

PURIFICACIÓN Y FOTODEGRADACIÓN DE ÍNDIGO AZUL (IA) EN SOLUCIÓN DE SOLVENTES PARA USO EN ESTUDIOS ELECTROQUÍMICOS

Jaime F. Martínez Suarez¹, José A. Caram¹, María V. Mirífico^{1,2,*}

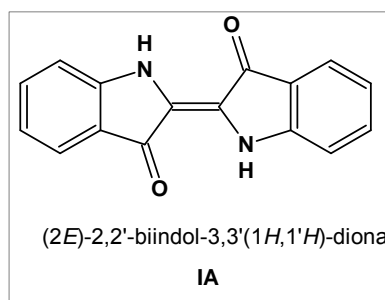
¹ INIFTA, CCT La Plata-CONICET, Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), CC 16, Suc. 4, 1900 La Plata, Argentina. ² Facultad de Ingeniería, Área Departamental Ingeniería Química, UNLP, calles 47 y 1, 1900 La Plata, Argentina. * e-mail: mirifi@inifta.unlp.edu.ar

1. Introducción

Los colorantes indigoides representan una de las clases más antiguas conocidas de colorantes orgánicos. Por 5000 años han sido utilizados para el teñido de textiles, como la lana, el lino y el algodón. Actualmente el **IA** se utiliza para teñir jeans y chaquetas porque se desvanece para dar tonos azules cada vez más pálidos, comportamiento que sigue la moda actual.

Existen publicados diferentes procedimientos para la purificación de **IA** según la técnica de producción empleada: síntesis o extracción con solvente a partir del producto natural. García¹ propone la extracción de la impureza indirubina con acetona, y luego extracciones sucesivas con N-metil-2-pirrolidona para separar **IA** de las restantes impurezas; Bergmann² informa la extracción de la sal de leuco índigo con un solvente inerte en ausencia de oxígeno y la posterior reoxidación; Kohlhaupt³ realiza la extracción del leuco índigo desde la solución alcalina proveniente de la síntesis con un solvente insoluble en agua en ausencia de oxígeno como etapa previa a la oxidación de la solución de leuco índigo; y Vuorema⁴ emplea sublimación a presión reducida a una temperatura promedio de 240°C como método de purificación de índigo de origen natural.

En la literatura está informada la fotodegradación de **IA** natural y sintético: **IA** (ca. 10⁻⁵ M) en solución saturada con oxígeno de diclorometano (DCM), cloroformo, acetona, etanol (EtOH) y dimetilsulfóxido (DMSO).^{5,6}



2. Objetivos

a) Comparación de dos procedimientos para la purificación de **IA** de origen sintético.

b) Búsqueda de solventes que solubilicen a **IA**, que no favorezcan su fotodegradación y que sean de utilidad para ser empleados en estudios electroquímicos.

3. Experimental

IA: el material empleado estaba almacenado en el pañol de nuestro laboratorio, rotulado como obtenido según Baeyer, sin aclaración del procedimiento específico usado.

Solventes empleados: para la purificación: acetonitrilo (ACN) y para los estudios de fotodegradación: N-metil-2-pirrolidona (NMP); N,N-dimetilformamida (DMF); N,N-dimetilacetamida (DMAc); hexametilfosforamida (HMPA) y tetrametilurea (TMU) grado p.a., sin purificación previa.

Purificación de IA: a) Lavado con ACN en Soxhlet: 1,3963 g de **IA** se colocaron en un cartucho armado con papel de filtro doble y se lavaron con ACN (200 mL) por un periodo de 72 h, hasta no observación de color rojizo en el líquido de lavado (análisis CCF indicó solvente puro). El sólido lavado se secó a 70 °C, hasta peso constante (1,1031 g). El control de pureza mostró ausencia de las impurezas presentes en la muestra original. b) Sublimación: 30 mg de **IA** se colocaron en un equipo convencional para sublimación; las condiciones operativas fueron: 1,2 mm Hg; ca. 270 °C; 50 h. Peso de producto sublimado: 0,0107 g.

Control de pureza de IA: CCF sobre cromatofolios de sílica gel 60 F₂₅₄ (Merck) empleando diferentes solventes de desarrollo, y seleccionando como más conveniente acetona/tolueno (1:1 v/v). UV-VIS: espectrómetro Shimadzu UV-180, en el intervalo de longitudes de onda entre 200 y 800 nm. FT-IR: pastillas con KBr en un espectrómetro Nicolete 380.

Ensayos de fotodegradación: Se utilizó **IA** purificado por lavado con ACN. A ca. 1-2 mg de **IA** se le adicionaron 6-9 mL de solvente (HMPA, TMU, NMP y DMAc), hasta solubilización completa de **IA**. Se tomaron muestras de las soluciones recién preparadas para ser empleadas como muestras control y se mantuvieron en heladera y al abrigo de la luz (envueltas con papel de aluminio). Las soluciones restantes contenidas en recipientes de vidrio Pyrex cubiertos en la boca con un papel de aluminio se expusieron a la luz solar directa, a temperatura ambiente (ca. 20 °C) y se tomaron muestras diariamente durante 1-5 días. Todas las muestras se analizaron por espectroscopía UV-VIS en el equipo Shimadzu UV-180.

4. Los resultados y su discusión

Tabla 1. Porcentaje de recuperación en peso de **IA** puro

Técnica empleada	Peso índigo impuro (g)	Peso índigo purificado (g)	Porcentaje de recuperación (%p/p)
Lavado con ACN	1,3963	1,1031	95
Sublimación	0,03	0,0107	36

Los resultados presentados en la **Tabla 1** muestran que el método de purificación por lavado continuo en Soxhlet con el solvente ACN permitió una mayor recuperación (95%) de **IA** puro a pesar que el tiempo de operación (72 h) fue mayor al empleado en la sublimación (50 h). Se observó que para mayores tiempos (>50 h) la sublimación no avanzó más. Se intenta explicar el comportamiento observado.

Ambos procedimientos de purificación condujeron a **IA** con las mismas características (CCF, FT-IR y UV-VIS) (ver por ejemplo **Figura 1**).

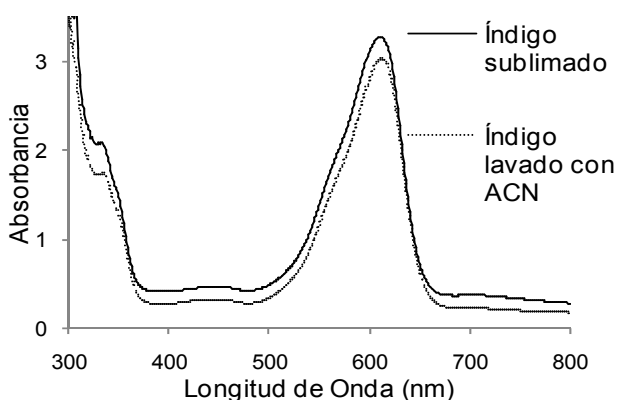


Figura 1. Espectro UV-visible de **IA** purificado por sublimación y por lavado continuo con ACN. $[IA] = 3,81 \times 10^{-4}$ M en solución de DMF.

No fue posible purificar el sólido **IA** por recristalización porque mientras se realizaban los ensayos tradicionales de solubilidad en solventes de diferente naturaleza, se observó en algunos casos la rápida decoloración de la muestra. Este comportamiento nos indujo a estudiar el efecto de la luz sobre **IA** en solución de solventes que pudieran ser empleados en los estudios electroquímicos planificados para este colorante.

En las **Figuras 2-3** se muestra el comportamiento UV-VIS de soluciones de **IA** en solución de algunos de los solventes investigados en función del tiempo de exposición a la luz solar directa, y en ausencia de luz. Se observa que en presencia de luz los espectros UV-VIS experimentan cambios en función del tiempo de exposición. El espectro UV-VIS de **IA** en solución de DMF (no se muestra figura) no cambió aun cuando la solución fue expuesta a la luz en tiempos similares a los mostrados en la **Figura 2**.

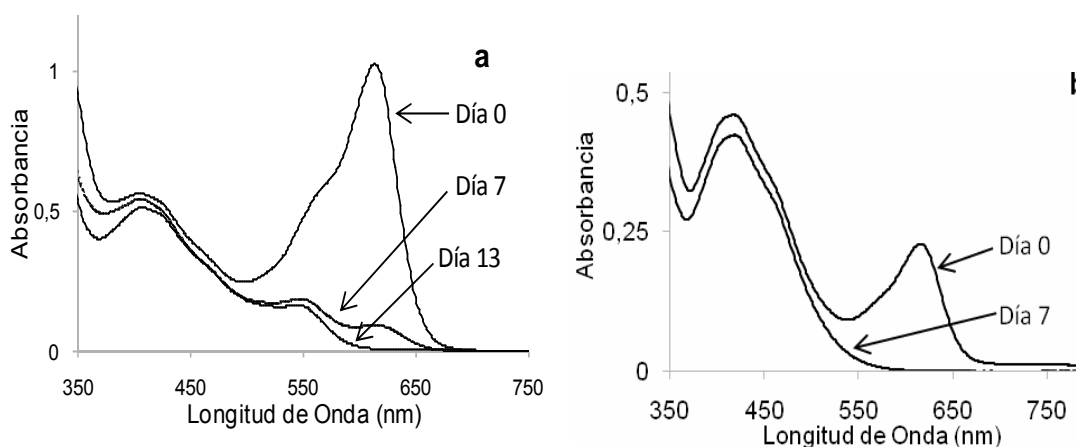


Figura 2. Espectro UV-VIS en función del tiempo de exposición a la luz solar directa de: **a)** **IA** ($5,09 \times 10^{-4}$ M) en TMU; **b)** **IA** ($5,72 \times 10^{-4}$ M) en NPM.

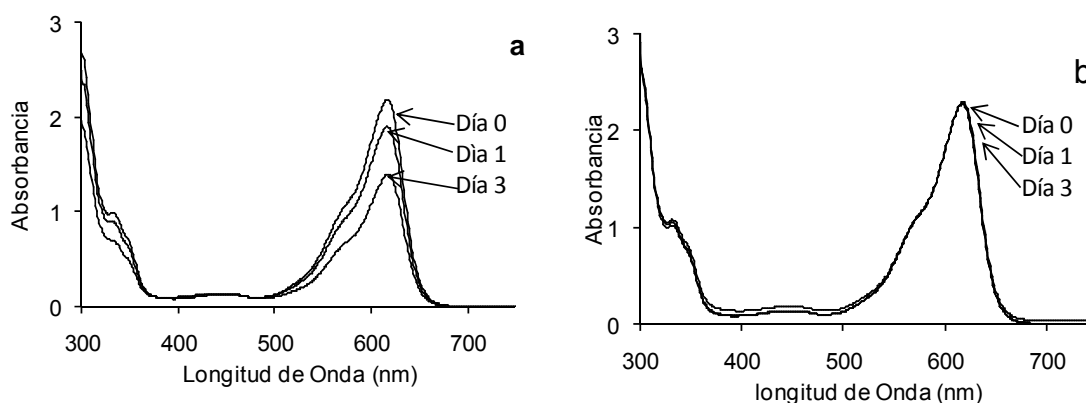


Figura 3. Espectro UV-VIS en de **IA** ($6,99 \times 10^{-4}$ M) en solución HMPA vs. tiempo. **a)** Expuesta a la luz solar directa. **b)** En ausencia de luz

5. Conclusiones

1. El sencillo procedimiento de lavado continuo en Soxhlet con ACN para purificar **IA** de origen sintético resultó efectivo. Según nuestro buen saber y entender la aplicación de este procedimiento para purificar **IA** no está publicado en la literatura.

2. **IA** en solución y en presencia de luz solar se fotodegrada a diferentes velocidades relacionadas con la naturaleza del solvente.

3. De los solventes ensayados el único de utilidad para realizar estudios electroquímicos sobre **IA** es DMF, tanto por solubilidad como por estabilidad del colorante en solución. Otros solventes en los cuales la solubilidad de **IA** sea conveniente podrían emplearse para este tipo de estudios protegiendo el sistema de la luz.

4. En relación con la fotodegradación de **IA** en solución, este trabajo se considera un comienzo de la investigación del comportamiento fotoquímico de **IA** en solución de solventes amídicos (NMP, TMU, DMAc, HMPA).

6. Referencias

1. Garcia, P., Jhon, P. (2004) J. Agric. Food Chem. 52, 7891–7896
2. Bermann, U., Gang, M., Kohlhaupt, R. (1996) Purification of Indigo .United States Patent. Patent Number 5536842. BASF Aktiengesellschaft. Germany.
3. Kohlhaupt, R., Gaeng, M., Hass, L., Engelhardt, G., Bieg, W., Fankhaenel, M. (1991) Purification of Indigo. United States Patent. Patent Number 5075458. . BASF Aktiengesellschaft. Germany.
4. Vuorema, A.(2008) Reduction and analysis Methods of indigo. Annales Universitatis Turkuensis. Turku, Finland.
5. Kuramoto, N.; Kitao, T. (1979) J. Soc. Dyers Colour.95,257–261
6. Kuramoto, N.; Kitao, T. (1982) J. Soc. Dyers Colour.98, 159–162.