

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE ÍNDIGO BLUE POR MEIO DE DIFERENTES PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

STUDY OF THE INDIGO BLUE DYE DEGRADATION BY DIFFERENT ADVANCED OXIDATIVE PROCESSES

Henrique Nascimento de Araujo¹Guilherme Isquibola²Emanuel Carlos Rodrigues³Data de entrega dos originais à redação em: 20/09/2019
e recebido para diagramação em: 28/04/2020

O corante indigo blue é um dos compostos mais utilizados na indústria têxtil no mundo e seu uso remota às civilizações antigas. Se trata de uma substância insolúvel em água o que o confere uma baixa aderência ao algodão, necessitando de pré-tratamento para aumentar sua solubilidade. O índigo é também uma substância relativamente estável frente a luz e ao calor, o que incentiva a sua utilização em diversas indústrias. Devido a isto, diariamente são produzidos bilhões de litros dessa substância, gerando resíduos do corante e de intermediários. Sendo assim, o presente trabalho teve como objetivo degradar o corante indigo blue através de três processos oxidativos diferentes; a fotólise por meio da luz ultravioleta e visível (UV/Vis), foto-Fenton clássico e uma adaptação a ao foto-Fenton, substituindo o peróxido de hidrogênio por percarbonato de sódio. Dentre os processos aplicados, o que mais se mostrou eficiente foi o foto-Fenton clássico, pelo qual foi possível degradar todo o corante.

Palavras-chave: Corante Índigo. Processos Oxidativos Avançados. Degradação do Índigo.

The indigo blue dye is one of the most widely used compounds in the textile industry in the world and its use dates from ancient civilizations. It is a water-insoluble substance which gives it a low adherence to cotton, requiring pre-treatment to increase its solubility. Indigo is also a relatively stable substance in light and heat, which encourages its use in various industries. Due to this, billions of liters of this substance are produced daily, generating residues of the dye and intermediates. Thus, the present work aimed to degrade the indigo blue dye through three different oxidative processes; photolysis by ultraviolet and visible light (UV/Vis), classic photo-Fenton and an adaptation to photo-Fenton, replacing hydrogen peroxide with sodium percarbonate. Among the applied processes, the most efficient was the classic photo-Fenton, by which it was possible to degrade the entire dye.

Keywords: Indigo Dye. Advanced Oxidative Processes. Degradation of Indigo.

1 INTRODUÇÃO

O Índigo é um dos corantes mais utilizados no mundo no processo de tingimento de tecidos Jeans. O termo Índigo é derivado do grego indikon e do latim indicum, uma vez que essa substância foi originária da Índia. Segundo alguns historiadores, o mesmo era utilizado por diversas civilizações antigas, sendo considerado um dos corantes mais antigos. Ele era obtido a partir de folhas de plantas do gênero Indigofera, em especial da espécie Indigofera tinctoria, presente inclusive no Brasil. A produção industrial do índigo por rotas de síntese foi iniciada em 1870 por Adolf von Baeyer, na Alemanha (ARAÚJO, 2006; MUNCHEN et al, 2015; MOREIRA, 2019).

A estrutura do índigo foi proposta pela primeira vez no final do século 19, sendo a mesma posteriormente estudada por difratometria de raios X, que propuseram a molécula mais usual como o isômero E (trans), conforme apresenta a figura 1 (BAEYER; DREWSSEN, 1882; VON ELLER, 1955; CHRISTIE, 2007).

O Índigo é pouco solúvel em água e por sua vez possui pouca afinidade com o algodão, o que requer um pré-tratamento para aumentar a sua solubilidade, com aplicação de ditonito de sódio em solução alcalina ou sua acidificação com ácido sulfúrico, convertendo o corante à diferentes formas, como a forma leucoíndigo apresentada na figura 2 (GALINDO, JACQUES, KALT, 2001; PASCHOAL, TREMILIOSI-FILHO, 2005)

Figura 1 - estrutura molecular do corante índigo

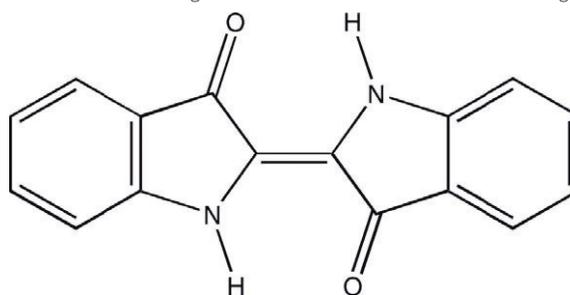
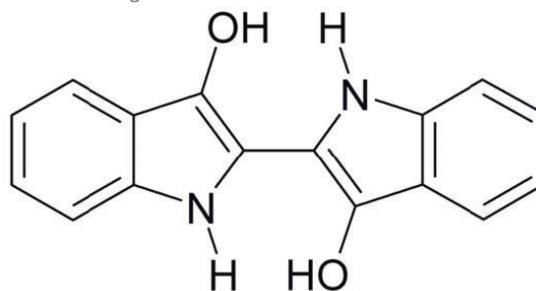


Figura 2 - estrutura molecular do corante leucoíndigo

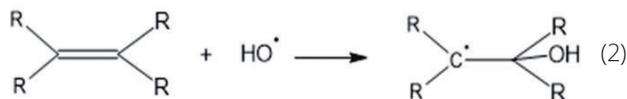


1 - Graduando em Licenciatura em Ciências Biológicas - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo - IFSP. <henriquendearaujo@gmail.com>
2 - Graduando em Licenciatura em Química - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo - IFSP. <guilherme_isquibola@hotmail.com>
3 - Doutor em Química - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo - IFSP. <emanuelbarretos@ifsp.edu.br>

A sua grande utilização na indústria têxtil decorre de sua alta estabilidade frente à luz e ao calor (HUNGER, 2003; TREMILIOSI-FILHO; PASCHOAL, 2005; MORITA; ASSUMPÇÃO, 2007; FIGUEIREDO; CAVALCANTI et al, 2010; SIGMA-ALDRICH, 2016).

Diariamente são produzidos bilhões de litros de efluentes aquosos das indústrias têxteis e de corantes no mundo. Esses resíduos podem conter até 20 g.L⁻¹ de corantes e intermediários, sendo que muitos deles são tóxicos e interferem nos processos biológicos fundamentais da aquática (PENG; LIN, 1994).

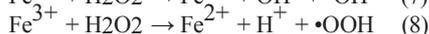
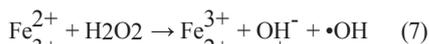
Com o objetivo de diminuir as concentrações desse e de outros tipos de efluentes, vem sendo estudados e aplicados os denominados processos oxidativos avançados (POAs), que visam a mineralização dos poluentes a gás carbônico (CO₂) e água (H₂O). Os POA's fazem uso de radicais para promover a oxidação de moléculas de origem principalmente orgânica. Um dos exemplos de radical utilizado é o hidroxila ($\cdot\text{OH}$), o qual pode iniciar o processo oxidativo por diferentes mecanismos, tais como abstração de hidrogênio (1), adição eletrofílica a compostos orgânicos insaturados (2), transferência eletrônica (3) e reações radical-radical (4 e 5) (BAIRD, 2011; NOGUEIRA, et al. 2007).



Uma forma de obtenção do radical hidroxila é a irradiação de luz UV/Vis no peróxido de hidrogênio que absorve na faixa de 200-300 nm e faz uso dessa energia para quebrar a ligação entre os oxigênios presentes na molécula, conforme a equação (6) (BAIRD, 2011).



Outro processo gerador de radicais hidroxila é o Fenton, onde os reagentes empregados são o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e sais de ferro (II), gerando radicais e íons ferro (III), conforme apresenta a equação (7):



O cátion Fe³⁺ atua como um catalisador e aumenta a eficácia do processo, e sua regeneração provoca a formação de radical superóxido, conforme apresenta a equação (8). O potencial hidrogeniônico (pH) deve ser controlado pois em soluções alcalinas pode haver a precipitação do ferro na forma de hidróxido (CAVALCANTI, et. al, 2010; NOGUEIRA; GUIMARÃES, 2000).

Uma alternativa ao uso do peróxido de hidrogênio, como fonte potencial de radicais hidroxila, é o

percarbonato de sódio 2 Na₂CO₃·3H₂O₂. É um sólido branco, cristalino, solúvel em água, muito utilizado em composições de sabões e clareadores de tecidos e sua composição o torna pouco contaminante. Em meio aquoso, o percarbonato libera o peróxido de hidrogênio que atua como agente oxidante em pH alcalino. A literatura apresenta ação do percarbonato em solo contaminado por diesel, sendo obtidos resultados de degradação da matéria orgânica em proporções equivalentes ou superiores ao processo de foto-Fenton (CAVALCANTI et al, 2010; UNEP 2005).

2 MATERIAL E MÉTODOS

Os reagentes principais utilizados nesse trabalho foram o corante Indigo Blue (95% de pureza) e mistura de percarbonato de sódio (55%) e carbonato de sódio (45%). Foi preparada solução padrão inicial (solução A) dissolvendo-se 0,0100 g do corante índigo dissolvido em ácido sulfúrico e diluída em água, sob agitação e a 80°C. Posteriormente a mesma foi resfriada e transferida a um balão volumétrico de 1 litro. A curva analítica foi construída utilizando diluições da solução A (solução mãe), obtendo as seguintes soluções com as respectivas concentrações: B = 2,8598 x 10⁻⁵ mol.L⁻¹; C = 1,9065 x 10⁻⁵ mol.L⁻¹; D = 1,5252 x 10⁻⁵ mol.L⁻¹; E = 9,5325 x 10⁻⁶ mol.L⁻¹.

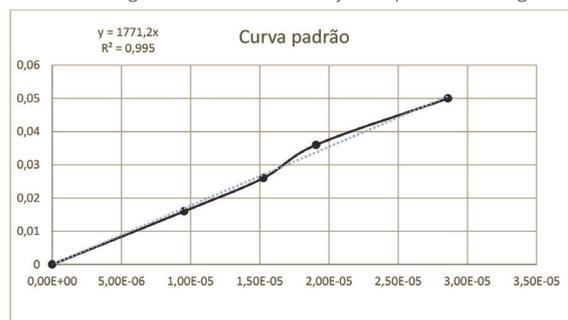
A análise da influência da luz foi verificada com a exposição de 25 mL de cada solução (soluções B, C, D e E) sob ação de lâmpada germicida emissora de luz ultravioleta e lâmpada fluorescente de luz visível, em béqueres abertos durante 2 horas, com medições de absorbância a cada 60 minutos em comprimento de onda característico do corante de 672 nm, em espectrofotômetro Thermo Genesys 10s. Os dados obtidos foram posteriormente transformados em gráficos por meio do software Excel.

As amostras também foram submetidas ao processo oxidativo foto-Fenton (FFC), utilizando peróxido de hidrogênio na concentração de 500 mg.L⁻¹ e íons Fe²⁺ na ordem de 2 mg.L⁻¹, bem como o foto-Fenton adaptado (FFA), utilizando percarbonato de sódio como substituinte do peróxido de hidrogênio nas concentrações de 0,1% (m/v) e 0,5% (m/v), sendo verificadas as absorbâncias no período inicial, após 1 hora e ao final da exposição (após 2 horas).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foi construída a curva de calibração utilizando a espectrofotometria na região do ultravioleta e visível (UV/Vis) com a utilização de diluições da solução padrão inicial (solução A), conforme apresenta a figura 3.

Figura 3 - Curva de calibração do padrão de índigo blue



Em seguida as soluções foram submetidas à fotólise com a utilização de luz UV/Vis e aos processos oxidativos avançados de foto-Fenton clássico e adaptado. A tabela 1 apresenta as concentrações das amostras durante e após a incidência de luz, bem como a suas porcentagens de diminuição da absorbância característica do índigo blue (em 672 nm).

Tais resultados permitem observar que a luz atua sobre o corante provocando a diminuição da concentração em função do tempo de exposição. Quanto menor a concentração, maior a influência da luz, com a maior porcentagem de redução da absorbância característica.

A tabela 2 apresenta a variação das concentrações das soluções de índigo com a utilização do processo foto-Fenton.

Com os dados obtidos, podemos observar que a aplicação do processo foto-Fenton resultou na redução total das concentrações do corante. Pode-se observar também que após 1 hora de incidência de luz UV/Vis a redução da concentração foi significativa. A figura 4 apresenta, a título de exemplificação, a comparação dos espectros de absorção na região do ultravioleta e visível para a solução do corante índigo B, de concentração inicial de $2,2414 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, após a adição dos reagentes utilizados no processo foto-Fenton, bem como após 1 hora de exposição à luz. Observa-se a redução das diferentes absorbâncias nos diferentes comprimentos de onda.

A tabela 3 apresenta a variação das concentrações das soluções de índigo adicionadas de percarbonato de sódio (0,1% e 0,5%) e com incidência de luz UV/Vis.

Os dados permitem observar que a utilização de percarbonato de sódio a 0,1% (m/v) resulta em maior degradação percentual das soluções do corante. Por sua vez, a utilização de percarbonato a 0,5% conferiu turbidez às soluções, o que certamente influenciou nos processos de absorção de luz. Essa hipótese pode ser corroborada com a verificação de degradação.

Os resultados obtidos permitiram verificar a eficácia dos processos oxidativos estudados. A porcentagem de degradação das soluções do corante para o processo de fotólise com luz UV/Vis foi inferior quando comparado aos outros processos. O processo do tipo foto-Fenton (FFC) foi o mais efetivo quanto à degradação das soluções do corante, sendo que após 2 horas de exposição à luz a degradação foi total. Já para o processo foto-Fenton adaptado (FFA), a condição que

Figura 4 - Espectros de absorção na região do ultravioleta e visível para a solução do corante índigo B nos diferentes períodos de análise

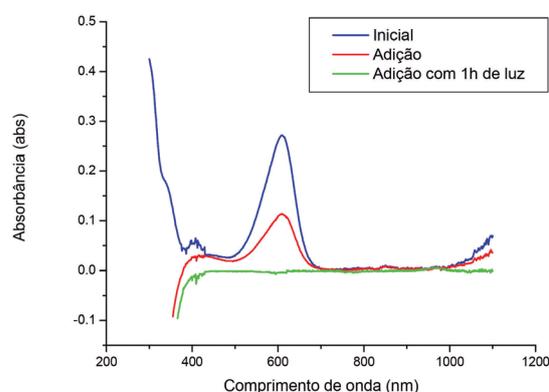


Tabela 1 - Concentração das soluções de índigo (em mol.L-1) após a incidência de luz UV/Vis

Amostra	Concentração (mol L ⁻¹) Após 1 hora	Concentração (mol L ⁻¹) Após 2 horas	Degradação do corante (%)
B = $2,8598 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$	$1,4447 \times 10^{-5}$	$1,4094 \times 10^{-5}$	50,72
C = $1,9065 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$	$1,0219 \times 10^{-5}$	$5,6378 \times 10^{-6}$	70,43
D = $1,5252 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$	$7,3995 \times 10^{-6}$	$2,1141 \times 10^{-6}$	86,13
E = $9,5325 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$	$5,6378 \times 10^{-6}$	0	100,00

Fonte: dados obtidos pelos autores.

Tabela 2 - Concentrações das soluções do corante índigo blue (em mol.L-1) utilizando o processo foto-Fenton

Amostra	Concentração do índigo após a adição dos reagentes do processo Fenton	Concentração (mol L ⁻¹) Após 1 hora	Concentração (mol L ⁻¹) Após 2 horas	Degradação do corante (%)
B = $2,2414 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	$1,7897 \times 10^{-4}$	$5,0813 \times 10^{-6}$	0,0000	100,00
C = $1,5526 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	$1,2477 \times 10^{-4}$	$2,8229 \times 10^{-6}$	0,0000	100,00
D = $1,2308 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	$8,2410 \times 10^{-5}$	$2,2584 \times 10^{-6}$	0,0000	100,00
E = $7,1138 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$	$2,3713 \times 10^{-5}$	$2,2584 \times 10^{-6}$	0,0000	100,00

Fonte: dados obtidos pelos autores.

Tabela 3 - Concentrações das soluções de índigo (mol.L-1) com adição de percarbonato de sódio e incidência de luz UV/Vis

Amostras	0,1% de percarbonato de sódio			0,5% de percarbonato de sódio		
	Concentração das amostras (mol.L ⁻¹)	Concentração (mol L ⁻¹) Após 1 hora	Concentração (mol L ⁻¹) Após 2 horas	Degradação do corante (%)	Concentração (mol L ⁻¹) Após 1 hora	Concentração (mol L ⁻¹) Após 2 horas
B = $2,860 \times 10^{-5}$	$3,952 \times 10^{-6}$	$3,952 \times 10^{-6}$	86,18	$9,598 \times 10^{-6}$	$9,598 \times 10^{-6}$	66,43
C = $1,907 \times 10^{-5}$	$5,646 \times 10^{-6}$	$5,646 \times 10^{-6}$	70,39	$1,524 \times 10^{-5}$	$1,299 \times 10^{-5}$	31,89
D = $1,525 \times 10^{-5}$	$4,517 \times 10^{-6}$	$4,517 \times 10^{-6}$	70,39	$1,299 \times 10^{-5}$	$1,129 \times 10^{-5}$	25,96
E = $9,533 \times 10^{-6}$	$1,694 \times 10^{-6}$	$1,694 \times 10^{-6}$	82,23	$7,904 \times 10^{-6}$	$7,904 \times 10^{-6}$	17,09

Fonte: dados obtidos pelos autores.

se apresentou mais favorável à oxidação do corante presente nas soluções foi a que utilizou percarbonato de sódio em concentração de 0,1% (m/v).

Assim, dentre todos os processos estudados, o que apresentou maior eficácia de degradação foi o Foto-Fenton clássico (FFC). Cabe destacar que as metodologias utilizadas nos diferentes processos são de fácil aplicação e seus produtos são ambientalmente seguros.

REFERÊNCIAS

BAEYER, A.; DREWSEN, V. Darstellung von Indigblau aus Orthonitrobenzaldehyd. **Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft**. v. 15, n. 2, 1882.

VON ELLER, H., Structure de colorants indigoides. V. Comparaison des structures de l'indigo, du thio-indigo et du séléno-indigo. **Bull. Soc. Chim. France**, 1955.

CHRISTIE, R. M. Why is indigo blue? **Biotechnic & Histochemistry**, v. 82, n. 2, 2007.

MOREIRA, S. C. **Efeitos ecotoxicológicos dos corantes índigo sintético e natural sobre a microalga raphidocelis subcapitata e sobre o peixe danio rerio**. 2019. 100 f. Dissertação (Mestrado em Ciências ambientais). Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Sorocaba, 2019.

HUNGER, K. **Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications**. Wiley-VCH, 2003.

FIGUEIREDO, G. C.; CAVALCANTE, A. L. B. L. Calça Jeans - produtividade e possibilidades sustentáveis. **Projética**, v. 1, n. 1, p. 128-145, 2010.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. Bookman, 4 ed. 2011.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVO, A. G.; da SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

de ARAÚJO, M. M. E. **Corantes naturais para têxteis – da Antiguidade aos tempos modernos**. Associação fissional de Conservadores Restauradores de Portugal, n. 3-4, 2006.

CAVALCANTI, J. V. F. L.; LOUREIRO, M. A.; SILVA, A. M. O.; SOBRINHO, M. A. M. S.; NASCIMENTO, C. W. A. Utilização dos processos oxidativos avançados Fenton e percarbonato de

sódio para tratamento de solo contaminado com óleo diesel. **2º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente**, 2010.

MORITA, T. ASSUMPÇÃO, R. M. V.; **Manual de Soluções: Reagentes e Solventes**. 2ª Ed. Editora Blucher, 2007.

PENG, F.; LIN, S. H. Treatment of textile wastewater by electrochemical method. **Water Research**, v. 28, n. 2, 1994.

TREMILIOSI-FILHO, G.; PASCHOAL, F. M. M. Aplicação da tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante índigo blue a partir de efluentes industriais. **Química Nova**, v. 28, nº 5, 2005.

NOGUEIRA, R. F. P.; GUIMARÃES, J. R. Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/h₂o₂ system. **Water Research**, v. 34, n. 3, 2000.

SOUZA, K. R. **Degradação foto-fenton de carbono orgânico total em efluentes da indústria de beneficiamento de castanha de caju**. Dissertação (Mestrado em Engenharia química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2005.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; da SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v. 30, 2007.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME (UNEP). **Sodium percarbonate**. 2005. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/sids/sids/15630894.pdf>>. Acesso em: 17 Jun. 2019.

RUIZ, E. J. R. **Síntesis electroquímica de percarbonato de sodio por medio de reacciones anodicas y catodicas acopladas**. 2008, 152 f. Dissertação (Doutorado em eletroquímica), Centro de investigación y desarrollo tecnológico en electroquímica, México, 2008.

GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74). **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, n. 141, 2001.

PASCHOAL, F. M. M.; TREMILIOSI-FILHO, G. Aplicação da tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante índigo blue a partir de efluentes industriais. **Química Nova**, v. 28, n. 5, 2005.