

## APLICAÇÃO DA TECNOLOGIA DE ELETROFLOCULAÇÃO NA RECUPERAÇÃO DO CORANTE ÍNDIGO BLUE A PARTIR DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

Fabiana Maria Monteiro Paschoal e Germano Tremiliosi-Filho\*

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, 13560-970 São Carlos - SP

Recebido em 16/4/04; aceito em 31/1/05; publicado na web em 30/6/05

APPLICATION OF THE ELECTROFLOCCULATION TECHNOLOGY FOR THE RECOVERY OF INDIGO BLUE FROM INDUSTRIAL EFFLUENTS. The indigo blue dye is widely used in the textile industry. When discarded, besides polluting the environment, it affects the appearance and transparency of aquatic bodies, causing damage to flora and fauna. The removal of this dye from industrial effluents is difficult due to its resistance towards degradation. This work proposes the recovery of indigo blue by electroflocculation, as a subsidy for the treatment of effluents from the jeans industry.

Keywords: electroflocculation; indigo blue dye;  $PbO_2$ .

### INTRODUÇÃO

As indústrias têxteis requerem grandes quantidades de água, corantes e produtos químicos ao longo de uma complexa cadeia produtiva. Isto torna o processamento têxtil gerador de uma significativa quantidade de despejos aquosos altamente poluidores do meio ambiente, contendo elevada carga orgânica, cor acentuada e compostos tóxicos.

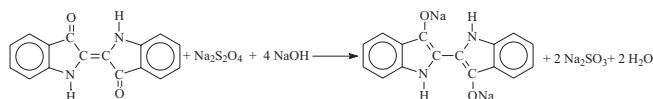
A legislação ambiental, cada vez mais rigorosa, está obrigando que os efluentes industriais sejam tratados antes do descarte, para evitar problemas ecológicos e toxicológicos sérios<sup>1-3</sup>.

A remoção de corantes de efluentes industriais é uma tarefa estafante e desafiadora, porque, em geral, eles são estáveis e de difícil degradação<sup>4-6</sup>. Uma forte coloração é a característica mais notória no efluente têxtil e está associada aos corantes empregados no tingimento. Apesar de sua coloração bem visível, a concentração do corante no efluente é baixa<sup>7</sup>, afetando não só a estética, mas a transparência das águas e a solubilização de gases em lagos, rios e outros corpos aquáticos<sup>1</sup>, causando danos à flora e à fauna<sup>8</sup>. A remoção ou a descoloração de corantes de águas residuárias constituiu-se em uma grande preocupação da indústria têxtil, antes do descarte, devido à rigorosa legislação vigente<sup>9,10</sup>.

O índigo blue é usado no tingimento de fios de algodão empregados na manufatura do tecido conhecido como jeans<sup>11</sup>. É um composto azul, insolúvel em água e conhecido desde longa data. Era extraído de plantas<sup>12</sup> antes da introdução do índigo sintético comercial<sup>13</sup>. A característica química deste composto é a presença do grupo cetônico ( $C=O$ ), que é 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<sup>13,14</sup>.

Na indústria têxtil, o índigo blue (azul) é reduzido à forma leucoíndigo (verde) pelo ditionito de sódio em solução alcalina (Esquema 1), para se tornar solúvel em meio aquoso. A forma leuco, por sua vez, é fixada na fibra pela reoxidação com o ar<sup>15</sup>, regenerando a forma original do corante (azul) sobre a fibra.

Cerca de 5 a 20% do corante é perdido no processo de tingimento. Se essa perda for descartada diretamente no meio ambiente, poderá gerar sérios problemas nos processos biológicos aquáticos fundamentais<sup>16</sup>.



Esquema 1. Reação de redução química do índigo a leucoíndigo pelo ditionito

As principais técnicas para descoloração de rejeitos envolvem processos de adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, biodegradação, floculação, etc.

Os corantes têxteis são produzidos para resistir à exposição ao suor, sabão, água, luz ou agentes oxidantes. Esta alta estabilidade torna-os menos receptivos à biodegradação<sup>1</sup> que, potencialmente, é o processo mais barato de degradação.

O tratamento biológico é o mais utilizado pela indústria têxtil. Este método baseia-se na degradação do corante pela ação enzimática de microorganismos, através de processos bioquímicos<sup>17</sup>. O emprego de métodos biológicos e químicos combinados no tratamento de efluentes têxteis tem mostrado grande eficiência<sup>18</sup>. Os efluentes contendo os corantes trifênil-metano, indigóides, azo e antraquinônicos, tratados com a lacase imobilizada do fungo *Trametes hirsuta*, tiveram a toxicidade reduzida em 80%<sup>19</sup>.

O tratamento de efluente têxtil contendo especificamente o corante índigo blue foi realizado pelo fungo *Ligninolytic basidiomyceti* e resultou em uma boa descoloração e em uma significativa redução na toxidez do efluente<sup>20</sup>.

A técnica fotoquímica, empregando a radiação UV, não se mostrou eficiente na degradação do índigo. Adicionalmente, o efeito isolado do peróxido de hidrogênio para tratamento deste corante foi desprezível. Entretanto, um tratamento combinado UV/ $H_2O_2$  decompôs o índigo<sup>21</sup>. Pulsos de laser também apresentaram a capacidade de remover a cor do índigo em águas residuais<sup>22</sup>.

Poucos estudos têm sido conduzidos na aplicação de métodos baseados em processos eletroquímicos<sup>23</sup>. Pesquisas realizadas, utilizando eletrodo recoberto por filme de diamante dopado com boro, mostraram a grande eficiência deste material na degradação dos corantes sandocril (amarelo, azul, verde e vermelho) e sandolam (alaranjado). Uma possível fragmentação e um rearranjo das moléculas foram propostos como um resultado do tratamento eletroquímico<sup>24</sup>. Já Szpyrkowicz e colaboradores<sup>23</sup> aplicaram a oxidação eletroquímica para um efluente contendo uma mistura de

\*e-mail: germano@iqsc.usp.br

corantes ácidos e reativos e obtiveram, por meio desta, uma remoção da coloração do efluente final em torno de 90%. Merecem destaque os trabalhos de degradação fotoeletroquímica do corante azul reativo 19<sup>25,26</sup>. Bertazzoli e Pelegrini<sup>25</sup> mostraram que, após 1 h de tratamento, 90% do corante havia sido degradado. Por outro lado, a degradação fotocatalítica eletroquimicamente assistida, sobre anodo do tipo dimensionalmente estável, Ti/Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub>, reduziu o teor do corante azul reativo 19 da ordem de 50%, após 2 h de tratamento<sup>26</sup>. A degradação fotoeletroquímica dos corantes laranja-brilhante de remazol e laranja 16, sobre ânodos de Ti/TiO<sub>2</sub>, mostrou-se altamente eficiente, descolorindo a solução e provocando significativa desmineralização dos orgânicos depois do tratamento<sup>3,27</sup>.

Em geral, apesar de efetivas, as técnicas de adsorção são lentas, não-econômicas e aplicáveis apenas em pequena escala. Por outro lado, apesar de a nanofiltração e a osmose reversa serem empregadas em grandes volumes de efluentes, de modo rápido e satisfatório, apresentam alto custo e a limpeza das membranas é problemática<sup>28</sup>.

A oxidação com oxidantes clorados pode formar produtos tóxicos, ou não-biodegradáveis. O uso de ozônio pode ser eficiente, porque age rapidamente nos centros nucleofílicos do corante, destruindo sua estrutura ressonante responsável pela cor, porém apresenta alto custo<sup>29</sup>.

Os processos oxidativos avançados, baseados na geração do radical reativo  $\cdot\text{OH}$ , podem promover a degradação de corantes em poucos minutos, sendo, potencialmente, um método interessante de se estudar<sup>30</sup>.

A maioria dos tratamentos de remoção do índigo blue acima mencionados são empregados em efluentes contendo baixa carga do corante, da ordem de ppm. Entretanto, quando o teor do corante, em águas residuais, for bem acima desse nível mencionado, outras técnicas precisam ser utilizadas. Se adicionalmente, o corante mostrar uma estrutura molecular planar com alto grau de conjugação, como no caso específico do índigo, tornar-se-á bastante atrativo aplicar tratamentos por floculação, flotação ou coagulação, devido à tendência de agregação molecular que podem exibir.

Considerando que o índigo é uma molécula altamente estável, insolúvel em meio aquoso e recalcitrante, sua floculação deverá envolver uma etapa de pré-tratamento, usando-se coagulantes/floculantes como, alumínio, sulfato ferroso ou polieletrólitos. O lodo formado deve ser removido. A desvantagem deste método está na formação de grandes quantidades de lodo, cuja posterior degradação apresenta sérios problemas<sup>8</sup>.

Entretanto, na eletroflotação não há necessidade da etapa de adição de floculantes. Adicionalmente, a formação do lodo residual indesejável pode ser evitada. Trata-se de um processo eletroquímico baseado na geração de bolhas de gás (geralmente, O<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>), as quais substituem os aditivos floculantes. O processo consiste, ao todo, em quatro etapas: (1) geração de pequenas bolhas de gás; (2) contato entre as bolhas e as partículas em suspensão; (3) adsorção das pequenas bolhas de gás na superfície das partículas e (4) ascensão do conjunto partículas/bolhas para a superfície. Então, toda a matéria em suspensão é eletroflotada, provocando o clareamento do líquido tratado. Na superfície, forma-se uma camada de espuma que contém as partículas flotadas que são facilmente removidas.

Ciardelli e Ranieri<sup>29</sup> mostraram que a eletrofloculação pode ser um método promissor no processo de reciclagem da água, uma vez que combina a oxidação parcial do poluente, por via eletrolítica, com a precipitação físico-química ou eletroquímica do lodo. No caso específico de efluentes contendo o índigo blue, este método, em princípio, poderá adequar-se perfeitamente, uma vez que com-

бина a etapa de eletrooxidação, em que o leucoíndigo (solúvel) se transformará no corante índigo blue, que é insolúvel, e este se precipitará como partículas emulsificadas. A geração anódica *in situ* de bolhas de oxigênio provocará a floculação das partículas do corante, que facilmente poderão ser recuperadas. O eletrodo de  $\beta\text{-PbO}_2$  exibe condições adequadas para promover este processo por apresentar alta estabilidade em altos potenciais anódicos, além de ser um bom material para gerar oxigênio molecular e oxidar orgânicos. Embora nada tenha sido encontrado na literatura com respeito à eletrofloculação do índigo, o estudo desse caminho torna-se atrativo de ser pesquisado, fornecendo subsídios para recuperação, reaproveitamento e reutilização do índigo blue, através de um processo ecologicamente *limpo* e que atende às regras de proteção ambiental. Então, o objetivo geral deste trabalho é buscar uma adequação da tecnologia da eletrofloculação para tratamento de efluentes industriais contendo o corante índigo blue, para sua recuperação e posterior reutilização.

## PARTE EXPERIMENTAL

A solução de trabalho constituiu-se de uma mistura de 5,0 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> do corante índigo blue (Aldrich, ~ 95%), 1,0 mol L<sup>-1</sup> de NaOH (Merck, P.A.) e 5,0 x 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> de ditionito de sódio (Merck, P.A.). As soluções foram sempre armazenadas após saturação com argônio ou nitrogênio, para garantir total ausência de oxigênio.

Os ensaios de eletrofloculação foram realizados em uma célula de vidro Pyrex<sup>®</sup> de dois compartimentos, unidos por uma conexão de Teflon<sup>®</sup> que continha uma membrana separadora de Nafion<sup>®</sup>, para não permitir a mistura das soluções dos compartimentos anódico e catódico. A capacidade da célula foi de 100 mL (80 mL no compartimento anódico e 20 mL no catódico). Tampas de Teflon<sup>®</sup> vedavam os compartimentos anódico e catódico do meio exterior. Os eletrodos e borbulhadores de gás estavam fixados nas tampas. A tampa do compartimento anódico continha um pequeno furo vedado que, quando necessário, era aberto para retirada de alíquotas da solução eletrolisada para análise. O eletrodo de referência terminava em um capilar de Luggin. Os potenciais aplicados nos ensaios de eletrofloculação foram de 0,9; 1,4 e 1,8 V, gerando correntes da ordem de 14, 150 e 300 mA cm<sup>-2</sup>, respectivamente.

Como eletrodo de trabalho, utilizou-se o carbono vítreo (0,071 cm<sup>2</sup>) para os experimentos de voltametria cíclica, e  $\beta\text{-PbO}_2$ , obtido por eletrodeposição sobre folha de platina de área de 1 cm<sup>2</sup>, para eletrofloculação. A eletrodeposição do  $\beta\text{-PbO}_2$  foi feita empregando-se uma solução estoque obtida por dissolução de 50 g de PbO (Vetec, 99%) em 100 mL de ácido perclórico 30% (Merck, P.A.). O banho de deposição constituiu-se de 4 partes da solução estoque para uma parte de água. A eletrodeposição foi feita empregando-se platina como contra-eletrodo e aplicando-se uma corrente de 1,25 mA cm<sup>-2</sup>. O tempo de deposição foi da ordem de 5 dias na temperatura ambiente, com troca diária da solução eletrolítica<sup>31</sup>.

O eletrodo de referência empregado nos estudos voltamétricos e de eletrofloculação foi o eletrodo de calomelano saturado (Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(s), KCl(sat)), ao qual todos os potenciais, neste trabalho, estão referenciados. O contra-eletrodo constituiu-se de uma placa de carbono vítreo de 2,3 cm<sup>2</sup>, eletricamente conectada a um fio de platina.

Todas as soluções foram preparadas com água purificada pelo sistema milli-Q (Millipore).

Foram realizadas caracterizações do corante, antes e após o processo de eletrofloculação por espectroscopia de UV-visível (espectrômetro Hitachi U-3501), voltametria cíclica (potenciostato EG&G 270), cromatografia líquida de alta resolução, HPLC,

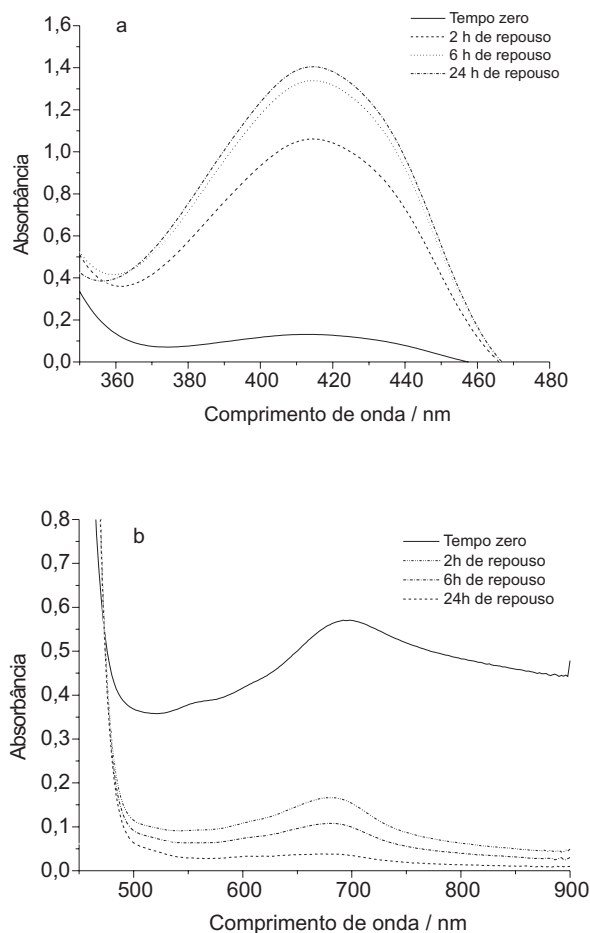
(cromatógrafo Shimadzu LC-10AD VP, detector UV-vis. SPDM 10-A VP, coluna C18), análise elementar (analisador CE Instruments EA 1110 CHNS-O), microscopia eletrônica de varredura (microscópio LEO 440) e espectroscopia na região do infravermelho (espectrômetro Bomem MB-102).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Estudos da estabilidade da solução de índigo blue ao longo do tempo por espectroscopia de UV-visível

Com o objetivo de acompanhar a estabilidade da solução de corante na sua forma leucoíndigo, na ausência de oxigênio, foram levantados espectros UV-visível, em função do tempo. A Figura 1 mostra os espectros obtidos nos tempos 0, 2, 6 e 24 h, em duas regiões espectrais.

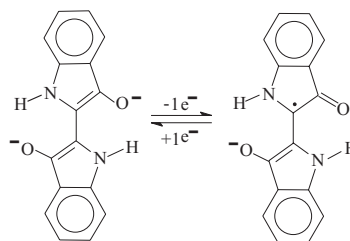
Observa-se que a absorvância da banda em 415 nm (região da cor complementar verde-amarelada) aumenta com o tempo de repouso da solução, enquanto que para a banda em 680 nm (região da cor complementar verde-azulada) a absorvância diminui. A solução recém-preparada apresenta uma coloração verde-escura, que, com o passar do tempo e na ausência de oxigênio, se altera para



**Figura 1.** Espectros de UV-vis da solução aquosa de corante índigo blue em  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH e  $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de ditionito de sódio, na ausência de oxigênio e após diferentes tempos de preparação entre 0 e 24 h. (a) intervalo espectral de 350 a 480 nm, concentração do corante  $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; (b) intervalo espectral de 450 a 800 nm, concentração do corante  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

verde-amarelada (após 6 h de repouso), chegando a amarelo-esverdeada, depois de 24 h. O aumento da absorvância da forma amarelada, em  $\lambda = 415 \text{ nm}$ , e a diminuição da absorvância da forma esverdeada, em  $\lambda = 680 \text{ nm}$ , indicam que o sistema tende a buscar um estado de equilíbrio entre as formas que possuem coloração esverdeada e amarelada.

A forma leucoíndigo do corante é de coloração verde, enquanto que o seu correspondente ânion índigo radical é de cor amarelada, sendo que estas formas devem estar em equilíbrio químico depois de várias horas de repouso da solução, sob atmosfera de nitrogênio, como ilustrado no Esquema 2<sup>32,33</sup>.



**Esquema 2.** Representação do equilíbrio entre o leucoíndigo e o ânion índigo radical

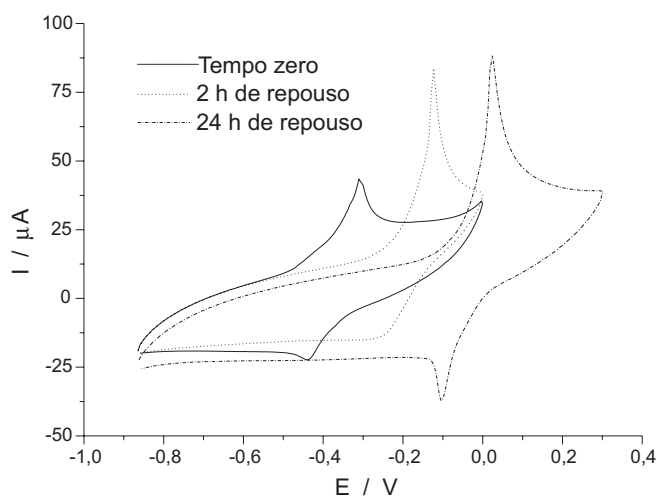
Sumarizando, a evolução dos espectros UV-visível como uma função do tempo de repouso da solução de corante, sob atmosfera de nitrogênio, indica que esta se estabiliza, quando as espécies leucoíndigo/ânion índigo radical atingem o equilíbrio representado no Esquema 2. Deve ser mencionado que o par redox  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4/\text{Na}_2\text{SO}_3$ , que está em excesso na solução, pode abstrair ou liberar os elétrons necessários até que o equilíbrio se estabeleça.

### Estudos voltamétricos da oxidação do leucoíndigo/ânion índigo radical a índigo blue

A partir de um ponto de vista puramente eletroquímico, o sistema leucoíndigo/ânion índigo radical pode ser oxidado ao índigo blue, que é insolúvel em meio aquoso. Entretanto, é de se esperar que este processo de oxidação não seja simples, devendo envolver etapa de bloqueio superficial (adsorção e deposição) pelo corante insolúvel que se formará.

A oxidação das formas leucoíndigo e ânion índigo radical ao corante pode ser visualizada através dos voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 2.

Estes voltamogramas foram obtidos para solução recém-preparada e soluções repousadas por 2 e 24 h sob atmosfera de argônio. Depois de 4 h de repouso da solução, na ausência de oxigênio, a forma do voltamograma não se altera significativamente, quando comparada ao de 24 h de repouso. O aspecto pontiagudo do pico de oxidação e o aparecimento de um correspondente pequeno pico de redução, que aumenta de intensidade com o tempo de repouso da solução, são característicos de um processo de bloqueio parcial da superfície eletródica pelo produto formado na etapa de oxidação. Este pode ser atribuído à deposição do índigo blue que recobre parcialmente a superfície do eletrodo de carbono vítreo. O pequeno pico de redução deve estar associado à formação do ânion radical a partir da redução de uma pequena parte do índigo blue previamente depositado. O grande afastamento para potenciais anódicos, da ordem de até 350 mV, observado para os picos de oxidação e redução, após o repouso da solução, deve-se ao deslocamento do equilíbrio leucoíndigo/ânion índigo radical na direção do ânion radical, estabilizando-o e, conseqüentemente, afetando sensivel-

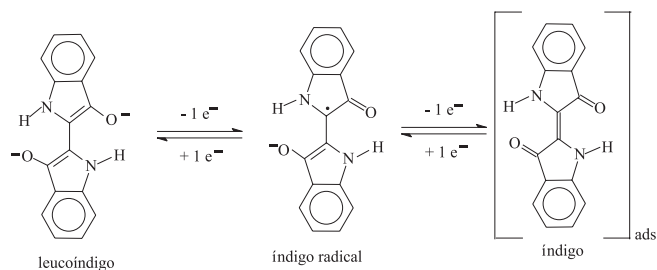


**Figura 2.** Voltamogramas cíclicos para a oxidação do leucoíndigo sobre eletrodo de carbono vítreo, na ausência de oxigênio e após diferentes tempos de repouso da solução: 0, 2 e 24 h.  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ , solução:  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de índigo blue +  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de ditionito de sódio +  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH

mente a cinética do processo. Assim, uma vez que houve um aumento na estabilidade do sistema leucoíndigo/ânion índigo radical, o mesmo necessita de maior energia, e conseqüentemente potencial, para se oxidar ao corante.

Adicionalmente, o aumento observado da corrente do pico de oxidação com o repouso da solução indica que uma maior quantidade das espécies em equilíbrio estão sendo oxidadas ao corante, com o aumento do tempo de repouso da solução. Este comportamento é esperado, uma vez que o aumento de corrente acompanha o crescimento do potencial na direção anódica, assim, mais espécies devem ser oxidadas, como uma conseqüência do aumento do potencial.

O Esquema 3 ilustra um possível mecanismo da reação que ocorre durante o processo de oxidação eletroquímica do leucoíndigo ao corante índigo via ânion índigo radical.



**Esquema 3.** Mecanismo proposto para a reação que ocorre durante o processo de eletrooxidação do leucoíndigo a índigo, via ânion índigo radical

### Ensaios de eletrofloculação realizados sob condições de potencial controlado

Com base nas informações voltamétricas, que mostram a viabilidade da oxidação do leucoíndigo ao corante índigo blue em baixos potenciais anódicos, pode-se prever que eletrólises da solução do corante solubilizado, em potenciais anódicos significativos, deverão promover a oxidação do leucoíndigo e/ou índigo radical ao corante índigo blue. Adicionalmente, se o potencial anódico aplicado for suficientemente alto, capaz de gerar quantidades expressivas de pequenas bolhas de oxigênio, o fenômeno da

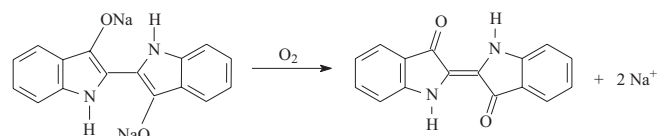
eletrofloculação deverá ocorrer paralelamente. Assim, foram realizadas eletrólises a potencial controlado da solução leucoíndigo, com o intento de, além de flocular o índigo blue, buscar as condições mais adequadas para eletrofloculação. Então, foram escolhidos potenciais de eletrólise que geram quantidades significativamente distintas de gás oxigênio, ou seja, 0,9; 1,4 e 1,8 V.

A eletrólise da solução de corante solubilizado na concentração de  $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  sobre o eletrodo de  $\beta\text{-PbO}_2$ , aplicando-se um potencial de 0,9 V, gerou uma corrente da ordem de  $14 \text{ mA cm}^{-2}$ . Sob esta condição, a quantidade de gás oxigênio desprendida da superfície do eletrodo de  $\beta\text{-PbO}_2$  foi visivelmente desprezível. A formação visual do corante índigo blue, como um precipitado insolúvel e emulsificado na solução, levou cerca de 5 h. Neste caso, não se observou a ocorrência clara do fenômeno da eletrofloculação. A não formação de flóculos, adicionada ao longo tempo requerido para oxidação e precipitação do corante, compromete a aplicação tecnológica deste possível processo de remoção do orgânico, sob condição de potencial relativamente baixo.

A formação do corante no potencial de 0,9 V, a partir do leucoíndigo e do ânion índigo radical solubilizados na solução, deu-se preferencialmente por um caminho eletroquímico, como ilustrado no Esquema 3.

As correntes observadas nas eletrólises realizadas em potenciais onde o desprendimento de oxigênio é muito mais expressivo, 1,4 e 1,8 V foram de  $150$  e  $300 \text{ mA cm}^{-2}$ , respectivamente. O eletrodo de trabalho empregado,  $\beta\text{-PbO}_2$ , apresenta boa estabilidade e eficiência na geração de oxigênio gasoso sob estas condições<sup>31,34-36</sup>. Durante as eletrólises foi observado que a solução verde-escura inicial foi se alterando para verde-clara até se estabilizar na coloração azul, depois de apenas 45 min de eletrólise. Após 1 h de eletrólise já se observava uma significativa formação de flóculos azuis flutuando na superfície da solução, que se tornava mais clara. A basicidade da solução eletrolítica foi acompanhada por até 8 h de eletrólises, observando-se que o pH da solução não sofreu alteração significativa, variando de 12,9 para 12,8.

Sob a condição de altos potenciais anódicos, como a empregada aqui, não é possível saber se a oxidação da leuco forma do corante se dá apenas pelo efeito do potencial, ou se é devida a um efeito combinado eletroquímico e químico, uma vez que o leucoíndigo também pode ser espontaneamente oxidado em presença de oxigênio, como mostrado no Esquema 4, proposto por Roessler *et al.*<sup>33</sup>



**Esquema 4.** Representação da oxidação química do leucoíndigo a índigo blue na presença de oxigênio

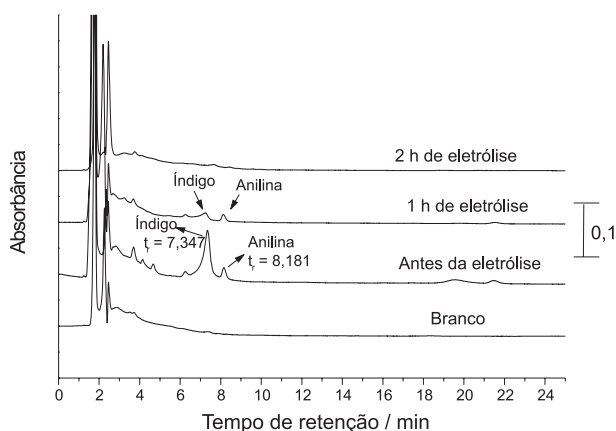
Considerando-se que esta possível rota mecanística possa ser significativa no processo, fez-se um experimento independente de oxidação espontânea do leucoíndigo, em que a correspondente solução foi colocada em um bequer. Este foi mantido aberto e periodicamente a solução era agitada, permitindo-se um contato íntimo do ar atmosférico com a mesma. Sob estas condições, observou-se o aparecimento de flóculos do corante somente após aproximadamente quatro dias. Este longo tempo demandado para floculação do corante, sugere que a oxidação espontânea do leucoíndigo por oxigênio, como ilustrado no Esquema 4, é um processo lento. Assim, o alto potencial anódico aplicado durante as eletrólises tem

sido o fator primordial no referido processo oxidativo. Entretanto, as bolhas de oxigênio eletrogeradas também exercem um papel fundamental no processo de floculação.

Com o objetivo de acompanhar o decréscimo na concentração do corante solubilizado durante as eletrólises, de verificar se os flóculos formados são realmente do corante índigo blue e de demonstrar que não há processo paralelo de degradação do corante, mesmo sob as condições dos altos potenciais anódicos aplicados durante as eletrólises, foram empregadas diversas técnicas de análises da solução e de caracterização do produto floculado.

### Análises cromatográficas da solução de corante antes e após eletrólises

Na Figura 3 estão ilustrados os cromatogramas da solução do corante solubilizado antes e após eletrólise sobre eletrodo de  $\beta\text{-PbO}_2$  polarizado em 1,4 V. Antes das eletrólises, observam-se, no correspondente cromatograma, apenas os picos associados ao leucoíndigo/ânion índigo radical (tempo de retenção de 7,3 min) e à anilina (tempo de retenção de 8,2 min), que desapareceram após 2 h de eletrólise. Adicionalmente, nenhum novo pico surge após 6 h de eletrólise, em 1,4 V, mostrando que além do corante ter sido removido da solução, durante o processo de eletrofloculação nenhum produto de degradação parcial foi detectado. Isto elimina uma possível suspeita de degradação do corante durante a eletrólise, mesmo sob as condições de altos potenciais e das altas correntes anódicas aqui empregadas.



**Figura 3.** Cromatogramas da solução de índigo blue antes e após eletrofloculação em 1,4 V sobre eletrodo de  $\beta\text{-PbO}_2$ , obtidos em diferentes tempos de eletrólise. Solução:  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de índigo blue +  $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de ditionito de sódio +  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de NaOH

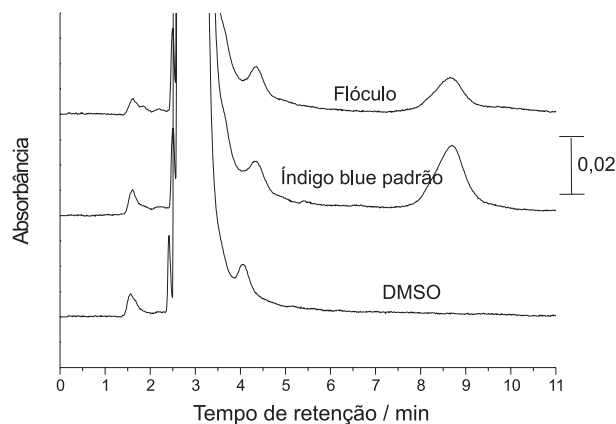
A anilina detectada vem como uma impureza do índigo, já que é um dos compostos de partida para sua síntese. Adicionalmente, três pequenos picos que aparecem em tempos de retenção de 4,2; 4,6 e 6,2 min também podem estar associados a impurezas do índigo comercial empregado e que não foram identificadas. Todas estas impurezas desaparecem da solução após 2 h de eletrólises.

Situação semelhante foi observada quando a eletrólise foi realizada em 1,8 V, sob corrente de  $300 \text{ mA cm}^{-2}$ . Neste caso o desaparecimento do pico cromatográfico do leucoíndigo/ânion índigo radical se deu em tempos mais curtos (após 1 h de eletrólise), indicando que a oxidação total e a eletrofloculação do corante ocorreram mais rapidamente que no caso anterior. Qualquer suspeita de uma degradação significativa do corante pode ser descartada tendo em vista que não foi detectada, por cromatografia, a formação de produtos de degradação parcial durante o decorrer da eletrólise em 1,8 V.

Adicionalmente, tanto a solução eletrolisada, quanto a solução alcalina mista de NaOH/BaCl<sub>2</sub>, usada para absorver possíveis traços de dióxido de carbono presente no gás inerte empregado no borbulhamento da solução de corante durante as eletrólises, foram analisadas por procedimento padrão de titulação potenciométrica de carbonato<sup>37</sup>. Em ambas soluções não foi observada a presença de CO<sub>2</sub>, que poderia indicar a ocorrência de mineralização completa do corante, o que corrobora com a hipótese de que não deve ter ocorrido degradação do índigo durante os procedimentos de eletrólise em altos potenciais anódicos.

### Análise cromatográfica dos flóculos após dissolução em DMSO

A Figura 4 ilustra os cromatogramas de HPLC dos flóculos obtidos durante eletrólise e do corante comercial. O pico principal, no correspondente tempo de retenção de 3 min, e o pós-pico no tempo de retenção de 4 min referem-se ao DMSO, e o pico no tempo de retenção de 8,7 min foi identificado como sendo do corante. Nota-se que o flóculo eletroformado apresentou o mesmo tempo de retenção do corante índigo blue padrão, indicando que ambos possuem natureza química semelhante. Então, a análise cromatográfica dos flóculos coletados e dissolvidos em DMSO, mais uma vez, revela a identidade química do flóculo como sendo a mesma do corante índigo blue, inferindo que o mesmo não deve ter sofrido degradação.



**Figura 4.** Cromatogramas do índigo blue comercial (padrão) e do flóculo obtido por eletrólise, após dissolução dos mesmos em DMSO

### Análise elementar do material floculado

Uma análise elementar dos flóculos formados indicou diretamente os seguintes teores: 10,59% de nitrogênio, 73,00% de carbono e 3,70% de hidrogênio. A quantidade de oxigênio foi calculada pela diferença,  $[100\% - (\%N + \%C + \%H)]$ , resultando em 12,70% de oxigênio. Comparando-se com os valores calculados para o índigo blue (10,68% de nitrogênio, 73,29% de carbono, 3,82% de hidrogênio e 12,20% de oxigênio) observa-se que há uma concordância muito grande entre os teores experimental e teórico, para cada elemento. Isto indica que os processos de solubilização do índigo blue em solução alcalina de ditionito e de eletrofloculação não conduziram a qualquer alteração na composição química do índigo recuperado. Adicionalmente, esta concordância de teores dos elementos entre o material eletrofloculado e o calculado suporta a hipótese de que o corante não deve ter sofrido processo de degradação, mesmo quando sujeito aos altos potenciais anódicos atingidos durante as eletrólises de floculação.

### Caracterização dos flóculos por espectroscopia de infravermelho

Os espectros de FTIR comparativos registrados para pastilhas prensadas de KBr/índigo comercial e KBr/flóculos coletados nas eletrólises estão apresentados na Figura 5. Observa-se que os respectivos espectros são idênticos. Para uma melhor compreensão dos espectros desta figura, as principais bandas estão discriminadas com suas possíveis atribuições na Tabela 1.

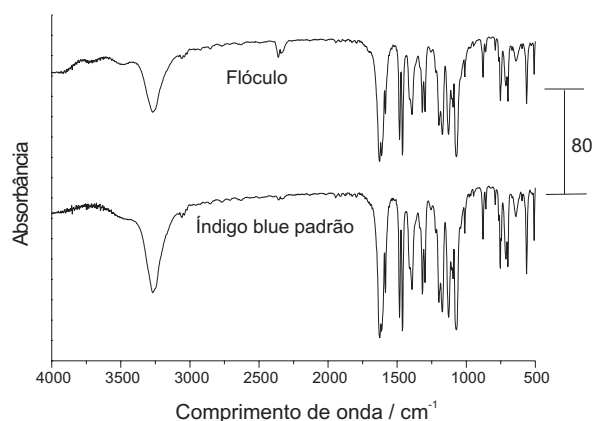


Figura 5. Espectros de infravermelho do índigo blue comercial (padrão) e do flóculo flotado ou eletrofloculado

A semelhança entre os espectros indica que o flóculo formado, durante a etapa eletrolítica, não perdeu identidade química com o índigo blue de partida. As pequenas diferenças observadas, apenas nas intensidades de bandas, devem-se ao fato de que as quantidades dos correspondentes materiais empregados na confecção das pastilhas foram distintas.

Tabela 1. Bandas observadas na região do infravermelho para o corante índigo blue e para o flóculo eletroformado e suas possíveis atribuições<sup>38-40</sup>

Bandas / $\text{cm}^{-1}$	Atribuições
3350 – 3180	Estiramento N-H
3100 – 3000	Deformação axial de C-H aromático
1650 – 1515	Estiramento C=O da amida e deformação angular de N-H
1598 – 1499	Estiramento C=C do anel aromático em 1482
~ 1400	Ocorre a deformação axial de C-N
1300 – 1000	Deformação angular fora do plano de C-H do anel
810 – 752	Deformação angular fora do plano de C-H do anel aromático

### Análise morfológica do índigo blue comercial e floculado por microscopia eletrônica de varredura

Com o objetivo de buscar informações morfológicas dos flóculos foram realizadas análises micrográficas comparativas com o corante padrão comercial. A Figura 6 apresenta as fotomicrografias do índigo comercial e dos flóculos eletroformados em diferentes ampliações. O índigo comercial apresentou-se como grânulos esferóides da ordem de 200-300  $\mu\text{m}$  de diâmetro. Por outro lado, a micrografia dos flóculos secos tem um aspecto de massa pastosa solidificada. A secagem dos flóculos coletados foi realizada por processo de liofilização, o que levou à formação de placas com

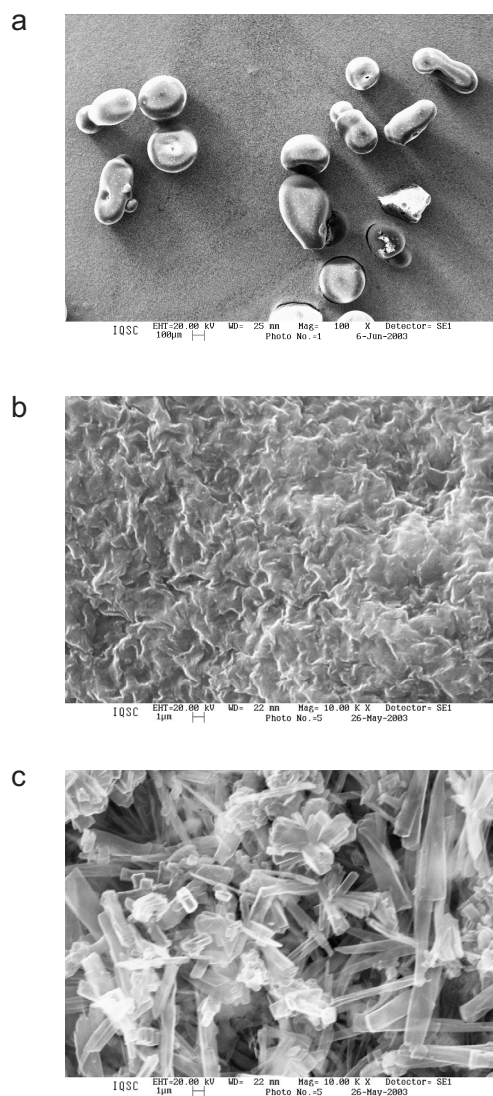


Figura 6. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura. (a) índigo comercial (padrão), aumento: 100 X, (b) índigo floculado, aumento: 10.000 X, e (c) índigo cristalizado, aumento: 10.000 X

aspecto amorfo. Isto mostra que durante a eletrólise houve um rápido processo de agregação de flóculos, não tendo tempo suficiente para ocorrer cristalização, como a observada em um processo paralelo de cristalização controlado e ilustrado na Figura 6 (c).

As diferenças morfológicas entre os flóculos eletroformados e o índigo comercial se devem apenas à forma de obtenção, purificação, secagem, etc, deste produto, sem influenciar suas propriedades químicas, como indicado por técnicas cromatográficas e espectroscópicas.

### CONCLUSÕES

Os estudos de estabilidade da solução de leucoíndigo, na ausência de oxigênio atmosférico, realizados por espectroscopia na região UV-visível, indicaram que a forma leucoíndigo (de coloração verde) busca um estado de equilíbrio com o correspondente ânion índigo radical (de coloração amarelada).

Os estudos voltamétricos da solução de corante solubilizado em meio alcalino de ditionito mostrou que as formas leucoíndigo/índigo radical se oxidam ao corante índigo, e este, por sua vez, se deposita sobre a superfície eletródica.

Eletrólises da solução de leucoíndigo em altos potenciais anódicos, 1,4 e 1,8 V, sobre eletrodo de  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, levaram à formação e floculação do corante índigo. Por outro lado, eletrólise realizada em potencial menos anódico, 0,9 V, não foi capaz de promover o processo de eletrofloculação.

Análises por HPLC da solução eletrolisada em altos potenciais anódicos (1,4 e 1,8 V) mostraram uma alta eficiência no processo de floculação, removendo significativamente o corante da solução. Adicionalmente, foi observada, por esta técnica, a ausência da formação de produtos de degradação parcial. Ainda, por HPLC os flóculos dissolvidos em DMSO mostraram semelhanças cromatográficas com o índigo comercial.

O emprego de análise elementar e espectroscopia na região do infravermelho indicaram que o material floculado e o corante índigo blue apresentaram a mesma composição química e o mesmo espectro de FTIR, respectivamente. Isto sugere que os flóculos formados durante as eletrólises são quimicamente idênticos ao corante índigo blue. Adicionalmente, estas técnicas confirmam que o material floculado não sofreu alterações de natureza química ou processo significativo de eletrodegradação, mesmo tendo sido obtido em altos potenciais anódicos.

Tentativas, sem sucesso, de identificação de CO<sub>2</sub>, tanto na solução eletrolisada, quanto no gás inerte borbulhado nesta, após ter sido coletado em solução de NaOH/BaCl<sub>2</sub>, corroboram com a hipótese de que não deve ter ocorrido degradação do corante.

A oxidação do leucoíndigo/ânion índigo radical na presença de bolhas de oxigênio eletrogeradas conduz à formação do corante índigo blue e uma vez que este é insolúvel e apresenta facilidades de agregação, formam-se flóculos. A alta taxa de formação de oxigênio molecular sobre o eletrodo de  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, em altos potenciais anódicos, exerce um importante papel em todo o processo, ou seja, além de promover a floculação do corante, impede que o mesmo tenha contato prolongado com a superfície eletródica. Esta expulsão forçada do índigo para a fase solução, evita que ocorra sua oxidação e conseqüente degradação, uma vez que espécies altamente oxidantes do tipo  $\cdot$ OH e  $\cdot$ O se formam na superfície eletródica, sob condições de altos potenciais anódicos. Isso ilustra que a eletrofloculação, em altos potenciais anódicos, se apresenta como um caminho viável para recuperação do corante a partir de seu efluente industrial, sem afetar sua natureza química. Isto gera perspectivas de reaproveitamento e reutilização do índigo.

A adoção da rota de eletrofloculação, aqui proposta, cria subsídios para recuperação do corante índigo blue, presente no efluente liberado na manufatura do jeans. Este método de recuperação pode ser realizado na própria indústria, antes do descarte do efluente nos mananciais. Considerando que o efluente industrial é composto de corante e amido, sendo este último facilmente biodegradável, a eletrofloculação poderia ser usada como uma etapa posterior ao tratamento biológico de degradação do amido, como um caminho para recuperação do corante.

## AGRADECIMENTOS

À CAPES pela bolsa de mestrado concedida e ao CNPq e à FAPESP pelos auxílios financeiros que permitiram a realização deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

- Banat, I. M.; Nigam, P.; Shing, D.; Marchant, R.; *Bioresour. Technol.* **1996**, *58*, 217.
- Fornari, M.; Araujo, L.; *Saneamento Ambiental* **2002**, *85*, 42.
- Carneiro, P. A.; Osugi, M. E.; Sene, J. J.; Anderson, M. A.; Zaroni, M. V. B.; *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 3807.
- Chu, W.; Ma, C. W.; *Water Res.* **2000**, *34*, 3153.
- Venkataraman, K.; *The Chemistry of Synthetic Dyes*, Academic Press: New York, 1952, vols. I e II.
- Abraham, E. N.; *Dyes and Their Intermediates*, Edward Arnold: London, 1977.
- Hassemer, M. E. N.; Dalsasso, R. L.; Sens, M. L.; *Saneamento Ambiental* **2001**, *81*, 28.
- Manu, B.; Chaudhari, S.; *Process Biochem.* **2003**, *38*, 1213.
- Chu, W.; *Water Res.* **2001**, *35*, 3147.
- Bromley-Challenor, K. C. A.; Knapp, J. S.; Zhang, Z.; Gray, N. C. C.; Hetheridge, M. J.; Evans, M. R.; *Water Res.* **2000**, *34*, 4410.
- Falzone, J.; *Rev. Prog. Coloration* **1995**, *25*, 64.
- Gillam, E. M. J.; Notley, L. M.; Cai, H.; de Voss, J. J.; Guengerich, F. P.; *Biochemistry* **2000**, *39*, 1387.
- The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments*; Lubs, H. A., ed.; A.C.S. Monograph Series; Krieger: Malabar, 1955, p. 555.
- Balfour-Paul, J.; *Indigo*, British Museum Press: London, 1998.
- Komorsky-Lovri, S.; *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *482*, 222.
- Ibanez, J. G.; Sing, M. M.; Szafran, Z.; *J. Chem. Educ.* **1998**, *75*, 1040.
- Branco, S. M.; Rocha, A. A.; *Elementos de Ciência do Ambiente*, CETESB: São Paulo, 1987, p. 99.
- Kunz, A.; Reginatto, V.; Durán, N.; *Chemosphere* **2001**, *44*, 281.
- Levin, L.; Papinutti, L.; Forchiassin, F.; *Bioresour. Technol.* **2004**, *94*, 169.
- Balan, D. S. L.; Monteiro, R. T. R.; *J. Biotechnol.* **2001**, *89*, 141.
- Galindo, C.; Jacques, P.; Kalt, A.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2001**, *141*, 47.
- Dascalu, T.; Acosta-Ortiz, S. E.; Morales, M. O.; Compean, J.; *Opt. Lasers Eng.* **2000**, *34*, 179.
- Szpyrkowicz, L.; Juzzolino, C.; Kaul, S.; *Water Res.* **2001**, *35*, 2129.
- Dávila-Jiménez, M. M.; Elizalde-González, M. P.; Gutiérrez-González, A.; Peláez-Cid, A. A.; *J. Chromatogr., A* **2000**, *889*, 253.
- Bertazzoli, R.; Pelegrini, R.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 470.
- Pelegrini, R.; Peralta-Zamora, P.; Andrade, A. R.; Reyes, J.; Duran, N.; *Appl. Catal., B* **1999**, *22*, 83.
- Zaroni, M. V. B.; Sene, J. J.; Anderson, M. A.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2003**, *157*, 55.
- Guarati, C. C. I.; Zaroni, M. V. B.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 71.
- Ciardelli, G.; Ranieri, N.; *Water Res.* **2001**, *35*, 567.
- Vinodgopal, K.; Peller, J.; Makogon, O.; Kamat, P. V.; *Water Res.* **1998**, *32*, 3646.
- Ho, J. C. K.; Tremiliosi-Filho, G.; Simpraga, R.; Conway, B. E.; *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *366*, 147.
- Bond, A. M.; Marken, F.; Hill, E.; Compton, R. G.; Hügel, H.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 1735.
- Roessler, A.; Crettenand, D.; Dossenbach, O.; Marte, W.; Rys, P.; *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 1989.
- da Silva, L. M.; de Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1871.
- da Silva, L. M.; de Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 699.
- da Silva, L. M.; Santana, M. H. P.; Boodts, J. F. C.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 880.
- Vielstich, W.; Paganin, V. A.; Lima, F. H. B.; Ticianelli, E. A.; *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, 1.
- Pouchert, C. J.; *The Aldrich Library of FT-IR Spectra*, Aldrich Chemical Company, Inc.: Milwaukee, 1985, edition I, vol. 2, p. 394.
- Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, Guanabara Koogan: Rio de Janeiro, 1994, p. 383.
- Vautier, M.; Guillard, C.; Herrmann, J. M.; *J. Catal.* **2001**, *201*, 46.