

ESTUDO DA CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO EFLUENTE GERADO PELO ENXÁGUE DE TECIDO DE ALGODÃO TINGIDO COM O CORANTE INDIGO BLUE (2,2'-BIS (2,3-DIIDRO-3-OXOINDOLILIDENO))

Isabela Mendes de Moraes Rêgo ¹; Patricia Antonio de Menezes Freitas ²

¹ Aluna de Iniciação Científica da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT)

² Professora da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT)

Resumo. O corante *Indigo Blue* é utilizado na indústria têxtil, especificamente no tingimento de jeans, e os efluentes gerados nesse processo são extremamente tóxicos para o ambiente aquático. Após uma visita a empresa *DyStar*, fabricante de corantes, observou-se a necessidade da realização de um estudo da água de lavagem, gerada após a lavagem do tecido de algodão que contém excesso de corante quando este é recém tingido. A caracterização química desse efluente foi avaliada por meio das técnicas analíticas de espectrometria no infravermelho, cromatografia em coluna, espectrofotometria e análise elementar.

Introdução

Os principais corantes utilizados pela indústria têxtil são os corantes classificados como indigóides, classe a qual pertencem o corante *Indigo Blue*. Os corantes indigóides são considerados os mais antigos, pois foram utilizados por mais de cinco mil anos para o tingimento de lã, linho e algodão (HUNGER, 2003). Essas substâncias possuem uma complexa estrutura molecular, resistentes a degradação biológica, o que torna sua remoção, após o contato com o meio aquático, muito dificultada. Com isso a filtragem por métodos de adsorção, é uma maneira ideal de tratamento dos efluentes antes de seu despejo em lagos, rios ou mares.

O *Indigo Blue* apresenta coloração azul e é insolúvel em água, além de ser tóxico ao meio aquático. A característica química deste corante é a presença do grupo cetônico (C=O), sendo este insolúvel em água, mas, quando se altera na forma reduzida (C–OH), torna-se solúvel e o corante passa a ter afinidade química pela fibra celulósica (PASCHOAL, 2005).

Dessa forma, o processo de tingimento na indústria têxtil ocorre por meio da reação de oxi-redução, na qual o corante é reduzido à forma *Leucoindigo*. Essa forma entra em contato com o tecido, e é fixada a fibra pela reoxidação com ar, retornando a forma original do *Indigo Blue*, colorindo a fibra de azul. A reação de oxi-redução está apresentada na Figura 1.

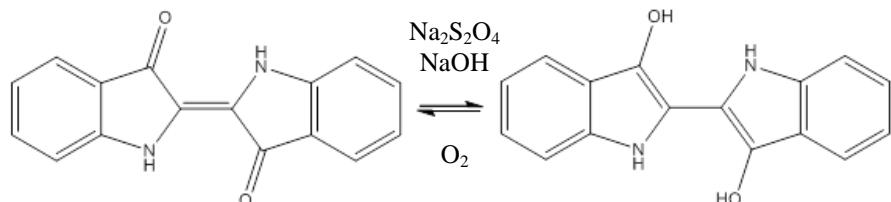


Figura 1. Redução química da espécie *Indigo* a forma *Leucoindigo* (PASCHOAL, 2005).

Cerca de 5 a 20% do corante é perdido no processo de tingimento, isto é, depois que o tecido é tingido, o mesmo é lavado com uma quantidade de água para retirar o excesso de corante não fixado. Essa água de lavagem que é descartada gera poluição ambiental. Se essa perda for descartada diretamente no meio ambiente, poderá gerar sérios problemas nos processos biológicos aquáticos fundamentais (PASCHOAL, 2005).

Essa pesquisa teve como intuito o estudo da caracterização química da água de lavagem e as técnicas espectrometria no infravermelho, cromatografia em coluna, espectrofotometria e análise elementar foram avaliadas e os resultados preliminares serão apresentados.

Materiais e Métodos

Equipamentos

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico da empresa Sigma Aldrich® e para o preparo das soluções foi utilizada água desionizada em sistema de purificação do tipo Milli-Q.

Os valores de pH foram obtidos utilizando o peagâmetro da marca Metrohm modelo 827 pH lab. As pesagens das amostras foram realizadas por meio da balança analítica Adventurer® AR2130 Ohaus. E as alíquotas das amostras foram pipetadas com pipetas Transferpette A (100-1000) μL e Transferpette B (10-100) μL .

Para o preparo da simulação do banho de tingimento, conforme processo industrial fornecido pela empresa parceira do projeto DyStar, utilizou-se *Indigo* VAT 40% e dispersante Sera Sperse MIS, reagentes de procedência da mesma, além de solução de Hidróxido de sódio (NaOH) 2,5 mol L^{-1} e Ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) 85,0%.

Cortes de algodão de aproximadamente 0,400 g e $(18,00 \pm 0,05) \text{ cm}^2$ foram usados no processo de tingimento de tecido e para a simulação da água de lavagem ou efluente utilizou-se como solvente água desionizada.

A caracterização do efluente fez uso das aparelhagens: espectrofotômetro de absorção UV-2600 Shimadzu, espectro de infravermelho Perkin Elmer® modelo Spectrum One FT-IR Spectrometer, cubetas de quartzo de 1 cm de comprimento óptico da Hellma, Perkin Elmer® modelo 2400 para análise elementar, realizada na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP). Para a cromatografia em coluna utilizou-se clorofórmio (CHCl_3) 99,80%, hexano (C_6H_{14}) P.A., de procedência Casa Americana Ltda. e Sílica-gel 60 (0,063-0,200) mm para cromatografia em coluna de procedência Merck®.

Metodologia

Para o banho de tingimento em balão de 100 mL foi feita uma solução que consistia em 200 μg de dispersante Sera Sperse 2 g L^{-1} , 200 μL de hidróxido de sódio 19,1 mol L^{-1} (50°Bé), 407,8 μL da solução de *Indigo Blue* 5 g L^{-1} , 0,12 g de ditionito de sódio 1 g L^{-1} e completa com água desionizada. A mistura foi feita nessa ordem de acordo com as instruções da empresa.

O tingimento do tecido foi uma simulação dos tanques multicaixas (*loop dyeing*). Este foi imerso e retirado 10 vezes da solução do banho, em que o tecido permaneceu cerca de 8 segundos imerso e 60 segundos emerso, arejando, para garantir que o excesso de oxigênio fixasse o *Indigo* no tecido. Depois de tingido, esse tecido foi lavado com água desionizada e colocado para secar. Essa água de lavagem foi armazenada em frasco âmbar e em geladeira para evitar a degradação e o tecido foi pesado depois de seco.

Primeiramente, uma quantidade do efluente foi colocada em estufa, em temperatura (50-60)°C, até total vaporização da água (pré-concentração), para obtenção da massa de sólido na água residual. Foi feita uma pesagem dos bêqueres contendo 100 mL e 250 mL da água de lavagem antes do aquecimento (massa inicial) e depois do aquecimento (massa final).

Com esse sólido realizou-se de fato a caracterização química. Para o infravermelho, utilizou-se aproximadamente 0,1 g do *Indigo Blue* sintético (padrão), e 0,1 g do sólido resultante do efluente pré-concentrado.

A solução estoque foi realizada com 3,4 mg de efluente pré-reduzido diluído em balão de volume exato 10,03 ml. Um volume de 385 μL da solução estoque foi posteriormente diluída em outro balão de 10 ml, resultando na solução de $5,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} . Assim, por meio da espectrofotometria, determinou-se o comprimento de onda analítico, da solução $5,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} em pH 6,5, de 672 nm.

Para curva padrão realizou-se uma solução estoque de concentração $1,3 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em água desionizada e que, a partir desta, foram realizadas diluições em duplicata de concentrações $3,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, $4,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, $2,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ e $4,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.

Para a cromatografia, utilizou-se aproximadamente 0,1 g do efluente pré-concentrado para extração em diferentes solventes (hexano e clorofórmio) em proporções distintas, sendo a fase estacionária sílica gel 60.

Entretanto, a análise elementar foi realizada com o efluente ainda líquido porque quando essa técnica foi aplicada, a pré-concentração ainda não havia sido realizada. Por conta disso, houve limitação nessa análise, que mostra a necessidade de, futuramente, a mesma ser feita com o sólido proveniente do efluente, uma vez, que não houve tempo hábil para isso.

Resultados e Discussão

Observou-se necessidade na realização desse projeto após visita a empresa Tavex pelos alunos Felipe Zaidan e Maria Fernanda Giraldi Vidal, que também participaram do projeto de pesquisa FAPESP (2010/18713-5). No relatório preparado pelos mesmos, é dito que, atualmente, somente 20% do corante no processo de lavagem é reaproveitado no tingimento e o resto é descartado. Em função disso, e em conversa com Walter, engenheiro responsável e parceiro do projeto, houve uma proposta de caracterização química desse efluente que seria de extrema importância para o início do entendimento do projeto e que, futuramente, visa reaproveitar o efluente para finalidades que serão definidas.

Sendo assim, começou-se a caracterizar o efluente. Foram realizadas várias soluções de água residuais e cada uma delas foi pré-concentrada para cálculo da massa presente em solução. A tabela 1 mostra a massa presente em três efluentes efetuados em diferentes datas.

Tabela 1 - Valores referentes a pré-concentração do efluente de soluções de 100mL e 250mL.

Volume das soluções	Massa do sólido (g)	Concentração da solução (g L ⁻¹)
100 mL	0,0122	0,122
250 mL	0,0288	0,1152
100 mL	0,0131	0,131

Além disso, uma quantidade do corante sintético sólido (0,1 g) e uma quantidade do sólido (0,1 g) obtido pela pré-concentração do efluente foram analisados por espectrometria de infravermelho e apresentaram os espetros apresentados nas figuras 2 e 3.

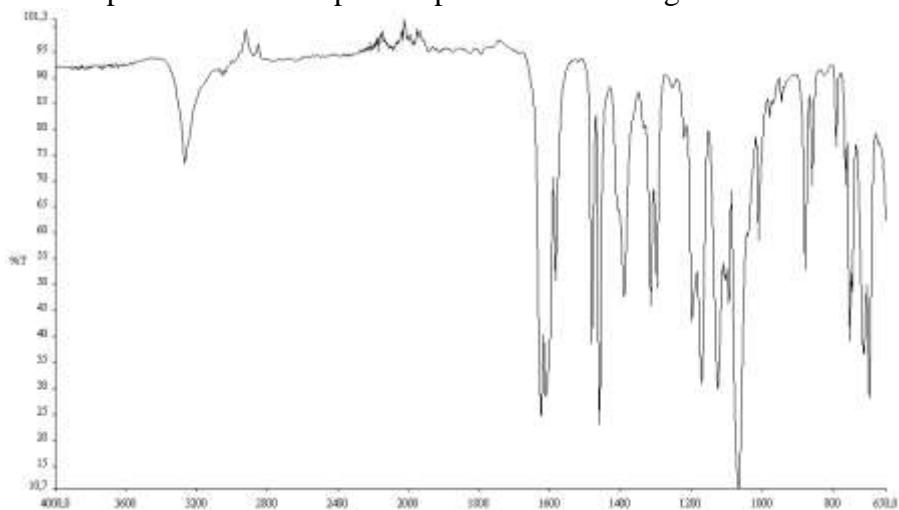


Figura 2. Espectro de Infravermelho do *Indigo Blue* sintético.

A tabela 2 apresenta os principais números de onda dos grupos característicos do corante sintético sólido, além das intensidades dos mesmos (SILVERSTEIN,1994).

Tabela 2. Grupos funcionais e intensidades de banda do espectro de infravermelho do *Indigo Blue* sintético.

Grupos característicos e Intensidade		<i>Indigo Blue</i> sintético
1	alceno tetra substituído	ausente em 1675-1665 cm ⁻¹
2	amina secundária alifática	1105,91M 1095,33M 764,72M
3	aromáticos mononucleares 1,2-dissubstituídos	1585,18M 1198,95M 1010,95M 753,29F
4	cetonas (aromático - conj.)	1612,18F 1316,36 M

Obs.: Forte(F), médio(M) e fraco(f).

Os grupos funcionais apresentados no espectro de infravermelho da figura 2 e tabela 2 estão relacionados com a estrutura química do *Indigo Blue*.

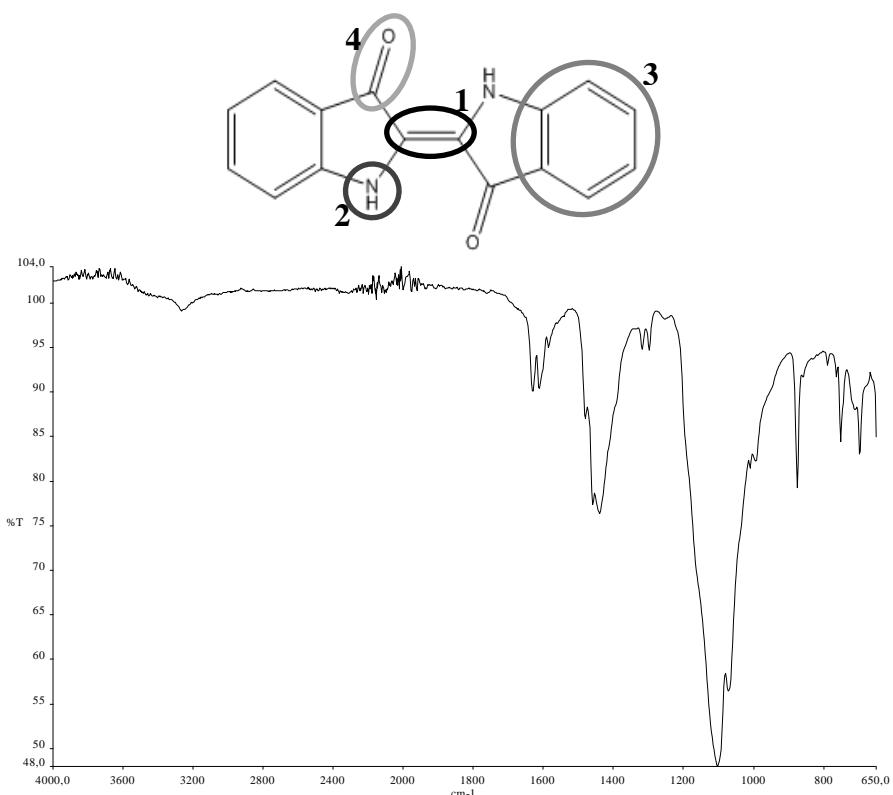


Figura 3. Espectro de Infravermelho do efluente pré-concentrado.

A tabela 3 apresenta os principais números de onda dos grupos característicos do sólido obtido pela pré-concentração do efluente, além das intensidades dos mesmos (SILVERSTEIN,1994).

Tabela 3. Grupos funcionais e intensidade de bandas do espectro de infravermelho do efluente pré-concentrado.

Grupos característicos e Intensidade		Efluente pré-concentrado
1	alqueno tetra substituído	-
2	amina secundária alifática	1100f 752,84M
3	aromáticos mononucleares 1,2-dissubstituídos	1630,89f 1298,80M
4	cetonas (aromático - conj.)	1318,89f

Obs.: Forte(F), médio(M) e fraco(f).

Pode-se observar que a frequência de bandas características de alguns grupos funcionais presentes no *Indigo Blue* não aparecem no espectro do infravermelho do efluente. Além disso, é possível perceber que a intensidade das bandas é menor no espectro da água de lavagem.

A coluna cromatográfica exploratória foi realizada e fez-se uso do sólido da água residual pré-concentrada. A primeira extração foi feita com um solvente 60% hexano e 40% clorofórmio ($\epsilon^0 = 0,166$). Somente um pouco de amostra foi extraída e esta apresentava uma coloração azulada, próxima do lilás. A segunda amostra começou a sair com um solvente 40% hexano e 60% clorofórmio ($\epsilon^0 = 0,244$), mas por se dar de maneira muito lenta optou-se por trocar por um solvente 100% clorofórmio ($\epsilon^0 = 0,400$), de maior polaridade. Esses dois últimos solventes extraíram um composto azul anil, que mesmo depois de muito tempo de extração, não foi extraído por completo. Espectros de absorção dos três compostos foram realizados e são apresentados na figura 4.

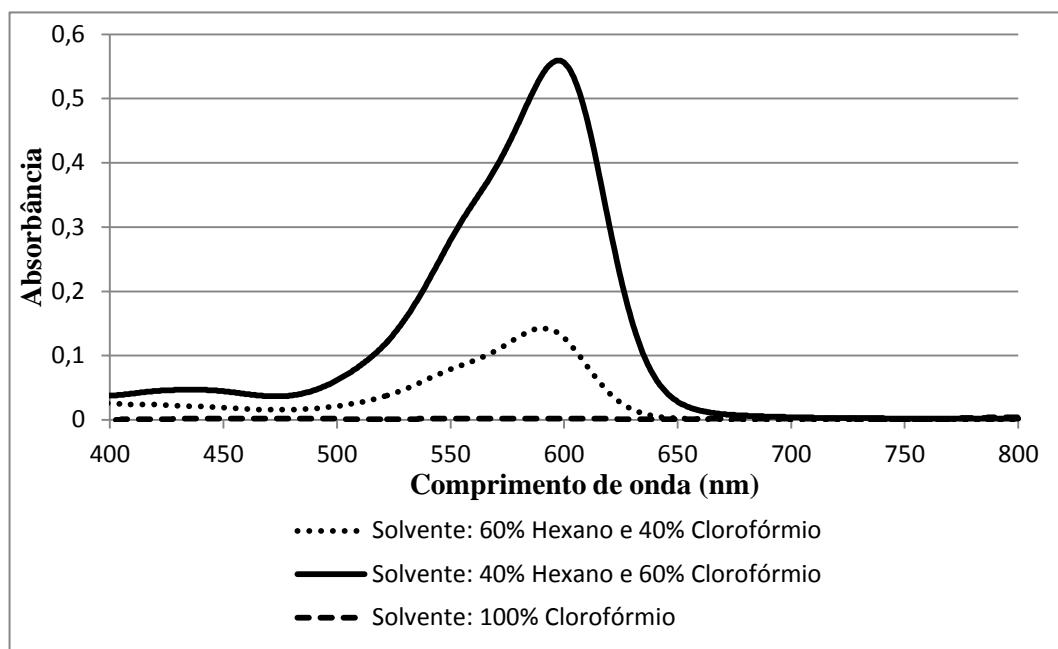


Figura 4. Espectro de absorção dos produtos extraídos pela cromatografia.

O melhor comprimento de onda para uma determinada solução é aquele no qual há maior absorção e, portanto, menor transmissão de luz, ou seja: maior absorbância e menor transmitância. Diferente do esperado, as curvas apresentadas na figura 5, apresentam picos de absorção em 591 nm para o primeiro solvente, 597 nm para o segundo e nenhum pico para o último, sendo que o comprimento de onda analítico do efluente é 672 nm.

A curva padrão foi realizada a partir de diluições em duplicata da solução estoque de concentração $1,3 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em água desionizada. As diluições foram de concentrações $3,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, $4,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, $2,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ e $4,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹. As determinações de absorbância de cada diluição foram feitas em duplicata em 672 nm e pH 6,5. Fez-se a curva padrão analítica representada pela figura 5.

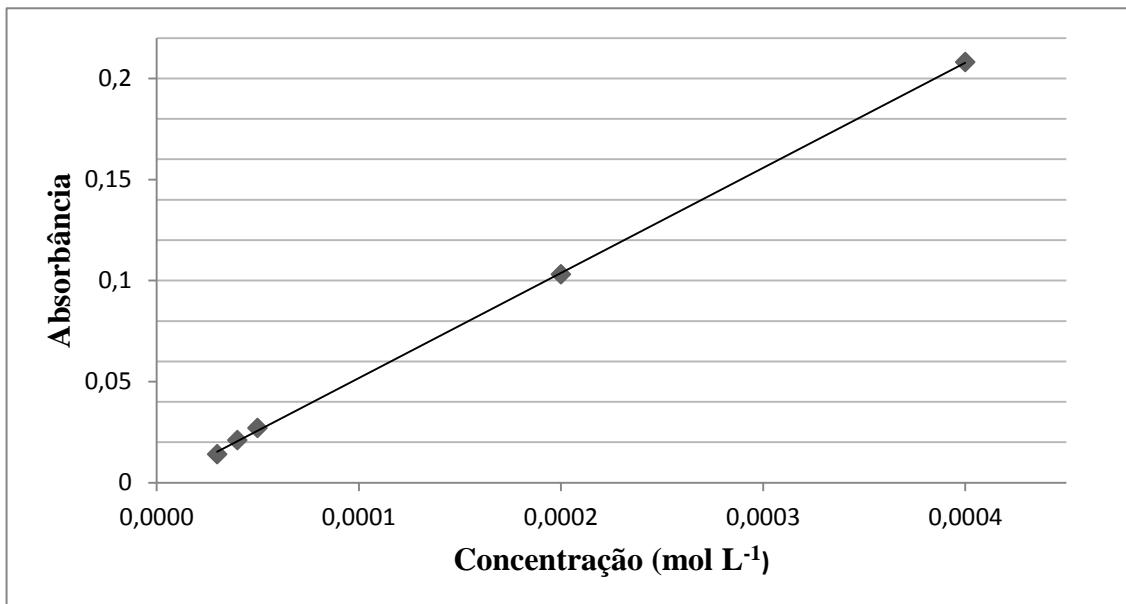


Figura 5. Curva analítica do efluente pré-concentrado em meio aquoso, em pH 6,5 e $\lambda_{\text{analítico}} = 672$ nm.

Observa-se a mesma faixa de linearidade (lei de Beer), para a absorbância em função da concentração do efluente em pH 6,5. O coeficiente linear da reta é -0,0003, o coeficiente angular, que corresponde a absorvidade molar da substância, é de $520,11$ L mol⁻¹ cm⁻¹ e o coeficiente de correlação é igual a 0,9998 (HOLLER, 2009).

Pela regressão linear apresentou-se uma equação de absorbância *versus* concentração de efluente, representada pela equação (1):

$$A = 520,11 \times C_{\text{efluente}} - 0,0003 \quad (1)$$

Parte desse efluente, ainda aquoso, foi analisado. Essa análise elementar teve como resultado porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio presentes no efluente e no corante sintético, que são respectivamente: 0,53%, 10,33% e 0,19% na água de lavagem e 72,79%, 3,61% e 10,31% no *Indigo Blue*.

Conclusões

O estudo foi realizado com uma matriz próxima da real, pois as águas de lavagem foram simulações do processo industrial. Dessa maneira, a sua manipulação e estudo ficaram mais difíceis de serem trabalhadas.

É possível observar, em primeira instância, que os espectros de infravermelho apresentados são similares. Entretanto, a ausência na frequência de bandas características de alguns grupos funcionais no espectro do efluente, quando em comparação com o espectro do *Indigo Blue*, é um exemplo de que, pelo efluente conter outros reagentes, como o dispersante e o ditionito de sódio, e não somente o corante, essa diferença ocorre. Grupos funcionais presentes nesses reagentes podem estar presentes nas bandas do espectro.

Dessa mesma maneira, a cromatografia não apresentou os resultados que seriam esperados. O comprimento de onda máximo das curvas se deu em valores diferentes do comprimento de onda analítico, que pode indicar que o que se extraiu pode não ter sido somente corante. Como a coluna foi exploratória e nem tudo foi extraído, é possível que para outros solventes ainda ocorram extrações. Futuros estudos cromatográficos poderiam ser realizados, para que em cada extração, além de um espectro de absorção, um espectro de infravermelho fosse feito para que os grupos funcionais presentes nas mesmas pudessem ser analisadas.

A curva padrão é relevante porque ela serve de base para análises quantitativas a partir de medidas de absorção. Dessa maneira, é possível saber a concentração de uma água residual industrial de concentração desconhecida, a partir de sua absorbância apresentada pela mesma. Sendo assim, a realização da mesma permite que, futuramente, possa-se descobrir concentrações de efluentes reais.

Por fim, a análise elementar mostrou que as porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio do efluente diferem das do *Indigo Blue*. Entretanto, essa comparação não é pertinente, uma vez que os valores encontrados para o efluente foram feitos em fase aquosa enquanto o corante foi analisado na fase sólida. Por conta da pré-concentração não ter sido realizada até o momento da análise e depois não ter havido tempo hábil para uma nova, tem-se como estudo futuro a análise do efluente pré-concentrado.

Referências Bibliográficas

- HOLLER, F. James; SKOOG, Douglas A.; CROUCH, Stanley R. (2009) Princípios de análise instrumental. Trad. de Celio Pasquini. 6^a Ed. Porto Alegre, RS: Bookman. p.172. ISBN 9788577804603.
- HUNGER, K. (2003). Industrial Dyes – Chemistry, Properties, Applications. Weinheim:Wiley – VCH. 653.
- PASCHOAL, F. M. M., TREMILIOSE-FILHO, G. (2005). Aplicação da tecnologia de eletroflocação na recuperação do corante Indigo Blue a partir de efluentes industriais. Química Nova. V.28.
- SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. Clayton; MORRILL, Terence C. (1994). Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 5^a Ed. Rio de Janeiro, RJ: Guanabara Koogan. 387p ISBN85-277-0296-7.