

Obtención de un pigmento híbrido a partir de la intercalación del azul índigo en la hidrotalcita por los métodos de coprecipitación y efecto memoria

Pérez-Díaz L. M.*, Sánchez-Cantú M., De Jesús-Hernández E., Jaramillo P.

Facultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Av. San Claudio y 18 Sur. Col. San Manuel, Ciudad Universitaria, C.P. 72570, Puebla, Puebla.

Rubio-Rosas E.

Centro de Vinculación Universitaria, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

Prolongación de la 24 Sur y Av. San Claudio, Col. San Manuel, Ciudad Universitaria,

C.P. 72570, Puebla, Puebla.

(Recibido: 11 de junio de 2011; Aceptado: 31 de octubre de 2011)

Se reporta la obtención de un pigmento híbrido, a partir de la intercalación del colorante natural azul índigo (AI), en concentraciones del 0.08 a 5% en peso, en la hidrotalcita (HT), por dos métodos: coprecipitación y efecto memoria. Con la técnica de difracción de rayos X (DRX) de polvos, se comprobó la obtención de la fase cristalina del tipo hidrotalcita, además de la incorporación del AI en la HT para la formación de los pigmentos. Mediante el análisis termogravimétrico se evidenció la limitada estabilidad térmica del AI así como el efecto de su incorporación en la estructura de la HT.

Palabras clave: Pigmento híbrido; Hidrotalcita; Azul índigo

The obtaining of an hybrid pigment from the intercalation of the natural indigo blue dye (AI) in concentrations from 0.08 to 5% in weight, in the hydrotalcite (HT) by two methods: coprecipitation and memory effect, is reported. By the X-ray powder diffraction (XRD) technique it was proved the achievement of the hydrotalcite-like crystalline phase and the incorporation of AI in the HT for the pigment's formation. By means of the thermogravimetric analysis the limited thermal stability of AI was evidenced as well as the effect of its incorporation in the HT structure.

Keywords: Hybrid pigment; Hydrotalcite; Indigo blue

1. Introducción

El uso de compuestos híbridos formados por la incorporación de moléculas orgánicas en matrices inorgánicas dan lugar a una enorme variedad de nuevos materiales con características como: resistencia a la abrasión, a altas temperaturas, reactivos analíticos, a la luz, entre otras [1], lo que permite incursionar en áreas como la óptica, fotoquímica, electroquímica, remediación ambiental, etc. [2]. Como antecedente de los materiales híbridos se encuentra sin duda el denominado azul maya, un pigmento de gran importancia histórica utilizado por los mayas y otras civilizaciones mesoamericanas. Se trata de un híbrido orgánico-inorgánico cuya estructura está integrada por la paligorskita y el azul índigo. Por su parte, el índigo o añil es un colorante natural utilizado en diferentes civilizaciones principalmente para el teñido de textiles y en la decoración de templos ceremoniales. La estructura química orgánica del colorante azul índigo (Figura 1), es sensible al ambiente y a la radiación solar. Sin embargo el azul maya presenta una importante resistencia a estos ataques, ya que sus moléculas se encuentran encapsuladas en el interior de la red cristalina de la paligorskita [3]. Dada la importancia de este pigmento y de los materiales híbridos, en los últimos años se ha otorgado espacial interés en el uso de las arcillas

aniónicas como anfitriones en la formación de este tipo de materiales, debido a las diferentes propiedades de intercambio iónico que presentan [4].

El término “arcillas aniónicas” se ha usado para designar a una familia de materiales, naturales o sintéticos, que sitúan aniones y moléculas de agua en el espacio interlamilar, ya que éstas poseen un exceso de carga positiva, generada por la sustitución en la red de iones metálicos de mayor valencia. La estructura de este tipo de compuestos es similar a la de la brucita, $Mg(OH)_2$, en la cual cada ión magnesio se encuentra coordinado octaédricamente a seis iones hidroxilo. Los diferentes octaedros al compartir sus orillas forman láminas bidimensionales, las cuales se apilan una sobre la otra y se mantienen unidas por interacciones débiles.

Las arcillas aniónicas presentan la siguiente fórmula general: $[(M^{2+})_{1-x}(M^{3+})_x(OH)_2]^{x+}[(A^n)_{x/n} \cdot mH_2O]$. Donde: $M^{2+} = Mg, Ni$, etc.; $M^{3+} = Al, Fe$, etc.; $A^n = (CO_3)^{2-}, (NO_3)^-$, etc.; $m =$ agua de hidratación y $x = M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ [4]. Dentro de esta familia se encuentra la hidrotalcita (HT), $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$, un mineral natural o sintético que exhibe importantes propiedades de intercambio iónico. Su estructura se forma cuando algunos cationes Mg^{2+} se reemplazan por Al^{3+} , el arreglo laminar adquiere carga residual positiva, la cual se compensa con aniones carbonato localizados en la región interlamilar, misma que

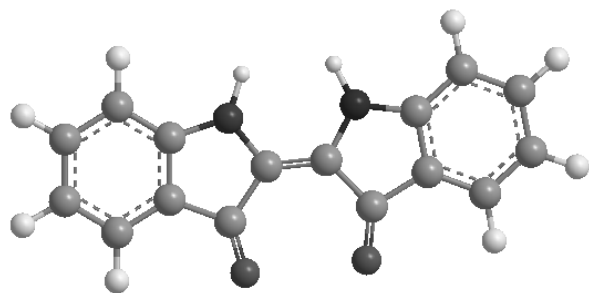


Figura 1. Estructura de la molécula de azul índigo.

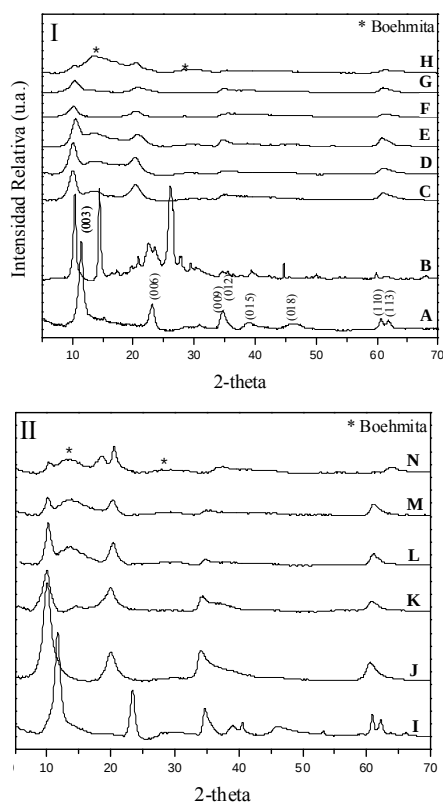


Figura 2. Patrones de difracción de rayos X de los pigmentos obtenidos por coprecipitación y efecto memoria: A) hidrotalcita, B) azul índigo, C) EM-0.08% AI, D) EM-0.13% AI, E) EM-0.25% AI, F) EM-0.5% AI, G) EM-1% AI, H) EM 5% AI, K) COP-0.08% AI, L) COP-0.13% AI, M) COP-0.25% AI, N) COP-0.5% AI, O) COP-1% AI, P) COP-5% AI.

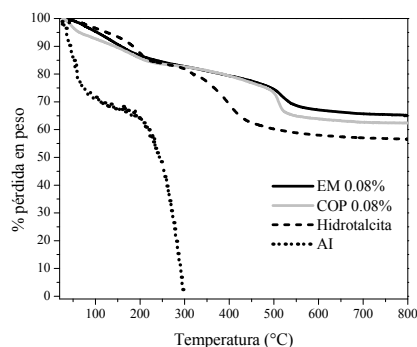


Figura 3. Termogramas del azul índigo, la hidrotalcita y los pigmentos obtenidos por efecto memoria y coprecipitación.

puede incorporar otros aniones, incluyendo colorantes aniónicos orgánicos [5, 6].

De acuerdo a lo anterior, en este trabajo se reporta la obtención de un material híbrido (azul índigo-hidrotalcita), por los métodos de coprecipitación y efecto memoria.

2. Experimental

2.1. Azul índigo

El colorante natural azul índigo (AI), se obtuvo de Teotitlán del Valle, Oaxaca. Previo a la incorporación el colorante fue disuelto en una solución de agua decarbonatada/ H_2SO_4 [7].

2.2 Preparación de la hidrotalcita

La HT se preparó por coprecipitación [4], a partir de una solución acuosa de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, la cual se adicionó a un reactor de vidrio simultáneamente con una solución alcalina de KOH y K_2CO_3 manteniendo un pH de 9. La relación molar $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ nominal fue de 3. La mezcla se añejó por 18 h a 60°C . Finalmente, la muestra se lavó con agua desionizada y secó a 100°C por 12 h.

2.3. Incorporación del azul índigo por el método de coprecipitación

Se prepararon 2 soluciones, A (solución metálica) y B (solución del colorante). La solución A se obtuvo al disolver 0.2799 moles de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 0.0937 moles de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en agua decarbonatada manteniendo una relación $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ nominal de 3. La solución B se obtuvo al disolver el AI al 0.8, 0.13, 0.25, 0.5, 1 y 5% en peso, con relación a la cantidad de hidrotalcita preparada. Posteriormente, las soluciones A y B se adicionaron a un reactor de vidrio empleando NH_4OH como agente precipitante manteniendo un pH de 9. La mezcla resultante se añejó por 18 h a 60°C . Durante la adición de los reactivos y el añejamiento, la mezcla se mantuvo bajo una atmósfera de N_2 para evitar la contaminación del CO_2 atmosférico. Finalmente, la muestra se lavó con agua decarbonatada para eliminar las impurezas así como AI no incorporado y se secó a 60°C por 12 h.

2.4 Reconstrucción de la hidrotalcita mediante la incorporación de azul índigo por el método de efecto memoria

Se calcinó 1g de HT a 450°C por 4 h. Posteriormente, se preparó la solución del colorante AI al 0.8, 0.13, 0.25, 0.5, 1 y 5% en peso, en relación a la cantidad de HT. Para ajustar el pH de la solución a 9 se adicionó NH_4OH . La solución del colorante se colocó en un matraz y se adicionó la HT calcinada. Se dejó en añejamiento a 60°C por 4 h bajo agitación vigorosa y una atmósfera de N_2 . La muestra obtenida se lavó con agua decarbonatada caliente y secó a 60°C por 12 h.

Tabla 1. Parámetros de red y tamaños de cristal de los pigmentos obtenidos por coprecipitación y efecto memoria.

Muestra	A (Å)	C (Å)	D* (Å)
EM-0.08% AI	3.032	26.17	3.92
EM-0.13% AI	3.031	26.13	3.91
EM-0.25% AI	3.048	25.18	3.59
EM-0.5% AI	3.028	25.30	3.63
EM-1% AI	3.035	25.39	3.66
EM-5% AI	2.918	26.35	3.98
COP-0.08% AI	3.073	22.69	2.76
COP-0.13% AI	3.046	26.46	4.02
COP-0.25% AI	3.059	26.42	4.01
COP-0.5% AI	3.037	25.91	3.84
COP-1% AI	3.020	26.17	3.92
COP-5% AI	2.913	25.99	3.86

♦ Calculado a partir del plano (003)

2.5 Caracterización de los sólidos

Los materiales se analizaron por la técnica de difracción de rayos X (DRX) en un espectrómetro de rayos X marca Bruker modelo D8 Discover Serie 2, equipado con una fuente de radiación CuK α (1.5406 Å), en un intervalo de 2-theta de 5-70°.

Los tamaños de cristal se calcularon a partir de la ecuación de Scherrer, $L = 0.9\lambda/\beta\cos\theta$, donde L es el tamaño de cristal en angstroms (Å), λ es la longitud de onda de la radiación utilizada, β es el ensanchamiento debido al tamaño de partícula y θ es el ángulo de difracción de Bragg. Los parámetros de red se calcularon a partir de las reflexiones (003) y (110), respectivamente.

El análisis termogravimétrico se realizó en un equipo TGAi 1000 Series System, en un intervalo de temperatura de 25-800°C con una velocidad de calentamiento de 20°C min⁻¹ bajo flujo de N₂.

3. Resultados y Discusión

3.1 Difracción de rayos X

El Azul Índigo (AI) se analizó por (DRX), presentando reflexiones en 10.42, 14.45, 20.83, 22.41, 26.05, 27.66, 29.42, 34.70, 39.41, 44.69, 50.03 y 59.87° de 2-theta, lo cual reveló su naturaleza cristalina. Cabe señalar que

aunque no se encontró información del colorante en los archivos JCPDS, una manera sencilla de verificar la incorporación del colorante en la hidrotalcita, a partir de la técnica de difracción de rayos X, es mediante la determinación de la ausencia de las reflexiones características del AI en la HT así como del corrimiento de la reflexión generada por el plano (003), ya que este indica la separación de las láminas de tipo brucita que están regidas tanto por la naturaleza del anión como de su orientación. A si también por DRX, se verificó la obtención de la fase cristalina hidrotalcita, preparada por el método convencional de coprecipitación, la cual se utilizó para realizar las incorporaciones del AI por el método de efecto memoria.

En la Figura 2 se muestran los patrones de difracción de rayos X de los pigmentos obtenidos por ambos métodos. Se utilizó la nomenclatura (EM) para referirnos a las muestras obtenidas por efecto memoria y COP para las obtenidas por coprecipitación. Se etiquetó como A a la HT y B para especificar al AI. Por otro lado, las muestras etiquetadas como C, D, E, F, G y H corresponden a las muestras en donde se incorporó el 0.08, 0.13, 0.25, 0.5, 1 y 5% de AI por efecto memoria e I, J, K, L, M, N donde se incorporó el 0.08, 0.13, 0.25, 0.5, 1 y 5% de AI por coprecipitación, respectivamente. A continuación se presentan los resultados obtenidos por efecto memoria.

3.1.1. Pigmentos obtenidos por efecto memoria

Como se puede apreciar en la Figura 2(I), en todas las muestras se obtuvo la HT como fase cristalina principal (JCPDS #14-0191), aunque también se detectó a la boehmita (JCPDS #83-2384) como fase cristalina secundaria. Es importante señalar la ausencia de las reflexiones que caracterizan al AI indicando la incorporación en la hidrotalcita, ya que al analizar los patrones de difracción de las muestras pudo observarse un desplazamiento de la reflexión correspondiente al plano (003) hacia diferentes valores de 2-theta (Tabla 1). De acuerdo a la ley de Bragg ($n\lambda=2d\sin\theta$) [8], un corrimiento de la reflexión hacia valores mayores de 2-theta implica una contracción de la región interlamilar, mientras que un desplazamiento hacia valores menores de 2-theta implica una expansión de la misma. Para comprobar la intercalación del AI en la HT se calculó el parámetro de red c a partir del plano (003).

La distancia interplanar de la hidrotalcita (d), depende del anión que compense las cargas generadas por la sustitución isomórfica del catión divalente por el trivalente. A su vez, d' es la diferencia de d y 4.8 Å (grosor de la lámina de tipo brucita), con este valor se puede determinar el tamaño y suponer una posible orientación de la molécula. De acuerdo a los valores que se presentan en la Tabla 1, los valores de d' ($d'=(c/3)-4.8$) oscilaron entre 2.76 y 3.86 Å (EM-0.08 y EM-5%, respectivamente). Estos valores no coincidieron con los reportados para el ión carbonato (2.85 Å) y el ión nitrato (3.99 Å), correspondientemente [4], lo cual aunado a la ausencia de las reflexiones características del AI,

Tabla 2. Porcentajes de las pérdidas en peso del AI, HT y pigmentos.

Muestra	% 1a. pérdida en peso*	% 2a. pérdida en peso†	% 3a. pérdida en peso‡	% pérdida en peso total
AI [^]	32.39	67.61	-	100
HT	16.14	23.64	3.72	43.5
EM 0.08	15.65	9.85	9.36	34.9
COP 0.08	16.37	10.44	10.87	37.7

[^] 1er intervalo 25-150 y 2do. intervalo 150-300°C

* 25-250°C

† 250-500°C

‡ 500-800°C

indicó la incorporación del AI en la HT. En este sentido, la diferencia entre estos valores puede atribuirse a las distintas orientaciones del AI en la HT, que para el caso de los pigmentos se atribuyó una orientación inclinada, a excepción de la 0.08% a la cual se le asignó una orientación horizontal [9,10].

Así mismo, se analizó el parámetro de red a y se observó una disminución de éste al incrementar la concentración de AI, lo que se atribuyó a la disolución del magnesio lo que conllevó al incremento del aluminio en la estructura. Se ha reportado que la fase hidrotalcita pura se ha obtenido para valores de x entre 0.2 y 0.33, es decir, una relación molar Mg/AI entre 2 y 4. Para relaciones Mg/AI mayores a 4 se generaría un exceso de magnesio lo que favorecería la formación del $Mg(OH)_2$, obteniéndose valores del parámetro de red a cercanos a 3.15 Å, mientras que al incrementar la cantidad de aluminio el parámetro de red disminuirá hasta alcanzar valores menores a 3.05 Å, observándose la formación de alguna de las fases de hidróxido de aluminio. En nuestro caso, el valor del parámetro de red a alcanzó valores de hasta 2.918 Å (EM-5%), lo cual coincidió con la formación de la boehmita.

3.1.2. Pigmentos obtenidos por coprecipitación

Al analizar el patrón de difracción correspondiente a los pigmentos obtenidos por coprecipitación (Figura 2II), se apreció nuevamente la obtención de las fases hidrotalcita y boehmita. Pudo observarse un corrimiento de las reflexiones correspondientes al plano (003) hacia valores menores de 2-theta al incrementar la concentración del AI, lo que indica una expansión de la región interlaminar. A su vez, al aumentar la cantidad de AI se observó un ensanchamiento de las reflexiones lo que indicó una disminución en la cristalinidad.

Los valores del parámetro de red c fueron similares a los obtenidos por efecto memoria, obteniéndose valores entre 3.59 y 3.98 Å, lo cual aunado a la ausencia de las reflexiones características del AI indicó la intercalación del colorante en la región interlaminar de la hidrotalcita con una orientación horizontal. Por otro lado, los valores del parámetro de red a disminuyeron desde 3.073 Å en la COP-0.08 hasta 2.913 Å en la COP 5%, coincidiendo con la formación de la boehmita, lo que se asignó nuevamente a la disolución del magnesio al incrementar la concentración del AI.

3.1.3. Análisis de la estabilidad térmica de los materiales

Debido a que uno de inconvenientes en el uso de colorantes orgánicos es su estabilidad térmica se llevó a cabo el análisis termogravimétrico del AI, de la HT y de los pigmentos donde se incorporó el 0.08% de AI por efecto memoria y coprecipitación (ver Figura 3 y Tabla 2). Al analizar el AI pudieron apreciarse dos transiciones térmicas, la primera en el intervalo de 25-150°C y la segunda de 150-300°C. De acuerdo a la tabla 2, en el primer intervalo se verificó una pérdida en peso del 32.39% la cual se atribuyó a la eliminación del agua de hidratación e inicio de la descomposición del colorante, mientras que la muestra exhibió una pérdida del 67.61% restante en el segundo intervalo lo cual evidenció su limitada estabilidad térmica.

Por otro lado, el termograma de la HT concordó con lo reportado en la literatura [11]. En el primer intervalo (25-250°C), se observó una pérdida del 16.14% en peso lo cual se asignó a la eliminación de agua y CO_2 fisisorbidos. En el segundo intervalo (250-500°C), se apreció un 23.64% de pérdida en peso lo que se atribuyó a la eliminación de agua presente en la región interlaminar, deshidroxilación de las láminas, así como a la decarbonatación (eliminación de los carbonatos en forma de CO_2) de la HT. Finalmente, en el intervalo de los 500-800°C se verificó un 3.82% lo cual se ha asignado a la descomposición total de las láminas y la expulsión de los iones carbonatos remanentes.

Los pigmentos mostraron transiciones térmicas diferentes a las del AI y de la HT. Entre 25-250°C las muestras con un 0.08% de AI obtenidas por EM y COP exhibieron un 15.65 y 16.37% de pérdida en peso, respectivamente. Lo anterior se atribuyó, al igual que con la HT, a la eliminación de H_2O y CO_2 fisisorbidos. Cabe hacer mención que la temperatura máxima de pérdida en los pigmentos y la HT fue de 210°C mientras que para el AI se dio a los 100°C. Entre 250-500°C los pigmentos perdieron ~10% en peso lo cual se imputó a la pérdida de agua de la región interlaminar y al inicio de la deshidroxilación de las láminas. Finalmente, entre 500-800°C se confirmó una pérdida en peso de los pigmentos de 9.36 y 10.87 EM y COP respectivamente, que se designó a la deshidroxilación y descomposición del pigmento. Puede comprobarse claramente en los termogramas que la diferencia en las temperaturas máximas de pérdida en la HT y los pigmentos fue de más de 100°C (400 y 513°C, correspondientemente),

lo cual se asignó a la estabilidad del AI al incorporarse en la región interlaminar de la HT.

4. Conclusiones

En el presente trabajo se obtuvieron pigmentos híbridos por coprecipitación y efecto memoria. Al analizar los patrones de difracción se confirmó la incorporación del azul índigo en la hidrotalcita debido a la ausencia de las reflexiones que lo caracterizan. Se verificó que al incrementar la concentración del AI se obtuvo una disolución del magnesio lo que coincidió con la disminución del parámetro de red *a* y la formación de la boehmita. A partir del análisis termogravimétrico se comprobó el incremento en la estabilidad del AI al incorporarlo en la estructura de la HT.

Agradecimientos

Agradecemos a la BUAP, al Centro Universitario de Vinculación, al Conacyt, por la beca otorgada a la estudiante de maestría y a PROMEP por el apoyo

económico otorgado en el proyecto 103.5/10/0428, así como por la beca de la estudiante de licenciatura.

Referencias

- [1]. A. Doménech-Carbó. *Materiales Avanzados*. **15**, 9 (2010).
- [2]. P. Gómez-Romero. *Adv. Mater.* **13**, 163 (2001).
- [3]. C. Reyes-Valerio. *Colección América Nuestra*. **40**, 17 (1993).
- [4]. F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari. *Catalysis Today*. **11**, 173 (1991).
- [5]. H. Laguna, S. Loera, I. A. Ibarra, E. Lima, M. A. Vera, V. Lara. *Microporous and Mesoporous Materials*. **98**, 234 (2007).
- [6]. K. Melanova, L. Benes, V. Zima, J. Svoboda. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. **51**, 97 (2005).
- [7]. N. Chanayath, S. Lhieochaiphant, S. Phutrakul. *CMU. Journal* **1**, 149 (2002).
- [8]. R. A. Donald, P. P. Pradeep. *Ciencia e ingeniería de los materiales*, 4ta. Edición, Ed. Thomson, 67-117(2004).
- [9]. L. M. Pérez Díaz, M. Sánchez Cantú, E. Hernández, G. González, E. Rubio Rosas. *Superficies y Vacío*. **23**, 109 (2010).
- [10]. P. Tang, X. Xu, Y. Lin, D. Li. *Ind. Eng. Chem. Res.* **47**, 2478 (2008).
- [11]. S. Valente, J. S. Cantú, M. H. Cortez, J. G. Montiel, R. Bokhimi, X. Lopez-Salinas, *J. Phys. Chem.* **111**, 642 (2006).