

Encapsulamiento de colorantes empleando óxidos dobles laminares

Leyva Cruz Edgar Oswaldo^{1*}, Rodríguez Vázquez Refugio², Ángeles-Beltrán Deyanira³, López Medina Ricardo⁴

¹CINVESTAV-IPN, Doctorado en Ciencias en (Nanociencias y Nanotecnología). Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, Col. San Pedro Zacatenco, Delegación Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C.P. 07360. México.

²CINVESTAV-IPN, Departamento de Biotecnología y Bioingeniería. Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, Col. San Pedro Zacatenco, Delegación Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C.P. 07360. México.

³Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.

⁴Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Energía. Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.

*Autor para correspondencia: edgar.leyva@cinvestav.mx

ORCID : 0000-0002-9053-1248

Recibido:

14/mayo/2024

Aceptado:

31/octubre/2024

Palabras clave:

Colorantes,
óxido doble laminar,
efecto memoria

Keywords:

Dyes,
double laminar oxide,
memory effect

RESUMEN

Ante la contaminación del agua generada por industrias como la textil, en la que son utilizados diariamente un gran número de colorantes, los cuales representan un problema ambiental de significativo debido a su estructura química, por lo que resulta importante hoy en día estudiar metodologías que sirvan para su eliminación o remoción cuando están presentes en cuerpos de agua. El presente trabajo tiene como objetivo estudiar el encapsulamiento de tres colorantes (azul de metileno, azul de metilo y cristal violeta), mediante el uso de dos óxidos dobles laminares (ODL) Mg/Fe y Mg/Al, en los cuales se desea aprovechar el efecto memoria presente en estos materiales y así encapsular los colorantes presentes en agua en la región interlaminar de los hidróxidos dobles laminares (HDL) reconstituidos. Los resultados de remoción finales ofrecen al menos 45 % para azul de metileno, 92 % para azul de metilo y un 88 % para el cristal violeta, con una diferencia mínima entre los dos materiales estudiados.

ABSTRACT

Faced with water pollution generated by industries such as textiles, in which a large number of dyes are used daily, which present an important environmental problem due to their chemical structure, it is important today to study methodologies that serve in their elimination or removal when they are present in bodies of water. The objective of this work is to study the encapsulation of three dyes (methylene blue, methyl blue and crystal violet), through the use of two laminar double oxides (Mg/Fe and Mg/Al), in which it is desired to take advantage of the memory effect present in these materials and thus encapsulate the dyes present in water in the interlaminar region of the reconstituted laminar double hydroxides. The final removal results offer at least 45% for methylene blue, 92% for methyl blue and 88% for violet crystal, with a minimal difference between the two materials studied.

Introducción

La contaminación del agua existente desde hace varias décadas, es bien conocida y actualmente se busca desarrollar e implementar metodologías químicas, físicas o biológicas para remediar este problema global.

Entre los principales compuestos químicos que generan contaminación en cuerpos de agua se encuentran los colorantes, los cuales son producidos anualmente en el orden de 7×10^7 toneladas de colorante sintético mundialmente, siendo 10, 000 toneladas usadas por la industria textil. (Al-Tohamy et al., 2022)

Esta clase de compuestos presentan una estructura química muy estable y resistente al paso del tiempo y esto dificulta su eliminación cuando están presentes en agua, puesto que usualmente no son eliminados por métodos convencionales en las plantas de tratamiento. (Katheresan et al., 2018)

Existe un gran número de colorantes, los cuales están organizados en familias siendo las principales:

- Colorantes ácidos, colorantes aniónicos con carga negativa en su estructura.
- Colorantes básicos, colorante catiónico con carga positiva en su estructura.
- Colorantes reactivos, forman enlaces con fibras textiles.
- Colorantes sulfuros, (S-S) enlace disulfuro.

Los colorantes para poder generar el color deseado deben presentar en su molécula grupos cromóforos que son enlaces químicos que le brindan la propiedad del color a las moléculas, los principales tipos son los siguientes, tabla 1. (Benkhaya et al., 2020).

Tabla 1. Principales grupos cromóforos en moléculas de colorantes.

Grupo cromóforo	Tipo
(-NO ₂)	Nitro
(-N=N-)	Azo
(-N=O)	Nitroso
(-C=S)	Tiocarbonilo
(-C=O)	Carbonilo

Existen diferentes metodologías para la eliminación de colorantes, entre los cuales se encuentran métodos que implican el uso de microorganismos, plantas u otros compuestos químicos para su precipitación.

Entre los procesos para la eliminación de compuestos orgánicos presentes en agua destaca la adsorción mediante el uso de materiales porosos que tengan área un específica considerable. Un ejemplo de estos materiales son los hidróxidos dobles laminares, los cuales están compuestos por láminas conformadas por iones metálicos con carga +2 y +3, los cuales están rodeados por grupos hidroxilo (OH⁻) que forman octaedros que comparten sus vértices creando láminas separadas por una región interlamilar, como se muestra en la figura 1. (Zhang et al., 2020).

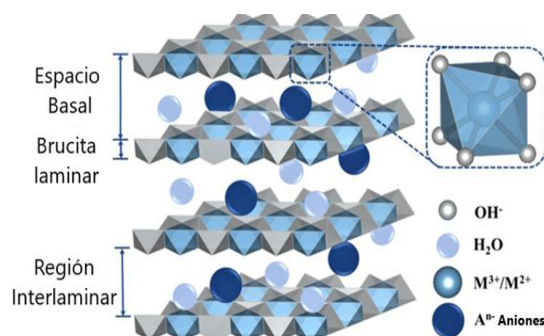


Figura 1. Esquema general de un hidróxido doble laminar.

Una de las principales características de esta clase de sólidos es la conocida como el “efecto memoria”, este efecto se puede describir como la destrucción de su estructura laminar y la eliminación de los nitratos, sulfatos y carbonatos alojados en ese espacio, al someter el material a un proceso de calcinación en atmósfera inerte y posteriormente, recuperar su estructura laminar al ponerlo en contacto con mezclas de alcoholes o con soluciones acuosas de carbonatos o con moléculas como colorantes o fármacos cuando estos están disueltos en agua, este proceso de síntesis y reconstrucción mediante el efecto memoria está representado en el figura 2. (Mishra et al., 2018).

Los colorantes estudiados en este trabajo son el azul de metileno figura 3, azul de metilo figura 4 y cristal violeta figura 5.

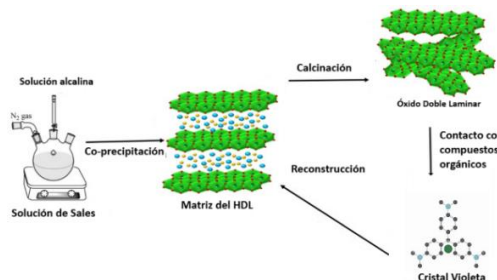


Figura 2. Proceso de obtención de un óxido doble laminar y el efecto memoria.

Estos colorantes presentan estructuras químicas muy distintas y presentan una afinidad específica hacia diferentes especies metálicas, por tal motivo, en este estudio se estudió el encapsulamiento de los colorantes antes mencionados utilizando dos hidróxidos dobles laminares Mg/Fe y Mg/Al para generar los óxidos mixtos u óxidos doble laminares correspondientes y aprovechar el efecto memoria de los mismos y la preferencia que estos presenten por los colorantes durante la reconstrucción de su estructura laminar.

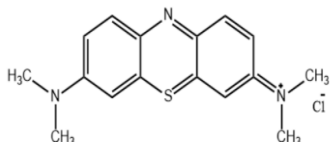


Figura 3. Estructura química azul de metileno.

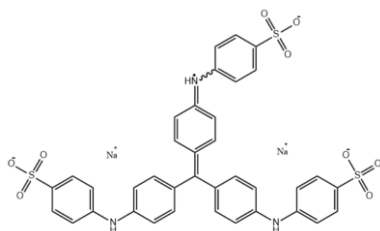


Figura 4. Estructura química azul de metilo.

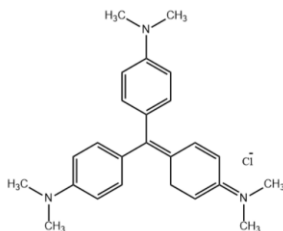


Figura 5. Estructura química del cristal violeta.

Metodología

Síntesis de Óxidos Dobles Laminares

El óxido doble laminar (ODL) Mg/Al, fue obtenido mediante la calcinación del hidróxido doble laminar comercial Sigma-Aldrich, a una temperatura de 600 °C con atmósfera de nitrógeno durante 6 horas.

El ODL Mg/Fe, se obtuvo mediante la calcinación de su hidróxido correspondiente y bajo las mismas condiciones mencionadas. El hidróxido doble laminar (HDL) Mg/Fe fue sintetizado de la siguiente manera:

El HDL Mg/Fe con relación molar de 3:1, se sintetizó preparando dos soluciones.

Una contenía 0.13 moles $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98%) y 0.04 moles de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98%) en 50 mL de agua destilada. Esta solución se agregó gota a gota bajo agitación vigorosa a una segunda solución que contenía 0.09 moles de Na_2CO_3 (Mallinckrodt, R.A.) y 0.28 moles de NaOH (Mayer, 97%) en 100 mL de agua destilada, dentro de un recipiente de teflón. Durante el proceso de coprecipitación, se mantuvo un pH constante de 10 mediante la adición de una solución 3M de NaOH. La suspensión se mantuvo durante 24 h a 85 °C para su maduración en una estufa y luego se filtró. El material obtenido se lavó con agua desionizada, el sólido se secó durante 24 h a 80 °C.

Los materiales recuperados fueron caracterizados mediante difracción de rayos X, FT-IR y UV-Visible.

Experimentos de encapsulamiento

Se emplearon tres soluciones con una concentración inicial de 10 ppm de cada colorante de manera independiente, con un volumen de 10 mL. Por separado cada la solución se puso en contacto con 120 mg de cada óxido doble laminar (ODL) Mg/Fe o Mg/Al, durante 24 horas a temperatura ambiente y con agitación continua de 280 rpm.

Al finalizar el tiempo de contacto, la fase líquida fue recuperada y analizada mediante espectroscopía de UV-Visible, utilizando el espectrofotómetro GENESYS 10S Vis modelo GEM10S Vis.

El sólido recuperado se secó a 60 °C y posteriormente, fue caracterizado por las técnicas antes mencionadas.

Los experimentos se realizaron por duplicado y se registró un valor promedio, el valor del % reportado se obtuvo con el valor de absorbancia máxima a la longitud de onda descrita para cada colorante en la Tabla 2. El resultado final del encapsulamiento se calculó mediante la ecuación 1.

$$\% \text{ capturado} = \frac{A_0 - A_f}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

Siendo A_f y A_0 los valores de absorbancia final después del tiempo de contacto y absorbancia inicial antes del contacto con el óxido doble laminar, respectivamente.

Resultados y discusión

Resultados del encapsulamiento de colorantes

En las figuras 6, 7 y 8, se muestran las gráficas obtenidas a partir de espectroscopia de UV-Visible para los colorantes azul de metileno, azul de metilo y cristal violeta, respectivamente.

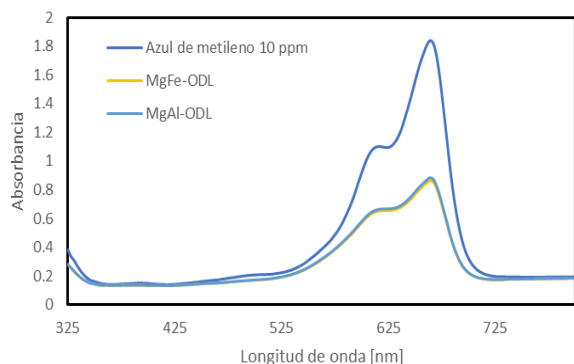


Figura 6. Resultados del encapsulamiento de Azul de metileno.

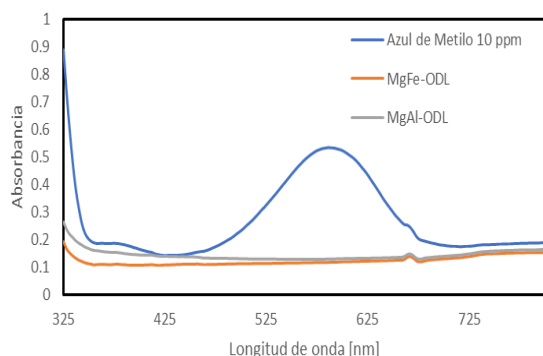


Figura 7. Resultados del encapsulamiento de Azul de metilo.

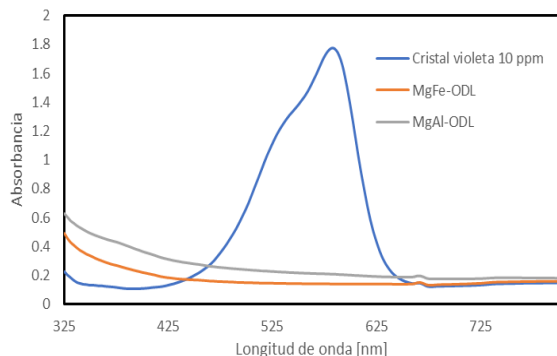


Figura 8. Resultados del encapsulamiento de cristal violeta.

Los resultados de captura se resumen en la Tabla 2, en la que se reporta el % total de remoción para cada colorante y material, y la longitud de onda máxima a la cual fue realizada la lectura.

Tabla 2. Resultados de encapsulamiento.

Material	Azul de Metilo	Azul de Metileno	Cristal Violeta
Mg/Al	92.97%	47.09%	88.37%
Mg/Fe	95.16%	48.10%	90.00%
Longitud de onda máxima [nm]	592	667	583

Caracterización de materiales

Difracción de rayos X

La difracción de rayos X mostró que los óxidos dobles laminares se reestructuraron a su forma de hidróxido para los dos materiales Mg/Fe y Mg/Al, figuras 9 y 10, respectivamente. En los difractogramas se muestra que los óxidos dobles laminares al entrar en contacto con la solución de colorante en los tres casos estudiados encapsularon al compuesto en la región interlamina y recuperaron la forma original de la fase HDL, la diferencia en cada caso de estudio fue la cristalinidad del hidróxido recuperado mediante el efecto memoria de estos materiales, observando un mejor resultado para el azul de metileno, el cual concuerda por la medición de la concentración remanente en agua que fue el de menor remoción, según el valor de absorbancia. En los otros dos casos para el azul de metilo y el cristal violeta, los hidróxidos reestructurados mostraron una menor cristalinidad que el material original antes de ser calcinado, en ambos casos se obtuvieron resultados mucho mejores de captura de los colorantes, según esta tendencia observada se puede argumentar que mientras más saturado de colorante esté el material menor será su cristalinidad.

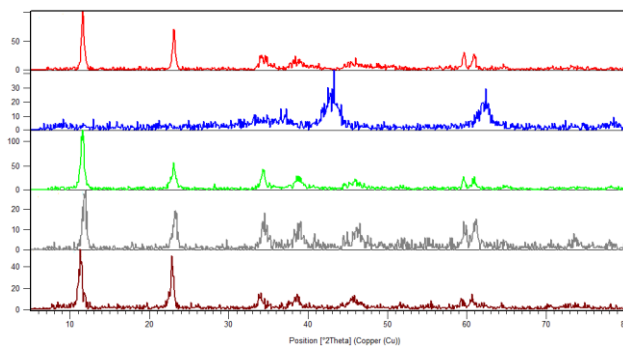


Figura 9. Difractogramas de los HDL Mg/Fe seco (rojo), ODL Mg/Fe (azul), con colorantes encapsulados azul de metileno (Verde), con cristal violeta (gris) y con azul metilo (Café).

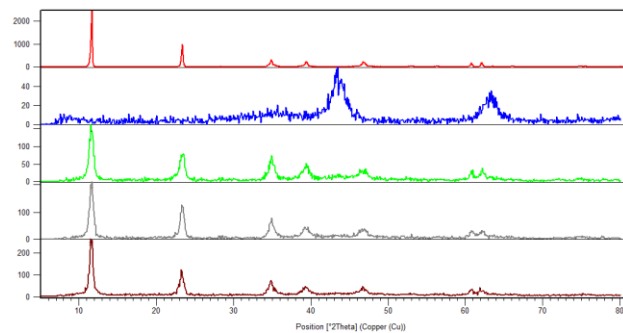


Figura 10. Difractogramas de los HDL Mg/Al seco (rojo), ODL Mg/Al (azul), con colorantes encapsulados azul de metileno (Verde), con cristal violeta (gris) y con azul metilo (Café).

En la tabla 3, se muestran los datos cristalográficos de los materiales implicados en la captura de los colorantes, el Hidróxido doble laminar Mg/Fe (HDL), el ODL obtenido después del tratamiento térmico y los materiales recuperados después de las pruebas de encapsulamiento de los colorantes azul de metilo (ADM), cristal violeta (CV) y azul metilo (MB). Estos parámetros fueron obtenidos con el software X'pert Highscore plus.

Puede observarse que al comparar el HDL con ADM no hubo cambios significativos en las distancias interplanares de las reflexiones de los planos principales. Sin embargo, en el encapsulamiento de CV y MB, sí se observaron corrimientos a la derecha en el caso de los dos primeros picos con el CV y a la izquierda el MB, esto es indicativo de la interacción del colorante con la región interlaminar cuando el OM se reestructura para obtener de nuevo los HDL Mg/Fe correspondientes con los colorantes encapsulados.

Tabla 3. Valores cristalográficos del HDL Mg/Fe y materiales derivados.

Muestra	Parámetros obtenidos por DRX									
	2θ (003)	d (Å)	2θ (006)	d (Å)	2θ (009)	d (Å)	2θ (110)	d (Å)	2θ (113)	d (Å)
HDL	11.53	7.6	23.05	3.85	34.14	2.6	59.33	1.55	60.51	1.52
ODL			36.80	2.44	43.11	2.09	62.33	1.48		
ADM	11.57	7.64	23.06	3.85	34.38	2.60	59.59	1.55	60.81	1.52
CV	11.87	7.45	23.25	3.82	34.43	2.60	59.45	1.55	61.09	1.51
MB	11.33	7.77	22.79	3.90	33.84	2.64	59.22	1.55	60.51	1.52

En la tabla 4, se muestran los datos cristalográficos de los materiales implicados en la captura de los colorantes, el Hidróxido doble laminar Mg/Al, en este caso se notó corrimiento de la posición de los picos en los materiales reestructurados con CV y MB. Cuando se utilizó ADM, el material calcinado se reestructuró recuperando casi los mismos valores de la distancia interplanar.

Tabla 4. Valores cristalográficos del HDL Mg/Al y materiales derivados.

Muestra	Parámetros obtenidos por DRX									
	2θ (003)	d (Å)	2θ (006)	d (Å)	2θ (0012)	d (Å)	2θ (110)	d (Å)	2θ (113)	d (Å)
HDL	11.64	7.60	23.35	3.80	39.38	2.28	60.73	1.52	63.51	1.46
ODL			7.99	11.04	35.58	2.52	43.33	2.08	63.32	1.46
ADM	11.63	7.60	23.32	3.81	39.84	2.28	60.71	1.52	62.21	1.49
CV	11.57	7.64	23.19	3.83	39.23	2.29	60.67	1.52	61.88	1.49
MB	11.57	7.64	23.26	3.82	39.27	2.29	60.80	1.52	62.33	1.48

Espectroscopía de FT-IR

Los espectros de infrarrojo generados para los materiales recuperados después de la captura de colorantes muestran una reestructuración muy similar del hidróxido doble laminar a la observada en la difracción de rayos X.

En este caso todos los hidróxidos muestran las mismas bandas que el material original y no se observan señales nuevas con base en el colorante que se encapsuló en la región interlaminar, esto indica que el compuesto o especie química contenida en la región interlaminar no formó ninguna clase de enlace químico con el material y por lo tanto se llevó a cabo mediante una interacción física débil.

Las señales obtenidas son las mismas que para el material seco original exhibiendo bandas en 3440.52, 1629.28, 1358.59, 667.23 y 571.97 cm^{-1} para el material Mg/Fe y 3411.61, 1363.89, 769.60, 650.55, 551.65 y 444.32 cm^{-1} para el material Mg/Al.

Una diferencia importante entre los materiales ODL-Mg/Fe y ODL-Mg/Al, es que para el material comercial (Mg/Al) se tiene una menor intensidad en las bandas de los materiales reconstruidos comparado contra el material inicia.

Este comportamiento no se observó de la misma manera para el material sintetizado en laboratorio (Mg/Fe), en este escenario se puede argumentar que la cristalinidad y calidad del material comercial se ve disminuida al ser reconstruido. Por otro lado, el material sintetizado mostró un comportamiento opuesto.

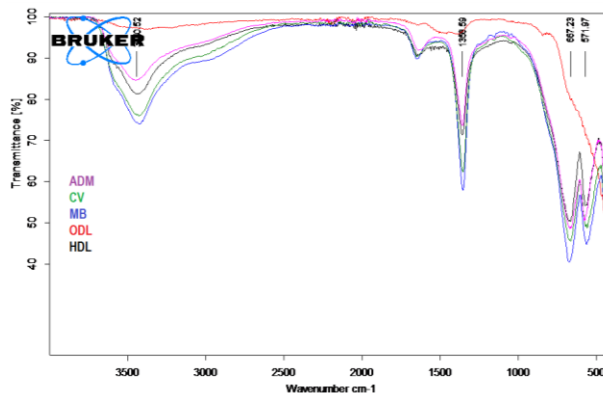


Figura 11. Espectros de IR para el material Mg/Fe.

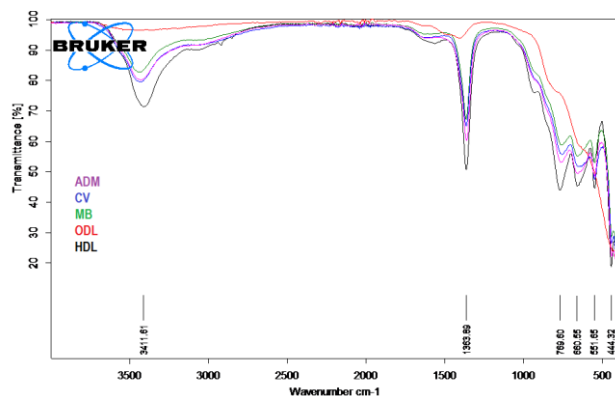


Figura 12. Espectros de IR para el material Mg/Al.

Espectroscopía de UV-Visible

En las figuras 13 y 14, se muestran los resultados obtenidos con la evaluación de los materiales en el encapsulamiento de los colorantes. Los resultados muestran un comportamiento muy diferente entre los materiales Mg/Fe y Mg/Al reestructurados, pues para los materiales de hierro en la región de 250-300 nm hay una señal significativa, la cual reaparece al incorporar los colorantes en la región interlaminar.

En cuanto a los materiales de aluminio, también, hay una señal en este caso muy poco intensa en el mismo rango de longitud de onda, para este material basado Al su derivado generado con las moléculas orgánicas presentan mayor intensidad de absorbancia, lo que significaría que esta incorporación de colorantes genera una mayor absorción de luz ultravioleta.

Comparando ambos materiales se puede observar el mismo comportamiento para la molécula de azul de metilo la cual al ser capturada genera que ambos materiales Mg/Fe y Mg/Al presenten una absorbancia mayor a su material original.

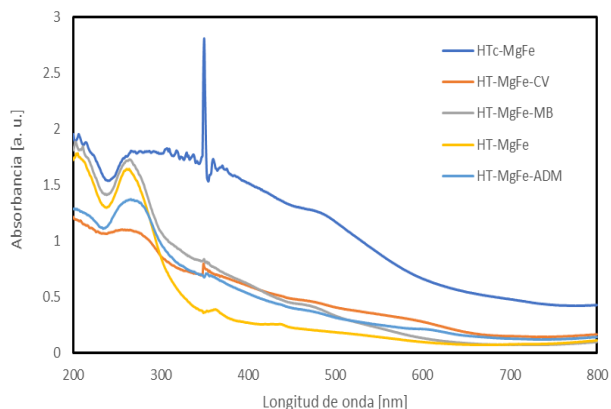


Figura 13. Espectros de UV-Visible para los materiales de Fe.

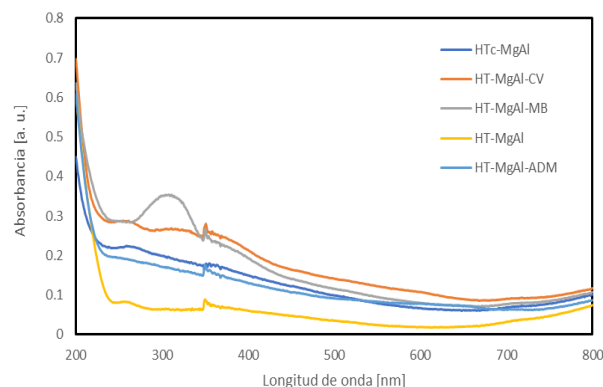


Figura 14. Espectros de UV-Visible para los materiales de Al.

Conclusiones

Los óxidos dobles laminares (ODL) derivados de sus respectivos hidróxidos Mg/Fe y Mg/Al estudiados, ofrecen una alternativa para la captura mediante encapsulamiento de especies orgánicas como son los colorantes (azul de metilo, azul de metileno y cristal violeta), con rendimientos variados, siendo en los tres casos ligeramente mejor para el material Mg/Fe.

Para ambos materiales el colorante azul de metileno se capturó en menor medida, cerca del 50% de la cantidad inicial y para los otros dos (cristal violeta y azul de metilo) superior al 85% en ambos materiales.

Se puede concluir con base en las caracterizaciones realizadas que al estar presentes los colorantes en la región interlaminar no existe la formación de un enlace nuevo en el material y que de acuerdo con la cantidad de colorante presente el hidróxido doble laminar reestructurado tendrá una cristalinidad diferente.

Adicionalmente, el material sintetizado en el laboratorio ofreció en todos los casos, un mejor desempeño y al ser reestructurado y una mejor cristalinidad comparada con la del material inicial.

Agradecimientos

Al CINVESTAV-IPN por la beca de estudios de doctorado de EOLC. Al SNII por los estímulos de RRV y DAB. Al Laboratorio de Diseño e Ingeniería de Moléculas por las caracterizaciones con el difractor de Rayos X, BRUKER D2 PHASER. Al laboratorio de Procesos analíticos y química general, por el uso del espectrofotómetro de UV-VIS, UAM-Azcapotzalco.

Referencias

- Al-Tohamy, R., Ali, S. S., Li, F., Okasha, K. M., Mahmoud, Y. A. G., Elsamahy, T., Jiao, H., Fu, Y., & Sun, J. (2022). A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. In *Ecotoxicology and Environmental Safety* (Vol. 231). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.113160>
- Benkhaya, S., M'rabet, S., & El Harfi, A. (2020). A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. In *Inorganic Chemistry Communications* (Vol. 115). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107891>
- Katheresan, V., Kansedo, J., & Lau, S. Y. (2018). Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. In *Journal of Environmental Chemical Engineering* (Vol. 6, Issue 4, pp. 4676–4697). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060>
- Mishra, G., Dash, B., & Pandey, S. (2018). Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. In *Applied Clay Science* (Vol. 153, pp. 172–186). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.021>
- Zhang, R., Ai, Y., & Lu, Z. (2020). Application of Multifunctional Layered Double Hydroxides for Removing Environmental Pollutants: Recent Experimental and Theoretical Progress. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103908. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103908>