

Oxidación electroquímica de índigo en medios no acuosos

Electrochemical oxidation of indigo in non-aqueous media

J. F. Martínez Suárez^{†a}

Recibido 30 Octubre 2018,
Aceptado 05 Diciembre 2018

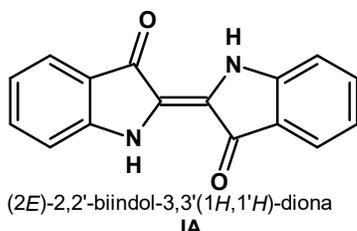
www.unipaz.edu.co

Resumen: El índigo en solución de dimetilsulfóxido se ha oxidado vía electroquímica. Como resultado del análisis de los productos de la electrolisis por HPLC-DAD-MS se detectó la presencia de isatina, anhídrido isatoico, indirubin y triptantrín. La isatina es el producto principal. Se presenta una propuesta mecanística. **Palabras claves:** índigo, oxidación, electroquímica.

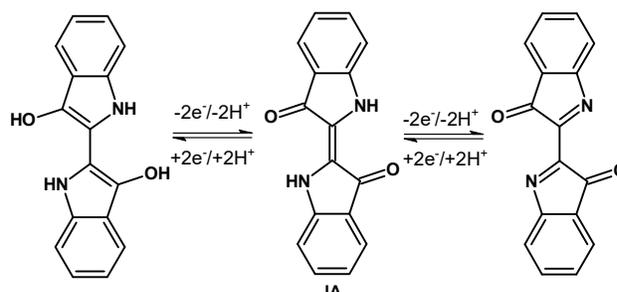
Abstract: Indigo in dimethyl sulfoxide solution has been oxidized by electrochemistry. As a result of analysis of electrolysis products by HPLC-DAD-MS, the presence of isatin, isatoic anhydride, indirubin, and triptantrín was detected. Isatin is the main product. A mechanistic proposal is presented. **Keywords:** indigo, oxidation, electrochemical.

Introducción

El índigo azul (IA) es el colorante orgánico más antiguo y conocido por el hombre, por 5000 años se ha utilizado para el teñido de textiles, principalmente jeans.¹ IA es insoluble en agua, pero soluble en disolventes orgánicos polares.²



El comportamiento electroquímico de IA (Esquema 1) ha sido previamente descrito en medio acuoso a diferentes pH.^{3,4} IA por voltamperometría cíclica se caracteriza por dos procesos reversibles de electrodo en el rango de pH de 3-11. El primer proceso corresponde con la reducción de los grupos carbonilo (C=O) y formación de la especie leuco-índigo. El segundo proceso electródico implica la oxidación de IA a través de los grupos -NH de la estructura del indol para producir dehidroíndigo.



Esquema 1. Comportamiento electroquímico de IA en medio acuoso.

La forma reducida de IA (leuco-índigo) soluble en agua presenta una excelente afinidad por las fibras celulosa.⁵ Leuco-índigo se puede obtener por diferentes métodos.^{6,7} Reducción química a partir de ditionito de sodio (Na₂S₂O₄) en medio alcalino,^{8,9} hidrogenación electrocatalítica con electrodos de recubiertos de Ni-Raney¹⁰ y por reducción electroquímica directa^{11,12} e indirecta empleando mediadores redox como glucosa,¹³ antraquinonas,^{14,15} naftoquinonas,¹⁶ complejos de Fe (II).¹⁷⁻¹⁹ La identificación y cuantificación de IA se ha determinado en mezclas de colorantes por voltametría de onda cuadrada,²⁰ en inmunosensores electroquímicos^{21,22} y por sensores voltamétricos en soluciones alcalinas.²³ Por otro lado, la oxidación de IA se ha investigado por vía química.²⁴ En procesos fotoquímicos en solventes orgánicos²⁵⁻²⁷ y líquidos iónicos²⁸.

^a INIFTA, CONICET, 1900. La Plata-Argentina.
[†] fer18400@inifta.unlp.edu.ar

Además, se han empleado microorganismos en procesos biotecnológicos en procesos de descontaminación de aguas.²⁹ Por métodos electroquímicos en el tratamiento de decoloración de aguas residuales de textiles,³⁰⁻³³ empleando electrodos de diamante dopados con boro,^{34,35} por oxidación indirecta con ABTS³⁶ y en mezcla de colorantes empleando sales de Co (II).³⁷ El producto principal de estos procesos es la isatina. En este trabajo parcial, estudiamos la oxidación electroquímica de IA en una solución de DMSO a escala preparativa. La electrólisis (electrólisis potencial controlada, CPE) se realizó a una temperatura de 80 °C. Se presenta una propuesta mecanicista basada en el análisis cualitativo / cuantitativo de productos.

Diseño experimental

Reactivos

IA: procedencia sintética (método de Baeyer). Purificado por lavado con ACN en Soxhlet. Los solventes no acuosos y los compuestos inorgánicos fueron purificados por métodos estándar³⁸. Todos los solventes fueron secados con tamiz molecular 4A recién activado y almacenados en una caja en atmósfera de nitrógeno seco libre de oxígeno.

Ensayos electroquímicos

La Voltamperometría Cíclica (VC) se realizaron dentro de una caja con guantes, en atmósfera de nitrógeno seco libre de oxígeno, en una convencional celda de vidrio Pyrex indivisa empleando como electrodo de trabajo un disco de carbono vítreo de 3 mm de diámetro encapsulado en Teflón, el contra-electrodo una lámina Pt de 2cm² y un electrodo de referencia de Ag/Ag⁺ (0,1 AgNO₃ M en DMSO). La superficie del electrodo se pulió con alúmina (hasta 1 μm) y posterior lavado por ultrasonido.

Electrólisis potencial constante (EPC)

Se disolvieron 0,28mmol de IA (75mg) en 50mL de 0.1M NaClO₄/DMSO seco y se introdujeron en el

compartimiento anódico de una celda dividida en dos por una placa de vidrio sinterizado, como electrodos se usaron: de trabajo C-vítreo, auxiliar una chapa de Platino, y referencia Ag/Ag⁺ (0.1 AgNO₃ M en DMSO). La oxidación se llevó a cabo a una temperatura de 80 °C en baño de silicona, aplicando un potencial de 0.55 V. El avance de las electrólisis se realizó por VC y CCF. La disolución anódica, una vez terminada la EPC, se concentró a presión reducida (presión 4 mmHg y temperatura 80 °C), posteriormente se agregaron 50mL de agua fría, y se almacenó por 24 horas a una temperatura de 4 °C, el precipitado obtenido se filtró, se lavó con 20 mL agua y se secó en una estufa a 50 °C hasta peso constante. Al filtrado se eliminó el disolvente por destilación a vacío. Los productos obtenidos fueron analizados por CCF y HPLC-DAD-MS.

Cromatografía en Capa Fina (CCF)

La CCF se empleó para el seguimiento de los procesos electroquímicos y ensayos de pureza, se utilizaron placas de sílica-gel F₂₅₄ Merck.

HPLC-DAD-MS

Las cromatografías de líquidos se realizaron en un Agilent, modelo 1100, sobre una columna de fase reversa (ZORBAX Eclipse XDB-C₁₈, 5 μm y 4,6 x 150 mm). La fase móvil consistió en un gradiente (60%H₂O-40%ACN) + 0.1% ácido fórmico. El λ seleccionado para el detector UV fue 254 nm. Los espectros en el detector de masas se obtuvieron mediante la técnica APCI modo negativo, con una energía de ionización de 100 eV. La abundancia relativa de cada fragmento se da con respecto al pico base del espectro, con un valor asignado de 100%.

Resultados y discusión

La Figura 1 se muestra el VC de IA en solución electrolítica de NaClO₄/DMF a temperatura ambiente, IA es electroactivo en la ventana de potencial investigada, con dos picos de reducción,

el primero cuasi-reversible a -1.13 V y el segundo irreversible a -1.90 V, y un pico de oxidación a 0.28 V. Los resultados obtenidos concuerdan parcialmente con los informados Bond³⁹ para una solución de IA en DMF en presencia de NBu_4PF_6 como electrolito soporte.

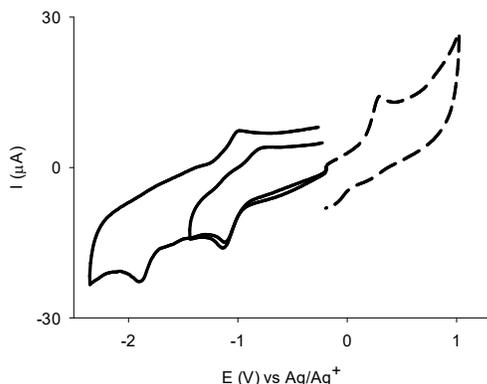


Fig. 1: VC de 0.35 mM IA en 0.1 M $\text{NaClO}_4/\text{DMF}$. Velocidad de barrido: 0.2 V/s. Temperatura ambiente. Barrido catódico (—) y anódico (---)

IA presenta una muy baja respuesta electroquímica en DMSO a temperatura ambiente (Figura 2, línea negra). Sin embargo, cuando el VC se llevó a cabo a la misma solución electrolítica a una temperatura aproximadamente de 80 °C, se observó un incremento de las corrientes de pico (Figura 2, línea roja). Estas corrientes de pico mejoradas se pueden atribuir a un incremento de la transferencia de masa mediante difusión o convección.⁴⁰ Dos cuplas reversibles de reducción a -1.11 y -1.44 V y un pico de oxidación a 0.33 V irreversible son observados con el aumento de la temperatura y se encuentran desplazados a potenciales más catódico con respecto al VC medido a temperatura ambiente (Figura 2, línea roja). Una reducción de la ventana de potencial anódica del solvente también es observada (Figura 2, línea roja).

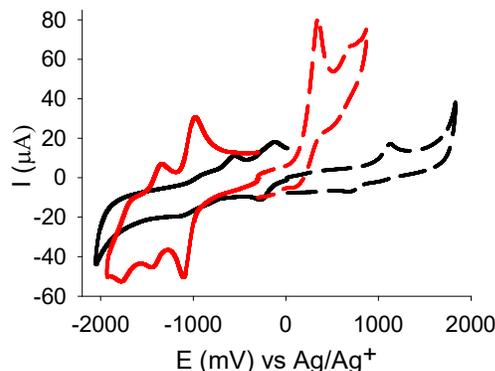


Fig. 2: VC de 5.16 mM de IA/DMSO. NaClO_4 0.1 M. Temperatura ambiente (—). Temperatura de 80 °C (—). Velocidad de barrido: 0.2 V/s.

La oxidación anódica de IA en DMSO a temperatura de 80 °C a escala preparativa presenta un consumo de carga de 4.5 mol e-/mol de IA. El análisis de los productos por HPLC-DAD-MS (Figura 3) después de ser procesada la muestra, indica la presencia de isatina, anhídrido isatoico, indirubin y triptantrín. La cuantificación de la isatina (28,5 mM), el producto principal, se llevó a cabo por el método de estándar externo.

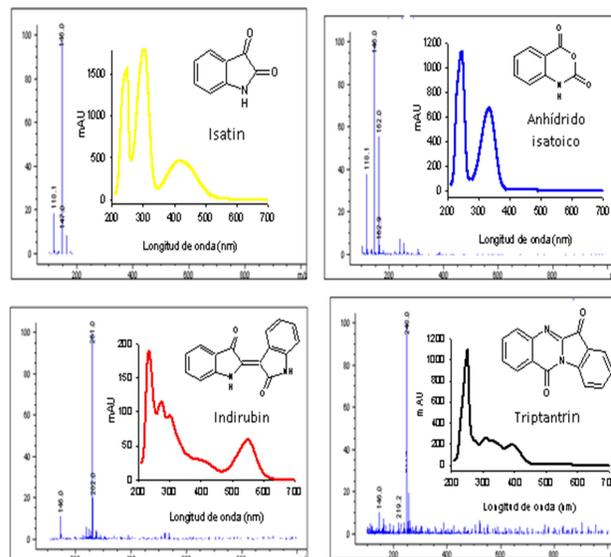
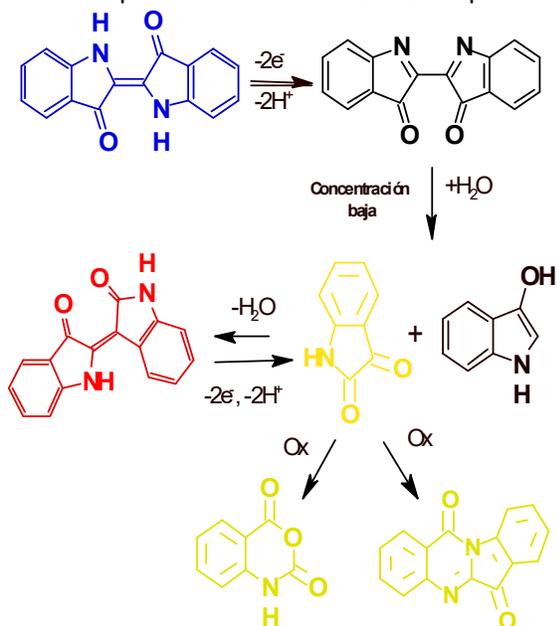


Fig. 3: Espectros de UV-Vis (DAD a 254 nm) y masa (APCI-Neg-Scan a 100 eV) de los productos de oxidación de IA: isatina, anhídrido isatoico, indirubin y triptantrín.

La formación de los diferentes productos se puede racionalizar parcialmente a través del Esquema 2.



Esquema 2. Posible mecanismo de oxidación electroquímica de IA em medio no acuoso.

La oxidación de IA comienza con la pérdida de 2 mol e-/mol IA para formar dehidroindigo.³⁹ El dehidroindigo que es mucho más soluble en solventes orgánicos⁴¹ es atacado por los vestigios de agua en la DMSO, ocasionando la hidrólisis del enlace C-C en la posición 2-2' para obtener dos productos indoxil e isatina.⁴² La reacción química en fase homogénea entre indoxil e isatina favorecida por la temperatura produce indirubin.⁴³ La oxidación de indirubin probablemente ocurre al mismo potencial de IA a través de 2 mol e-/mol indirubin para producir isatina.⁴⁴ La presencia de anhídrido isatoico y triptantrín está relacionada con un proceso de oxidación química en medio ácido acuoso⁴⁵ o fotoquímica de la isatina.²⁷

CONCLUSIONES

La electroquímica de IA una temperatura de 80 °C en condiciones experimentales isotérmicas permite un incremento del transporte de masa hacia la superficie del electrodo que resulta en un

aumento de las señales de corriente. Este aumento beneficia las mediciones electroanalíticas descendiendo los límites de detección. Las altas temperaturas también son útiles para mejorar la sensibilidad de los sistemas con cinética lenta. Los productos isatina e indirubin detectados por HPLC sugieren que la oxidación electroquímica de IA ocurre a través de varias etapas electroquímicas y químicas. Las reacciones químicas en fase homogénea se ven favorecidas por el incremento de la temperatura. Se propone un mecanismo de reacción para la formación de estos productos.

Referencias

1. *Handbook of Natural Colorants. Handbook of Natural Colorants* (John Wiley & Sons, Ltd., 2009). doi:10.1002/9780470744970
2. Buscio, V., Crespi, M. & Gutiérrez-Bouzán, C. A critical comparison of methods for the analysis of indigo in dyeing liquors and effluents. *Materials (Basel)*. **7**, 6184–6193 (2014).
3. Komorsky-Lovrić, Š. Square-wave voltammetry of an aqueous solution of indigo. *J. Electroanal. Chem.* **482**, 222–225 (2000).
4. Fernández-Sánchez, C. & Costa-García, A. Voltammetric studies of indigo adsorbed on pre-treated carbon paste electrodes. *Electrochem. commun.* **2**, 776–781 (2000).
5. Santhi, P. & Moses, J. J. Study on different reducing agents for effective vat dyeing on cotton fabric. *Indian J. Fibre Text. Res.* **35**, 349–352 (2010).
6. Chavan, R. B. Indigo dye and reduction techniques. in *Denim: Manufacture, Finishing and Applications* 37–67 (Elsevier Ltd, 2015). doi:10.1016/B978-0-85709-843-6.00003-2
7. Blackburn, R. S., Bechtold, T. & John, P. The development of indigo reduction methods and pre-reduced indigo products. *Color. Technol.* **125**, 193–207 (2009).
8. Božič, M. & Kokol, V. Ecological alternatives to the reduction and oxidation processes in dyeing with vat and sulphur dyes. *Dye. Pigment.* **76**, 299–309 (2008).
9. Saikhao, L., Setthayanond, J., Karpkird, T. & Suwanruji, P. Comparison of sodium dithionite and glucose as a reducing agent for natural indigo dyeing on cotton fabrics. *MATEC Web Conf.* **108**, 8–11 (2017).
10. Roessler, A., Dossenbach, O., Marte, W. & Rys, P. Electrocatalytic hydrogenation of vat dyes. *Dye. Pigment.* **54**, 141–146 (2002).
11. Roessler, A., Crettenand, D., Dossenbach, O., Marte, W. & Rys, P. Direct electrochemical reduction of indigo. *Electrochim. Acta* **47**, 1989–1995 (2002).

12. Roessler, A. & Crettenand, D. Direct electrochemical reduction of vat dyes in a fixed bed of graphite granules. *Dye. Pigment.* **63**, 29–37 (2004).
13. Vuorema, A., John, P., Keskitalo, M., Kulandainathan, M. A. & Marken, F. Electrochemical and sonoelectrochemical monitoring of indigo reduction by glucose. *Dye. Pigment.* **76**, 542–549 (2008).
14. Bechtold, T., Fitz-Binder, C. & Turcanu, A. Electrochemical characteristics and dyeing properties of selected 9,10-anthraquinones as mediators for the indirect cathodic reduction of dyes. *Dye. Pigment.* **87**, 194–203 (2010).
15. Turcanu, A., Fitz-Binder, C. & Bechtold, T. Indirect cathodic reduction of dispersed CI Vat Blue 1 (indigo) by dihydroxy-9,10-anthraquinones in cyclic voltammetry experiments. *J. Electroanal. Chem.* **654**, 29–37 (2011).
16. Komboonchoo, S. & Bechtold, T. A study on the dyeing characteristics and electrochemical behaviour of lawsone-indigo mixtures. *Color. Technol.* **127**, 153–158 (2011).
17. Bechtold, T., Burtscher, E., Turcanu, A. & Bobleter, O. Indirect electrochemical reduction of dispersed indigo dyestuff. *J. Electrochem. Soc.* **143**, 2411–2416 (1996).
18. Bechtold, T. & Turcanu, A. Electrochemical reduction in vat dyeing: greener chemistry replaces traditional processes. *J. Clean. Prod.* **17**, 1669–1679 (2009).
19. Xu, Y., Li, H., Chu, C., Huang, P. & Ma, C. Indirect electrochemical reduction of indigo on carbon felt: Process optimization and reaction mechanism. *Ind. Eng. Chem. Res.* **53**, 10637–10643 (2014).
20. Grygar, T., Kučková, Š., Hradil, D. & Hradilová, J. Electrochemical analysis of natural solid organic dyes and pigments. *J. Solid State Electrochem.* **7**, 706–713 (2003).
21. Fernández-Sánchez, C. & Costa-García, A. Competitive enzyme immunosensor developed on a renewable carbon paste electrode support. *Anal. Chim. Acta* **402**, 119–127 (1999).
22. Fernández-Sánchez, C., González-García, M. B. & Costa-García, A. AC voltammetric carbon paste-based enzyme immunosensors. *Biosens. Bioelectron.* **14**, 917–924 (2000).
23. Govaert, F., Temmerman, E. & Kiekens, P. Development of voltammetric sensors for the determination of sodium dithionite and indanthrene/indigo dyes in alkaline solutions. *Anal. Chim. Acta* **385**, 307–314 (1999).
24. Popp, P. D. The chemistry of isatin. *Adv. Heterocycl. Chem.* **18**, 1–58 (1975).
25. Kuramoto, N. & Kitao, T. Communications Contribution of Singlet Oxygen to the Photofading of Indigo. *J. Soc. Dye. Colour.* **95**, 257–261 (1979).
26. Kuramoto, N. & Kitao, T. The contribution of singlet oxygen to the photofading of triphenylmethane and related dyes. *Dye. Pigment.* **3**, 49–58 (1982).
27. Novotna, P., Boon, J. J., van der Horst, J. & Pacakova, V. Photodegradation of indigo in dichloromethane solution. *Color. Technol.* **119**, 121–127 (2003).
28. Gandra, N. *et al.* Possible singlet oxygen generation from the photolysis of indigo dyes in methanol, DMSO, water, and ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. *Tetrahedron* **62**, 10771–10776 (2006).
29. Balan, D. S. L. & Monteiro, R. T. R. Decolourisation of textile dyes indigo dye by lignolytic fungi. *J. Biotechnol.* **89**, 141–145 (2001).
30. Doğan, D. & Türkdemir, H. Electrochemical oxidation of textile dye indigo. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **80**, 916–923 (2005).
31. Haucke, G., Seidel, B. & Graness, A. The photochemistry of isatin. *J. Photochem.* **37**, 139–146 (1987).
32. Cameselle, C., Pazos, M. & Sanromán, M. A. Selection of an electrolyte to enhance the electrochemical decolourisation of indigo. Optimisation and scale-up. *Chemosphere* **60**, 1080–1086 (2005).
33. Sanromán, M. A., Pazos, M., Ricart, M. T. & Cameselle, C. Decolourisation of textile indigo dye by DC electric current. *Eng. Geol.* **77**, 253–261 (2005).
34. Bechtold, T., Turcanu, A. & Schrott, W. Electrochemical decolourisation of dispersed indigo on boron-doped diamond anodes. *Diam. Relat. Mater.* **15**, 1513–1519 (2006).
35. Ammar, S., Abdelhedi, R., Flox, C., Arias, C. & Brillas, E. Electrochemical degradation of the dye indigo carmine at boron-doped diamond anode for wastewaters remediation. *Environ. Chem. Lett.* **4**, 229–233 (2006).
36. Solís-Oba, M., Ugalde-Saldívar, V. M., González, I. & Viniegra-González, G. An electrochemical-spectrophotometrical study of the oxidized forms of the mediator 2,2'-azino-bis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) produced by immobilized laccase. *J. Electroanal. Chem.* **579**, 59–66 (2005).
37. Sanromán, M. A., Pazos, M., Ricart, M. T. & Cameselle, C. Electrochemical decolourisation of structurally different dyes. *Chemosphere* **57**, 233–239 (2004).
38. Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*. (Elsevier Inc., 2017). doi:10.1016/S0022-328X(00)82974-5
39. Bond, A. M., Marken, F., Hill, E., Compton, R. G. & Hügel, H. The electrochemical reduction of indigo dissolved in organic solvents and as a solid mechanically attached to a basal plane pyrolytic graphite electrode immersed in aqueous electrolyte solution. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **6**, 1735–1742 (1997).
40. Wildgoose, G. G., Giovanelli, D., Lawrence, N. S. & Compton, R. G. High-temperature electrochemistry:

- A review. *Electroanalysis* **16**, 421–433 (2004).
41. Rondão, R., De Sérgio Seixas Melo, J., Bonifácio, V. D. B. & Melo, M. J. Dehydroindigo, the forgotten indigo and its contribution to the color of Maya Blue. *J. Phys. Chem. A* **114**, 1699–1708 (2010).
 42. He, J. B., Ma, G. H., Chen, J. C., Yao, Y. & Wang, Y. Voltammetry and spectroelectrochemistry of solid indigo dispersed in carbon paste. *Electrochim. Acta* **55**, 4845–4850 (2010).
 43. Muruganandam, A. V., Bhattacharya, S. K. & Ghosal, S. Indole and flavanoid constituents of *Wrightia tinctoria*, *W. tomentosa* and *W. coccinea*. *Indian J. Chem.* **39B**, 125–131 (2000).
 44. Hu, X. W., He, J. B., You, Y. H., Zhang, Y. M. & Zhang, S. L. Spectroelectrochemistry of solid indirubin and its sulfonated form. *Electrochim. Acta* **56**, 1219–1226 (2011).
 45. McClay, K., Boss, C., Keresztes, I. & Steffan, R. J. Mutations of toluene-4-monooxygenase that alter regiospecificity of indole oxidation and lead to production of novel indigoid pigments. *Appl. Environ. Microbiol.* **71**, 5476–5483 (2005).