U.PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE 2018/2019

Estudo do funcionamento da ETAR da TINTEX e contributo para a sua otimização

Sara Filipa Mendes Pinto

Dissertação realizada no âmbito do

Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente

Orientador: Sílvia Santos

Co-orientador: Cidália Botelho

Orientador na empresa: Pedro Magalhães

1 de julho de 2019

Agradecimentos

Agradeço ao meu pai, que foi sempre o meu maior exemplo de coragem, perseverança, dedicação, entrega e a pessoa que nunca duvidou de mim. E, ainda que hoje não esteja presente, foi a minha força e motivação. Esta é a concretização de um sonho que era dos dois e este trabalho é, como só podia ser, dedicado a ele.

Agradeço à minha mãe e ao meu irmão, por serem os meus pilares e por estarem do meu lado em todos os momentos. E aos meus amigos por terem sido os melhores companheiros desta "viagem" e por me terem apoiado sempre.

Deixo um especial agradecimento às minhas orientadoras, Doutora Sílvia Santos e Prof. Doutora Cidália Botelho, por toda a entrega, ajuda, dedicação e profissionalismo que demonstraram durante toda a realização do trabalho.

Agradeço à empresa TINTEX, pela forma como sempre me receberam, em especial ao Doutor Pedro Magalhães por toda a disponibilidade e interesse demonstrados e ao Sr. Paulo por toda a ajuda que me concedeu durante todo o processo.

Agradeço à Engenheira Liliana Pereira e à Dª Maria do Céu por todo apoio e disponibilidade.

Ao Engenheiro Luís Martins, agradeço a disponibilização de equipamentos e a ajuda prestada na realização dos ensaios de tratamento biológico.

Deixo o meu agradecimento ao Laboratório Associado LSRE-LCM, pela disponibilização dos meios necessários à realização deste trabalho, bem como ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Por último, agradeço, de um modo geral, à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, por todo o conhecimento, pelo crescimento e por todas as oportunidades.

Este trabalho foi suportado por: Laboratório Associado LSRE-LCM - UID/EQU/50020/2019 - financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).







Índice Geral

Agradecimentos i
Índice Geral iii
Índice de Figuras v
Índice de Tabelas vii
Resumo ix
Abstract xi
Siglas e Acrónimos xiii
1. Introdução 1
2. TINTEX TEXTILES 3
2.1. Etapas do processo têxtil da TINTEX 3
2.1.1. Branqueamento 3
2.1.2. Mercerização 3
2.1.3. Anti-pilling 4
2.1.4. Tingimento 4
2.1.5. Acabamento 6
2.2. ETAR da TINTEX 6
2.2.1. Tamisagem 7
2.2.2. Tanque de igualização de caudal 7
2.2.3. Reator biológico 7
2.2.4. Tanque de desgaseificação 8
2.2.5. Tanque de decantação 8
2.2.6. Descarga do efluente 8
2.2.7. Desidratação das lamas 9
3. Estado da Arte 11
3.1. Características dos efluentes provenientes de indústrias de tingimento têxtil 11
3.2. Processos de tratamento de efluentes têxteis 13
3.2.1. Métodos físico-químicos 13
3.2.2. Métodos biológicos 16
3.2.3. Vantagens e limitações dos métodos 17
3.3. Reutilização da água na indústria têxtil 18
4. Materiais e métodos 21
4.1. Caracterização das correntes processuais 21
4.1.1. Amostragem 21
4.2. Ensaios de Coagulação-Floculação 22

4.2.1. Coagulantes 22
4.2.2. Determinação da dosagem mínima de coagulante 23
4.2.3. Determinação da dosagem ótima de coagulante 23
4.2.4. Efeito da adição de floculante 24
4.3. Ensaios de tratamento biológico e tratamento biológico combinado com coagulação .. 24
4.4. Métodos analíticos 26
4.4.1. pH, Condutividade e Temperatura 26
4.4.2. Cor 26
4.4.3. CBO_5 26
4.4.4. CQO 27
4.4.5. Fósforo Total 27
4.4.6. Azoto Total 28
4.4.7. Nitratos 28
4.4.8. SST e SSV 28
4.4.10. Carbono Orgânico Dissolvido Total 28
4.4.11. Turvação 29
5. Resultados e discussão 31
5.1. Caracterização das correntes da TINTEX 31
5.1.1. Parâmetros medidos no local 31
5.1.2. Parâmetros relativos à matéria orgânica 32
5.1.3. Parâmetros relativos a nutrientes 34
5.1.4. Cor 35
5.1.5. Observações Gerais 37
5.2. Ensaios de Coagulação 37
5.2.1. Dosagem mínima de coagulante 37
5.2.2. Efeito da dosagem de RIFLOC 6548 38
5.2.3. Efeito da dosagem de Tanfloc SG 40
5.2.4. Dosagens ótimas de coagulante RIFLOC 6548 e Tanfloc SG 43
5.2.5. Efeito da adição de floculante 46
5.3. Ensaios de tratamento biológico e tratamento biológico combinado com coagulação .. 47
6. Conclusões 53
6.1. Sugestão de trabalhos futuros 54
Referências Bibliográficas 55

Índice de Figuras

Figura 1 - Instalações da TINTEX 2

Figura 2 - Esquema da ETAR da TINTEX. 7

Figura 3 - Amostras recolhidas nos diferentes processos da TINTEX (amostragem no dia 04-04-19). 22

Figura 4 - Esquema da instalação laboratorial do reator biológico. 25

Figura 5 - Cor do efluente do tanque de igualização diluído 25×, 20×, 10×, 5×, 2× (respetivamente). 36

Figura 6 - Variação do pH com a dosagem de RIFLOC 6548 a (a) pH 10 e (b) pH 7. 38

Figura 7 - Variação da turvação com a dosagem de RIFLOC 6548 a (a) pH 10 e (b) pH 7. 39

Figura 8 - Variação da cor com a dosagem de RIFLOC 6548 a (a) pH 10 e (b) pH 7 39

Figura 9 - Variação de COT com a dosagem de RIFLOC 6548 a (a) pH 10 e (b) pH 7 40

Figura 10 - Variação do pH com a dosagem de Tanfloc SG a (a) pH 10 e (b) pH 7. 41

Figura 11 - Variação da Turvação com a dosagem de Tanfloc SG a (a) pH 10 e (b) pH 7 41

Figura 12 - Variação da cor com a dosagem de Tanfloc SG a (a) pH 10 e (b) pH 7. 42

Figura 13 - Variação do COT com a dosagem de Tanfloc SG a (a) pH 10 e (b) pH 7. 43

Figura 14 - Efluente tratado com dosagem ótima de RIFLOC 6548 a pH 9 (à esquerda) e a pH 7 (à direita) 44

Figura 15 - Efluente tratado com dosagem ótima 6,7 e 50 mg de RIFLOC 6548/L, respetivamente, a pH 10 (à esquerda) e a 133 e 160 mg de RIFLOC 6548 /L, respetivamente, a pH 7 (à direita). 45

Figura 16 - Variação de SSV (mg/L) ao longo do tratamento biológico e tratamento biológico combinado com coagulação (com adição de 0,15 mL/L e 0,33 mL/L de coagulante RIFLOC 6548). 48

Figura 17 - Percentagem de remoção de cor e COT obtidos no tratamento biológico e tratamento biológico combinado com coagulação (com adição de 0,15 mL/L e 0,33 mL/L de coagulante RIFLOC 6548). 49

Figura 18 - Tratamento biológico combinado com coagulação, dosagem de coagulante de 0,15 mL/L (à esquerda) e 0,33 mL/L (à direita). 49

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Diferentes famílias de corantes e as suas aplicações (Freeman and Mock 2007, Verma, Dash et al. 2012)..... 5

Tabela 2 - Licença de descarga da TINTEX. 9

Tabela 3 - Caraterísticas de efluentes reais produzidos pela indústria têxtil e estudados por vários investigadores (Adaptada de (Verma, Dash et al. 2012)). 12

Tabela 4 - Vantagens e limitações dos vários métodos utilizados na remoção de corantes de efluentes têxteis (Verma, Dash et al. 2012). 18

Tabela 5 - Identificação das amostras recolhidas para análise: 1ª campanha de recolha (dia 13-03-19) e 2ª campanha de recolha (dia 04-04-19). 21

Tabela 6 - Parâmetros medidos no local, para as diferentes correntes processuais da TINTEX e efluente final misto. 31

Tabela 7 - Parâmetros relativos à matéria orgânica, para as diferentes correntes processuais da TINTEX e efluente final misto. 33

Tabela 8 - Razão $CBO5/CQO\ (\%)$, para as diferentes correntes processuais da TINTEX e efluente final misto. 34

Tabela 9 - Parâmetros relativos a nutrientes, para as diferentes correntes processuais da TINTEX e efluente final misto. 35

Tabela 10 - Parâmetro cor, para as diferentes correntes processuais da TINTEX e efluente final misto. 36

Tabela 11 - Dosagens mínimas de coagulante requeridas para se observar a formação de flocos no tratamento do efluente da TINTEX. 37

Tabela 12 - Dosagens ótimas de RIFLOC 6548 a pH 10 e a pH 7. 43

Tabela 13 - Custo de RIFLOC 6548 e Tanfloc SG, por metro cúbico de água tratada, calculado para as dosagens ótimas de coagulante 46

Tabela 14 - Resultados obtidos para dosagens ótimas no ensaio de coagulação e no ensaio de coagulação/floculação. 46

Tabela 15 - Valores de COT, CQO, CBO_5, cor, azoto dissolvido e turvação para efluente inicial, I, e efluentes tratados, TB, BC1, BC2 e ET. 50

Resumo

A indústria de tingimento e acabamento têxtil é um dos maiores consumidores de água em todo o mundo. O tratamento dos efluentes gerados continua a ser um desafio para as indústrias, devido às suas caraterísticas complexas. O presente trabalho foi desenvolvido com a TINTEX TEXTILES, uma empresa do setor têxtil especializada no processo de tingimento e acabamento, com o objetivo de estudar o funcionamento da ETAR e contribuir para a sua otimização, com vista a um futuro reaproveitamento da água tratada.

Dentro de uma indústria de tingimento existem diferentes unidades que geram efluentes com características diferentes. No sentido de entender a influência de cada uma das etapas do processo industrial no efluente final, foram caraterizados os efluentes provenientes das diferentes etapas processuais. Verificou-se que, maioritariamente, se tratam de efluentes com elevado pH, elevado teor de carga orgânica e de sais dissolvidos, forte coloração (em especial, o efluente do tingimento) e baixa biodegradabilidade.

A fim de avaliar a eficiência do tratamento do efluente misto gerado na TINTEX por coagulação-floculação, foram realizados ensaios à escala laboratorial, a pH 7 e 10 (considerados de maior interesse prático), com os coagulantes RIFLOC 6548 (utilizado pela empresa) e o Tanfloc SG (estudado como alternativa), isoladamente, e combinando o coagulante RIFLOC 6548 com o floculante RIFLOC XT. A pH 7, o Tanfloc SG mostrou ser mais eficaz, permitindo eficiências de remoção de turvação, carbono orgânico dissolvido (COT) e cor de 79-86%, 22-30% e 50-60%, respetivamente, em dosagens de 133 e 167 mg/L (determinadas como ótimas). A pH 10, o RIFLOC 6548 obteve os melhores resultados, com remoções de 62% (turvação), 52% (COT) e 39% (cor). Ao combinar o coagulante RIFLOC 6548 com o floculante RIFLOC XT, a eficiência de tratamento aumentou para as duas condições de pH estudadas, alcançando-se, para o melhor ensaio (pH 10), percentagens de remoção de turvação, COT e cor de 90, 51 e 86, respetivamente.

Foi estudado o processo de tratamento biológico do efluente e tratamento biológico combinado com coagulação (com coagulante RIFLOC 6548). O tratamento biológico isoladamente mostrou-se limitado quanto à remoção de cor mas eficaz na remoção de carbono orgânico dissolvido (41-60%). Ao combinar o tratamento biológico com coagulação, os resultados obtidos melhoraram significativamente, principalmente, para a dosagem de 0,33 mL de RIFLOC/L (determinada como ótima), conseguindo-se remover 93% da cor, 73% de COT, 64% de CQO (carência química de oxigénio), mais de 92% de CBO_5 (carência bioquímica de oxigénio, medida ao fim de 5 dias) e 99% da turvação.

Abstract

Textile industry is one of the largest water consumers in the world. The treatment of the generated effluents is still nowadays a challenge for the industries, due to their complex characteristics. The present work was developed with TINTEX TEXTILES, a textile company specialized in dyeing and finish, with the aim of studying the operation of the TINTEX treatment plant and contributing to its optimization, considering a future water reuse.

There are different units within a dyeing industry that generate effluents with different properties. In order to understand the influence of each stage on the final effluent, the effluents from the different steps were analyzed. Most effluents have presented high pH levels, high organic loads and dissolved salts, strong color (dyeing) and low biodegradability.

To evaluate the efficiency of effluent treatment by coagulation-flocculation, laboratory-scale tests were performed at pH 7 and 10 (of major relevance in practical terms), with RIFLOC 6548 (coagulant used by the company) and Tanfloc SG (proposed here as an alternative). At pH 7, Tanfloc SG presented a superior performance, allowing removal efficiencies of turbity, dissolved organic carbon (TOC) and color of 79-86%, 22-30% and 50-60%, respectively, in dosages of 133 and 167 mg/L (determined as optimal). At pH 10, RIFLOC 6548 produced the best results with removals of 79% (turbidity), 30% (TOC) and 50% (color). By combining the RIFLOC 6548 coagulant with the RIFLOC XT flocculant, the treatment efficiency increased for the two studied pH conditions, reaching at pH 10, turbidity removal percentages, COT and color of 90, 51 and 86%, respectively.

The treatment capacity of TINTEX textile effluent was studied by biological treatment and biological treatment combined with coagulation, using RIFLOC 6548. Biological treatment alone was quite ineffective in color removal but provided considerable removals of COT (41-60%). Combining the biological treatment with coagulant addition in the reactor, the results obtained were significantly enhanced, mainly for the dosage of 0.33 mL of RIFLOC 6548/L (optimum), which was able to remove 93% of the color, 73% of the TOC, 64% of COD (chemical oxygen demand), more than 92% of BOD (biochemical oxygen demand, measured after 5 days) and 99% of turbidity.

Siglas e Acrónimos

AOP – Processos de oxidação avançada

CBO_5 – Carência Bioquímica de Oxigénio ao fim de 5 dias (mg-O_2/L)

COT – Carbono Orgânico Dissolvido Total (mg-O_2/L)

CQO – Carência Química de Oxigénio (mg-O_2/L)

ETAR – Estação de Tratamento de Água

NTU – Unidades Nefelométricas de Turvação

OD – Oxigénio Dissolvido (mg/L)

rpm – Rotações por minuto

SST – Sólidos Suspensos Totais (mg/L)

SSV – Sólidos Suspensos Voláteis (mg/L)

UV – Ultravioleta

1. Introdução

A humanidade e as suas atividades, como a industrialização, urbanização e desflorestação, crescem a taxas alarmantes, acelerando a extração de recursos e modificando o ambiente de tal forma que chegam a ameaçar a existência humana e a de outros organismos.

A poluição é a introdução de contaminantes no ambiente, que são responsáveis por causar instabilidade, desordem, dano ou desconforto nos sistemas físicos e organismos vivos. A poluição da água pode ser definida como a adição de substâncias indesejáveis que alteram a sua qualidade natural (Holkar, Jadhav et al. 2016). De forma a evitar os danos causados pela poluição, e no sentido de melhorar e proteger a qualidade da água, é essencial que este recurso, depois de usado, seja devidamente tratado antes da sua entrada no meio recetor.

O desenvolvimento económico e o crescimento dos países desenvolvidos e em desenvolvimento em todo o mundo têm provocado um aumento considerável do consumo de água. O desequilíbrio entre o consumo e a oferta de recursos hídricos irá tornar-se um grande problema a nível mundial. A ONU prevê que, em 2030, a população mundial venha a necessitar de mais 40% da quantidade de água que atualmente utiliza (Connor 2015). Para além disso, o aumento das temperaturas (aquecimento global) resulta em maiores taxas de evapotranspiração e reduz, consequentemente, a quantidade de água disponível. Assim sendo, a escassez de água poderá ser, num futuro próximo, cada vez mais um problema real. Nesse sentido, a reutilização de água é, atualmente, reconhecida como uma componente fundamental para uma gestão eficiente e inteligente de um recurso natural que é essencial e cada vez mais escasso.

A indústria têxtil é um dos maiores consumidores de água em todo o mundo, sendo uma das maiores e mais antigas indústrias. O processo de tingimento, em especial, necessita de grandes quantidades de água. O tingimento tradicional consome, em média, 100-180 L de água por kg de fibra processada (Hussain and Wahab 2018). Os efluentes resultantes necessitam ser tratados, para controlo de poluição no recurso hídrico recetor da descarga, ou tendo em vista uma possível reutilização da água. Assim, o tratamento de efluentes tem vindo a receber uma atenção crescente. O tratamento adequado é cada vez mais uma prioridade, devido ao aumento da consciencialização dos consumidores sobre questões ambientais, à necessidade de proteção ambiental e da saúde pública e devido às políticas e regulamentações ambientais, atualmente existentes e que têm vindo a ser reforçadas. O tratamento de efluentes têxteis é tradicionalmente feito por coagulação/floculação e processos biológicos. A coagulação/floculação é eficaz em muitas situações, embora falhe completamente noutras

(Verma, Dash et al. 2012), para além de produzir grandes quantidades de lama. Por outro lado, os tratamentos biológicos removem parte da matéria orgânica dos efluentes, mas são normalmente ineficazes na remoção de cor (Santos and Boaventura 2015). A aplicação à escala real de métodos como a eletrocoagulação, oxidação, filtração por membranas e adsorção é, contudo, limitada pelos custos. Atualmente, a remoção da cor dos efluentes da indústria têxtil a custos comportáveis é ainda um desafio, devido à natureza recalcitrante de alguns corantes e à complexidade dos efluentes.

O presente trabalho foi desenvolvido em ambiente de colaboração empresarial com a TINTEX. A TINTEX (Figura 1) é uma empresa do setor têxtil especializada no processo de tingimento e acabamento de malhas de alta qualidade, sustentáveis e eco-responsáveis, que está empenhada em reduzir os impactes ambientais da sua produção. O principal objetivo do presente trabalho foi estudar o funcionamento da ETAR da TINTEX e contribuir para a sua otimização, com vista ao possível reaproveitamento futuro da água tratada. Para isso, foram caraterizadas as correntes do processo, realizados ensaios de coagulação/floculação com dois coagulantes distintos (RIFLOC 6548 e Tanfloc SG) e estudado tratamento o biológico isolado e combinado com coagulação, com recurso ao coagulante RIFLOC 6548.



Figura 1 – Instalações da TINTEX

2. TINTEX TEXTILES

A TINTEX é uma empresa localizada em Vila Nova de Cerveira, fundada em 1998, como uma empresa de investigação têxtil especializada em tingimento e acabamento superior de algodão e lã. Atualmente, dedica-se ao tingimento e acabamento de malhas de alta qualidade para marcas e *designers* de todo o mundo, contando com mais de 120 funcionários. As malhas processadas pela empresa são o algodão, o poliéster, a poliamida, a viscose, a lã, o acrílico, o liocel, o linho, o acetato e misturas destas.

A TINTEX desenvolve soluções têxteis responsáveis, distinguindo-se pelo *design*, inovação e sustentabilidade (TINTEX, 2019). A empresa criou, há 5 anos, uma estratégia interna e um departamento focados na minimização dos seus impactos ambientais através de um "*sourcing*" exaustivo de materiais renováveis e naturais, da poupança de água e energia e da adoção de processos mais sustentáveis em todos os níveis da cadeia produtiva (TINTEX, 2019).

Seguidamente, na secção 2.1., descrevem-se as operações de processamento têxtil que ocorrem na TINTEX. Na secção 2.2., apresenta-se a Estação de Tratamento de Água Residual da empresa (ETAR).

2.1. Etapas do processo têxtil da TINTEX

2.1.1. Branqueamento

Para determinadas malhas serem submetidas ao processo de tingimento é necessário à *priori* remover a sua cor natural. Essa remoção é possível através do branqueamento. Na TINTEX, o branqueamento é realizado com uma solução de hidróxido de sódio e água oxigenada. Após o processo de branqueamento, a malha é submetida a uma lavagem para remoção do excesso de produtos a que é sujeita nas etapas anteriores.

2.1.2. Mercerização

O processo de mercerização aumenta a resistência e a estabilidade das fibras. Dependendo do tipo de malha, este processo pode ser realizado na preparação da malha, ou depois do tingimento. Este processo baseia-se em impregnar a malha numa solução de hidróxido de sódio, sob elevadas tensões, resultando desta etapa um efluente muito alcalino.

2.1.3. *Anti-pilling*

O *anti-pilling* é baseado num tratamento enzimático que reduz a formação de borboto em malhas, tornando-as mais macias e uniformes e deixando o produto com maior resistência às lavagens e atrito e com maior durabilidade (Academia Citeve, 2017). No processo de *anti-pilling* utiliza-se anti-espuma, uma vez que a espuma provoca manchas na malha, agentes molhantes, que tornam a malha hidrofílica preparando-a para receber o corante, e as enzimas que degradam os pelos "soltos" na sua superfície. A quantidade de enzima depende da estrutura, composição e gramagem da fibra a ser tratada. Este processo pode ser realizado na preparação da malha, no acabamento ou, caso se justifique, em ambos os momentos.

2.1.4. Tingimento

O tingimento é uma etapa destinada a colorir uniformemente o substrato têxtil, permitindo dar um aspeto mais agradável aos artigos e dar resposta às necessidades da moda.

O processo de tingimento é dividido em 3 etapas principais: (1) adsorção do corante na superfície da fibra; (2) difusão do corante da superfície da fibra para o interior; (3) fixação do corante à fibra, através de ligações covalentes, pontes de hidrogénio e interações eletrostáticas (Academia Citeve, 2017).

Na TINTEX, o tingimento processa-se em descontínuo, havendo diversos *Jets* com capacidades de 15-50 kg, 200 kg, 400 kg e 600 kg. O banho de tingimento é composto por corantes, produtos auxiliares de tingimento e outros químicos. Os produtos auxiliares, utilizados no banho de tingimento, são o sal comum (cloreto de sódio) e a soda cáustica (hidróxido de sódio). No final do tingimento é adicionado ao banho ácido sulfúrico para neutralizar a solução (Academia Citeve, 2017).

No que diz respeito aos corantes utilizados em tingimento, existem os de origem natural e os de origem sintética, sendo estes os mais utilizados. Os corantes sintéticos são classificados de acordo com o tipo de ligação que estabelecem com a fibra e encontram-se divididos em 2 grupos. Os corantes do grupo 1 estabelecem ligações mais fracas, pelo que o processo de tingimento é reversível. Pertencem a este grupo os corantes ácidos, diretos e dispersos. Por outro lado, a transferência dos corantes do grupo 2, da fibra para outro meio, só ocorre em situações extremas e são, por esse motivo, escolhidos quando se pretende maior solidez. Deste grupo fazem parte os corantes reativos. As aplicações dos diferentes corantes encontram-se apresentadas na tabela 1.

Os corantes mais utilizados pela TINTEX são dos tipos ácido, reativo e disperso. Em alguns casos, dependendo da natureza da fibra, são utilizados em simultâneo corantes de duas famílias. A seleção dos corantes e produtos químicos e respetivas concentrações é previamente estudada no laboratório de cor, e após aprovação da empresa e do cliente, é definida e enviada para a produção. Para além disso, são recolhidas amostras da fibra para controlo da cor após o tingimento, após a lavagem e no final de todo o processo.

Para um tingimento eficiente é essencial a existência de uma distribuição uniforme e uma boa penetração do corante, para além de uma ligação corante-fibra estável e uma solidez que seja suficiente para impedir que o corante saia durante o uso do artigo.

Tabela 1 – Diferentes famílias de corantes e as suas aplicações (Freeman and Mock 2007, Verma, Dash et al. 2012).

Grupo	**Corantes**	**Aplicação**
1	Corantes Ácidos	Lã e seda
	Corantes Diretos	Algodão e couro
	Corantes Dispersos	Principalmente em poliéster, mas também em fibras acrílicas
2	Corantes Reativos	Liocel, Algodão, seda e em pequena quantidade lã

Os corantes são ainda caracterizados por propriedades como (Academia Citeve, 2017): (i) a afinidade, força com que um corante é atraído para a fibra; (ii) o esgotamento, correspondendo à percentagem de corante aplicado no tingimento que foi absorvido durante o processo; (iii) a fixação, sendo a percentagem de corante aplicado no tingimento que permanece na fibra depois dos tratamentos seguintes; (Santos, Oliveira et al.) a migração, que avalia o movimento do corante de zonas de maior para menor concentração; e (v) a substantividade, ou seja a percentagem de corante aplicado no tingimento que foi absorvido depois de 30 minutos num banho apenas com corante e sal .

A seleção do corante e a execução do processo de tingimento são aspetos de extrema importância, pois uma má escolha do corante ou uma má execução do processo pode resultar em problemas como desbote, manchamento e perda de cor por contacto com o sol ou outros agentes externos. A escolha do corante é realizada em função do tipo de fibra, do uso final do artigo e do nível de qualidade exigido.

2.1.5. Acabamento

Após tingimento, as malhas são submetidas a vários processos de acabamento físico e/ou químico, no sentido de melhorar ou conferir propriedades específicas, tais como proteção antibacteriana e UV, maciez e impermeabilização. De uma forma geral, os acabamentos contribuem para uma valorização estética, maior conforto, proteção e cuidado, e destinam-se a tornar o substrato têxtil mais adequado ao fim a que se destina.

Em termos de acabamento químico, nas râmolas, realizam-se lavagens e amaciamentos, que modificam o toque da malha. Na operação de ramolagem, consegue-se secar, dar estabilidade, termofixar, endireitar tramas e dar diferentes acabamentos químicos.

Os acabamentos físicos incluem a cardação, usada para "levantar o pelo" das malhas de modo a melhorar o toque e a retenção de calor, e a esmerilagem, processo indicado para conceber um ligeiro levantamento do pelo, dando um aspeto de "pele de pêssego" à malha. Na laminagem, corta-se o pelo dos artigos, conferindo-lhes uma superfície mais lisa, podendo ser utilizada para igualizar a altura do pelo, após o processo de cardação.

2.2. ETAR da TINTEX

Os efluentes resultantes das etapas do processamento, anteriormente referidas, são misturados e o efluente bruto é encaminhado para a ETAR que a empresa dispõe, onde é submetido a um tratamento físico, químico e biológico. Na figura 2 é apresentado um esquema referente ao tratamento que ocorre na ETAR. A empresa opera num regime contínuo de 5 dias por semana, 24 horas por dia, sendo que o caudal horário varia bastante ao longo do dia, uma vez que os processos são essencialmente descontínuos.

Na TINTEX, a água utilizada para fins industriais e rega é proveniente de captações próprias (furos), enquanto que a água para consumo humano provém da rede de distribuição pública.

De seguida, cada uma das etapas da ETAR será apresentada de forma mais detalhada.

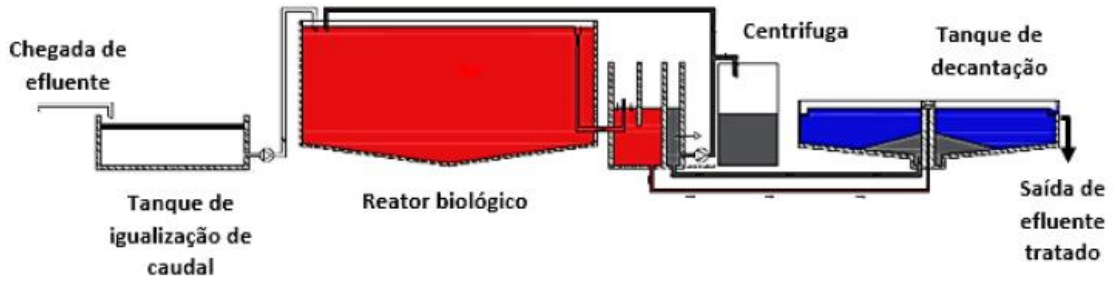


Figura 2 - Esquema da ETAR da TINTEX.

2.2.1. Tamisagem

O efluente bruto (misto) produzido na TINTEX é encaminhado para um tamisador que permite a remoção de partículas sólidas finas em suspensão na água.

2.2.2. Tanque de igualização de caudal

Após a tamisagem, o efluente é encaminhado para um tanque de igualização, constituído por 3 compartimentos de volumes 347, 151 e 130 m^3, totalizando um volume de 628 m^3. O objetivo é manter o mesmo caudal de saída para garantir o funcionamento adequado do sistema de tratamento subsequente. Na TINTEX, o tanque de igualização está equipado com um medidor de pH, sendo realizada a adição controlada de ácido sulfúrico com o intuito de diminuir o pH do efluente.

2.2.3. Reator biológico

O efluente é encaminhado a um caudal de 40-60 m^3/h para o reator biológico. Neste tanque, com volume de 3600 m^3, o qual o efluente é mantido em contacto com microrganismos, responsáveis por degradar a matéria orgânica biodegradável. Um dos principais objetivos do tratamento biológico é a biodegradação de compostos dissolvidos e particulados em produtos finais mais adequados.

O reator biológico na TINTEX opera alternadamente em modo aeróbio (período de 4 horas) e modo anaeróbio (1 hora). Existe essa necessidade de o reator funcionar sem arejamento durante pequenos períodos de tempo, para remover o azoto do efluente (desnitrificação). Neste processo, os nitratos (NO_3^-) presentes no efluente são sucessivamente reduzidos a nitrito (NO_2),

óxido nítrico (NO), óxido nitroso (N_2O) e, por último, a azoto gasoso (N_2) que é libertado para a atmosfera.

Na TINTEX, optou-se por conjugar o tratamento biológico com coagulação, sendo também no reator biológico que se adiciona continuamente um coagulante - o RIFLOC 6548.

2.2.4. Tanque de desgaseificação

A jusante do reator biológico, existe um tanque de pequenas dimensões com dois compartimentos, por onde o efluente se movimenta, provocando a libertação de gases presentes no efluente, como é o caso do azoto gasoso e do CO_2 produzidos na etapa de tratamento biológico.

2.2.5. Tanque de decantação

A decantação tem como objetivo permitir a sedimentação dos sólidos em suspensão no efluente por ação da gravidade. Esta operação ocorre num tanque (865 m^3), onde o efluente permanece durante um período de tempo suficiente para ocorrer a sedimentação das partículas, que são posteriormente removidas. A água tratada transborda e é encaminhada para o local de descarga. Parte das lamas produzidas são recirculadas para o reator, sendo o excedente recolhido para posterior desidratação.

2.2.6. Descarga do efluente

A descarga do efluente líquido, após tratamento, é feita diretamente no Rio Minho. As caraterísticas do efluente são periodicamente avaliadas, sendo verificada a conformidade com a licença de descarga, apresentada na tabela 2.

Para controlo do impacte que o efluente tratado tem no meio recetor, são efetuadas análises da qualidade da água no rio, de 2 em 2 meses, em locais a montante e jusante do ponto de descarga do efluente. Os resultados das análises são comparados com os valores indicados no anexo XXI do Decreto-Lei 236/98, referentes aos objetivos ambientais de qualidade mínima para as águas superficiais. Para além das monitorizações externas, são efetuadas internamente diversas análises a fim de acompanhar o funcionamento da ETAR. São realizadas medições de pH e temperatura diariamente, assim como de cor. Semanalmente, na TINTEX, são ainda realizadas análises de azoto total e amoniacal, de nitratos, de CQO, fósforo e SST do efluente tratado.

Tabela 2 - Licença de descarga da TINTEX.

Parâmetro	Limite legal
pH (Escala de Sörensen)	6 – 9
Carência Química de Oxigénio (mg-O_2/L)	150
Carência Bioquímica de Oxigénio (mg-O_2/L)	40
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	60
Azoto Total (mg-N/L)	15
Fósforo Total (mg-P/L)	10
Cor	Não visível de 1:20

2.2.7. Desidratação das lamas

A desidratação das lamas é uma etapa importante para reduzir o volume de água nas lamas, o que resulta em menores custos de transporte, armazenamento e em maior facilidade de manipulação/aproveitamento das mesmas. Na TINTEX, a desidratação das lamas é conseguida numa centrífuga. Para auxiliar na desidratação das lamas, a TINTEX, utiliza o agente floculante RIFLOC XT, que é adicionado às lamas de forma contínua, numa quantidade aproximada de 18 L/dia.

3. Estado da Arte

3.1. Características dos efluentes provenientes de indústrias de tingimento têxtil

Nas empresas de tingimento têxtil, a água é usada nas diversas operações, especialmente no tingimento, mas também na mercerização, branqueamento, lavagem da malha e processos de acabamento. Além disso, a água é também utilizada para consumo humano, incluindo a confeção de refeições (cantina), nos sanitários e em atividades gerais, como a rega e lavagem de pavimentos.

O efluente originário de uma indústria de tingimento têxtil varia de dia para dia, e até de hora para hora, devido à natureza descontínua do processo de tingimento. Por esse motivo, é difícil de caracterizar. No processo de tingimento, a cor é adicionada à fibra e diferentes produtos químicos são usados para melhorar a adsorção do corante. No final do processo, parte desses corantes e químicos passam a constituir os efluentes da indústria. De um modo geral, trata-se de um efluente com elevados níveis de cor, com presença de sustâncias tóxicas, presença de partículas, temperaturas elevadas, níveis extremos de pH (Patel and Vashi 2015), alto conteúdo orgânico e baixa biodegradabilidade (Santos and Boaventura 2015).

Assim sendo, a descarga destes efluentes em meio hídrico sem qualquer tratamento iria gerar impactos significativos no meio recetor. A entrada de corantes nos recursos hídricos, altera a cor natural, limita o uso da água, afeta a penetração da luz e consequentemente a fotossíntese, podendo ter um efeito tóxico na vida aquática (Holkar, Jadhav et al. 2016). O tratamento adequado destes efluentes é, por isso, imprescindível.

A tabela 3 apresenta as principais caraterísticas de efluentes têxteis reais, reportados por vários investigadores e compiladas por Verma, Dash et al. (2012).

Tabela 3 - Caraterísticas de efluentes reais produzidos pela indústria têxtil e estudados por vários investigadores (Adaptada de (Verma, Dash et al. 2012)).

pH	CQO (mg/L)	CBO_5 (mg/L)	SST (mg/L)	Turvação (NTU)	Cor
8,8-9,4	595 ± 131	379 ± 110	276 ± 76	-	-
11,2	2276	660	-	-	-
5-10	1100-4600	110-180	-	-	1450-1475 (ADMI)
6,5-8,5	550-1000	-	100-400	15 -200	7,5 – 25,50[b]
2,7	7000	-	440	2140	-
13,56	2968	-	-	120	3586 (C,U)
12-14	1500-2000	-	-	-	Azul escuro
10	1150	170	150	-	$1,24^{436nm}$
9	750	160	-	-	-
2-10	50-5000	200-300	50-500	-	>300 (C.U.)
8,32-9,50	278 – 736	137	85-354	-	-
8,7±0,2	17 900 ± 100	5500 ± 100	23900 ± 50	-	-
9,3	3900	-	-	240	-
7,8	810 ± 50,4	188 ± 15,2	64 ± 8,5	-	$0,15^{669nm}$
13±1	3422	-	300 ± 100	-	-
6,95	340	-	1112	5700	-
7,86	131 ± 18	210	300	130	>200 (Pt-Co)
7,5±0,3	-	-	75 ± 13	-	-

[a] Banhos de corante reativo; [b] Integral da curva de absorvância, na faixa do visível (400 e 800 nm); ADMI – Instituto Americano de fabrico de corantes; C.U. – Unidade de Cor

Ao analisar a tabela 3, verifica-se que os efluentes têxteis podem apresentar valores de pH na gama 2-14, embora na maioria dos casos o pH seja alcalino. Os valores de CQO reportados situam-se entre 50 e 17 900 mg-O_2/L, ainda que a tendência geral seja para valores acima de 550 mg-O_2/L. A maioria dos valores referidos para a CBO_5 encontra-se abaixo dos 660 mg-O_2/L. Os dados obtidos, permitem constatar que, de um modo geral, os efluentes apresentam uma elevada carga orgânica, mas baixa biodegradabilidade. Em relação aos SST, prevalecem valores abaixo dos 300 mg/L. Em termos de cor, de um modo geral, verificam-se valores elevados, explicados pela presença de corante não fixado nas fibras. Contudo, a variedade de métodos utilizados para exprimir a cor, torna difícil a comparação. Os dados apresentados nesta tabela evidenciam uma ampla variação de caraterísticas, o que reflete a complexidade dos efluentes e resulta da diversidade dos materiais utilizados no processamento, e se traduz em dificuldades de projeto de sistemas de tratamento eficazes.

3.2. Processos de tratamento de efluentes têxteis

3.2.1. Métodos físico-químicos

A coagulação-floculação é um método muito aplicado no tratamento de efluentes têxteis. Consiste na adição de produtos químicos que alteram o estado físico dos sólidos dissolvidos e suspensos, com o objetivo de obter flocos com caraterísticas apropriadas para serem separados por filtração, sedimentação ou flutuação (Tchobanoglous and Burton 1995). Na coagulação, as partículas coloidais são neutralizadas e aglomeradas em partículas de maiores dimensões, através do uso de coagulantes (reagentes químicos). Na floculação, com a ajuda de um floculante (polímero) ocorre a agregação de partículas neutralizadas na fase de coagulação, formando-se flocos de maiores dimensões que à medida que vão aumentando de peso e tamanho sedimentam. É uma tecnologia económica e com elevada eficiência na remoção de cor para uma grande variedade de corantes (Verma, Dash et al. 2012), assim como permite reduzir SST e matéria orgânica em geral. É considerado um dos processos de pré-tratamento mais bem-sucedidos no tratamento de águas (Borchate, Kullkarni et al. 2014). A principal limitação deste processo é a geração de lamas contendo, na maioria dos casos, alumínio e/ou ferro e a remoção ineficaz de alguns corantes solúveis. É necessária uma avaliação das condições ótimas para a coagulação e floculação de diferentes tipos de corantes, uma vez que a eficiência do processo pode ser melhorada por uma seleção adequada de coagulante/floculante, tempo de mistura, tempo de estabilização, pH, etc (Verma, Dash et al. 2012). Os coagulantes usados com maior frequência incluem sais de alumínio e ferro, como sulfato de alumínio, cloreto de ferro(III), policloreto de alumínio e sulfato de polialumínio, e coagulantes orgânicos catiónicos. Em comparação com os coagulantes inorgânicos, o uso de polieletrólitos catiónicos oferece vantagens em termos de volume de lama e concentração de metal na água tratada. Contudo, os polímeros sintéticos apresentam alto custo, baixo grau de biodegradabilidade e a toxicidade de certos monómeros também é uma questão preocupante (Lopes, Santos et al. 2019). Assim sendo, nos últimos anos, os coagulantes naturais têm sido alvo de uma atenção crescente, uma vez que podem ser a resposta às restrições referidas e uma forma de valorização de recursos naturais. Derivados de taninos (Hameed, Idris et al. 2018, Justina, Muniz et al. 2018, Lopes, Santos et al. 2019), mucilagem de manjericão (*Ocimum basilicum*) (Shamsnejati, Chaibakhsh et al. 2015), extrato de pinhas (*Pinus gerardiana*) (Hussain, Ghouri et al. 2019), extratos de sementes de fava (*Vicia faba L*.) (Kukić, Šćiban et al. 2015) são alguns exemplos de materiais de base natural que têm mostrado capacidade de atuarem como agentes coagulantes em diversos águas residuais de origem doméstica e industrial e águas superficiais. Dependendo das

caraterísticas das águas a tratar, os coagulantes derivados de espécies vegetais podem ainda formar lamas que não representem risco para o meio ambiente e que possam ser descartadas como um corretor de solo (Lopes 2018).

Os taninos são compostos polifenólicos de origem vegetal, podendo ser extraídos de raízes, flores, cascas, madeira e têm vindo a ser vistos como potenciais substitutos dos coagulantes convencionais. Neste sentido, vários estudos têm sido realizados. Özacar and Şengil (2003) avaliaram um coagulante tanínico, obtido da Valonia, para um efluente têxtil sintético e concluíram que este coagulante, ao ser combinado com o $Al_2(SO_4)_3$, conduziu a um desempenho superior ao obtido com o floculante sintético, tendo ainda reduzido significativamente as dosagens do coagulante inorgânico necessárias para o processo. Noutro estudo (Beltrán-Heredia, Sánchez-Martín et al. 2010), um coagulante tanínico foi testado em várias soluções aquosas poluídas com um corante de antraquinona e um corante azo, tendo-se mostrado bastante eficaz na remoção de ambos os corantes. Lopes, Santos, et al. (2019) avaliaram um coagulante comercial derivado de tanino (*Tanfloc SG*) na descoloração de efluentes sintéticos de tinturaria, contendo um corante azo do tipo direto. O tratamento dos efluentes foi estudado com dois coagulantes diferentes, o coagulante derivado de tanino e o sulfato de ferro (III), e os ensaios efetuados foram otimizados em termos de dosagem de coagulantes e pH. O desempenho dos dois coagulantes foi comparado, tendo-se verificado que, em condições neutras e alcalinas, consideradas pelos autores de maior relevância em termos práticos, o coagulante tanínico foi mais eficiente do que o coagulante férrico. O principal problema dos coagulantes organicos é aumentar o COT do efluente.

Outro método utilizado para tratamento de efluentes de tingimento, particularmente como tratamento de afinação, é a adsorção. É baseada na afinidade de vários adsorventes para corantes. A alta afinidade e capacidade de regeneração do adsorvente são as principais caraterísticas que devem ser consideradas durante a seleção de um adsorvente (Holkar, Jadhav et al. 2016). O carvão ativado é um adsorvente eficaz para uma ampla gama de corantes, sendo o mais utilizado em sistemas reais devido à sua elevada capacidade de adsorção de materiais orgânicos, eficácia e versatilidade. Contudo, devido ao seu custo elevado, produção a elevadas temperaturas, e dificuldade de regeneração, torna-se importante a procura de adsorventes mais baratos (*low-cost adsorbents* - LCAs), eficazes e de base natural, que não exijam um processamento com custos energéticos tão elevados. Nos últimos anos, as argilas têm sido alvo de vários estudos, devido ao seu baixo custo, alta disponibilidade, elevada área de adsorção e baixa toxicidade (Adeyemo, Adeoye et al. 2017). A argila bentonite, por exemplo, demonstrou excelentes capacidades de remoção de corantes básicos na sua forma natural (Vermelho Básico

46) (Santos, Oliveira et al. 2016) e em formas modificadas (azul de metileno, violeta de cristal, e Rodamina B) (Anirudhan and Ramachandran 2015, Mullai, Yogeswari et al. 2017). A argila Sepiolite, para além de eficiente na descoloração de soluções aquosas contendo o corante Vermelho Básico 46, mostrou também um bom desempenho na retenção do Azul Direto 85 (Santos and Boaventura 2016). A argila Fouchana, composta principalmente de esmectite, caulinita e ilite, e a argila Tabarka, predominantemente composta de caulinita e ilita, foram estudadas no tratamento de efluentes com os corantes Vermelho Reativo 120, Laranja Reativo 84 e Azul Reativo 160 (Abidi, Errais et al. 2015), tendo os resultados mostrado que ambas as argilas são eficientes no tratamento de efluentes reais. Outro exemplo de adsorventes naturais são materiais derivados de quitina. Um biocarvão derivado da quitina foi aplicado no tratamento de efluentes com o corante violeta de metilo, obtendo-se uma eficiência de remoção de 95% (Zazycki, Borba et al. 2019). Para além destes, também resíduos industriais têm vindo a ser estudados no tratamento de efluentes de tingimento têxtil, como é exemplo um resíduo de uma indústria de eletrodeposição utilizado na remoção do corante Azul Direto 85 (Santos and Boaventura 2015). Os adsorventes devem ser aplicados em processos com baixa concentração de poluentes ou quando o adsorvente tem baixo custo ou é facilmente regenerado (Holkar, Jadhav et al. 2016). O processo é influenciado por fatores como a área de superfície do adsorvente, tamanho das partículas, temperatura, pH e tempo de contacto. As principais limitações são os custos elevados de manutenção e o pré-tratamento exigido para remoção de sólidos suspensos (Verma, Dash et al. 2012).

Técnicas de filtração como ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa têm sido estudadas para recuperar e reutilizar água (Liu, Lü et al. 2011, Masmoudi, Trabelsi et al. 2014, Couto, Moravia et al. 2017). Na indústria têxtil, o uso de membranas oferece elevado potencial de tratamento, uma vez que permite remover uma variedade de corantes e diminuir a CBO e CQO do efluente. As membranas também têm desvantagens, como o custo de investimento inicial, possíveis incrustações de membrana e a necessidade de um pré-tratamento para remoção de sólidos suspensos, que permita um aumento do tempo de vida das membranas (Holkar, Jadhav et al. 2016).

A oxidação é um processo exequível, mas pouco utilizado no tratamento de grandes volumes de efluentes industriais têxteis, por ser um método com elevados custos. Os processos de oxidação são processos nos quais radicais hidroxilo são produzidos em quantidades adequadas. Estes radicais apresentam taxas mais rápidas de reação de oxidação em comparação com os oxidantes convencionais e são capazes de oxidar a maioria das substâncias químicas orgânicas e inorgânicas presentes nos efluentes têxteis. Devido ao seu elevado poder de oxidação, estes

radicais conseguem quebrar eficazmente ligações duplas (Holkar, Jadhav et al. 2016). Os métodos de oxidação química usam agentes oxidantes como o ozono (O_3) e o peróxido de hidrogénio (H_2O_2). O O_3 é um agente oxidante amplamente utilizado devido à sua elevada reatividade com corantes e boa eficiência de remoção. Uma das vantagens associadas à sua utilização é que pode ser usado no estado gasoso, não aumentando o volume dos efluentes. Os radicais livres podem ser produzidos pela combinação dos agentes oxidantes referidos anteriormente, ou destes com radiação UV (Parsa and Negahdar 2012, Basturk and Karatas 2015). Essas técnicas híbridas, em geral, resultam em menor tempo de tratamento, em comparação com os métodos individuais, mas também costumam estar associados a custos energéticos superiores (Holkar, Jadhav et al. 2016).

3.2.2. Métodos biológicos

Os processos biológicos removem uma parte do conteúdo orgânico presente nos efluentes têxteis, mas, geralmente, são ineficazes na remoção de cor. A degradação da matéria orgânica é conseguida por via metabólica, ou seja, por degradação microbiana, e também através de adsorção na biomassa viva ou morta (biossorção) (Pavithra, Kumar et al. 2019). De um modo geral, tem como vantagens os baixos custos e permitir eficiências de tratamento razoáveis. Este método é, por si só, pouco eficaz no tratamento de efluentes de tingimento têxtil, devido à presença de compostos tóxicos capazes de inibir os microrganismos, a uma parte significativa da matéria orgânica destes efluentes não ser biodegradável e ao facto de certos corantes serem muito resistentes. A sua eficiência de remoção é influenciada pela carga orgânica, presença de compostos tóxicos, quantidade de microrganismos, temperatura, pH e concentração de oxigénio e nutrientes no sistema. Uma grande variedade de microrganismos como bactérias, fungos e algas, são capazes de degradar uma grande variedade de corantes presentes nos efluentes têxteis. A necessidade de oxigénio depende do total de microrganismos. Em termos de pH, a taxa de degradação é maior a pH entre 6 e 7,5 (Mullai, Yogeswari et al. 2017), sendo que diminui drasticamente a pH fortemente alcalino ou ácido. No que respeita a nutrientes, estes aumentam o crescimento microbiano e consequentemente a eficiência do tratamento, sendo óbvio que a degradação não ocorre sem fontes de carbono (Mullai, Yogeswari et al. 2017). Com base no teor de oxigénio, os métodos podem ser classificados como aeróbios (presença de oxigénio), anaeróbios (ausência de oxigénio), anóxicos (baixa oxigenação) ou uma combinação destes. Na presença de oxigénio dissolvido, os microrganismos oxidam a matéria orgânica em H_2O e CO_2. Por outro lado, no processo anaeróbio os microrganismos transformam compostos orgânicos complexos em produtos finais mais simples. Na degradação anaeróbia de alguns corantes consegue-se descolorar o efluente, pela formação de aminas aromáticas (sem cor),

mas que requerem mineralização adicional (Mohan, Babu et al. 2013). Shoukat, Khan et al. (2019) estudaram o tratamento biológico anaeróbio-aeróbio de efluentes têxteis, concluindo que a aplicação individual do tratamento anaeróbico foi insuficiente para a remoção de CQO e cor, mas que em contrapartida, o sistema híbrido anaeróbio-aeróbio foi eficiente, alcançando-se eficiências de remoção de 99,5% de CQO e 78,4% de cor. Devido ao facto, de nem sempre o tratamento biológico ser eficiente, devido à natureza recalcitrante dos corantes e às caraterísticas complexas destes efluentes, este processo é, geralmente, combinado com outros métodos. Uma opção, apresentada como viável, é combinar este tratamento com um pré-tratamento de oxidação, uma vez que, a oxidação permitirá alterar a biodegradabilidade da matéria orgânica, permitindo uma maior eficiência do tratamento biológico (Holkar, Jadhav et al. 2016). Num outro estudo (Santos and Boaventura 2015), foi avaliada a combinação do tratamento biológico com o processo de adsorção (utilizando um resíduo como adsorvente) no tratamento de efluentes têxteis. Os resultados mostraram uma melhoria significativa da eficiência de tratamento, em termos de remoção de CBO_5 (aumento de 53-79% para valores acima de 91%) e de cor (de 10-18% para 60-69%), quando adicionado um adsorvente à mistura reacional, mostrando ser, uma alternativa eficaz.

3.2.3. Vantagens e limitações dos métodos

Na tabela 4, são apresentadas as principais vantagens e limitações dos métodos possíveis para utilização no tratamento de efluentes têxteis.

Na literatura existem muitos métodos de tratamento de efluentes têxteis. No entanto, não há um processo único que seja económico e tecnicamente viável. Assim sendo, para se atingir um maior nível de eficácia no tratamento destes efluentes, os métodos devem ser combinados e não utilizados isoladamente (Verma, Dash et al. 2012). Em sistemas reais, dos métodos referidos anteriormente, a coagulação-floculação e o tratamento biológico são os mais utilizados, por se tratarem de métodos mais convencionais e com melhor relação custo-eficácia. O custo operacional e o tempo necessário para obter o grau desejado de tratamento podem ser os principais critérios na seleção do método mais adequado.

Tabela 4 - Vantagens e limitações dos vários métodos utilizados na remoção de corantes de efluentes têxteis (Verma, Dash et al. 2012).

Método	Descrição do método	Vantagens	Desvantagens
Coagulação-floculação	Adição de coagulantes e floculantes	Excelente remoção de cor para uma ampla gama de corantes Economicamente viável	Produção de lama Nem sempre eficaz
Adsorção	Remoção de corante com recurso a adsorventes	Excelente remoção de grande variedade de corantes	Dificuldades de regeneração Eliminação de adsorvente dispendiosa
Filtração por membrana	Separação física	Remove uma grande variedade de corantes	Produção de lama concentrada Custos elevados Possibilidade de incrustação Necessidade de pré-tratamento
Ozonização	Oxidação com ozono gasoso	Aplicação no estado gasoso não altera o volume Boa remoção de corante	Custo elevado
Reagente Fenton	Oxidação com H_2O_2-Fe(II)	Descoloração eficaz tanto de corantes solúveis como insolúveis	Geração de lama (contaminada com ferro) e o seu difícil manuseamento
Oxidação fotoquímica	Oxidação que utiliza principalmente H_2O_2 - UV	Não produz lama	Formação de subprodutos Custos elevados
Tratamento biológico	Baseado na degradação microbiológica	Ecológico	Processo lento Necessidade de nutrientes e controlo de temperatura e pH Inibição por substâncias tóxicas Geralmente ineficazes na remoção de cor

3.3. Reutilização da água na indústria têxtil

Os principais impactos do setor têxtil no ambiente estão relacionados com o consumo elevado de água e a descarga de efluentes caraterizados por conter químicos, corantes, baixa biodegradabilidade, alta salinidade (Vajnhandl and Valh 2014). A reutilização e reciclagem de água é uma abordagem promissora para uma indústria têxtil mais sustentável e amiga do ambiente. A grande quantidade de água gasta no processo têxtil é apenas uma parte do problema. A descarga de efluentes pode contaminar o ambiente, acelerando a escassez da água.

Assim sendo, o aumento da escassez e dos custos da água e as políticas e regulamentações ambientais têm vindo a impulsionar a procura da reutilização deste recurso. A eletrocoagulação é um dos tratamentos estudados para remoção de poluentes de um efluente têxtil com vista à sua reutilização. Com base nos resultados obtidos num estudo realizado a um efluente resultante do tingimento da lã, foi demonstrado que é possível implementar o processo de eletrocoagulação no tratamento e posterior reutilização de água no setor têxtil (Núñez, Yeber et al. 2019). A filtração por membranas também tem sido alvo de vários estudos, no que respeita ao tratamento e reutilização de efluentes têxteis. O estudo de Nadeem, Guyer et al. (2019) revelou que a combinação da tecnologia de ultrafiltração com nanofiltração é uma hipótese promissora para alcançar a qualidade de água necessária para reutilização, sem afetar o processo têxtil. Num outro trabalho (Nadeem, Guyer et al. 2017), usaram, após tratamento biológico, diferentes processos de oxidação avançados (AOPs) para tratar um efluente têxtil real após o tratamento biológico. As águas tratadas (por O_3, O_3/UV, UV/H_2O_2/O_3 e O_3/H_2O_2) foram recicladas com segurança para fins de tingimento com 20-35% menos adição de NaCl no banho de tingimento. Em suma, têm sido realizados estudos neste âmbito. Contudo a reutilização da água na indústria têxtil ainda não é uma prática comum, devido, essencialmente, ao facto de os efluentes têxteis possuírem caraterísticas complexas e extremamente variáveis, que tornam o seu tratamento particularmente difícil, aos custos de investimento em tecnologias de tratamento e à necessidade de obter água de elevada qualidade que não influencie a eficiência do processo têxtil e a qualidade do produto final.

4. Materiais e métodos

4.1. Caracterização das correntes processuais

O efluente bruto gerado na TINTEX resulta da combinação dos efluentes gerados nas operações individuais descritas na secção 2.1.. Analisar as diferentes correntes processuais é importante, pois permitirá conhecer a influência, até ao momento desconhecida, que cada uma dessas etapas tem nas características do efluente misto final. A maioria dos estudos investiga apenas os efluentes têxteis mistos, sem uma consideração mais profunda sobre os efluentes gerados por diferentes unidades dentro da indústria de tingimento. Contudo, a estratégia da divisão dos fluxos de acordo com a sua biodegradabilidade tem sido recomendada (Paździor, Bilińska et al. 2018).

4.1.1. Amostragem

Atendendo à natureza descontínua dos processos envolvidos e à variabilidade dos efluentes, decidiu-se recolher amostras das diversas etapas do processo industrial e do tanque de igualização de caudal (representativo do efluente final gerado), em dois momentos distintos: a primeira amostragem foi realizada no dia 13 de março, e a segunda amostragem, no dia 4 de abril de 2019. Ainda que o ideal fosse uma amostragem composta, foram recolhidas amostras pontuais devido a limitações de natureza prática. As amostras recolhidas foram identificadas de acordo com a nomenclatura estabelecida na tabela 5. Na figura 3 é possível observar o aspeto das mesmas.

Tabela 5 - Identificação das amostras recolhidas para análise: 1ª campanha de recolha (dia 13-03-19) e 2ª campanha de recolha (dia 04-04-19).

Identificação das amostras	
AP	*Anti-pilling*
B	Branqueamento
LB	Lavagem após branqueamento
T	Tingimento
M	Mercerização
R1	Râmola 1
R2	Râmola 2
I	Tanque de igualização

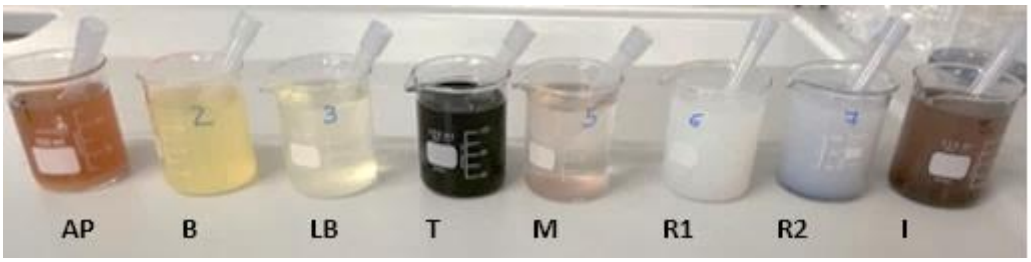


Figura 3- Amostras recolhidas nos diferentes processos da TINTEX (amostragem no dia 04-04-19).

Foram analisados os parâmetros pH, a Temperatura e Condutividade no local. Em laboratório, determinou-se a Cor, a Carência Bioquímica de Oxigénio ao fim de 5 dias (CBO_5), a Carência Química de Oxigénio (CQO), as concentrações de Fósforo Total, de Azoto Total e de Nitratos.

A recolha e preservação de amostras são etapas de extrema importância, a fim de as proteger de alterações na composição. Nesse sentido, as amostras foram transportadas entre a empresa e o laboratório em recipientes adequados, e, posteriormente, preservadas no frigorifico ou congelador até análise. Os parâmetros relativos à matéria orgânica foram analisados em 24 horas, após a recolha das amostras.

4.2. Ensaios de Coagulação-Floculação

A fim de avaliar a eficiência do tratamento do efluente gerado na TINTEX por coagulação-floculação, foram realizados ensaios à escala laboratorial. O efluente considerado para os ensaios foi recolhido no tanque de igualização de caudal. Os ensaios da coagulação-floculação foram realizados com recurso a um equipamento de *jar test* (Marca *VELP*, modelo JLT6), usando *gobelés* de 800 mL e 300 mL de amostra. Quando necessário, o ajuste de pH foi realizado com recurso a soluções de H_2SO_4 a 50% v/v e NaOH 1 mol/L.

4.2.1. Coagulantes

Nos ensaios de coagulação foram testados dois coagulantes diferentes. Numa primeira fase, foi utilizado o coagulante RIFLOC 6548, que é o produto usado na TINTEX, no tratamento do efluente têxtil. Este coagulante apresenta-se na forma de um líquido amarelo bastante viscoso. Para facilitar a sua medição, optou-se por utilizá-lo na forma diluída, segundo um fator de diluição de 10. No entanto, para evitar interpretações erróneas, as quantidades de RIFLOC 6548 serão expressas neste trabalho em termos de volume de coagulante na sua forma original.

Numa segunda fase, dada a importância e a procura crescente por coagulantes de origem natural, testou-se o coagulante Tanfloc SG. Este coagulante é produzido pela empresa TANAC

Brasil, através da lixiviação da casca de acácia negra, e é comercializado em forma de pó, sendo totalmente solúvel em água. No presente trabalho e de modo a facilitar a medição, o Tanfloc SG foi utilizado na forma de solução aquosa, concentração de 10 g/L, preparada diariamente com água destilada.

4.2.2. Determinação da dosagem mínima de coagulante

A dosagem mínima de cada um dos coagulantes foi determinada ao pH real da amostra do tanque de igualização de caudal (aproximadamente 10). A 300 mL de efluente, adicionou-se 0,1 mL de coagulante e colocou-se no *jar test*. A mistura foi submetida a dois períodos de agitação: o primeiro, correspondente a uma agitação rápida a 150 rpm, durante 1 minuto; o segundo, referente a uma agitação lenta a 20 rpm, durante 3 minutos. Após a agitação, observou-se se ocorria ou não formação de flocos. No caso em que essa formação não ocorreu, foram adicionados incrementos de 0,1 mL de coagulante e repetido o procedimento anterior até se observar formação de flocos.

4.2.3. Determinação da dosagem ótima de coagulante

Foram realizados ensaios de coagulação de forma a avaliar o efeito da dosagem de cada um dos coagulantes - RIFLOC 6548 e Tanfloc SG - na eficiência do tratamento. O procedimento habitual, em estudos *jar test,* é de avaliar o efeito do pH, considerando valores numa gama alargada (tipicamente 4-9), seguido de uma otimização em termos de dosagem. Neste trabalho, optou-se por fixar o pH em dois valores distintos, pH 7 e pH 10, considerados como os de maior interesse prático, e realizar para cada um deles ensaios a dosagens variáveis. O pH 7 foi considerado conveniente, uma vez que na TINTEX, o efluente é sujeito a um tratamento biológico, sendo nesse mesmo reator que é adicionado o coagulante. A realização de ensaios a pH 10, deve-se ao facto do efluente misto se encontrar normalmente nessas condições. Após o ajuste inicial de pH (quando requerido), foi-se variando a dosagem de coagulante, a partir do valor de dosagem mínima. Após a adição de coagulante, as amostras foram sujeitas a um período de 3 minutos de agitação rápida a 150 rpm, seguido de 15 minutos de agitação lenta a 20 rpm e, por último, 15 minutos de sedimentação. Nos ensaios, foi realizada uma avaliação visual referente à velocidade de sedimentação, e ao tamanho dos flocos e aspeto do sobrenadante, após o período de sedimentação. No final de cada ensaio, foi medido o pH e a turvação do sobrenadante. Após filtração, num filtro de fibra de vidro (porosidade 1,2 µm), foi traçado o espectro na zona do visível (400-700 nm) e determinado o teor de carbono orgânico dissolvido.

4.2.4. Efeito da adição de floculante

Para avaliar o efeito do uso de um agente floculante, foram realizados ensaios de coagulação/floculação, a pH 7 e a pH 10 e dosagens de RIFLOC 6548 selecionadas como ótimas. O floculante utilizado foi o RIFLOC XT. Este é um produto usado pela TINTEX na desidratação das lamas. Contudo, considerou-se de interesse verificar se a utilização deste agente floculante no tratamento da fase líquida melhoraria a eficiência do processo. O produto é bastante viscoso e de difícil manuseamento e, por esse motivo, foi diluído em água destilada, segundo um fator de 250. Neste trabalho serão, de qualquer forma, mencionados os volumes de floculante correspondentes à sua forma original.

O procedimento consistiu em adicionar a dosagem de coagulante RIFLOC 6548, selecionada como ótima nos ensaios de coagulação, a 300 ml de efluente e agitar durante 3 min a 150 rpm. Após este período, adicionou-se diferentes quantidades do floculante, correspondendo a dosagens entre 0,03 e 0,27 mL de RIFLOC XT por L de efluente, e procedeu-se a uma nova agitação de 15 min a 20 rpm.

No final dos ensaios, observou-se o tamanho dos flocos, a velocidade de sedimentação e o aspeto do sobrenadante, mediu-se o pH, a turvação, a cor e o COT.

4.3. Ensaios de tratamento biológico e tratamento biológico combinado com coagulação

Para os ensaios de tratamento biológico, utilizou-se um reator à escala laboratorial, de forma a simular um sistema de lamas ativadas. A instalação (esquema na figura 4) era composta por um reator cilíndrico com fundo cónico, equipado com um agitador mecânico e uma entrada de ar, um decantador e duas bombas peristálticas (alimentação do efluente ao reator e recirculação da biomassa).

Para o arranque do sistema, adicionou-se biomassa obtida do reator biológico da ETAR da TINTEX à amostra a ser tratada, recolhida à saída do tanque de igualização. A biomassa (2,5 L) foi introduzida no reator e 4 L do efluente foram adicionados, completando um total de 6,5L. Iniciou-se a operação do reator, em modo contínuo, sendo a alimentação realizada a um caudal de 5 mL/min e a recirculação de biomassa a 3 mL/min. Devido a limitações do equipamento, não se conseguiu realizar uma recirculação a um caudal inferior. A instalação funcionou durante 21 dias, 24 horas por dia.

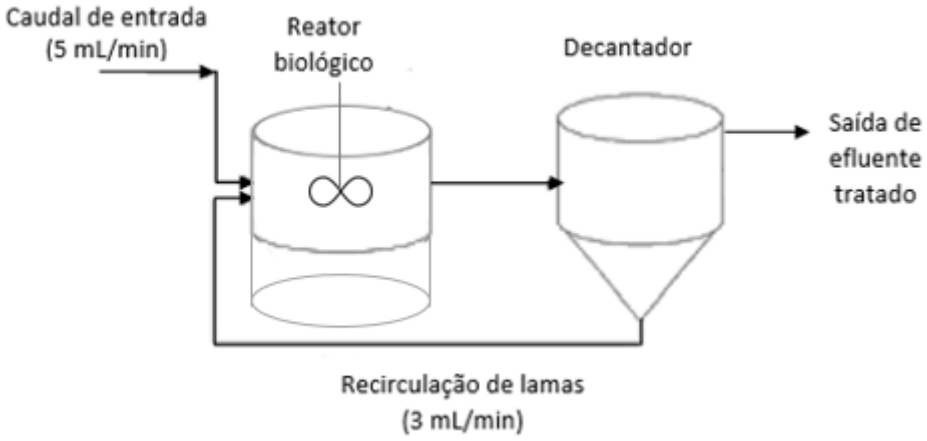


Figura 4 – Esquema da instalação laboratorial do reator biológico.

O reator operou em três ensaios distintos. Numa primeira fase, operou sob tratamento biológico, em regime aeróbio. Numa segunda fase, operou sob tratamento biológico com adição contínua de coagulante RIFLOC 6548.

Neste estágio foi acrescentada uma bomba peristáltica à instalação, para adição do coagulante. A dosagem a ser adicionada ao reator foi, inicialmente, a utilizada na ETAR da TINTEX, 0,15 mL/L, tendo-se posteriormente aumentado para a dosagem ótima identificada nos ensaios de coagulação (0,33 mL/L). Devido ao facto destas dosagens exigirem caudais muito pequenos, fora do alcance das bombas, foi necessário diluir o coagulante. Para a dosagem de 0,15 ml/L, procedeu-se a uma diluição de 500x, enquanto que, para a dosagem de 0,33 mL/L a diluição foi apenas de 250×. A adição ao reator foi de aproximadamente 0,4 mL/min para ambos os ensaios.

O pH e OD foram periodicamente monitorizados. O aumento do pH foi corrigido com ácido sulfúrico de modo a manter os valores entre 6 e 7,5. O OD foi controlado manualmente, através da abertura/fecho da válvula de entrada de ar, tentando-se manter os níveis entre 1-2 mg-O_2/L.

A fim de avaliar a biomassa e a eficiência do tratamento, foram recolhidas, diariamente, amostras do reator, do efluente inicial e do efluente tratado. A biomassa foi analisada a partir da medição de SSV no reator biológico. Para avaliação da eficiência de tratamento, as amostras iniciais e finais de cada dia foram analisadas em termos de COT e cor. No final de cada tipo de tratamento (tratamento biológico e tratamento biológico combinado com adição de coagulante) foram recolhidas amostras do efluente inicial e tratado e analisadas também em termos de CQO, CBO_5, cor, azoto dissolvido e turvação.

4.4. Métodos analíticos

Ao longo do trabalho, houve a necessidade de avaliar diversos parâmetros físico-químicos cuja determinação se encontra descrita nesta secção. Utilizou-se, na maioria das determinações, métodos de análise de referência (APHA 1999). Em alguns casos foi necessário proceder a diluições de forma a obter valores dentro da gama de leitura. Todos os parâmetros foram analisados em duplicado, com o intuito de reduzir o impacto de erros aleatórios e tornar os resultados mais fiáveis.

4.4.1. pH, Condutividade e Temperatura

As medições de pH, temperatura e condutividade foram realizadas com recurso a aparelhos portáteis, devidamente calibrados: *Hanna Instruments HI 8733,* para pH e temperatura, e *Hanna Instruments HI 83141*, para condutividade.

4.4.2. Cor

A determinação da cor verdadeira foi realizada pelo método da escala platina-cobalto, que se baseia na determinação da absorvância ao comprimento de onda de 400 nm (NP-627, 1972), tendo-se utilizado o espectrofotómetro da marca *Thermo Scientific* e modelo *Genesys 10uv scanning*. A cor foi expressa em unidades de cor.

No caso das amostras provenientes dos estudos de tratamento por coagulação/floculação e reator biológico, optou-se por considerar a cor como o resultado da integração do espectro de absorção na gama 400-700 nm. Como o efluente é uma mistura de cores, que são lidas a diferentes comprimentos de onda e cada corante poderá ser removido de modo distinto, entendeu-se ser mais apropriado não avaliar a cor com base numa determinação a um comprimento de onda único. Os espectros das amostras filtradas foram traçados recorrendo ao espectrofotómetro UV/Vis (*UV-6300PC double beam spectrophotometer*, VWR), usando uma célula de vidro de percurso ótico de 1 cm, e a área abaixo da curva determinada por métodos numéricos utilizando o *Microsoft Excel*.

4.4.3. CBO_5

A carência bioquímica de oxigénio ao fim de 5 dias foi obtida, na primeira amostragem de caracterização dos efluentes, pelo método do OXITOP®. De acordo com o valor de CBO_5 esperado, escolheu-se o volume de amostra a colocar no frasco, juntou-se os nutrientes necessários e o inóculo e procedeu-se à incubação durante um período de 5 dias, a uma

temperatura controlada de 20 ^{o}C. Neste método, à medida que o oxigénio vai sendo consumido, o CO_2 é libertado e absorvido pelas pastilhas de NaOH que se encontra nas borrachas colocadas na tampa, o que cria uma diferença de pressão que é medida pelo sensor de OXITOP®. A leitura do valor de CBO_5 é digital.

Nas restantes determinações (segunda amostragem, monitorização do reator biológico), por questões de indisponibilidade de equipamento OXITOP®, a CBO_5 foi determinada pelo método das diluições (método n^{o} 5210 B, APHA 1999). A determinação baseia-se na medição do teor de oxigénio dissolvido duma amostra, no início e após o período de incubação (20^{o}C, 5 dias) em frascos de *Winkler*, completamente cheios. As amostras são inicialmente diluídas em água de diluição contendo nutrientes e inóculo, a fim de se obter um decaimento de oxigénio mínimo de 2 mg/L e um OD final superior a 1 mg/L (APHA 1999). A leituras de OD foram realizadas com recurso ao medidor *Crison Oxi 45*. O consumo de oxigénio dissolvido durante o período de incubação indica a carência bioquímica de oxigénio ao fim de 5 dias.

Em ambos os tipos de determinação, foi utilizado como inóculo o sobrenadante do reator biológico da ETAR da TINTEX. Foi também adicionado às amostras um agente de inibição de nitrificação (N-Aliltioureia, marca *MERCK*).

4.4.4. CQO

Para a determinação da carência química de oxigénio utilizou-se o método colorimétrico de refluxo fechado (método n^{o} 5220 D, APHA 1999). O método baseia-se no facto de muitos compostos orgânicos serem oxidados pelo dicromato de potássio, à temperatura de ebulição e em meio ácido. As amostras foram digeridas a uma temperatura de 150 ^{o}C, durante 2 horas. No processo de oxidação da matéria orgânica, o crómio hexavalente (VI) é reduzido a trivalente (III), e quantificado espectrofotometricamente. No presente trabalho, a CQO foi determinada na gama 100-900 mg/L (gama alta), através do aumento da concentração de Cr^{3+} medido a 600 nm, num fotómetro da marca *MERCK NOVA 60.*

4.4.5. Fósforo Total

A determinação do fósforo total foi iniciada por digestão da amostra com persulfato de amónio e acido sulfúrico, durante aproximadamente 30 minutos (método n.º 4500 – P. B.5, APHA 1999). O ortofosfato formado no processo de digestão foi posteriormente medido pelo método do ácido ascórbico (método n^{o} 4500 – P.E, APHA 1999), que se baseia no facto do molibdato de amónio e do tartarato de antimónio e potássio reagirem, em meio ácido, com o ortofosfato,

formando um complexo que é reduzido pelo ácido ascórbico e dando origem a um composto de coloração intensa azul que é, quantificado por medição da absorvância a 880 nm.

4.4.6. Azoto Total

A determinação do azoto total foi feita pelo método do persulfato (método nº 4500 -N C, *APHA 1999*). Este método consiste numa digestão da amostra com persulfato de potássio, para que ocorra a oxidação de todos os compostos azotados a ião nitrato. Após a digestão, a leitura do azoto total foi realizada por decomposição térmica a 720ºC e deteção por quimiluminescência no analisador *SHIMADZU TOC-L/TNM-L*.

4.4.7. Nitratos

Para a determinação de nitratos utilizou-se o método da brucina (ASTM, 1973). O método consiste no facto do ião nitrato reagir com a brucina em meio ácido, resultando num composto de coloração amarela que é determinado por espectrofotometria a 410 nm. Este método aplica-se a amostras com concentrações de nitratos entre 1 e 50 mg/L.

4.4.8. SST e SSV

A determinação de Sólidos Suspensos Totais (SST) foi realizada seguindo o método nº 2540 D (*APHA 1999*). Num filtro de fibra de vidro (porosidade 1,2 µm), previamente lavado, seco e pesado, filtrou-se um determinado volume de amostra. Os filtros foram secos numa estufa à temperatura de 103^0- 105^0C. O aumento na massa do filtro corresponde aos sólidos suspensos totais.

A determinação de Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) foi realizada seguindo o método nº 2540 E, *APHA 1999*). As amostras realizadas para determinação de SST foram colocadas numa mufla a uma temperatura de 550^0C. A diminuição de massa do filtro corresponde aos sólidos suspensos voláteis.

4.4.10. Carbono Orgânico Dissolvido Total

O teor de carbono orgânico dissolvido total (COT) da amostra foi determinado por combustão catalítica a alta temperatura (método nº 5310 B, APHA 1999*),* realizada no analisador automático *SHIMADZU TOC-L/TNM-L*, após filtração da amostra em filtros de microfibra de vidro.

4.4.11. Turvação

A Turvação foi determinada através de um Turbidímetro da marca *HANNA Instruments*, modelo *HI88703-turbidimeter*. O método nefelométrico compara a intensidade da luz dispersa pela amostra em condições definidas, com a intensidade da luz dispersa por uma suspensão padrão, apresentando a turvação da amostra em NTU.

5. Resultados e discussão

5.1. Caracterização das correntes da TINTEX

5.1.1. Parâmetros medidos no local

Como anteriormente referido, as várias correntes processuais geradas na TINTEX e o efluente misto final (recolhido no tanque de igualização) foram analisados em dois momentos distintos. A tabela 6 apresenta os resultados obtidos para os parâmetros pH, condutividade e temperatura, medidos no local, para ambas as amostragens realizadas.

Tabela 6 - Parâmetros medidos no local, para as diferentes correntes processuais da TINTEX e efluente final misto.

Amostras	Amostragem 1 – Dia 13-03-19			Amostragem 2 – Dia 04-04-19		
	pH	Condutividade (mS/cm)	Temperatura (ºC)	pH	Condutividade (mS/cm)	Temperatura (ºC)
AP	7,1	3,7	40,6	6,4	4,3	37,0
B	11,4	8,0	79,9	11,7	8,1	50,3
LB	9,5	4,1	74,3	6,0	4,4	53,0
T	10,6	64,3	54,8	10,2	40,6	46,4
M	12,1	145,5	47,9	13,3	140,3	42,8
R1	4,7	0,9	22,1	6,6	1,7	17,9
R2	4,5	4,5	26,4	3,9	3,7	19,3
I	9,7	9,5	32,1	9,9	7,8	30,8

Verifica-se que o pH das águas residuais geradas nos processos varia entre 3,9 e 13,3, intervalo que se enquadra nos valores referidos na literatura (Tabela 3). O efluente com valores de pH mais extremos é o correspondente ao processo de mercerização, o que se deve ao uso de elevadas quantidades de NaOH. Os efluentes resultantes dos processos de branqueamento e tingimento apresentaram-se também bastante alcalinos (pH>10), tal como relatado por Paździor, Bilińska et al. (2018).

Com este estudo, pretendia-se conhecer o contributo que cada uma das etapas do processo tinha para as características do efluente misto final. Contudo, não se dispõe de dados concretos sobre o volume diário médio gerado em cada uma destas operações, tendo sido também verificado que, na prática, seria impossível estimar esses valores. Embora não se disponha dessa informação, o facto do efluente do tanque de igualização de caudal ter um pH próximo de 9-10,

indicia que as correntes alcalinas são significativas. O efluente proveniente da mercerização apresenta também um valor muito elevado de condutividade. Isto acontece como resultado da dissociação iónica que ocorre aquando a dissolução de NaOH em água. Ainda que inferior, também o valor de condutividade do efluente de tingimento é alto, consequência da utilização de cloreto de sódio e soda cáustica, como produtos auxiliares no banho de tingimento. Em termos de temperatura, de um modo geral, os efluentes das diferentes etapas apresentaram temperaturas elevadas.

5.1.2. Parâmetros relativos à matéria orgânica

Em termos de matéria orgânica, foram analisados os parâmetros CQO e CBO_5 (Tabela 7).

Como é visível pelos resultados apresentados na tabela 7, os efluentes gerados nas diversas operações da TINTEX apresentam uma elevada carga orgânica. A CQO varia de $1{,}01x10^3$ a $4{,}54x10^4$ mg/L e toma valores extremos no efluente originário nas râmolas, onde ocorrem diferentes acabamentos químicos, que incluem lavagens e amaciamentos. Possivelmente a matéria orgânica presente nesses efluentes é libertada pela fibra durante o procedimento, bem como pode resultar diretamente dos produtos utilizados. O valor de CQO no efluente do tanque de igualização encontra-se dentro do intervalo de valores reportados por Verma, Dash et al. (2012) (340-18 000 mg-O_2/L) (Tabela 3), assim como, se apresentam de acordo com uma gama mais restrita de valores (550 - 1710 mg-O_2/L) descritos em Paździor, Bilińska et al. (2018). Os valores de CBO_5 nas várias correntes processuais variam bastante, encontrando-se entre valores não mensuráveis (< 2 mg-O_2/L) e 3553 mg-O_2/L. Esta gama de valores está também em concordância com os valores apresentados em literatura (Verma, Dash et al. 2012). O efluente que apresentou valores mais elevados de CBO_5 foi o da etapa de *anti-pilling*, o que seria de esperar, sendo este um processo de tratamento enzimático que usa enzimas biodegradáveis. Para o processo de mercerização, o valor de CBO_5 obtido encontra-se dentro do intervalo (500-37 300 mg-O_2/L) referido por Paździor, Bilińska et al. (2018), no caso do efluente de tingimento, os valores de CBO_5 obtidos estão próximos do limite inferior da gama de valores referidos na mesma literatura de (60-260 mg-O_2/L). Os valores obtidos para o efluente misto estão em conformidade com o intervalo de 90-410 mg-O2/L descrito em Paździor, Bilińska et al. (2018).

Tabela 7- Parâmetros relativos à matéria orgânica, para as diferentes correntes processuais da TINTEX e efluente final misto.

Amostras	Amostragem 1 – Dia 13-03-19		Amostragem 2 – Dia 04-04-19	
	CQO ($mg\text{-}O_2/L$)	**CBO_5 ($mg\text{-}O_2/L$)**	**CQO ($mg\text{-}O_2/L$)**	**CBO_5 ($mg\text{-}O_2/L$)**
AP	$8{,}01 \times 10^3$	$3{,}55 \times 10^3$	$1{,}15 \times 10^4$	3073
B	$7{,}64 \times 10^3$	<2	$8{,}40 \times 10^3$	<2
LB	$2{,}83 \times 10^3$	*	$4{,}20 \times 10^3$	850
T	$3{,}17 \times 10^3$	42	$2{,}29 \times 10^3$	59
M	$1{,}11 \times 10^3$	*	$2{,}15 \times 10^3$	877
R1	$2{,}09 \times 10^4$	122	$1{,}72 \times 10^4$	$3{,}55 \times 10^3$
R2	$4{,}54 \times 10^4$	600	$4{,}34 \times 10^4$	$2{,}81 \times 10^3$
I	$1{,}11 \times 10^3$	210	$1{,}01 \times 10^3$	186

**Valor não determinado*

Na tabela 8, apresentam-se as razões CBO_5/CQO, obtidas para cada uma das amostras analisadas, e que podem ser encaradas como indicadores de biodegradabilidade. Em relação às correntes processuais, salienta-se a maior biodegradabilidade do efluente gerado no processo *anti-pilling*. Em contrapartida, os restantes efluentes apresentam uma biodegradabilidade muito baixa, ainda que os valores de CQO sejam muito elevados, o que indicia a presença de compostos altamente recalcitrantes. De salientar, no entanto, que da primeira campanha para a segunda, os valores de biodegradabilidade dos efluentes gerados na lavagem após o branqueamento, na mercerização e râmola 1, diferem consideravelmente. Nestes casos, a biodegradabilidade é significativa na 2ª amostragem (20, 41% e 21%, respetivamente), mas praticamente nula na 1ª amostragem. No que se refere ao efluente gerado no processo de tingimento, é evidente a sua baixa biodegradabilidade (< 5%), o que se deve certamente à presença de corantes não fixados às fibras no processo que não são suscetíveis de degradação biológica. Este valor é, significativamente, inferior ao valor de 0,2 apresentado por Santos and Boaventura (2015) e encontra-se também abaixo do intervalo de 0,08-0,35 referido em Paździor, Bilińska et al. (2018). Sendo este efluente composto pelo corante em uso na empresa, e atendo à enorme variedade de tipos, cores e classes químicas do corante, é natural que existam estas diferenças. Apesar da ocorrência de algumas variações significativas de biodegradabilidade nas correntes processuais, entre as duas datas de amostragem, as mesmas não resultaram numa variação significativa na biodegradabilidade do efluente misto que aponta para um valor na ordem dos 20%. Esta razão CBO_5/CQO vai ao encontro do efluente têxtil caraterizado por Liu, Lü et al. (2011) e do intervalo referenciado em Paździor, Bilińska et al. (2018) de 0,06-0,41 para efluentes têxteis reais. Contudo, é significativamente inferior ao valor de aproximadamente

0,64, apresentado para o efluente estudado por El-Gohary and Tawfik (2009). Assim sendo, os resultados de caracterização aqui obtidos indicam que o tratamento biológico, por si só, não parece ser suficiente para tratar adequadamente o efluente têxtil. De realçar, por exemplo, que para efluentes domésticos já tratados, a razão CBO_5/CQO encontra-se na gama 0,1 a 0,3 (Tchobanoglous and Burton 1995).

Tabela 8 - Razão CBO_5/CQO (%), para as diferentes correntes processuais da TINTEX e efluente final misto.

Amostras	Amostragem 1 – Dia 13-03-19	Amostragem 2 – Dia 04-04-19
AP	44	27
B	0	0
LB	0	0
T	1	3
M	1	41
R1	1	21
R2	1	6
I	19	18

5.1.3. Parâmetros relativos a nutrientes

Os teores de fósforo total e azoto total presentes nas amostras são apresentados na tabela 9.

Em termos de fósforo, não existe uma grande variabilidade entre os valores obtidos na 1ª e 2ª amostragem. Ainda assim, verifica-se uma diminuição do teor de fósforo, para valores praticamente nulos, nos efluentes do tingimento e mercerização na 2ª amostragem. De salientar, que o fósforo presente no efluente do tanque de igualização se encontra dentro do limite legislado (Tabela 2). No que respeita ao azoto total, da 1ª para a 2ª campanha, nos processos de *anti-pilling* e branqueamento, os valores diminuíram para cerca de metade. Em contrapartida, o teor de azoto presente nos efluentes das râmolas apresentou um aumento. Em todas as amostras, incluindo tanque de igualização, o azoto total encontra-se claramente acima do valor limite para a descarga (Tabela 2), o que exigirá um tratamento do efluente eficaz.

Sendo que o efluente é submetido a um tratamento biológico na ETAR da TINTEX, é relevante analisar as razões de nutrientes correspondentes ao efluente I. Segundo informações recolhidas na TINTEX, não é adicionado nenhum reagente ao tanque biológico com vista ao ajuste das necessidades nutricionais. A razão CBO_5:N:P proposta na literatura para sistemas aeróbios é 100

mg O_2:5 mg N:1 mg P (Metcalf & Eddy 1991), de forma a garantir a presença de nutrientes suficientes para o crescimento da biomassa. Assim sendo, os requisitos mínimos correspondem às relações N:CBO_5 de 1:20 e P:CBO_5 de 1:100. De acordo com os resultados obtidos para o efluente recolhido no tanque de igualização, verifica-se que, para a primeira amostragem, as razões N:CBO_5 e P:CBO_5 tomam os valores de 1:3 e de 1:23, respetivamente, superando ambas o que é exigido. Na segunda amostragem, a razão N:CBO_5 não é conhecida, pela ausência de valor de azoto total. A razão P:CBO_5, 1:21, indica também que neste efluente as quantidades de fósforo não limitarão o crescimento do biomassa. Confirma-se, assim, não haver necessidade de ajuste de nutrientes no tratamento biológico.

Tabela 9 - Parâmetros relativos a nutrientes, para as diferentes correntes processuais da TINTEX e efluente final misto.

Amostras	Amostragem 1 – Dia 13-03-19		Amostragem 2 – Dia 04-04-19	
	Fósforo (mg P/L)	**Azoto Total (mg N/L)**	**Fósforo (mg P/L)**	**Azoto Total (mg N/L)**
AP	55	558	39	274
B	182	568	126	276
LB	54	121	47	138
T	45	309	<0,02	300
M	29	51	2	20
R1	-	67	0,5	129
R2	-	$1{,}39 \times 10^3$	3	$1{,}48 \times 10^3$
I	9	73	8,8	33*

* Valor de azoto dissolvido total

5.1.4. Cor

Os valores de cor, avaliados na escala platina-cobalto, são apresentados na tabela 10. Como se pode observar pela figura 3 e pelos dados que constam desta tabela, a cor dos efluentes depende do processo em causa, variando de 21 a 15 000 unidades de cor, e atingindo valores especialmente elevados (superiores a 1000 unidades de cor) nos efluentes proveniente do *anti-pilling* e das râmolas e, ainda mais elevados, no tingimento. Na primeira campanha, a amostra I apresentou uma cor muito superior à amostra recolhida na segunda campanha, sendo, no entanto, a cor azul predominante em ambas. No tanque de igualização de caudal, a cor observada, de menor intensidade, apresentava uma tonalidade castanha.

Tabela 10 - Parâmetro cor, para as diferentes correntes processuais da TINTEX e efluente final misto.

Amostras	Amostragem 1 – Dia 13-03-19	Amostragem 2 – Dia 04-04-19
	Cor (unidades de cor, escala Pt-Co)	
AP	$1{,}9 \times 10^3$	$1{,}4 \times 10^3$
B	420	$8{,}7 \times 10^2$
LB	65	21
T	$1{,}5 \times 10^4$	$6{,}6 \times 10^3$
M	26	280
R1	$2{,}3 \times 10^3$	$2{,}1 \times 10^3$
R2	$2{,}0 \times 10^3$	$9{,}2 \times 10^2$
I	240	280

Para o efluente final, recolhido no tanque de igualização de caudal (2ª amostragem) efetuaram-se diversas diluições para determinar o fator de diluição mínimo, a partir do qual a cor deixava de ser visível. O procedimento foi efetuado até se verificar ausência de cor, sendo que as amostras foram diluídas segundo fatores de diluição de 2, 5, 10, 20 e 25 (Figura 5), tendo-se verificado que a cor deixou apenas de ser visível na diluição segundo o fator de 25×. De acordo com a licença de descarga da TINTEX (Tabela 2), a cor do efluente tratado deverá não ser visível numa diluição segundo um fator de 20. Assim sendo, o efluente do tanque de igualização, no que respeita ao parâmetro cor, não respeita a legislação, o que significa que o tratamento na ETAR deverá ser também eficiente na descoloração. Numa perspetiva de melhorar a proteção dos recursos e de uma possível reutilização da água, a descoloração praticamente completa do efluente seria de elevada importância.

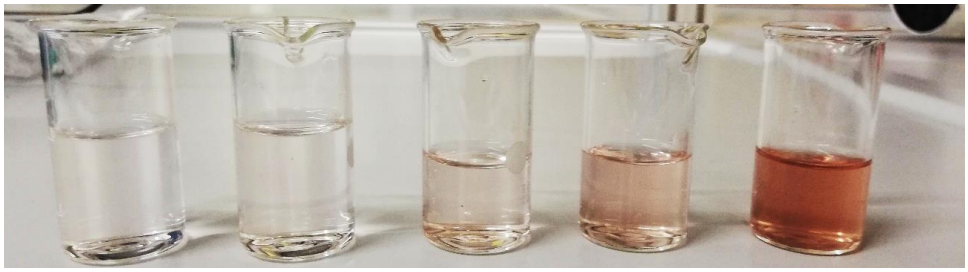


Figura 5 – Cor do efluente do tanque de igualização diluído 25×, 20×, 10×, 5×, 2× (respetivamente).

5.1.5. Observações Gerais

Em suma, e analisando os parâmetros obtidos para o efluente da TINTEX, resultante da junção das diferentes correntes (amostra I), conclui-se que, à exceção do fósforo, todos os outros parâmetros estão acima dos valores da licença de descarga (Tabela 2). Com base nos resultados aqui obtidos, e com a devida reserva, uma vez que se limitam apenas à realização de 2 campanhas, será necessário um tratamento que garanta eficiências de remoção na ordem dos 85 % de CQO, 80% no caso de CBO_5 e 80 % de redução de azoto total. Para além disso, é indispensável que garanta uma redução da cor.

Não se dispondo de informação relativa aos volumes diários de efluente gerados em cada processo na TINTEX, não é possível quantificar o impacto que cada corrente tem no efluente final. Contudo, os resultados aqui obtidos evidenciam que os efluentes de tinturaria e mercerização transportam uma elevada salinidade. Os efluentes gerados nas râmolas e no *anti-pilling* transportam as maiores cargas orgânicas. De um modo geral, conclui-se que os efluentes gerados nas operações de lavagem e amaciamento, mercerização e tingimento são os que apresentam maior carga poluente.

5.2. Ensaios de Coagulação

5.2.1. Dosagem mínima de coagulante

Os ensaios de determinação de dosagem mínima de coagulante foram realizados a pH 10 e utilizando dois coagulantes: O RIFLOC 6548, que é o coagulante utilizado na empresa, e o coagulante Tanfloc SG, estudado como alternativa. Os valores obtidos encontram-se indicados na tabela 11. Atendendo às diferentes formas em que os dois coagulantes são comercializados (RIFLOC 6548, na forma líquida, e Tanfloc SG, na forma de pó), as quantidades de coagulante estão expressas em diferentes unidades, pelo que não é possível comparar de forma direta as duas dosagens.

Tabela 11 - Dosagens mínimas de coagulante requeridas para se observar a formação de flocos no tratamento do efluente da TINTEX.

Coagulante	**RIFLOC 6548 (mL/L)**	**Tanfloc SG (mg /L)**
Dosagem mínima	0,03	6,7

5.2.2. Efeito da dosagem de RIFLOC 6548

Foram realizados dois ensaios distintos, um a pH 10 e outro a pH 7, no sentido de estudar o efeito da dosagem de RIFLOC 6548 na eficiência de tratamento do efluente gerado na TINTEX.

Na figura 6 é possível analisar a variação de pH sofrida pelo efluente no tratamento, em função da dosagem de RIFLOC 6548. Ao analisar os resultados, é notório que, no ensaio a pH 10 (pH inicial 9,72), o aumento da quantidade de coagulante diminui o pH do efluente. Ainda assim, só para dosagens superiores a 1,67 mL/L é que se observam variações superiores a 0,3 unidades de pH. No ensaio a pH 7, a influência da dosagem de coagulante no pH é praticamente inexistente. De facto, este tipo de coagulantes orgânicos apresentam a vantagem de não exercer grandes variações de pH, comparativamente ao que ocorre com coagulantes inorgânicos (sais de ferro e alumínio) (Lopes, Santos et al. 2019).

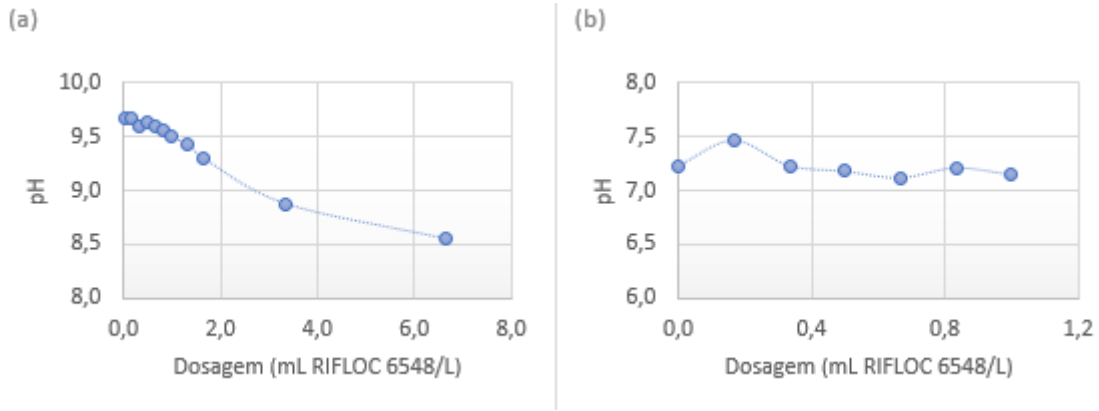


Figura 6 - Variação do pH com a dosagem de RIFLOC 6548 a (a) pH 10 e (b) pH 7.

Em termos de turvação, em ambos os ensaios registou-se uma diminuição da turvação, face ao valor inicial, para as várias dosagens de coagulante testadas (Figura 7). No caso do pH 10, os valores mínimos de turvação (6-10 NTU, correspondentes a remoções de 94-96 %) foram obtidos para dosagens de RIFLOC 6548 de 0,50-0,83 mL/L. Contudo, a partir de uma certa dosagem de coagulante (0,83 mL/L), a tendência inverte-se, ou seja, a turvação do efluente tratado aumenta com o aumento da quantidade de coagulante adicionado, havendo uma diminuição da eficiência de tratamento no que respeita à turvação. A pH 7, os valores mínimos de turvação (16 e 18 NTU, correspondentes a remoções de 91 e 90 %) obtiveram-se para dosagens de coagulante de 0,33 e 0,50 mL/min, respetivamente.

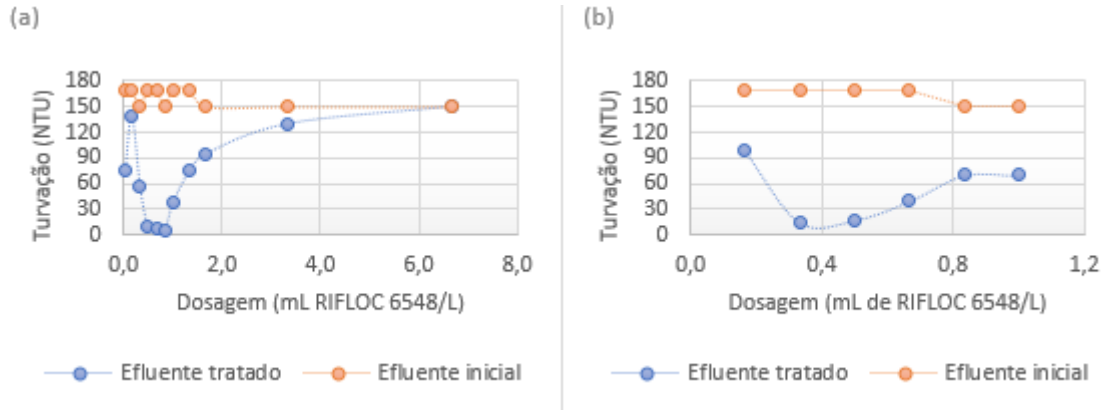


Figura 7 - Variação da turvação com a dosagem de RIFLOC 6548 a (a) pH 10 e (b) pH 7.

Nestes ensaios, para a determinação da cor (Figura 8), traçaram-se espetros na gama 400-700 nm, tendo sido calculado o integral do gráfico correspondente, valor expresso em UA·nm (sendo UA, unidades de absorvância). A melhor remoção de cor foi, para as duas condições de pH, obtida com uma dosagem de coagulante de 0,33 mL/L. No caso do ensaio a pH 10 (Fig. 8a), a redução foi de, aproximadamente 39%, enquanto que no ensaio a pH 7 foi de 48%. A pH 10 nota-se um aumento na eficiência de remoção de cor com o aumento da dosagem de 0,17 para 0,33 mL/L, atingindo-se a este valor a maior percentagem de remoção de cor obtida. Entre 0,33-1,67 mL/L há uma certa oscilação nos valores de remoção de cor, variando entre 12 e 32%. Para dosagens de coagulante superiores, a remoção de cor permanece nos 32-38%. A pH 7 e de entre as dosagens estudadas, só se assiste a remoções de cor significativas (45-48%) a dosagens de 0,33-0,67 mL/L. O ensaio a pH 7, não apresenta as oscilações verificadas no ensaio a pH 10, e apresenta melhores resultados, embora os resultados mostrem que é requerido um controlo mais exigente nas dosagens de coagulante a aplicar.

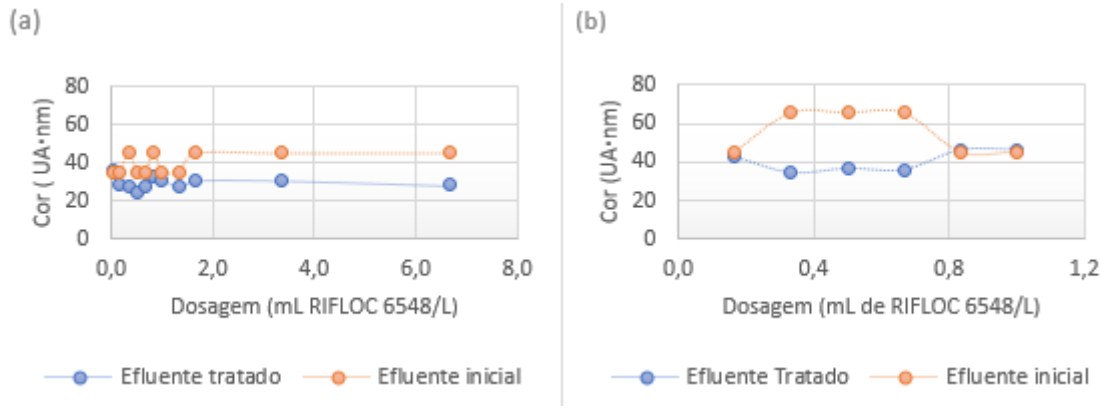


Figura 8 - Variação da cor com a dosagem de RIFLOC 6548 a (a) pH 10 e (b) pH 7

O COT do efluente tratado foi também um parâmetro analisado. Os resultados obtidos nas várias amostras, estão presentes na figura 9. A melhor remoção de COT alcançada foi de 52 %, a pH 10, e com uma dosagem de 0,33 mL/L. A pH 7, a redução de COT máxima obtida foi apenas de 11 %, com a aplicação de 0,33 mL de RIFLOC 6548 por L de efluente. Sendo este um coagulante orgânico, o uso de dosagens de RIFLOC 6548 elevadas poderá resultar num aumento da matéria orgânica no efluente. Efetivamente, a pH 10, assiste-se a um aumento gradual do COT no efluente tratado para dosagens de RIFLOC 6548 superiores a 0,33 mL/L, atingindo-se valores superiores ao do próprio efluente a tratar quando a dosagem é superior a 0,83 mL/L (resultando em remoções de COT negativas). A pH 7, a utilização de dosagens superiores a 0,50 mL/L gera uma remoção ineficiente de carbono orgânico dissolvido.

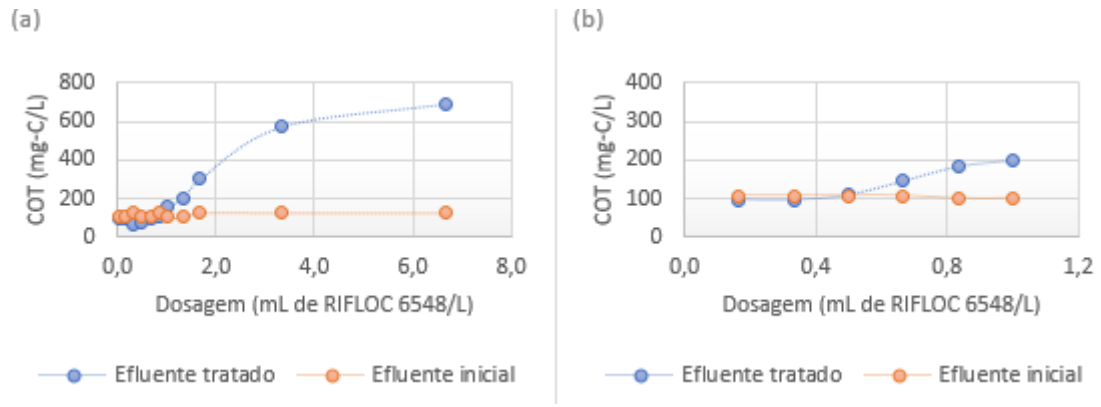


Figura 9 - Variação de COT com a dosagem de RIFLOC 6548 a (a) pH 10 e (b) pH 7

5.2.3. Efeito da dosagem de Tanfloc SG

Para o coagulante Tanfloc SG, o procedimento repetiu-se, tendo sido realizados ensaios a pH 10 (pH inicial de 9,8) e a pH 7 (pH inicial de aproximadamente 7,3), e testadas diferentes dosagens.

Através da análise da figura 10, conclui-se que o Tanfloc SG tem ainda menor influência no pH do efluente que o RIFLOC 6548. A variação verificada no ensaio a pH 10 não excede as 0,1 unidades e no ensaio a pH 7 não excedeu as 0,3 unidades.

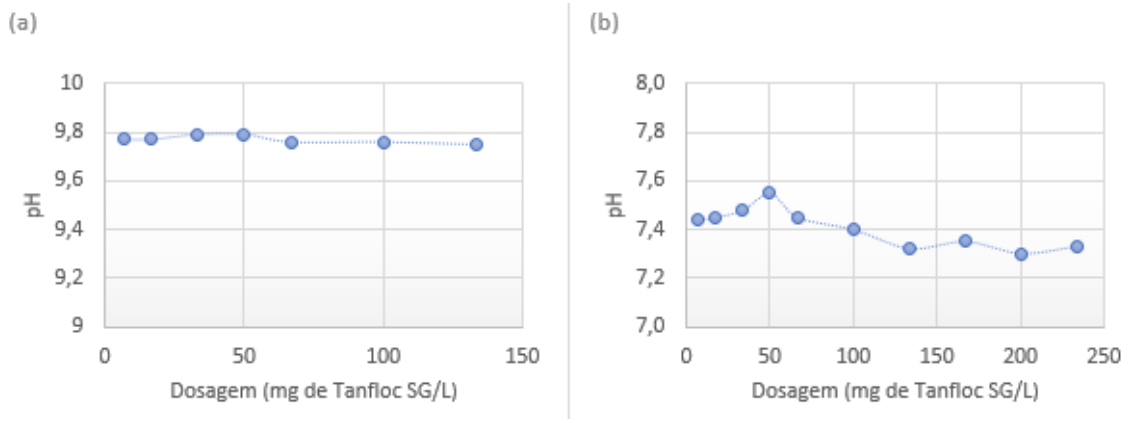


Figura 10 - Variação do pH com a dosagem de Tanfloc SG a (a) pH 10 e (b) pH 7.

A turvação (Figura 11), diminui de forma gradual com o aumento de dosagem de coagulante, para os dois valores de pH estudados. Nestes ensaios, o efluente utilizado apresentava uma turvação inicial média de 180 NTU, e portanto, mesmo para dosagens baixas, a remoção de turvação é bastante significativa. Salienta-se que para atingir turvações inferiores a 25 NTU são requeridas dosagens de Tanfloc SG superiores a 167 mg/L a pH 7. A menor turvação obtida, após tratamento, foi de 5 NTU, no ensaio a pH 7 e usando uma dosagem de 233 mg/L, correspondendo a uma remoção de 98 % face ao efluente inicial. Ao comparar os valores de turvação para a mesma dosagem nos dois ensaios verifica-se que, para dosagens superiores a 50 mg/L, a remoção da turvação é mais eficaz no ensaio a pH 7.

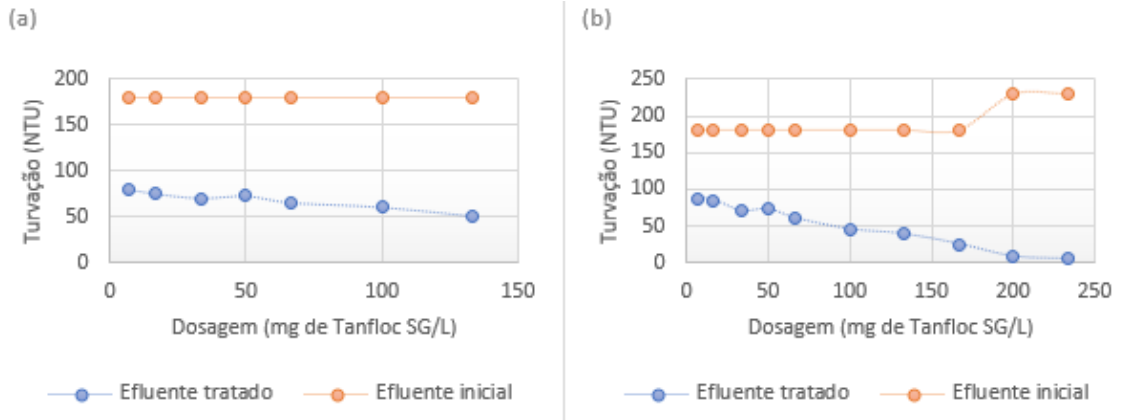


Figura 11 - Variação da Turvação com a dosagem de Tanfloc SG a (a) pH 10 e (b) pH 7

A intensidade da cor do efluente tratado por coagulação, em função da dosagem de Tanfloc SG difere aos dois valores de pH estudados (Figura 12). A pH 10, a intensidade da cor diminui pouco com o aumento da dosagem. A redução máxima de cor foi de apenas 10%, e foi observada utilizando uma pequena dosagem de 7 mg de Tanfloc SG/L. Pelo contrário, a pH 7, o aumento da dosagem de coagulante traduziu-se num aumento da descoloração. A melhor eficiência de remoção de cor obtida foi de 60%, para uma dosagem mais elevada, de 167 mg de Tanfloc SG/L. Comparando os resultados para as mesmas dosagens nos dois ensaios, verifica-se claramente que se consegue uma melhor eficiência quando o tratamento de coagulação é realizado a pH 7. O mesmo acontece no trabalho de Lopes, Santos et al. (2019), o aumento de pH resulta numa diminuição da eficiência de remoção de cor de um efluente de tinturaria, com o mesmo coagulante. De facto, com o aumento de pH, os grupos funcionais ionizam-se, reduzindo a sua carga positiva, e negativa, e a interação por neutralização (um dos mecanismos de coagulação) com corantes aniónicos deixa de ser máxima. Os resultados de remoção de cor relatados nesse estudo (Lopes, Santos et al. 2019) no tratamento com Tanfloc SG, atingiram valores na ordem dos 100%, bastante superiores aos obtidos. Contudo há que salientar que os efluentes desse estudo foram sintetizados em laboratório, simulando apenas o processo de tingimento (com recurso a um único corante) e lavagem, sendo muito menos complexos que o efluente aqui estudado.

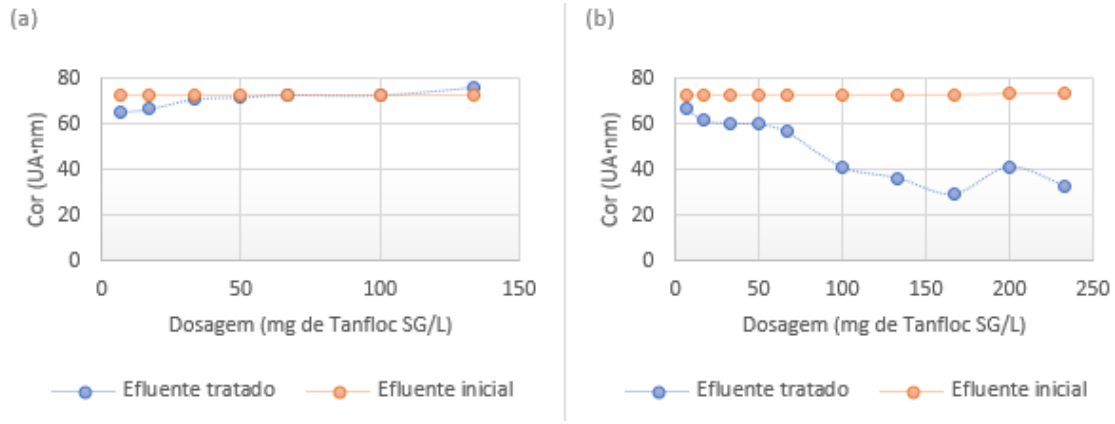


Figura 12 - Variação da cor com a dosagem de Tanfloc SG a (a) pH 10 e (b) pH 7.

No que respeita ao COT (Figura 13), e à semelhança do que se verificou com o coagulante RIFLOC 6548, as dosagens mais baixas de coagulante são as que proporcionaram maiores remoções. Sendo também o Tanfloc SG um coagulante orgânico, a sua presença residual em solução após tratamento tem efeito sobre o parâmetro em análise, pelo que maiores dosagens de coagulante

tiveram o efeito inverso ao pretendido, ou seja, resultaram em valores de carbono orgânico dissolvido superiores aos do efluente inicial. A maior remoção de COT observada foi de 30 %, obtida a pH 7 e para uma dosagem de 133 mg de Tanfloc SG/L. A pH 10, a eficiência de remoção foi ainda mais limitada, tendo-se obtido um máximo de redução de 17 %, alcançado, no entanto, para uma dosagem signitivamente inferior (50 mg de Tanfloc SG/L).

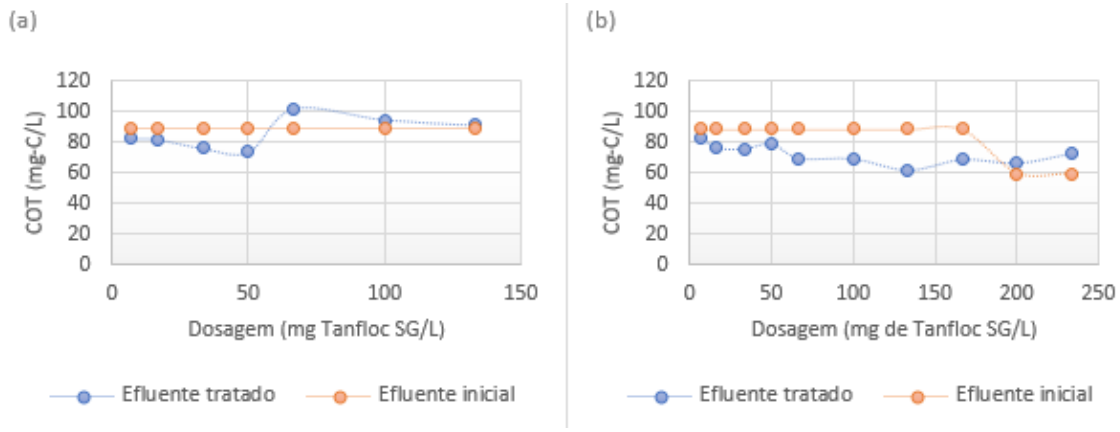


Figura 13 - Variação do COT com a dosagem de Tanfloc SG a (a) pH 10 e (b) pH 7.

5.2.4. Dosagens ótimas de coagulante RIFLOC 6548 e Tanfloc SG

A tabela 12 apresenta as dosagens identificadas como ótimas e os respetivos resultados obtidos para pH 7 e 10 e para os dois coagulantes testados.

Tabela 12 - Dosagens ótimas de RIFLOC 6548 e Tanfloc SG a pH 10 e a pH 7.

pH inicial	Coagulante	Dosagem (mL/L)	Dosagem (mg/L)	Remoção Turvação (%)	Remoção COT (%)	Remoção Cor (%)
7	RIFLOC 6548	0,33	-	91	11	48
	Tanfloc SG	-	133	79	30	50
		-	167	86	22	60
10	RIFLOC 6548	0,33	-	62	52	39
	Tanfloc SG	-	6,7	56	7	10
		-	50	60	17	1

Ao analisar os resultados obtidos no tratamento de coagulação utilizando RIFLOC 6548 (secção 5.2.2.) verificou-se que para ambos os valores de pH, a dosagem de 0,33 mL/L proporcionou a melhor remoção de COT e de cor, associada a uma considerável remoção de turvação a pH 10 e a uma máxima remoção de turvação a pH 7. Por esse motivo, foi considerada a dosagem ótima de coagulante. O ensaio a pH 10 permitiu uma maior remoção de COT (aproximadamente 40% superior), quando comparado com o ensaio a pH 7, contudo uma menor remoção de cor e turvação. Visualmente, o ensaio efetuado a pH 10 revelou também uma sedimentação mais rápida, assim como maior quantidade e maior tamanho dos flocos.

A dosagem utilizada pela TINTEX no tratamento do efluente têxtil é de 0,15 mL/L, cerca de metade da dosagem ótima aqui determinada. Para a dosagem de 0,17 mL/L (valor testado que se aproxima mais da dosagem usada pela TINTEX), a pH 10, obteve-se uma redução de 18% na remoção de turvação, de 6% na remoção de COT e de 19% na remoção de cor. A pH 7 (pH de operação do reator biológico na TINTEX, onde ocorre a adição do coagulante), no ensaio conduzido com a dosagem referida, a remoção de turvação obtida foi de 41%, a remoção de COT 9% e a remoção de cor 5%. Na TINTEX, a dosagem de 0,15 mL/L de coagulante no reator biológico tem sido suficiente para que o efluente tratado cumpra os limites de descarga. Contudo, tendo em vista um possível reaproveitamento futuro da água, melhores eficiências de tratamento são necessárias e a dosagem ótima permitirá melhorias significativas.

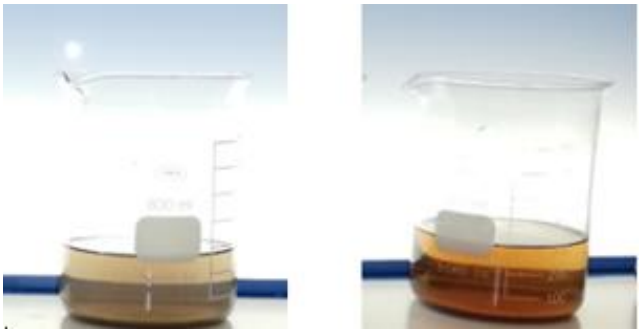


Figura 14 – Efluente tratado com dosagem ótima de RIFLOC 6548 a pH 9 (à esquerda) e a pH 7 (à direita)

No ensaio de coagulação com Tanfloc SG, os resultados obtidos (Tabela 12) indicaram que a pH 7 o tratamento é bastante mais eficiente, uma vez que foram alcançadas maiores remoções de turvação, cor e COT; contudo, também necessita de dosagens de coagulante elevadas. Neste caso, são apresentados dois valores de dosagem ótima para cada ensaio, uma vez que a dosagem que permitiu a melhor remoção de COT, não corresponde àquela que conduziu a uma

maior redução de cor e turvação. Assim sendo, a dosagem ótima será aquela que for ao encontro da necessidade de tratamento do efluente em questão. A pH 10, as dosagens selecionadas foram de 6,7 e 50 mg/L. A pH 7, as dosagens ótimas foram 133 e 167 mg/L, valores bastante inferiores aos 340 mg/L referidos por Lopes, Santos et al. (2019). Nesse estudo, e para essa dosagem obtida como ótima a pH 7, foram alcançadas remoções de cor praticamente totais, muito superiores às obtidas aqui, valores de turvação inferiores em 20 NTU, e remoções de COT de apenas 6%, inferiores aos 30% conseguidos no presente trabalho com 133 mg/L.

A nível visual, a sedimentação é rápida e os flocos formados pequenos, em ambas as condições de pH.



Figura 15 - Efluente tratado com dosagem ótima 6,7 e 50 mg de RIFLOC 6548/L, respetivamente, a pH 10 (à esquerda) e a 133 e 160 mg de RIFLOC 6548 /L, respetivamente, a pH 7 (à direita).

Conclui-se que, a considerar um tratamento por coagulação do efluente têxtil da TINTEX, sem ajustes adicionais de pH (pH 9-10), o desempenho do RIFLOC 6548 é superior ao do Tanfloc SG, conduzindo a um efluente tratado com menor teor de matéria orgânica e cor. A considerar o tratamento a pH 7, isoladamente, ou em combinação com o tratamento biológico, os resultados apontam para um desempenho ligeiramente melhor do Tanfloc SG. Na tabela 13 encontra-se uma comparação dos custos dos coagulantes, considerando as dosagens ótimas determinadas (Tabela 12). É possível verificar que a pH 7 (condição de pH em que o Tanfloc SG poderá competir com o RIFLOC 6548, em termos de desempenho), a utilização de Tanfloc SG tem um custo de tratamento na ordem dos 0,16-0,20 €/m^3, correspondendo a menos de metade do custo do coagulante RIFLOC 6548. Para além das elevadas eficiências de tratamento, especialmente em termos de turvação e cor, este coagulante apresenta a vantagem de ser de base natural.

Tabela 13 - Custo de RIFLOC 6548 e Tanfloc SG, por metro cúbico de água tratada, calculado para as dosagens ótimas de coagulante

Coagulante	pH inicial	Dosagem	Custo do coagulante (€/kg)	Custo calculado para a dosagem ótima (€/m^3)
RIFLOC 6548	7 ou 10	0,33 mL/L	1,06	0,42
Tanfloc SG	7	133 mg/L	1,20	0,16
		167 mg/L		0,20
	10	6,7 mg/L		0,01
		50 mg/L		0,06

5.2.5. Efeito da adição de floculante

Os ensaios de coagulação/floculação, com vista a avaliar o efeito da adição do floculante RIFLOC XT, foram realizados para a dosagem do coagulante RIFLOC 6548 considerada ótima (0,33 mL/L) nos ensaios de coagulação. A dosagem de floculante estudada variou entre 0,03 a 0,27 mL/L.

Visualmente, nos ensaios de coagulação/floculação com adição do floculante, verificou-se a formação de flocos de maiores dimensões e uma velocidade de sedimentação superior, comparados aos ensaios sem floculante. Tal como no ensaio da coagulação com o RIFLOC 6548, os melhores resultados foram obtidos para pH 10. As dosagens ótimas de floculante foram identificadas como 0,07 mL/L para pH 7 e 0,03 mL/L para pH 10, uma vez que conduziram a remoções máximas de cor e TOC. Ao comparar os resultados obtidos sem e com adição de floculante, apresentados na tabela 14, entende-se que a adição de RIFLOC XT se revela vantajosa a pH 10, nomeadamente no que se refere à remoção de turvação e cor. A pH 7, a adição do agente floculante permitiu também melhorias significativas, nomeadamente uma maior remoção de COT e de cor.

Tabela 14 - Resultados obtidos para dosagens ótimas no ensaio de coagulação e no ensaio de coagulação/floculação.

Ensaio	pH	Dosagem coagulante RIFLOC 6548 (mL/L)	Dosagem floculante RIFLOC XT (mL/L)	Remoção Turvação (%)	Remoção COT (%)	Remoção Cor (%)
Coagulação	7	3,3	0	91	11	48
	10			62	52	39
Coagulação/Floculação	7		0,07	77	41	75
	10		0,03	93	50	78

5.3. Ensaios de tratamento biológico e tratamento biológico combinado com coagulação

Nesta secção são apresentados os resultados obtidos no estudo do tratamento do efluente têxtil da TINTEX por via biológica. De relembrar que este estudo decorreu em três fases. Numa primeira fase o reator operou apenas por via biológica. Numa segunda fase, foi adicionado ao reator o coagulante RIFLOC 6548, na dosagem habitualmente usada na TINTEX e, na terceira fase, na dosagem ótima, determinada no presente trabalho. O objetivo era que, após arranque do reator e sempre que se introduzia uma alteração, o sistema fosse deixado durante algum tempo até se obter estado estacionário. Na prática, e por limitações temporais, esse período de tempo foi reduzido.

A figura 16 apresenta a variação de SSV (como medida da biomassa) registada ao longo dos dias de ensaio, com tratamento biológico e tratamento biológico combinado com coagulação.

3-4 dias depois do início do tratamento biológico, verificou-se que havia perda gradual de biomassa. Uma experiência anterior, realizada nas mesmas condições (não apresentada na tese) mostrou que efetivamente em modo de tratamento biológico, a biomassa não se consegue manter, o que poderá ser resultado de uma fonte de carbono insuficiente. De relembrar que os valores de CBO_5 deste efluente são bastante reduzidos (secção 5.1.2) e que já no momento da sua caracterização se antecipava a inadequabilidade do tratamento biológico para o tratar. Como a biodegradabilidade da matéria orgânica dos efluentes é baixa estes não fornecem o substrato necessário ao crescimento da biomassa. Devido à perda acentuada de biomassa, houve a necessidade de adicionar, novamente, biomassa ao reator antes de iniciar o tratamento biológico combinado com coagulação. Depois da adição do coagulante RIFLOC 6548 ao reator, a quantidade de biomassa aumentou gradualmente, tendo-se atingido ao final de 3 dias de operação 6 000 mg-SSV/L, mantendo-se pouco alterado até ao final do tratamento (5 000 a 6 000 mg-SSV/L). A adição do coagulante teve um efeito muito positivo, no sentido em que estimulou o crescimento da biomassa, sugerindo que houve um aumento do teor de matéria orgânica biodegradável criando condições para a sobrevivência e reprodução da biomassa.

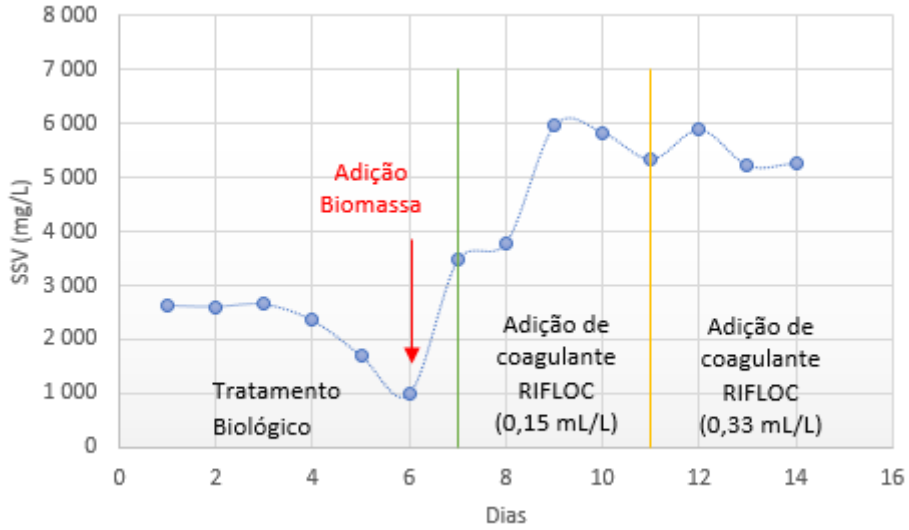


Figura 16 - Variação de SSV (mg/L) ao longo do tratamento biológico e tratamento biológico combinado com coagulação (com adição de 0,15 mL/L e 0,33 mL/L de coagulante RIFLOC 6548).

A figura 17 descreve a variação da percentagem de remoção de cor e COT obtidas para tratamento biológico e tratamento biológico combinado com coagulação. Os resultados de remoção mais baixos são obtidos quando o efluente é submetido apenas a tratamento biológico devido à carência de substrato. A eficiência do tratamento biológico sofreu algumas oscilações, não sendo atingido o estado estacionário. Ainda que para os primeiros 4 dias de tratamento a perda de biomassa não se tenha mostrado significativa, o reator ainda se encontrava em fase de arranque. Por esse motivo considerou-se os valores obtidos entre os dias 4-6, que correspondem a remoções de cor entre 19-36% e de COT de 41-60%. Em termos de remoção de cor, os resultados obtidos foram superiores aos obtidos por Santos and Boaventura (2015), que se ficaram por remoções de 10-18%. Em termos de percentagens de remoção de COT os valores são também superiores aos referenciados por aqueles autores (25-52%), muito possivelmente pelo facto do efluente usado nesse trabalho ter uma maior contribuição de corante, do que o efluente usado no presente estudo. Num outro trabalho (Soares, Souza et al. 2017), o tratamento biológico de um efluente de tinturaria resultou também numa baixa remoção de cor, mas alta remoção de COT. A percentagem de remoção de cor obtida foi inferior a 5% (na escala Platina-Cobalto), enquanto a remoção de COT atingiu os 76%. A baixa eficiência de descoloração do efluente dever-se-á, muito provavelmente, à natureza recalcitrante dos corantes. No tratamento biológico combinado com coagulação, para uma dosagem de coagulante de 0,15 mL/L, as remoções de cor e COT obtidas foram de 70-76% e 59-73%, respetivamente. Com o aumento da dosagem de coagulante para 0,33 mL/L, conseguiram-se

remoções de cor de 83-92% e de 70-74% de COT. A diferença de cor do efluente tratado com as diferentes dosagens de coagulante é visível, como é possível confirmar pela figura 18. Apesar do período de tempo de operação do reator nestas condições ter sido reduzido, cerca de 4 dias em cada condição, os resultados mostram uma certa estabilidade nos resultados obtidos.

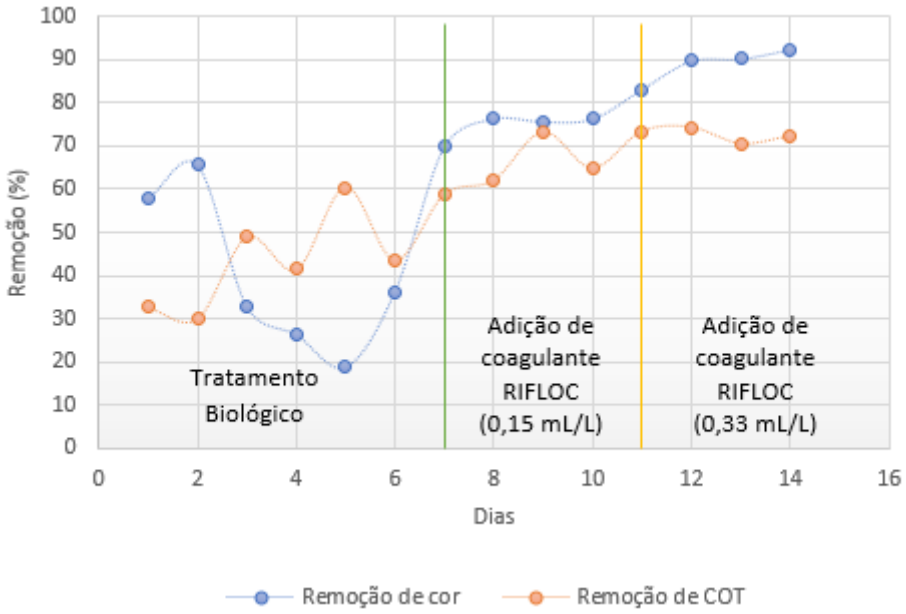


Figura 17 - Percentagem de remoção de cor e COT obtidos no tratamento biológico e tratamento biológico combinado com coagulação (com adição de 0,15 mL/L e 0,33 mL/L de coagulante RIFLOC 6548).



Figura 18 - Tratamento biológico combinado com coagulação, dosagem de coagulante de 0,15 mL/L (à esquerda) e 0,33 mL/L (à direita).

A tabela 15, apresenta os valores de COT, CQO, CBO_5, cor, azoto dissolvido e turvação, obtidos para o efluente inicial (efluente da TINTEX, recolhido no tanque de igualização, designado por

I), para o efluente tratado com tratamento biológico (TB), com tratamento biológico combinado com coagulação, com dosagem de coagulante de 0,15 mL/L (BC1) e 0,33 mL/L (BC2), e ainda para o efluente tratado na ETAR da TINTEX (ET).

Tabela 15 - Valores de COT, CQO, CBO_5, cor, azoto dissolvido e turvação para efluente inicial, I, e efluentes tratados, TB, BC1, BC2 e ET.

Amostras	COT (mg-C/L)	CQO ($mg\text{-}O_2/L$)	CBO_5 ($mg\text{-}O_2/L$)	COR (UA·nm)	Azoto dissolvido (mg-N/L)	Turvação NTU
I	121	400	118	92	20	275
TB	70	173	53	67	13	6
BC1	43	149	<30	18	13	3
BC2	33	143	<10	7	13	3
ET	87	86	<10	24	11	20

O efluente da TINTEX, comparativamente ao caraterizado anteriormente (secção 5.1.), apresenta valores de CQO e CBO_5 inferiores, que poderá ser consequência natural da variabilidade associada a este tipo de efluentes, mas também ao facto de a empresa laborar menos nesta época do ano. Com a devida reserva com que se deve encarar os resultados obtidos no tratamento biológico (uma vez que não se conseguiu obter um estado estacionário), os valores de CQO e CBO_5 encontram-se acima do limite de descarga. Conseguem-se, de qualquer forma, remoções de aproximadamente 55-57% nestes parâmetros. Verifica-se que o tratamento biológico combinado com coagulação é eficaz, para ambas as dosagens, conseguindo-se cumprir os limites de descarga de efluente, e atingindo-se eficiências de remoção de CBO_5 superiores a 75%. Com o aumento da dosagem de coagulante, a eficiência de tratamento é notoriamente superior, tendo-se alcançado melhorias em termos de remoção de COT, CBO_5 e cor, em que se conseguem atingir remoções superiores a 90%. O teor de azoto dissolvido no efluente tratado é inferior ao inicial, mas não sofreu alterações pela adição de coagulante, nem pelo aumento da sua dosagem. De realçar que no presente trabalho, o reator biológico só funcionou em modo aeróbio e que, na TINTEX, é efetuado uma etapa anaeróbia para desnitrificação do efluente. Talvez seja essa a razão para o teor de azoto dissolvido ser ligeiramente inferior no efluente tratado na TINTEX do que no efluente resultante destes ensaios. Em comparação com o efluente tratado pela TINTEX, o efluente final obtido no presente trabalho apresenta valores de COT, cor e turvação inferiores.

Comparando as eficiências de tratamento obtidas pela combinação do tratamento biológico com a adição de coagulante (73 % para COT e 92% para cor, para a dosagem 0,33 mL/min) com as obtidas nos ensaios de coagulação (Tabela 12) confirma-se que esta combinação apresenta um melhor desempenho do que o processo de coagulação isolado. Em suma, conclui-se que o coagulante não só atua como agente de descoloração como serve de substrato para a biomassa, sendo responsável por um certo aumento da eficiência de tratamento, que poderá ser relevante no caso de um futuro reaproveitamento da água.

6. Conclusões

Este trabalho, desenvolvido com a TINTEX, pretendia dar um contributo para o estudo do funcionamento da sua ETAR, como primeiro passo para um estudo da possível reutilização futura da água. A caraterização de todas as correntes processuais, permitiu concluir que os efluentes alcalinos têm maior influência no efluente final e que, de um modo geral, são efluentes com elevado teor de carga orgânica e muito baixa biodegradabilidade, à exceção da etapa *anti-pilling*, geradora de um efluente que apresentou biodegradabilidade na ordem dos 30-40%. As etapas de mercerização, tingimento e as operações nas râmolas são transportadoras de elevada carga poluente. O efluente final (misto) apresenta elevada carga orgânica (CQO que atingem valores na ordem dos 1×10^3 mg-O_2/L) mas de baixa biodegradabilidade (CBO_5/CQO=0,2). Todos os parâmetros, à exceção do fósforo, encontram-se acima do limite de descarga, pelo que o tratamento é obrigatório.

Nos ensaios de coagulação, a dosagem ótima de coagulante RIFLOC 6548 obtida para pH 7 e pH 10 foi de 0,33 mL/L, valor superior (aproximadamente o dobro) à dosagem utilizada atualmente pela TINTEX (0,15 mL/L). As dosagens consideradas ótimas de Tanfloc SG, a pH7 foram de 133-167 mg/L. Nestas condições, este coagulante mostrou-se mais eficiente e mais económico que o RIFLOC 6548, permitindo alcançar remoções de 79-86% de turvação, de 22-30% de COT e de 50-60% de cor. A adição do floculante RIFLOC XT, no ensaio a pH 7, permitiu maiores remoção de COT e cor. A pH 10, o uso do coagulante RIFLOC 6548 proporcionou a melhor eficiência de tratamento, comparativamente ao Tanfloc SG.

O tratamento biológico, mostrou ser insuficiente quando realizado isoladamente, com perda continua de biomassa. A adição de coagulante ao reator permitiu não só aumentar a remoção de cor, como introduzir carbono no sistema, que funciona como substrato para a biomassa, aumentando significativamente a eficiência do tratamento. Com ambas as dosagens de coagulante, o efluente tratado cumpre os limites de descarga da TINTEX. O aumento da dosagem de coagulante de 0,15 mL/L para 0,33 mL/L, resultou num aumento da remoção de COT de 64% para 73%, e de cor de 80% para 92%. Ainda que a dosagem de 0,15 mL/L seja suficiente para que o efluente tratado cumpra os limites de descarga, uma maior eficiência de tratamento será necessária, tendo em vista a futura reutilização da água. O aumento na eficiência é relativamente modesto, mas poderá fazer a diferença num possível tratamento subsequente de afinação. O aumento de dosagem implicaria à empresa um aumento do custo associado às aquisições de coagulante, que passariam de 0,19 € para 0,42 € por m^3 de água tratada.

A combinação de tratamento biológico com a adição de coagulante mostrou um melhor desempenho que o tratamento de coagulação-floculação isolado, a qualquer um dos pH estudados. No contacto com a empresa, verificou-se que eram desconhecidas as razões subjacentes ao esquema de tratamento utilizado na TINTEX. De facto, não é comum em sistemas à escala real, executar o tratamento biológico com adição de coagulante no mesmo reator. Contudo, o trabalho aqui executado mostra efetivamente que se trata de uma opção viável e que conduz a bons resultados.

6.1. Sugestão de trabalhos futuros

Neste trabalho estudou-se e tentou-se perceber o funcionamento da ETAR da TINTEX, procurando dar contributo para a sua otimização. Ainda assim, existem algumas questões em aberto e pontos de interesse que poderão vir a ser desenvolvidos no futuro.

Seria de interesse estudar o tratamento por coagulação usando um coagulante inorgânico, para comparação com os resultados obtidos com o RIFLOC 6548 e Tanfloc SG. Apesar de se dar atualmente maior atenção aos coagulantes alternativos de base natural, desconhece-se o desempenho do mesmo no tratamento do efluente têxtil em estudo.

No caso do tratamento biológico, era importante conduzir este tipo de estudos por maiores períodos de tempo e explorar o efeito de um funcionamento sequencial (aeróbio/anaeróbio), a fim de permitir o estudo da desnitrificação, uma vez que estes resultados mostram que o teor de azoto se assume como um parâmetro crítico. Seria também relevante analisar as características de sedimentabilidade da biomassa. No que se refere à adição de coagulante, propõem-se realizar o tratamento biológico combinado com a adição de Tanfloc SG, uma vez que o tratamento por coagulação a pH 7 com este coagulante se mostrou mais eficiente que o RIFLOC 6548, com a vantagem adicional de ter menores custos de tratamento.

Tendo em vista um futuro reaproveitamento da água, seria importante comparar as caraterísticas da água usada no processo com a do efluente tratado, assim como, tentar conhecer os volumes das correntes processuais geradas na empresa. Tendo-se obtido no presente trabalho um desempenho razoável no tratamento, seria interessante submeter o efluente tratado a um tratamento de afinação por membranas, de modo a concluir se desse tratamento resultaria um efluente pronto a ser reutilizado e estimando o custo adicional desse tratamento. Sugere-se ainda um estudo baseado na possibilidade de agregação de algumas correntes intermédias do processo, a fim conceber tratamentos específicos consoante as suas propriedades.

Referências Bibliográficas

Academia Citeve (2017), "Corantes e Processos de Tingimento". Tintex, Vila Nova de Cerveira.

Abidi, N., E. Errais, J. Duplay, A. Berez, A. Jrad, G. Schäfer, M. Ghazi, K. Semhi and M. Trabelsi-Ayadi (2015). "Treatment of dye-containing effluent by natural clay." Journal of cleaner production **86**: 432-440.

Adeyemo, A. A., I. O. Adeoye and O. S. Bello (2017). "Adsorption of dyes using different types of clay: a review." Applied Water Science **7**(2): 543-568.

Anirudhan, T. and M. Ramachandran (2015). "Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): kinetic and competitive adsorption isotherm." Process Safety and Environmental Protection **95**: 215-225.

APHA (1999). Standard methods for the examination of water and wastewater, American public health association Washington, DC.

Basturk, E. and M. Karatas (2015). "Decolorization of antraquinone dye reactive blue 181 solution by UV/H2O2 process." Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry **299**: 67-72.

Beltrán-Heredia, J., J. Sánchez-Martín and C. Martín-Sánchez (2010). "Remediation of dye-polluted solutions by a new tannin-based coagulant." Industrial & Engineering Chemistry Research **50**(2): 686-693.

Borchate, S., G. Kullkarni, V. Kore and S. Kore (2014). "A review on applications of coagulation-flocculation and ballast flocculation for water and wastewater." International Journal of Innovations in Engineering and Technology **4**(4): 216-222.

Connor, R. (2015). The United Nations world water development report 2015: water for a sustainable world, UNESCO publishing.

Couto, C. F., W. G. Moravia and M. C. S. Amaral (2017). "Integration of microfiltration and nanofiltration to promote textile effluent reuse." Clean Technologies and Environmental Policy **19**(8): 2057-2073.

El-Gohary, F. and A. Tawfik (2009). "Decolorization and COD reduction of disperse and reactive dyes wastewater using chemical-coagulation followed by sequential batch reactor (SBR) process." Desalination **249**(3): 1159-1164.

Freeman, H. and G. Mock (2007). Dye application, manufacture of dye intermediates and dyes. Kent and Riegel's Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology, Springer**:** 499-590.

Hameed, Y. T., A. Idris, S. A. Hussain, N. Abdullah, H. C. Man and F. Suja (2018). "A tannin–based agent for coagulation and flocculation of municipal wastewater as a pretreatment for biofilm process." Journal of cleaner production **182**: 198-205.

Holkar, C. R., A. J. Jadhav, D. V. Pinjari, N. M. Mahamuni and A. B. Pandit (2016). "A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches." Journal of environmental management **182**: 351-366.

Hussain, S., A. S. Ghouri and A. Ahmad (2019). "Pine cone extract as natural coagulant for purification of turbid water." Heliyon **5**(3): e01420.

Hussain, T. and A. Wahab (2018). "A critical review of the current water conservation practices in textile wet processing." Journal of cleaner production.

Justina, M. D., B. R. B. Muniz, M. M. Bröring, V. J. Costa and E. Skoronski (2018). "Using vegetable tannin and polyaluminium chloride as coagulants for dairy wastewater treatment: A comparative study." Journal of Water Process Engineering **25**: 173-181.

Kukić, D. V., M. B. Šćiban, J. M. Prodanović, A. N. Tepić and M. A. Vasić (2015). "Extracts of fava bean (Vicia faba L.) seeds as natural coagulants." Ecological Engineering **84**: 229-232.

Liu, M., Z. Lü, Z. Chen, S. Yu and C. Gao (2011). "Comparison of reverse osmosis and nanofiltration membranes in the treatment of biologically treated textile effluent for water reuse." Desalination **281**: 372-378.

Lopes, E. C. (2018). "Coagulantes Derivados de Taninos para Aplicação no Tratamento de Efluentes Têxteis."

Lopes, E. C., S. C. Santos, A. M. Pintor, R. A. Boaventura and C. M. Botelho (2019). "Evaluation of a tannin-based coagulant on the decolorization of synthetic effluents." Journal of Environmental Chemical Engineering: 103125.

Masmoudi, G., R. Trabelsi, E. Ellouze and R. Amar (2014). "New treatment at source approach using combination of microfiltration and nanofiltration for dyeing effluents reuse." International Journal of Environmental Science and Technology **11**(4): 1007-1016.

Metcalf & Eddy (1991). Wastewater Engineering Treatment, Disposal, and Reuse, Nueva York: McGraw-Hill.

Mohan, S. V., P. S. Babu and S. Srikanth (2013). "Azo dye remediation in periodic discontinuous batch mode operation: evaluation of metabolic shifts of the biocatalyst under aerobic, anaerobic and anoxic conditions." Separation and Purification Technology **118**: 196-208.

Mullai, P., M. Yogeswari, S. Vishali, M. T. Namboodiri, B. Gebrewold, E. Rene and K. Pakshirajan (2017). Aerobic treatment of effluents from textile industry. Current Developments in Biotechnology and Bioengineering, Elsevier**:** 3-34.

Nadeem, K., G. T. Guyer and N. Dizge (2017). "Polishing of biologically treated textile wastewater through AOPs and recycling for wet processing." Journal of water process engineering **20**: 29-39.

Nadeem, K., G. T. Guyer, B. Keskinler and N. Dizge (2019). "Investigation of segregated wastewater streams reusability with membrane process for textile industry." Journal of Cleaner Production.

Núñez, J., M. Yeber, N. Cisternas, R. Thibaut, P. Medina and C. Carrasco (2019). "Application of electrocoagulation for the efficient pollutants removal to reuse the treated wastewater in the dyeing process of the textile industry." Journal of hazardous materials.

Özacar, M. and İ. A. Şengil (2003). "Evaluation of tannin biopolymer as a coagulant aid for coagulation of colloidal particles." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **229**(1-3): 85-96.

Parsa, J. B. and S. H. Negahdar (2012). "Treatment of wastewater containing Acid Blue 92 dye by advanced ozone-based oxidation methods." Separation and purification technology **98**: 315-320.

Patel, H. and R. Vashi (2015). Characterization and treatment of textile wastewater, Elsevier.

Pavithra, K. G., S. Kumar and V. Jaikumar (2019). "Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies." Journal of Industrial and Engineering Chemistry **75**: 1-19.

Paździor, K., L. Bilińska and S. Ledakowicz (2018). "A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment." Chemical Engineering Journal.

Santos, S. C. and R. A. Boaventura (2015). "Treatment of a simulated textile wastewater in a sequencing batch reactor (SBR) with addition of a low-cost adsorbent." Journal of hazardous materials **291**: 74-82.

Santos, S. C. and R. A. Boaventura (2016). "Adsorption of cationic and anionic azo dyes on sepiolite clay: equilibrium and kinetic studies in batch mode." Journal of environmental chemical engineering **4**(2): 1473-1483.

Santos, S. C., Á. F. Oliveira and R. A. Boaventura (2016). "Bentonitic clay as adsorbent for the decolourisation of dyehouse effluents." Journal of cleaner production **126**: 667-676.

Shamsnejati, S., N. Chaibakhsh, A. R. Pendashteh and S. Hayeripour (2015). "Mucilaginous seed of Ocimum basilicum as a natural coagulant for textile wastewater treatment." Industrial Crops and Products **69**: 40-47.

Shoukat, R., S. J. Khan and Y. Jamal (2019). "Hybrid anaerobic-aerobic biological treatment for real textile wastewater." Journal of Water Process Engineering **29**: 100804.

Soares, P. A., R. Souza, J. Soler, T. F. Silva, S. M. G. U. Souza, R. A. Boaventura and V. J. Vilar (2017). "Remediation of a synthetic textile wastewater from polyester-cotton dyeing combining biological and photochemical oxidation processes." Separation and Purification Technology **172**: 450-462.

Tchobanoglous, G. and F. L. Burton (1995). Wastewater engineering treatment, disposal and reuse, McGraw-Hill, Inc.

TINTEX (2019). Disponivel em:"www.TINTEXTEXTILES.com". Acedido a 5 de junho de 2019.

Vajnhandl, S. and J. V. Valh (2014). "The status of water reuse in European textile sector." Journal of environmental management **141**: 29-35.

Verma, A. K., R. R. Dash and P. Bhunia (2012). "A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters." Journal of environmental management **93**(1): 154-168.

Zazycki, M. A., P. A. Borba, R. N. Silva, E. C. Peres, D. Perondi, G. C. Collazzo and G. L. Dotto (2019). "Chitin derived biochar as an alternative adsorbent to treat colored effluents containing methyl violet dye." Advanced Powder Technology.