

# ESTUDO QUALITATIVO DA ADSORÇÃO DO INDIGO BLUE (2,2'-BIS (2,3-DIIDRO-3-OXOINDOLILIDENO)) EM RESINAS POLIMÉRICAS

Leonardo Tavares Esteves Vaz<sup>1</sup>; Patricia Antonio de Menezes Freitas<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Aluno de Iniciação Científica da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT);

<sup>2</sup>Professora da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT).

**Resumo.** O Indigo Blue é um corante muito usado na indústria têxtil e um sério poluente quando despejado sem tratamento no meio ambiente, pois está presente na água de lavagem das lavanderias de calças jeans. Após uma visita à empresa fabricante de corantes DyStar, em parceria acadêmica com o projeto, percebeu-se a necessidade de minimizar a perda do corante no descarte da água residual da lavagem do tecido após o processo de tingimento, que é uma lavagem com o intuito de retirar o corante mal fixado no tecido e parte do corante fixado adequadamente. Sendo assim, foi feito um estudo preliminar qualitativo utilizando as resinas poliméricas Amberlite XAD-2 e XAD-7, para a remoção do corante nos despejos, por meio da espectrofotometria de absorção.

## Introdução

O Indigo Blue é provavelmente uma das substâncias mais antigas conhecidas como corantes e tem sido usado para colorir tecidos de celulose, principalmente de algodão, até os dias de hoje para a manufatura de calças jeans (Meksi, Kechida e Mhenni, 2007).

O tingimento com o Indigo é uma arte antiga. O corante é insolúvel em água e precisa ser reduzido a sua forma leucoindigo usando um agente redutor adequado em meio básico. O agente redutor mais comumente utilizado é o ditonito de sódio, porém a redução do Indigo Blue usando esse agente gera compostos de enxofre que podem contaminar seriamente o meio ambiente e elevam o pH das águas residuais do processo de tingimento (Meksi, Kechida e Mhenni, 2007).

A reação de redução do Indigo Blue representa um processo essencial para as indústrias têxteis e é operado em larga escala pelo mundo inteiro. Essa reação se dá pela troca de dois elétrons entre as duas formas. O Indigo tem um sistema conjugado de dicarbonila em sua molécula e esse sistema desloca sua conjugação para que a redução ocorra, como observado na Figura 1 (Meksi et al., 2012):

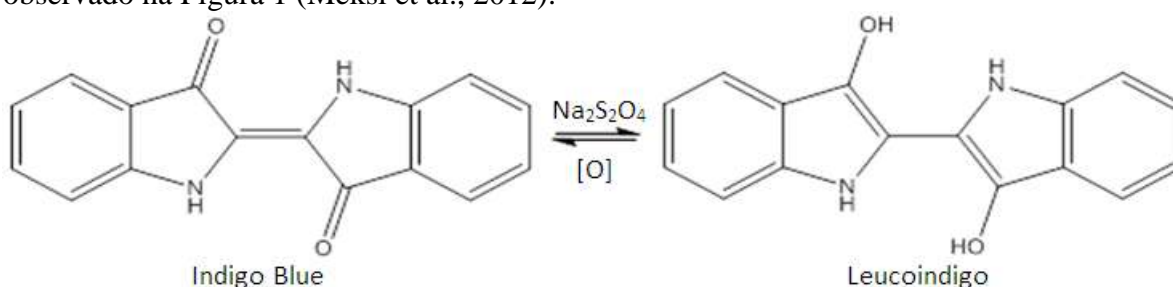


Figura 1 – Reação de redução do Indigo Blue a sua forma leucoindigo.

A confecção de calças jeans é composta primariamente por duas etapas: a de tingimento e a de lavagem. Após uma visita à empresa de corantes DyStar, descobriu-se que o banho de tingimento do tecido já é reutilizado, adicionando os reagentes (Indigo DyStar, ditonito de sódio e soda cáustica 50 °Bè, equivalente a 19 mol.L<sup>-1</sup>) ao banho quando for necessário. Porém há perdas de Indigo na etapa de lavagem do tecido e seria possível a reutilização do corante, se devidamente tratado.

Após o processo de tingimento, o tecido passa por uma série de processos para retirar dele o corante mal fixado, ou em excesso, e até parte do que ficou bem fixado, com o intuito de criar diferentes modelos de jeans. O resíduo desse processo é uma água com grande

quantidade de Indigo presente nela, chamada de água de lavagem, e para descartá-la, é diluída e tem sua DBO reduzida por processos microbiológicos. Porém, essa água ainda contamina os rios onde é lançada, pois pode levar à diminuição da quantidade de oxigênio dissolvido no rio, matar a fauna e a flora e, eventualmente, levar o rio à eutrofização.

Atualmente, existem diversas técnicas de lavagem de jeans, como estonagem, clareamento, corrosão, jato de permanganato de potássio, *snow wash*, *vintage*, entre outros. O que é comum à maioria delas é o desprendimento do Indigo do tecido, seja por processos físicos, como o atrito do jeans com pedras, ou por processos químicos, como o uso de cloro para branquear o tecido. De uma forma ou de outra, todas as lavanderias de jeans acabam desperdiçando Indigo depois do processo de lavagem.

A empresa visitada durante a realização do projeto, a DyStar, colaborou fornecendo amostras de solução de Indigo Blue e do dispersante Sera Sperse para realização dos banhos de tingimento simulando os da indústria têxtil. O Sr. Walter Manzano colaborou com o projeto ao fornecer os dados sobre a formulação do banho de tingimento, o preparo do banho e a titulação potenciométrica do leucoindigo em solução de banho de tingimento. Essas informações também foram encontradas na literatura, estabelecendo uma interface entre o meio acadêmico e a indústria (Meksi, Kechida e Mhenni, 2007).

Os objetivos principais desse projeto são listados a seguir: a) simulação do banho de tingimento encontrado na literatura, b) simulação do banho de tingimento da indústria têxtil, c) determinar a curva padrão de absorção do leucoindigo, d) tingimento de cortes de algodão, e) lavagem do tecido após tingimento, f) espectros de absorção dos banhos de tingimento e da água de lavagem, g) titulação potenciométrica do leucoindigo na simulação de banho de tingimento da indústria têxtil, h) estudo qualitativo da adsorção do corante em resinas Amberlite XAD-2 e XAD-7, i) estudo cinético da adsorção do corante em resinas Amberlite XAD-2 e XAD-7.

Os objetivos c, g e i foram realizados, porém em função da limitação experimental encontrada durante o projeto, não foi possível a avaliação dos resultados, ou seja, esses estudos ainda estão em desenvolvimento.

## **Material e Métodos**

### **Materiais**

Foram usados no projeto os seguintes equipamentos: espectrofotômetro de absorção UV-2600 Shimadzu, balança analítica Adventurer® AR2130 Ohaus, peagâmetro 827 pH lab Metrohm, pipetas Transferpette de (10 – 100) µL e de (100 – 1000) µL, pipeta Multipette® plus Eppendorf com ponteiros de 5 mL e 10 mL, centrífuga LSGH8004 Logen Scientific, agitador magnético com aquecimento digital LS59D-220-400-PI Logen Scientific e vidrarias.

Hidróxido de Sódio NaOH 99,0%, de procedência da empresa Vetec; Ditionito de Sódio Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 85,0% e Indigo Blue C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (262,27 g.mol<sup>-1</sup>) 95,0% CAS number 482-89-3 EINCES number 207-586-9, de procedência da empresa Sigma-Aldrich®; Indigo VAT 40%, de procedência da empresa DyStar e dispersante Sera Sperse MIS foram usados para o preparo dos banhos de tingimento de Indigo Blue.

Sulfato de Zinco Heptahidratado ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 99,0%, Iodeto de Potássio KI 99,0%, Iodato de Potássio KIO<sub>3</sub> 99,9%, Amido Solúvel (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub> e Tiosulfato de Sódio Pentahidratado Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 99,5%, de procedência da empresa Vetec; vaselina líquida de procedência da empresa LBS Laborasa Indústria Farmacêutica LTDA.; Ácido Sulfúrico H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98,0% e Ferricianeto de Potássio K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 99,6%, de procedência da empresa Casa Americana foram usados na padronização da solução para titulação de leucoindigo.

Cortes de algodão de aproximadamente 0,400 g e 18 cm<sup>2</sup> foram usados no processo de tingimento de tecido e as resinas Amberlite XAD-2 e Amberlite XAD-7 foram usadas para a adsorção do corante na água de lavagem do tecido tingido.

## Metodologia

Inicialmente, foram feitas as aferições das pipetas Transferpette A (100 – 1000  $\mu\text{L}$ ) e Transferpette B (10 – 100  $\mu\text{L}$ ), pipetando-se água deionizada a temperatura ambiente com um volume teórico visualizado no medidor da pipeta e pesando a água num béquer em balança analítica. Foram repetidas dez medições para seis volumes diferentes com cada pipeta. Para a aferição dos balões volumétricos 1 e 2 (10 mL) e o balão volumétrico 3 (100 mL), esses foram completados até o menisco com água deionizada e pesados em balança analítica, repetindo-se dez medições para cada balão.

Em seguida, foi preparada uma solução de 500 mL de hidróxido de sódio  $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$  para ser usada durante os experimentos. Para o preparo do banho de tingimento utilizou-se: 0,25 g de Indigo Blue em base seca, 2,5 g de ditionito de sódio, 25 mL de solução aquosa de hidróxido de sódio  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  e 75 mL de água deionizada. Ao invés de 25 mL de solução de hidróxido de sódio  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  foram usados 10 mL de solução de hidróxido de sódio  $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . Esse banho foi aquecido em um kitassato até aproximadamente  $70^\circ\text{C}$  por alguns minutos, então foi retirado do aquecimento e repousado até que atingisse temperatura ambiente. O banho foi transferido para um balão de 100 mL e o volume foi completado com água deionizada até o menisco (Boykin, 1998).

O branco foi preparado nas mesmas condições experimentais da amostra, exceto o analito em estudo. Para a análise no espectrofotômetro foram transferidos 52,6  $\mu\text{L}$  da solução do banho de tingimento de Indigo em base seca ao balão 2 (10 mL) e o balão teve seu volume completado com água deionizada até o menisco. Em seguida, foram adicionados 40,0  $\mu\text{L}$  da solução de  $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$  de hidróxido de sódio para reajustar o pH da solução.

As simulações do processo de tingimento de tecido da indústria foram feitas usando cortes de algodão e soluções recebidas pela empresa DyStar: uma solução de Indigo VAT 40%, referida como Indigo DyStar, que consiste de solução de Indigo Blue pré-reduzido, fabricada pela própria empresa, de densidade conhecida ( $d_{\text{IndigoDyStar}} = 1,226 \text{ g.L}^{-1}$ ) e uma solução de dispersante Sera Sperse. Assim foram preparados banhos como os usados nas indústrias com a seguinte formulação, fornecida pela empresa DyStar:  $2 \text{ g.L}^{-1}$  de dispersante Sera Sperse,  $2 \text{ mL.L}^{-1}$  de soda cáustica  $50^\circ\text{Bé}$  (equivalentes a  $19 \text{ mol.L}^{-1}$ ),  $5 \text{ g.L}^{-1}$  da solução de Indigo DyStar,  $1 \text{ g.L}^{-1}$  de ditionito de sódio. Posteriormente, 100  $\mu\text{L}$  dessa solução foram diluídos no balão 1 (10 mL) para análise no espectrofotômetro.

Em seguida um corte de algodão foi mergulhado em 100 mL dessa solução, usando-se uma pinça, por dez segundos e retirado para contato com o ar por sessenta segundos e repetiu-se esse passo mais nove vezes. Depois, esse corte foi deixado dentro de um béquer de 150 mL com aproximadamente 100 mL de água deionizada por seis minutos, e a água de lavagem resultante foi levada sem diluição ao espectrofotômetro de absorção. Depois, 15 mL dessa água foram postos em contato com 0,100 g da resina Amberlite XAD-2 em um tubo de agitador e outros 15 mL foram postos em contato com 0,100 g da resina Amberlite XAD-7 em outro tubo. Os tubos foram agitados durante 30 minutos a 150 rpm e as soluções contidas neles foram analisadas no espectrofotômetro de absorção posteriormente.

A seguir foi preparada uma solução de 500 mL de tiossulfato de sódio  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ , dissolvendo 6,20 g de tiossulfato de sódio pentahidratado em um balão de 500 mL com água deionizada. Para padronizá-la, foi pesado 0,0725 g de iodato de potássio (puro e seco após uma hora a  $120^\circ\text{C}$  numa estufa) num erlenmeyer de 250 mL e adicionado a ele 25 mL de água deionizada, 2 g de iodeto de potássio e 5 mL de solução de ácido sulfúrico  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ . Em seguida, a solução contida no erlenmeyer foi titulada com a solução de tiossulfato de sódio em uma bureta de 50 mL, com agitação constante, até que a cor da solução se tornasse amarelo pálido. Então ela foi diluída até cerca de 200 mL com água deionizada e adicionou-se 2 mL de solução de amido a 1%. A titulação continuou até que a cor azul desaparecesse e o volume gasto de tiossulfato de sódio foi anotado. Repetiu-se essa titulação mais duas vezes (Vogel, 1978).

Em seguida foi preparada uma solução de 1 L de ferricianeto de potássio  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ , dissolvendo-se 16,6 g de ferricianeto de potássio em um balão de 1 L. A padronização dessa solução foi realizada transferindo 25 mL dela a um erlenmeyer de 250 mL e adicionando 20 mL de uma solução de iodeto de potássio a 10%, 2 mL de ácido sulfúrico  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  e 15 mL de uma solução com 2 g de sulfato de zinco. Titulou-se a solução contida no erlenmeyer com tiosulfato de sódio  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  em uma bureta de 50 mL até que a cor da solução se tornasse amarelo pálido. Então adicionou-se 2 mL de solução de amido e a titulação continuou até que a cor da solução se tornasse azul claro. O volume gasto foi anotado e o procedimento foi repetido mais duas vezes (Vogel, 1978).

Para a titulação do leucoindigo presente no banho de tingimento foram preparados 50 mL de uma solução de  $5 \text{ g.L}^{-1}$  de dispersante Sera Sperse e  $5,2 \text{ mL.L}^{-1}$  de soda cáustica 50 °Bé, transferidos a um béquer de 100 mL. Uma barra magnética foi colocada dentro do béquer e foi adicionada vaselina até que a solução não tivesse mais contato com o ar. A agitação foi ligada e com a pipeta Multipette® plus, usando a ponteira de 10 mL, foram transferidos 10 mL da solução do banho de tingimento de Indigo DyStar dentro da solução no béquer, por baixo da camada de vaselina. Ainda com a pipeta Eppendorf, mas com a ponteira de 5 mL, foi titulada a solução contida no béquer usando a solução padronizada de ferricianeto de potássio  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ , posicionando a ponta da pipeta dentro da solução, até que a cor da solução passasse de amarelo para azul, indicando a viragem do ditonito de sódio presente na solução e anotando o volume gasto, e continuando até que houvesse um brusco aumento do pontencial da solução, indicando a viragem do leucoindigo na solução e anotando o volume gasto novamente.

## Resultados e Discussão

### Aferição

Qualquer vidraria ou equipamento está sujeito a um erro instrumental, inerente à fabricação deles, e o modo mais efetivo de reduzir esse erro ao mínimo é por meio da aferição. Ainda assim, o próprio método da aferição das vidrarias pode gerar erros pessoais ou de paralaxe, portanto a repetição desse procedimento é muito importante para ajudar a reduzir esses erros.

As aferições realizadas das pipetas Transferpette A e B resultaram, respectivamente, nas Figuras 2 e 3. Os volumes experimentais obtidos nas Figuras 2 e 3 vieram da média das dez repetições feitas para cada um dos volumes teóricos, sendo os coeficientes de variação menores que 0,5% para cada média.

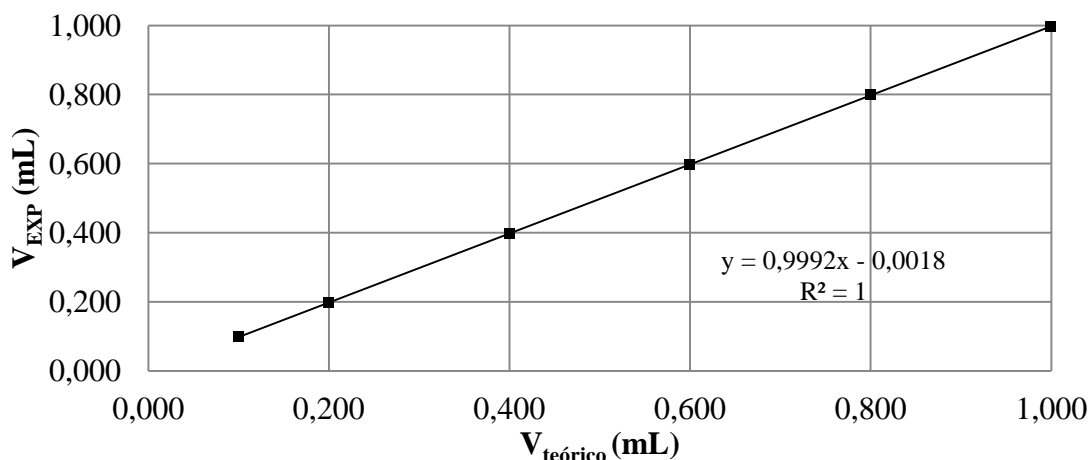


Figura 2 – Gráfico resultante da aferição da pipeta Transferpette A (100 – 1000 µL).

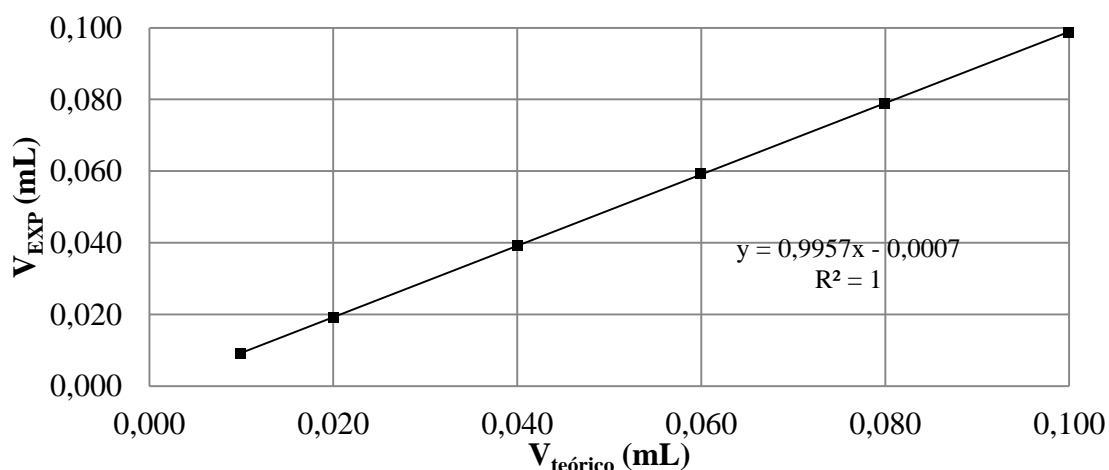


Figura 3 – Gráfico resultante da aferição da pipeta Transferpette B (10 – 100 µL).

Com os dados obtidos da aferição dos balões 1, 2 e 3, foi calculado o volume médio das dez repetições para cada balão, o desvio padrão e o coeficiente de variação. Esses valores foram transcritos nas Tabelas 1, 2 e 3:

Tabela 1 – Média, desvio padrão e coeficiente de variação da aferição do balão 1.

V <sub>médio</sub>	Desvio Padrão	Coeficiente de variação
10,008	0,008	0,08

Tabela 2 – Média, desvio padrão e coeficiente de variação da aferição do balão 2.

V <sub>médio</sub>	Desvio Padrão	Coeficiente de variação
10,03	0,01	0,14

Tabela 3 – Média, desvio padrão e coeficiente de variação da aferição do balão 3.

V <sub>médio</sub>	Desvio Padrão	Coeficiente de variação
99,90	0,03	0,03

### Cálculos

Para determinar a concentração dos reagentes do banho de tingimento de Indigo em base seca:

$$Na_2S_2O_4 = 2,5 \text{ g} \cdot \frac{\text{mol}}{174,11 \text{ g}} \cdot \frac{1}{100 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0,144 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$NaOH = 10,00 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 2,5 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot \frac{1}{100 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{índigo} = 0,25 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{262,27 \text{ g}} \cdot \frac{1}{100 \times 10^{-3} \text{ L}} = 9,53 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Para determinar as massas usadas no branco, de mesma concentração que o banho de tingimento:

$$m_{Na_2S_2O_4} \cdot \frac{85,0 \text{ g}}{100 \text{ g PA}} \cdot \frac{\text{mol}}{174,11 \text{ g}} \cdot \frac{1}{20 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0,144 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\therefore m_{Na_2S_2O_4} = 0,590 \text{ g PA (teórica)}$$

$$m_{\text{pesada}} = 0,588 \text{ g}$$

$$NaOH = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$2,5 \cdot V_{NaOH} = 0,25 \cdot 20 \times 10^{-3}$$

$$V_{NaOH} = 2,00 \times 10^{-3} \text{ L}$$

Para determinar o volume a ser pipetado da solução do banho de tingimento para que a concentração de Indigo levada ao espectrofotômetro fosse  $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ :

$$\begin{aligned} Sol_1 \cdot V_1 &= Sol_2 \cdot V_2 \\ 9,53 \times 10^{-3} \cdot V_1 &= 5,0 \times 10^{-5} \cdot 10,03 \times 10^{-3} \\ V_1 &= 52,6 \mu L \end{aligned}$$

Para o reajuste do pH no balão de 10 mL levado ao espectrofotômetro, uma vez que ao diluirmos o banho de tingimento, seu pH não será mais 12, e deve ser reajustado no balão 2:

$$\begin{aligned} n_{OH^-} &= [OH^-] \cdot V \\ n_{OH^-} &= 10^{-2} \cdot 10,03 \times 10^{-3} = 1,00 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

Usando a solução de hidróxido de sódio  $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ :

$$\begin{aligned} \frac{n_{OH^-}}{V_{NaOH}} &= \frac{1,00 \times 10^{-4} \text{ mol}}{V_{NaOH}} = 2,5 \text{ mol} \cdot L^{-1} \\ \therefore V_{NaOH} &= 40,0 \mu L \end{aligned}$$

Para converter as formulações que continham soda cáustica 50 °Bè foi usada a relação contida na literatura (Green, D. W.; Perry, R., 2007):

$$^\circ Bè = 145 - \frac{145}{d}$$

Sendo d a densidade em  $\text{g.cm}^{-3}$  da solução. Logo, para uma solução de 50 °Bè :

$$d = 1,53 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Green e Perry (2007) escreveram uma tabela que relaciona a densidade de uma solução aquosa de hidróxido de sódio à porcentagem mássica de hidróxido de sódio presente nela, com base na temperatura, que consta na seção 3-88, tabela 3.78 do título citado nas referências. Dessa maneira, para uma solução de hidróxido de sódio de densidade  $d = 1,52 \text{ g.cm}^{-3}$  a  $20^\circ \text{C}$ , temos aproximadamente 50% de massa de hidróxido de sódio por massa de solução. Logo, supondo 1 L de solução:

$$\begin{aligned} \frac{m_{NaOH}}{m_{solução}} &= 50\% \\ \frac{m_{NaOH}}{d \cdot V_{solução}} &= 50\% \\ m_{NaOH} &= 0,50 \cdot 1,53 \cdot 1000 = 765 \text{ g} \\ \therefore C_{NaOH} &= 765 \text{ g} \cdot L^{-1} \end{aligned}$$

Para a solução da formulação do banho de Indigo DyStar 40% ( $2 \text{ mL.L}^{-1}$  de soda cáustica 50 °Bè), temos em 100 mL:

$$m_{NaOH} = \frac{765 \text{ g}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{2 \times 10^{-3} \text{ L}}{1 \text{ L}} \cdot 100 \times 10^{-3} \text{ L} = 0,153 \text{ g}$$

Sendo assim, usando a solução de hidróxido de sódio  $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$  disponível:

$$\begin{aligned} V_{NaOH} &= 0,153 \text{ g} \cdot \frac{\text{mol}}{40,00 \text{ g}} \cdot \frac{\text{L}}{2,5 \text{ mol}} = 1,53 \times 10^{-3} \text{ L} \\ V_{exato} &= 1,5 \text{ mL (pipeta graduada)} \end{aligned}$$

Para determinar as massas dos outros reagentes do banho, na solução de 100 mL:

$$\begin{aligned} C_{Cera} &= \frac{m_{Cera}}{100 \times 10^{-3} \text{ L}} = 2 \text{ g} \cdot L^{-1} \\ \therefore m_{Cera} &= 0,200 \text{ g} \end{aligned}$$

$$m_{\text{pesada}} = 0,201 \text{ g}$$

$$C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4}}{100 \times 10^{-3} \text{ L}} = 1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\therefore m_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4} = 0,100 \text{ g}$$

$$m_{\text{pesada}} = 0,100 \text{ g}$$

$$C_{\text{indigo VAT}} = \frac{m_{\text{indigo VAT}}}{100 \times 10^{-3} \text{ L}} = 5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\therefore m_{\text{indigo VAT}} = 0,500 \text{ g}$$

### Discussão

Inicialmente, esperava-se analisar no espectrofotômetro de absorção uma solução imitando o banho de tingimento de calças jeans da indústria, para fazer uma curva de calibração do indigo, dado que seria conhecida a concentração desse banho e assim determinar quanto indigo foi adsorvido pelas resinas, por meio de uma nova análise no espectrofotômetro após o contato com a resina.

Após o preparo do banho de tingimento para análise no espectrofotômetro usando o Indigo em base seca, notou-se que o banho continha grandes partículas sólidas azuis em sua superfície, mesmo após o reajuste do pH e assim não seria possível confiar no espectro de absorção gerado. Por mais que fosse obtido um banho muito amarelado, indicando que o Indigo se apresentava na forma leuco, ainda assim havia muito sólido azul na superfície do banho, significando que parte do Indigo não havia dissolvido na solução. Foi testada outra formulações para o banho, com proporção de 1:10:100 em massa de Indigo: hidróxido de sódio: ditionito de sódio, mas ainda assim foi impossível reduzir completamente o Indigo.

Ao diluir a solução imitando o banho de tingimento para o espectrofotômetro, o resultado era uma solução de cor levemente amarelada, indicando que havia Indigo na forma leuco, mas com partículas sólidas azuis, pois ao pipetar a solução do banho num balão aferido de 10 mL, essa pequena quantidade de solução oxidava em contato com o ar do balão.

Mais a fundo, foi tomada a estratégia de previamente adicionar água deionizada e ditionito de sódio ao balão aferido, para depois adicionar o volume da solução de Indigo pipetado, mas ainda assim o Indigo oxidava.

Mesmo com o uso da solução de Indigo fornecida pela empresa DyStar, os banhos de tingimento para simulação ainda continham partículas sólidas azuis. Após trinta minutos num agitador, os sólidos haviam sido depositados no fundo do recipiente, mas ao transferir a solução para um balão de 10 mL, pequenas partículas azuis apareciam na solução.

Após a lavagem do algodão tingido, a água de lavagem resultante foi levada ao espectrofotômetro, sem diluição e teve seu espectro de absorção comparado com uma solução de Indigo DyStar, que foi diluída transferindo-se 100  $\mu\text{L}$  da solução original no balão 1. O branco usado foi uma solução de ditionito de sódio 1  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  e hidróxido de sódio 0,25  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Os resultados são mostrados na Figura 4:

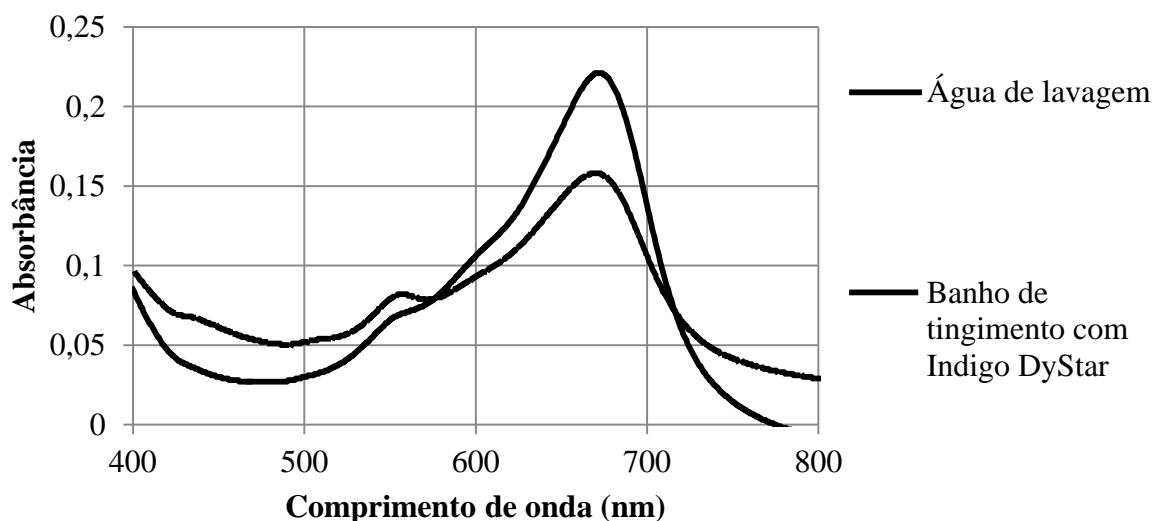


Figura 4 – Espectro de absorção da água de lavagem e do banho de tingimento.

Assim é possível dizer que o Indigo contido no banho de tingimento está no mesmo estado de oxidação que o Indigo contido na água de lavagem, pois apresentam pico de máxima absorbância no mesmo comprimento de onda. O espectro da água de lavagem resultou num pico maior de absorbância pelo fato de que essa água não foi diluída, enquanto o banho de tingimento foi diluído no balão 1, mas apesar disso ambos os espectros são muito similares.

Também foram feitos testes comparando a forma sulfonada do Indigo Blue, o banho de tingimento de Indigo DyStar, o banho de tingimento de Indigo Blue base seca e uma solução de apenas ditionito de sódio  $1 \text{ g.L}^{-1}$ . O branco usado foi água deionizada. O resultado dessa comparação é mostrado na Figura 5:

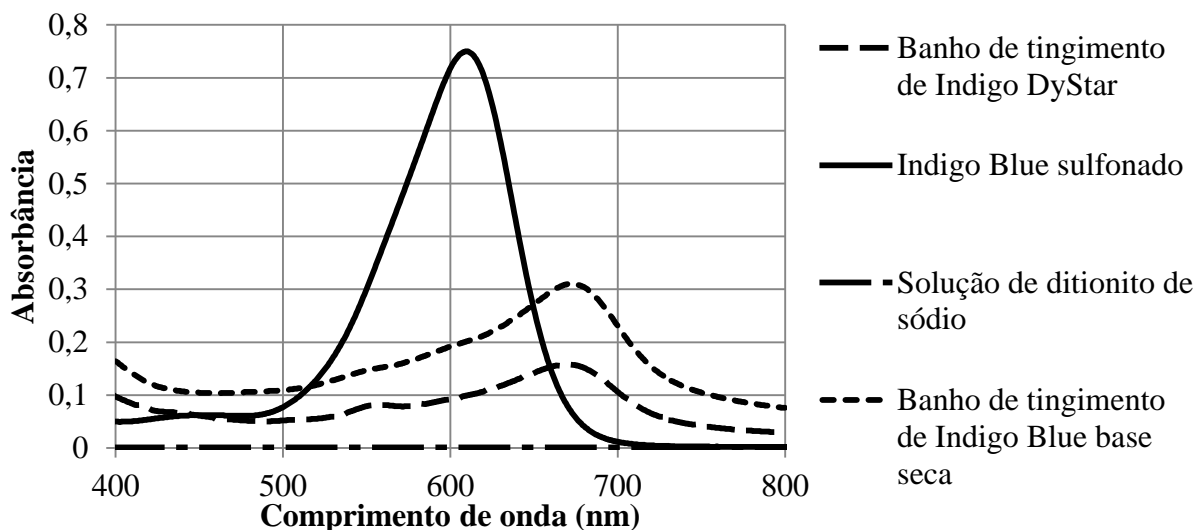


Figura 5 – Comparação dos espectros do Indigo Blue sulfonado, do Indigo DyStar e do Indigo em base seca.

A partir da análise desse gráfico é perceptível a diferença do comprimento de onda do pico de máxima absorbância do Indigo Blue sulfonado e do banho de tingimento de Indigo DyStar e de Indigo em base seca, que já era esperada em razão da diferença dos grupos auxóforos para esses dois estados do Indigo. Também pode-se dizer que o ditionito de sódio não altera o espectro da solução, pois seu espectro resultou em zero em todos os comprimentos. Observa-se que o Indigo Blue presente em ambos os banhos de tingimento apresenta o mesmo estado de oxidação, já que seus espectros obtiveram um pico de máxima absorbância em comprimentos de onda muito próximos.



O estudo qualitativo da adsorção do corante nas resinas XAD-2 e XAD-7 em contato com a água de lavagem resultou na Figura 6:

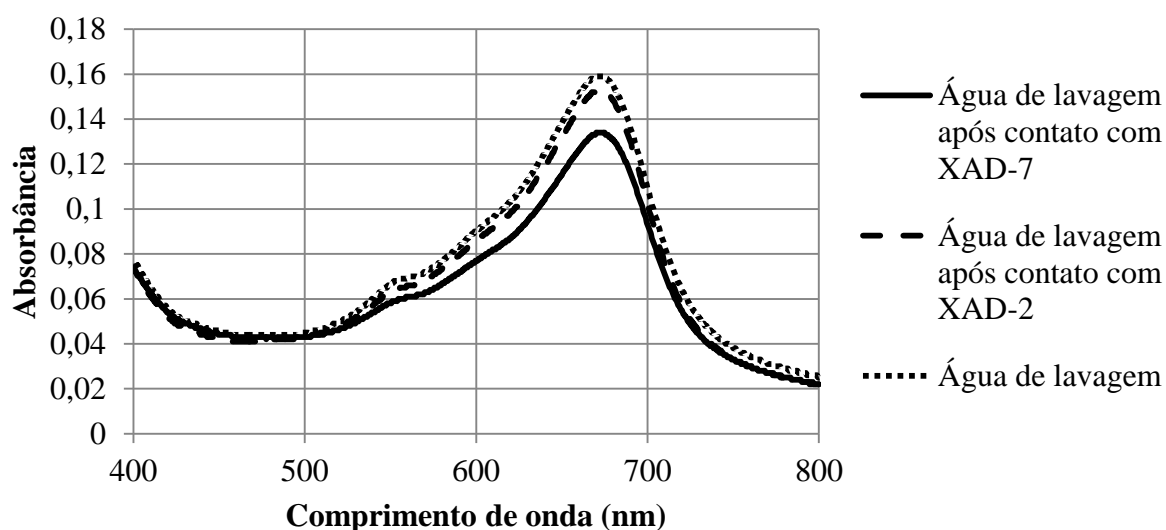


Figura 6 – Estudo qualitativo do contato das resinas XAD-2 e XAD-7 com a água de lavagem.

Pela análise desse espectro de absorção é possível notar que a adsorção do corante na resina XAD-2 se provou ineficiente, pois mesmo com a agitação do tubo, a resina não tinha afinidade com a água de lavagem e apenas mantinha contato com a superfície da água de lavagem (a resina XAD-2 é apolar). No entanto, a resina XAD-7 adsorveu alguma quantidade do corante, já que o espectro de absorção da água em contato com essa resina teve um pico de absorbância máxima menor que o da água de lavagem original, pois essa resina é mais polar que a outra e pode obter contato com todo o líquido durante a agitação. Porém, ainda são necessários estudos mais aprofundados para determinar a eficiência dessa adsorção, uma vez que a resina não diminuiu muito significativamente a absorbância da água de lavagem, ou seja, adsorveu pouca quantidade de corante.

Após o preparo do banho de tingimento com o Indigo DyStar foi possível determinar a quantidade de ditionito de sódio na solução pela viragem da cor de amarelo para azul escuro, porém não foi possível notar o brusco aumento do potencial para determinar a quantidade de leucoindigo em solução. O potencial inicial da solução era -330 mV e durante a titulação aumentava até no máximo -320 mV, diferentemente de quando foi feito na empresa, o potencial variou de -750 mV até -400 mV e na literatura, variou de -600 mV até -50 mV (Meksi, Kechida e Mhenni, 2007).

## Conclusões

A aferição é de grande importância para conferir validade aos resultados obtidos no laboratório e garantir a minimização de erros instrumentais por conta dos equipamentos e vidrarias usados.

Apesar das estratégias tomadas, não foi possível determinar a curva padrão para a forma leucoindigo do corante Indigo Blue usando o espectrofotômetro de absorção disponível por conta da inevitável e rápida oxidação do corante após sua redução para a forma solúvel em água. Mesmo em soluções com grande excesso de redutor, parte do corante permaneceu oxidada. Supõe-se que se a redução fosse feita dentro de uma câmara com gás inerte, como nitrogênio, seria possível preparar um banho de tingimento com apenas a forma leucoindigo do corante, porém ainda assim seria impossível obter um espectro de absorção confiável, já que parte do Indigo se oxidaria na transferência da solução para a cubeta do espectrofotômetro.

Após as tentativas de titulação do leucoindigo em solução do banho de tingimento preparado da mesma maneira que na empresa DyStar, não foi conseguida a reprodutibilidade dos resultados verificados na empresa ou na literatura pelo fato da solução já começar a titulação oxidada. Conclui-se que houve algum erro de cálculo ou a solução de Indigo DyStar oxidou durante o processo de preparo e necessitaria de um reajuste para ser usada na fórmula fornecida pela empresa.

Ainda não se compreende como o banho de tingimento de Indigo DyStar e a água de lavagem possuem um espectro tão similar, como mostrado na Figura 4. Conclui-se que o Indigo em ambas as amostras analisadas estão no mesmo estado de oxidação, porém podem estar tanto na forma oxidada como na forma leucoindigo. Uma explicação plausível para esse fato é que pode haver uma grande quantidade de Indigo oxidado no próprio banho de tingimento, mas esse espectro não é confiável pelo fato que havia pequena quantidade de partículas sólidas no banho de tingimento mesmo depois de diluído para o espectrofotômetro de absorção. Será usado o método da adição de padrão como um meio de contornar o problema da rápida oxidação do leucoindigo.

O estudo qualitativo da adsorção das resinas XAD-2 e XAD-7 em contato com a água de lavagem provou que a adsorção da resina XAD-2 é ineficiente para essa água e a adsorção da resina XAD-7, apesar de pequena, possivelmente pode ser calculada e estudada com mais detalhes.

O contato com a indústria foi extremamente importante para a formação acadêmica dos alunos envolvidos no projeto, oferecendo uma visão mais próxima da realidade do meio industrial. Apesar do encerramento do projeto, esse estudo continuará a ser executado pelos alunos até que se obtenha a conclusão desejada.

## Referências Bibliográficas

- Boykin, D. W. (1998) A Convenient Apparatus for Small-Scale Dyeing with Indigo. *Journal of Chemical Education*, **75**, 769-770.
- Perry, R. H.; Chilton, C. H. (1980) *Manual de Engenharia Química*. 5ª Edição. Rio de Janeiro, Editora Guanabara. s.1, 28; s.3, 88.
- Meksi, N.; Ben Ticha, M.; Kechida, M.; Mhenni, F. (2012) Using of ecofriendly  $\alpha$ -hidroxycarbonyls as reducing agents to replace sodium dithionite in indigo dyeing processes. *Journal of Cleaner Production*, **24**, 149-158.
- Meksi, N.; Kechida, M.; Mhenni, F. (2007) Cotton dyeing by indigo with borohydride process: Effect of some experimental conditions on indigo reduction and dyeing quality. *Chemical Engineering Journal*, **131**, 187-193.
- Morita, T.; Assumpção, R. N. V. (1972) *Manual de Soluções, Reagentes e Solventes*. 2ª Edição. São Paulo, Blucher. 66-68, 80 .
- Vogel, A. (1978) *Análise Inorgânica Quantitativa*. 4ª Edição. Rio de Janeiro, Editora Guanabara. 276-286.