

## **AVALIAÇÃO DE POSSÍVEIS PRODUTOS DA REDUÇÃO ELETROQUÍMICA DO CORANTE *DISPERSE ORANGE 37* VIA MODELAGEM MOLECULAR**

## **EVALUATION OF POSSIBLE PRODUCTS FROM *DISPERSE ORANGE 37* DYE ELECTROCHEMICAL REDUCTION BY USING MOLECULAR MODELING**

## **EVALUACIÓN DE PRODUCTOS POSIBLE DE LA REDUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DE *DISPERSE ORANGE 37* COLORANTE A TRAVÉS DEL MODELADO MOLECULAR**

Mariane Machado de Souza<sup>1</sup>

Júlia Paiva Copola<sup>2</sup>

Patrícia Alves Carneiro<sup>3</sup>

Julliane Yoneda<sup>4</sup>

**Resumo:** Neste trabalho aplicou-se a Modelagem Molecular para se propor os possíveis produtos da redução eletroquímica do corante *Disperse Orange 37* em meio ácido. Os espectros de infravermelho e os deslocamentos químicos de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C para os produtos propostos também foram obtidos. A toxicidade e o caráter mutagênico e carcinogênico do corante *Disperse Orange 37* e dos produtos propostos para a sua redução eletroquímica em meio ácido foram previstos *in silico*. Estes parâmetros indicaram que uma possível rota reductiva de degradação desta espécie de poluente de efluentes industriais, geraria produtos mais tóxicos.

**Palavras-chave:** *Disperse Orange 37*. Modelagem Molecular. Infravermelho. Deslocamentos Químicos de RMN. Degradação Eletroquímica.

**Abstract:** In this work, Molecular Modeling was applied to propose the possible products from *Disperse Orange 37* dye electrochemical reduction in acidic medium. The infrared spectra and <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C Nuclear Magnetic Resonance chemical shifts for the proposed products were also obtained. The toxicity and the mutagenic and carcinogenic character of the *Disperse Orange 37* dye and the products proposed for its electrochemical reduction in acidic medium were predicted *in silico*. These parameters indicate that a possible route to reduce the degradation of this type of pollutant from industrial effluents will generate products that are more toxic.

**Keywords:** *Disperse Orange 37*. Molecular Modeling. Infrared. NMR chemical shifts. Electrochemical degradation.

<sup>1</sup> Graduanda em Química Tecnológica. Universidade Federal Fluminense. E-mail: marianesouza@id.uff.br. Orcid: <https://orcid.org/0000-0002-1194-6454>.

<sup>2</sup> Graduanda em Química Tecnológica. Universidade Federal Fluminense. E-mail: juliacopola@id.uff.br. Orcid: <https://orcid.org/0000-0002-9414-0017>

<sup>3</sup> Doutora em Química. Universidade Federal Fluminense. E-mail: patriciacarneiro@id.uff.br. Orcid: <https://orcid.org/0000-0001-7459-4700>

<sup>4</sup> Doutora em Química. Universidade Federal Fluminense. E-mail: jullianeyoneda@id.uff.br. Orcid: <https://orcid.org/0000-0001-7978-8686>

**Resumen:** En este trabajo, se aplicó Modelado Molecular para proponer los productos posible de la reducción electroquímica del colorante Disperse Orange 37 en medio ácido. También se obtuvieron los espectros infrarrojos y los desplazamientos químicos de la Resonancia Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  para los productos propuestos. La toxicidad y el carácter mutagénico y carcinogénico del colorante y los productos propuestos para su reducción electroquímica en medio ácido se predijeron en silico. Estos parámetros indican que una posible ruta para reducir la degradación de esta especie de contaminante a partir de efluentes industriales generará más productos tóxicos.

**Palabras-clave:** *Disperse Orange 37*. Modelado Molecular. Infrarrojos. Desplazamientos químicos de la RMN. Degradación electroquímica.

Submetido 05/08/2020

Aceito 28/06/2021

Publicado 08/07/2021

## Introdução

Os corantes são definidos, pela Associação Ecológica e Toxicológica de Fabricantes de Corantes e Pigmentos Orgânicos, como substâncias orgânicas intensamente coloridas ou fluorescentes, que conferem cor a um substrato por absorção seletiva da luz. São solúveis e / ou passam por um processo de aplicação que, que permite sua aplicação sobre a fibra (Society of Dyers and Colourists, 2013).

Dentro da área industrial, o setor têxtil é um dos mais antigos do mundo, sendo um dos precursores da revolução industrial do século XVIII. Assim sendo, possui grande importância econômica e social, sendo considerada uma das principais atividades do mundo em termos de produtividade e absorção de mão-de-obra (Desore, 2018).

A indústria têxtil possui um dos processos de maior geração de poluentes, de forma que caso os rejeitos provenientes de seus processos não sejam descartados de forma correta, apresentam sério risco de contaminação ambiental. No processo de lavagem por exemplo, os corantes que não foram fixados à fibra necessitam de um cuidado especial, uma vez que não é possível retirá-los completamente dos corpos d'água utilizando os tratamentos de esgoto convencionais, devido à complexidade e diversificação de suas estruturas químicas. Diante disso, podem gerar grandes danos ambientais, impedindo a luz solar de chegar até o ecossistema aquático, prejudicando o desenvolvimento da biota, a qualidade da água para consumo, dentre outros problemas (Malik; Grohmann, 2012; Rauf; Meetani; Hisaindee, 2011).

A indústria têxtil trabalha com diversos tipos de fibras, sejam elas naturais ou sintéticas, de maneira que a fixação do corante a cada uma delas está relacionada às suas propriedades físico-químicas. Os grupos cromóforos desses corantes, que são responsáveis pela sua coloração, estão correlacionados com diferentes grupos funcionais, como azo, antraquinona, nitro, polimetino, nitroso, arilmetano, dentre outros (Zanoni; Yamanaka, 2016).

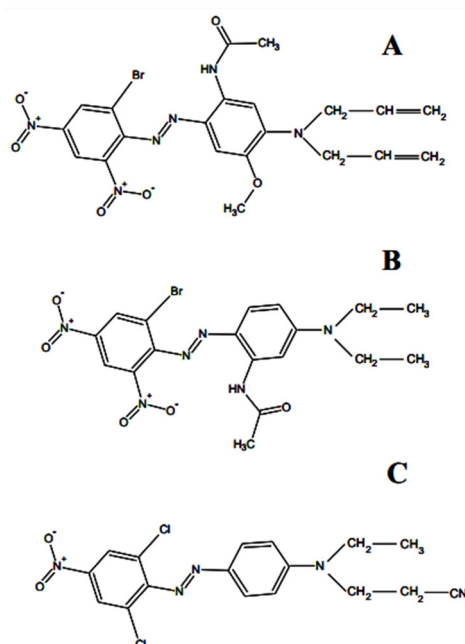
Os corantes que possuem o grupo azo como cromóforo constituem a mais importante e diversificada classe de corantes disponíveis comercialmente. Isso ocorre pela facilidade de sua síntese via diazotização, além de possuir variações estruturais e cores mais brilhantes. Essa classe é a mais produzida, representando 70 % dos corantes disponíveis comercialmente (Shankarling; Deshmukh; Joglekar, 2017; S. Garcia-Segura et al., 2013), o que gera uma grande preocupação no que diz respeito a seus efeitos poluentes e toxicológicos, pois esses corantes

extremamente resistentes à degradação são descartados no meio ambiente durante as etapas de tintura e produção (Robison et al., 2001; Zanoni; Yamanaka, 2016).

Os corantes dispersos são constituídos por grupos funcionais azo, antraquinona ou difenilamina de baixo peso molecular. Em geral, agentes dispersantes são adicionados ao corante a fim de aumentar a solubilidade, produzindo partículas finamente divididas. Essa mistura resulta em uma dispersão estável no banho de tintura (Carneiro et al., 2010).

Um exemplo de corante disperso é comercializado como *Dispersol Black CVS* e possui o grupo azo como cromóforo. Umbuzeiro e colaboradores (2005) identificaram a presença de três componentes na amostra comercial do corante *Dispersol Black CVS*: *Disperse Blue 373*, *Disperse Violet e Disperse Orange 37*. As estruturas destes componentes estão representadas na Figura 1.

**Figura 1-** Estruturas moleculares dos componentes do corante *Dispersol Black CVS*: (A) *Disperse Blue 373*, (B) *Disperse Violet 93* e (C) *Disperse Orange 37*.



Fonte: Adaptado de Umbuzeiro, 2005.

Os corantes azo são atualmente o principal grupo de pigmentos sintéticos no mundo, já que são os mais produzidos e diversificados, possuindo amplo uso na fabricação de vários tipos de itens, tanto na indústria têxtil como no processamento de papéis, medicamentos, cosméticos,

fotografias, alimentos e suplementos, entre outros (Chung, 2016). Essa ampla utilização ocasiona grandes riscos à saúde humana e ao meio ambiente, devido ao alto grau de toxicidade, mutagenicidade e carcinogenicidade associados a estes compostos (Yamjala; Nainar; Ramiseti, 2016).

Dessa forma, torna-se necessário o estudo do comportamento dessas substâncias sob diferentes condições, a fim de se prever quais produtos podem ser formados a partir do seu descarte no meio ambiente, permitindo a redução ou até mesmo a erradicação dos impactos causados.

Os principais mecanismos de biotransformação de corantes envolvem reações de oxidação, hidrólise, conjugação e redução, cuja velocidade de transformação é acelerada através de processos catalíticos enzimáticos, que direcionam para as respectivas rotas e para os produtos formados. No caso dos corantes azo, os processos de oxidação e redução são os mais importantes mecanismos de degradação, sendo que os corantes solúveis em água seguem preferencialmente o metabolismo de redução. A reação de redução metabólica mais predominante ocorre pela clivagem da ligação azo, formando aminas aromáticas que estão relacionadas com a formação de produtos finais altamente cancerígenos, como a benzidina, o-dianisidina, o-toluidina, dentre outros (Guarantini; Zanoni, 2000; Hunger, 1994).

Diante disso, a fim de se minimizar os danos causados ao meio ambiente e ao ecossistema, torna-se necessária a tomada de medidas de tratamento e proteção. Algumas dessas medidas envolvem a descoloração das águas de rejeito através da utilização de processos de adsorção, precipitação e biodegradação, além do uso da técnica eletroquímica como ferramenta na degradação desses corantes (Guarantini; Zanoni, 2000). Além da técnica eletroquímica ser uma alternativa para degradação ela também é uma ferramenta para que pode ser utilizada para se prever rotas metabólicas de redução e oxidação com possível previsão dos produtos formados (Rafii; Hall; Cerniglia, 1997).

Partindo de métodos experimentais, conhecer a estrutura molecular de uma substância não é simples. Por isso, a Modelagem Molecular pode ser um recurso muito útil neste tipo de estudo, visto que possibilita a proposição de produtos para as reações de degradação, além de fornecer, espectros de infravermelho (IV) e deslocamentos químicos de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de hidrogênio ( $^1\text{H}$ ) e carbono-13 ( $^{13}\text{C}$ ), dentre outras propriedades físico-químicas para os possíveis produtos gerados, o que facilita a elucidação estrutural dos mesmos.

Além disso, a proposição dos produtos para as reações de degradação pode guiar a tomada de decisão com relação à adoção de medidas de tratamento e proteção, minimizando os danos causados ao meio ambiente e ao ecossistema.

Este trabalho utiliza a Modelagem Molecular para caracterizar os produtos que virão a ser obtidos experimentalmente na degradação de um dos componentes do corante Disperso *Dispersol Black CVS*, o *Disperse Orange 37* (C, Figura 1) empregando a Modelagem Molecular, com o intuito de se propor os possíveis produtos para sua degradação via redução eletroquímica em meio ácido e analisar a toxicidade, mutagenicidade e carcinogenicidade destes. Desta forma, será possível economizar tempo e recursos que seriam investidos em laboratório, a partir da proposição e avaliação prévia dos produtos que serão gerados, bem como avaliar se esta técnica deve ou não ser uma boa alternativa para a degradação desta espécie de poluente de efluentes industriais.

## Metodologia

Inicialmente, a molécula do corante *Disperse Orange 37* foi gerada no programa *Spartan'10* (Wavefunction Inc.). Em seguida, foi realizado um estudo de análise conformacional, utilizando o método da Mecânica Molecular MMFF, de forma a se obter o confôrmero de menor energia. Posteriormente, otimizou-se este confôrmero em nível de teoria B3LYP/6-31G(d,p) com o programa *Gaussian 09W* (Frisch et al., 2013) e o mapa de Potencial Eletrostático (MEP) foi gerado. As cargas atômicas do corante otimizado foram obtidas pelo esquema CHELPG (*Charges from Electrostatic Potential Grid based*) com o programa *Gaussian 09W* (Frisch et al., 2013).

A mesma metodologia de análise conformacional e otimização de geometria foi aplicada não apenas ao corante protonado, a fim de se obter o mapa de Orbital Molecular de mais Baixa Energia Desocupado (LUMO), mas também as estruturas dos produtos propostos.

As geometrias otimizadas dos produtos propostos foram submetidas ao cálculo de deslocamentos químicos de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , aplicando o método GIAO (Ditchfield, 1974) no programa *Gaussian 09W*, tomando-se o tetrametilsilano como referência (31,76 ppm para  $^1\text{H}$  e 191,8 ppm para  $^{13}\text{C}$ ).

Os espectros de IV para estas estruturas foram obtidos após o cálculo de frequências também com o método B3LYP/6-31G (d,p) no programa *Gaussian 09W* e visualizados com o

programa *Chemcraft 1.7* (Zhurko; Zhurko). Esta metodologia apresentou boa concordância entre resultados teóricos e experimentais em estudos de Modelagem de corantes de acordo com dados da literatura (Rezende, 2015; Rodrigues, 2017).

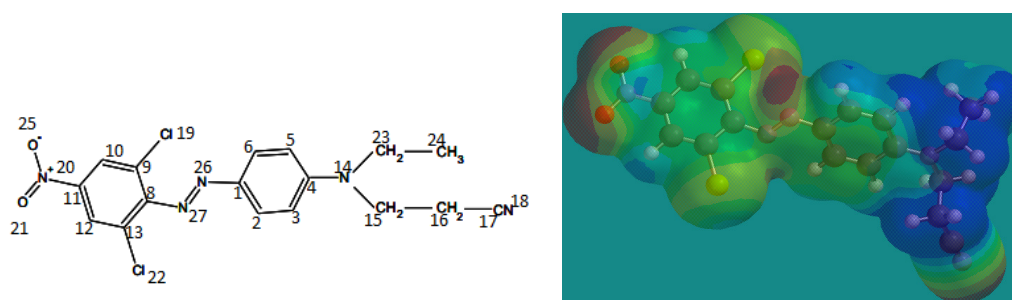
As estruturas do corante *Disperse Orange 37* e dos produtos propostos para a sua redução eletroquímica em meio ácido também foram geradas no software *Lazar* (Maunz et al., 2013), onde realizou-se a análise de toxicidade aguda para essas moléculas, utilizando como parâmetro o peixe *Fathead Minnow* e o crustáceo planctônico *Daphnia Magna*, que é considerado um organismo bioindicador, além da avaliação do caráter mutagênico utilizando roedores como parâmetro e do caráter carcinogênico frente à bactéria *Salmonella Typhimurium*.

## Resultados e Discussão

### *Mapa de potencial eletrostático e cargas atômicas*

O mapa de potencial eletrostático (MEP) para a molécula do corante *Disperse Orange 37* é apresentado na Figura 2. Cada ponto do mapa tridimensional expressa o valor da energia de interação eletrostática com um átomo de prova de carga unitária positiva, fornecendo uma indicação do tamanho molecular e localização de potenciais eletrostáticos atrativos (negativos) ou repulsivos (positivos).

**Figura 2-** Estrutura molecular numerada do corante *Disperse Orange 37* e mapa de potencial eletrostático respectivamente.



Fonte: Próprio autor (2019).

Nos mapas de potencial gerados pelo programa *Spartan'10*, as regiões de coloração vermelha indicam um potencial eletrostático mais negativo, enquanto que as regiões de

coloração azul indicam um potencial eletrostático mais positivo. As cores intermediárias representam valores intermediários de potencial eletrostático, de modo que a sua magnitude aumenta na seguinte ordem: vermelho < laranja < amarelo < verde < azul.

Diante disso, ao analisar o mapa de potencial eletrostático mostrado na Figura 2 foi possível perceber uma alta densidade de cargas negativas, representada pela coloração vermelha, sobre os átomos identificados como O<sub>21</sub>, O<sub>25</sub>, N<sub>18</sub>, N<sub>26</sub> e N<sub>27</sub>.

Além disso, para a molécula do corante *Disperse Orange 37*, calculou-se também as cargas atômicas pelo esquema CHELPG, no qual as cargas atômicas parciais são calculadas por ajuste ao potencial eletrostático. Os resultados se encontram na Tabela 1.

**Tabela 1-** Cargas atômicas calculadas com o método CHELPG para o corante *Disperse Orange 37*.

Átomo	Carga Atômica	Átomo	Carga Atômica
C <sub>1</sub>	0,373	C <sub>15</sub>	0,105
C <sub>2</sub>	-0,168	C <sub>16</sub>	-0,095
C <sub>3</sub>	-0,242	C <sub>17</sub>	0,325
C <sub>4</sub>	0,286	N <sub>18</sub>	-0,442
C <sub>5</sub>	-0,289	Cl <sub>19</sub>	-0,071
C <sub>6</sub>	-0,055	N <sub>20</sub>	0,650
C <sub>8</sub>	0,423	O <sub>21</sub>	-0,382
C <sub>9</sub>	-0,091	Cl <sub>22</sub>	-0,062
C <sub>10</sub>	-0,030	C <sub>23</sub>	0,195
C <sub>11</sub>	-0,069	C <sub>24</sub>	-0,175
C <sub>12</sub>	-0,028	O <sub>25</sub>	-0,384
C <sub>13</sub>	-0,096	N <sub>26</sub>	-0,266
N <sub>14</sub>	-0,320	N <sub>27</sub>	-0,230

Fonte: Próprio autor (2019).

Os resultados encontrados através da análise do MEP podem ser corroborados pelas cargas atômicas calculadas (Tabela 1), uma vez que estas também indicam uma alta densidade de carga negativa nos átomos identificados como O<sub>21</sub>, O<sub>25</sub>, N<sub>18</sub>, N<sub>26</sub> e N<sub>27</sub>, além do N<sub>14</sub>.

Em meio ácido, deve ocorrer a protonação destes átomos com densidade de carga negativa. No entanto, a protonação do grupo azo é que deverá conduzir as reações de redução (Fry, 1972).

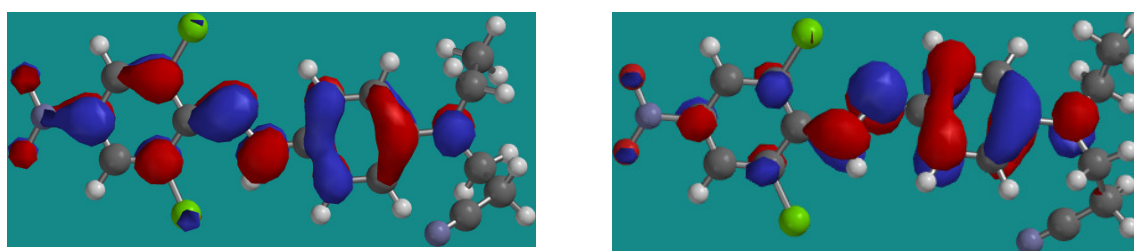


*Orbitais de fronteira*

Os orbitais de fronteira são de extrema importância para a avaliação da reatividade molecular. Tendo em vista que as energias do Orbital Molecular de mais Alta Energia Ocupado (HOMO) mede o caráter elétron-doador de um composto e a energia do Orbital Molecular de mais Baixa Energia Desocupado (LUMO) mede o caráter elétron-aceitador, quanto maior a energia do HOMO, maior a capacidade elétron-doadora de uma molécula e quanto menor a energia do LUMO menor será a resistência para aceitar elétrons, ou seja, os mapas de HOMO e LUMO fornecem informações que permitem prever a tendência da molécula a sofrer oxidação e redução respectivamente (Szala et al., 2017).

Diante disso, os mapas de LUMO foram gerados para o corante *Disperse Orange 37* protonado no grupo azo, com o intuito de se propor os possíveis produtos da sua redução eletroquímica em meio ácido. Os resultados se encontram na Figura 3.

**Figura 3-** Mapas de LUMO para o corante *Disperse Orange 37* com a protonação no N<sub>27</sub> e no N<sub>26</sub>, respectivamente. As cores azul e vermelho correspondem a sinais positivos e negativos para a função de onda.



Fonte: Próprio autor (2019).

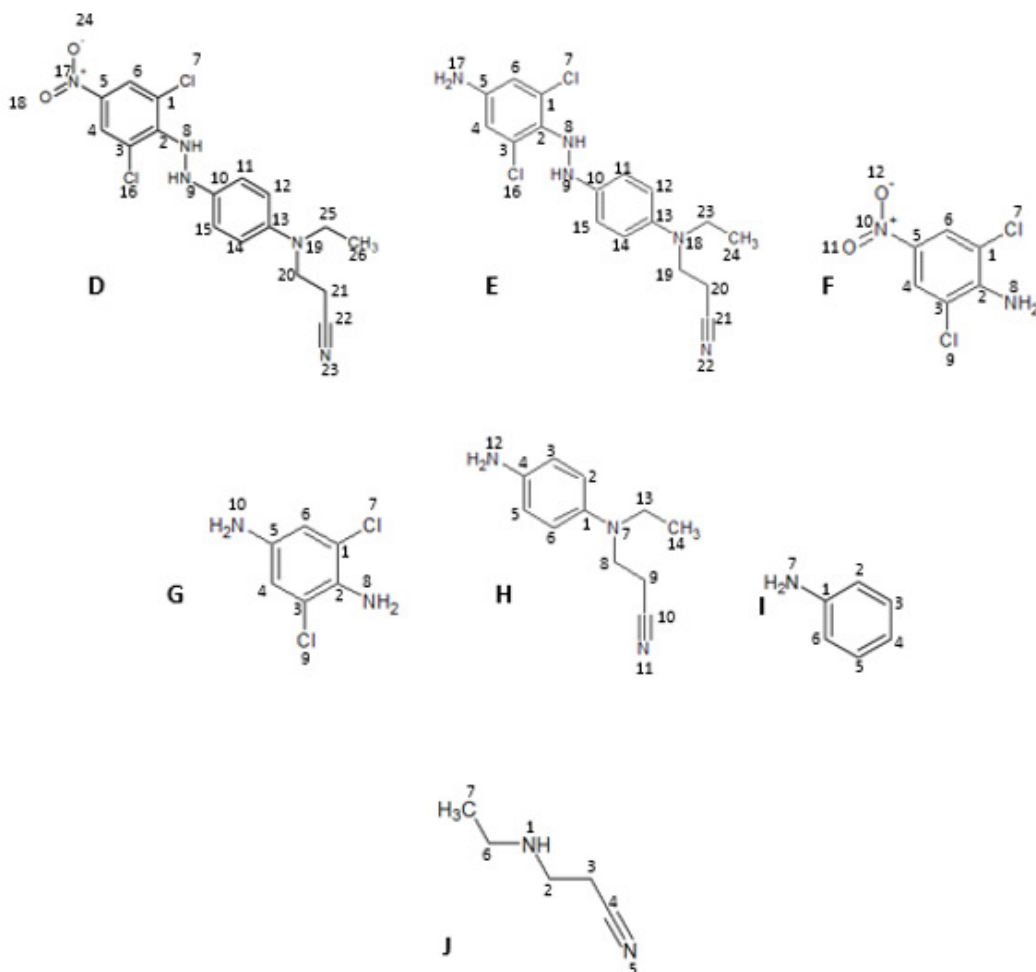
Pode-se observar a presença de orbitais LUMO (Figura 3) sobre os átomos O<sub>21</sub>, O<sub>25</sub>, N<sub>26</sub>, N<sub>27</sub> e N<sub>14</sub>, indicando que estes são pontos da molécula do corante *Disperse Orange 37* propensos a sofrerem um processo de redução.

Apesar da presença de orbitais LUMO sobre os átomos de carbono dos anéis aromáticos, é muito pouco provável que estes sofram redução, devido a estabilidade dos mesmos.

*Proposição de produtos*

Os dados obtidos pelo MEP (Figura 2) e pelas cargas atômicas (Tabela 1) indicam as regiões com alta densidade de carga negativa na molécula do corante. Estas regiões são propensas a sofrerem um processo de pré-protonação em meio ácido, seguido de um processo eletroquímico de redução (Fry, 1972). A partir da análise dos mapas de LUMO do corante protonado (Figura 3), que indicam os pontos da molécula propensos a sofrerem redução, foi possível a proposição de possíveis produtos (**D - J**), representados na Figura 4, para a degradação eletroquímica em meio ácido do corante *Disperse Orange 37*.

**Figura 4-** Estruturas moleculares de possíveis produtos (**D - J**) da redução eletroquímica em meio ácido do corante *Disperse Orange 37*.



Fonte: Próprio autor (2019).

A partir da proposição dos produtos da redução eletroquímica do corante *Disperse Orange 37*, (**D - J**, Figura 4), calculou-se para cada um dos produtos os espectros de infravermelho e os deslocamentos químicos de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . Deste modo, quando se realizar a redução eletroquímica experimentalmente, será possível confirmar a estrutura dos produtos que serão obtidos bem como facilitar o assinalamento dos espectros experimentais.

#### *Cálculos computacionais de espectros de IV e RMN*

Os espectros de infravermelho para os produtos propostos **D - J** (Figura 4) foram gerados e visualizados com o programa *Chemcraft 1.7*. A partir da análise feita no programa foi possível atribuir as frequências vibracionais aos grupos funcionais presentes nas moléculas estudadas. Os resultados se encontram na Tabela 2.

**Tabela 2-** Frequências vibracionais calculadas para os produtos propostos **D – J** da redução eletroquímica em meio ácido do corante *Disperse Orange 37*.

Grupo Funcional	Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )						
	D	E	F	G	H	I	J
C–H	3057 3230	3053 3121 3213	3258	3207	2987 3051 3119	3188	3043 3112
C–Cl	834	836	733	794	-	-	-
C=C	1561	1554 1674	1665	1530	1559 1674	1676	-
C–N	-	-	-	-	1018 1177	-	1194
C=N	-	-	-	-	-	-	-
C≡N	2366	2365	-	-	2368	-	2364
N=O	1391	-	1383	-	-	-	-
N–H	3601	3588 3680	3626 3760	3569 3679	3562 3667	3568 3675	3543
CH <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	1400

Fonte: Próprio autor (2019).

Os resultados da Tabela 2 estão de acordo com os da literatura, onde as vibrações dos grupos C–H de alcanos apresentam picos característicos na região de frequência 2850 – 3000  $\text{cm}^{-1}$  e, de aromáticos, na região de 3050 – 3150  $\text{cm}^{-1}$ . Os grupos funcionais C–Cl apresentaram sinais na região de 540 – 785  $\text{cm}^{-1}$  e as ligações duplas entre carbonos de anéis aromáticos

apresentaram vibrações na faixa de 1530 – 1680  $\text{cm}^{-1}$ , estando de acordo com a faixa de frequência prevista pela literatura (Pavia et al., 2010).

Nota-se ainda bandas referentes às vibrações do grupo C–N na faixa de frequência de 1000 – 1100  $\text{cm}^{-1}$ , além de vibrações referentes às nitrilas próximas à região de frequência de 2240 – 2260  $\text{cm}^{-1}$ , de acordo com as faixas de frequência apresentadas por Pavia e colaboradores (2010).

A existência de grupos nitro na região de frequência de 1350 a 1550  $\text{cm}^{-1}$ , de grupo metila ( $\text{CH}_3$ ) em 1400  $\text{cm}^{-1}$ , e de aminas primárias, secundárias e, ainda, de aminas interligadas próximas a região de frequência de 3100 – 3500  $\text{cm}^{-1}$ , também vão de acordo com os dados fornecidos pela literatura para estes grupos funcionais (Pavia et al., 2010).

Vale comentar que alguns sinais obtidos teoricamente apresentaram um deslocamento das bandas de absorção com relação aos previstos na literatura. Isto se deve a efeitos de substituintes, e também ao fato de que os espectros teóricos foram obtidos no vácuo enquanto que os dados da literatura são para valores experimentais, em geral obtidos em pastilhas de brometo de potássio.

Os deslocamentos químicos de RMN de  $^1\text{H}$  para os produtos da redução eletroquímica do corante *Disperse Orange 37* em meio ácido (**D – J**, Figura 4) foram calculados utilizando o tetrametilsilano (TMS) como referência. Os resultados obtidos se encontram na Tabela 3.

**Tabela 3-** Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) de RMN de  $^1\text{H}$  calculados para os produtos propostos

**D – J.**

Átomos	$\delta$ (ppm)						
	D	E	F	G	H	I	J
H							
H <sub>1</sub>	-	-	-	-	-	-	0,32
H <sub>2a</sub>	-	-	-	-	6,88	6,00	2,09
H <sub>2b</sub>	-	-	-	-	-	-	2,76
H <sub>3a</sub>	-	-	-	-	6,44	6,73	1,49
H <sub>3b</sub>	-	-	-	-	-	-	1,96
H <sub>4a</sub>	8,14	6,22	8,14	6,21	-	6,23	-
H <sub>5a</sub>	-	-	-	-	6,39	6,73	-
H <sub>6a</sub>	7,96	6,11	8,14	6,21	6,82	6,00	1,99
H <sub>6b</sub>	-	-	-	-	-	-	2,76
H <sub>7a</sub>	-	-	-	-	-	2,35	0,58
H <sub>7b</sub>	-	-	-	-	-	2,35	0,75
H <sub>7c</sub>	-	-	-	-	-	-	0,72
H <sub>8a</sub>	6,22	5,38	4,51	3,15	3,83	-	-
H <sub>8b</sub>	-	-	4,51	3,15	2,79	-	-

H <sub>9a</sub>	5,32	5,16	-	-	1,93	-	-
H <sub>9b</sub>	-	-	-	-	2,33	-	-
H <sub>10a</sub>	-	-	-	2,35	-	-	-
H <sub>10b</sub>	-	-	-	2,35	-	-	-
H <sub>11</sub>	6,61	6,46	-	-	-	-	-
H <sub>12a</sub>	6,43	6,34	-	-	2,58	-	-
H <sub>12b</sub>	-	-	-	-	2,58	-	-
H <sub>13a</sub>	-	-	-	-	3,49	-	-
H <sub>13b</sub>	-	-	-	-	3,05	-	-
H <sub>14a</sub>	6,37	6,33	-	-	1,06	-	-
H <sub>14b</sub>	-	-	-	-	1,12	-	-
H <sub>14c</sub>	-	-	-	-	0,46	-	-
H <sub>15</sub>	6,65	6,78	-	-	-	-	-
H <sub>17a</sub>	-	2,50	-	-	-	-	-
H <sub>17b</sub>	-	2,52	-	-	-	-	-
H <sub>19a</sub>	-	3,07	-	-	-	-	-
H <sub>19b</sub>	-	3,93	-	-	-	-	-
H <sub>20a</sub>	3,90	2,77	-	-	-	-	-
H <sub>20b</sub>	5,08	1,97	-	-	-	-	-
H <sub>21a</sub>	2,00	-	-	-	-	-	-
H <sub>21b</sub>	2,67	-	-	-	-	-	-
H <sub>23a</sub>	-	3,66	-	-	-	-	-
H <sub>23b</sub>	-	2,88	-	-	-	-	-
H <sub>24a</sub>	-	0,89	-	-	-	-	-
H <sub>24b</sub>	-	0,74	-	-	-	-	-
H <sub>24c</sub>	-	1,54	-	-	-	-	-
H <sub>25a</sub>	3,66	-	-	-	-	-	-
H <sub>25b</sub>	2,94	-	-	-	-	-	-
H <sub>26a</sub>	1,49	-	-	-	-	-	-
H <sub>26b</sub>	0,96	-	-	-	-	-	-
H <sub>26c</sub>	0,80	-	-	-	-	-	-

Fonte: Próprio autor (2019).

Os deslocamentos químicos de RMN de <sup>13</sup>C calculados para os possíveis produtos da redução eletroquímica do corante *Disperse Orange 37* em meio ácido (**D – J**, Figura 4) foram tabelados utilizando o tetrametilsilano (TMS) como referência. Os resultados obtidos se encontram na Tabela 4.

Ao se comparar os resultados obtidos pelos cálculos de deslocamentos químicos de RMN de <sup>1</sup>H, apresentados na Tabela 3, com as faixas de deslocamentos químicos encontradas na literatura, pode-se verificar que os mesmos estão de acordo.

Hidrogênios ligados a um anel aromático ficaram na faixa de 6,5 – 8,0 ppm, hidrogênios ligados a nitrogênio que se liga um anel aromático ficaram próximos da faixa de 3,0 – 5,0 ppm (os valores ficaram um pouco acima da faixa devido ao fato de que o átomo de nitrogênio ainda está ligado a outro nitrogênio, espécie eletronegativa), hidrogênios de carbonos

ligados a um átomo de nitrogênio e a uma cadeia carbônica apresentaram deslocamentos químicos calculados próximos da faixa de 2,2 – 2,9 ppm, hidrogênios próximos à nitrila ( $C\equiv N$ ) se apresentaram entre 2,1 – 3,0 ppm e hidrogênios de grupo metila ( $CH_3$ ) na faixa de 0,7 – 1,3 ppm (Pavia et al., 2010).

**Tabela 4-** Deslocamentos químicos ( $\delta$ ) de RMN de  $^{13}C$  calculados para os produtos propostos **D – J**.

Átomos	$\delta$ (ppm)						
	D	E	F	G	H	I	J
C							
C <sub>1</sub>	127,8	131,9	120,9	124,7	131,8	136,5	-
C <sub>2</sub>	143,9	127,8	137,9	127,2	121,1	106,6	46,8
C <sub>3</sub>	128,6	131,8	120,9	124,7	114,7	121,9	22,5
C <sub>4</sub>	119,7	108,0	120,9	109,0	135,9	110,9	106,7
C <sub>5</sub>	136,7	135,8	133,2	131,8	108,4	121,9	-
C <sub>6</sub>	122,3	110,3	121,0	109,0	110,5	106,6	44,4
C <sub>7</sub>	-	-	-	-	-	-	19,2
C <sub>8</sub>	-	-	-	-	47,4	-	-
C <sub>10</sub>	133,0	133,6	-	-	108,0	-	-
C <sub>11</sub>	111,7	111,3	-	-	-	-	-
C <sub>12</sub>	107,0	106,8	-	-	-	-	-
C <sub>13</sub>	133,3	131,5	-	-	55,4	-	-
C <sub>14</sub>	106,5	106,3	-	-	10,6	-	-
C <sub>15</sub>	110,5	111,0	-	-	-	-	-
C <sub>19</sub>	-	50,1	-	-	-	-	-
C <sub>20</sub>	50,0	17,5	-	-	-	-	-
C <sub>21</sub>	17,7	107,5	-	-	-	-	-
C <sub>22</sub>	107,0	-	-	-	-	-	-
C <sub>23</sub>	-	48,4	-	-	-	-	-
C <sub>24</sub>	-	14,6	-	-	-	-	-
C <sub>25</sub>	48,6	-	-	-	-	-	-
C <sub>26</sub>	14,8	-	-	-	-	-	-

Fonte: Próprio autor (2019).

Os resultados da Tabela 4 para os deslocamentos químicos de RMN de  $^{13}C$  dos produtos propostos também vão de encontro com os valores tabelados na literatura. Os carbonos de anéis aromáticos apresentaram sinais na faixa de 110 – 175 ppm, os carbonos ligados a átomo de nitrogênio na faixa de 30 – 65 ppm, os carbonos ligados a dois átomos de hidrogênio e a duas cadeias carbônicas na faixa de 15 – 55 ppm, os carbonos das nitrilas próximos da faixa de 110 – 140 ppm e os carbonos de grupo metila na faixa de 8 – 30 ppm (Pavia et al., 2010).

Vale ressaltar que quando os espectros experimentais forem obtidos, variações entre os deslocamentos químicos de RMN calculados e experimentais deverão ser observadas. No

entanto, este estudo teórico deverá auxiliar no processo de interpretação de acordo com os estudos realizados por Rezende (2015) e Rodrigues (2015).

#### *Toxicidade, carcinogenicidade e mutagenicidade*

As moléculas do corante *Disperse Orange 37* (Figura 2) e dos produtos de sua redução eletroquímica em meio ácido **D – J** (Figura 4) foram geradas com o programa *Lazar*. Posteriormente realizou-se a análise de toxicidade aguda para o crustáceo planctônico *Daphnia Magna* e para o peixe *Fathead Minnow*, que se refere à quantidade do composto que ingerido poderia conduzir a morte imediata, além da avaliação do potencial mutagênico em roedores e do potencial carcinogênico frente à bactéria *Salmonella Typhimurium*. Os resultados se encontram na Tabela 5.

**Tabela 5** – Resultados de toxicidade, carcinogenicidade e mutagenicidade obtidos com o programa *Lazar* para o corante *Disperse Orange 37* e para os produtos propostos **D – J**.

Estruturas	Toxicidade aguda ( <i>Daphnia Magna</i> ) (mg.L <sup>-1</sup> )	Toxicidade aguda ( <i>Fathead Minnow</i> ) (mg.kg <sup>-1</sup> .pc.dia <sup>-1</sup> )	Carcinogênico (Roedores)	Mutagênico ( <i>Salmonella Typhimurium</i> )
<b>C</b>	22,3	39,1	Sim	Sim
<b>D</b>	19,4	20,9	Sim	Sim
<b>E</b>	1,78	35,8	Sim	Sim
<b>F</b>	7,9	3,2	Sim	Sim
<b>G</b>	1,71	11,8	Não	Não
<b>H</b>	0,369	50,6	Sim	Sim
<b>I</b>	1,05	31,1	Não	Sim
<b>J</b>	-	1360	-	Não

Fonte: Próprio autor (2019).

Ao analisar os resultados apresentados na Tabela 5, percebe-se que todos os produtos da redução eletroquímica do corante *Disperse Orange 37* mostraram ser mais tóxicos que o corante inicial, utilizando como parâmetro o crustáceo planctônico *Daphnia Magna*. Considerando o peixe *Fathead Minnow*, os produtos propostos **H** e **J** são menos tóxicos do que o corante *Disperse Orange 37*. A toxicidade para o produto **J** não pôde ser calculada para o crustáceo, pois a estrutura deste não se adequava ao banco de dados do *software*.

Além disso, todos os produtos, com exceção dos identificados como **G** e **I** apresentaram potencial carcinogênico em roedores. Enquanto que, apenas os produtos **G** e **J**

não apresentam potencial mutagênico frente à bactéria *Salmonella Typhimurium*. A carcinogenicidade para o produto **J** não pôde ser calculada, pois este não se adequava ao banco de dados do *software*.

Assim como neste estudo, a azoredução e consequente liberação de aminas aromáticas (caso dos produtos propostos) ocorre no intestino dos seres humanos e de outros mamíferos pela atuação de enzimas azoredutases. Acredita-se que a carcinogenicidade e mutagenicidade podem ser ocasionadas devido a este processo, uma vez que somente uma pequena taxa dos corantes é absorvida e chega aos tecidos hepáticos (Rafii; Hall; Cerniglia, 1997). As aminas aromáticas são, por sua vez, facilmente absorvidas no intestino, podendo ocasionar vários efeitos adversos ao organismo, uma vez que são bastante conhecidas pela toxicidade aguda e crônica e por seu potencial genotóxico, mutagênico e carcinogênico (Tsuda et al., 2001). Diante disso, constata-se o potencial toxicológico de corantes deste tipo para o organismo humano, consolidando ainda mais a necessidade de se buscar meios alternativos de tratamento dos efluentes industriais provenientes de indústrias têxteis.

A metodologia desenvolvida neste trabalho permite prever produtos de rotas de biotransformação enzimática de redução, assim como prever que a técnica de redução eletroquímica desta espécie de poluente de efluentes industriais não seria a mais adequada por não levar a degradação total do corante, mas a formação de produtos intermediários mais tóxicos. Desta forma, a Química Computacional pode ser utilizada para economizar tempo e recursos que seriam investidos em laboratório, a partir da proposição e avaliação prévia dos produtos que serão gerados com a utilização de uma determinada técnica para a degradação de corantes têxteis.

## Conclusão

O componente *Disperse Orange 37* (**C**, Figura 1) do corante Disperso *Dispersol Black CVS*, foi estudado via Modelagem Molecular. A obtenção do mapa de potencial eletrostático para o mesmo possibilitou a percepção de uma alta densidade de cargas elétricas negativas sobre determinados átomos da molécula. Estes resultados foram confirmados pelas cargas atômicas calculadas com o método CHELPG, indicando as regiões propensas a sofrerem um processo de pré-protonação em meio ácido, seguido de um processo eletroquímico de redução, o que juntamente com os resultados obtidos pelos mapas de LUMO para o corante protonado,



permitiu a proposição de possíveis produtos (**D – J**) para a redução eletroquímica do corante *Disperse Orange 37* em meio ácido.

Os produtos propostos também foram estudados via Modelagem Molecular e para os mesmos foram obtidos espectros teóricos de IV e deslocamentos químicos de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$ . Os espectros de infravermelho permitem a constatação dos grupos funcionais presentes nas estruturas estudadas, assim como os resultados para os deslocamentos químicos de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$ , que fornecem informações estruturais para os compostos **D – J**.

A análise da toxicidade e do caráter mutagênico e carcinogênico do corante *Disperse Orange 37* e dos possíveis produtos de sua redução eletroquímica em meio ácido (**D – J**), mostrou a importância da realização de métodos de tratamento dos efluentes gerados pelo processo produtivo das indústrias têxteis, minimizando os danos ocasionados à saúde humana e ao meio ambiente.

### Agradecimentos

À FAPERJ pelas bolsas de Iniciação Científica e auxílio financeiro e ao Instituto Nacional de Tecnologias Alternativas para Detecção, Avaliação Toxicológica e Remoção de Micropoluentes e Radioativos (INCT-DATREM), Instituto de Química (Proc. CNPq 465571/2014-0), FAPESP (Proc. 2014/50945-4), CAPES (Proc. 88887136426/2017/00)

### Referências

CARNEIRO, P. A. et al. Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 694-699, 2010. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.106

CHUNG, K. T. Azo dyes and human health: a review. **Journal of Environmental Science and Health**, parte C, v. 34, n. 4, p. 233-261, 2016. doi: 10.1080/10590501.2016.1236602

DESORE, A.; NARULA, S.A. An overview on corporate response towards sustainability issues in textile industry. **Environment, Development and Sustainability**, v. 20, p.1439-1459, 2018. doi: 10.1007/s10668-017-9949-1

DITCHFIELD, R. Self-consistent perturbation theory of diamagnetism. 1. Gauge-invariant LCAO method for N.M.R. chemical shifts, **Molecular Physics**, v. 27, p.789-807, 1974. doi: 10.1080/00268977400100711

FRISCH, M. J. et al. **Gaussian 09W**, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.

FRY, A.J. **Synthetic Organic Electrochemistry**. New York: Harper & Row publishers, 1972. 352p.

GARCIA-SEGURA, S. et al. Solar photoelectrocatalytic degradation of Acid Orange 7 azo dye using a highly stable TiO<sub>2</sub> photoanode synthesized by atmospheric plasma spray. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.132, p. 142-150, 2013. doi: 10.1016/j.apcatb.2012.11.037

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000. doi: 10.1590/S0100-40422000000100013

HUNGER, K. On the toxicology and metabolism of azo dyes. **Chimia**, v. 48, n. 11, p. 520 –522, 1994.

MALIK, A.; GROHMANN, E. **Environmental Protection Strategies for Sustainable Development**. New York: Springer Science + Business Media B, 2012. 595p.

MAUNZ, A. et al. Lazar: a modular predictive toxicology framework. **Frontiers in Pharmacology**, v.4, p. 1-10, 2013. doi: 10.3389/fphar.2013.00038

PAVIA, D. L. et al. **Introdução à espectroscopia**. 4 ed. Washington: Cengage Learning, 2010. 733p.

RAFII, F.; HALL, J. D.; CERNIGLIA, C. E. Mutagenicity of azo dyes used in foods, drugs and cosmetics before and after reduction by *Clostridium* species from the human intestinal tract. **Food and chemical Toxicology**, v. 35, n. 9, p. 897-901, 1997. doi: 10.1016/S0278-6915(97)00060-4

RAUF, M.A.; MEETANI, M.A.; HISAINDEE. S. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO<sub>2</sub> doped with selective transition metals. **Desalination**. v. 276, p.13-27, 2011. doi: 10.1016/j.desal.2011.03.071

REZENDE, L. P. **Modelagem Molecular na Avaliação de Mecanismo de Degradação do Corante Reactive Blue 4**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda.

ROBISON, T. et al. Remediation of dyes in textile effluent : a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v.77, n.3, p. 247 – 255, 2001. Doi: 10.1016/s0960-8524(00)00080-8

RODRIGUES, M. P. D. S. **Modelagem Molecular de Corantes Têxteis: Estudo da Oxidação do Corante Reactive Blue 4**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda.

SHANKARLING, G.S.; DESHMUKH, P. P.; JOGLEKAR, A.R. Process intensification in azo dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 3302-3308, 2017. doi: 10.1016/j.jece.2017.05.057.

SOCIETY OF DYERS AND COLOURISTS (SDC). Colour Index: Fourth Edition Online, 2013. Disponível em: <<https://colour-index.com/>>. Acesso em: 18 abr. 2018.

SPARTAN'10, Wavefunction Inc. Irvine, CA 92612, U.S.A., 2011.

SZALA, M. et al. Synthesis of 5-azo-8-hydroxy-2-methylquinoline dyes and relevant spectroscopic, electrochemical and computational studies. **Dyes and Pigments**, v. 142, p. 277 – 292, 2017. doi: 10.1016/j.dyepig.2017.03.043

TSUDA, S. et al. DNA damage induced by red food dyes orally administered to pregnant and male mice. **Toxicological Sciences**, v. 61, p. 92-99, 2001. doi: 10.1093/toxsci/61.1.92

UMBUZEIRO, G. A. et al. Contribution of azo dyes to the mutagenic activity detected in the Cristais river waters. **Chemosphere**, v. 60, p. 55 – 64, 2005. doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.11.100

YAMJALA, K.; NAINAR, M.S.; RAMISETTI, N.R. Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry—a review. **Food Chemistry**, v. 192, p. 813-824, 2016. doi: 10.1016/j.foodchem.2015.07.085

ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. **Corantes: Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016. 344p.

ZHURKO, G. A.; ZHURKO, D. A. ChemCraft 1.7, **Tool for Treatment of the Chemical Data**. Disponível em: <www.chemcraftprog.com>. Acesso em: 30 ago. 2019.