

## ROTAS DA DEGRADAÇÃO DE ÍNDIGO CARMINE POR PROCESSO FOTO-FENTON

Railson de Oliveira Ramos<sup>1</sup>  
Christian Patrik P. Andriola<sup>2</sup>  
Mário César Ugulino de Araújo<sup>3</sup>  
Wilton Silva Lopes<sup>4</sup>

### RESUMO

A rota de degradação do índigo carmine (IC) por foto-Fenton foi investigada. Os ensaios foram realizados em um reator de fluxo de 1,5 L, equipado com lâmpada UV-C (254 nm) de vapor de mercúrio (90 W) e operado com recirculação de 10 L de IC 50 mg L<sup>-1</sup> durante 60 minutos. As dosagens de reagentes precursores utilizadas foram 4 mmol L<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup> e 24 mmol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A técnica utilizada para identificação dos subprodutos foi espectrometria de massas por infusão direta. As rotas de degradação indicaram que os principais mecanismos de oxidação envolveram a ação dos radicais OH<sup>•</sup> na abstração de elétrons, abstração de hidrogênios, abstração de grupos OH e HSO<sub>3</sub>, além de reações de adição. Para o IC foi identificada a razão *m/z* 421. Após oxidação, as principais razões *m/z* encontradas foram 413, 167, 149 e 112, identificadas como 3-hydroxy-2,2',3,3'-tetrahydro-1*H*,1'*H*-[2,2'-biindole]-5,5'-disulfonic acid, 2-aminophenyl(hydroxy)acetic acid, 3-hydroxy-1,3-dihydro-2*H*-indol-2-one e (cyclohex-2-en-1-yl)metanol, respectivamente.

### Palavras-chave:

Processos oxidativos, foto-Fenton, Índigo Carmine, oxidação, rotas de degradação.

### INTRODUÇÃO

Estudos sobre degradação de corantes são recorrentes nas áreas de química e ambiental (GEMEAY et al. 2003; RODRÍGUEZ et al., 2007; GÜY et al., 2018; WANG et al, 2017). Entretanto, na maioria destes estudos, as rotas de degradação e identificação dos subprodutos não são frequentemente relatados. Até o presente momento, as vias de degradação e a identificação dos subprodutos de oxidação do IC só foram apresentados de modo resumido, como descrito na Ozonização otimizada por sistema *Fe/Pimenta dioica L. Merrill Particles* (TORRES-BLANCAS et al., 2015), para a eletro-oxidação com Ti/IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PALMA-GOYES et al., 2014) e para a ozonização catalisada por Fe/argila (BERNAL, et al.,

<sup>1</sup>Doutorando em Química da Universidade Federal da Paraíba - UFPB, [railson\\_uepb@outlook.com](mailto:railson_uepb@outlook.com);

<sup>2</sup>Aluno de E. Química da Universidade Federal da Paraíba - UFPB, [christian.andriola17@hotmail.com](mailto:christian.andriola17@hotmail.com)

<sup>3</sup>Professor da Universidade Federal da Paraíba - UFPB, [mariougulino@gmail.com](mailto:mariougulino@gmail.com);

<sup>4</sup>Professor da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, [wiltonuepb@gmail.com](mailto:wiltonuepb@gmail.com)

2013). Alguns estudos previamente citados também apresentam algumas vias de degradação e os subprodutos, como os de CHACÓN-PATIÑO et al. (2013).

Até o presente momento, nenhum estudo identificou os subprodutos ou propôs as rotas de degradação do IC através do processo foto-Fenton. Neste trabalho, espectrometria de massas e espectroscopia de varredura do UV-vis foram empregadas para identificar subprodutos de oxidação do IC por foto-Fenton, além disso, uma rota de degradação foi proposta.

## METODOLOGIA

Os reagentes utilizados para desenvolvimento deste trabalho foram: Índigo carmine (99%) Sigma-Aldrich (St. Louis, MO), Sulfato ferroso heptahidratado (95%), peróxido de hidrogênio (35%), hidróxido de sódio (99%), acetonitrila (99%) e ácido clorídrico (98%) obtidos a partir de Vetec (S. Paulo, BR). Água ultra-pura tipo 1+ (18.2 MΩ.cm, Master System MS 2000, Gehaka) foi usada no prepare das soluções.

O experimento de fotodegradação foi realizado em um reator do tipo PFR tubular de 1,5 L, equipado com lâmpada UV-C (254 nm) de vapor de mercúrio (90 W), com taxa superficial 130,2 mW cm<sup>-2</sup>. A lâmina de efluente entre o tubo de quartzo e parede interna do reator foi 1,55 cm. O reator operou acoplado à um tanque de equalização de 10 L, com uma bomba recirculando IC 50 mgL<sup>-1</sup> sob vazão de 10 L min<sup>-1</sup>. As dosagens de reagentes precursores utilizadas foram 4 mmol L<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup> e 24 mmol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, previamente definidas em ensaios de otimização. O meio reacional foi mantido em pH 3 e o tempo de oxidação foi 60 minutos.

A análise de subprodutos de oxidação foi realizada por infusão direta em espectrômetro de massas (DIMS). O preparo da amostra foi feito pela técnica de micro-extração em fase sólida (SPME) empregando um coletor de vácuo (TR-004012, Teknokroma) equipado com colunas C18 (500 mg/6 ml, Vertical Co., Ltd.). A filtração e a redispersão foram realizadas sob fluxo de 1 ml min<sup>-1</sup> e acetonitrila foi utilizado como eluente. Os espectros de massa foram obtidos por ionização por impacto de elétrons em modo negativo, ESI(-), com varredura *m/z* 0-500, a tensão de pulverização foi ajustada em 5 kV e o spray estabilizado com fluxo de nitrogênio. As temperaturas do vaporizador e do capilar de transferência foram, respectivamente, de 378 e 200 °C. O volume injetado no espectrômetro de massas foi de 100 µL. Os dados foram analisados com o software Xcalibur (Thermo Scientific). Um espectrofotômetro de varredura UV-Vis 8453E da Agilent Technologies também foi utilizado.

## DESENVOLVIMENTO

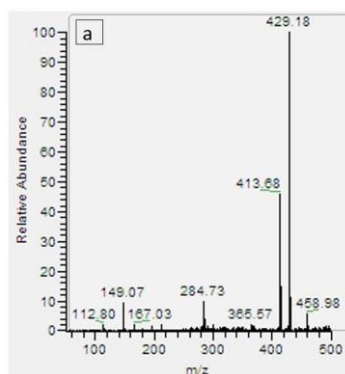
Algumas abordagens sobre a ação dos radicais  $\text{OH}^\bullet$  na oxidação da matéria orgânica e os possíveis mecanismos reacionais já foram discutidos na literatura. Foi relatado que uma reação que pode fornecer radicais  $\text{OH}^\bullet$  é a fotólise direta da água pela radiação UV-C, conforme apresentado por TOMANOVÁ e al. (2017), que pode ocorrer em torno de 254 nm, como apresentado na **Equação 1**.



Outra importante informação no desenvolvimento das rotas de degradação por radicais  $\text{OH}^\bullet$  é que intermediários formados podem realizar abstrações de hidrogênio de moléculas de água (CHACÓN-PATIÑO, et al., 2013). Além disso, também foram descritas reações em que radicais  $\text{OH}^\bullet$  ligam-se aos carbonos C=C do IC, promovendo a quebra da dupla ligação (PALMA-GOYES et al., 2018). A reação de abstração de grupos hidroxila por radicais hidroxila, com subsequente formação de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , foi sugerida por TORRES-BLANCAS, et al. (2015). Em diferentes processos de degradação do IC foram propostas rotas envolvendo a eliminação do grupo  $\text{HSO}_3$  (PALMA-GOYES et al., 2018; TORRES-BLANCAS, et al., 2015) Contudo, em nenhum das rotas foi detalhado como e porquê ocorrem tais reações.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O espectro de massas do índigo carmine apresenta uma única razão  $m/z$  de 421, que corresponde a um único ânion carregado do corante. Os principais razões  $m/z$  identificadas após a oxidação foram 459, 429, 413, 167, 149 e 112, conforme apresentado na **Figura 1**.



**Figura 1:** Espectrômetro de massa do IC após 60 minutos de oxidação com foto-Fenton.

A rota apresentada na **Esquema 1** descreve a formação dos principais subprodutos da degradação do IC pelo processo foto-Fenton. Para vias de simplificação, as moléculas descritas na rota estão na forma não ionizada. A inicialização da rota de degradação apresentada na **Esquema 1** se dá pela quebra das duplas ligações dos grupos carbonilas, bem como a quebra da dupla ligação entre os carbonos centrais da molécula do IC. A **Figura 2** apresenta o espectro de absorção UV-vis do IC antes e após 90 minutos de oxidação por foto-Fenton. O pico a 290 nm está relacionado a banda de absorção do grupo amina, a banda em 250 nm é atribuído ao grupo carbonila, enquanto que a banda em 205 nm corresponde à ressonância do anel aromático. Considerando que a fonte de luz UV-C irradiou em  $\lambda = 254$  nm, a quebra das ligações C=O das carbonilas foi imediata nos primeiros minutos de reação. O grupo cromóforo principal, que envolve a ligação C=C, é bastante reativo com os radicais  $\text{OH}^\bullet$ , o que explica o rápido desaparecimento da cor azul característica nos minutos iniciais de reação.

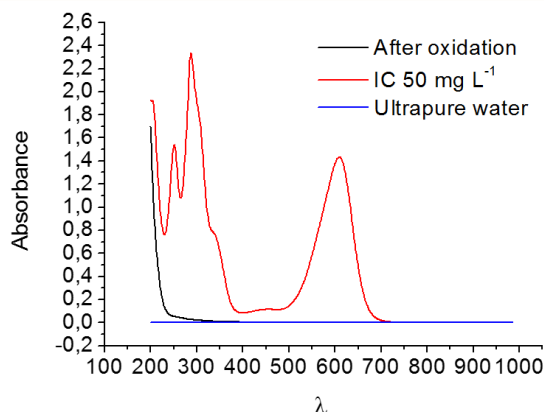
A inicialização da rota de degradação apresentada na **Esquema 1** se dá pela quebra das duplas ligações dos grupos carbonilas, bem como a quebra da dupla ligação entre os carbonos centrais da molécula do IC. A **Figura 2** apresenta o espectro de absorção UV-vis do IC antes e após 90 minutos de oxidação por foto-Fenton. O pico a 290 nm está relacionado a banda de absorção do grupo amina, a banda em 250 nm é atribuído ao grupo carbonila, enquanto que a banda em 205 nm corresponde à ressonância do anel aromático. Considerando que a fonte de luz UV-C irradiou em  $\lambda = 254$  nm, a quebra das ligações C=O das carbonilas foi imediata nos primeiros minutos de reação. O grupo cromóforo principal, que envolve a ligação C=C, é bastante reativo com os radicais  $\text{OH}^\bullet$ , o que explica o rápido desaparecimento da cor azul característica nos minutos iniciais de reação.

Destá forma, o ByP-1 apresentado no **Esquema 1** é gerado quando as ligações duplas das carbonilas do IC são quebradas por absorção de radiação UV-C, com uma subsequente adição de hidrogênios radicais à molécula de IC. Tais hidrogênios são derivados de moléculas de água. Ainda na formação do ByP-1, radicais hidroxilas ligam-se aos carbonos centrais da ligação C=C. Esta reação em que radicais  $\text{OH}^\bullet$  ligam-se aos carbonos C=C do IC promovendo a quebra da dupla ligação também foi proposta por PALMA-GOYES et al. (2018), para a oxidação deste corante empregando cloro ativo eletro-gerado. O espectro apresentado na **Figura 2** para o IC após 90 min. de oxidação confirma o desaparecimento das bandas de absorção relacionadas a as ligações C=C (620 nm) e C=O (250 nm).

Já a formação do ByP-2, **Esquema 1**, ocorre quando radicais  $\text{OH}^\bullet$  aproximam-se da molécula ByP-1 promovendo abstração de grupos hidroxilas e produzindo  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Com a saída







**Figura 2:** Espectro de absorção UV-Vis do IC antes e após 60 minutos de oxidação por foto-Fenton

Esta reação, seguida de uma adição de hidrogênio, converte o ByP-2 em ByP-3 ( $m/z$ : 413), que é o subproduto com a segunda maior abundância relativa para foto-Fenton. A banda em 205 nm, relacionada a ressonância do anel aromático, continua presente após tratamento oxidativo do IC, como indicado na **Figura 2**. Esta informação também está de acordo com os subprodutos propostos pela rota de degradação, uma vez que os subprodutos mais abundantes, ByP-1 e ByP-2, apresentam anéis aromáticos em suas estruturas.

Uma possível rota para eliminação de  $\text{SO}_3\text{H}$  da molécula do IC é ação de radicais hidroxilas que podem ligar-se ao enxofre, promovendo a quebra de ligação S-C, resultando na eliminação de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e geração de um carbono radical. Outra possível reação é a formação de uma ligação entre o radical  $\text{OH}^\bullet$  e o carbono da ligação S-C, resultando na eliminação de ion bisulfito ( $\text{HSO}_3^-$ ) e formação de um grupo hidroxila. Neste sentido, a converção de ByP-2 em ByP-f4 ( $m/z$ : 284), conforme descrito no **Esquema 1**, envolve os dois mecanismos de eliminação do grupo  $\text{SO}_3\text{H}$  que foram descritos.

O ataque de radical hidroxila aos carbonos centrais de ByP-4 promove a quebra da ligação C-C e formação de uma ligação C-OH, gerando um intermediário Ip-1 ( $m/z$ : 151) e um radical  $\text{C}_8\text{H}_8\text{NO}_2^\bullet$ . Em seguida,  $\text{OH}^\bullet$  reagirá na abstração de hidrogênio do grupo hidroxila então formado, resultando na geração de uma molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ . Esta abstração de  $\text{H}^\bullet$  força o oxigênio a ligar-se duplamente ao carbono. Esta sequência de reações converte Ip-1 na dioxidole (ByP-5,  $m/z$ : 149), de acordo com o **Esquema 1**.

Quando o ByP-5 sofre um ataque de radical  $\text{OH}^\bullet$  ao carbono da carbonila, a ligação N-C é imediatamente rompida, conforme indicado no **Esquema 1**. Esta reação, seguida de adição de  $\text{H}^\bullet$  ao nitrogênio, resultará na formação do ByP-6 ( $m/z$ : 167), (2 aminophenyl)(hydroxy)acetic acid.

Na etapa seguinte, ocorre a abstração de hidrogênio pelo radical  $\text{OH}^\bullet$  no grupo  $\text{COOH}$  do ByP-6, forçando a formação de uma segunda ligação  $\text{C}=\text{O}$ . Este processo resulta na eliminação de  $\text{CO}_2$  e formação o Ip-2 ( $m/z$ : 123) após adição de  $\text{H}^\bullet$ , como descrito no **Esquema 1**. Já a produção de Ip-3 ( $m/z$ : 107) a partir de Ip-2 ocorre pelo processo de abstração de grupo OH por um radical  $\text{OH}^\bullet$ .

O processo de oxidação continua com o radical  $\text{OH}^\bullet$  agindo agora por abstração de elétrons no anel aromático de Ip-3. Esta ação promove a geração de um carbono radical e um carbânion, que seguida da adição de hidrogênios resulta no Ip-4 ( $m/z$ : 109). Esta sequencia reacinal se repete para converter Ip-4 em ByP-7 ( $m/z$ : 112). Outra possível rota para geração da  $m/z$ :112 ocorre quando Ip-2 elimina o grupo  $\text{NH}_2$ , gerando Ip-5, o phenylmethanol ( $m/z$ : 108). Neste caso, o mesmo processo já descrito para abstração de elétrons do anel aromático ocorre em Ip-5, gerando ByP-7\* ( $m/z$ : 112). Os processos de abstração de hidrogênios e de elétrons por  $\text{OH}^\bullet$  mineralizam ByP-7 e ByP-7\* e outros subprodutos à  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NH}_3$ . A diferença significativa entre as constantes cinéticas ajustadas para a etapa lenta e rápida do processo foto-Fenton possivelmente estão associadas as etapas descritas para a oxidação do IC. A quebra do grupo comóforo e da ligação  $\text{C}=\text{O}$ , bem como a eliminação de  $\text{CO}_2$  pela oxidação de ByP-6 são as reações mais prováveis de ocorrer na etapa rápida. Por outro lado, as reações de mineralização, que finalizam a rota proposta, depende principalmente das reações de oxidação dos anéis aromáticos de Ip-3 e Ip-5, que são a possível causa do baixo valor da constante  $k$  na etapa lenta.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Análises de espectrometria de massas indicaram que a degradação do corante IC pelo processo foto-Fenton resultou na formação de subprodutos com as razões  $m/z$  de 459, 429, 413, 167, 149 e 112. As rotas de degradação indicaram que estes subprodutos equivalem aos compostos 3-hydroxy-2,2',3,3'-tetrahydro-1*H*,1'*H*-[2,2'-biindole]-5,5'-disulfonic acid, 2-aminophenyl(hydroxy)acetic acid, 3-hydroxy-1,3-dihydro-2*H*-indol-2-one e (cyclohex-2-en-1-yl)metanol, respectivamente. Os principais mecanismos de oxidação para converter molécula do IC, de razão  $m/z$  421, nestes subprodutos envolveram a ação dos radicais  $\text{OH}^\bullet$  na abstração de elétrons, abstração de hidrogênios, abstração de grupos OH e  $\text{HSO}_3$ , além de reações de adição.

## REFERÊNCIAS

BERNAL, M., ROMERO, R., ROA, G., BARRERA-DÍAZ, C., TORRES-BLANCAS, T., & NATIVIDAD, R., Ozonation of Indigo Carmine Catalyzed with Fe-Pillared Clay, **International Journal of Photoenergy**, v. 2013, 1–7, 2013.

CHACÓN-PATIÑO, M. L., BLANCO-TIRADO, C., HINESTROZA, J. P., & COMBARIZA, M. Y., Biocomposite of nanostructured MnO<sub>2</sub> and fique fibers for efficient dye degradation. *Green Chemistry*, v.15(10), 2920-2932, 2013.

GÜY, N., & ÖZACAR, M., Visible light-induced degradation of indigo carmine over ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Tannin/ZnO: Role of tannin as a modifier and its degradation mechanism, **International Journal of Hydrogen Energy**, v.43(18), 8779–8793, 2018.

GEMEAY, A. H., MANSOUR, I. A., EL-SHARKAWY, R. G., & ZAKI, A. B, Kinetics and mechanism of the heterogeneous catalyzed oxidative degradation of indigo carmine. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 193(1-2), 109–120, 2003.

PALMA-GOYES, R. E., SILVA-AGREDO, J., GONZÁLEZ, I., & TORRES-PALMA, R. A., Comparative degradation of indigo carmine by electrochemical oxidation and advanced oxidation processes. **Electrochimica Acta**, v.140, 427–433, 2014.

RODRÍGUEZ, E., PECHE, R., MERINO, J. M., & CAMARERO, L. M., Decoloring of Aqueous Solutions of Indigocarmine Dye in An Acid Medium by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV Advanced Oxidation, **Environmental Engineering Science**, v.24(3), 363–371, 2007.

TORRES-BLANCAS, T., ROA-MORALES, G., BARRERA-DÍAZ, C., UREÑA-NUÑEZ, F., CRUZ-OLIVARES, J., BALDERAS-HERNANDEZ, P., & NATIVIDAD, R., Ozonation of Indigo Carmine Enhanced by Fe/Pimenta dioicaL. *Merrill Particles*. **International Journal of Photoenergy**, v.2015, 1–9, 2015.

TOMANOVÁ, K., PRECEK, M., MÚČKA, V., VYŠÍN, L., JUHA, L., & ČUBA, V. . At the crossroad of photochemistry and radiation chemistry: formation of hydroxyl radicals in diluted aqueous solutions exposed to ultraviolet radiation, **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.19(43), 29402–29408, 2017.

WANG, J., LU, L., & FENG, F. Improving the Indigo Carmine Decolorization Ability of a *Bacillus amyloliquefaciens* Laccase by Site-Directed Mutagenesis, **Catalysts**, v.7(9), 275-285, 2017.