made three dyeing of white, being one with the treated effluent of reactive dyeing, one with the treated effluent of vat dyeing and one with demineralized water. The recipe and the process of the white dyeing are described in Rosa et al. [19] and the results were compared by spectrophotometry under illuminant D65, CIELAB system.

For the calculation of the efficiency of discoloration (D_{Ef}) in the complete treatment of effluent was used the Equation 1:

$$\%D_{Ef} = \left[1 - \left(\frac{Abs_f}{Abs_o}\right)\right] \cdot 100 \quad (1)$$

where: D_{Ef} = decolorization eficiency; Abs_o = initial absorbance and Abs_f = final absorbance

HT Riviera Eco metalwork:t he theoretical consumption of electric energy for each kilogram of substrate processed was determined by the time of process, applying the Equation 2.

$$Q_1 = \frac{t \cdot kWh \cdot 1000 \cdot 60}{50} = t \cdot kWh \cdot 1200 \quad (2)$$

where: Q_1 = $J \cdot kg^{-1}$; t = minutes and kWh = instaled potency

For the amount of calorific energy required for each kilogram of substrate processed, was applied the Equation 3.

$$Q_2 = \Delta T \cdot Cp_{H_2O} \cdot m_{H_2O} \cdot 10^{-3} \quad (3)$$

where: Q_2 = $J \cdot kg^{-1}$;T=Kelvin;Cp=$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ and m = grams, adopting specific mass of water equal to 1.0 $g \cdot cm^{-3}$ and liquor ratio = 10:1

Steam Generator Etna GHV-2000: according to the supplier of fuel gas, the Gas Company of São Paulo (Comgas), the fuel gas is a gas mixing and has 89.0 % of methane, 6.0 % of ethane and 1.8 % propane. Based on the Inferior Calorific Power (ICP) standards laid down by ASTM D 3588 -98 as being $3.70 \cdot 10^7$ $J \cdot m^{-3}$ for methane, $7.00 \cdot 10^7$ $J \cdot m^{-3}$ to the ethane and $9.23 \cdot 10^7$ $J \cdot m^{-3}$ of propane, the ICP calculated for the gas mixing was $4.02 \cdot 10^7$ $J \cdot m^{-3}$.[20] In order to calculate the volume of gas needed for heating the amount of water used for dyeing a kilogra m of substrate, was used the Equation 4, as described below.

$$V_1 = \frac{Q_2}{4.0 \cdot 10^7 \cdot E} \quad (4)$$

where: V_1 =$m^3 \cdot kg^{-1}$;Q_2 = $J \cdot kg^{-1}$ eE_{SG} = efficiency of steam generator

Calculation of the emission of CO_2: To calculate CO_2 emissions during the supply of heat energy, adopting that the gas is ideal and it is in normal conditions of pressure and temperature, was used the Equation 5.

$$mCO_2 = \frac{P \cdot V_1 \cdot 4.4 \cdot 10^{-2} \cdot CF}{R \cdot T} \quad (5)$$

where: mCO_2 = kg; P = 101.3 kPa; V_1 =m^3; R = 8314 $m^3 \cdot kPa \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; T = 273.15 K e CF = Factor carbon in the gas mixing equal to 1.10

3. Results and discussion

Dyeings: the results of dyeing processes are described in Table 3, by the values of reflectance (%R), the partial deviations (DL*, Da* and Db*) and the total deviations (DE). The total deviation between the colors did not exceeded 2.0, and those data are acceptable when compared with the standards used in the Brazilian industry of clothing.

***Table3**. Results of dyeings according CIELab system*

Pantone/Color	Data	Reactive	Vat	Partial Deviation	Total Deviation
120643/Yellow at 560 nm	%R	76.72	75.94	0.78	-
	L	86.88	85.43	1.45	
	a	-4.73	-4.67	-0.06	DE = 1.92
	b	65.56	64.3	1.26	
194035/Blue at 440 nm	%R	7.81	6.97	0.84	-
	L	31.3	32.61	-1.31	
	a	-2.54	-2.61	0.07	DE = 1.31
	b	-20.56	-20.48	-0.08	
186024/Green at 530 nm	%R	13.38	14.2	27.58	-
	L	43.5	44.08	-0.58	
	a	-24.92	-24.34	-0.58	DE = 0.83
	b	10.11	9.95	0.16	

*Obs: **%R** = reflectance; **L**, **a** and **b** = axis values from CIELab system; DE = total deviation*

In Table 4 are described the results of all stages of treatment of effluents. The experiments were undertaken to study just total decolorization for later reuse of water in new dyeings. The values such as salinity, chemical and biological oxygen demand or total organic c arbon were not assessed, even because the intention was not discharge the effluent. According to Rosa, Tambourgi and Santana (2012), these values did not interfere negatively in five dyeing performed consecutively after the photochemical treatment of its effluent.

***Table 4**. Results of effluent treatment: **Abs0** = absorbances of effluent without treatment; **Abs1** = absorbances after first photochemical treatment; **Abs2** = absorbances after physical-chemical treatment; **Abs3** = absorbances after second photochemical treatment (if necessary) and **%DEf** = decolorization efficiency*

Pantone/Color	Dyestuff	Abs0	Abs1	Abs2	Abs3	AbsFinal	%DEf
120643/Yellow	Reactive	0.1244	0.0135	0.0082	-	0.0082	93.41
	Vat	0.0377	0.0246	0.0002	-	0.0002	99.47
194035/Blue	Reactive	0.2518	0.0157	0.0094	-	0.0094	96.27
	Vat	0.3517	0.3449	0.0001	-	0.0001	99.97
186024/Green	Reactive	0.3492	0.1317	0.0332	0.0084	0.0084	97.59
	Vat	0.0360	0.0321	0.0001	-	0.0001	99.72

The bests values of decolorization were presented in the treatment of vat dyeings effluent, which had values close to zero with decolorization efficiency (D_{Ef}) above 99% in all cases. In addition, the effluent of the color Green 186024 made with reactive dyestuff had to be treated twice in photochemical step, in order to obtain a better result of decolorization. After the complete treatment, the effluents were used to make a white dyeing, comparing to a same one made with demineralized water. Both dyeings made with treated effluent had total deviation (DE) values lower than 2.0 when compared with the dyeing done with demineralized water. However, the treated vat effluent obtained nearest Luminosity (DL*) value than the treated reactive effluent. All values are described in the Table 5.

***Table 5**. White dyeings results*

White dyeing made with:	DL
Water (Standard)	0.00
Treated effluent – Vat Dyestuffs	**-0.52**
Treated effluent – Reactive Dyestuffs	-1.19

*Obs: **DL** = luminosity axis deviation*

Ecological Costs: the dyeings with vat dyestuffs also had lower values of ecological costs than the dyeings with reactive dyestuffs. The consumption of calorific and electrical energy of the vat dyeings were $5.08 \cdot 10^5$ joules lower than the reactive dyeings. The consumption of the fuel gas was also lower in $3.55 \cdot 10^{-3}$ cubic meter. As expected, the emission of carbon dioxide molecules was also lower in $7.80 \cdot 10^{21}$ molecules. The results are shown in Table 6.

***Table 6**. Ecological costs*

Dyestuff	Electricenergy (J)	Calorificenergy (J)	Gas fuel (m^3)	Emission of CO_2 Kg	Emission of CO_2 Molecules
Reactive	$2.09 \cdot 10^6$	$6.27 \cdot 10^3$	$1.33 \cdot 10^{-2}$	$2.15 \cdot 10^{-2}$	$2.93 \cdot 10^{22}$
Vat	$1.58 \cdot 10^6$	$4.06 \cdot 10^3$	$9.77 \cdot 10^{-3}$	$1.57 \cdot 10^{-3}$	$2.15 \cdot 10^{22}$
Delta	$\mathbf{5.06 \cdot 10^5}$	$\mathbf{1.67 \cdot 10^3}$	$\mathbf{3.55 \cdot 10^{-3}}$	$\mathbf{5.72 \cdot 10^{-4}}$	$\mathbf{7.80 \cdot 10^{21}}$

4. Conclusion

It was demonstrated that the vat dyestuffs have certain advantages on the reactive ones. The dyeings presented smaller ecological costs values and have a great possibility of reutilization of their effluent. However, the dyeings made with kind of dyestuff need a little more attention tha n the dyeings with reactive dyestuff, mainly because of the greater number of variables in their processes. In addition, the final use of the fabric is also very important, as well as the customer's decision on which type of needed product. It is important to note that many studies must be made before dyeing any type of product. The variety of classes of dyestuff for the textile industry is immense and previous studies are extremely important to obtain the best results.

5. References

1.Prado MV. Sectoral Report of the Brazilian Textile Industry, ABIT/IEMI, 2011.

2.Ignachewski F, Fujiwara ST, Cótica LF, Carneiro LM, Tauchert E and Peralta -Zamora P. Degradation of reactive dyes by photo-fenton process involving the use of molecular sieve 4A modified with Fe^{3+}. Quim. Nova 2010; 338: 1640-1645.

3.Ruschioni R. Finishing processes in wet opened knitted under ecological considerations and aspects of quality. Rev. Quim. Text. 2007; 86: 54 -65.

4.Riera-Torres M, Gutierrez-Bouzan MC, Morell JV, Lis MJ and Crespi M. In fluence of electrochemical pre-treatment in dyeing wastewater reuse for five reactive dyes. Text. Res. J. 2011; 81(18): 1926 -1939.

5.Salem V. Textile Dyeig: Fibers, Concepts and Technologies. Ed. Blucher, Sao Paulo, Brazil, 2010; 151-174.

6.Abiquim – Brazilian Association of Chemical Industry. Sectoral Activities: Dyes and Pigments, 2009. Avaiable at www.abiquim.org.br/corantes.

7.Al-Degs YS, El-Barghouthi MI, El-Sheikh AH and Walker GM. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. Dyes Pig. 2008; 77(1): 16 -23.

8.Rosa, JM. Reactive or Vat Dyes? Advantages and disadvantages in the dyeing of 100% yarn cotton. Rev. Quim. Text. 2008; 93: 12 -28.

9.Oliveira PA, Rosa JM, Silveira E, Levy SM, Souza RR, Tambourgi EB and Santana JCC. Study of Decomposition and Reuse of Textile Effluent: A Comparison between Biological and Advanced Oxidative Process. Rev. Quim. Text. 2009; 97: 48 -54.

10.Belessi V, Romanos G, Boukos N, Lambropoulou D and Trapalis C. Removal of Reactive Red 195 from aqueous solutions by adsorption on the surface of TiO2 nanoparticles. J. Hazard. Mater. 2009; 170: 836-844.

11.Zollinger Z. Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications on Organic Dyes and Pig -ments. 2nd Edition, New York, VCH Publishers, Inc, 496 p., 1991.

12.Shore J. Colorants and Auxiliaries, v.1: Colorants, 2nd Edition, SDC, Manchester, UK, p. 356 -443, 2002.

13.Park J and Shore J. Practical Dyeing, v.2, p. 50 -51, Society of Dyers and Colourists, Manchester, UK, 2004.

14.Kuriechen SK, Murugesan S, Raj SP and Maruthamuthu P. Visible light assisted photocatalytic mineralization of Reactive Red 180 using colloidal TiO_2 and oxone. Chem. Eng. J. 2011; 174: 530-538.

15.Ghodbane H and Hamdaoui O. Decolorization of antraquinonic dye, C.I. Acid Blue 25, in aqueous solution by direct UV irradiation, UV/H_2O_2 and UV/Fe(II) processes. Chem. Eng. J. 2010; 160: 226-231.

16.Günes Y, Atav R and Namirti O. Effectiveness of ozone in decolorization of reactive dye effluents depending on the dye chromophore. Text. Res. J. 2012; 82: 994 -1000.

17.Rosa JM. Sustainability in Textile Processing: Production of dyes with reuse of treated wastewater by photocatalysis UV/H_2O_2. Dissertation, Nine of July University, 2010.

18.Rosa JM, TambourgiE B and Santana JCC. Reuse of Textile Effluent Treated with Advanced Oxidation Process by UV/H_2O_2. Chem. Eng.Transaction 2012; 26: 207-212.

19.José HJ. Combustion and Fuels. Food and Chemical Engineering Department. Federal University of Santa Catarina – UFSC, 2004.

Acta Scientiarum



http://www.uem.br/acta ISSN printed: 1806-2563 ISSN on-line: 1807-8664 Doi: 10.4025/actascitechnol.v35i3.16210

A bootstrapped neural network model applied to prediction of the biodegradation rate of reactive Black 5 dye

Kleber Rogério Moreira Prado[1], Jorge Marcos Rosa[2,3], José Carlos Curvelo Santana[1], Elias Tambourgi[3], Wonder Alexandre Luz Alves[1] and Fabio Henrique Pereira[1]

*[1]Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção, Universidade Nove de Julho, Av. Francisco Matarazzo, 612, 05001-100, São Paulo, São Paulo, Brazil. [2]Faculdade de Tecnologia SENAI Antoine Skaf, São Paulo, São Paulo, Brazil. [3]Departamento de Engenharia de Sistemas Químicos, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, Brazil. *Author for correspondence. E-mail: fabiohp@uninove.br*

ABSTRACT. Current essay forwards a biodegradation model of a dye, used in the textile industry, based on a neural network propped by bootstrap remodeling. Bootstrapped neural network is set to generate estimates that are close to results obtained in an intrinsic experience in which a chemical process is applied. *Pseudomonas oleovorans* was used in the biodegradation of reactive Black 5. Results show a brief comparison between the information estimated by the proposed approach and the experimental data, with a coefficient of correlation between real and predicted values for a more than 0.99 biodegradation rate. Dye concentration and the solution's pH failed to interfere in biodegradation index rates. A value above 90% of dye biodegradation was achieved between 1.000 and 1.841 mL 10 mL^{-1} of microorganism concentration and between 1.000 and 2.000 g 100 mL^{-1} of glucose concentration within the experimental conditions under analysis.

Keywords: resampling, pattern recognition, textile dyes, treatment of effluents, simulation.

Um modelo de rede neural *Bootstrap* aplicado na predição da taxa de biodegradação do corante reactive Black 5

RESUMO. Este trabalho propõe um modelo de projeção da biodegradação de um corante, utilizado no processo industrial têxtil, baseando-se em rede neural apoiada por reamostragem *bootstrap*.A rede neural com *bootstrap* é usada para gerar estimativas que se aproximem dos resultados obtidos em uma experiência intrínseca na qual se aplicou um processo químico. *Pseudomonas oleovorans* foi utilizado na biodegradação do reactive Black 5. Os resultados mostram uma breve comparação entre a informação estimada pelo método proposto e os dados experimentais, com um coeficiente de correlação entre os valores reais e previstos para a taxa de biodegradação, acima de 0,99. A concentração de corante e o pH da solução não tiveram interferência nos valores de índice de biodegradação. Um valor superior a 90% de biodegradação do corante foi alcançado entre 1,000-1,841 mL 10 mL^{-1} de concentração de microorganismos e 1,000-2,000 g 100 mL^{-1} de concentração de glucose, na condição experimental deste estudo.

Palavras-chave: reamostragem, reconhecimento de padrões, corantes têxteis, tratamento de fluentes, simulação.

Introduction

The treatment of effluents in textile industries has become a very important issue. There are over 100,000 commercially available dyes and more than 7x107 tons of dyestuff produced annually worldwide (AKHTAR et al., 2005; ROBINSON et al., 2001). These dyes are widely used in a number of industries, such as textiles, food, cosmetics and printing, although the textile industry is the greatest consumer of dyes (PANDEY et al., 2007). In Brazil, there are 5,000 textile industries distributed into large (11%); small (21%) and very small (68%) companies. Whereas the Brazilian textile sector occupies 5th place in direct jobs and 6th in turnover, the production of dye in Brazil reaches 26,500 ton per year (SILVEIRA et al. 2009b; ULSON DE SOUZA et al., 2007). Moreover, it is estimated that at least 20% of textile dyes in the dyeing process are discharged into effluents due to losses during the process for color fixing to the fibers.

The removal of these compounds from industrial waste is one of the major environmental problems faced by the textile sector. In fact, the non-treatment of these effluents may cause serious risks to the environment and, consequently, to the whole productive chain. Therefore, the development of effluent treatment technologies is currently of great relevance due to increasing ecology conscience-awareness and to strict environmental law. Further, when companies implement new and efficient systems of effluent treatment, they show a proactive and committed stance towards environmental problems by assessing and eliminating its negative externalities. In other words, they refrain from causing impacts from their production process and, by becoming sustainable, no water consumption and discharge of polluting effluent occur.

However, the treatment of effluents by textile industries becomes more complicated with the common use of several other chemicals with different composition, such as moisturizers, colorants, electrolytes, dispersers, pH controllers, stabilizers and others used during the coloring process.

The main techniques in the literature on effluent treatment are adsorption, precipitation, biological and chemistry degradation, electrochemistry and photochemistry. Currently, the most popular methods of color removal from wastewater involve physical and chemical processes that, besides being expensive, usually include the formation of a concentrated sludge that creates a secondary and highly significant disposal problem (CHANG; KUO, 2000).

Although integrated chemical methods seem to be feasible for the treatment of such wastewater, biological methods should preferably be used when costs and technical advantages are taken into account (YU et al., 2010). Environmental biotechnology is constantly trying to find more and more solutions for the biological treatment of dye-contaminated wastewater. Although numerous microorganisms are capable of decolorizing dyes, only a few are able to mineralize these compounds into CO_2 and H_2O (JUNGHANNS et al., 2008). Although under aerobic conditions, azo dyes are not easily metabolized by bacteria (ROBINSON et al., 2001), several bacterial strains, including Pseudomonas oleovorans, may enzymatically reduce under anaerobic conditions the azo bonds in the dye molecule to produce colorless by-products (SILVEIRA et al., 2009b).

Due to the toxicity and low biodegradability of azo dyes, it is suggested that more effective treatment methods, such as advanced oxidation processes (AOPs), should be employed for the destruction of these compounds in wastewater (KIM et al., 2004; MOHAJERANI et al., 2011). However, the main costs of the Fenton reaction process with H_2O_2 are disadvantageous. Further, the addition of Fe^{2+} produces a brown turbidity that causes the combination of hydroxyl radical. Fe^{2+} reacts with hydroxyl radicals as a scavenger and since this contaminant should be removed from the effluent the process becomes more expensive still (KIM et al., 2004).

Due to these issues, several researches have been carried out to find an efficient approach to simulate different process for the degradation of azo dyes (ALEBOYEH et al., 2008; BALAN et al., 1999; CEYLAN, 2008; DANESHVAR, et al., 2006; GUIMARÃES; SILVA, 2007; GUIMARÃES et al., 2008; MOHAJERANI et al., 2011; SOLEYMANIA et al., 2011; ZAREI et al., 2010). Consequently, the use of

artificial neural network models is widespread and shows good results in the prediction of degradation rates under different conditions.

However, neural networks are limited by the size of the experimental data set. Neural network experiments are conducted by using a division of the available data into training, selection, and test sets (PANCHAL et al, 2011). Unfortunately, the determination of constant values from experimental procedure has many limitations. In such cases, the initial collected data set is often very small, the magnitude of variable effects is sometimes ambiguous and data collection costs are high. Data division into multiple subsets is therefore very unproductive since less data are produced than those expected for a single subset.

An alternative method to overcome these problems is the use of a re-sampling approach such as the bootstrap method based on an imitation of a probabilistic process and on the information supplied by a given small set of random samples. Research has shown the feasible of the bootstrapping technique for estimating objects out of sample by redrawing small subsets (EFRON, 1979; EFRON; GONG, 1983). However, the use of this approach to estimate dye biodegradation rate is practically nonexistent.

Coupling bootstrap and artificial neural networks has produced some improved prediction models in different areas (FRANKE; NEUMANN, 2000; LAJBCYGIER; CONNOR, 1997). Through such an approach, the bootstrap method is used to create several designed data sets to train different neural networks. This approach identifies the distribution of a statistical estimation for the construction of confidence intervals for values that are being predicted (in this case, dye biodegradation rate). Of course, decisions based upon a number of experiments with different subsets may produce much more reliable results and may at least mitigate the sampling bias. The latter issue is an important problem in the neural network approaches and an inevitable consequence of the limited number of samples that it is possible to record in a real experiment (FRANKE; NEUMANN, 2000; LAJBCYGIER; CONNOR, 1997).

In current assay, the bootstrap method has been applied within a neural network context to create an improved dye biodegradation prediction model. Pseudomonas oleovorans was used in the biodegradation of reactive Black 5 and the predicted results of the designed model and the experimental data were compared to validate the proposed numerical approach.

Material and methods

Material

The microorganism Pseudomonas oleovorans (CMAI 703) was obtained from the Brazilian Collection of Industrial and Environmental Microorganisms of the State University of Campinas, Campinas SP Brazil. The Reactive Black 5 was obtained from the Department of Chemical Engineering of the Federal University of Sergipe, Brazil. Glucose, mono-and di-basic potassium phosphate were provided by Merck (Darmstadt, Germany).

Design and Experimental System

Table 1 shows the experimental design 24-1 drawn up to study the effect of dye (C dye, mg L-1), glucose (C glucose, g 100 mL-1), microorganism (C mo, mL L-1) concentrations and pH (pH) on dye biodegradation (%Biod) at initial time. Experimental studies were carried out in 250-mL conical flasks containing mineral medium and inoculated with Pseudomonas oleovorans at 180 rpm, room temperature and pressure at 27°C and 1 atm respectively, in an orbital shaker, for seven days. The samples were then centrifuged and dye biodegradation were estimated every 4 hours by a spectrophotometer at 600 nm (SILVEIRA et al., 2009b). When the sample was digested, COD material in that sample was oxidized by the dichromate ion. This procedure resulted in the change of

chromium from the hexavalent (VI) to the trivalent (III) state. The two chromium species exhibited a color and absorbed light in the visible region of the spectrum. The dichromate ion ($Cr_2O_7^{2-}$) absorbed strongly in the 400 nm region, whereas the chromic ion (Cr^{3+}) absorbed much less. On the other hand, in the 600 nm region, the chromic ion absorbed strongly and the dichromate ion had a near zero absorption (Standard Method 5220 D). The iodine-metric method (Winkler method) was used to determine OD concentration on zero and five day times for the measurement of BOD_5 content. The titrating metric method (Walkley-Black method) was employed to determine TOC content. All methods are shown in APHA (1995).

$$X_1 = (C_{dye} - 0.1000)/0.0500 \quad (1)$$

$$X_2 = pH - 7.000 \quad (2)$$

$$X_3 = (C_{mo} - 1.000)/0.500 \quad (3)$$

$$X_3 = (C_{Glucose} - 1.000)/0.500 \quad (4)$$

The biodegradation index was given by

$$\%Bio = [(C_{dye}\ Initial - C_{dye}\ Final)/(C_{dye}\ Initial)] * 100 \quad (5)$$

The Proposed Bootstrapped Neural Network prediction model

The bootstrap method is based on the imitation of the probabilistic process using the information from a given small set of random samples. Given an original (small) dataset, the method estimates the standard error of some parameter of interest using the samples as an approximation of the population. Specifically, it takes samples with replacement from the original dataset to approximate samples from the population. A simple algorithm to illustrate the bootstrap method may be defined by the three steps below (JOHNSON, 2001):

(1) Sample values with replacement from the original data and compute the parameter of interest p.

(2)Repeat step (1) from a moderate to a great number of times, B, to come up with bootstrap estimates $p_1, p_2, \ldots, p_B$.

(3) Use the standard deviation of the B estimates in step (2) to estimate the probability distributions describing the prediction process, the standard error, and the confidence interval.

In this case, the original data set obtained from the experimental design was used to generate thirty-bootstrapped-data set for training feed-forward neural networks. The artificial neural network may be defined as a set of mathematical methods and computational algorithms designed to simulate the process of information handling and the knowledge acquisition on the human brain. Since it is inspired by human brain biology, the neural network has basic elements such as artificial neurons, synapses, neural weights, transfer functions and others (HAYKIN, 1999). The artificial neurons are grouped into layers and connected in parallel. The first layer of the neural network is called the input layer and it has a number of neurons equal to the number of independent variables. Similarly, the last is the output layer and its neurons return the correspondent values of the dependent variables. Depending on the problem, one or more hidden layers may be located between the input and output layers. The number of neurons in these hidden layers may also be defined according to the problem and the computations performed by an artificial neuron are determined by the transfer functions they

apply. Therefore, the number of layers, the number of nodes in each layer and the transfer function define the configuration of a neural network. In the Neural Network training process, the input variables (concentrations of dye, pH, microorganism and glucose) are normalized within the 0-1 range and are connected to the hidden neurons by weights and bias. The neurons of the network subsequently receive this input signal and transform it into output signal that is transmitted to the next neuron in the processing direction, according to the inputoutput behavior defined by the transfer function. This process is accomplished in an iterative way in order to find a set of connection weights and biases that minimize the mean square error between the observed and the predicted output in the output layer.

In current assay, the bootstrap method has been used to generate thirty data sets for the neural network training. In this phase, neural networks were used with two hidden layers, 5 neurons in both layers, and bootstrapped training sets with 100 samples with replacement. Such configuration of the neural networks was reached experimentally for values within the 1-5, 2-15 and 20-100 range for number of layers, number of neurons in hidden layers and bootstrap sample size, respectively. Figure 1 shows the neural network configuration.

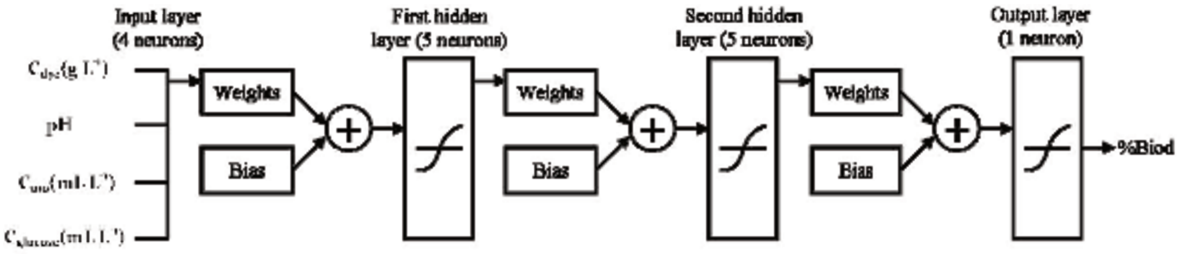


Figure 1. The neural network configuration.

The number of neural networks was chosen to ensure a statistical estimation precision of about 8% with 95% confidence rate. Further, tangent sigmoid as transfer function and gradient descent with momentum backpropagation training with 0.2 of learning rate were employed (HAYKIN, 1999).

A sensitivity analysis was also performed to quantify the effect of each input variable on the network output. The sensitivity analysis approach, proposed by Fish and Blodgett (2003) and Delen et al. (2006), was adopted in current investigation. The basic idea of this method was to disturb one input variable value within a reasonable interval while keeping all the other variables unchanged. At the same time, the corresponding variation of network output was recorded and the effect of changing a single explanatory variable on the network output was found.

The model selection was also guided by the simple strategy of directly focusing on the increase of the coefficient of correlation between the outcomes and their predicted values, taking all the difficulties of this task into consideration (CURRY; MORGAN, 2006).

After the training, the neural networks were used to generate new data sets to improve the original set. This second step determined all the output values for dye biodegradation. The mean value of the output from the 30 bootstrapped neural networks was used as a predicted value of response biodegradation rate. The resulting prediction, based on a number of experiments inevitable consequence of the limited number of with different subsets, may produce much more samples that it is possible to record in a real reliable results and may at least mitigate the experiment. Figure 2 illustrates the whole sampling bias, which is an important problem in prediction process. the neural network approaches and is an inevitable consequence of the limited number of samples that it is possible to record in a real experiment. Figure 2 illustrates the whole prediction process.

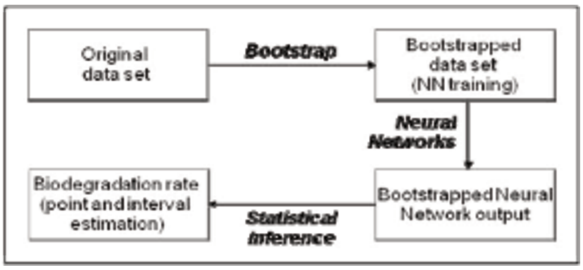


Figure 2. The proposed bootstrapped neural network approach.

Results and discussion Experimental results

Table 1 shows the experimental plan and results for each assay. Most trials showed an over 90% biodegradation rate of reactive Black 5. Apparently, there was a greater influence of the microorganism content than by other factors. However, glucose concentration cannot be excluded from these important factors, because a low biodegradation index had been observed under its lower concentration. The best result occurred at 0.15 g L-1 of dye, pH 6, 1.5 mL L-1 of microorganism and 1 g 100 mL-1 of glucose, with a biodegradation index of 96%.

Table 1. Experimental design for dye biodegradation. Cdye, Cmo and Cglucose are, respectively, the concentrations of dye, microorganism and glucose; %Biod is the biodegradation index.

Assay	C_{dye} (g L^{-1})	pH	C_{mo} (mL L^{-1})	$C_{glucose}$ (%)	% Biod
1	0.05	6	0.5	1	60.46
2	0.05	6	0.5	2	72.03
3	0.05	8	0.5	1	42.03
4	0.05	8	0.5	2	38.52
5	0.15	6	1.5	1	92.61
6	0.15	6	1.5	2	96.62
7	0.15	8	1.5	1	90.53
8	0.15	8	1.5	2	92.52
9	0.1	7	1	1.5	90.50
10	0.1	7	1	1.5	90.44
11	0.1	7	1	1.5	91.38
12	0.1841	7	1	1.5	89.79
13	0.0159	7	1	1.5	85.36
14	0.1	5.682	1	1.5	90.19
15	0.1	5.318	1	1.5	86.32
16	0.1	7	1.841	1.5	95.04
17	0.1	7	0.159	1.5	84.71
18	0.1	7	1	2.341	66.82
19	0.1	7	1	0.659	5.73

Table 2 shows measurements of the chemical parameters. A higher removal percentage for all parameters may be observed. According to Silveira et al. (2009a and b), COD/BOD rate between 1.5 and 2.5 demonstrated that effluent was biodegradable. Consequently, as shown in Table 2, the dye effluent used in current experiment was highly biodegradable.

Golob et al. (2005) achieved a significant result for the coagulation and precipitation of the dye, with more than 90% removal of reactive Black 5, using Al2(SO4)3 as precipitant agent. However, high concentrations of dissolved solid and chemicals were observed after the process. Consequently, the process may be discarded because it increased the environment contamination due to a decrease of the quality of ecological parameters.

Aleboyeh et al. (2008) showed that the initial concentration of the dye and initial pH has strong effects on the de-colorization efficiency. Further, none of the variables studied in their work could have been neglected in the photochemical decolorization of C.I. Acid Orange 7 solution with a 90% de-colorization at the best conditions. Similar efficiency was also observed by Zarei et al. (2010) in their study on the degradation of C.I. Basic Red 46 (BR46) by photoelectro-Fenton (PEF) combined with photocatalytic process.

Guimarães and Silva (2007) also reported over 90% degradation efficiency of Acid Orange 52 and Acid Orange 10 and less than 80% of Acid Brown 75 and Direct Red 28 dyes.

Kim et al. (2004) verified less than 60% removal efficiency by FeCl2 precipitation reactive yellow 84 and blue 49 and an efficiency of 95% by photofenton process.

A lab scale active sludge reactor combined to a membrane separation process was used in the dye removal of denim textile wastewater. Although 75 and 90% efficiency was observed, Balan et al. (1999) in a biological treatment with yeast of Pseudomonas pictorum at 30°C observed a degradation of 98% of phenol for high glucose concentration. The cell content was not significant and demonstrated the importance of glucose on the Pseudomanas yeast in biodegradation processes.

The above demonstrates that P. oleovorans is very efficient in dye removal, with results similar to those with photo-fenton (ALEBOYEH et al., 2008; GUIMARÃES; SILVA, 2007; KIM et al., 2004; ZAREI et al., 2010) and with P. pictorum treatments (BALAN et al., 1999). In fact, they were higher than those by the precipitation (KIM et al., 2004), active sludge and membrane processes (SAHINKAYA et al., 2008). According to Balan et al. (1999) and Silveira et al. (2009a), Pseudomonas yeasts, when adapted to medium, used the dyes as a substrate to survive, at the end of nutrients. This occurred because they had the ability to release several enzymes (catalases) in the reaction and were able to catalyze the decomposition of the carbonic and azo links.

Since photo-fenton processes have a high cost with chemicals and increase the turbidity and the metal concentration in the effluent, the biodegradation process with P. oleovorans is still one of the cheapest and most efficient for effluent treatment by textile industries (KIM et al., 2004).

Table 2. Measured parameters for the best experimental conditions.

Parameter	Initial	End	% Removal
TOC (mg L^{-1})	4047	2.055	99.95
COD (mg L^{-1})	10150	28.22	99.72
BOD (mg L^{-1})	6304	5.089	99.92

Bootstrapped neural network prediction results

A large range of assays is required for a simple simulation by the traditional neural network method. A full factorial design 24 has 27 assays (for a full experiment). It comprises the maximum reduction in the assay quantity from a 34 common experiment, with 243 total assays (with triplicates), without statistically significant losses. A factorial design 24-1 is a fraction from full factorial planning, resulting in 19 assays, as shown in Table 1. Therefore, the original small data set obtained from the experimental design (Table 1) was used to generate thirty bootstrapped data sets for training feed-forward neural networks.

After the training, the neural networks evaluated the biodegradation rate from the original input values. This second step determined all the output values for dye biodegradation in order to generate new data sets to improve the original one. The mean value of the output from the 30 bootstrapped neural networks was employed as a predicted value of response biodegradation rate. Figure 3 presents numerically the results.

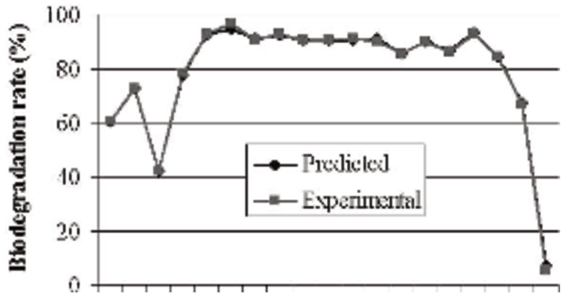


Figure 3. Predicted versus experimental dye biodegradation rate.

The bootstrapped neural network approach also calculated the confidence interval for all predicted values. The 95% confidence intervals for this case are presented in Figure 4. The prediction of the last sample was omitted for readability. The minimum and maximum values for each point had an almost negligible deviation and demonstrated that the algorithm reproduced the experimental data with high accuracy. Moreover, the designed data analyzed the combinations associated to all low-and highorder interactions and indentified all the effects without any aliasing, which may normally occur in fractional designs (MONTGOMERY, 2005). In fact, the main effects could be assessed more clearly and with greater statistical accuracy.

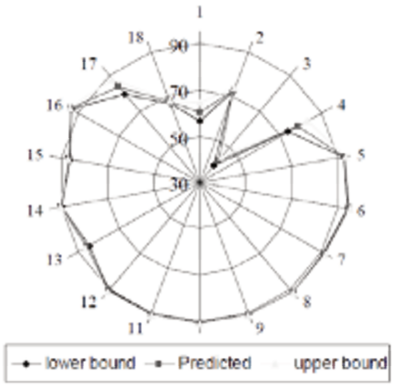


Figure 4. 95% confidence intervals for the predictions.

Additionally, the results of the proposed approach were also compared with the experimental data. The performance of a linear regression between the network response and the corresponding target are presented in Figure 5. The proposed model presented remarkable coefficient of correlation between real and predicted values for the biodegradation rate, or rather, above 0.99.

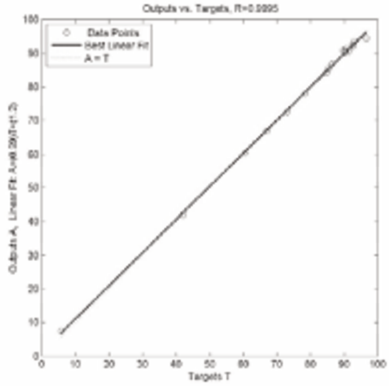


Figure5. Linearregressionresultsforthebootstrappedneuralnetworkapproach.

Conclusion

The prediction model presented was highly efficient for the experimental data and the model showed a remarkable correlationship coefficient between real and predicted values for an over 0.99 biodegradation rate. The resulting prediction, based upon a number of experiments with different datasets, may produce much more reliable results since it identifies the distribution of statistical estimates, calculates standard error and constructs confidence intervals for the values that are being predicted. Moreover, this approach may at least mitigate the sampling bias, which is an important problem in neural network approaches and is an inevitable consequence of the limited number of samples possible to record in a real experiment.

Acknowledgements

The authors would like to thank the University Nove de Julho for funding the research project.

References

AKHTAR, S.; KHAN, A. A.; HUSAIN, Q. Potential of immobilized bitter gourd (Momordica charantia) peroxidases in the decolorization and removal of textile dyes from polluted wastewater and dyeing effluent. Chemosphere, v. 60, n. , p. 291-301, 2005.

ALEBOYEH, A.; KASIRI, M. B.; OLYA, M. E.; ALEBOYEH, H. Prediction of azo dye decolorization by UV/H2O2 using artificial neural networks. Dyes and Pigments, v. 77, n. , p. 288-294, 2008.

APHA-American Public Health Association. Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, D.C.: APHA, 1995.

BALAN, S. M.; ANNADURAI, G.; SHEEJA, R. Y.; SRINIVASAMOORTHY, V. R.; MURUGESAN, T. Modeling of phenol degradation system using artificial neural networks. Bioprocess Engineering, v. 21, n. , p. 129-134, 1999.

CEYLAN I. Determination of drying characteristics of timber by using artificial neural networks and mathematical models. Drying Technology, v. 26, n. 12, p. 1469-1476, 2008. CHANG, J-S.; KUO, T-S. Kinetics of bacterial decolorization of azo dye with Escherichia coli NO3. Bioresource Technology, v. 75, n. , p. 107-111, 2000.

CURRY, B.; MORGAN, P. H. Model selection in Neural Networks: some difficulties. European Journal of Operational Research, v. 170, n. , p. 567-577, 2006.

DANESHVAR, N.; KHATAEE, A. R.; DJAFARZADEH, N. The use of artificial neural networks (ANN) for modeling of decolorization of textile dye solution containing C. I. Basic Yellow 28 by electrocoagulation process. Journal of Hazardous Materials, v. 137, n. , p. 1788-1795, 2006.

DELEN, D.; SHARDA, R.; BESSONOV, M. Identifying significant predictors of injury severity in traffic accidents using a series of artificial neural networks. Accident Analysis and Prevention, v. 38, n. 3, p. 434444, 2006.

EFRON, B. Bootstrap methods: another look at the jackknife, Annals of Statistics, v. 7, n. , p. 1–26, 1979. EFRON, B.; GONG, G. A leisurely look at the bootstrap, the jackknife, and cross validation. American Statistician, v. 37, n. , p. 36-48, 1983.

FISH, K. E.; BLODGETT, J. G. A visual method for determining variable importance in an artificial neural network model: an empirical benchmark study. Journal of Targeting, Measurement and Analysis for Marketing, v. 11, n. 3, p. 244-254, 2003.

FRANKE, J.; NEUMANN, M. H. Bootstrapping Neural Networks. Neural Computation, v. 12, n. 8, p. 1929-1949, 2000. GOLOB, V.; VINDER, A.; SIMONIC, M. Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dye bath effluents. Dyes and Pigments, v. 67, n. , p. 93-97, 2005.

GUIMARÃES, O. L. C.; SILVA, M. B. Hybrid neural model for decoloration by UV/H2O2 involving process variables and structural parameters characteristics to azo dyes. Chemical Engineering and Processing, v. 46, n. , p. 45-51, 2007.

GUIMARÃES, O. L. C.; VILLELA FILHO, D. N.; SIQUEIRA, A. F.; IZÁRIO FILHO, H. J.; SILVA, M. B. Optimization of the AZO dyes decoloration process through neural networks: Determination of the H2O2 addition critical point. Chemical Engineering Journal, v. 141, n. , p. 35-41, 2008.

HAYKIN, S. Neural networks: a comprehensive foundation. Upper Saddle River: Prentice Hall, 1999.

JOHNSON, R. W. An Introduction to the Bootstrap, Teaching Statistics, v. 23, n. 2, p. 49-54, 2001.

JUNGHANNS, C.; KRAUSS, G.; SCHLOSSER, D. Potential of aquatic fungi derived from diverse freshwater environments to decolorise synthetic azo and anthraquinone dyes. Bioresource Technology, v. 99, n. , p. 1225-1235, 2008.

KIM, T.-H.; PARK, C.; YANG, J.; KIM, S. Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation. Journal of Hazardous Materials, v. B112, p. 95-103, 2004.

LAJBCYGIER, P. R.; CONNOR, J. T. Improved option pricing using artificial neural networks and bootstrap methods. International Journal of Neural Systems, v. 8, n. 4, p. 457-471, 1997.

MOHAJERANI, M.; MEHRVAR, M.; EIN-MOZAFFARI, F. Nonlinear modeling for the degradation of aqueous azo dyes by combined advanced oxidation processes using artificial neural networks. Chemical Product and Process Modeling, v. 1, n. 1, Article 37, , 2011.

MONTGOMERY, D. C. Design and analysis of experiments. 6th ed. New Jersey: John Wiley and Sons, 2005.

PANCHAL, G.; GANATRA, A.; SHAH, P.; PANCHAL, D. Determination of over-learning and over-fitting problem in back propagation neural network, International Journal on Soft Computing, v. 2, n. 2, p. 40-51, 2011.

ROBINSON, T.; McMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresource Technology, v. 77, n. , p. 247-255, 2001.

SAHINKAYA, E.; UZA, N.; YETIS, U.; DILEK, F. B. Biological treatment and nanofiltration of denim textile wastewater for reuse. Journal of Hazardous Materials, v. 153, n. , p. 1142-1148, 2008.

SILVEIRA E.; MARQUES, P. P.; SANTANA, J. C. C.; MAZZOLA, P. G.; PORTO, A. L. F.; TAMBOURGI, E. B. Experimental design for decolourization of textile dye by Peseudomonas oleovorans. Research and Reviews in BioSciences, v. 3, n. 4, p. 183-190, 2009a.

SILVEIRA, E.; MARQUES, P. P.; SILVA, S. S.; LIMAFILHO, J. L.; PORTO, A. L. F.; TAMBOURGI, E. B. Selection of Pseudomonas for industrial textile dyes decolourization. International Biodeterioration and Biodegradation, v. 63, n. , p. 230-235, 2009b.

SOLEYMANIA, A. R.; SAIENA, J.; BAYATB, H. Artificial neural networks developed for prediction of dye decolorization efficiency with UV/K2S2O8 process. Chemical Engineering Journal, v. 170, n. 1, p. 29-35, 2011.

ULSON DE SOUZA, S. M. A. G.; FORGIARINI, E.; ULSON DE SOUZA, A. A. Toxicity of textile dyes and their degradation by the enzyme horseradish peroxidase (HRP). Journal of Hazardous Materials, v. 147, n. , p. 1073-1078, 2007.

YU, F-B.; ALI, S. W.; GUAN, L-B.; LI, S-P.; ZHOU, S. Bioaugmentation of a sequencing batch reactor with Pseudomonas putida ONBA-17, and its impact on reactor bacterial communities. Journal of Hazardous Materials, v. 176, n. , p. 20-26, 2010.

ZAREI, M.; KHATAEE, R. A.; ORDIKHANI-SEYEDLAR, R.; FATHINIA, M. Photoelectro-Fenton combined with photocatalytic process for degradation of an azodye using supported TiO2 nanoparticles and carbon nanotube cathode: Neural network modeling. Electrochimica Acta, v. 55, n. , p. 7259-7265, 2010.

Received on March 1, 2012. Accepted on June 1, 2012.

License information: This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

J. Chem. Chem. Eng. 7 (2013) 633-636

Ecological Costs Applied in the Bleaching of Cotton: A Study for an Optimized Process

Rosa Jorge Marcos[1, 2*], Tambourgi Elias Basile [1], Santana Jose Carlos Curvelo[3], Carmo Reneé Simões Argolo [2, 4] and Araújo Maurício de Campos[4]

1. College of Chemistry Engineering, State University of Campinas, São Paulo 03008-020, Brazil

2. Post Graduation Department, College of Technology Antoine Skaf, São Paulo 03008-202, Brazil

3. Production Engineering Post Graduation Program, Nine of July University, São Paulo 5001-100, Brazil

4. Textile and Fashion Post Graduation Progr am, São Paulo University, São Paulo 03828-000, Brazil

Received: January 17, 2013 / Accepted: March 21, 2013 / Published: July 25, 2013.

Abstract: The aim of this paper was to study three variables in hydrogen peroxide bleaching of cotton fabrics: the amount of hydrogen peroxide (H_2O), peroxide stabilizer (Na_2SiO_3) and the process temperature. The factorial planning of two levels and three factors was done in order to obtain an optimized recipe for subsequent comparison with commons recipes used in industry. Were evaluated the brightness (DL), energy consumption (dQ), H_2O residual (R_{OX}), processing time and ecological costs.

Key words: Cotton bleaching, factorial planning, ecological costs.

1. Introduction

1.1 Cotton

The fibre of cotton is composed almost exclusively of cellulose. It is insoluble in water, has no taste, it is a non-reducing carbohydrate and a polysaccharide of high molecular weight. Its cellulose chain is composed of glucose molecules [1].

The composition of cotton fibre is composed primarily of cellulose (88.0%-96.0%), pectin (0.7%-1.2%), wax (0.4%-1.0%), protein (1.1%-1.9%) and ash (0.7%-1.6%). After the pulp, the wax has great importance in the cotton fibre, being responsible for the control of water absorption by the fibre and still acting as a lubricant between fibres during the spinning [2, 3].

The wax present in the composition of the fibre, though useful in the processes of spinning, confers hydrophobic properties. This requires a pre-treatment for removal of this compound, in addition to pectins and also eliminating the natural colour. The pre-treatment is made in the presence of H_2O_2 (hydrogen peroxide), surfactant, silicates (Na_2SiO_3), alkalis and complexing agents, giving the cotton properties required for the following steps, which can be dyeing, printing or simply for commercialization of "ready to dyeing", commonly acquired principally for subsequent coloration in the form of pieces.

1.2 Hydrogen Peroxide

The H_2O is one of the most existing powerful oxidant. It is more versatile and stronger than chlorine, chlorine dioxide and potassium permanganate. Through catalysis can be converted into hydroxyl radicals, with lower reactivity than the fluorine only [4]. It is also important to many areas such as food, medicine, process monitoring, and lately have been widely used in AOP (advanced oxidation process) as a source of hydroxyl radicals for decomposition of organic materials present in textile effluents [5-11].

Despite the power of decomposition of these radicals,

*Corresponding author: Rosa Jorge Marcos, Ph.D., research field: textile chemistry. E-mail: jotarosa@hotmail.com.

in the pre-treatment of cotton with H_2O in alkaline bath, the bleaching agent is the ion-radical superoxide generated at one of the semi-reactions of decomposition of hydrogen peroxide [12, 13].

2. Experiments

2.1 Equipment

Gehaka AG 200 Analytical Balance, Datacolor SF-600 Plus Spectrophotometer and HT Alt-1 Mathis; HT Riviera Eco Metalwork, capacity of 50 kg, instaled potency of 7.4 kWh; Etna GHV-2000 steam generator with production capacity of 5.56×10^{-1} kg·s^{-1},MAWP (maximum allowable working pressure) equal to 1.0 MPa and 85% of efficiency. These equipments were used to calculate the energy balances and ecological coasts.

2.2 Reagents

Nonionic wetting agent, nonionic surfactant, polymer anionic levelling, hydrogen peroxide 50%, sulfuric acid 98%, catalase enzyme, sodium hydroxide 50%, sodium metasilicate, 100% cotton knitted fabric made with 30/1 carded yarn, solution of titanium potassium oxalate 0.10 mol·L^{-1}.

In order to determine the optimal bleaching were tested three recipes collected from supplying chemicals companies for the textile industry, all carried out at 95 °C for 30 min in liquor ratio (*RB*) equal to 10:1. We re performed a 2^3 factorial planning, varying the concentration of H_2O_2 50%, the concentration of Na_2SiO_3 and the temperature of process. The responses were evaluated by the degree of whiteness (*DL*) and by the residual of H_2O_2(*ROx*). The assessments were made by spectrophotometry under D65 illuminant.

3. Results and Discussion

The values relating to the factorial planning are described in the Table 1.

Using the equations obtained in the modeling to *ROx* and to *DL*, the authors obtained optimized values of

Table 1 Experime ntal planning.

T (°C)	H_2O 50% (mL·L^{-1})	Na_2SiO_3 (g·L^{-1})	*ROx* (mL·L^{-1})	*DL*
60	2.0	0.5	1.422	6.11
100	2.0	0.5	0.505	8.12
60	6.0	0.5	3.218	6.86
100	6.0	0.5	1.050	8.55
60	2.0	1.5	1.655	6.49
100	2.0	1.5	0.768	8.14
60	6.0	1.5	4.449	6.79
100	6.0	1.5	2.681	8.60
80	4.00	1.0	2.507	7.17
80	4.00	1.0	2.417	7.59
80	4.00	1.0	2.327	7.49

Table 2 Comparison between recipes made in laboratory.

Recipes	H_2O_2 50% (mL·L^{-1})	Na_2SiO_3 (g·L^{-1})	*T* (°C)	*ROx* (mL·L^{-1})	*DL*
Company 1	4.5	0.8	95	2.9	8.64
Company 2	6.0	1.5	95	4.5	8.92
Company 3	6.0	-	95	3.7	8.72
Optimized	1.0	0.2	105	0.4	7.74

H_2,Na_2SiO_3 and temperature used for comparison with the three recipes from the companies. The results obtained in the laboratory are shown in Table 2.

Based on the results obtained in the laboratory, was selected the recipe with the higher value of DL for later comparison with the optimized recipe, both processes carried out in a pilot plant. The results of *DL* and *ROx*, together with the values of energy consumption, fuel gas and CO_2 emission are shown in Table 3, being "A" the recipe from Company 2 and "B" the optimized recipe. Despite the lower consumption of H_2O and Na_2SiO_3, resulting in a lower *ROx* and a few difference in *DL*, the highlighted numbers shows some disadvantage for the optimized process. The 10 °C at most resulted in higher energy consumption and, consequently, not only a higher fuel consumption as well as an alarming level of CO_2 emissions in the atmosphere. So, it was decided to repeat the optimized recipe under the same conditions of temperature than the recipe provided by the Company 2. The data are shown in Table 4.

As there was a small decrease in *DL*, it was decided to verify the effectiveness of the process through five

Table 3 Data of the two bleaching processes.

Recipes	H_2O_2 50% (mL·L^{-1})	Na_2SiO_3 (g·L^{-1})	T (°C)	DL	ROx (mL·L^{-1})	Electrical energy (J)	Calorific energy (J)	NG (m^3)	CO_2 (kg)	CO_2 (mol)
A	6.0	1.2	95	8.22	3.50	5.77×10^5	2.93×10^{-6}	0.086	1.85×10^{-7}	2.53×10^{18}
B	1.0	0.2	105	7.79	0.42	8.21×10^5	3.34×10^{-6}	0.098	2.11×10^{-7}	2.89×10^{18}
△	5.0	1.0	10	0.43	3.08	2.44×10^5	4.18×10^5	0.012	2.64×10^{-8}	3.61×10^{17}

OBS: Energy, fuel and emission of CO_2 were calculated for treatment of 1.0 kilogram, liquor ratio 10:1.

Table 4 Data of the optimized recipe performed at 95 °C.

Recipes	H_2O_2 50% (mL·L^{-1})	Na_2SiO_3 (g·L^{-1})	T (°C)	DL	ROx (mL·L^{-1})	Electrical energy (J)	Calorific energy (J)	NG (m^3)	CO_2 (kg)	CO_2 (mol)
A	6.00	1.20	95	8.22	3.50	5.77×10^5	2.93×10^{-6}	0.086	1.85×10^{-7}	2.53×10^{18}
B_1 95 °C	1.00	0.20	95	7.44	0.48	5.77×10^5	2.93×10^{-6}	0.086	1.85×10^{-7}	2.53×10^{18}
	5.00	1.00	0	0.78	3.02	0	0	0	0	0

dyeing made in five different colours, three in pastels and two in dark tones. The samples were done in the same bath, with 50% of the mass of the substrate being composed of fabric prepared with the recipe of Company 2 and the other 50% with the fabric prepared with the recipe B1. All total DE (deviations) between the samples were lower than 1.0, being 0.92 for the light yellow; 0.74 for light pink, 0.33 for green water, 0.47 for dark green and 0.09 for the royal.

4. Conclusions

It was evident that a higher quantity of auxiliaries do not represents a better result in the process. The processing performed with six times more H_2O and Na_2SiO_3 is not a result six times more efficient. The optimal treatment performed at the temperature of 105 °C had a higher level of DL than optimal treatment performed at the temperature of 95 °C, however, the energy consumption would be much higher and the emission of carbon dioxide molecules in the atmosphere would be higher too.

Both treatments were satisfactory for executing later processes of coloration. The total deviation between the colours obtained did not exceed 1.0. However, treatment performed with the optimized recipe required a six times smaller amount of principal auxiliaries, which means a significant reduction in the final cost of the product. It was also demonstrated that in times of cost reduction without the expense of quality, research on optimization of processes carried out in the laboratory are essential.

Acknowledgments

The authors are grateful to Mr. Hans Rudolf Zollinger for his support, review and suggestions and Golden Química for supplying the auxiliaries.

References

[1] Gomes Melo, C.; Souza, R. C.; Rosa, J. M. Colorimetry: The Database in Dye Rooms. *Química. Têxtil* **2009,** *95,* 36-47.

[2] Maluf, E.; Kolbe, W. *Technical Data for Textile Industry;* IPT: São Paulo, 2003; pp 1-63, 195-269.

[3] Moraes, C. M. Difusion's Study of Reactive Dyestuff in Cotton Dyeing, Master Dissertation, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2010.

[4] Mattos, I. V.; Shiraishi, K. A. ; Braz, A. D.; Fernandes, J. R. Hydrogen Peroxide: Importance and Determination. In *Química Nova;* 2003; Vol. 26, pp 373-380.

[5] Araujo, F. V. F.; Yokoyama, L. Color Remotion in Reactive Dyestuff Solutions by Oxidation with H_2O /UV. *Química Nova* **2006,** *29(1),* 11-14.

[6] Hassemer, M. E. N. Photochemical Oxidation-UV/H_2O -in Degradation of Textile Efluents Industry. Ph.D. Thesis, UFSC -Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

[7] Alvarenga, R. N. Treatment of Textile Effluent through Redox Processes and Membrane Separation Combined. Master Dissertation, EEL-USP, Lorena, 2009.

[8] Alves, A. Study of Decolorization and Degradation of Azo Dyes by Advanced Oxidation Process: UV/H_2O .Master Dissertation, EEL-USP, Lorena, 2009.

[9] Ghodbane, H.; Hamdaoui, O. Decolorization of Antraquinonic dye, C.I. Acid Blue 25, in Aqueous

Solution by Direct UV Irradiation, UV/H_2O and UV/Fe(II) Processes. *Chemical Engineering Journal* **2010,** *160,* 226-231.

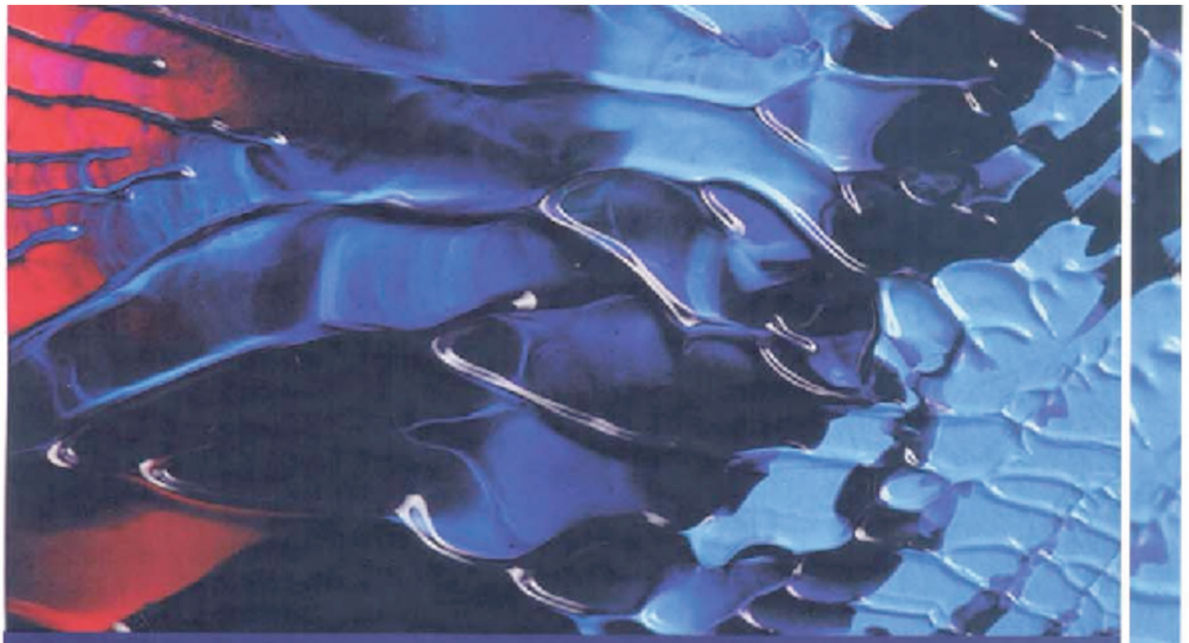
[10] Rosa, J. M. Sustainability in Textile Processing: Production of Dyeings With Reuse of Treated Wastewater by Photocatalysis Via UV/H_2O_2. Master Dissertation, UNINOVE-Universidade Nove de Julho, 2010.

[11] Kaluzna-Czapł i ska, J.; Gutowska, A.; Jóźwiak, W. The Chemical Degradation of C. I. Acid Brown 349 in Aqueous Solution Using Hydrogen Peroxide and Sodium Hypochlorite and Its Implications for Biodegradation. *Dyes and Pigments* **2010,** *87,* 62-68.

[12] Shore, J. *Colorants and Auxiliaries, v.2: Auxiliaries;* 2nd Ed.; SDC: Manchester, UK, 2002.

[13] Rosa, J. M.; Tambourgi, E. B.; Santana, J. C. C. Residual Detection of H_2O in Effluent Treated by UV/H_2O. *Química Têxtil* **2012,** *103,* 64-70.


Órgão Oficial da Associação Brasileira
de Químicos e Coloristas Têxteis
Química Têxtil
www.abqct.com.br
Corporate Member
Membro Titular
XXXVII Setembro 2013 Nº112
ISSN 0102-8235



INFLUÊNCIA DA ESTIRAGEM MECÂNICA NAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE MULTIFILAMENTOS DE POLIAMIDA 6

SILVA, B.B.[3]; BEZERRA, R.N.[3]; ROSA, J.M.[1,2]; TAMBOURGI, E.B.[2]; SANTANA, J.C.C.[4]
[1]Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP
[2]Faculdade de Tecnologia SENAI Antoine Skaf
[3]Escola SENAI Francisco Matarazzo
[4]Programa de Mestrado em Engenharia de Produção - UNINOVE

Foi efetuado um estudo comparativo sobre os efeitos da estiragem mecânica em multifilamentos de poliamida 6, nos quesitos absorção de corantes, tenacidade e alongamento. Testou-se duas amostras de fios 1260/168 dTex com duas diferentes taxas de estiragem, com porcentagens de 4,21 e 4,94. Foram dectados diferentes comportamentos nos três quesitos analisados, sendo que o fio com maior taxa de estiragem absorveu menos corante (DE=1,76) e apresentou menores valores de tenacidade (8,09%) e alongamento (39%).

INTRODUÇÃO

A poliamida 6 (PA 6) é um dos principais termoplásticos de engenharia, em termos de volume de material consumido mundialmente para diversas aplicações. Possui esta posição devido principalmente à combinação de excelentes propriedades físicas e mecânicas, que incluem grande resistência à abrasão, coeficiente de atrito baixo, resistência ao impacto e resistência a solventes. Devido principalmente também ao seu custo relativamente competitivo em virtude da grande capacidade de produção mundial de seu monômero, o azepan-2-ona, fabricado principalmente para atender o grande consumo das fibras têxteis.[1,2,3,4]

O reagente primário da produção da PA 6 é ε-caprolactama, comumentemente denominada caprolactama. Trata-se de uma amida-cíclica com alta solubilidade em água, 4560 g·L a 20°C. Possui peso molecular de 113,16 g.mol^{-1}, pH 7-8,5 e massa específica igual a 1,014g·cm^{-3}. É obtida do petróleo, e sua rota de obtenção encontra-se ilustrada na Figura 1.[5]

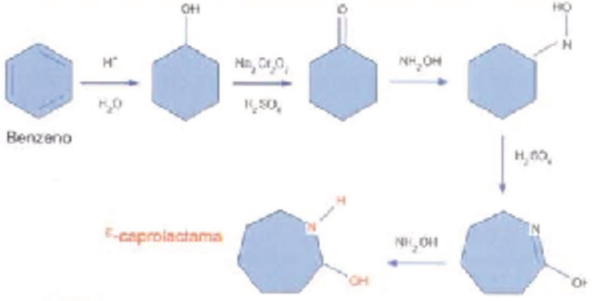


Figura 1. Esquema de obtenção da caprolactama [5].

A PA 6 é um polímero de condensação obtido por meio da polimerização do ácido 6-aminoexanoico. Esse ácido origina-se da hidrólise da caprolactama e é o monômero da polimerização da PA 6, ilustrada na Figura 2. O número 6 é oriundo do número de carbonos do monômero.[5,6,10]

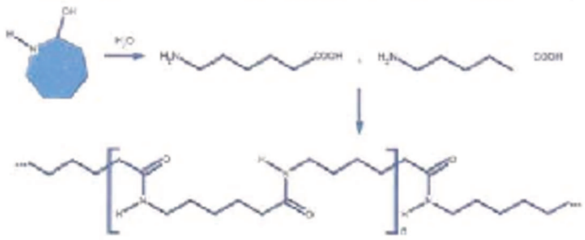


Figura 2 Polimerização por condensação na obtenção da poliamida 6[6].

Suas aplicações no ramo estão voltadas para a produção de tecidos (lingeries e linha praia) e não tecidos (pneus, carpetes). De um modo geral, as propriedades físicas e químicas das fibras de PA 6 são controladas por sua estrutura molecular, constituídas por zonas amorfas e cristalinas, que podem sofrer alterações por estiramento durante a extrusão do filamento ou em processos de fixação por calor, pois a PA 6 apresenta polimorfismo e o polimorfo depende da condição de cristalização.[7,8,9]

ESTIRAGEM

A estiragem mecânica (β) nos processos de fiação consiste basicamente na diferença de velocidade angular (ω) entre os cilindros de entrada e de saída nos trens de estiragens, em fiações de fios fiados, ou na diferença de velocidade angular entre os *godets* de entrada e saída, nos processos de fiação química para filamentos de poliamidas. O processo encontra-se ilustrado na Figura 3.[10,11]

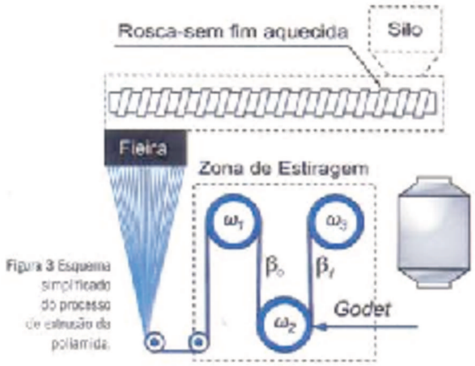


Figura 3 Esquema simplificado do processo de extrusão da poliamida.

O estiramento mecânico incrementa a cristalinidade do polímero, aumentando sua rigidez, variações na absorção de corantes, devido à alteração no número de grupamentos amínicos, responsáveis pela ligação iônica corante-fibra.[12,13]

COLORAÇÃO

O tingimento da fibra de poliamida requer um meio ácido para protonar os grupos amínicos destas fibras, promovendo o esgotamento do banho. Quanto maior o número de grupos sulfônicos existentes na molécula do corante, menor o poder de saturação da fibra. O tingimento é uma modificação físico-química do substrato, de forma que a luz refletida provoque a percepção de cor. [14,15]

MATERIAIS E MÉTODOS

MATERIAIS

Reagentes: tecido produzido com dois tipos de multifilamento de poliamida 6 com diferentes estiragens, ambos com título igual 1260/168 dTex – Mazzaferro, C.I. Direct Blue 86 e doador de ácido – Clariant.

Equipamentos: máquina extrusora Moroder com zona de estiragem composta por 3 *godets*, máquina de tingimento em laboratório Mathis Alt-1, espectrofotômero VIS Datacolor SF-650 Plus, balança analítica Gehaka, Dinamômetro Instron EMIC DL 2500, pHmetro e estufa.

MÉTODOS

Cálculo da porcentagem de estiragem (β)

A velocidade angular (ω) é definida pela relação entre a variação angular (Δφ) e o intervalo de tempo (Δt), sendo expressa em radianos por segundo (rad.s-1) e demonstrada na Equação 1, a seguir:

$$\omega = \Delta\varphi \cdot (\Delta t)^{-1} \quad (1)$$

Para o cálculo da estiragem inicial (β_0) entre os *godets* 1 e 2, utilizou-se a Equação 2; para a estiragem final (β_f) entre os godets 2 e 3, a Equação 3 e para a estiragem total (β_T), a Equação 4, todas descritas a seguir.

$$\beta_0 = \omega_2 \cdot \omega_1^{-1} \ (2) \quad \beta_f = \omega_3 \cdot \omega_2^{-1} \ (3) \quad \beta_T = \beta_0 \cdot \beta_f \ (4)$$

Utilizando-se as equações 2, 3 e 4, calculou-se a estiragem total das duas amostras, cujos resultados são apresentados na Tabela 1, a seguir.





AMOSTRA 1

ω(rad.s^{-1})	godet 1	23,39
	godet 2	85,56
	godet3	98,50
I"#$"$%&'()*$+-	β_0	3,66
	β_1	1,15
	β_T	4,21

AMOSTRA 2

ω(rad.s^{-1})	godet 1	19,94
	godet 2	82,50
	godet 3	98,50
I"#$"$%&'()*$+-	β_0	4,14
	β_1	1,19
	β_T	4,94

Tabela 1. Estiragens parciais e totais das amostras de poliamida.

TINGIMENTO

Foram tintas as duas amostras de tecidos em banho simultâneo, cinco gramas cada, sendo o tingimento executado em relação de banho igual a um grama de substrato para cada dez mililitros de banho (RB = 1:10), segundo as recomendações propostas pelo fabricante e utilizando-se um corante ácido do tipo dissulfonado derivado da ftalocianina, calculado em 0,08 % sobre a massa do substrato. O processo encontra-se representado por meio do gráfico ilustrado na Figura 4.

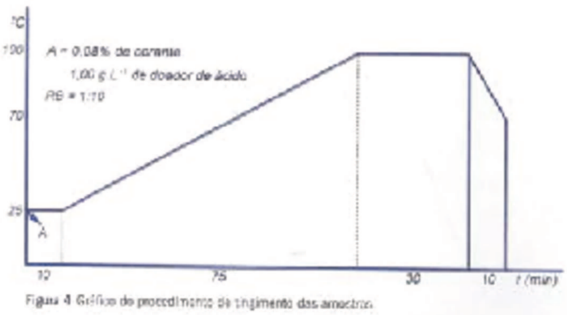


Figura 4. Gráfico do procedimento de tingimento das amostras.

O corante utilizado, C.I. Direct Blue 86 representado na Figura 5, possui estrutura de um quelato, o que faz com que ele possua comportamento de difícil igualização, favorecendo sua utilização em ensaios para detecção de diferenças de absorção em tecidos de PA.[16]

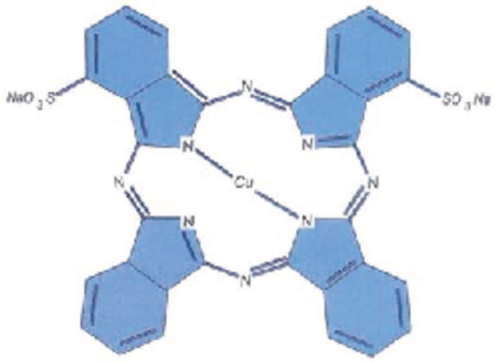


Figura 5. Estrutura do C.I. Direct Blue 86.[17]

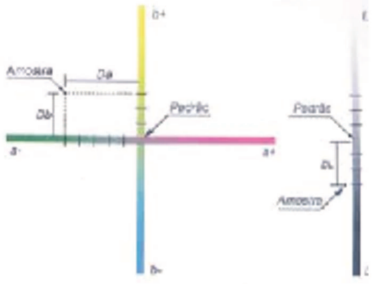
As avaliações dos tingimentos foram efetuadas por meio dos números de refletância (R) detectados por espectrofotometria visível sob iluminante D65, sistema CIELab. A partir destes valores, calculou-se os valores da relação adsorção/absorção (K·S^{-1}), usando-se a Equação 5, de Kubelka-Munk, descrita a seguir.[18]

$$K \cdot S^{-1} = (1-R)^2 \cdot (2R)^{-1} \quad (5)$$

O desvio total (DE) entre as amostras foi calculado por meio da Equação 6.

$$DE = [(DL^*)^2 + (Da^*)^2 + (Db^*)^2]^{1/2} \quad (6)$$

Os desvios parciais, DL*, Da* e Db*, referem-se às amostras tintas em relação às amostras em cru. O gráfico representando os eixos cromáticos (a* e b*) e o eixo acromático (L*) está disposto na Figura 6.[19,20]



TENACIDADE

As amostras foram condicionadas durante vinte e quatro horas em condições de temperatura igual a 20±2 °C e umidade relativa de 65±4 %.[21,23] Os ensaios foram executados segundo norma NBR 13385, em que se compararam a tenacidade e o alongamento entre as duas amostras de filamento.

RESULTADOS

TINGIMENTO

Os resultados das leituras foram obtidos por meio de espectrofotometria, em λmáx = 670 nm, sistema CIELab, sob iluminante D65. Os valores de absorciometria das duas amostras estão descritas na Tabela 2.

	AMOSTRA 1	AMOSTRA 2	Δ (%)
Estiragem (β)	4,21	4,94	17,34
K-S^{-1} em $\lambda_{máx}$ = 670 nm	10,99	12,65	13,66
	11,24	12,42	
	11,16	12,89	
	$\dot{X}$=11,13	$\dot{X}$=12,65	

Tabela 2 Valores absorciométricos dos tingimentos.

Na Tabela 3, os desvios parciais DL*, Da*, Db* e o desvio total, DE. Os desvios foram obtidos da amostra com maior estiragem em relação à amostra com menor estiragem, ou seja, a amostra com menor estiragem foi considerada o padrão, de valor igual a zero nos eixos de luminosidade e cromaticidade.

DESVIOS	
Da*	0,40
Db*	-0,38
DL*	1,58
DE*	1,67

Tabela 3 Valores dos desvios parciais e total entre os tingimentos.

Tanto nos valores absorciométricos quanto nos valores de desvio verificou-se uma menor absorção de corante pela amostra de filamento com maior estiragem, do que pela amostra de menor estiragem. Os valores encontram-se plotados no gráfico da Figura 7.

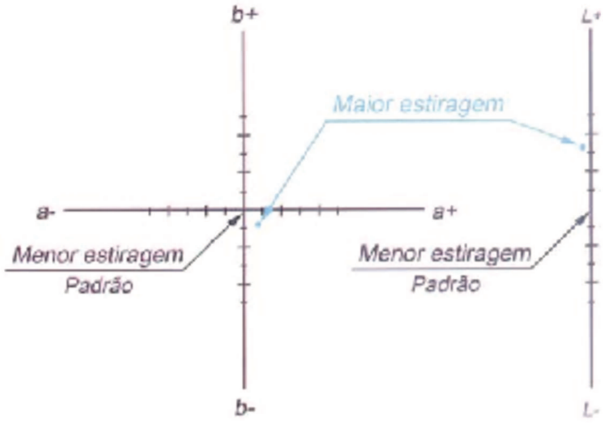


Figura 7 Posição da amostra de maior estiragem em relação à de menor estiragem no Espaço CIELab.

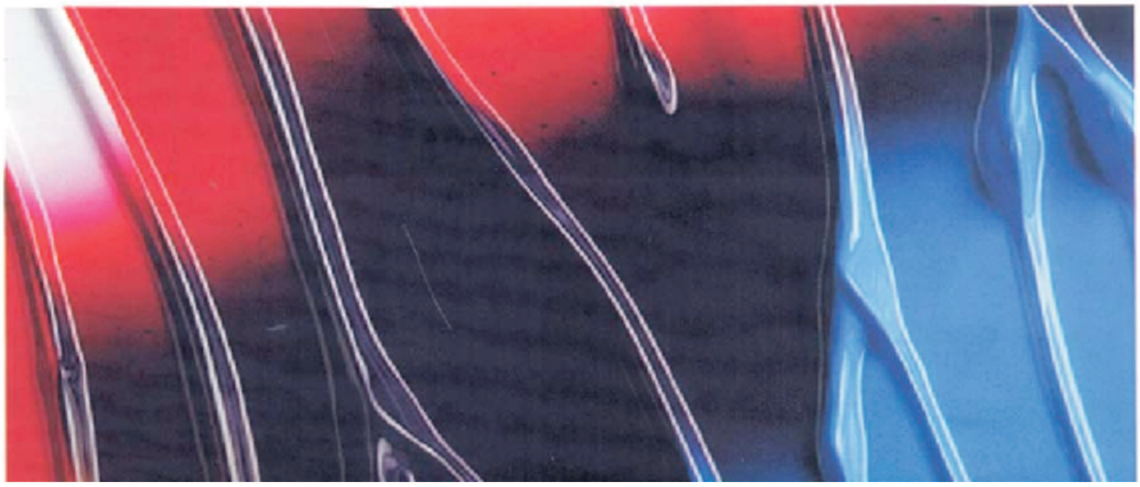
TENACIDADE

Os valores obtidos de tenacidade e alongamento enconcontram-se dispostos na Tabela 4. Observa-se que o fio mais estirado apresentou menores valores de tenacidade e alongamento do que o fio com menor estiragem.

(β_T)	Carga	Tenacidade (cN·Tex^{-1})	Alongamento (%)
4,21	6303	43,27	34,93
4,94	5831	40,03	21,65
Δ (%)	8,09	8,09	61,34

Tabela 4 Valores obtidos nos ensaios de tenacidade.

Observa-se que o fio mais estirado apresentou menores valores de tenacidade e alongamento do que o fio com menor estiragem.



CONCLUSÃO

Ficou evidenciado que, apesar de possuírem o mesmo título, as amostras de fios tiveram suas propriedades alteradas.

A amostra com maior índice de estiramento obteve menor índice de K·S^{-1} e menores valores de alongamento e tenacidade. O gráfico da Figura 8 ilustra melhor estas correlações.

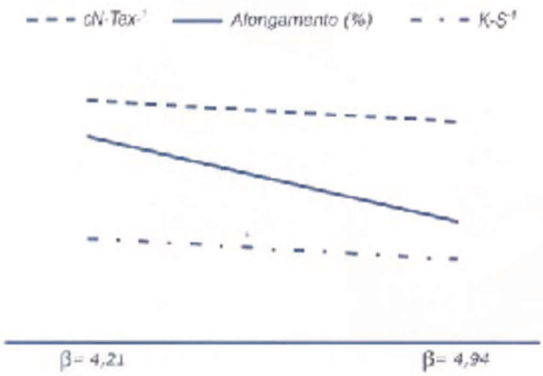


Figura 8 Correlação dos fatores tenacidade, alongamento e elocução linhária com os valores de estiragem.

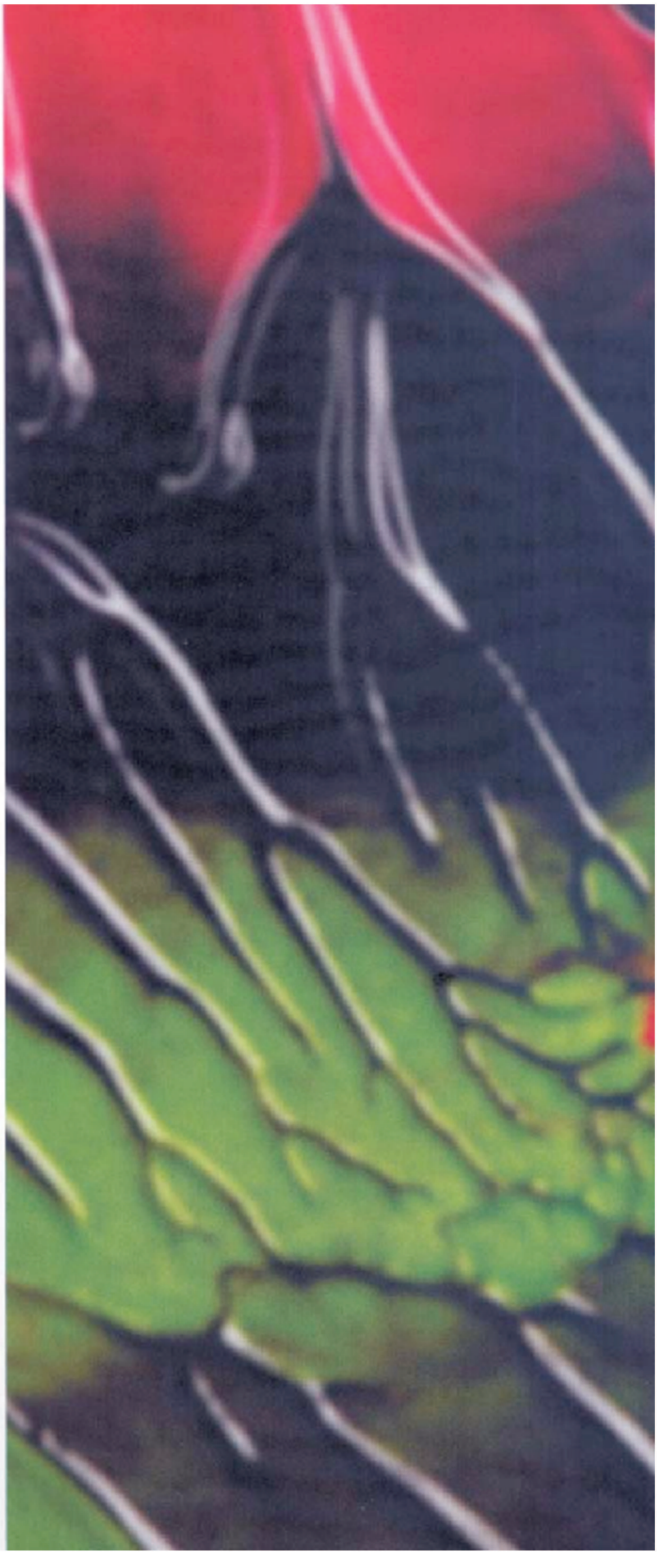
Isso requer maiores cuidados na preparação de rolos de urdume, por exemplo. Diferentes lotes com diferentes estiragens podem causar o fenômeno conhecido como barramento, principalmente em cores desenvolvidas com corantes de má igualização.

O fato também pode impactar na produção de tecidos de malharia por trama, já que o alongamento é afetado em diferentes estiragens. O maior problema é que o fato, caso não seja detectado anteriormente, só será detectado após o tingimento, que irá acarretar processos de retingimento, que nem sempre surtem resultados, ou na classificação do tecido acabado como de segunda qualidade.

Uma medida que pode ser tomada para minimizar este problema é selecionar as rocas de um lote, tingir amostras dessas rocas e avaliá-las posteriormente por espectrofotometria. É um processo que leva tempo, mas orienta uma melhor forma de utilização do lote.

Outros estudos ainda estão sendo desenvolvidos com uma população amostral maior, a fim de se obter um valor com maior intervalo de confiança.

AGRADECIMENTOS Gostaríamos de agradecer aos docentes Luiz e Alexandre pelo auxílio nos ensaios; às empresas Clariant, pelo corante e doador de ácico, e Mazzaferro, pelas amostras de fios.



BIBLIOGRAFIA

COR

1. RADICI Novacips. "Polyamides. Properties and Resistance to Chemicals Agents", Bergamo, Italy. 2001.
2. FERRO W.P; Silva L.G.A.; Wiebeck H.; Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 17, nº 3, p. 240-243, 2007 (in Portuguese).
3. LIMA A.; TOLEDO N.A.; ROSA J.M.; TAMBOURGI E.B.; SANTANA J.C.C.: Textile Fibres in Brazil: Properties and profile of the principal fibres used at nowadays clothing industry. Proceedings of 1st Textile and Fashion Scientific Congress, São Paulo, Brazil, 2013.
4. ABRAFAS, Brazilian Association of Producers of Artificial and Synthetic Fibers. Available on http://www.abrafas.org.br/fibras/manufaturadas.html. Accessed april 2, 2013.
5. BOMFIM M.V.J; ABRANTES S.M.P; Zanith H.P.S; Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences, vol. 45, n. 1, P 21-35, 2009.
6. MANO E.B.; MENDES L.C.; Introdução a Polímeros, Editora Blücher, 2ª Edição, 4ª Reimpressão, 191 p., São Paulo, 2010.
7. SHONAIKE G.O.; ADVANI S.G.; Advanced polymeric materials: structure property relationships, Boca Raton, FL, USA, CRC Press 2003.
8. DEOWSKA M.; Rudziska-Girulska J.; PIGLOWSKI J.; SUZUKI T.; Iusarczyk Cz.; Fibres and Textiles in Eastern Europe Vol. 11 (2003) No. 5, p. 120.
9. DEOWSKA M., PIGLOWSKI J., LUSARCZYK Cz., SCHMIDT B, RUDZISKA-GIRULSKA J., SUZUKI T., Yu R., Brua A.; Fibres and Textiles in Eastern Europe Vol. 13 (2005), No. 5 p. 64.
10. ARAÚJO M.; Melo e Castro E.M.; Manual de Engenharia Têxtil, Vol. 1, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 684 p., 1987.
11. FELICIANO F.F.; Elementos de Máquinas, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal Fluminense, 2009.
12. MONCRIEFF R.W.; Man Made fibres, 6th ed., London: Newnes-Butterworths, 1094 p., 1975.
13. TOLEDO R.A.S.; Química Têxtil, Vol. 74, p. 08, 2004 (in Portuguese).
14. BELTRAME L.T.C.; Santos I.N.C.; Neto, A.A.D.; Química Nova, Vol. 78, p.64, 2004 (in Portuguese).
15. ROSA J.M.; Química Têxtil, Vol. 72, p. 28-34, 2003 (in Portuguese).
16. SALEM, V.; Textile Dyeing: Fibres, Concepts and Technologies. Ed. Blucher, São Paulo, p. 161-174, 2010 (in Portuguese).
17. Available at http://www.chemfile.com/products/1330-38-7.htm
18. BARCELLOS I.O.; Andreaus J.; Bertoli A.M.; Borges J.K.; Polímeros, Vol.18, n.3, p. 215-221, São Carlos, 2008.
19. BILLMEYER Jr, F.W.; Saltzman, M.; Principles of Color Technology. Ed. John Wiley & Sons, 2nd Edition, New York, USA, 240 p., 1981.
20. ZOLLINGER H. Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments. 2nd Edition, New York, VCH Publishers, Inc, 406 p., 1991.
21. AHU DEMIROZ Gan AD and Tiber B. Color, color fastness and abrasion properties of 50/50 bamboo/cotton blended plain knitted fabrics in three different stitch lengths. Text. Res. J. 2011; 81: 1903-15.
22. ASTM D 2256/D2256M : Standard Test Method for Tensile Properties of Yarns by the Single Strand, 2009.
23. ISO 139: Standard atmospheres for conditioning and testing - Editorial 2012-02-15 Textiles

ENXOFRE

1. HUDGSON, H.H. (1933), J. Soc. Dyers Col., 49, 213.T
2. RUGGLI, P. (1934), The Jubilee Vol. – (1934), J. Soc. Dyers Col., 77-82.
3. PAIN, C. e ROSE, F.L. (1954) em Vicherstaff, T., The Physical Chemistry of Dyeing, 2 Ed., 179.
4. WIZINGER, R. (1933), Organische Farbstoffe, F.Dunnhaupt Verlag, Bonn (Ger.)
5. SCHIRN, E. (1935), J. Prakt. Chem., 72, 144.
6. BOULTON, R. J. (1951), 67, 522.
7. ROBINSON, C. (1954) Trans. Faraday Soc., 16, 129.
8. ZOLLINGER, H. (1954) Trans. Faraday Soc., 16, 123.
9. ATVARS, D.Z. Informações colhida na INTERNET
10. ROSEIRA, A.N. (1976) VI Cong. Nac. Quim. Têxteis (ABTT) – Propa de Calças, "Prêmio Bernardo Mascarenas – Acabamento – Estudo Químico e Comportamento Tintorial dos Mercapto Corantes. 10b) Roseira, A.N. (2011) Rev. Quim. Textil (ADQOT), 103, 3.
11. BIOS 1155/23 e 1135/44.
12. MANUAL I.G.FARBENINDUSTRIE A.G./I.G. 910 – Algodão.
13. ZERWEK, W., Ritter, H., Schubert, M. (1942) Z. Angew. Chem., 60A, 141.
14. PAULING, L. (1960) The Nature of the Chemical Bond, 3ª Ed., Cornell Univ. Press.
15. ROSEIRA, A. N. (1982) X Cong. Latino Am. Quim Tex., Rio de Janeiro.
16. Roseira, A. N. (1984) 1º Simp. Brasileiro de Cromatografia – ABQ (Curitiba) 119.
17. VALPIANA, (1945) Eidg. Tech. Hochschule, Zurich, em Lubs, H. A. (1955) The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments. Reinhold Pub. Corp.
18. Catálogo CALCOGENE DYES (Calco Chemical Co. – USA).

SOLOS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO (ABIT). Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. Disponível em: <http://www.abit.org.br>. Acesso em: 17 nov. 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 10.004-Resíduos Sólidos: Classificação. Rio de Janeiro, 2004.

ALI, N. A.; ATEP, M.; SUNAHARA, G. I.; ROBIDOUX, P. Y. Phytotoxicity and bioaccumulation of copper and chromium using barley (Hordeum vulgare L) in spiked artificial and natural forest soils. Ecotoxicology and Environmental Safety, v.57, p.363-374, 2004.

ARAÚJO, A. S. F.; MONTEIRO, R. T. R.; CARDOSO, P. F. Composto de lodo têxtil em plântulas de soja e trigo. Pesquisa Agropecuária Brasileira, v. 40, p. 549-554, 2005.

BAYER, C.; SPAGNOLLO, E.; WILDNER, L. P.; ERNANI, P.R. & ALBUQUERQUE, J.A. Incremento de carbono e nitrogênio num Latossolo pelo uso de plantas estivais para cobertura de solo. Ciência Rural, v.33, p. 469-475, 2003.

BITTON, G. Wastewater microbiology. New York: Wiley-liss, 1994. 478 p.

BORGES, F.; SELLIN, N.; MEDEIROS, S. H. W. Caracterização e avaliação de lodos de efluentes sanitário e industrial para biomassa na geração de energia. Ciência e Engenharia, v.17, n.1/2, p.27-32, 2008.

ERNANI, P.R.; BAYER, C. & FONTOURA, S.M. V. Influência da calagem no rendimento de matéria seca de plantas de cobertura e adubação verde, em casa de vegetação. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.25, p. 897-904, 2001.

FRASSINETTI, S.; CITTERIO, S.; NAPPI, P. Chemical changes in sludge stabilization. BioCycle, v.31, p.50-52, 1990.

GIANELLO, C. & ERNANI, P.R. Rendimento de matéria seca de milho e alterações composição química do solo pela aplicação de doses crescentes de cama de frangos. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 7, p.285-290, 1983.

GONÇALVES, J.L.M. & POGGIANI, F. Substratos para produção de mudas florestais. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIA DO SOLO, 13., Águas de Lindóia, 1996. Resumos. Piracicaba, Sociedade Latino Americana de Ciência do Solo, 1996.

GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. Corantes têxteis. Química Nova, v.23, n.1, p.71-78, 2000.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 3. ed. CRC Press. London, p.123 – 167, 2000.

KAMINARI, O. T. ; RAMOS F. M. S.; TAVARES, C. R. G.; BENATTI C. T.; CAPELASSO M. ; INNOCENTI B. D. Avaliação da técnica de solidificação/estabilização no tratamento de resíduo têxtil - produção de blocos cerâmico de vedação. Cerâmica vol.55 no.336 São Paulo Oct./Dec. 2009.

KAUSHIK, P.; GARG, V.K. Vermicomposting of mixed solid textile mill sludge and cow dung with the epigaic earthworm Eisenia foetida. Bioresource Technology, v. 90, p. 311-316, 2003.

KUNZ, Airton et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. Química Nova, Vol. 25, No. 1, 78-82, 2002.

MARTINS, G.B.H. Práticas limpas aplicadas as indústrias têxteis de Santa Catarina. Florianópolis. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 126p.

MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A & CALEGARI, A. Efeito de material vegetal na acidez do solo. Revista Brasileira d Ciência do Solo, v.17, p.411-418, 1997.

NOGUEIRA, T. A. R.; MARQUES, M. O.; MUÇOUÇAH, F. A.; FONSECA, I. M. Algodoeiro cultivado em solos tratado com calcário, lodo de esgoto e cálcario. Revista de Le Ciencia do Suelo y Nutrición Vegetal , v.7, n.1, p.74-87, 2007.

RAIJ, B. VAN; QUAGGIO, J. A.; CANTARELLA, H.; FERREIRA, M. E.; LOPES, A. S.; BATAGLIA, O. C. Análise química do solo para fins de fertilidade. Campinas: Fundação Cargill, 1987. 170p.

ROSA, E. v. C. Reaproveitamento de lodo têxtil em solo florestal: Estudos dos aspectos físico-químicos agronômicos e ecotoxicológicos. Santa Catarina: UFSC, 2004. 128p. Dissertação de Mestrado.

SALEM, V. Tingimento Têxtil: Fibras, Conceitos e Tecnologias. São Paulo: Blucher: Golden Tecnologia, 2010.

SHAW, B. P.; SAHU, S. K.; MISHRA, R. K. Heavy metal induced oxidative damage in terrestrial plants. In: Prasad, M. N. V. (ed.). Heavy metal stress in plants: From biomolecules to ecosystems. 2 ed. Springer, printed in India, p.84-126, 2004

SOUZA, S. M.; CHAVES, L. H. G.; SOUZA, A. P. Efeito da aplicação de lodo de curtume sobre a condutividade elétrica e reação do solo ácido. Agropecuária Técnica, v.27, n.2, p.77-84, 2006.

SULTANI, C. A Indústria Têxtil no Brasil. Disponível em: HYPERLINK "http://www.kaeser.com.br/Images/2007-2-Industria-Textil-Nossa Senhora-do-Belem-SA-tcm72-204210.pdf" http://www.kaeser.com.br/Images/2007-2-Industria-Textil-Nossa Senhora-do-Belem-SA-tcm72-204210.pdf. Consultado em 15 de Novembro de 2012.

CORANTES REATIVOS: OTIMIZAÇÃO NO PROCESSO DE TINGIMENTO DE ALGODÃO 100% ATRAVÉS DE REDE NEURAL ARTIFICIAL ASSISTIDA POR PLANEJAMENTO FATORIAL 2^5

Jorge M. Rosa [1,2]; Marcelo Costa [1]; Elias B. Tambourgi [2]; Jose C. Curvelo Santana [3]

1 Departamento de Pós Graduação em Química Têxtil – Faculdade de Tecnologia SENAI Antoine Skaf
2 Faculdade de Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas
3 Programa de Mestrado em Engenharia de Produção – Universidade Nove de Julho

RESUMO

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de uma Rede Neural Artificial (RNA) para determinação de melhores condições de tempo e de quantidade de insumos auxiliares em relação à quantidade de corante aplicada. Para tanto, efetuou-se um planejamento fatorial com dois níveis e cinco fatores sendo: corante, cloreto de sódio, carbonato de sódio, hidróxido de sódio e tempo, tendo como resposta a intensidade tintórea ($K \cdot S^{-1}$) e o Desvio de Luminosidade (DL*) em Sistema CIELab. Pretende-se criar essa RNA em uma determinada classe de corantes formada por corantes do tipo mono e bi-homofuncionais Vinilsulfônico e bi-heterofuncionais Vinilsulfônico + Monoclorotriazina, partindo-se do pressuposto de que, quanto maior o rendimento tintorial obtido com menores quantidades de auxiliares, menor a carga de sais, menor gasto de energia elétrica além de efluentes com menores índices absorciométricos.

INTRODUÇÃO

Atualmente no Brasil e no mundo têm surgido inúmeras pesquisas na área de beneficiamentos têxteis, tratando direta e/ou indiretamente sobre tingimentos de algodão com corantes reativos. No Brasil este motivo não causa nenhuma surpresa, já que o algodão ainda é a maior fibra consumida no país e os corantes reativos ainda representam quase 60 % do total de corantes comercializados internamente, dados dispostos nas Tabela 1 e 2. [1,2]

Tabela 1. Produção no beneficiamento têxtil em 2011 [1]

Fibra	Produção (ton)
Algodão /Viscose	1.219.000
Demais fibras	559.000

Tabela 2. Produção de corantes pela Clariant em 2010 (entrevista pessoal)

Tipo	Toneladas	%
Reativos	12500	54,35
Diretos	1000	4,35
Ácidos	1500	6,52
Dispersos	3000	13,04
Vat	5000	21,74
Total	23000	100

Apesar deste tipo de corante possuir bons índices de solidezes a tratamentos úmidos e também possuir relativa facilidade de aplicação, reage também com a água, gerando efluentes com altos índices de absorciometria na faixa de 420 nm a 650 nm. Quando não tratados, estes efluentes são altamente poluidores, pois o principal contaminante é justamente os corantes utilizados no tingimento, conferindo altas taxas de demanda biológica de oxigênio (DBO), além de alteração na cor do corpo receptor. [3,4,5,6]

Estes efluentes gerados fazem parte da maioria das pesquisas científicas atuais, cujas abordam tratamentos por Processos Oxidativos Avançados (POA) em catálises homogêneas ou heterogêneas, respectivamente UV/H_2O_2 e UV/H_2O_2/TiO_2 como exemplos, variando-se pH, potência irradiada e quantidade de catalisador (TiO2), obtendo-se valores acima de 85 % na descoloração desses. [7,8,9,10,11] efluentes. Há também pesquisas dissertando sobre tratamentos por Fenton [12,13], por adsorção [14,15,16], por processos enzimáticos [17,18] e também por processos assistidos por Redes Neurais Artificiais (RNA) [8,15], dentre vários outros, todos apresentando taxas de descoloração acima de 90 %.

Os trabalhos de pesquisa focados na reutilização de efluentes tratados por fotocatálise homeogênea ainda são poucos. Um desses trabalhos pode ser visto em Rosa et al [19], onde os autores fizeram cinco tingimentos consecutivos com efluentes tratados, demonstrando uma excelente redução no consumo de água. Riera-Torres et al [20] também conseguiram reutilizar 70% de efluente de tingimentos com corantes reativos, utilizando tratamento eletroquímico em tingimentos com cinco tipos de corantes. Otimização de processos também são poucos quando comparados aos estudos sobre efluentes. Um desses trabalhos

pode ser observado em Burkinshaw e Kabambe [21], onde os autores propuseram um tratamento alternativo posterior em tingimentos com corantes reativos, substituindo agentes tensoativos comumente utilizados por carbonato de sódio, o que gerou no efluente uma queda considerável na Demanda Química e Bioquímica de Oxigênio.

Portanto, a proposta desse estudo foi a de efetuar um planejamento fatorial 2^5 para verificar a influência do tempo, do sal e dos álcalis, partindo-se do pressuposto de que um maior rendimento tintóreo obtido com quantidades otimizadas de cloreto de sódio (NaCl), carbonato de sódio (Na_2CO_3) e hidróxido de sódio (NaOH), além de gerar menor carga de sais, irá gerar também menores índices de absorciometria, haja visto que quanto maior for a quantidade de corante no substrato, menor quantidade será no efluente.

METODOLOGIA

Materiais

Todos os tingimentos foram realizados em equipamento Mathis HT Alt-1 e a avaliação das cores foi efetuada por espectrofotometria (Konica Minolta CM-3600D). Os reagentes utilizados na preparação, no tingimento e no tratamento posterior dos tingimentos foram *C.I. Reactive Blue 222* (RB222), corante bi-heterofuncional do tipo monoclorotriazina/vinilsulfônico (Figura 1), cloreto de sódio, carbonato de sódio, peróxido de hidrogênio a 35%, ácido sulfúrico a 98%, hidróxido de sódio 50 °Bé, umectante não-iônico, detergente não-iônico, dispersante e enzima catalase. Todos os experimentos foram feitos em malha de algodão 30/1 Ne cardado, gramatura de 120 $g \cdot m^{-2}$, produzida em Orizio circular monofrontura, modelo John/C, 3 alimentadores/polegada, diâmetro de 30 polegadas, finura de 28 agulhas/polegada e 30 RPM de velocidade.

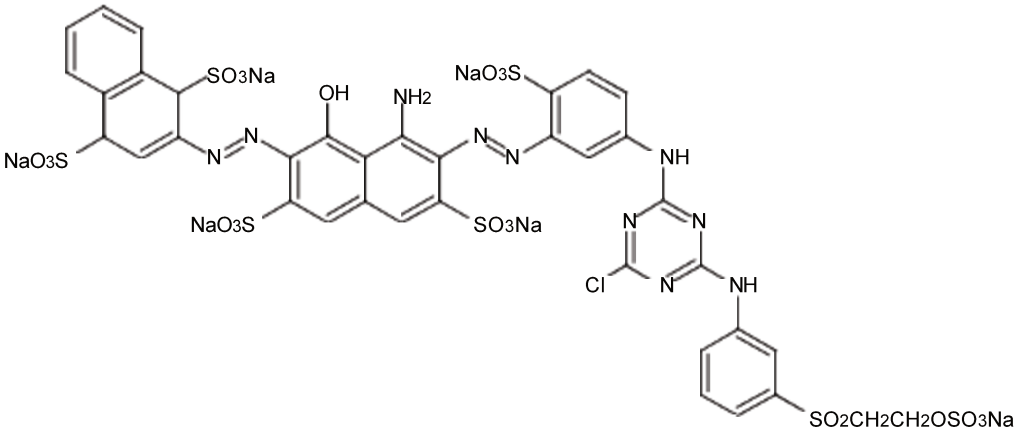


Figura 1. Estrutura química do RB222 [22]

Métodos

Os processos de preparação e tingimento foram realizadas utilizando relação de banho igual a 1:10, seguindo as receitas padrão descritas na Tabela 3.

Tabela 3. Receitas padrão de tingimento

	Produtos - Preparação	Quantia
A	Umectante ($g \cdot L^{-1}$)	,0
	Detergente ($g \cdot L^{-1}$)	1,00
	Dispersante ($g \cdot L^{-1}$)	1,00
	Hidróxido de Sódio 50 ºBé ($mL \cdot L^{-1}$)	2,00
	Metassilicato de Sódio ($g \cdot L^{-1}$)	,0
	Peróxido de Hidrogênio 35 % ($mL \cdot L^{-1}$)	2,00
	Ácido Sulfúrico 98 % ($mL \cdot L^{-1}$)	0,14
	Catalase (%)	0,50

	Produtos - Tingimento	Quantia
B	RB222 (%)	a
	Cloreto de Sódio ($g \cdot L^{-1}$)	b
	Carbonato de Sódio ($g \cdot L^{-1}$)	c
	Hidróxido de Sódio 50 ºBé ($mL \cdot L^{-1}$)	d
	*OBS: **a**, **b**, **c** e **d**, de acordo com o nº do experimento*	

	Produtos - Tratamento Posterior	Quantia
C	Ácido Sulfúrico 98 % ($mL \cdot L^{-1}$)	0,15
D	Dispersante ($g \cdot L^{-1}$)	1,00

O processo completo encontra-se demonstrado graficamente na Figura 2 [23,24].

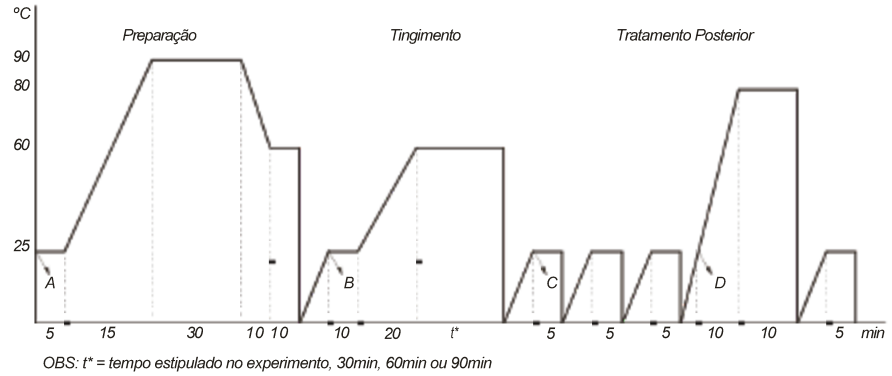


Figura 2. Gráfico contendo todas as etapas dos processos de tingimento

Na Tabela 4, a matriz de planejamento fatorial 2^5.

Tabela 4. Matriz 2^5

n	X_1	$_2$	$_3$	$_4$	$_5$	Y
1	-1	-1	-1	-1	-1	
2	+1	-1	-1	-1	-1	
3	-1	+1	-1	-1	-1	
4	+1	+1	-1	-1	-1	
5	-1	-1	+1	-1	-1	
6	+1	-1	+1	-1	-1	
7	-1	+1	+1	-1	-1	
8	+1	+1	+1	-1	-1	
9	-1	-1	-1	+1	-1	
10	+1	-1	-1	+1	-1	
11	-1	+1	-1	+1	-1	
12	+1	+1	-1	+1	-1	
13	-1	-1	+1	+1	-1	
14	+1	-1	+1	+1	-1	
15	-1	+1	+1	+1	-1	
16	+1	+1	+1	+1	-1	
17	-1	-1	-1	-1	+1	
18	+1	-1	-1	-1	+1	$K \cdot S^{-1}$
19	-1	+1	-1	-1	+1	
20	+1	+1	-1	-1	+1	
21	-1	-1	+1	-1	+1	
22	+1	-1	+1	-1	+1	
23	-1	+1	+1	-1	+1	
24	+1	+1	+1	-1	+1	
25	-1	-1	-1	+1	+1	
26	+1	-1	-1	+1	+1	
27	-1	+1	-1	+1	+1	
28	+1	+1	-1	+1	+1	
29	-1	-1	+1	+1	+1	
30	+1	-1	+1	+1	+1	
31	-1	+1	+1	+1	+1	
32	+1	+1	+1	+1	+1	
33	0	0	0	0	0	
34	0	0	0	0	0	
35	0	0	0	0	0	

X_1 = Quantia de corante em %;

X_2 = Quantia de NaCl em $g \cdot L^{-1}$;

X_3 = Quantia de Na_2CO_3 em $g \cdot L^{-1}$;

X_4 = Quantia de NaOH 50ºBé em $mL \cdot L^{-1}$;

X_5 = Tempo em minutos e;

$Y = K.S^{-1}$ (Intensidade tintorial).

As avaliações dos tingimentos foram efetuadas através dos valores de refletância (R) detectados por espectrofotometria visível sob iluminante D65, sistema CIELab. A partir destes valores, calculou-se os valores de $K \cdot S^{-1}$, usando-se a Equação 1, de Kubelka-Munk, descrita a seguir. [25]

$$K \cdot S^{-1} = (1-R)^2 \cdot (2R)^{-1} \qquad (1)$$

Para o cálculo do Volume de Banho (VB), a Equação 2, a seguir.

$$VB = MS \cdot RB \qquad (2)$$

Onde VB = em mililitros (mL); MS = Massa do Susbtrato em gramas (g) e RB = Relação de Banho em gramas por mililitro ($g \cdot mL^{-1}$)

Para o cálculo da massa de NaCl (g) e de Na_2CO_3 (g), as Equações 3 e 4, respectivamente. Para o volume de NaOH 50 ºBé (mL), a Equação 5 e para a massa de Corante (g), a Equação 6, todas dispostas a seguir.

$$g\ NaCl = VB \cdot qR\ NaCl \cdot 0{,}001 \quad (3)$$

Onde g NaCl = massa de NaCl a ser utilizada; VB = em mililitros (mL); qR NaCl = quantidade de NaCl estipulada na Receita ($g \cdot mL^{-1}$)

$$g\ Na_2CO_3 = VB \cdot qR\ Na_2CO_3 \cdot 0{,}001 \quad (4)$$

Onde g Na_2CO_3 = massa de Na_2CO_3 a ser utilizada; VB = em mililitros (mL); qR Na_2CO_3 = quantidade de Na_2CO_3 estipulada na Receita ($g \cdot mL^{-1}$)

$$mL\ NaOH = VB \cdot qR\ NaOH \cdot 0{,}001 \quad (5)$$

Onde mL NaOH = volume de NaOH a ser utilizado; VB = em mililitros (mL); qR NaOH = quantidade de NaOH estipulada na Receita ($mL \cdot mL^{-1}$)

$$m\ Corante = MS \cdot \%R\ Corante \cdot 0{,}01 \quad (6)$$

Onde m Corante = massa de Corante a ser utilizado; MS = massa do substrato em gramas (g); %R Corante = porcentagem de Corante estipulada na Receita (%)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a realização dos tingimentos e leituras espectrofotométricas, a matriz de planejamento fatorial apresentou os seguintes resultados, dispostos na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados apresentados após realização dos experimentos

n	Corante (%)	NaCl ($g \cdot L^{-1}$)	Na_2CO_3 ($g \cdot L^{-1}$)	NaOH ($mL \cdot L^{-1}$)	Tempo (min)	$K \cdot S^{-1}$
1	0,50	20,0	5,0	0,50	30	4,1875
2	2,50	20,0	5,0	0,50	30	13,6130
3	0,50	60,0	5,0	0,50	30	4,2677
4	2,50	60,0	5,0	0,50	30	17,8480
5	0,50	20,0	15,0	0,50	30	4,0074
6	2,50	20,0	15,0	0,50	30	16,4510
7	0,50	60,0	15,0	0,50	30	4,4474
8	2,50	60,0	15,0	0,50	30	18,2780
9	0,50	20,0	5,0	2,50	30	3,4187
10	2,50	20,0	5,0	2,50	30	10,4080
11	0,50	60,0	5,0	2,50	30	3,0321
12	2,50	60,0	5,0	2,50	30	15,8500
13	0,50	20,0	15,0	2,50	30	3,6082
14	2,50	20,0	15,0	2,50	30	13,9340
15	0,50	60,0	15,0	2,50	30	4,4573
16	2,50	60,0	15,0	2,50	30	16,4290
17	0,50	20,0	5,0	0,50	90	3,5533
18	2,50	20,0	5,0	0,50	90	13,0290
19	0,50	60,0	5,0	0,50	90	3,5945
20	2,50	60,0	5,0	0,50	90	16,2510
21	0,50	20,0	15,0	0,50	90	3,6406
22	2,50	20,0	15,0	0,50	90	13,9580
23	0,50	60,0	15,0	0,50	90	4,3060
24	2,50	60,0	15,0	0,50	90	14,8900
25	0,50	20,0	5,0	2,50	90	3,3250
26	2,50	20,0	5,0	2,50	90	11,9280
27	0,50	60,0	5,0	2,50	90	4,2429
28	2,50	60,0	5,0	2,50	90	12,6420
29	0,50	20,0	15,0	2,50	90	3,6824
30	2,50	20,0	15,0	2,50	90	14,4250
31	0,50	60,0	15,0	2,50	90	3,3414
32	2,50	60,0	15,0	2,50	90	13,4250
33	1,50	40,0	10,0	1,50	60	11,9770
34	1,50	40,0	10,0	1,50	60	10,9680
35	1,50	40,0	10,0	1,50	60	10,5930

O modelo que mais se ajustou foi o hiperbólico, resultando na Equação 7, a seguir.

$$Y = 9{,}1710 + 5{,}4140 \cdot X_1 + 0{,}5979 \cdot X_2 + 0{,}4716 \cdot X_3 - 0{,}5992 \cdot X_4 - 0{,}3438 \cdot X_5 + 0{,}5188 \cdot (X_1 \cdot X_2) + 0{,}1672 \cdot (X_1 \cdot X_3) - 0{,}3556 \cdot (X_1 \cdot X_4) - 0{,}4226 \cdot (X_1 \cdot X_5) - 0{,}1687 \cdot (X_2 \cdot X_3) - 0{,}1173 \cdot (X_2 \cdot X_4) - 0{,}2134 \cdot (X_2 \cdot X_5) - 0{,}2444 \cdot (X_3 \cdot X_4) - 0{,}2151 \cdot (X_3 \cdot X_5) + 0{,}2735 \cdot (X_4 \cdot X_5) \quad (7)$$

Análise do modelo ANOVA

Como se observa na Tabela 6, os valores das variâncias estão próximos dos 100% e o valor do coeficiente de correlação múltipla está próximo da unidade, indicando que o modelo está ajustado aos dados experimentais. Como o valor do primeiro teste F calculado foi 160 vezes maior do que o teste F tabelado, pode-se afirmar que o modelo apresenta uma excelente significância estatística. Nota-se também que o valor do segundo teste F calculado foi 67 vezes menor do que o seu valor tabelado, mostrando que o modelo possui um poder de predição elevado. Assim, o modelo pode ser usado com segurança na predição dos valores de $K \cdot S^{-1}$ dentro das condições estudadas.

Tabela 6. Análise de variância do modelo que mais se ajustou ao experimento, para 95% de nível de significância

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	Fcalc
Regressão	999,656	15	66,644	
Resíduos	3,549	19	0,187	356,77
Falta de Ajuste	2,524	17	0,148	
Erro Puro	1,025	2	0,512	0,29
Total	1029,701	34		
	% de variância explicada =		97,082	
	% máxima variância explicável =		99,9	
	Coeficiente de Determinação (R^2) =		0,9708	

$F_{tab\ 95\%\ (15,\ 19)} = 2{,}234$ e $F_{tab\ 95\%\ (17,\ 2)} = 19{,}436$

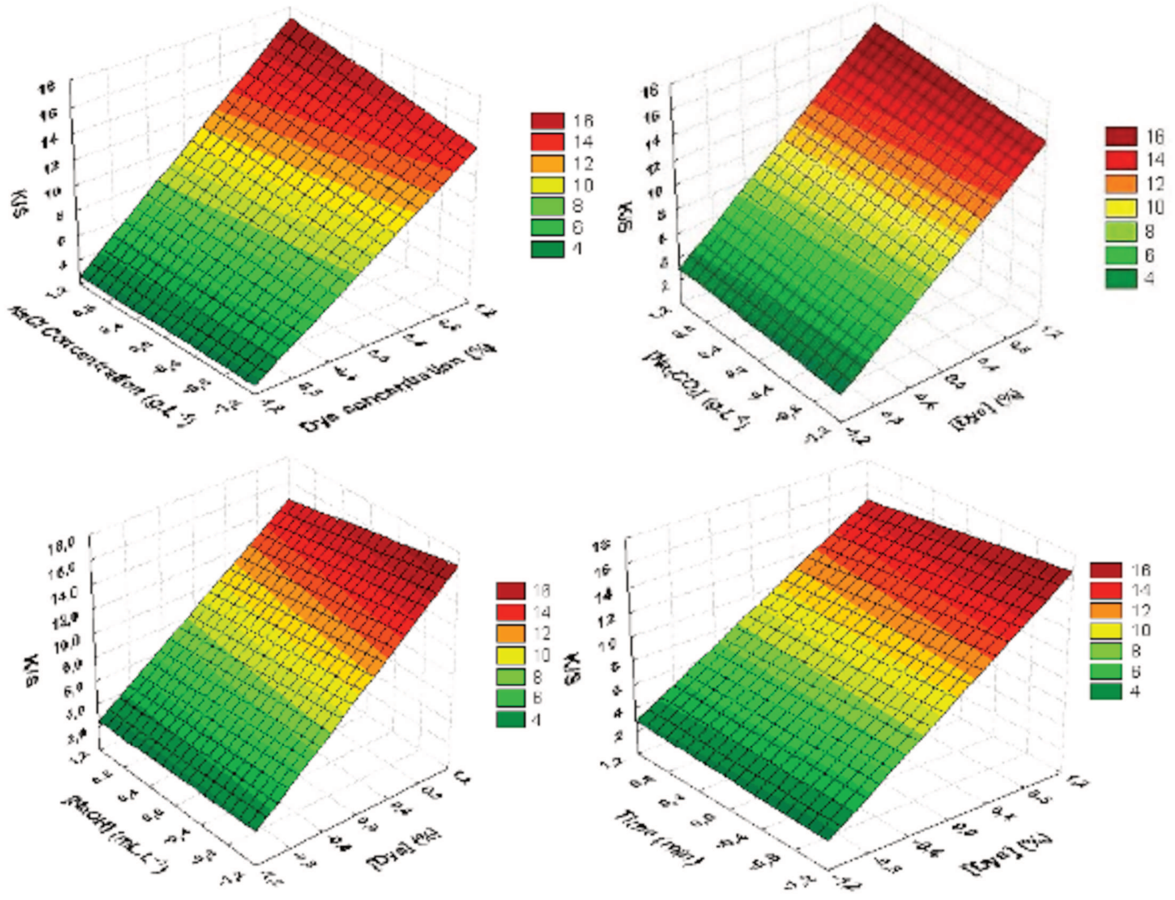
Superfícies de Resposta

Influências mútuas do corante

Quanto maior for a porcentagem de corante, maior o valor do $K \cdot S^{-1}$. O NaCl possui pouca influência, mas em concentração maior tende a aumentar o $K \cdot S^{-1}$. A mesma análise é válida para as influências mútuas de corante e Na_2CO_3.

Para as influências mútuas entre corante e NaOH, nota-se a mesma tendência de aumento do $K \cdot S^{-1}$ com o corante, mas uma redução com o aumento na concentração da soda. Entretanto, a influência da soda é tão pequena quanto às do NaCl e da Na_2CO_3.

Entre corante e tempo de exposição, observa-se que a tendência de aumentar o $K \cdot S^{-1}$ com o corante é mantida, mas há redução do seu valor com o tempo de exposição, mantendo uma similaridade à influência da soda cáustica até na pouca significância da sua influência sobre o valor de $K \cdot S^{-1}$.

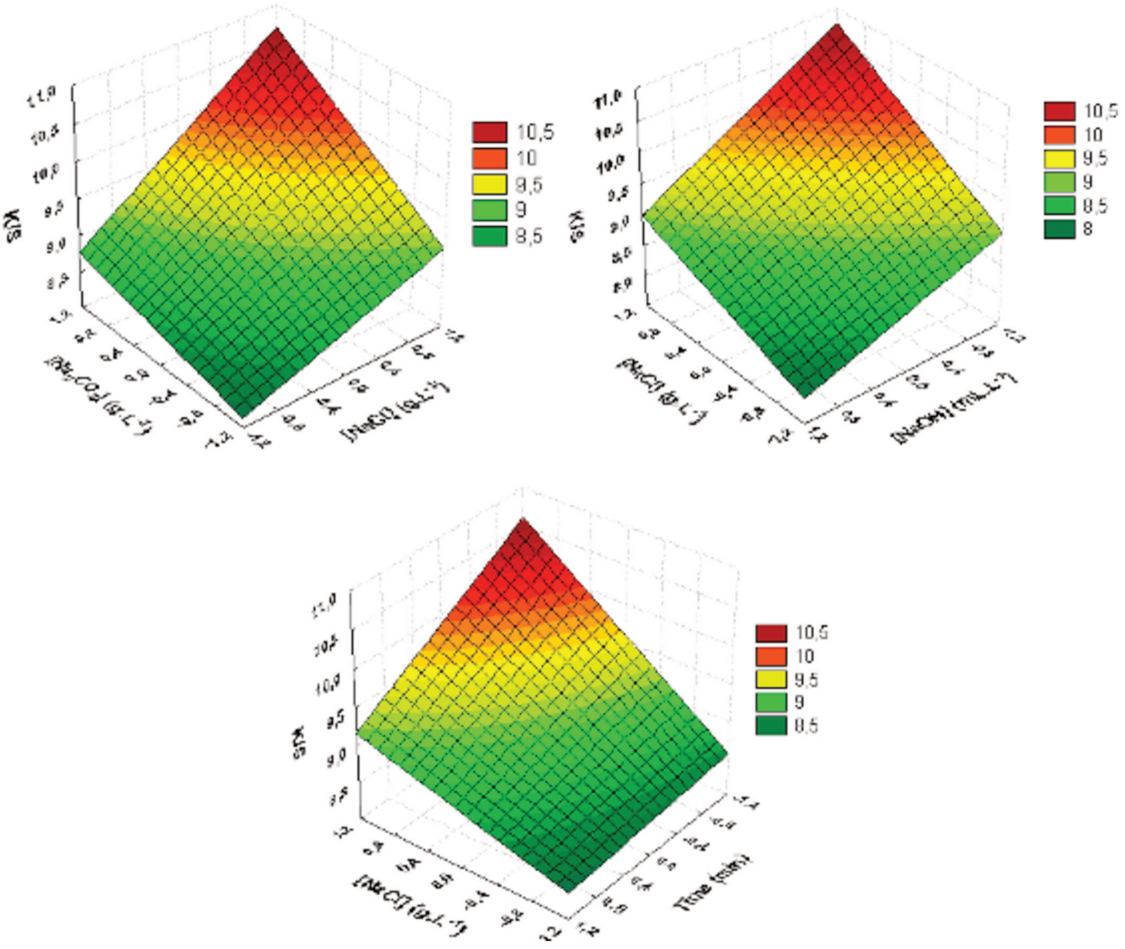


Influências mútuas do NaCl

Para as influências mútuas entre NaCl e Na_2CO_3, como se nota, seus efeitos são idênticos, já que a medida que aumentam elevam o valor de $K \cdot S^{-1}$ em proporções semelhantes.

As influências mútuas do NaCl e NaOH possuem intensidades semelhantes, mas com sentidos opostos, ou seja, a medida que se eleva a concentração do NaCl e reduz o de NaOH aumenta-se o valor de $K \cdot S^{-1}$.

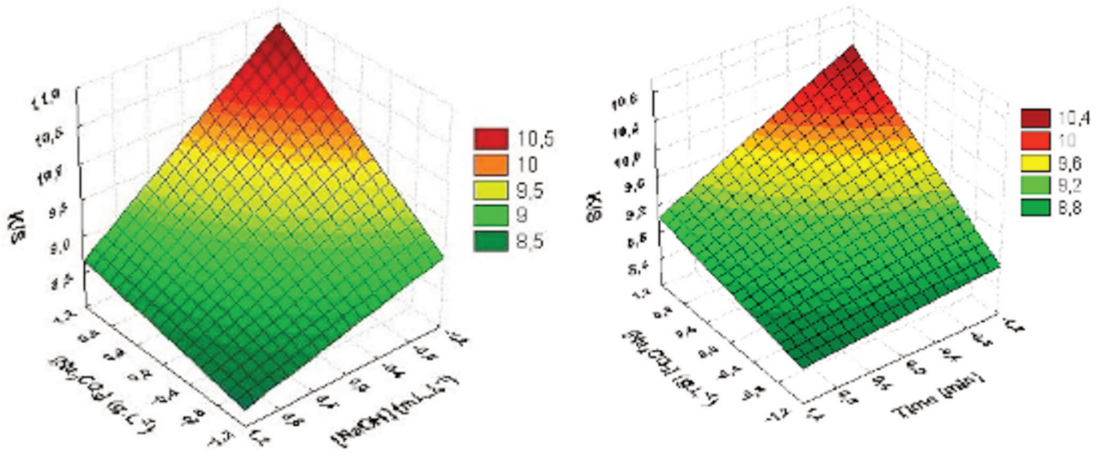
Das influências mútuas do NaCl e do tempo de exposição, percebe-se que o efeito do NaCl é levemente maior e com sentido oposto ao tempo, sendo que quanto maior concentração do primeiro e menor a do segundo o valor de $K \cdot S^{-1}$ tende a aumentar.



Influências mútuas do Na_2CO_3

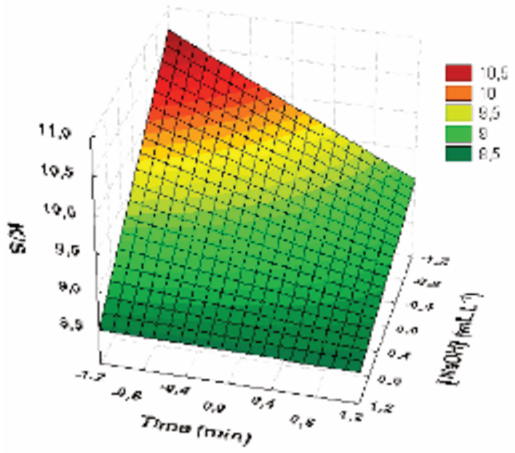
As influências mútuas da Na_2CO_3 e NaOH possuem intensidades semelhantes, mas com sentidos opostos, ou seja, a medida que se eleva a concentração do Na_2CO_3 e se reduz a da NaOH aumenta-se o valor de $K \cdot S^{-1}$.

Das influências mútuas do Na_2CO_3 e do tempo de exposição, percebe-se que o efeito do sal é levemente maior e possui sentido oposto ao tempo, sendo que quanto maior concentração do primeiro e menor a do segundo, maior a probabilidade de aumento nos valores de $K \cdot S^{-1}$.



Influências mútuas do NaOH

As influências mútuas do NaOH e do tempo de exposição são semelhantes e com efeitos negativos sobre o valor de $K \cdot S^{-1}$, ou seja, quanto menores forem os valores dos fatores maior será o valor da resposta.



CONCLUSÃO

De acordo com os experimentos e resultados obtidos nos tingimento com o corante RB222, pode-se afirmar que maior tempo de patamar nem sempre surte maior esgotamento do corante. Maiores concentrações de Na_2CO_3 e NaOH também não são a melhor opção, pois a interação entre esses fatores demonstrou que o aumento excessivo de álcali no banho de tingimento pode diminuir a intensidade da cor.

A partir da análise dos resultados, ficou demonstrado a viabilidade de desenvolvimento de uma RNA para determinação do tempo ideal de processo e das quantidades ideais de NaCl, Na_2CO_3 e NaOH pois, para determinação da concentração ideal de corantes no desenvolvimento de uma cor, já dispomos de softwares para desenvolvimento de banco de dados em espectrofotômetros Vis. Após determinação da quantidade de corante necessária para a cor, poder-se-ía determinar a quantidade exata de auxiliares e do tempo de patamar para aquela determinada porcentagem de corante.

Isto resultaria na minimização dos impactos causados pelas variáveis estudadas, contribuindo para melhor reprodutibilidade, além de otimização no rendimento tintorial, gerando efluentes com menores valores absorciométricos e menores valores nos índices de Carbono Orgânico Total.

Importante ressaltar que é necessária a análise de toda a linha de corantes com os quais se pretende trabalhar, ou seja, a tricromia básica mais os corantes específicos para cores especiais, para montagem da RNA completa. Outro fator crucial é que a água, além de todos os produtos utilizados no desenvolvimento da RNA, seja idêntica aos produtos utilizados em produção.

REFERÊNCIAS

[1] ABIQUIM: O Segmento de Corantes e Pigmentos no Brasil. Disponível em http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_industria.asp, acessado em 25/05/2013, às 20:55h. Associação Brasileira da Indústria Química, 2011.

[2] PRADO, M.V.; DINIZ FILHO, A.; BORGES, M.: **Brasil Têxtil - Relatório Setorial da Indústria Têxtil Brasileira**. Instituto de Estudos e Marketing Industrial LTDA - IEMI, 156 p., 2012.

[3] BASTIAN, E.Y.O.; QUINÁGLIA, G.A.; LIMA, J.F.; ROCCO, J.L.S.; ZAJAC, M.P.: **Guia técnico ambiental da indústria têxtil**, CETESB-SINDITÊXTIL, São Paulo, 2009.

[4] *KURIECHEN, S.K.; MURUGESANB, S.; P.MARUTHAMUTHUC, S.P.R.: Visible light assisted photocatalytic mineralization of Reactive Red 180 using colloidal TiO_2 and oxone. In:* ***Chemical Engineering Journal****. Elsevier, v.174, pp. 530-538, 2011.*

[5] MACHADO, E. et al.: Remediação mais limpa na indústria de tingimento têxtil. In: **XXX Congresso Interamericano de Ingenieria Sanitaria y Ambiental**, Punta del Este, V.1, p.1-6, 2006.

[6] SALEM, V.: **Tingimento Têxtil: Fibras, Conceitos e Tecnologias**. Ed. Blucher, São Paulo, p. 151-174, 2011.

[7] *KALUZNA-CZAPLIÑSKA, GUTOWSKA E JÓŸWIAK: The chemical degradation of C.I. Acid Brown 349 in aqueous solution using hydrogen peroxide and sodium hypochlorite and its implications for biodegradation. In:* ***Dyes and Pigments****. Elsevier Ltd, n.87, 2010.*

[8] *ALEBOYEH, A.; KASIRI, M.B.; OLYA, M.E., ALEBOYEH, H.: Prediction of azo dye decolorization by UV/H2O2 using artificial neural networks.* ***Dyes and Pigments****, n.77, p.288-294, 2008.*

[9] *BEZERRA, K.C.H.; TEIXEIRA, W.; COSTA, S.M.; SRIUBAS Jr., J.; COSTA, S.A.: Textile effluent treatment dyed with reactive dyes Red Drimaren CL-5b by photochemistry degradation with H_2O_2/UV.* ***Proccedings*** *of 13th AUTEX World Textile Conference, Dresden, Germany, may, 2013.*

[10] ROSA, J.M.; JORDÃO, E.; TAMBOURGI, E.B.; SANTANA, J.C.C.: Estudo de Fotocatálises na Degradação de Efluente Têxtil contendo Azocorante Reativo do tipo Vinilsulfônico. In: **Química Têxtil**, n.107, p.69-75, 2012.

[11] *SATHISHKUMAR, P.; PUGAZHENTHIRAN, N.; MANGALARAJ, R.V.; ASIRI, A.M.; ANANDAN, S.: ZnO supported $CoFe_2O_4$ nanophotocatalysts for the mineralization of Direct Blue 71 in aqueous environments.* ***Journal of Hazardous Materials****, Vol. 252–253, Pages 171–179 , May 2013.*

[12] DAUD, N.K.; HAMEED, B.H.: Fenton-like oxidation of reactive black 5 solution using iron-Montmorillonite K10 catalyst. In: J Hazard Mater; 176(1-3):1118-21, 2010.

[13] *EL-DESOKY, HS.; GHONEIM, M.M.; EL-SHEIKH, R.; ZIDAN, N.M.: Oxidation of Levafix CA reactive azo-dyes in industrial wastewater of textile dyeing by electro-generated Fenton's reagent.* ***J Hazard Mater*** *2010 Mar 15; 175(1-3):858-65.*

[14] *MANE, R.S.; BHUSARI, V.N.: Removal of Colour (dyes) from textile effluent by adsorption using Orange and Banana peel.* ***International Journal of Engineering Research and Applications*** *(IJERA), ISSN: 2248-9622, Vol. 2, p.1997-2004, Issue 3, 2012.*

[15] *KUMBASAR, E.P.A.; YAPAR, S.: Modeling the adsorption of textile dye on organoclay using an artificial neural network.* ***Dyes and Pigments****, Vol. 95, Issue 1, Pages 102–111, October 2012.*

[16] *DAN CHEN, D.; LI, Y.; ZHANG, J.; LI, W.; ZHOU, J.; SHAO, L.; QIAN, G.: Efficient removal of dyes by a novel magnetic Fe3O4/ZnCr-layered double hydroxide adsorbent from heavy metal wastewater.* ***Journal of Hazardous Materials****, Vol. 243, Pages 152–160, December 2012.*

[17] *ONDER, S.; CELEBI, M.; ALTIKATOGLU, M.; HATIPOGLU, A.; KUZU, H.: Decolorization of Naphthol Blue Black using the Horseradish Peroxidase.* ***Appl Biochem Biotechnol*** *2011 Feb; 163(3):433-43.*

[18] *SHAKERI, M.; SUGANO, Y.; SHODA, M.: Stable Repeated-Batch Production of Recombinant Dye-Decolorizing Peroxidase (rDyP) from Aspergillus oryzae. In:* ***Journal of Bioscience and Bioengineering****, vol. 105, n.6, 2008.*

[19] *ROSA J.M., TAMBOURGI E.B. and SANTANA J.C.C. Reuse of Textile Effluent Treated with Advanced Oxidation Process by UV/H2O2. Chem. Eng.Transaction 2012; 26: 207-212.*

[20] *RIERA-TORRES M, GUTIERREZ-BOUZAN MC, MORELL JV, LIS MJ and CRESPI M. Influence of electrochemical pre-treatment in dyeing wastewater reuse for five reactive dyes. Text. Res. J. 2011; 81(18): 1926-1939.*

[21] *BURKINSHAW, S.M.; KABAMBE, O.: Attempts to reduce water and chemical usage in the removal of reactive dyes: Part 1 bis(aminochlorotriazine) dyes. In:* ***Dye and Pigments****, Elsevier, p. 363-374, n. 83, 2009.*

[22] http://www.worlddyevariety.com/reactive-dyes/reactive-blue-222.html, Acessed 05/2013.

[23] GOMES MELO, C.; SOUZA, R.C.; ROSA, J.M.: "Colorimetria: O banco de dados em tinturarias". In: **Química Têxtil**, n.95, p. 36-47, ABQCT, 2009.

[24] MORAES, C.M.: Estudo da Difusão de Corantes Reativos em Tecido de Algodão, **Dissertação de Mestrado**, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2010.

[25] SILVA, B.B.; BEZERRA, R.N.; ROSA, J.M.; TAMBOURGI, E.B; SANTANA, J.C.C.: Influência da estiragem mecânica nas propriedades físico-químicas de multifilamentos de poliamida 6. In: Química Têxtil. In: **Química Têxtil**, n.111, ABQCT, jun, 2009.

Fw: Aceptación Resumen

De: ABQCT (abqct@abqct.com.br) Este remetente está na lista de contatos.
Enviada: quinta-feira, 13 de junho de 2013 09:45:11
Para: Jorge Marcos Rosa (jotarosa@hotmail.com)

Prezado Jorge, bom dia.

Vejo, com grande satisfação, que seu trabalho foi selecionado para concorrer ao prêmio do Congresso da FLAQT.

Agora, eles aguardam o envio do trabalho completo até o dia 17 próximo.

A ABQCT tem grande interesse em publicar o seu trabalho na edição de Dezembro da nossa revista, por isso, peço que nos envie o material.

Gostaria de parabeniza-lo por sua iniciativa e pelo seu esforço.

Fico no aguardo do artigo e, desde já, agradecido.

Agostinho S. Pacheco
ABQCT

From: Acoltex
Sent: Wednesday, June 12, 2013 7:46 PM
To: jotarosa@hotmail.com
Cc: 'ABQCT'
Subject: Aceptación Resumen

Buenas tardes señor Jorge Marcos Rosa;

Me complace informarle que el Comité de Evaluación de trabajos inéditos de investigación y desarrollo para el XXI Congreso Latinoamericano de Química Textil, que se realizará del 3 al 6 de septiembre de este año en la ciudad de Medellín, ha aceptado su resumen para ser considerado dentro del concurso que premia al mejor de todos los trabajos con US$2.000. Por tal motivo le solicitamos nos envíe por este medio el trabajo completo por tardar el lunes 17 de Junio.

Le felicitamos por su esfuerzo y le auguramos muchos éxitos.

Saludos cordiales

Heliana Zapata Ceballos

**Directora

Calle 49B N° 63-21 Ed. Camacol, Of. 1106

Teléfonos: 260 4207 - 260 1549 Fax: 230 7135

E-mail: acoltex@une.net.co

FIBRAS TÊXTEIS NO BRASIL: PROPRIEDADES E PERFIL ATUAL DAS PRINCIPAIS FIBRAS UTILIZADAS NO SETÔR DO VESTUÁRIO.

Rosa, J.M.[1,2]; Tambourgi, E.B.[1]; Santana, J.C.C.[3]; Lima, A.[2] e Toledo, N.A.[2]
1 Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP
2 Faculdade de Tecnologia Antoine Skaf – SENAI
3 Mestrado em Engenharia de Produção – UNINOVE

RESUMO

Este trabalho é parte de um conjunto de estudos denominado "Programa Retalho Fashion", que está sendo executado pela Faculdade de Tecnologia SENAI Antoine Skaf em parceria com pesquisadores das universidades UNICAMP e UNINOVE. O projeto visa reaproveitar grande parte dos resíduos sólidos provenientes das confecções, no desenvolvimento de embalagens, mantas de nãotecido e componentes para a indústria automobilística, dentre outras utilizações. Neste trabalho serão abordados o perfil atual e as propriedades químicas e físicas das fibras de algodão, viscose, poliamida e poliéster, principais fibras utilizadas atualmente nos setores têxteis e vestuário, que compõe aproximadamente 92 % do resíduo sólido descartado pelas confecções.

1. Introdução

Fibra têxtil é um termo geral que designa um corpo flexível, cilíndrico, pequeno, de reduzida seção transversal e elevada razão entre o comprimento e o diâmetro, em no mínimo cem vezes. As fibras industriais, naturais e sintéticas, representam uma vasta proporção do total de polímeros consumidos no mundo, pois, na medida em que se aumenta a população, crescem paralelamente as necessidades básicas de alimentação, vestuário e habitação.[1,2,3]

O setor da indústria têxtil é pioneiro em práticas de produção mais limpa. Isto se deve a contínua procura pela melhoria de seu processo produtivo onde o componente ambiental exerce papel da maior importância. Foi também responsável por 5,7% do faturamento líquido total da indústria de transformação de 2009. Em termos de pessoal ocupado, sua participação foi ainda mais significativa, respondendo por 17,1% do emprego total da indústria de transformação nacional. Neste sentido, têm sido direcionados todos os esforços para, cada vez mais, garantir uma maior sustentabilidade na produção principalmente através da redução no consumo de água e na geração de resíduos sólidos. Em 2011, o Brasil importou cerca de treze mil toneladas de retalhos ao valor de US$ 13 milhões, sendo que em São Paulo são geradas seis toneladas diárias de resíduos têxteis.[4,5,6,7]

A cadeia produtiva dos setores Têxtil e Vestuário pode ser inicialmente classificada em função das fibras têxteis utilizadas. No Figura 1, a seguir, as fibras estudadas neste trabalho estão divididas em dois grupos denominados Fibras Naturais e Fibras Manufaturadas, conhecidas também como fibras químicas, conforme o regulamento técnico do Mercosul sobre etiquetagem de produtos têxteis – Resolução Conmetro/MDIC n.02, de 06.05.2008.[8]

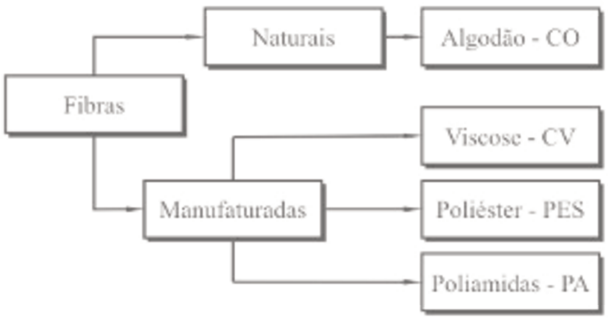


Figura 1. Classificação das fibras abordadas (adaptado pelo autor de Lemos et al, 2009)

Na Tabela 1, a produção de tecidos planos e de malha, segundo a natureza das fibras no triênio 2008-2010, em toneladas.[5]

Tabela 1. Produção de tecidos [5]

	2008	2009	2010
Algodão	1197354	1156219	1175408
Viscose	84256	112825	125968
Poliéster	425447	412042	405979
Poliamidas	62162	73049	74753

2. Fibras Termorrígidas

2.1. Algodão

O algodão é formado quase que exclusivamente por celulose (Figura 2). É insolúvel em água, não tem sabor, é um hidrato de carbono não redutor e um polissacarídeo de alto peso molecular. Em termos de quantidade e valor, o algodão constitui-se na principal fibra têxtil da humanidade. Além das fibras têxteis, o algodoeiro fornece o línter, fibra curta não aproveitável no processo de fiação, utilizada na fabricação da viscose e o óleo combustível, extraído das sementes. A cadeia de celulose é composta de moléculas de glicose. Resiste bem aos álcalis e ácidos fracos, ácidos fortes destroem a fibra.

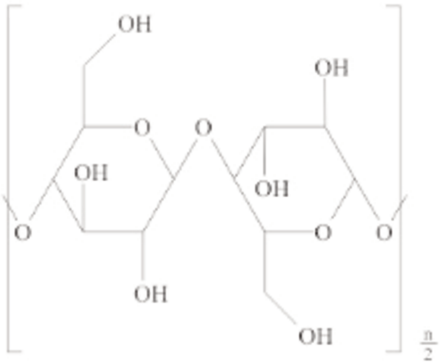


Figura 2. Estrutura química da celobiose, monômero da celulose [1]

Depois da celulose, a cera tem grande importância na fibra de algodão, sendo esta responsável pelo controle de absorção de água pela fibra, atuando ainda como lubrificante entre as fibras durante os processos de estiragem na fiação. O algodão é praticamente composto por celulose - 88,0 a 96,0 %; pectinas - 0,7 a 1,2 %; cera - 0,4 a 1,0 %; proteínas - 1,1 a 1,9 %; Cinzas - 0,7 a 1,6 % e outros compostos orgânicos - 0,5 a 1,0.[3,9,11]

Pode ser tinto com várias classes de corante como diretos, reativos, sulfurosos, à tina e azóicos. No Quadro 1, particularidades sobre a celulose como polímero da fibra de algodão, em cujo é componente de maior porcentagem.

Quadro 1. Características da celulose na fibra de algodão [1]

CELULOSE - Algodão	
Preparação	Biogênese em plantas
Propriedades	Peso Molecular: 10^5 Densidade: 1,56 $g.cm^{-3}$
	Cristalinidade: policristalino
	Temperatura de transição vítrea: n/d
	Temperatura de fusão: 270 ºC (decompõe-se)
	Boa resistência mecânica, baixa resistência ao calor, alta absorção de umidade, atacável por microorganismos.
Observações	*Gossypium sp*., planta da família das Malváceas.
	A morfologia da fibra de algodão permite sua identificação. A longitudinal se assemelha a um cadarço com dobras e a seção transversal lembra um grão de feijão, com um orifício central e achatado, o lúmen.

2.2. Viscose

A viscose é uma fibra artificial obtida da celulose. A matéria prima pode vir do línter do algodão, da madeira de eucaliptos ou do bambu. Independente da fonte, as fibras possuem as mesmas características físico-químicas e semelhante comportamento físico-químico, fatos que podem ser observados na varredura por espectrofotometria FT-IR, de onde se obtiveram o gráfico demonstrado na Figura 3 e os valores descritos na Tabela 2.[12]



Figura 3. Gráfico FT-IR [12]

O processo de obtenção consiste em várias etapas. A primeira, maceramento, consiste no tratamento da pasta de madeira numa solução de hidróxido de sódio. O envelhecimento ou maturação, fase posterior, traduz-se no armazenamento da solução durante vários dias. Em seguida passa por um processo de xantogenação, a preparação do xantato de celulose, utilizando-se sulfeto de carbono. Envia-se a solução de xantato para as fieiras, onde a fibra é extrusada num banho coagulante de ácido sulfúrico e sulfato de sódio. As duas últimas operações são a lavagem, que corresponde à lavagem do filamento obtido, de modo a diminuir a quantidade de ácido sulfúrico e sulfato de sódio, e posterior secagem. Após a secagem efetua-se a estiragem para posterior crimpagem e corte, fibra cortada, ou acondicionamento em bobinas, filamento.[13,14]

Tabela 2. Valores comparativos entre viscose tradicional e de bambu [12]

POLÍMERO	Comprimento de onda em cm^{-1}
Celulose	1635 1470 1420 1370 1337 1315 1280 1260 1200 1160 1120 1070 1030 1000 900 715
Viscose	1647 - 1422 1377 - 1317 - 1263 1200 1163 - 1066 1020 993 895 715
Bambu	1647 - 1423 1376 - 1316 - 1265 1201 1160 - 1064 1018 993 895 -

O processo de fiação da viscose, processo de fiação a úmido, está demonstrado de forma simplificada na Figura 4, a seguir. A fibra de viscose perde cerca de 50 % de sua resistência quando úmida devido ao menor grau de polimerização em relação à fibra de algodão, que ganha resistência nas mesmas condições. O menor número de ligações de hidrogênio entre os monômeros é o responsável pelo fenômeno, pois permite a passagem da água minando a resistência da fibra.[14,15]

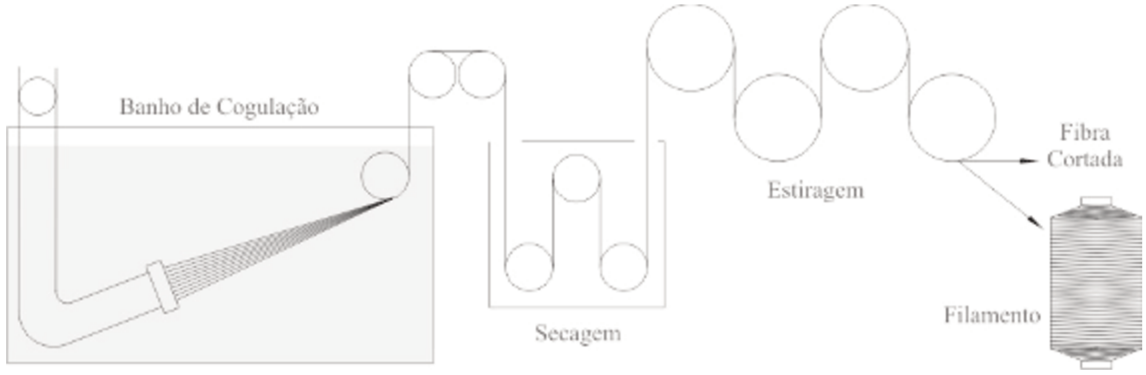


Figura 4. Fiação da viscose [15]

O monômero das cadeias poliméricas da viscose é o mesmo da fibra de algodão, a celobiose. No Quadro 2, particularidades sobre a celulose como polímero da fibra de viscose. Pelo fato de possuir o mesmo monômero do algodão, a viscose também é tinta com os mesmos tipos de corantes.[16]

Quadro 2. Características da celulose na fibra de viscose [1]

CELULOSE - Viscose	
Preparação	Modificação química a partir de madeira, linter ou bambu.
Propriedades	Peso Molecular: 10^5 Densidade: 1,56 $g.cm^{-3}$
	Cristalinidade: variável
	Temperatura de transição vítrea: n/d
	Temperatura de fusão: 270 ºC (decompõe-se)
	Baixa resistência ao calor, alta absorção de umidade, atacável por microorganismos.
Observações	A fibra de viscose é obtida pela precipitação em banho ácido do xantato de celulose. A fibra resultante tem morfologia diferente da fibra de algodão. É maciça e de superfície estriada longitudinalmente, enquanto que a seção transversal é circular e serrilhada.

3. Fibras Termoplásticas

O processo de produção das fibras sintéticas se inicia com o craqueamento do petróleo, de onde se obtém a nafta, um de seus derivados. Da nafta se obtém vários outros produtos como o benzeno, o eteno, o p-xileno e o propeno, produtos intermediários da chamada primeira geração petroquímica e insumos básicos para a produção destas fibras.[17]

3.1. Poliéster

A matéria-prima básica do Politereftalato de Etileno Glicol, o Poliéster (PES), é o p-xileno. Deste composto obtém-se o Benzeno-1,4-Ácido dicarboxílico, mais conhecido como Ácido Tereftálico (ATF); o Dimetil Benzeno-1,4-Dicarboxilato, conhecido por Dimetiltereftalato (DMT) e o Etanodiol, conhecido como Etileno glicol (ETG). O esquema está demonstrado na Figura 17.

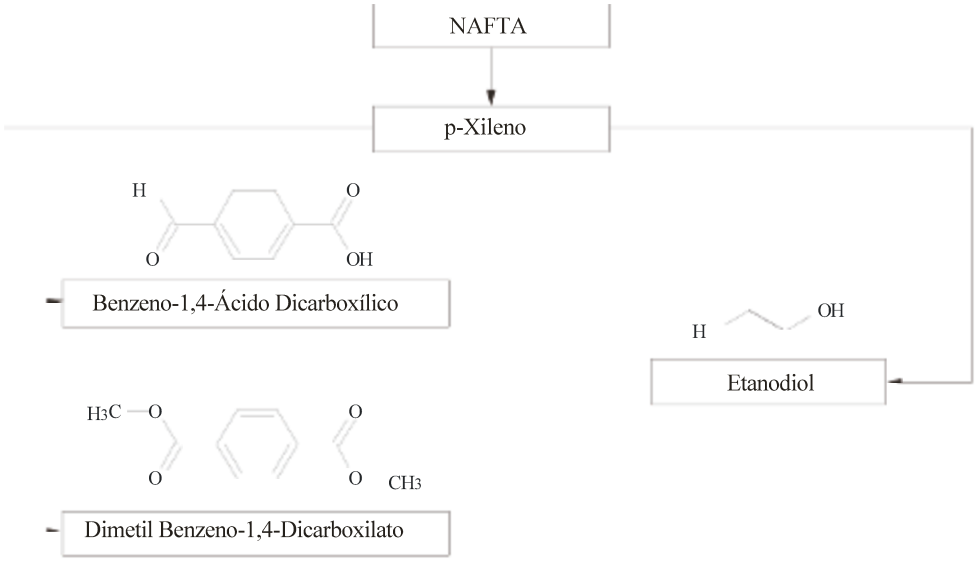


Figura 5. Matérias primas do Poliéster.[17]

O PES é um éster copolimérico, formado pela reação de um diácido, ou seu sal, com um diálcool. Os monômeros precisam ser bifuncionais, ou seja, o ácido contendo dois grupos carboxílicos, o sal do ácido com dois carboxilatos e o álcool com dois grupos hidroxílicos. Isto é necessário para que haja a polimerização, pois, caso contrário, a reação seria interrompida no estágio monomérico.[14]

O copolímero pode ser obtido por intermédio de duas rotas de produção, sendo uma delas a reação entre o Dimetiltereftalato (DMT) e o Etanodiol (ETG), gerando o polímero e metanol, conforme ilustrado na Figura 6.

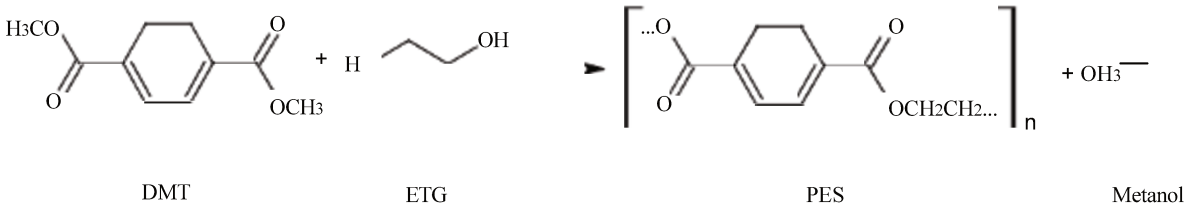


Figura 6. Reação entre o DMT e o ETG.[14]

A outra forma é obtida através da reação do Ácido Tereftálico (ATF) e o Etanodiol (ETG), gerando o copolímero e água, conforme esquema da Figura 7.

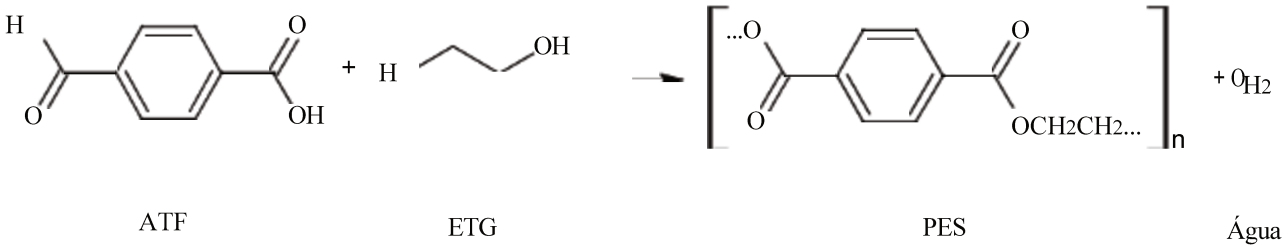


Figura 7. Reação entre o ATF e o ETG.[14]

A mistura é colocada em um reator a 280 ºC durante quatro horas, ou até o grau de polimerização (DP) desejado. Terminado o processo, a massa é descarregada, resfriada, cortada em pedaços de até quatro milímetros, os "*chips*", e secos para armazenagem e posterior fiação. O PES, dependendo da finalidade, pode ser Opaco, Brilhante ou Semi-opaco, dependendo da quantidade de agente opacante (dióxido de titânio) adicionado durante a polimerização.

A etapa de fiação (Figura 8) é obtida nas extrusoras, onde os chips são aquecidos acima do ponto de fusão. A massa fundida é bombeada para os *spinning head* ou *packs*, que são um conjunto de filtros e fieiras, estas últimas responsáveis pelo título e número de filamentos do fio. Após fiados, os filamentos podem ser crimpados e cortados para serem comercializados como fibras ou podem ser estirados e acondicionados para posterior texturização.

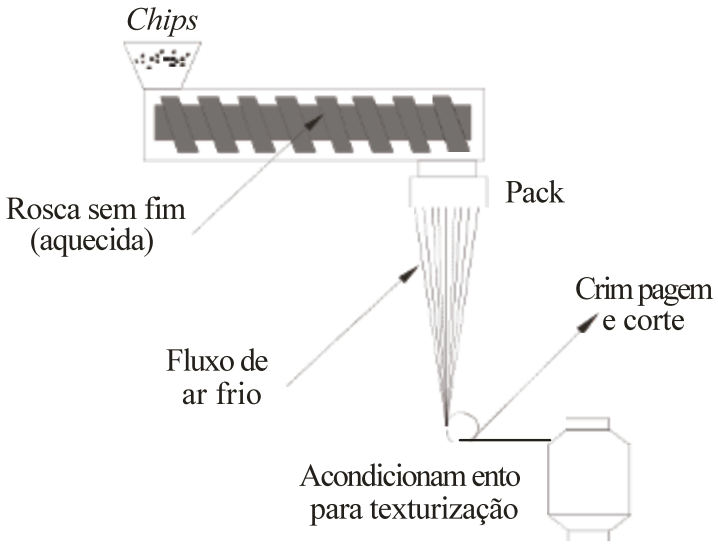


Figura 8. Esquema simplificado de uma extrusora de poliéster

No Quadro 3, a seguir, as principais características das fibras de Poliéster.

Quadro 3. Características do PES [1]

Poliéster	
Preparação	Policondensação em massa
Propriedades	Peso Molecular: $4 \cdot 10^4$ Densidade: 1,33-1,45 $g.cm^{-3}$
	Cristalinidade: variável
	Temperatura de transição vítrea: 70-74 ºC
	Temperatura de fusão: 250 ºC
	Alta resistência mecânica, química e térmica.
Observações	Possui larga aplicação não só na indústria têxtil, bem como na indústria automobilística e eletrônica. Sua utilização varia de acordo com o grau de polimerização (DP)

3.2. Poliamidas

O benzeno é a matéria-prima básica das poliamidas 6 e 6.6, as mais utilizadas no ramo têxtil (Figura 9).

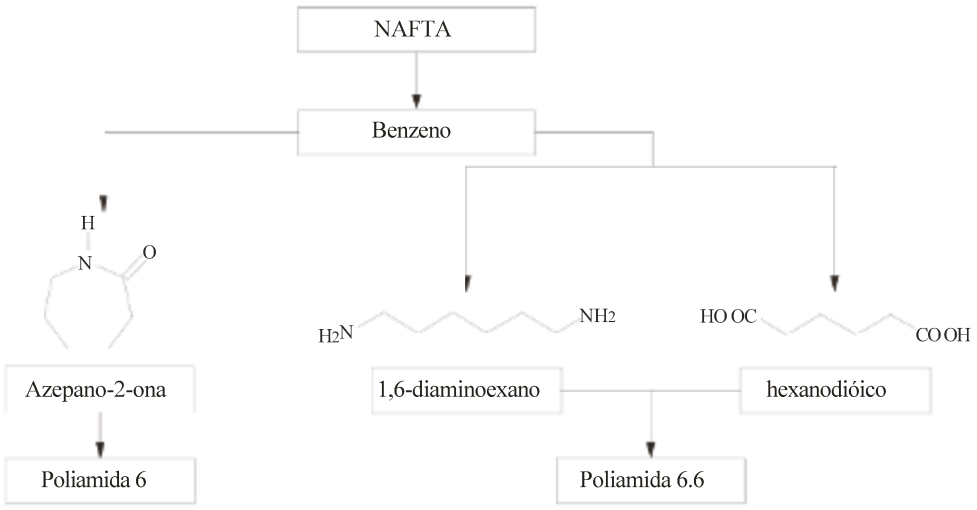


Figura 9. Obtenção da matéria prima das poliamidas [17]

A poliamida 6 é um polímero de condensação (Figura 10) obtido através da polimerização da Azepan-2-ona. O número 6 é oriundo do número de carbonos do monômero, pois, a Azepan-2-ona quando diluída em água irá gerar o ácido 6-aminoexanóico.

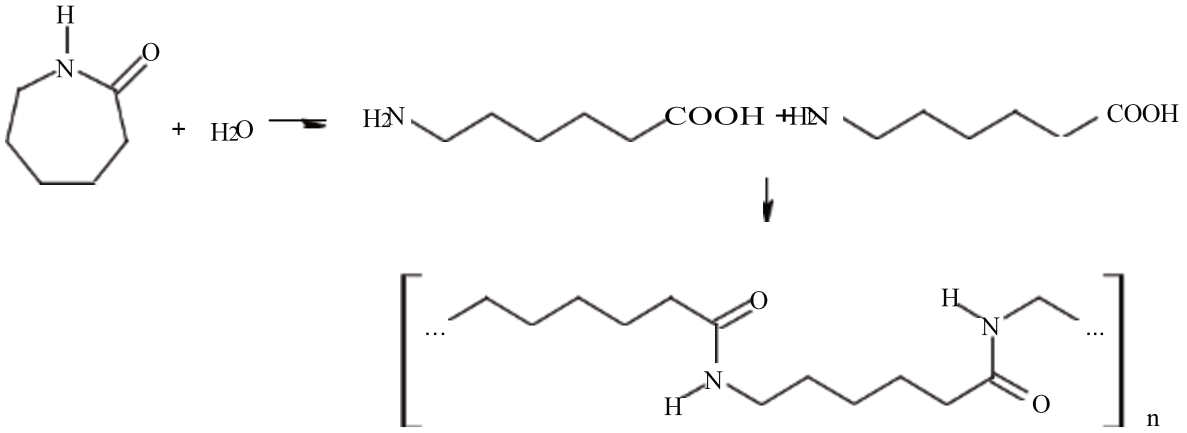


Figura 10. Esquema simplificado da PA 6

A poliamida 6.6 é um copolímero de condensação (Figura 11) obtido através da polimerização do "sal nylon". O sal é obtido através da mistura estequiométrica dos monômeros hexanodióico e 1,6 diaminoexano. O número 6.6 é oriundo do número de carbonos dos dois monômeros.

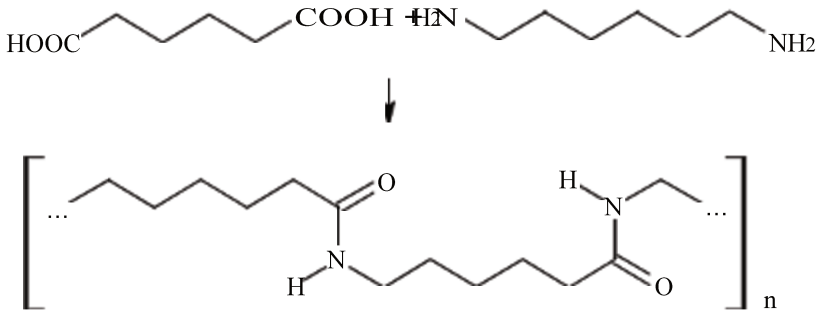


Figura 11. Esquema simplificado da PA 6.6

Ambas as poliamidas geram água como subproduto da polimerização. A principal e mais relevante diferença entre as poliamidas no processo de tingimento é a absorção de corante, que reage com os grupamentos amínicos existentes na fibra. Na poliamida 6 este número pode chegar a até 98 mmol.kg^{-1} enquanto que na poliamida 6.6 este número não passa de 50 mmol.kg^{-1} (como comparação: este número na lã chega a 850 mmol.kg^{-1}). A estiragem efetuada nos fios de poliamida 6.6, quando texturizados, pode ordenar ainda mais as cadeias poliméricas, diminuindo esse número para 35 mmol.kg^{-1}.[14,18]

Tanto a PA 6 quanto a PA 6.6 são retiradas do reator na forma de *chips* e extrusadas da mesma forma que a fibra de PES. Além da diferença na absorção de cor, há também diferenças substanciais nas características físico-químicas e mecânicas destas duas fibras, como demonstrado no Quadro 4.

Quadro 4. Características das fibras de PA 6 e 6.6[1]

	Poliamida 6	Poliamida 6.6
Preparação	Policondensação em massa	Policondensação em massa
Propriedades	Peso Molecular: $2 \cdot 10^4$ Densidade: 1,12-1,15 $g.cm^{-3}$	Peso Molecular: $2 \cdot 10^4$ Densidade: 1,14 $g.cm^{-3}$
	Cristalinidade: variável	Cristalinidade: variável
	Temperatura de transição vítrea: 40 ºC	Temperatura de transição vítrea: 52 ºC
	Temperatura de fusão: 223 ºC	Temperatura de fusão: 245 ºC
	Boa resistência à fadiga, à abrasão e ao impacto.	Termoplástico de alta resistência mecânica, química e térmica.
Observações	Boa absorção de umidade e resiliência. Utilizado principalmente para linha langerie.	É um dos plásticos de engenharia mais importantes. Sua facilidade de processamento é vantajosa na fabricação de componentes de peças na indústria de informática.

4. Conclusão

Através deste estudo preliminar das fibras, pode-se concluir que elas podem ser incorporadas como matéria prima na fabricação de cases, malas, habitáculos, peças automotivas dentre outras aplicações.

Atualmente são empregadas essas misturas, na forma de mantas de nãotecido de fibras de juta (CJ) e/ou sisal (CS) mais polipropileno (PP), devido à termoplasticidade do PP e às propriedades estruturais e mecânicas das fibras de CJ e CS. Após a confecção da manta, esta é acoplada sob pressão e temperatura à diversos tipos de moldes, utilizados na obtenção de materiais para os mais diversos fins.

Das fibras de maior consumo no setor de vestuário, duas possuem características termoplásticas (PA's e PES) e duas possuem características estruturais (CV e CO). Pretende-se então utilizá-las, enquanto resíduos sólidos, na obtenção de matéria prima para testes posteriores para estudos comparativos com as peças obtidas com misturas de PP/CJ e PP/CS.

5. Referências

[1]. Mano, E.B.; Mendes, L.C.: **Introdução a Polímeros**. Editora Blücher, 2ª Edição, 4ª Reimpressão, São Paulo, 2010.

[2]. Corboman, B.P.: **Textiles, fiber to fabrics**. 6º ed. Singapore: McGraw-Hill International Editions, p. 541-545, 1983.

[3]. Moraes, C.M.: Estudo da difusão de corantes reativos em tecido de algodão. **Dissertação**, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2010.

[4]. Bastian, E.Y.O.; Rocco, J.L.S.: **Guia técnico ambiental da indústria têxtil**. Cetesb-Sinditêxtil, 85p., 2009. Disponível em www.cetesb.sp.gov.br

[5]. Prado, M.V.: Brasil Têxtil - Relatório Setorial da Indústria Têxtil Brasileira. Instituto de Estudos e Marketing Industrial Ltda - **IEMI**, 156 p., 2011.

[6]. Rosa, J.M.; Tambourgi, E.B.; Santana, J.C.C.: Planejamento Fatorial: Estudo do comportamento tintorial de um corante reativo no tingimento de tecidos de algodão 100%. In: **Química Têxtil**, v.107, p.46-52, 2012.

[7]. http://www.sinditextilsp.org.br/images/stories/APOIO_7/Vamos_cuidar_do_nosso_quintal.pdf. Acessado em 24/11/2012, às 18h30min.

[8]. Lemos, M.B.; Gonçalves, E.; Domingues, E.P.; Amaral, P.V.; Ruiz, R.M.: **Relatório Setorial: Indústria e de Vestuário**. Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial, ABDI - FUNDEP/UFMG, 100 p., Belo Horizonte, 2009.

[9] Gomes Melo, C.; Souza, R.C.; Rosa, J.M.: Colorimetria: o banco de dados em tinturarias. In: **Química Têxtil**, v.95, p.36-47, 2009.

[10]. Lewin, M.; Pearce, E.M.: Fiber Chemistry. In: **Handbook of Fiber Science and Technology**, New York, Marcel Dekker INC., v.4, 1985.

[11]. Belgacem, M.N.; Gandini, A. (Ed.): **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. Elsevier, 553 p., UK, 2008.

[12]. Lipp-Symonowicz, B.; Sztajnowski, S.; Wojciechowska, D.: New Commercial Fibres Called 'Bamboo Fibres' – Their Structure and Properties. In: **Fibres & Textiles in Eastern Europe**, Vol. 19, No. 1 (84) pp. 18-23, 2011.

[13]. Araújo, M.; Melo e Castro, E.M.: **Manual de Engenharia Textil**, Fundação Calouste Gulbenkian (ed.), Lisboa, v.1, p.55-62, 1984.

[14]. Moncrieff, R.W.: **Man-Made fibres**, 6th ed., London: Newnes-Butterworths, 1094 p., 1975.

[15]. Ghosh, P.: **Fibre Science and Technology**, Tata McGraw-Hill, New Delhi, p.110-116, 2009.

[16]. Salem, V.: **Tingimento Têxtil: Fibras, Conceitos e Tecnologias**. Ed. Blucher, São Paulo, p. 151-174, 2010.

[17]. ABRAFAS, Associação Brasileira de Produtores de Fibras Artificiais e Sintéticas. Disponível em http://www.abrafas.org.br/fibras/manufaturadas.html. Acessado em 08/01/2013.

[18] Rosa, J.M.: Determinação da cinética de um tingimento em poliamida: um exemplo de como tomar ações preventivas. In: **Química Têxtil**, v.72, p.26-34, 2003.

Trabalho apresentado no 1º Congresso Científico Têxtil e de Moda – CONTEXMOD; 15 a 18 de Abril de 2013; Escola de Artes, Ciências e Humanidades – USP; Associação Brasileira de Técnicos Têxteis - ABTT.

Development of colors with sustainability: A comparative study between dyeings of cotton with reactive and vat dyestuffs

Rosa, J.M [1,2]; Ming, W.C. [2,3]; Trindade, N.B. [2,3]; Araújo, M.C. [3]; Tambourgi, E.B. [1]; Santana, J.C.C. [4]

[1] College of Chemical Engineering – State University of Campinas – UNICAMP
[2] Post Graduate Program of Textile Chemistry – College of Technology Antoine Skaf – SENAI
[3] Post Graduate Program of Textile and Fashion – EACH – USP
[4] Post Graduate Program of Industrial Engineering – Nove de Julho University – UNINOVE

Abstract
This study compared reactive dyestuffs and vat dyestuffs in the dyeing of cotton. Were investigated the possibility of reuse of the effluent generated, the ecological costs and the colorfastness to water, rubbing, daylight and perspiration. The experiments with vat dyestuffs showed slight advantage in ecological costs, generating less molecules of carbon dioxide than the experiments conducted with reactive dyestuffs, lower consumption of energy, greater possibility of reuse of treated effluent, which presented decolorization efficiency above 99% and rates of Total Organic Carbon removal over 90% in all cases, in addition to higher values in color fastness properties.

Keywords
Dyeing, vat dyes, reactive dyes, ecological costs, colorfastness, reuse of effluent

Introduction

In the Brazilian textile industry, the dyeing and the finishing of knitted fabrics of cotton had a growth from 237,638 ton in 2008 to 267,196 ton in 2010, representing a growth of 11%.[1] In addition, the textile sector is responsible for a large part of the economy of developed countries, as well as the main economic activity of some developing countries.[2]

All the products are bleached, dyed, washed or printed and need an average amount of 75 liters of water for every kilogram treated.[2,3] There has been an alarming increase in water consumption of approximately 2.2 million cubic meters in the last three years. Due to scarcity of water and the high costs of treatment, it becomes essential to search for alternative methods that allow the reuse of the effluent and, consequently, sustainability in the various processes of coloring.[4] Therefore, the objective of this paper was to study the development of colors in cotton with two classes of dyestuff. Because of the event Cup

FIFA World - Brazil, 2014, probably there will be an increase dyeing with the colors of the Brazilian flag, which are the Yellow (Pantone 120643), Green (Pantone 186024) and the Blue (Pantone 194035), these dyeing will be performed in knits or in pieces made up of cotton, the main fiber used in current scenario of Brazilian clothing. These colors were developed analyzing the energy balances, fastness of the colors, ecological costs involved in dyeing processes and the possibility of reuse of water after a treatment of the effluent generated.

Reactive dyestuffs

The reactive dyestuff is relatively easy to apply, has a good resistance to wet treatments and, in agreement with the Brazilian Association of the Chemical Industry (ABIQUIM), its use and trade account for 57% of all the dyestuffs used in Brazil.[5,6] A considerable amount of research on water treatment has been has been conducted on reactive dye effluents due to the high levels of residual dye, amount of water required for washing off and ineffectiveness of current treatment techniques to remove color from effluent. Besides, the conventional effluents treatment, adsorption and aerobic biodegradation mainly, demonstrate inefficient for the complete elimination of many reactive dyestuffs. Moreover, those kind of dyestuff also require a large amount of water during the washing off in order to remove the hydrolyzed dyestuff from the surface of the fiber.[7,8,9,10]

The reactive dyestuffs used in this study were two bi-functional type vinylsulphone and monochlorotriazine (C.I. Reactive Yellow 145 and C.I. Reactive Red 195), a bi-functional type vinylsulphone (C.I. Reactive Black 5) and two monofunctional type vinylsulphone (C.I. Reactive Blue 19 and C.I. Reactive Blue 21).

Vat dyestuffs

Vat dyestuffs have much duller shade range than reactive and for cellulosic fibers they present the best level of color fastness.[11] The production of vat dyestuff in Brazil was approximately 22% of the total of 23,000 tons of all dyestuffs produced by Clariant in 2010. The vat dyestuff is insoluble in water and the dyeing with this kind of dyestuffs is based on the principle of conversion of ketones groups into sodium enolates groups by reduction in alkaline medium. This form is soluble in water and has a high substantivity to the cellulose. After the adsorption, migration and diffusion, the dyestuffs establish hydrogen bonds with the fiber. After the dyeing step, the dyestuff needs an oxidation in order to returns in the original form and this is why they do not come out of the fiber with washing. All vat dyestuffs contains two or more ketone groups (C = O), linked by a system of conjugated double bonds. Recent research efforts have concentrated on improved methods of manufacture and more economical finishing of traditional vat dyestuffs.[12,13]

Synthetic dye manufacture requires a series of chemical reactions to form the dye followed by finishing procedures to produce a dry powder or paste for use by customers (Figure 1). Each chemical and physical step in the process can generate process wastewater, solid waste and air emissions. The anthraquinone based vat dyes require more synthetic steps than the acid, basic, direct, disperse and reactive dye classes. The multiple chemical

reactions increase the consumption of raw materials, resulting in vat dyes having the highest ratio of raw materials to finished dye as compared to the other dye classes. This ratio is reported as 4.8:1 for the vat dye production of German companies and as 5.5:1 for the vat dye production by Ciba in Toms River, New Jersey in 1954.[14]

The high raw material to dye ratio makes vat dyes the leading generator of wastewater and hazardous waste compared to other dye classes. Wastewater from the manufacture of vat dyes is on the order of 8,000 liters per kg of product compared to a maximum of 700 liters per kg for the other dye classes.[15]

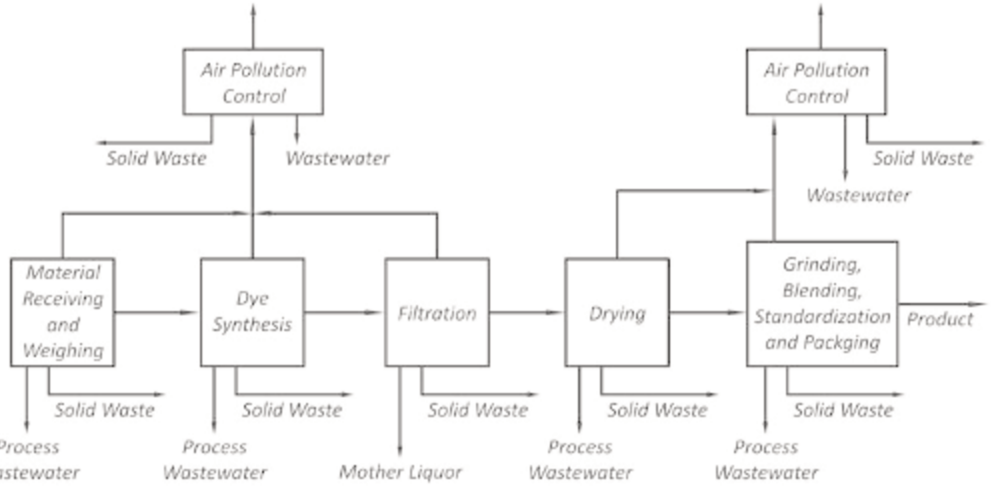


Figure 1. Process Flow Schematic for Manufacture of Synthetic Dyes.[14]

The vat dyestuff used in this paper were the C.I. Vat Yellow 33, C.I. Vat Blue 6, C.I. Vat Blue 18, C.I. Vat Green 1 and the C.I. Vat Green 3, all of them of high alkalinity, classified as IN process, with temperature of maximum affinity at 60 ºC, applied by semi-pigmentation process according to the manufacturer's instructions (Dystar).

Effluents

In the textile industry are still necessary techniques that prioritize the proper use of water resources, avoiding the inadequate discharges of pollutants with high toxic potential. Despite being one of the pioneering in practice of cleaner production, this sector of the industry is very diverse, heterogeneous, and characterized by high consumption of water, fuel and chemicals. Environmental problems are associated mainly with wastewater. With regard to globalization and scarcity of water, the possibilities for treatment and recycling of effluent in the textile industry are of the highest importance; therefore, the continuous search for improvement of its production process is essential. [16,17,18]

Advanced oxidative processes (AOPs) are characterized by the production of hydroxyl radicals that are highly reactive and show selectivity of attack with capacity to oxidize several organic compounds with a redox potential of E_o = 2.8 V. [19,20,21]

With high potential of decolorization and great possibilities for reuse of treated effluent, the AOPs present themselves as viable and competitive when compared to conventional processes for effluents treatment. Besides, sludge formation and large number of aromatic rings present in organic dye compounds may cause conventional biological treatments to be ineffective for their mineralization. [22,23,24]

Experimental

Dyeings

All dyeings were performed in the laboratory equipment Mathis HT Alt-1; the colors assessment were done by spectrophotometry (Konica Minolta CM-3600d Spectrophotometer). The reagents used in the bleaching, dyeings and after treatment were hydrogen peroxide 35 %, sulfuric acid 98 %, sodium hydroxide 50 ºBé and sodium dithionite 95 % supplied by Cromoline - Brazil; non-ionic wetting agent, non-ionic detergent, anionic levelling agent, catalase enzyme, C.I. Reactive Yellow 145, C.I. Reactive Red 195, C.I. Reactive Blue 19, C.I. Reactive Blue 21 and C.I. Reactive Black 5 supplied by Golden Quimica - Brazil; C.I. Vat Yellow 33, C.I. Vat Blue 6, C.I. Vat Blue 18, C.I. Vat Green 1 e C.I. Vat Green 3 supplied by Dystar – Brazil. All experiments were done using cotton knit, 30/1 Ne carded yarn, gramature of 120 $g \cdot m^{-2}$, produced in an Orizio circular monofronture, John/C model, 3.0 feeders per inch, diameter of 30 inch, 28 gauge, 30 RPM.

The dyeing processes were carried out using a 10:1 liquor ratio. The recipes of dyeing with reactive dyestuff are described in the Table 1 and the complete process is shown graphically in the Figure 2. The dyeings were executed strictly under the instructions of the Golden Química, the company that supplied the reactive dyestuff used in this study.

Table 1. Recipes of dyeings with reactive dyestuffs

Dyestuffs and auxiliaries		Yellow 120643	Blue 194035	Green 186024
A	Non-ionic wetting agent ($g \cdot L^{-1}$)	0.50	0.50	0.50
	Non-ionic detergent ($g \cdot L^{-1}$)	1.00	1.00	1.00
	Levelling agent ($g \cdot L^{-1}$)	1.00	1.00	1.00
	Sodium hydroxide 50 ºBé ($mL \cdot L^{-1}$)	2.00	2.00	2.00
	Sodium metasilicate ($g \cdot L^{-1}$)	0.50	0.50	0.50
	Hydrogen peroxide 35 % ($mL \cdot L^{-1}$)	2.00	2.00	2.00
B	Sulfuric acid 98 % ($mL \cdot L^{-1}$)	0.14	0.14	0.14
C	Catalase enzyme (%)	0.50	0.50	0.50
D	Sodium chloride ($g \cdot L^{-1}$)	30.00	60.00	60.00
E	C.I. Reactive Yellow 145 (%)	1.00	-	1.10
	C.I. Reactive Red 195 (%)	-	0.48	-
	C.I. Reactive Blue 19 (%)	-	1.10	0.80
	C.I. Reactive Blue 21 (%)	-	-	1.50
	C.I. Reactive Black 5 (%)	-	1.7000	-
F	Sodium carbonate ($g \cdot L^{-1}$)	10.00	15.00	15.00
G	Levelling agent ($g \cdot L^{-1}$)	1.00	1.00	1.00

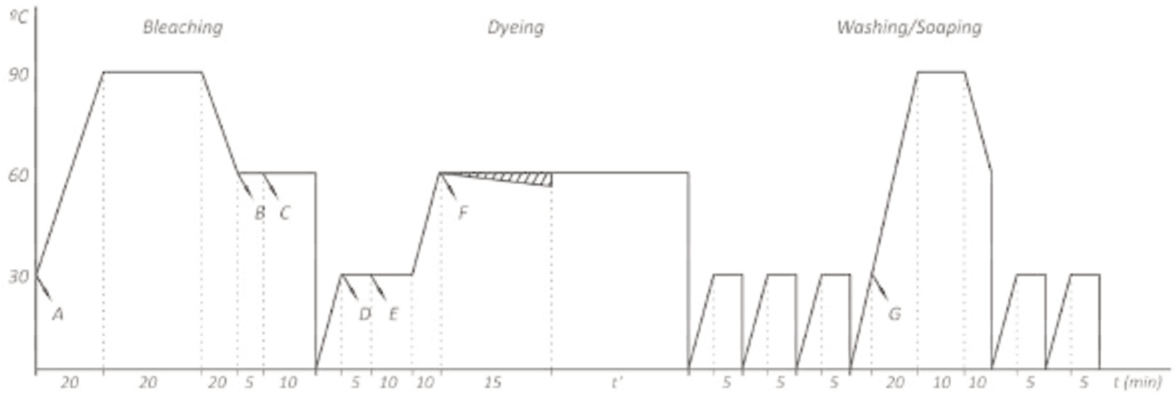


Figure 2. Dyeing procedure with reactive dyestuffs

The recipes of dyeing with vat dyestuff are described in the Table 2 and the complete process is shown graphically in the Figure 3. The dyeings were strictly executed by the semi-pigmentation process proposed by Dystar, the company that supplied the vat dyestuff used in this study. All dyebaths were collected and stored for the tests of effluents treatment.

Table 2. Recipes of dyeings with vat dyestuffs

	Dyestuffs and auxiliaries	Yellow 120643	Blue 194035	Green 186024
A	Non-ionic Wetting Agent (g·L^{-1})	0.50	0.50	0.50
	Sodium Hydroxide 50 ºBé (mL·L^{-1})	8.00	15.00	12.00
B	C.I. Vat Yellow 33 (%)	0.90	-	0.66
	C.I. Vat Blue 6 (%)	-	1.40	-
	C.I. Vat Blue 18 (%)	-	1.50	-
	C.I. Vat Green 1 (%)	-	-	0.66
	C.I. Vat Green 3 (%)	-	0.55	0.66
C	Sodium Dithionite (g·L^{-1})	4.00	8.00	6.00
D	Non-ionic Detergent (g·L^{-1})	1.00	1.00	1.00
	Levelling agent (g·L^{-1})	1.00	1.00	1.00
	Sodium Carbonate (g·L^{-1})	0.50	0.50	0.50
	Sodium Metasilicate (g·L^{-1})	0.50	0.50	0.50
	Hydrogen Peroxide 35 % (mL·L^{-1})	2.00	2.00	2.00
E	Sulfuric Acid 98 % (mL·L^{-1})	0.14	0.14	0.14
F	Catalase Enzyme (%)	0.50	0.50	0.50

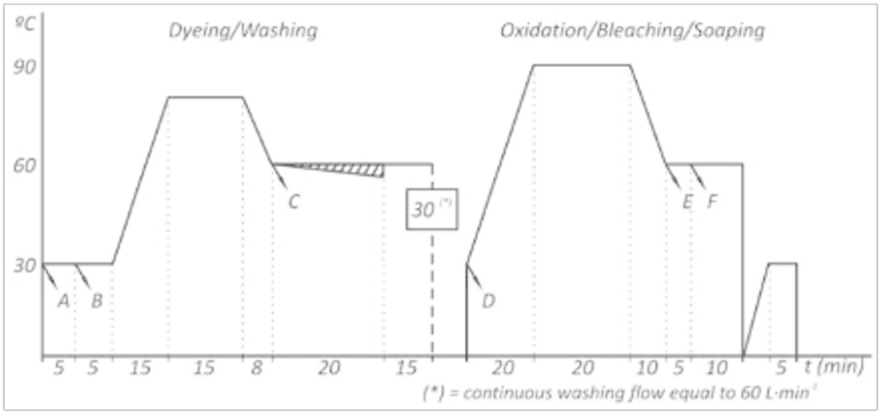


Figure 3. Dyeing procedure with vat dyestuffs

The Reflectance (%R) and the differences of CIELab System (DL*, Da* and Db*) from all dyeings were determined by spectrophotometry under illuminant D65 and in the wavelength of maximum reflection of the colors.

Treatment of effluents

The treatment of the effluents was done in two main steps, as illustrated in the Figure 4 and described below.

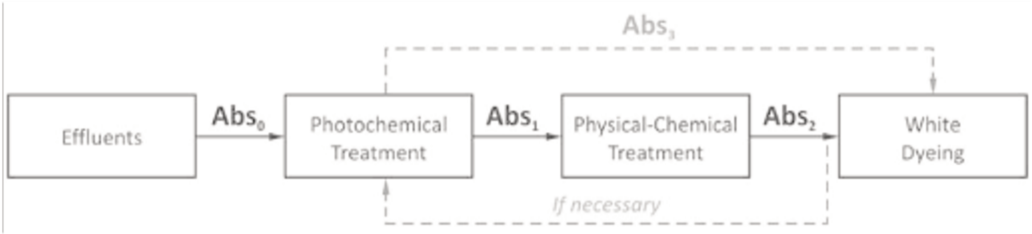


Figure 4. Blocks diagram representing the treatment of effluents

All experiments were carried out in a photochemical batch reactor (Figure 5), with capacity of 1000 mL. The temperature was monitored using a thermometer and kept constant at 296 K, with constantly magnetic stirring. All samples were diluted five times and the UV irradiation was provided by two lamps (Phillips UV-C TL 6 W) emitting a wavelength of 253.7 nm. Adding $2.27x10^{-2}$ mol·L^{-1} of H_2O_2 and adjusting the pH value to 7.0, the samples were kept at those conditions for one hour.[25] The visible spectra during the degradation of dyestuff were recorded between 400 and 700 nm by spectrophotometry. The visible color removal was measured at the wavelength of absorption maximum. The aliquots were analyzed in acrylic buckets with 1.0 cm of optical path.

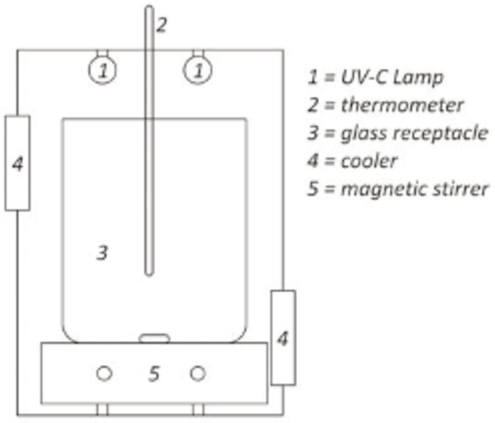


Figure 5. Photochemical reactor scheme

After the photochemical step, the samples were submitted to same conditions of the College of Technology SENAI Antoine Skaf effluent treatment plant. The parameters and the amount of chemicals used in Nova Ética Jar-test 218 BDL were 20 RPM of mixing speed, 20 minutes of flocculation time and 20 minutes of sedimentation time, using 1.5 $mL.L^{-1}$ of aluminum sulphate 10% and 1.0 $mL.L^{-1}$ of 5 ppm polymer solution. The visible spectra after the treatment of effluent were recorded by spectrophotometry and the aliquots were analyzed in acrylic buckets with 1.0 cm of optical path.

The decolorization efficiency (D_{Ef}) was assessed by spectrophotometry and the Total Organic Carbon (TOC) was determinated by 5310-D/14878 Apha method [26], before and after the photochemical treatment. In order to calculate the efficiency of decolorization was used the eq. (1) and to calculate the percentage of TOC removal (R_{TOC}), the eq. (2), both shown as follow.

$$\% D_{Ef} = \left[1 \cdot \left(\frac{Abs_f}{Abs_o} \right) 100 \right] \quad (1)$$

Where: Abso = initial absorbance and Absf = final absorbance

$$R_{TOC} = [\, 1 - (TOC_o \cdot TOC_f^{-1})] \cdot 100 \quad (2)$$

Where: TOCo = initial amount of TOC in $mg \cdot L^{-1}$ and TOCf = final amount of TOC in $mg \cdot L^{-1}$

In order to verify the effectiveness of the treatment, three blank dyeings were carried out one with the treated effluent of reactive dyeing, one with the treated effluent of vat dyeing and one with demineralized water. The recipe and the process of the blank dyeing are described in Rosa et al [25] and the results were compared by spectrophotometry under illuminant D65, CIELAB system.

Ecological Costs

In order to determine the consumption of electrical energy spent in all dyeings, were used the parameters of the Jet HT Riviera Eco Metalwork, with capacity of 50 kg and instaled potency of 7.4 kWh. The theoretical consumption for each kilogram of substrate processed was determined by the time of the process, applying the eq. (3);

$$Q_1 = \frac{t \cdot kWh \cdot 1000 \cdot 60}{50} = t \cdot kWh \cdot 1200 \quad (3)$$

Where: Q_1 = J·kg^{-1}; t = minutes and kWh = instaled potency

For the amount of thermal energy required for each kilogram of substrate processed, was applied the eq. (4) described bellow;

$$Q_2 = \Delta T \cdot Cp\, m_{H_2O} \cdot 10^{-3} \quad (4)$$

Where: Q2 = J·kg^{-1}; T = Kelvin; Cp = J·kg^{-1}·K^{-1} and m = grams, adopting specific mass of water equal to 1.0 g·cm^{-3} and liquor ratio equal to 10 liters per kilogram of fiber

According to the supplier of fuel gas, the Gas Company of São Paulo (Comgas), the fuel gas is a gas mixing and has 89.0 % of methane, 6.0 % of ethane and 1.8 % propane. Based on the Inferior Calorific Power (ICP) standards laid down by ASTM D 3588-98 as being 3.70x10^7 J·m^{-3} for methane, 7.00x10^7 J·m^{-3} to the ethane and 9.23x10^7 J·m^{-3} of propane, the ICP calculated for the gas mixing was 4.02x10^7 J·m^{-3}.[27] In order to calculate the volume of gas needed for heating the amount of water used for dyeing a kilogram of substrate, using the Etna GHV-2000 steam generator with production capacity of 5.56x10^{-1} kg·s^{-1}, maximum allowable operating pressure (MAOP) equal to 1.0 MPa and operating with 85% of efficiency as a parameter, was used the eq. (5), given below;

$$V_1 = \frac{Q_2}{4.0 \cdot 10^7 \cdot E_{SG}} \quad (5)$$

Where: V1 = m^3·kg^{-1}; Q2 = J·kg^{-1} e ESG = efficiency of steam generator

To calculate the mass of CO_2 emissions during the supply of heat energy, adopting that the gas is ideal and it is in normal conditions of pressure and temperature, was used the eq. (6);

$$mCO_2 = \frac{P \cdot V_1 \cdot 4.4 \cdot 10^{-2} \cdot CF}{R \cdot T} \quad (6)$$

Where: mCO2 = kg; P = 101.3 kPa; V1 = m^3; R = 8314 m^3·kPa·mol^{-1}·K^{-1}; T = 273.15 K and CF = Carbon Factor in the gas mixing, equal to 1.10

Color fastness

The fastness properties of all colors were tested and assessed according to the standards laid down by the Brazilian Association of Technical Standards (ABNT), "Water", "Rubbing" and "Perspiration" tests.[28,29,30] The color fastness to artificial daylight was performed in the Xenotest 150S (Xenon Lamp), with exposure of the samples during 100h, under 65% of humidity. All color change and staining were assessed by the gray scale in the spectrophotometer software (Datacolor 650 SF Plus), under illuminant D65. Before the tests, the samples were conditioned for 24 hours in a standard atmosphere at temperature of 20±2 °C and relative humidity of 65± 2 %.[31]

Results and discussion

Dyeings

The results of dyeing processes are described in Table 3, by the values of reflectance (%R), the partial differences (DL*, Da* and Db*) and the color difference, being DE the Euclidean distance in CIELab color space, between the point representing the color of the sample and the color of the reference. The color difference between the colors did not exceeded 2.0, and those data are acceptable when compared with the standards used in the Brazilian industry of clothing.

Table 3. Results of dyeings according CIELab System

Pantone/Color Data Reactive Vat		Partial Difference	Total Difference
120643/Yellow at 560 nm	%R 76.72 75.94 0.78 - L 86.88 85.43 1.45 a -4.73 -4.67 -0.06 b 65.56 64.3 1.26		DE = 1.92
194035/Blue at 440 nm	%R 7.81 6.97 0.84 - L 31.3 32.61 -1.31 a -2.54 -2.61 0.07 b -20.56 -20.48 -0.08		DE = 1.31
186024/Green at 530 nm	%R 13.38 14.2 27.58 - L 43.5 44.08 -0.58 a -24.92 -24.34 -0.58 b 10.11 9.95 0.16		DE = 0.83

*OBS: **%R** = reflectance; **L***, lightness axis values; **a***, green-red axis values and **b***, yellow-blue axis values, CIELab system;* DE *= total deviation =* $[(DL^*)^2+(Da^*)^2+(Db^*)^2]^{1/2}$

Effluents

The values of TOC, before and after treatment, are described in Table 4. The removal values of TOC were above 90% in all experiments.

Table 4. Removal of TOC

Pantone/Color	Dyestuff	TOC_o ($mg \cdot L^{-1}$)	TOC_f ($mg \cdot L^{-1}$)	R_{COT} (%)
120643/Yellow	Reactive	558,00	55	90,1
	Vat	775,00	64	91,7
194035/Blue	Reactive	746,00	68	90,9
	Vat	874,00	83	90,5
186024/Green	Reactive	682,00	67	90,2
	Vat	791,00	79	90,0

In Table 5 are described the results of all stages of treatment of effluents. The experiments were undertaken to study just total decolorization for later reuse of water in new dyeings.

Table 5. Results of effluent treatment

Pantone/Color	Dyestuff	Abs_0	Abs_1	Abs_2	Abs_3	Abs_{Final}	% D_{Ef}
120643/Yellow	Reactive	0.1244	0.0135	0.0082	-	0.0082	93.41
	Vat	0.0377	0.0246	0.0002	-	0.0002	99.47
194035/Blue	Reactive	0.2518	0.0157	0.0094	-	0.0094	96.27
	Vat	0.3517	0.3449	0.0001	-	0.0001	99.97
186024/Green	Reactive	0.3492	0.1317	0.0332	0.0084	0.0084	97.59
	Vat	0.0360	0.0321	0.0001	-	0.0001	99.72

OBS: ***Abs$_0$*** *= absorbances of effluent without treatment;* ***Abs$_1$*** *= absorbances after first photochemical treatment;* ***Abs$_2$*** *= absorbances after physical-chemical treatment;* ***Abs$_3$*** *= absorbances after second photochemical treatment (if necessary) and* ***%D$_{Ef}$*** *= decolorization efficiency*

The best values of decolorization were shown by the treatment of vat dyeings effluent, which had absorbance values close to zero with decolorization efficiency (D_{Ef}) above 99% in all cases. In addition, the effluent of the green color (Pantone 186024) made with reactive dyestuff had to be treated twice in the photochemical step, in order to obtain a better decolorization. After the complete treatment, the effluents were used to make a blank dyeing with brightener, comparing to a same one made with demineralized water.

Both dyeings made with treated effluent had Lightness value (DL*) lower than 2.0 when compared with the dyeing done with demineralized water. However, the vat dyeing treated effluent obtained nearest Lightness (DL*) value than the reactive dyeing treated effluent. All values are described in the Table 6.

Table 6. White dyeings results

Blank dyeing made with:	D_L
Demineralized water (Standard)	0.00
Treated effluent – Vat Dyestuffs	**-0.52**
Treated effluent – Reactive Dyestuffs	-1.19

Obs: D_L *= lightness axis difference*

Ecological Costs

The dyeings with vat dyestuffs also had lower values of ecological costs than the dyeings with reactive dyestuffs. The consumption of electrical energy and thermal energy of the vat dyeings were 5.10×10^5 and 2.21×10^3 joules lower than the reactive dyeings, respectively. The consumption of the fuel gas was lower in 3.53×10^{-3} cubic meters. As expected, the emission of carbon dioxide was lower in 1.99×10^{-2} kg. Moreover, the consumption of water in the dyeing with vat dyestuff was 50 liters per kilogram against 80 liters per kilogram, a difference of about 37%. The results are shown in Table 7.

Table 7. Ecological costs

Dyestuff	Eletrical energy (J)	Thermal energy (J)	Gas fuel (m^3)	CO_2 (kg)	Water ($L \cdot kg^{-1}$)
Reactive	2.09×10^6	6.27×10^3	1.33×10^{-2}	2.15×10^{-2}	80
Vat	1.58×10^6	4.06×10^3	9.77×10^{-3}	1.57×10^{-3}	50
Delta	5.06×10^5	2.21×10^3	3.53×10^{-3}	1.99×10^{-2}	30

Production Costs

The production costs difference between the dyeings, in USD per kilogram, did not exceed USD 1.00. In the yellow and green color, the values of reactive dyeings were USD 0.52 and USD 0.65, respectively, bigger than the vat dyeing. In the blue color, the value of the vat dyeing was USD 0.03 higher than the reactive ones. All costs values are represented in the Table 8.

Table 8. Production costs

Color Pantone	Dyestuff	HT Riviera rate (USD/50kg)	Dyestuffs cost (USD/50kg)	Auxiliaries cost (USD/50kg)	Total cost (USD/50kg)	Total cost (USD/1kg)
Yellow 120643	Reactive	113.16	10.31	31.11	154.58	3.09
	Vat	86.28	21.37	20.72	128.37	2.57
Blue 194035	Reactive	113.16	19.21	28.79	161.16	3.22
	Vat	86.28	42.08	33.92	162.28	3.25
Green 186024	Reactive	113.16	25.77	38.20	177.13	3.54
	Vat	86.28	30.50	27.84	144.62	2.89

Color fastness

The vat dyestuffs had some advantage on the reactive ones. As described before, the vat dyestuffs are insoluble in water, one of its main properties. Because of this, the wet fastness properties are higher than other dyestuffs used to dyeing cotton fibers. In the fastness to light, the vat dyestuff also presented a slight advantage. The results are shown in Table 9.

Table 9. Color fastness values

	Color Fastness		Reactive Vat C S C S
120643 Yellow	Perspiration	Water	3 3/4 **4 4/5**
		Acid	4/5 4 4 4/5
		Alkaline	4 3/4 **4 4/5**
	Rubbing	Dry	- 5 - 5
		Wet	- 5 - 5
		Daylight	2/3 - **3** -
194035 Blue	Perspiration	Water	3/4 3 **4 4**
		Acid	4 2 **4/5 4**
		Alkaline	4 3/4 **4/5 4**
	Rubbing	Dry	- **5** - 5
		Wet	- **4/5** - 4
		Daylight	3 - **5** -
186024 Green	Perspiration	Water	4 3 **4/5 4/5**
		Acid	3/4 3 **4 4**
		Alkaline	4 3 **4 4/5**
	Rubbing	Dry	- 5 - 5
		Wet	- 4/5 - 4/5
		Daylight	3 - **4** -

OBS 1: C = Color Change and S = Staining

OBS 2: The highlighted cells represent the dyestuff with a slight advantage

Conclusion

This work has shown that in the dyeing of three comparative shades that vat dyestuffs have a lower ecological impact than reactive dyes. Electrical energy of dyeing was 25% lower, thermal energy and water consumed was 35% lower each, fastness properties apart from rub were better and cost of dyeing was similar or better for all three cases.

Colour removal of dye from the vat dye effluent with UV degradation was more effective when compared to reactive dye effluent and the effluent was almost good enough for reuse. The use of vat dyes could be considered for the coloring of cotton to reduce its environmental impact.

However, the dyeings made with this kind of dyestuff need a little more attention than the dyeings with reactive dyestuff, mainly because of the greater number of variables in their processes.

In addition, the final use of the fabric is also very important, as well as the customer's decision on which type of needed product. It is important to note that many studies must be done before dyeing any type of product. The variety of classes of dyestuff for the textile industry is immense and previous studies are extremely important to obtain the best results.

Acknowledgement

We are grateful to Golden Química do Brasil and Dystar, the suppliers of dyestuffs and auxiliaries, to Daniela Aparecida dos Santos Caram and Sandra Paola Vilches Muñoz.

References

1. Prado MV. Sectoral Report of the Brazilian Textile Industry, ABIT/IEMI, 2011. (In Portuguese)
2. Ignachewski F, Fujiwara ST, Cótica LF, Carneiro LM, Tauchert E and Peralta-Zamora P. Degradation of reactive dyes by photo-fenton process involving the use of molecular sieve 4A modified with Fe^{3+}. *Quim. Nova* 2010; 338: 1640-1645.
3. Ruschioni R. Finishing processes in wet opened knitted under ecological considerations and aspects of quality. *Rev. Quim. Text.* 2007; 86: 54-65.
4. Riera-Torres M, Gutierrez-Bouzan MC, Morell JV, Lis MJ and Crespi M. Influence of electrochemical pre-treatment in dyeing wastewater reuse for five reactive dyes. *Text. Res. J*. 2011; 81(18): 1926-1939.
5. Salem V. *Textile Dyeig: Fibers, Concepts and Technologies*. Ed. Blucher, Sao Paulo, Brazil, 2010; 151-174.
6. Abiquim – Brazilian Association of Chemical Industry. Sectoral Activities: Dyes and Pigments, 2009. Avaiable at www.abiquim.org.br/corantes.
7. Al-Degs YS, El-Barghouthi MI, El-Sheikh AH and Walker GM. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes Pig.* 2008; 77(1): 16-23.
8. Rosa, JM. Reactive or Vat Dyes? Advantages and disadvantages in the dyeing of 100% yarn cotton. *Rev. Quim. Text*. 2008; 93: 12-28.
9. Oliveira PA, Rosa JM, Silveira E, Levy SM, Souza RR, Tambourgi EB and Santana JCC. Study of Decomposition and Reuse of Textile Effluent: A Comparison between Biological and Advanced Oxidative Process. *Rev. Quim. Text*. 2009; 97: 48-54.
10. Belessi V, Romanos G, Boukos N, Lambropoulou D and Trapalis C. Removal of Reactive Red 195 from aqueous solutions by adsorption on the surface of TiO_2 nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* 2009; 170: 836-844.
11. Zollinger Z. *Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications on Organic Dyes and Pigments*. 2nd Edition, New York, VCH Publishers, Inc, p. 496, 1991.
12. Shore J. *Colorants and Auxiliaries*, *v.1: Colorants*, 2nd Edition, SDC, Manchester, UK, p. 356-443, 2002.
13. Park J and Shore J. *Practical Dyeing, v.2*, p. 50-51, Society of Dyers and Colourists, Manchester, UK, 2004.
14. Bomberger DC, Gowinn JE, Boughton RL. *Wastes from Manufacture of Dyes and Pigments: Volume 4*, *Anthraquinone Dyes and Pigments*, U.S. EPA, September 1984, p. 45-46.
15. Cheremisinoff NP, *Handbook of Pollution Prevention Practices*, CRC Press, 2001, p. 238
16. Bastian EYO, Rocco JLS. Technical environmental guide of textile industry. São Paulo. CETESB : SINDITÊXTIL. 2009. (In Portuguese)
17. Burkinshaw S.M, Kabambe O. Attempts to reduce water and chemical usage in the removal of bifunctional reactive dyes from cotton: Part 2 bis(vinyl sulfone). aminochlorotriazine/vinyl sulfone and bis(aminochlorotriazine/vinyl sulfone) dyes. *Dyes Pig.* Volume 88. Issue 2. Pages 220-229. 2011.
18. Valh JV, Le Marechal AM, Vajnhandl S, Jerič T, Šimon E. 4.20 – Water in the Textile Industry. Treatise on Water Science. volume 4: *Water-Quality Engineering*. Pages 685-706. 2011.
19. Ghodbane H and Hamdaoui O. Decolorization of antraquinonic dye, C.I. Acid Blue 25, in aqueous solution by direct UV irradiation, UV/H_2O_2 and UV/Fe(II) processes. *Chem. Eng. J.* 2010; 160: 226-231.

20. Günes Y, Atav R and Namirti O. Effectiveness of ozone in decolorization of reactive dye effluents depending on the dye chromophore. *Text. Res. J*. 2012; 82: 994-1000.
21. Rosa JM. Sustainability in Textile Processing: Production of dyes with reuse of treated effluent by photocatalysis UV/H_2O_2. *Dissertation*, UNINOVE, 2010. (In Portuguese)
22. CHC Braúna, S Mota, AB Santos. "Descoloração redutiva do corante azo RR2 na ausência e presença de mediador redox e aceptor de elétrons nitrato", Eng. Sanit. Ambient, v.14, n.2, Pages 275-284, 2009.
23. H Kusic, N Koprivanac, AL Bozic. Environmental aspects on the photodegradation of reactive triazine dyes in aqueous media. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, Volume 252, Pages 131-144, 2013.
24. YL Pang, AZ Abdullah. Fe^{3+} doped TiO_2 nanotubes for combined adsorption–sonocatalytic degradation of real textile wastewater, *Applied Catal. B*, Volume 129, Pages 473– 481, 2013.
25. Rosa JM, Tambourgi EB and Santana JCC. Reuse of Textile Effluent Treated with Advanced Oxidation Process by UV/H_2O_2. *Chem. Eng.Transaction* 2012; 26: 207-212.
26. APHA. AWWA. WPCF. 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st ed.. American Public Health Association. Washington. DC.
27. José HJ. *Combustion and Fuels*. Food and Chemical Engineering Department. Federal University of Santa Catarina – UFSC, 2004.
28. ABNT NBR ISO 105-E01:2011 - Tests for color fastness Part E01: Colour fastness to water.
29. ABNT NBR ISO 105-E04:2009 - Tests for color fastness Part E04: Colour fastness to perspiration.
30. ABNT NBR ISO 105-X16:2009 - Tests for color fastness Part X16: Colour fastness to rubbing.
31. Ahu Demiroz Gun AD and Tiber B. Color, color fastness and abrasion properties of 50/50 bamboo/cotton blended plain knitted fabrics in three different stitch lengths. *Text. Res. J*. 2011; 81: 1903-15.

ACTION REQUIRED: Textile Research Journal Contributor Form

De: **onbehalfof+dzhang+charter.net@manuscriptcentral.com em nome de dzhang@charter.net**
Enviada: quarta-feira, 30 de outubro de 2013 09:58:30
Para: jotarosa@hotmail.com

30-Oct-2013

Dear Dr. Rosa:

Your manuscript ID TRJ-13-0291.R2 entitled "Development of colors with sustainability: A comparative study between dyeings of cotton with reactive and vat dyestuffs" has been accepted for publication in Textile Research Journal.

In order for SAGE to proceed with publication of your article, you must complete a Contributor Form. Under the agreement, you retain copyright to your work and grant an exclusive license to SAGE to publish the article.

You should review and complete the form online at the journal's SAGETRACK site. The following link will take you there directly.

http://mc.manuscriptcentral.com/textile-research?URL_MASK=d564c432d6744350b9cdd44a35ec1804

Please note that without a completed agreement, your article cannot be further processed for publication.

Thank you again for your fine contribution.

Best regards,

Dr. Dong Zhang
Editor in Chief, Textile Research Journal
dzhang@charter.net

J. Chem. Chem. Eng. x (2013) xxx-xxx

Assessment of the Total Organic Carbon and Conductivity in consecutive dyeings with reactive dyestuffs using treated effluent by UV/H_2O_2 photocatalysis

Leite, Adilson da Silva [1,3]; Barco, Luiz [3]; Trindade, Nelson Barros [1,3]; Araujo, Maurício de Campos [3]; Rosa, Jorge Marcos [1,2*]; Tambourgi, Elias Basile [2]; Santana, José Carlos Curvelo [4]

1. Chemical Textile Post Graduation Department – College of Technology Antoine Skaf – SENAI
Rua Correia de Andrade, 232 – CEP 03008-020 – São Paulo – SP – Brazil
2. College of Chemical Engineering – State University of Campinas – UNICAMP
Avenida Albert Einstein, 500 – CEP 13083-852 – Campinas – SP – Brazil
3. Textile and Fashion Post Graduation Program – São Paulo University – USP
Rua Arlindo Béttio, 1000 – CEP 03828-000 – São Paulo – SP – Brazil
4. Production Engineering Post Graduation Program – Nine of July University – UNINOVE
Avenida Francisco Matarazzo, 612 – CEP 05001-100 – São Paulo – SP – Brazil

Received: xx xx, 2013 / Accepted: xx xx, 2013 / Published: xx xx, 2013.

Abstract: Were monitored the conductivity ($g \cdot L^{-1}$ of NaCl), the absorbance decay (Abs) and the amount of Total Organic Carbon (TOC), before and after five consecutive dyeings made with reuse water, obtained from treated effluent by UV/H_2O_2 photocatalysis. All rates of decolorization were above 92%, the removal of total organic carbon was above 89% in all treatments and the economy of NaCl was from 3.10 in the first recipe, 3.17 in the second, 3.49 in the third, 3,79 in the fourth and 4.05 in the fifth recipe. The five dyeings compared with same dyeings made with deionized water presented a color deviation (DE*) below 1. The conventional dyeings would consume 80 liters per kilograms against 40 liters per kilograms used in the dyeing process proposed in this study, representing a great economy of water, with no discharge of effluents.

Key words: conductivity, reactive dyestuffs, reuse of water, photocatalysis, textile effluent.

1. Introduction

Dyestuff are used to colour the final products of different industries, such as textiles, paper and pulp mills, cosmetics, food, leather, rubber, etc. The generation of these products leads to the formation of effluents contaminated with all classes of dyestuff and saving water in productive processes has gained special attention due to the aggregated value attributed to this commodity, through principles like "paying consumer" and "paying polluter", recently incorporated into our legislation. [1-3]

In the textile industry are still necessary techniques that prioritize the proper use of water resources, avoiding the inadequate discharges of pollutants with high toxic potential. Environmental problems are associated mainly with wastewater. With regard to globalization and scarcity of water, the possibilities for treatment and recycling of effluent in the textile industry are of the highest importance; therefore, the continuous search for improvement of its production process is essential. [4-6]

Of all dyed textile fibres, cotton occupies the number one position, and more than 50 % of its production is dyed with reactive dyes. It is estimated that about 10–60 % of reactive dyes are lost during textile dyeing, producing large amounts of coloured effluents. The dye-containing effluent discharged from these industries can adversely affect the aquatic environment by impeding light penetration and, as a consequence, precluding the photosynthesis of aqueous flora. [7-10]

In recent years, the Advanced Oxidation Processes (AOPs) have been applied as an alternative for treatment of textile effluents. The AOPs are processes in which the main oxidizing agent corresponds to the hydroxyl radical (•OH), generated by the combination of UV irradiation with substances such as H_2O_2 [11-13] or semiconductors such as TiO_2. [14-17] Other types of treatments have been investigated such as, for example, photocatalysis with nanoparticles of selenium-doped ZnO [18] and catalysis by mononuclear manganese complex II [19], both of them obtaining rates of decolorization above 90% With high potential of decolorization and great possibilities for reuse of treated effluent, the AOPs present themselves as viable and competitive when compared to conventional processes for effluents treatment. Besides, sludge formation and large number of aromatic rings present in organic dye compounds may cause conventional biological treatments to be ineffective for their mineralization. [20-23]

2. Experimental

2.1. Dyeings

Five dyeings of five different colors were done using Mathis Alt-1 dyeing machine. The bleaching of the samples was made according the process described by Rosa et al [2] and the recipes of dyeings, with the necessary amounts of dyestuff and auxiliaries, are shown in Table 1.

Table 1. Amount of dyestuffs and auxiliaries

Step	Dyestuff/Auxiliary	Color				
		2205	2286	2201	2237	2269
A	NaCl ($g.L^{-1}$)	20	25	30	30	30
B	C.I. Reactive Yellow 145 (%)	0.3	0.1	0.1	0.24	0.6
	C.I. Reactive Red 239 (%)	-	-	0.2	0.04	-
	C.I. Reactive Blue 222 (%)	-	0.2	0.2	0.26	0.05
	C.I. Reactive Blue 21 (%)	0.14	-	-	-	0.09
C	$NaCO_3$ ($g.L^{-1}$)	8	8	10	10	10
D	CH_3COOH ($mL.L^{-1}$)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
E	Levelling Agent ($g.L^{-1}$)	1	1	1	1	1

The chemicals and commercial synthetic dyes, bifunctional vinylsulphone monochlorotriazine C.I. Reactive Yellow 145 (mozoazo, 1026 $g \cdot mol^{-1}$), C.I. Reactive Red 239 (monoazo, 1136 $g \cdot mol^{-1}$), C.I. Reactive Blue 222 (diazo, 1357 $g \cdot mol^{-1}$) and vinylsulphone C.I. Reactive Blue 21 (phthalocyanine, 1092 $g \cdot mol^{-1}$), were supplied by local manufacturer, Golden Química, with a purity higher than 85%.

The dyeings were performed strictly according to instructions of the dyestuffs manufacturer, on liquor ratio equal to 10:1. The stages of dyeing and washing are shown graphically in Fig. 1.

All baths of all steps were collected and stored to photochemical treatment and posterior reutilization.

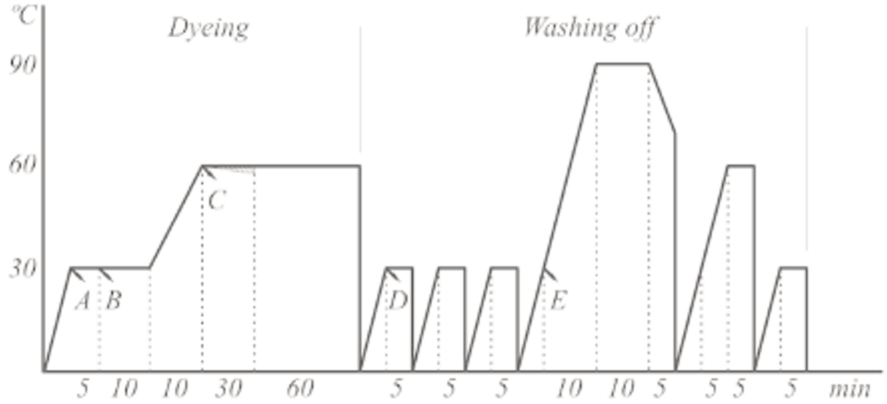


Fig. 1. Entire process of all dyeings

2.2. Effluent Treatment

2.2.1. Photochemical Step

After the storage, the effluent was diluted with water, in the ratio of 1:4. Then, the pH was adjusted to 7 and was added 2.27 x 10^{-2} mol of H_2O_2 in aliquots of one liter [24]. Afterwards, the sample was exposed to UV-C radiation (provided by two Philips TL 6W lamps) and 298 K until complete decolorization. During photochemical reactions, 10 mL of liquid sample was taken out at fifteen minutes time interval in order to assess the absorbance decrease (Konica Minolta CM-3600d). To calculate the Decolorization Efficiency was used the Eq. (1).

$$D_E = [\ 1 - (Abso \cdot Absf^{-1})] \cdot 100 \quad (1)$$

Where: D_E = Decolorization Efficiency (%); Abs_o = Initial Absorbance; Abs_f = Final Absorbance

2.2.2. Concentration of Electrolytes

After the photochemical treatment, the concentration of electrolytes was detected by conductivity (Quimis Q975A Conductivimeter). The conductivity was used to determinate the concentration of sodium chloride (Eq.2) in order to discount it from the next dyeing.

$$[NaCl] = (0.0004 \cdot mS \cdot cm^{-1}) + 0.027 \quad (2)$$

Where: [NaCl] = NaCl concentration in g·L-1; $mS \cdot cm^{-1}$ = Treated effluent conductivity.

2.2.3. Total Organic Carbon - TOC

The TOC was determinated by 5310-D/14878 method [25], before and after the photochemical treatment. To calculate the percentage of removal, the Eq. 3 shown as follow.

$$R_{TOC} = [\ 1 - (TOC_o \cdot TOC_f^{-1})] \cdot 100 \quad (3)$$

Where: R_{TOC} = TOC removal (%); TOC_o = TOC value of effluent before treatment; TOC_f = TOC value after treatment.

2.2.4. Effluent reutilization

The dyeings made with treated effluent were compared with dyes made with deionized water by visible spectrophotometry, CIELab system, analyzing the deviations of lightness (DL*) and chromaticity (Db* and Da*). To calculate the total deviation (DE*) was used the Kubelka-Munk equation (Eq. 4).

$$DL^* = [(DL^* + Da^* + Db^*)]^{1/2} \quad (4)$$

Where: DE* = total deviation; DL* = lightness axis deviation; Da* = green-red axis deviation; Db* = yellow-blue axis deviation.

3. Results and Discussion

3.1. Absorbance

All treatments obtained decolorization efficiency above 92%. The kinetics from all treatments indicated first-order reactions, equation equal to $C = Co + e^{-kt}$. The data are shown in Table 2 and graphs for the treatment are shown in Fig. 2. The absorbance values admissible for the process of dyeing should be less than 0.05 [26]. The values obtained in all treatments were below than 0.015.

Table 2. Data of photochemical treatment

	Color	Abs_o	Abs_f	D_E (%)	$\lambda_{máx}$ (nm)	t (min)	k (min^{-1})
01	2237	0.0239	0.0019	92.1	580	60	-1.610
02	2286	0.0264	0.0011	95.8	660	75	-1.838
03	2201	0.0464	0.0011	97.6	540	75	-2.225
04	2205	0.0514	0.0022	95.7	620	120	-1.503
05	2269	0.0956	0.0042	95.6	540	120	-1.498

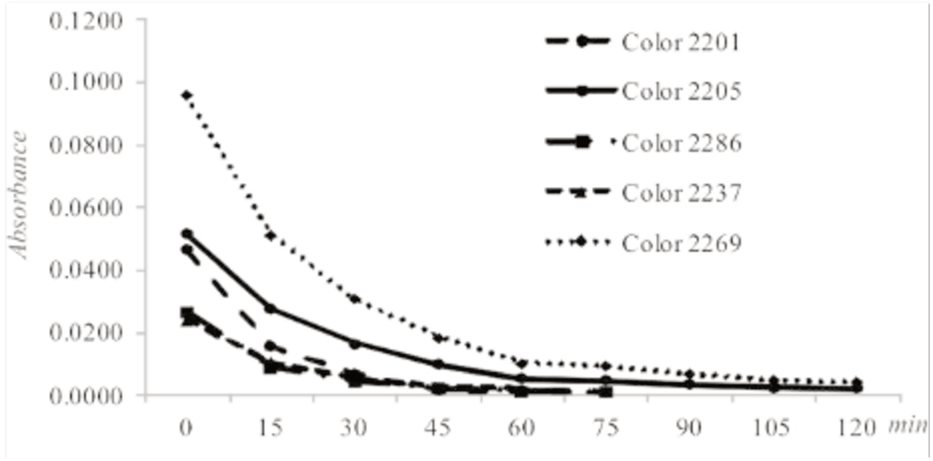


Fig. 2. Graphics of photochemical degradation

3.2. Total Organic Carbon

The TOC removal of all treatments was above 89%. The values for the rates of TOC before and after treatment are shown in Table 3.

Table 3. TOC removal rates

Color	TOC_o ($mg \cdot L^{-1}$)	TOC_f ($mg \cdot L^{-1}$)	R_{TOC} (%)
2237	159.00	<5	96.9
2286	132.00	<5	96.2
2201	133.00	<5	96.2
2205	525.00	31	94.1
2269	558.00	60	89.2

3.3. Conductivity

The amount of NaCl present after each photochemical treatment was determinated by the equation obtained from the calibration curve of the conductivity. For dyeings made with treated effluent and with deionized water, the calculated amounts of NaCl were slaughtered from the original recipe. The data about the concentration of NaCl present in treated effluents are shown in Table 4.

Table 4. Concentration of NaCl in treated effluents

Color	Conductivity $\mu S \cdot cm^{-1}$	NaCl $g \cdot L^{-1}$
2237	7820	3.10
2286	7980	3.17
2201	8800	3.49
2205	9540	3.79
2269	10180	4.05

3.4. Reuse of the treated effluent

In all dyeings, deionized water against treated effluent, the values of total deviation (DE*) did not exceed 1.0, acceptable values for the Brazilian industry of clothing. The colors were assessed by spectrophotometry and the values of partial and total deviations are shown in Table 5.

Tabela 5. Deviation between colors developed

Color	Bath	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔE*
2237	DW	55.27	-8.44	6.81	0.39
	TE	55.37	-8.45	7.19	
2286	DW	61.38	-10.37	-0.39	0.38
	TE	61.60	-10.12	-0.20	
2201	DW	67.97	6.30	4.42	0.45
	TE	68.24	6.51	4.13	
2205	DW	79.99	-18.26	7.19	0.94
	TE	79.26	-18.75	6.85	
2269	DW	65.23	-5.06	38.77	0.63
	TE	65.28	-4.98	38.14	

Legend: DW - Deionized Water
TE - Treated Effluent

4. Conclusions

It was observed that with the increase in the number of reuses of the effluent, although the TOC removal rates above 89% in all treatments, there was a increase of 29 $mg \cdot L^{-1}$ from the fourth dyeing to the fifth dyeing, with a final concentration of TOC equal to 60 $mg \cdot L^{-1}$. There was also an increase in the amount of NaCl from the first dyeing to the last dyeing. The increase in the rate of NaCl was smaller than the increase in the rate of TOC because the concentration of the salt was detected by conductivity and slaughtered from the posterior recipe. Those facts, joined with the evaporation of the water, suggest a water replacement after a certain number of dyeings. The conventional dyeings would consume 80 liters per kilograms against 40 liters per kilograms used in the dyeing process proposed in this study, representing a great economy of water, with no discharge of effluents.

However, the study was restricted to only a five specific colors and made with four specific dyes. The progressive increase in the rate of TOC, for example, suggests that a water replacement will be necessary at certain time.

Acknowledgment

The Golden Química, the chemicals supplier, is gratefully acknowledged.

References

[1] L. Madeira. Estudo da Aplicação de Processos Oxidativos Avançados no Tratamento de Efluentes Têxteis Visando o Seu Reúso. [Dissertação]. Teresinha - Piauí. Universidade Federal do Piauí (UFP). 2011.

[2] Rosa, J.M.; Tambourgi, E.B.; Santana, J.C.C.; Carmo, R.S.A.; Araújo, M.C.: Ecological Costs Applied in the Bleaching of Cotton: A Study for an Optimized Process. J. Chem. Chem. Eng. 7, p.633-636, 2013.

[3] Rosa, J.M.; Pereira, M.A.; Pereira, F.H.; Baptista, E.A.; Calarge, F.A.; Santana, J.C.C.; Tambourgi, E.B.: Applying of Ecological Cost Accounting in a Textile Industry: A Case Study. J. Chem. Chem. Eng. 7, p.251-255, 2013.

[4] E.Y.O. Bastian, J.L.S. Rocco, Guia técnico ambiental da indústria têxtil. São Paulo. CETESB: SINDITÊXTIL. 2009.

[5] S.M. Burkinshaw, O. Kabambe, Attempts to reduce water and chemical usage in the removal of bifunctional reactive dyes from cotton: Part 2 bis(vinyl sulfone) aminochlorotriazine/vinyl sulfone and bis(aminochlorotriazine/vinyl sulfone) dyes. Dyes and Pigments. Volume 88. Issue 2. Pages 220-229. 2011.

[6] J.V. Valh, A.M. Le Marechal, S. Vajnhandl, T. Jerič, E. Šimon: 4.20 – Water in the Textile Industry. Treatise on Water Science. volume 4: Water-Quality Engineering. Pages 685-706. 2011.

[7] N.F. Cardoso, E.C. Lima, B. Royer, M.V. Bach, G.L. Dotto, L.A.A. Pinto, T. Calvete, Comparison of Spirulina platensis microalgae and commercial activated carbon as adsorbents for the removal of Reactive Red 120 dye from aqueous effluents, J. Hazard. Mater. 241–242 (2012) 146– 153.

[8] C. Allègre, P. Moulin, M. Maisseu, F. Charbit, Treatment and reuse of reactive dyeing effluents, J. Membr. Sci. 269 (2006) 15–34.

[9] N.F. Cardoso, E.C. Lima, I.S. Pinto, C.V. Amavisca, B. Royer, R.B. Pinto, W.S. Alencar, S.F.P. Pereira, Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution, J. Environ. Manage. 92 (2011) 1237–1247.

[10] N.F. Cardoso, E.C. Lima, T. Calvete, I.S. Pinto, C.V. Amavisca, T.H.M. Fernandes, R.B. Pinto, W.S. Alencar, Application of aqai stalks as biosorbents for the removal of the dyes Reactive Black 5 and Reactive Orange 16 from aqueous solution, J. Chem. Eng. Data 56 (2011) 1857–1868.

[11] L.M. Martins, C.E. Silva, J.M.M. Neto, A.S. Lima, R.F.P.M. Moreira, Aplicação de Fenton. foto-Fenton e UV/H_2O_2 no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. Engenharia Sanitaria e Ambiental. Vol.16. n.3. P. 261-270. 2011.

[12] Y. Günes, R. Atav, O. Namirti, Effectiveness of ozone in decolorization of reactive dye effluents depending on the dye chromophore. In: Textile Research Journal. vol. 82. p. 994-1000. 2012.

[13] K.C.H. Bezerra; W. Teixeira, S.M. Costa, E. Sriubas Jr, S.A. Costa, Textile effluent treatment dyed with reactive dye Red Drimaren CL-5B by photochemistry degradation with H_2O_2/UV. In: Proceedings of 13th AUTEX World Textile Conference, Dresden, Germany, May, 2013.

[14] W. Wang, L. Zhang, G. Li, H. Yip, P. Wong, Comparative study of visible-light-driven photocatalytic mechanisms of dye decolorization and bacterial disinfection by B–Ni-codoped TiO2 microspheres: The role of different reactive species, Applied Catalysis B: Environmental, Elsevier, Vol.108–109, Pages 108–116, 2011.

[15] J.M. Rosa, E. Jordão; E.B. Tambourgi, J.C.C. Santana, Estudo de Fotocatálises na Degradação de Efluente Têxtil contendo Azocorante Reativo do tipo Vinilsulfônico, Química Têxtil, n.107, p.69-75, 2012.

[16] W.C. Lin, C.H. Chen, H.Y. Tang, Y.C. Hsiao, J.R. Pan, C.C. Hu, C. Huang, Electrochemical photocatalytic degradation of dye solution with a TiO_2-coated stainless steel electrode prepared by electrophoretic deposition, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 140–141, Pages 32-41, 2013.

[17] M.J. Mattle, K.R. Thampi, Photocatalytic degradation of Remazol Brilliant Blue® by sol–gel derived carbondoped TiO2, Applied Catalysis B: Environmental, Volumes 140–141, Pages 348–355, 2013.

[18] B.P. Nenavathu, A.V.R.K. Rao, A. Goya, A. Kapoor, R.K. Dutta, Synthesis, characterization and enhanced photocatalytic degradation efficiency of Se doped ZnO nanoparticles using trypan blue as a model dye, Applied Catalysis A: General, Volume 459, Pages 106-113, 2013.

[19] C.A. Wegermann, P. Strapasson, S.M.M. Romanowski, A. Bortoluzzi, R.R. Ribeiro, F.S. Nunes, S.M. Drechsel: Synthesis, characterization and catalytic activity toward dye decolorization by manganese (II) mononuclear complexes, Applied Catalysis A: General, Volume 454, Pages 11-20, 2013.

[20] P.A. Oliveira, J.M. Rosa, E. Silveira, S.M. Levy, R.R. Souza, E.B. Tambourgi, J.C.C. Santana, Study of Decomposition and Reuse of Textile Effluent: A Comparison between Biological and Advanced Oxidative Process, Química Têxtil, n.97, 48-54, 2009 (In Portuguese).

[21] C.H.C Braúna, S. Mota, A.B. Santos, Descoloração redutiva do corante azo RR2 na ausência e presença de mediador redox e aceptor de elétrons nitrato, Eng. Sanit. Ambiental, v.14, n.2, p. 275-284, 2009.

[22] H. Kusic, N. Koprivanac, A.L. Bozic, Environmental aspects on the photodegradation of reactive triazine dyes in aqueous media, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 252, Pages 131-144, 2013.

[23] Y.L. Pang, A.Z. Abdullah, Fe3+ doped TiO2 nanotubes for combined adsorption–sonocatalytic degradation of real textile wastewater, Applied Catalysis B: Environmental, Volume 129, Pages 473– 481, 2013.

[24] J.M. Rosa, E.B. Tambourgi, J.C.C. Santana, Reuse of Textile Effluent Treated with Advanced Oxidation Process by UV/H_2O_2, Chem. Eng.Transaction, Vol. 26, Pages 207-212, 2012.

[25] APHA. AWWA. WPCF. 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st ed. American Public Health Association. Washington. DC.

[26] P.B. Kammradt, Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processos de oxidação avançada. Dissertação, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

From Knowledge to Wisdom

Journal of Chemistry and Chemical Engineering

International Standard Serial Number: ISSN 1934-7375

Paper Acceptance Notice

9460 TELSTAR AVE SUITE 5, EL MONTE, CA 91731, USA

26/10/2013

Rosa, Jorge Marcos
Chemical Textile Post Graduation Department
College of Technology Antoine Skaf
SENAI Rua Correia de Andrade, 232 – CEP 03008-020 – São Paulo – SP – Brazil

Dear Rosa, Jorge Marcos,

Thank you very much for your support and contribution to our journal!

We are pleased to inform you that your paper titled **Assessment of the Total Organic Carbon and Conductivity in Consecutive Dyeings with Reactive Dyestuffs Using Treated Effluent by UV/H_2O_2 Photocatalysis** paper No.: **JCHE-E2013100801** (author(s): Leite, Adilson da Silva; Trindade, Nelson Barros; Araujo, Maurício de Campos; Rosa, Jorge Marcos; Tambourgi, Elias Basile; Santana, José Carlos Curvelo) has passed the examination of our Journal's Peer-Review Committees, it will be published on the ***Journal of Chemistry and Chemical Engineering*** recently. The flat price is $ 60.0 USD. The total number of pages of your paper is 7, and the total publishing fee of your paper is $450.0 USD (including the express post fee $ 30.0 USD). After we receive the publishing fee of your paper, we will typeset and print your paper and inform you the process details later.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os trabalhos executados durante o desenvolvimento da tese abordaram não somente processos de fotocatálise homogênea em efluentes ideais e reais, bem como estudos sobre otimização de processos de tingimento e preparação. Partiu-se do pressuposto de que, quanto mais eficiente os processos de preparação e tingimento, menores as taxas de corantes e matéria orgânica presente nos efluentes, tornando menos complexos os processos de tratamento.

A quantidade de corantes é enorme, o que requer maior tempo para estudos mais aprofundados, sobre um determinado corante ou uma determinada classe. Entretanto, verificou-se a possibilidade do reaproveitamento de banhos tratados por fotocatálise, em novos processos de tingimentos de algodão, o que significa uma redução significativa no consumo de recursos hídricos, além de eliminar o descarte de efluentes com altas cargas de sais, matéria orgânica e altos índices de absorciometria.

6.1. RECOMENDAÇÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

Selecionar uma determinada classe de corantes reativos e determinar a coeficiente de absorvitividade molar em efluente de tingimento a 1%, 2% e 3%, efetuando-se planejamento fatorial 2^2 para verificar a influência da potência irradiada e a concentração de peróxido de hidrogênio.

Desenvolver uma Rede Neural Artificial para determinar as melhores condições de aplicação destes corantes nos parâmetros concentração de eletrólito, concentração de álcali, tempo e temperatura.

Verificar a possibilidade da execução de 20 cores selecionadas, efetuando-se os tingimentos consecutivamente com efluente tratado, analisando fatores como DQO, COT, Cloreto de Sódio, Solidezes das Cores e Resistência do Substrato.

Efetuar estudos comparativos entre processos de tratamento de efluentes atuais, tais como POAs, adsorção e biológicos.

Verificar a influência de microondas no tratamento de efluente por processo de fotocatálise homogênea UV/H_2O_2.