



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**SÍNTESIS DE MATERIALES HÍBRIDOS INORGÁNICOS-ORGÁNICOS PARA
APLICACIONES COMO PIGMENTOS**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. MAGALI ELIZABETH HERNÁNDEZ MORALES

TUTOR PRINCIPAL:

DR. ENRIQUE JAIME LIMA MUÑOZ

INTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

MÉXICO, D.F., MAYO, 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación se realizó bajo la dirección del Dr. Enrique Jaime Lima Muñoz en el laboratorio 121 del edificio E del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM).

A los técnicos del IIM, M. en C. Gerardo Cedillo, M. en C. Adriana Tejeda Cruz y al Q. Miguel Ángel Canseco Martínez por su asistencia técnica y su asesoría.

A el Dr. Enrique Jaime Lima Muñoz por su tutoría en el presente proyecto de investigación

A los miembros del jurado asignado para la revisión de la tesis por sus comentarios y observaciones.

PRESIDENTE	Dra. Norah Yolanda Barba Beherens
VOCAL	Dr. Eduardo Guillermo Delgado Lamas
VOCAL	Dr. Ernesto Rivera García
VOCAL	Dr. Hiram Isaac Beltrán Conde
SECRETARIO	Dr. Heriberto Pfeiffer Perea

Finalmente quiero agradecer a CONACyT por brindarme la beca que me permitió estudiar esta maestría (Número de registro: 443147) y la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por ser la institución en la que me he formado.

Participación en el XXIII International Materials Research Congress, realizado en Cancún del 11-15 de agosto 2013. Organizado por la Sociedad Mexicana de Materiales. Presentación del trabajo Titulado: Nontoxic hybrid pigments for use in cosmetics.

ÍNDICE

I. Introducción	1
I.1 Objetivos	3
II. Antecedentes	4
II.1 Los HDLs	4
II.1.1 Estructura	4
II.1.2 Síntesis	6
II.1.2.1 Método de coprecipitación	6
II.1.2.2 Método sol-gel	7
II.1.2.3 Otros métodos para la síntesis de HDLs	9
II.1.2.4 Modificación de la basicidad de los óxidos mixtos Mg/Al.	10
II.1.3 Efecto memoria (rehidratación/reconstrucción)	11
II.1.4 Aplicaciones	13
II.1.4.1 Medicina y biología	13
II.1.4.2 Catálisis	14
II.1.4.3 Intercambio iónico	14
II.1.4.5 Materiales energéticos	16
II.1.4.6 Ambientales	16
II.2 El color	17
II.2.1 Fisicoquímica del color	18
II.2.2 Cromóforos	20
II.2.3 Aplicaciones del color	
II.2.4 Pigmentos y colorantes	22
II.2.4.1 Acido carmínico (AC)	23
II.2.4.2 Azul de hidroxinaftol (HN)	25
II.3 Cosméticos	26
II.3.1 Función de los transportes en los cosméticos.	27
II.3.1.1 Principales transportes en los cosméticos	27
II.4 Materiales híbridos	30
III. Metodología	34
III.1 Síntesis	34
III.1.1 HT	34
III.1.2 HT-F	35
III.1.3 HT-AC y HT-HN	35
III.1.4 HT-F con AC y HN	36
III.1.5 HT-F con AC y HN y un recubrimiento de Mg(OH) ₂	36

III.1.6 HT-F con AC y HN por efecto memoria	37
III.1.7 HT-F con AC y HN y un recubrimiento de Mg(OH) ₂ por efecto memoria.	37
III.2 Envejecimiento de los pigmentos.	38
III.3 Cremas con pigmentos híbridos.	39
III.4 Caracterización	40
IV. Resultados y discusión	44
IV.1 Materiales obtenidos por el método sol-gel	44
IV.1.1 Estructura	44
IV.1.1.1 Difracción de rayos X (XRD)	44
IV.1.1.2 Espectroscopía infrarrojo	49
IV.1.1.3 Espectroscopía (¹³ C, ²⁷ Al, ¹⁹ F) MAS NMR en estado sólido.	55
IV.1.1.4 Espectroscopía UV-Vis	65
IV.1.2 Lixiviación del colorante de los pigmentos híbridos	67
IV.1.3 Propiedades térmicas	69
IV.1.4 Textura	73
IV.1.5 Microscopía electrónica de barrido	77
IV.2 Materiales obtenidos por efecto memoria	80
IV.2.1 Estructura	80
IV.2.1.1 Difracción de rayos x (XRD)	80
IV.2.1.2 Espectroscopía infrarroja	82
IV.2.1.3 Espectroscopía (¹³ C, ²⁷ Al, ¹⁹ F) MAS NMR en estado sólido... ..	84
IV.2.2 Propiedades térmicas	89
IV.2.3 Textura	91
IV.3 Muestras envejecidas	94
IV.3.1 Obtenidas por sol-gel	94
IV.3.1.1 Estructura	94
IV.3.1.1.1 Difracción de rayos X (XRD)	94
IV.3.1.1.2 Espectroscopía infrarroja.....	95
IV.3.1.1.3 Espectroscopía (¹³ C, ²⁷ Al, ¹⁹ F) MAS RMN en estado sólido	98
IV.3.1.1.4 Espectroscopía UV-Vis	104
IV.3.1.2 Propiedades térmicas	106
IV.3.1.3 Textura	108
IV.3.2 Obtenidas por efecto memoria	111
IV.3.2.1 Estructura	111
IV.3.2.1.1 Difracción de rayos X (XRD)	111
IV.3.2.1.2 Espectroscopía infrarrojo	112
IV.3.2.1.3 Espectroscopía (¹³ C, ²⁷ Al, ¹⁹ F) MAS NMR en estado sólido	114
IV.3.2.2 Propiedades térmicas	118
IV.3.2.3 Textura	119

V.3.3 Análisis colorimétrico	120
IV.4. Preparación de la crema.....	127
V. Conclusiones	128
Bibliografía	

Capítulo 1

I. Introducción

Los colorantes orgánicos han sido importantes en diferentes industrias, por ejemplo en los plásticos, las pinturas y los dispositivos electrónicos. Su principal ventaja es ser fotosensibles, pero también se aprecian por su excelente transparencia. Sin embargo tienen la gran desventaja de ser inestables cuando se exponen a la luz UV-vis, a la temperatura o al oxígeno, limitándolos considerablemente para algunas aplicaciones industriales. Por ello, algunos colorantes se retienen en soportes poliméricos o minerales, confiriéndoles estabilidad y propiedades fisicoquímicas originales. Así, surgen los materiales híbridos, es decir una combinación de moléculas orgánicas con materiales inorgánicos. El desarrollo de estos materiales ha sido de gran interés en los últimos años debido a la sinergia creada en la interfase de los componentes.

Los pigmentos híbridos resultan ser muy versátiles debido a que exhiben propiedades fisicoquímicas diferentes a los componentes de partida. Es por esto que encuentran aplicaciones muy variadas en óptica, catálisis, arte, etc. Uno de los campos en donde se ha explorado poco el uso de los pigmentos híbridos es en cosméticos, ya que existen muchos colorantes, tintas específicamente, que se consideran no tóxicas y que se usan comúnmente para preparar maquillajes y cremas. No obstante, las tintas que se usan son susceptibles de solubilizarse en muchos de los componentes que se usan en estas formulaciones y muchas veces es necesario formar complejos con aditivos tóxicos o solo se estabilizan parcialmente y eventualmente se pierden. Así, se requiere de pigmentos que sean no tóxicos y además estables.

En respuesta a esta necesidad es que se propone esta investigación, para preparar pigmentos híbridos a partir de dos tintas comunes: el ácido carmínico (AC) y el azul de hidroxinaftol (HN) y su estabilización en matrices inorgánicas laminares. Evidentemente, las matrices inorgánicas pueden ser otras pero se eligió a los hidróxidos dobles laminares (HDLs) debido a que sus propiedades fisicoquímicas se modulan fácilmente y sobre todo que son

Capítulo 1. Introducción

biocompatibles, pensando que a futuro estos pigmentos no solamente pueden prepararse para fines estéticos sino también para aplicaciones terapéuticas.

Los HDLs se representan de manera general con la fórmula: $[(M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2)A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O]$, donde los iones M^{2+} y M^{3+} pueden ser Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , etc. y A^{n-} representa a un anión orgánico o inorgánico. Son materiales que se construyen de láminas cargadas positivamente debido a la sustitución isomórfica de los cationes divalentes por los trivalentes, esta carga se compensa por los aniones interlaminares que generalmente están solvatados con moléculas de agua. Dependiendo del tamaño de los aniones, el espacio interlaminar se puede modificar. Más aún, pequeñas variaciones en la composición química de los HDLs pueden modificar significativamente sus propiedades de adsorción. Así, es también propósito de esta tesis la modificación de la basicidad del soporte HDL y estudiar su efecto en el color de los híbridos AC-HDL y HN-HDL resultantes.

La estrategia que se siguió para preparar los pigmentos híbridos fue la encapsulación de los dos cromóforos orgánicos, en una matriz de hidrotalcita (Un HDL de Mg^{2+} y Al^{3+}) (HT). Los materiales se sintetizaron por dos métodos: sol-gel y efecto memoria. La composición química de las láminas de HDL se varió, para ello se funcionalizaron con flúor reemplazando 30% de los octaedros $(Al(OH)_6)^{3-}$ por $(AlF_6)^{3-}$. Los materiales se diseñaron para ordenarse como tipo centro-coraza en donde un centro de hidrotalcita (HT) fue funcionalizado con cromóforos y después se recubrió con un antioxidante (óxido de magnesio) para blindar a la parte orgánica y evitar su lixiviación en la presencia de líquidos. Los materiales se caracterizaron por las siguientes técnicas: espectroscopía infrarrojo (Fourier Transform Infrared- Attenuated reflectance, FTIR-ATR por sus siglas en ingles), difracción de rayos X (X-ray Diffraction, XRD por sus siglas en ingles), resonancia magnética nuclear en estado sólido de los núcleos (^{13}C , ^{27}Al y ^{19}F) (Magic Angle Spinning-Nuclear magnetic Resonance, MAS-NMR por sus siglas en ingles), microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM por sus siglas en ingles), colorimetría, análisis termogravimétrico (Thermogravimetric analysis, TGA por sus siglas en ingles),

Capítulo 1. Introducción

adsorción de nitrógeno y UV-visible. Un estudio de durabilidad del color frente a factores externos como la temperatura, la radiación y la humedad también se llevó a cabo.

Los colorantes ácido carmínico e azul de hidroxinaftol adsorbidos en los HDLs son estables y sus propiedades colorimétricas dependen de la composición del adsorbente. La incorporación de flúor modificó las propiedades texturales, estructurales, de adsorción y propiedades térmicas del pigmento híbrido. En presencia del antioxidante también se modifica la interacción adsorbente-adsorbato.

I.1. Objetivo general.

-Obtener y caracterizar fisicoquímicamente diferentes pigmentos híbridos compuestos por ácido carmínico y azul de hidroxinaftol estabilizados en una matriz inorgánica de tipo HDL (hidrotalcita de Mg^{2+} y Al^{3+}).

I.1.1 Objetivos particulares

- Estabilizar los cromóforos ácido carmínico e hidroxinaftol azul en la hidrotalcita por el método sol-gel y efecto memoria.
- Variar la composición química de la matriz inorgánica receptora de los cromóforos orgánicos y su efecto en el color del pigmento resultante.
- Caracterizar los pigmentos, estructural, textural y morfológicamente.
- Recubrir con MgO la superficie del pigmento híbrido para que funcione como antioxidante y así blindar a la parte orgánica y evitar su lixiviación en la presencia de líquidos.
- Evaluación de la estabilidad de los pigmentos híbridos en presencia de la humedad, temperatura y radiación UV.

Capítulo 2

II. Antecedentes

Los hidróxidos dobles laminares (HDLs) también conocidos como compuestos tipo hidrotalcita son materiales propuestos para varias aplicaciones en la industria y en la investigación. Esto se debe a su versatilidad, facilidad para modular sus propiedades y a su bajo costo. Aunque el material más representativo de los HDLs, la hidrotalcita, es de origen natural, se sintetizan fácil y económicamente. La estructura laminar de los HDLs hace posible la producción de materiales diseñados para cumplir con requisitos específicos lo cual los hace sumamente atractivos. El interés en estos materiales radica en su potencial uso en diferentes campos como catálisis, productos farmacéuticos, adsorbentes, entre otros.

II.1 Los HDLs

II.1.1 Estructura

Los HDLs son una clase de arcilla aniónica. Su estructura básica puede derivarse de la estructura de la brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) con sustituciones isomórficas de los cationes divalentes (M^{2+}) por trivalentes (M^{3+}), generando una carga total positiva en las láminas, la cual se neutraliza incorporando aniones, generalmente solvatados por moléculas de agua, y que se alojan entre dos láminas. La composición química de los HDLs se representa con la siguiente fórmula general: $[(\text{M}^{2+}_{(1-x)}\text{M}^{3+}_x)(\text{OH})_2\text{A}^{n-}_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$, donde los iones M^{2+} y M^{3+} pueden ser Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , etc y A^{n-} representa un anión orgánico o inorgánico. El valor de x es igual a la relación molar $\text{M}^{3+}/(\text{M}^{2+}+\text{M}^{3+})$, indica el grado de sustitución de cationes divalentes y toma valores en un intervalo de $0.2 < x < 0.33$ [1, 2, 3, 4]. La estructura de los HDLs puede representarse por octaedros, donde el centro metálico (M^{3+} o M^{2+}) está coordinado con 6 grupos hidroxilo, cada uno de estos octaedros comparten bordes para formar láminas infinitas. Estas láminas están apiladas una encima de la otra y se mantienen unidas a través de puentes de hidrógeno, como se muestra en las figuras 1 y 2 [5].

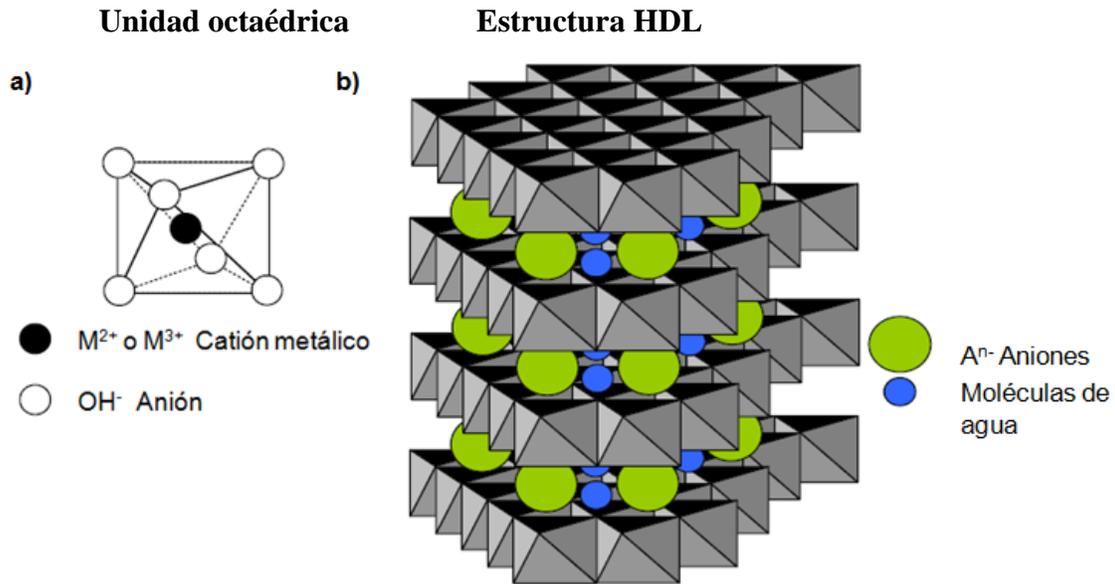


Figura 1. Representación esquemática de la estructura HDL. a) Unidad octaédrica $M(OH)_6$ fundamental en la estructura de los HDLs. b) Unión de octaedros para formar láminas cargadas y apilamiento de estas para formar un HDL.

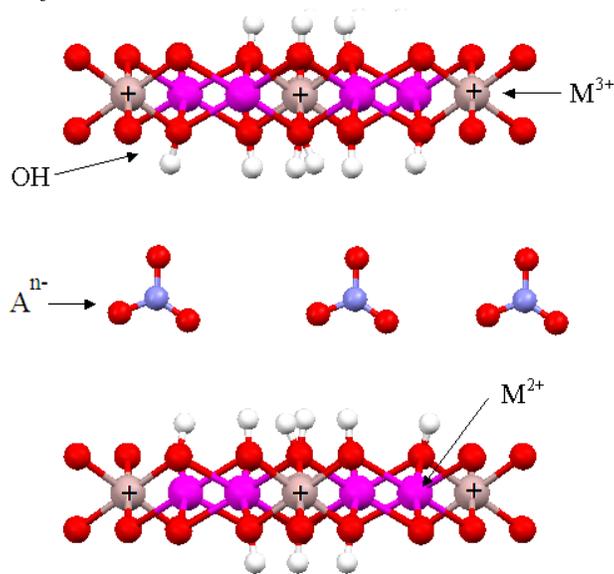


Figura 2. Representación estructural de HDLs, donde los cationes M^{3+} genera los residuos de carga (+) que son estabilizados con los aniones interlaminares A^{n-} , como el CO_3^{2-} [6].

Capítulo 2. Antecedentes

Los aniones interlaminares de la estructura HDL son intercambiables pero con el siguiente orden de afinidad.

$\text{NO}_3^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{MoO}_4^{2-} < \text{SO}_4^{2-} < \text{CrO}_4^{2-} < \text{HAsO}_4^{2-} < \text{HPO}_4^{2-} < \text{Amarillo naftol}^{2-} < \text{CO}_3^{2-}$

Este orden se debe principalmente a la carga, densidad de carga y a los posibles puentes de hidrógeno que se forman entre las láminas y moléculas de agua y aniones [2]. El anión más común en HDLs es el carbonato, sin embargo una amplia variedad de aniones se puede también incorporar, por ejemplo haluros, oxianiones, silicatos y aniones polioxometalato, entre otros [7].

El HDL más común es la hidrotalcita, que contiene magnesio, aluminio y carbonatos. Precisamente, algunos cationes Mg^{2+} se reemplazan por cationes trivalentes Al^{3+} , con una relación molar Mg/Al cercana a 3. La fórmula de la hidrotalcita es la siguiente: $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. No obstante, el apilamiento de las hojas puede conducir a diferentes simetrías. Por ejemplo, el HDL Mg/Al/ CO_3 , cuando se apilan dos láminas por celda unitaria genera una simetría hexagonal correspondiente a la manasseita (parámetros de la celda: $a=3.10\text{Å}$, $b=15.60\text{Å}$), pero si se trata de tres láminas por celda unitaria la simetría es romboédrica y se obtiene la hidrotalcita (parámetros de la celda: $a=3.054\text{Å}$, $b=22.81\text{Å}$) [3, 8].

La forma que se obtiene normalmente en una síntesis por coprecipitación es la romboédrica, mientras que la hexagonal puede formarse si la síntesis se realiza a temperaturas elevadas (120-200°C) a través del método hidrotermal [9].

II.1.2 Síntesis

Existen numerosos hidróxidos dobles laminares disponibles en la naturaleza, sin embargo, a menudo se recurre a sintetizarlos con el fin de modular sus propiedades fisicoquímicas. Los métodos de síntesis varían, siendo los más comunes el de coprecipitación y el de sol-gel, pero no son los únicos. La elección del método de síntesis es importante, ya que las propiedades de los HDLs dependen significativamente de cómo se preparan.

II.1.2.1 Método de coprecipitación

El método de coprecipitación es sencillo y es el más empleado en la preparación de HDLs [10]. En este método, las soluciones acuosas de sales metálicas (M^{2+} , M^{3+}) se utilizan como precursores. La composición química (M^{2+}/M^{3+}) debe controlarse, así como también la naturaleza del anión para lograr una buena cristalinidad del HDL [1, 11].

La coprecipitación puede llevarse bajo dos condiciones: A baja y alta sobresaturación.

- Coprecipitación a baja sobresaturación: Se lleva a cabo mediante la adición lenta de la mezcla de soluciones de sales de metales divalentes y trivalentes a una solución acuosa, generalmente alcalina, que contenga al anión que se desea incorporar entre las láminas. Simultáneamente, una segunda solución alcalina se añade al recipiente a una velocidad tal que se mantenga el pH constante durante la coprecipitación de las dos sales metálicas.
- Coprecipitación a alta sobresaturación: Se requiere la adición de una solución de sal mixta a una solución alcalina que contiene el anión deseado.

La coprecipitación a alta sobresaturación generalmente da lugar a materiales menos cristalinos en comparación con la sobresaturación baja, debido a la formación de un gran número de núcleos de cristales. Se realiza un tratamiento térmico para aumentar los rendimientos y la cristalinidad de los materiales. Esto es seguido por un proceso de envejecimiento que va desde unas pocas horas a varios días [1, 12].

II.1.2.2 Método sol-gel

El proceso sol-gel es un método de síntesis que parte de precursores moleculares como sales metálicas o alcóxidos metálicos, se obtiene un esqueleto del hidróxido mediante reacciones de hidrólisis y polimerizaciones a bajas temperaturas. Una característica del proceso es la posibilidad de controlar el proceso de síntesis desde el precursor molecular al producto, lo cual permite sintetizar nuevos materiales órgano-inorgánicos.

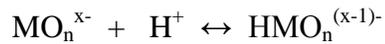
Durante el proceso sol-gel ocurren principalmente dos reacciones: hidrólisis y condensación. Si el precursor es una disolución acuosa de una sal inorgánica o un alcóxido

Capítulo 2. Antecedentes

disuelto en un disolvente orgánico, las reacciones principales de un proceso sol-gel y que se describen a continuación aplican para ambos casos;

1) Hidroxilación del precursor: conduce a la formación de los enlaces M-OH

- Hidroxilación de la sal inorgánica: la modificación del pH de la disolución acuosa conduce a la protonación de oxoaniones.



o la desprotonación de acuocaciones.

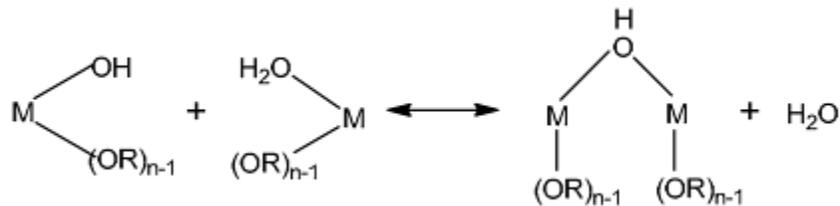


- Hidroxilación de alcóxidos: se produce una hidrólisis por adición de agua.



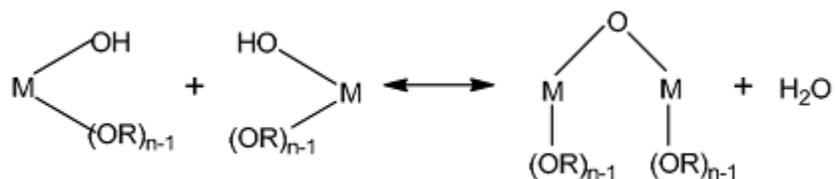
2) Condensación: la hidroxilación es seguida por un proceso de policondensación, donde se eliminan moléculas de agua o de alcohol mediante el proceso de olación (formación de puentes OH) u oxolación (formación de puentes de oxígeno).

- Olación



Capítulo 2. Antecedentes

- Oxolación



El enlace M-O-R es termodinámicamente estable debido a la contribución π que se produce entre el orbital p del oxígeno y los orbitales d vacíos del metal. Sin embargo, como los grupos OR son altamente electronegativos, el metal es muy reactivo y es susceptible de ser atacado por una molécula nucleofílica. Estas reacciones de condensación proceden vía sustitución o adición nucleofílica dependiendo del número de coordinación del metal [13].

En las reacciones de condensación se libera una molécula de agua o alcohol y se forman puentes de oxígeno o puentes OH, generando polímeros lineales entrecruzados.

La ruta química sol-gel consiste en preparar una solución muy concentrada que contenga a uno o a varios de los reactivos, generando así una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos (tiene un diámetro aproximado de 1000 \AA) en un líquido, a esta suspensión se le llama sol. La condensación de este sol y la evaporación parcial del solvente conducen a un material sólido lleno de solvente (gel), con una red polimérica. El solvente se extrae del gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual. Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tienen solventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable. Para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico, al final del cual se obtiene un material denso o poroso [14].

Entre las ventajas del proceso sol-gel en comparación a otros métodos tradicionales se encuentran las siguientes: [13]

- Alta homogeneidad.
- Baja temperatura de procesado, lo que lleva a un ahorro de energía, pérdida mínima por evaporación y mínima contaminación por la presencia de aire.
- Área específica alta.
- Alta pureza.

- Control estructural de las partículas de HDL y una distribución estrecha del tamaño de partícula y de poro.

II.1.2.3 Otros métodos para la síntesis de HDLs.

Para la síntesis de HDLs se han utilizado otros métodos como el hidrotérmico, irradiación por microondas, agregación de óxidos y el de urea. Desafortunadamente, su preparación puede consumir tiempo y requiere de grandes cantidades de agua. Un método para producir HDL en poco tiempo y usando cantidades mínimas de agua es el de combustión. Este método está basado en la descomposición explosiva de algunos combustibles orgánicos como la urea, sacarosa, glucosa, glicina entre otros [15, 16].

La síntesis de hidrotalcita usando el método de combustión está reportada, partiendo de una suspensión de agua, sacarosa, carbonato de calcio, y de los nitratos de magnesio y de aluminio. La reacción comienza al suministrar energía en forma de calor a una mezcla que contiene los precursores metálicos y un compuesto fácil de combustionar. La reacción de combustión libera suficiente energía la cual se utiliza como fuente energética para la segunda reacción (ambas reacciones son prácticamente simultáneas) para obtener el óxido mixto ($Mg(Al)O$), que posteriormente se pone en contacto con una solución de carbonato de sodio para la recristalización en forma de hidrotalcita [17]. La síntesis de HDLs por combustión es un medio eficaz y de bajo costo para la producción de diversos materiales útiles industrialmente como cerámicos, vidrios, etc. Además se ha convertido en un método muy popular para la preparación de nanomateriales [18].

Otra vía de preparación de los HDLs es a través de agregación de óxidos, el método es sencillo, económico y amigable con el ambiente. Para la síntesis de HDL se usa óxidos/hidróxidos de metales, estos se dispersan en un medio acuoso ajustando el pH para formar los hidróxidos de los metales. La mezcla de hidróxidos se suspende y se trata térmicamente para finalmente rehidratar y así poder obtener los hidróxidos dobles laminares, una de las ventajas que presenta es que no es necesario lavar o purificar el producto final comparado con otros métodos. Este método se diseñó para poder satisfacer la enorme demanda de los HDL en diferentes aplicaciones que se realizan a gran escala como lo son en aditivos de PVC, catalizadores, adsorbentes, etc [19].

II.1.2.4 Modificación de la basicidad de los óxidos mixtos Mg/Al

Los óxidos mixtos de Mg-Al-O se originan a partir de la descomposición térmica de los HDLs y, como se mencionó anteriormente, estos presentan ciertas propiedades (mayor área superficial, estabilidad térmica y es posible ajustar su basicidad) es por eso que se utilizan como catalizadores y soportes de catalizador en muchas reacciones catalíticas. Para mejorar aún más su rendimiento catalítico, se habían desarrollado Mg-Al-O óxidos mixtos modificados por diversos cationes, para mejorar su basicidad. Se encontró que la basicidad de los óxidos mixtos (Mg-Al-O) modificado por elementos de las tierras raras fue significativamente mayor en comparación con la de los óxidos mixtos de Mg-Al puros.

Los óxidos mixtos también se han modificado a partir de flúor y ha mostrado un rendimiento de base catalítica mucho más alta que el óxido mixto puro en reacciones de metilación del fenol, debido a que se mejora los sitios básicos moderados y fuertes. El fenol se activa más fácilmente en sitios básicos de pares de Mg-F e iones F⁻ que en pares Mg-O e iones O²⁻. Por lo tanto, F/Mg (Al) O exhibió mucho mayor actividad catalítica que Mg (Al) O, por tener más y mejores sitios básicos [20, 21].

Se ha utilizado el método de coprecipitación para la obtención de hidrotalcita fluorada y se ha reportado que la incorporación del ion flúor en las hojas de la brucita también es adecuada para variar los tipos de pares de ácido-base disponibles. En este caso los aniones fluoruro toman la posición de los aniones hidroxilo y se utiliza el efecto memoria para homogenizar la distribución de oxígeno y flúor. Con la introducción de flúor se modifica la textura, propiedades de adsorción, relación estructural, propiedades térmicas, espectroscópicas y se generó una modificación en la basicidad [22]. Es por ello que en este trabajo se decidió introducir aniones distintos del oxígeno en las capas octaédricas, donde se pretende la sustitución parcial de los octaedros (Al(OH)₆)³⁻ por octaedros (AlF₆)³⁻, solo que a través del método-sol-gel.

II.1.3 Efecto memoria (rehidratación/ reconstrucción)

Cuando un HDL se trata térmicamente a temperaturas menores de 200°C pierde sus moléculas de agua, interlaminar y superficial. Entre 250 y 450°C se pierden moléculas de agua debido a la deshidroxilación de las láminas y también ocurre la descomposición del carbonato [23]. Entre 350-500°C el ordenamiento laminar colapsa y se forma una solución

Capítulo 2. Antecedentes

sólida de Mg(Al)O que es estable térmicamente, exhibe alta área superficial, con propiedades básicas, tamaño pequeño del cristal, alta estabilidad contra sinterización incluso en condiciones extremas [24]. En el caso del HDL Mg/Al/CO₃, la calcinación produce una fase de MgO (periclasa), donde los cationes aluminio se distribuyen uniformemente en la estructura, generando una solución sólida. Esta mezcla de óxidos tiene elevada área superficial (>200m²g⁻¹) así como sitios básicos de Lewis, (átomos de O²⁻) y por lo tanto se utilizan como catalizadores básicos en diferentes reacciones [25, 26].

Así, la calcinación a temperaturas moderadas (400-500°C) de los HDLs elimina las moléculas de agua y aniones que están entre las láminas, así como los grupos hidroxilo, dando generalmente como resultado un óxido mixto, sin embargo el HDL calcinado puede ser capaz de regenerar la estructura laminar cuando se expone a moléculas de agua y aniones. A esta propiedad se le conoce como efecto memoria, figura 3. [27, 28].

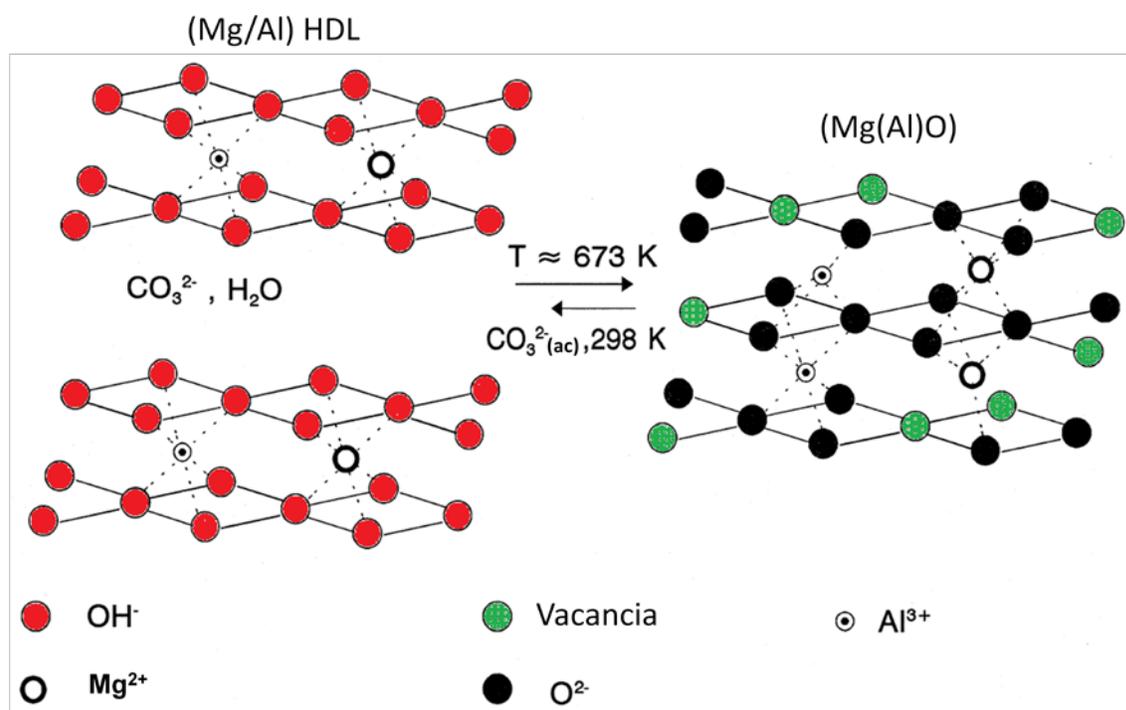


Figura 3. Esquema de descomposición y reconstrucción de la estructura HDL.

Durante el proceso de destrucción/recuperación de la estructura laminar hay una redistribución de los iones Al³⁺ y es común que las propiedades fisicoquímicas de la muestra HDL nativa difieran significativamente de la muestra rehidratada. El efecto

memoria es entonces una estrategia para modular las propiedades fisicoquímicas de los HDLs.

En un efecto memoria es importante controlar la temperatura de calcinación, debe ser lo suficientemente alta para eliminar la mayoría de los aniones y poder generar la solución sólida de óxidos metálicos, pero lo suficientemente baja para permitir la reconstrucción de la lámina ya que si se calcina por encima de los 800°C se produce la fase espinela (MgAl_2O_4), que es muy estable y ya no se rehidrata para formar el HDL [29].

II.1.4 Aplicaciones

Los HDLs son materiales con alta área específica y por lo tanto se utilizan como adsorbentes e intercambiadores iónicos [30, 31]. Además, debido a su composición química y a la capacidad de intercambio aniónico, los HDLs pueden ser útiles en varias aplicaciones tales como catálisis, soportes catalíticos, membranas, retardantes de flama, estabilizadores poliméricos, modificadores reológicos, liberadores de fármacos, así como en procesos de descontaminación, etc. Los HDLs tienen una unión entre capas relativamente débil y, como consecuencia, exhiben excelentes propiedades de expansión [3]. Recientemente, los HDLs ganan más interés para aplicarse en terapia génica y como liberadores de medicamentos, aplicaciones que son posibles ya que los HDLs pueden ser biocompatibles [32].

II.1.4.1 Medicina y biología

La primera aplicación que se le dió a los HDLs fue como medicamentos antiácidos. Sin embargo, al conocer mejor su estructura y sus propiedades se les encontraron nuevas aplicaciones. En el área farmacéutica, los HDLs mejoraron los procesos de disolución de fármacos hidrofóbicos [33], se logró aumentar la estabilidad térmica y mecánica y se utilizaron en la liberación controlada de medicamentos. Los HDLs se han convertido en receptores capaces de retener biomoléculas y fármacos en el espacio interlamina. Para evitar toxicidad en los sistemas vivos se emplean cationes como Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} para formar las láminas. En la figura 4 se muestra la estructura de HDLs con iones salicilato

(medicamento antiinflamatorio) en el espacio interlaminar. Este sistema se diseñó para la liberación controlada del medicamento [34].

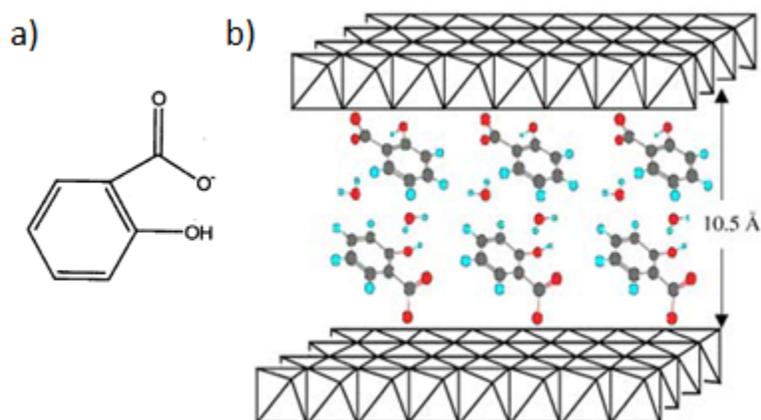


Figura 4. a) Ion salicilato. b) Ion salicilato en el espacio interlaminar de la estructura de HDL.

También se ha logrado intercalar ADN en los HDLs y se ha protegido a material genético de diversas condiciones a las que se sometió, incluyendo ataques enzimáticos con ADNasa, así como ataques ácidos y básicos [35].

II.1.4.2 Catálisis.

Los HDLs se utilizan como catalizadores o soportes de catalizadores. Los metales involucrados en la composición del HDL, determina el tipo de reacción que se pueda catalizar ya sea en el espacio interlaminar del HDL o en los poros del óxido mixto (HDL calcinado). Por ejemplo, un HDL (Mg/Al) con aniones nitrato es capaz de epoxidar el limoneno en presencia de nitrilos [36]. Los HDLs que contienen Cu/Zn/Al, se han utilizado para catalizar la hidroxilación de fenol con peróxido de hidrógeno (la reacción se favorece por la presencia del Cu^{2+}) [37]. Se ha logrado la deshidrogenación del etano utilizando partículas nanométricas de platino dispersas en soportes de HDL [38]. Las reacciones catalíticas van desde la reducción de aldehídos a alcoholes [39], fotodegradación de compuestos fenólicos [40], hidrólisis de nitrilos aromáticos, etc. [41]. No obstante, las reacciones que más se catalizan por HDLs calcinados son las de condensación, ya que ellas requieren de un sitio básico (O^{2-} o OH^-) y de un sitio ácido (Al^{3+}) [42]

II.1.4.3 Intercambio iónico

Los HDLs, debido a su composición química, presentan una capacidad de intercambio aniónico. Esta propiedad de los HDLs se utiliza, por ejemplo, para eliminar iones cloruro

Capítulo 2. Antecedentes

de efluentes acuosos, ya que el alto contenido de cloruro en las aguas residuales ocasiona corrosión en las tuberías del desagüe o la ruina de los cultivos agrícolas por los daños causados por el cloruro [43]. Otro ejemplo es la remoción de iones bromato de las aguas residuales a través del método de coprecipitación asistido por ultrasonido, para la reducción del bromato en solución. El bromato es un subproducto de la desinfección del agua potable, este es altamente soluble, estable y no biodegradable en agua es por ello que se dificulta su eliminación.

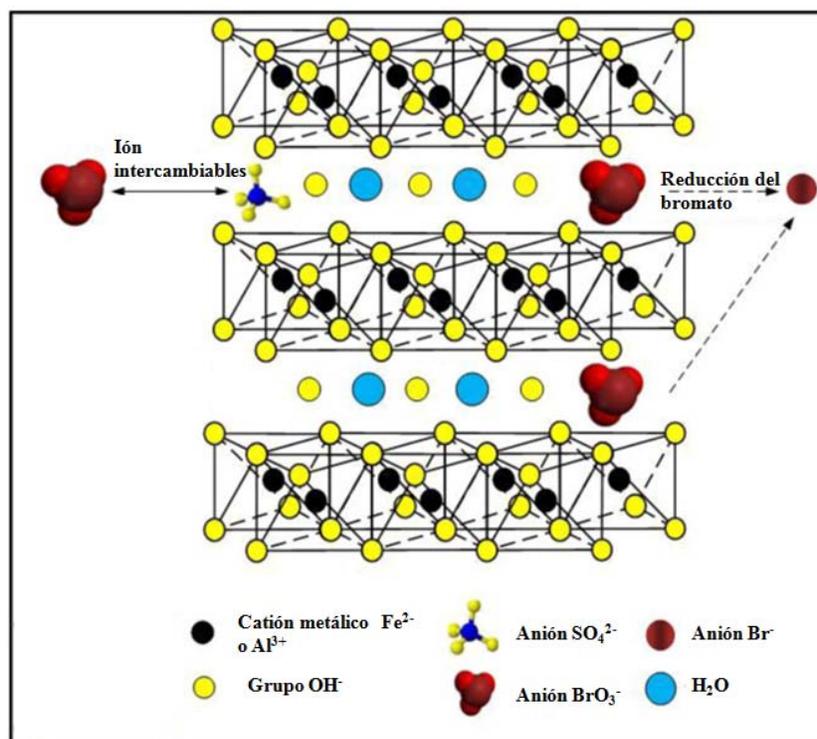


Figura 5. Representación esquemática de la eliminación de iones bromato por HDL Fe/Al.

El mecanismo para remover los iones bromato involucra el intercambio iónico entre los iones sulfato y bromato y la posterior reducción del bromato a bromuro por los cationes Fe^{2+} . El HDL Fe/Al, muestra gran potencial en el tratamiento de aguas contaminadas con bromato, figura 5 [44]. Los HDLs se han utilizado como adsorbentes para la eliminación de especies de yodo o yoduro en el agua potable, incluyendo isótopos inestables como el ^{131}I , isotopo radioactivo, obtenido de la fisión de uranio. Éste isotopo se absorbe fácilmente a través de la piel, causando daños a la salud. Debido al reciente incidente en la central nuclear de Fukushima en Japón, el desarrollo de materiales para la extracción segura y

almacenamiento de especies de yodo radiactivo del aire y el agua ha sido una prioridad. El HDL Zn/Al, es un adsorbente para las especies de yodo nocivas para la salud [45].

II.1.4.5 Materiales energéticos

Los HDLs juegan un papel importante en el diseño de materiales con nuevas funciones o multifuncionales. Por ejemplo, la incorporación de polímeros conductores en el espacio interlaminar de los HDLs ha ayudado a mejorar la eficiencia de las celdas solares [46]. Se han intercalado colorantes entre las láminas de los HDLs y se ha acoplado a una matriz polimérica, esto con el objetivo de tener una buena dispersión del colorante y evitar cambios en su tonalidad (figura 6). El polímero protege al colorante de la degradación causada por la radiación ultravioleta, mientras que con el HDL se retarda la temperatura de combustión y en el caso del poliestireno se mejoran las propiedades reológicas [47].

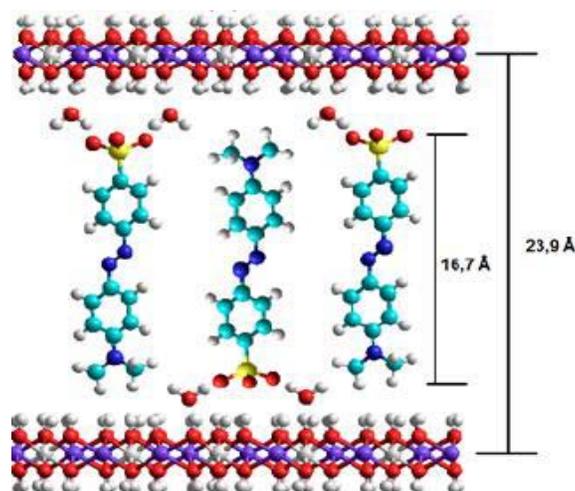


Figura 6. El colorante naranja II intercalado en la estructura de HDL.

Los HDLs también tienen aplicaciones útiles como retardantes de flama en PVC y otros polímeros que conduce a la reducción del humo durante la combustión [48].

II.1.4.6 Ambientales.

Los HDLs también se han utilizado en remediación ambiental, concretamente en remoción de bacterias (E.coli), virus en aguas sintéticas [49], aniones como fluoruros y yoduros[50], metales pesados (Cu(II), Pb(II) [51], AS(V)[52] así como pesticidas como el picloram [53] y para remover pesticidas nitrofenólicos [54].

Capítulo 2. Antecedentes

La alta afinidad de los HDLs por los iones carbonatos los ha llevado a usarse como secuestradores de CO₂, un gas del efecto invernadero [55].

Se han utilizado como matriz para la eliminación de colorantes que son fuente contaminante del agua, por ejemplo el colorante naranja 10 (figura 7) se ha removido de las aguas contaminadas y se ha recuperado el colorante adsorbido [56].

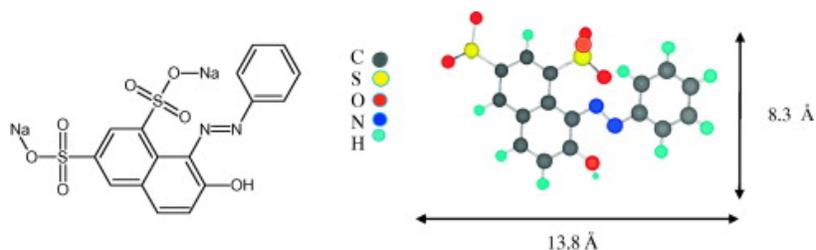


Figura 7. Colorante naranja 10 que se intercala entre las láminas del HDL para eliminarlo del agua.

II.2 El color

La visión del color se basa en una variedad de procesos físicos, químicos, fisiológicos y psicológicos. La luz visible incluye la región del espectro electromagnético en el cual nuestros ojos son sensibles y corresponde a la radiación que se encuentra en el intervalo de longitud de onda de 400-800 nm, figura 8.

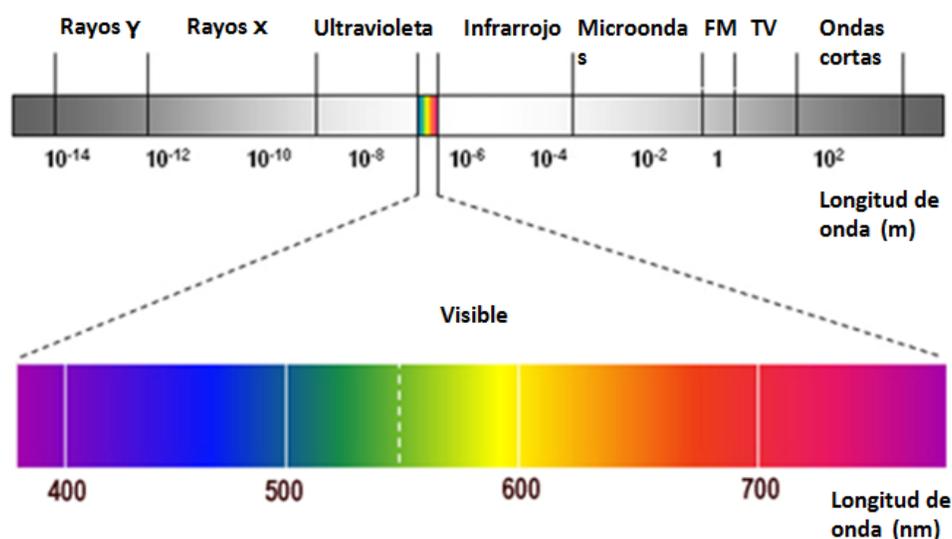


Figura 8. Espectro electromagnético.

La luz puede ser absorbida por gases, líquidos o sólidos ya sea completamente, parcialmente o incluso puede ser nula, sin embargo, la luz que no es directamente absorbida

Capítulo 2. Antecedentes

puede reflejarse en la superficie o transmitirse a través de los gases, líquidos y sólidos transparentes. Todas las formas diferentes de luz, ya sea procedente de una fuente de luz, reflejada desde una superficie, o transmitida a través de un medio, llegan a la retina del ojo humano donde se inicia un proceso fotoquímico, seguido por una serie de reacciones independientes de la luz en el objeto visual. Finalmente un proceso neurológico transfiere información compleja entre el ojo y el cerebro que conduce a la percepción visual.

II.2.1 Físicoquímica del color

Cuando la luz incide sobre la materia y se refleja totalmente de una manera difusa, parece blanca frente al ojo humano. Sólo cuando la materia absorbe completamente toda la luz entrante, entonces el cuerpo se reconoce como negro. Cuando una fracción de todo el espectro visible de la luz se absorbe, el cuerpo absorbente aparece gris. Tanto el blanco, gris y negro son llamados colores acromáticos. Los colores cromáticos son generalmente cuando la materia absorbe (o refleja) específicamente luz de una cierta longitud de onda, el cual permite bandas de absorción con máximos y mínimos en el espectro visible, figura 9. Por lo tanto cualquier cambio en el color de un objeto, si este es acromático o cromático puede fácilmente detectarse por un observador o a través del uso de instrumentos espectrofotométricos simples.

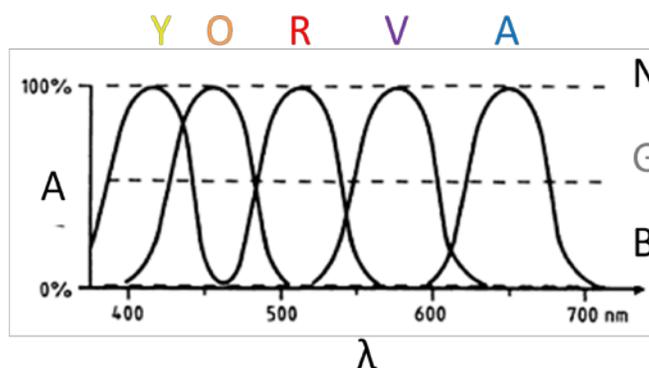


Figura 9. Representación esquemática de la absorción de luz de colores sólidos. Los colores acromáticos son representados por líneas punteadas y los colores cromáticos por una línea continua. Los colores se representan como: Y(amarillo), O(naranja), R(rojo), V(violeta), A(azul), N(negro), G(gris), B(blanco).

Los conceptos físicos de la absorción y reflexión de la luz son cruciales para entender la correlación entre la estructura química y la luz absorbida de los colorantes.

Capítulo 2. Antecedentes

La colorimetría es un método cuantitativo que describe el color en función de los procesos neurobiológicos en el ojo y el cerebro. Durante las últimas tres décadas, la colorimetría ha sido muy importante para aplicaciones industriales [57].

Hay diferentes maneras de producir el color, y las causas que la producen se pueden agrupar en cinco clases fundamentales, tabla 1.

Tabla 1. *Cinco causas específicas del color.*

Grupo	Causas	Ejemplos
I	Vibraciones o excitaciones simples causadas por calor externo o transferencia de energía entre las moléculas.	Incandescencia, lámparas de vapor y algunos láseres.
II	Efectos de los ligandos en compuestos de coordinación y organometálicos.	Fosforescencia y láseres
III	Transiciones entre orbitales moleculares.	Colorantes y pigmentos orgánicos y fluorescencia
IV	Transición entre bandas de energía (Teoría de bandas y teoría de campo cristalino)	Metales, semiconductores puros y dopados, y centros de color
V	La óptica física y geométrica	Cristales líquidos, difracción y fenómeno de interferencia.

Las agrupaciones I y V pueden considerarse como fenómenos físicos, II y IV están en el límite entre la química y la física, y III se refiere a los fenómenos puramente químicos [58][59]

Los 5 grupos implican los siguientes procesos:

- Absorción y reflexión de la luz
- Absorción de energía seguida por una emisión de luz
- Absorción de luz y energía transferida
- Manipulación de la luz.

II.2.2. Cromóforos

Cuando una molécula absorbe, transmite o refleja longitudes de onda de la región correspondiente a la luz visible, la molécula tiene un color. Muchas de las sustancias orgánicas son incoloras ya que la absorción tiene lugar en la región del ultravioleta pero mediante la incorporación de enlaces dobles a la molécula se consigue que la absorción se

Capítulo 2. Antecedentes

desplace a la región del visible. Estos grupos no saturados (sistema conjugado π) se llaman cromóforos. En la figura 10 se muestran algunos ejemplos de los diferentes grupos químicos que confieren el color a las materias orgánicas [57].

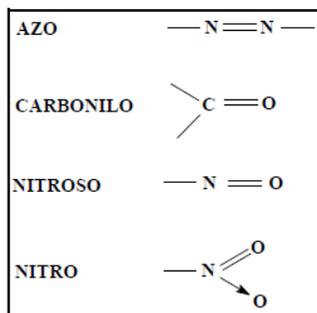


Figura 10. Grupos cromóforos.

La luz visible que incide en el cromóforo puede ser absorbida y por lo tanto los electrones que se encuentran en el estado fundamental pasan a un estado excitado.

II.2.3 Aplicaciones del color

Hay muchas maneras en las que el color puede surgir, ya sea química o físicamente, y dependiendo de su fuente, se utilizan en diferentes aplicaciones tecnológicas como las de la figura 11 [58].

Capítulo 2. Antecedentes

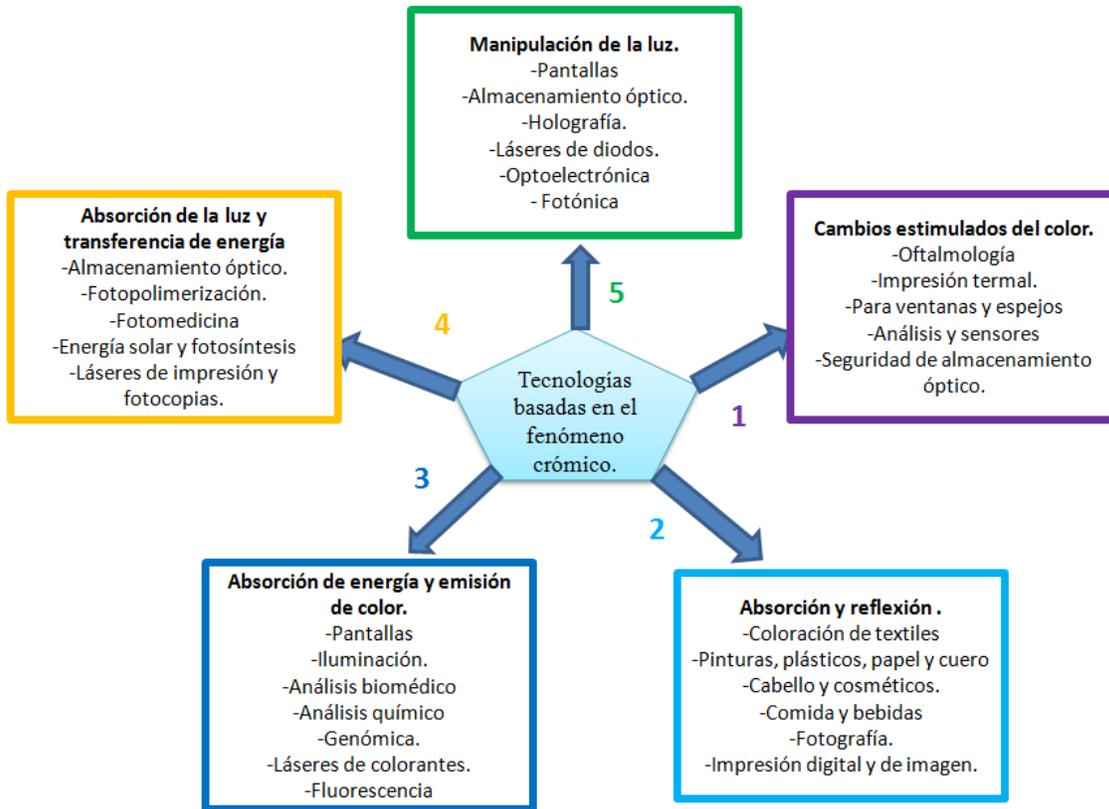


Figura 11. Principales tecnologías dependientes del fenómeno crómico.

Los fenómenos crómicos son los siguientes:

- 1- Cambios estimulados del color: fotocromismo, termocromismo, ionocromismo, electrocromismo, solvotocromismo, vapocromismo, mecanocromismo, etc.
- 2- Absorción y reflexión: coloración por colorantes orgánicos, pigmentos orgánicos e inorgánicos y colorantes naturales.
- 3- Absorción de la luz y transferencia de energía: fosforescencia, fluorescencia, biofluorescencia, quimiluminiscencia, bioluminiscencia, electroluminiscencia, etc.
- 4- Absorción de la luz y transferencia de energía: fotoconducción, fotoconversión, fotoquímica, fotoelectricidad y fototérmica.
- 5- Manipulación de la luz: refracción, difracción, reflexión, dispersión, interferencia, amplificación y óptica no lineal.

II.2.4 Pigmentos y colorantes.

El color se asocia con los colorantes y pigmentos, estos dos términos a menudo se usan indistintamente, sin embargo, aunque en términos de estructura química ambos pueden ser inorgánicos u orgánicos, y a la vez ser subdivididos en sintéticos y naturales, existe una diferencia significativa entre los dos.

Los pigmentos: se caracterizan por ser partículas pequeñas, que son prácticamente insolubles en el vehículo con el cual se mezclará o se dispersará para fabricar una pintura, una laca o cualquier composición cubriente. Los pigmentos tienen que estar unidos a un sustrato por medio de compuestos adicionales, por ejemplo, los polímeros como es el caso de las pinturas y plásticos. Las principales aplicaciones son en tinta de impresión, plásticos y pinturas, sin embargo también se ha usado extensamente, por ejemplo, en la coloración de materiales de construcción (concreto y cemento), cerámica y vidrio.

El colorante: es soluble en el medio en el cual será aplicado. Los sustratos más usados para aplicar el colorante son el papel, cabello, textil, cuero, etc.

La diferencia entre la solubilidad de colorantes y la insolubilidad de los pigmentos no es tan clara del todo, pues algunos de los colorantes reconocidos son insolubles o parcialmente insolubles. Los pigmentos pueden distinguirse de los colorantes principalmente por el método como se aplican más que por la constitución química [58].

En las industrias del plástico y de las pinturas, algunos de los pigmentos minerales que se usan son: dióxido de titanio, óxidos de hierro, molibdatos de plomo, pigmentos de ultramar, etc. Algunos ejemplos de pigmentos orgánicos son: alizarina, indantrona, ftalocianinas, tioindigo, isoindolinona, naftol, quinacridona, etc.

Algunos ejemplos de colorantes industriales empleados en alimentos son: curcuminas, rivo flavina, tartracina, clorofilas, ácido carmínico, amaranto, caramelo, capsantina, licopeno, carmín de indigo, betanina, antocianinas, carbón vegetal, carotenoides, eritrosina, azorrubina, etc. [57, 59, 60].

Durante la revolución industrial se empezaron a sustituir los colorantes naturales por los colorantes sintéticos, ya que los primeros son presa fácil de factores fisicoquímicos ocasionando su degradación [61], sin embargo se ha incrementado el deseo de la población de consumir productos que sean de origen natural. En la actualidad se ha restringido el uso

de colorantes sintéticos ya que son perjudiciales para la salud, estas restricciones han incrementado el uso de colorantes naturales en la industria farmacéutica y alimentaria [60]

II.2.4.1 Ácido carmínico

El ácido carmínico es un colorante rojo brillante, un derivado de la antraquinona que fue utilizado por los aztecas, refiriéndose a este como “nocheztli” que en náhuatl significa “sangre del cacto”[62]. Se extrae naturalmente del caparazón de las hembras del insecto *Dactylopius coccus costa* (Coccus Cacti L), conocido como grana cochinilla (se encuentra adherida al nopal) que contiene el colorante rojo brillante, ácido carmínico, un derivado de la antraquinona, figura 12 [63].



Figura 12 .Colorante rojo obtenido de la grana cochinilla

Entre 80,000-100,000 insectos son necesarios para obtener un kilogramo de cochinilla seca que a su vez producen aproximadamente 50g de carmín. [64]. El nopal fue encontrado en tierras semiáridas de Peru, Bolivia, Chile, Islas Canarias y México. El mejor uso de este colorante hoy en día es en aplicaciones como cosméticos, alimentos (caramelos, chicles, galletas, bebidas, productos cárnicos, etc) y la industria farmacéutica [65]. Sin embargo, este colorante causa contaminación con salmonella en los alimentos y productos farmacéuticos, así que antes de usarlos es importante que se utilice un método de pasteurización para eliminar este microorganismo u otro tratamiento seguro para poder usarlos [66]. Todo el proceso de extracción-purificación encarece el valor comercial del ácido carmínico.

El ácido carmínico tiene la formula $C_{22}H_{20}O_{13}$, y se empieza a descomponer a partir de $135^{\circ}C$ [67], es soluble en agua y etanol, pero insoluble en disolventes orgánicos como benceno y cloroformo. El nombre químico de ácido carmínico es (7-C- α - glucopiranosil-9,10 - dihidro - 3,5,6,8 - tetrahidroxi -1- metil- 9,10 – dioxo – 2 -antraquinona ácido

Capítulo 2. Antecedentes

carboxílico) de acuerdo al sistema de nomenclatura de la IUPAC. Su estructura se muestra en la figura 13.

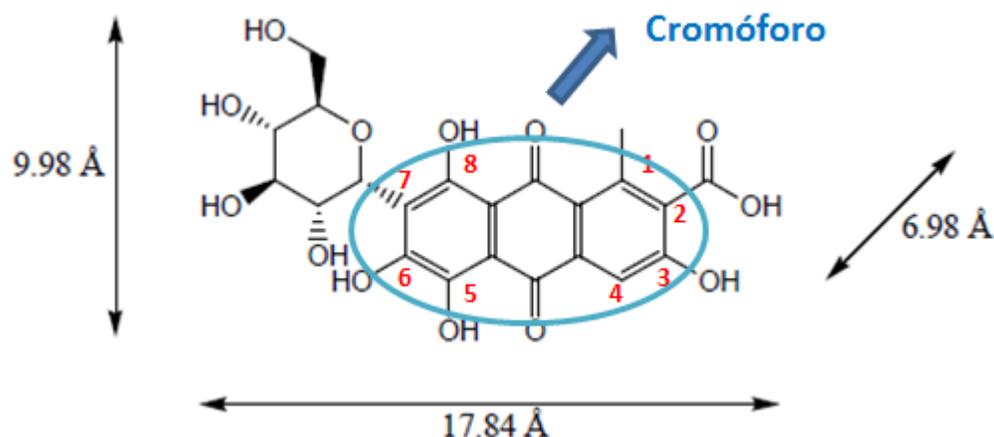


Figura 13. Estructura del ácido carmínico con sus dimensiones.

El ácido carmínico tiene varios centros ácidos, la primera disociación ocurre con el ácido carboxílico en la posición 2 ($pK_0=2.9$), este es el sitio más ácido. El siguiente equilibrio ácido-base ($pK_1=5.4$) involucra el grupo hidroxilo en la posición 6, el grupo hidroxilo 5 y 8 ($pK_2=8.7$ y $pK_3=12.2$ respectivamente) son los menos ácidos debido a su posición con respecto al carbonilo, el cual reduce la movilidad del hidrógeno a través de los puentes de hidrógeno [68].

Dependiendo del pH de la solución en la que se diluya el ácido carmínico, el color varía de rojo-amarillo ($pH < 4$) a violeta (pH cercano a 10).

Al colorante que se le da el nombre de carmín es la laca de ácido carmínico, y este se obtiene por precipitación del ácido carmínico con los iones Al^{3+} o Ca^{2+} . El color final del producto depende de la proporción de aluminio y calcio, comienza con el morado sin calcio y va variando, pasando por el rosa, hasta llegar a escarlata conforme se incrementa la proporción de calcio (la concentración de ácido carmínico varía entre 40% y 65% en el carmín). El carmín es estable a la luz, temperatura y a la exposición de oxígeno, es soluble en solución alcalina e insoluble en ácidos. Este también se usa en cosméticos y en la industria alimentaria [65, 69, 70].

El carmín y el ácido carmínico son sustitutos naturales de los colorantes rojo N°2(amaranto), rojo N°3(eritrosina), rojo N°19(2 - [2 - [[4 - [(4-nitrofenil) azo] fenil]

Capítulo 2. Antecedentes

amino] etoxi] etanol) y Rojo N°40 (6-hidroxi-5-[(2-metoxi-5-metil-4-sulfofenil)azo]-2-naftalenosulfónico), que se consideran como dañinos para la salud [71].

II.2.4.2 Azul de hidroxinaftol

El nombre químico del azul de hidroxinaftol es: sal disódica del ácido 1-(2-naftol azo-3,6 ácido disulfónico)- 2 naftol-4-sulfónico. Precipita como cristales azules y es soluble en agua. [66] La fórmula empírica es $C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{11}S_3$ y su estructura se muestra en la figura 14.

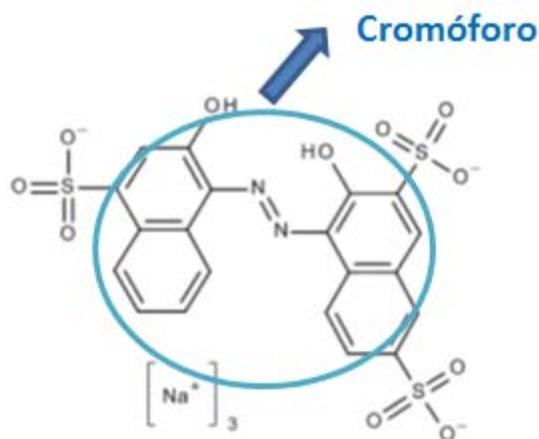
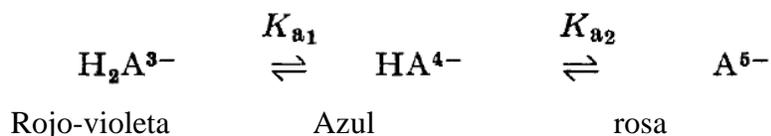


Figura 14. Azul de hidroxinaftol

El color en las soluciones acuosas del azul de hidroxinaftol cambia con el incremento del pH, de acuerdo al siguiente esquema.



El color cambia por la disociación de los grupos hidroxilo fenólicos, donde ambos hidroxilo están en posición orto al grupo azo. La primera disociación ocurre a un $pK_a=6.4$ y se trata del hidroxilo orto al grupo azo y orto al grupo SO_3^- y la segunda disociación ocurre a un $pK_a=12.9$ que corresponde al hidroxilo orto al grupo diazo [72]

Entre sus aplicaciones esta su uso como indicador (tiene un intervalo de $pH=12-13$). En el caso de la titulación de EDTA disódico con calcio, la solución es color rojo-rosa en presencia de calcio y azul oscuro con un exceso de EDTA disódico [66].

Se ha utilizado también como indicador biológico donde sus resultados se pueden observar a través de la coloración del azul de hidroxinaftol, un caso de ello es el nuevo método de

Capítulo 2. Antecedentes

ensayo que se ha utilizado para detectar el virus porcino altamente virulento (síndrome reproductivo y respiratorio) [73], otro caso de detección es el del virus Metapneumovirus humano causante de las principales infecciones agudas de las vías respiratorias que van desde la bronquiolitis y la neumonía [74].

II.3 Cosméticos

La definición de los cosméticos varía ligeramente conforme a la ley, entre los países, pero en términos generales un cosmético es un artículo de limpieza personal, de embellecimiento y para mantener la salud de la piel y el cabello. Su acción sobre el cuerpo humano debe ser ligera y puede aplicarse sobre el cuerpo humano por medio de frotamiento o aspersión.

Los cosméticos se clasifican de acuerdo a su uso, área de aplicación, composición y estructura. En la tabla 2 se muestra la clasificación de acuerdo a su uso [75].

Capítulo 2. Antecedentes

Tabla 2. Clasificación de los cosméticos de acuerdo a su aplicación.

Clasificación		Usos	Productos principales
Piel	Cosméticos para el cuidado de la piel	Productos de belleza	Limpieza facial, cremas y espumas
		Acondicionadores	Lociones , crema de masajes
		Protectores	Lociones y cremas hidratantes
	Cosméticos de maquillaje	Base de maquillaje	Polvos faciales
		Puntos de maquillaje	Lápiz labial, sombra de ojos, delineador de ojos y rubores
		Cuidado de las uñas	Esmalte de uñas y quita esmaltes.
	Cosméticos para el cuerpo	Baño	Jabones y limpiadores líquidos.
		Bloqueadores.	Cremas para protección solar y aceites.
		Antitranspirante y desodorante	Desodorantes de aerosol
		Blanqueador y depilador.	Cremas bloqueadoras y cremas para depilar
Repelente de insectos		Lociones y aerosoles	
Cabello	Cosméticos para el cuidado del cabello	Limpieza	Shampo
		Tratamiento	Tratamiento para el cabello y enjuagues
		Estilo de cabello	Espumas y líquidos para el cabello y pomadas.
		Ondas permanentes	Loción para permanente
		Colores para el cabello y decolorantes	Colorantes y decolorantes del cabello
	Cosméticos para el cuero cabelludo	Promotores del crecimiento del cabello	Tónicos
		Tratamientos	Tratamientos para el cuero cabelludo.
Oral	Cosméticos de higiene bucal	Pasta de dientes	Pasta de dientes
		Enjuagues bucales	Enjuague bucal
	Fragancias	Fragancias	Perfumes

II.3.1 Función de los transportes en los cosméticos.

El término transporte se utiliza en la industria farmacéutica para diferenciar entre lo que es un principio activo o inactivo. El principio activo se encuentra en el transporte y su principal objetivo es ayudar a la liberación del principio activo al sitio de aplicación donde se desea obtener un efecto.

Dependiendo de la composición, un transporte se usa para ejercer principalmente cinco tipos de efectos en la piel

- Limpieza.
- Decoración: sirve para producir una apariencia agradable, minimizando defectos faciales de color o de la forma.

Capítulo 2. Antecedentes

- Cuidado: para el cuidado de la piel, el cabello y las uñas y para la mejorar su estado.
- Hidratación: aplicación de cosméticos para reducir la pérdida de agua transepidérmica y así obtener una piel suave.
- Protección: construcción de una capa protectora contra factores externos potencialmente dañinos que podrían entrar en contacto con el cuerpo, por ejemplo, la radiación UV y la contaminación del aire.

II.3.1.1 Principales transportes en los cosméticos.

Hay muchos sistemas de clasificación de los vehículos, sin embargo la mayoría de los sistemas de clasificación no son satisfactorios y es difícil establecer un sistema integral. Esto es debido a diversos puntos de vista y criterios de caracterización utilizado.

En un sistema de clasificación físico-química, los criterios que se utilizan para la clasificación de los vehículos es el siguiente:

- Polaridad: hidrofilia y lipofilia.
- Estado de la materia: sólido, semisólido, líquido y gaseoso.
- Tamaño/dimensión de las partículas dispersas en las mezclas (dispersiones): dispersión molecular (tamaño de partícula mayor a 1 nm), dispersión coloidal (tamaño de partícula de 1 nm-500 nm) y dispersión gruesa (tamaño de partícula mayor a 0.500 nm).
- Características de solubilidad.
- Reología y viscosidad.
- Composición: características físico-químicas de los principales componentes de los vehículos (aceitosas, acuosas, hidrofílicas).

Entre los principales sistemas de vehículos en términos de soluciones verdaderas se encuentran los aerosoles, coloides, dispersiones, emulsiones, geles, soluciones, suspensiones y espumas. Sin embargo las emulsiones son más utilizadas por la facilidad de la aplicación y la sensación en la piel. Los principales componentes de las emulsiones son el agua y los lípidos, estas dos fases inmiscibles permanecen en un estado mixto metaestable por un componente anfifílico, un emulsionante. Este sistema bifásico puede ser

considerado como analogía a la piel o incluso a las células de la piel, ya que consisten en componentes lipófilicos e hidrófilicos.

II.3.1.2 Caracterización física de los transportes

Apariencia: descripción del color, claridad, transparencia, turbidez.

Reología: la viscosidad y consistencia son características importantes para los cosméticos porque tiene un impacto en la preparación, envasado, almacenamiento y la liberación de principios activos.

pH: la medición de pH en vehículos acuosos como soluciones, suspensiones, emulsiones o geles es importante y este se debe mantener en un intervalo fisiológico, con la finalidad de prevenir la irritación en la piel. Muchas reacciones y procesos dependen del pH, por ejemplo, estabilidad y degradación de sustancias y solubilidad, así como conservación antimicrobiana.

Homogeneidad: la precipitación se puede observar fácilmente en una solución o distinguir una separación de fases en una emulsión, sin embargo, en sistemas multifásicos es más difícil de observar. En este caso es necesario el uso de microscopios o ensayos cuantitativos para analizar la uniformidad del contenido

Tamaño de partícula: la estabilidad física de sistemas coloidales, emulsiones o suspensiones dependen del tamaño de partícula. En el caso de partículas pequeñas la floculación o sedimentación del sistema se dificulta y por esta razón es importante determinar el tamaño de partícula [76].

II.3.2 Función de los polvos faciales.

La función de los polvos faciales es proporcionar una terminación suave a la piel, enmascarando imperfecciones visibles y todo brillo debido a la humedad o grasa. El grado de opacidad del polvo puede variar desde opaco y mate. Finalmente, debe servir como vehículo para diseminar un olor agradable durante el contacto de las partículas cargadas con perfume, con una superficie caliente.

Ninguna sustancia posee todas las propiedades deseadas (polvo cubriente, absorbancia, deslizamiento y adherencia) pues un polvo fácil es una mezcla de varios constituyentes cada uno de ellos seleccionados por alguna cualidad específica. La popularidad de los

Capítulo 2. Antecedentes

polvos ha declinado considerablemente a favor de los polvos compactos maquillajes base y maquillajes líquidos, sin embargo, las sustancias y principios utilizados son igualmente aplicables a estos productos.

II.3.2.1 Polvos cubrientes

El objetivo de los polvos cubrientes es encubrir los diferentes defectos de la piel facial. El dióxido de titanio, el óxido de zinc, el caolín y el óxido de magnesio son las materiales utilizados para mejorar el poder cubriente de los polvos faciales.

El poder cubriente de varios ingredientes de polvo facial se pueden calcular a partir de los índices de refracción de los pigmentos y de varios medios en que se utilizan para cosméticos. Algunos ejemplos se encuentran en la tabla 3.

Tabla 3. Poder cubriente calculado de pigmentos.

Pigmento	Poder cubriente relativo			
	Índice de refracción	En aire (n=1.00)	En agua (n=1.33)	En petrolato (n=1.475)
Óxido de titanio	2.52	166	232	292
Óxido de zinc	2.008	100	37	21
Yeso	1.658	55	29	15
Talco	1.589	46	19	6

Además del medio que rodea al pigmento, es necesario considerar el tamaño de la partícula. Una disminución del tamaño de la partícula permitirá extender la sustancia en capas más finas y así proporcionar una cobertura física incrementada, así mismo una reducción del tamaño de partícula, genera un aumento en la dispersión de la luz y un incremento en la opacidad del polvo y, por lo tanto, el poder cubriente óptico.

También debe tenerse presente que el poder cubriente de un polvo facial disminuirá conforme absorbe humedad y sebo de la piel. Sin embargo, en las mismas condiciones, los pigmentos con alto índice de refracción perderán proporcionalmente menos opacidad que sustancias con bajo índice de refracción. Esto una vez más potencia el conveniencia de utilizar sustancias de alto índice de refracción en polvos faciales [77, 78].

Capítulo 2. Antecedentes

II.3.3 Colorantes en los cosméticos

En términos generales los colorantes son materiales que se usan para dar color a los cosméticos. Se clasifican en tres grupos de acuerdo a su solubilidad:

- 1- Colorantes que son solubles en el medio que se va a colorear (soluble en agua o aceite)
- 2- Pigmentos y lacas de color que no son solubles en el medio que se va a colorear.
- 3- Pigmentos dispersos en agua

No todos los colorantes son apropiados para todos los cosméticos, algunos son seleccionados de acuerdo a su solubilidad, tabla 4. [76]

Tabla 4. Usos de los colorantes de acuerdo a su solubilidad.

Colorantes	Productos cosméticos
Colorantes solubles en agua	Productos de baño: Shampo, gel para baño, cremas, pasta de dientes,
Colorantes solubles en aceite	Productos de aceite y jabones
Pigmentos	Maquillaje, lápiz labial, pasta de dientes y jabones
Lacas de color	Maquillaje para ojos, lápiz labial
Pigmentos dispersos en agua	Jabón

II.4. Materiales híbridos.

Material híbrido es un término que se utiliza para muchos sistemas diferentes, que abarcan una amplia área de diferentes materiales, tales como polímeros cristalinos altamente ordenados, compuestos amorfos, materiales con y sin interacciones entre las unidades inorgánicas y orgánicas. En la tabla 5 se presenta las diversas posibilidades en composición y estructura de los materiales híbridos.

Tabla 5. Diferentes posibilidades de composición y estructura de materiales híbridos.

Matriz	Cristalino ↔ Amorfo Orgánico ↔ Inorgánico
Construcción de bloques	Moléculas ↔ Macromoléculas ↔ Partículas ↔ Fibras.
Interacción entre componentes	Fuerte ↔ Débil

Capítulo 2. Antecedentes

Un material híbrido se define como un material que incluye dos fracciones mezcladas en la escala molecular. Comúnmente uno de estos componentes es inorgánico y la otra parte es de naturaleza orgánica. Sin embargo, hay otra definición que se basa en la interacción entre la especie inorgánica y orgánica, esta se trata de la clase I y II.

Clase I: Los materiales híbridos son los que muestran interacciones débiles entre las dos fases, tales como fuerzas de van der Waals, puentes de hidrógeno o interacciones electrostáticas débiles.

Clase II: Los materiales híbridos son los que muestran interacciones fuertes entre sus componentes.

Debido al cambio gradual en la fuerza de las interacciones químicas es evidente que hay una transición constante entre las interacciones débiles y fuertes, figura 15. Por ejemplo, hay enlaces de hidrógeno que son definitivamente más fuertes que los enlaces de coordinación, en la tabla 6 se presenta la clasificación energética de diferentes interacciones químicas en función de sus energías de enlace.

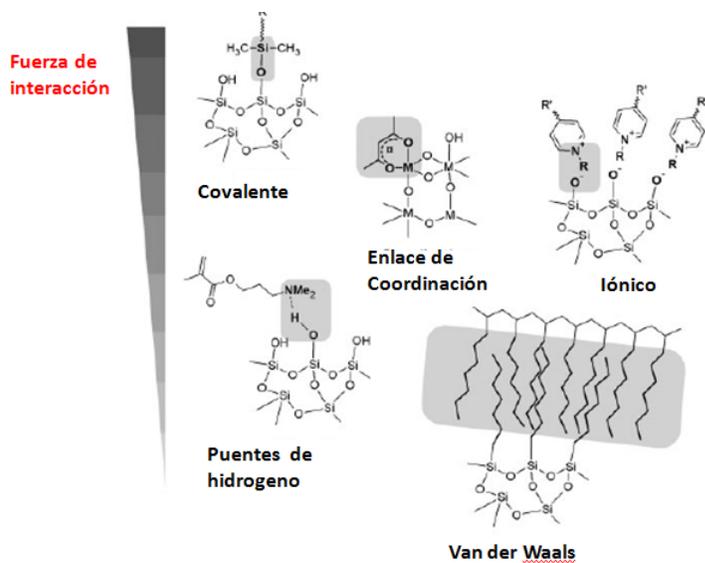


Figura 15. Interacciones en materiales híbridos y su fuerza relativa.

Capítulo 2. Antecedentes

Tabla 6. *Diferentes interacciones químicas.*

Tipo de interacción	Fuerza de interacción [KJmol⁻¹]	Intervalo	Carácter
Van der Waals	Ca. 50	corto	No selectivo, no direccional
Puentes de hidrogeno	5-65	Corto	Selectivo, direccional
Enlaces de coordinación	50-200	Corto	Direccional
Iónico	50-250 (dependiendo del solvente donde este)	Largo	No selectivo
Covalente	350	Corto	Predominantemente irreversible

La ventaja de crear materiales híbridos (orgánico-inorgánico) radica en poder combinar favorablemente propiedades de componentes orgánicos e inorgánicos en un material. Este campo es muy creativo debido a las muchas combinaciones posibles de los componentes, ya que proporcionan la oportunidad de inventar un conjunto casi ilimitado de nuevos materiales con un amplio espectro de propiedades/aplicaciones incluso la posibilidad de crear materiales híbridos multifuncionales. Entre los ejemplos se encuentra la incorporación de grupos inorgánicos o nanopartículas con propiedades ópticas, electrónicas o magnéticas específicas en matrices de polímeros orgánicos. Estas posibilidades ponen de manifiesto claramente el poder de materiales híbridos para generar sistemas complejos a partir de bloques de construcción más simples.

Las propiedades de un material híbrido se modifican generalmente en la composición a escala molecular, por ejemplo, si se desea más hidrofobicidad en un material, se incrementa la cantidad de componentes moleculares hidrófobos (se introducen grupos alquilo-o arilo, etc), incluso la lipofobicidad e hidrofobicidad se puede ir variando total o parcialmente se incluyen moléculas fluoradas [79].

Capítulo 3

III. Metodología

III.1 Síntesis

Los reactivos utilizados en las diferentes preparaciones de materiales se compraron en Aldrich (USA) y se usaron sin purificación adicional.

Los hidróxidos dobles laminares (HDLs) se prepararon por el método sol-gel utilizando alcóxidos de aluminio y magnesio como reactivos y etanol como solvente. La hidrólisis se efectuó en medio ácido (HNO_3).

Como muestra de referencia se sintetizó un HDL magnesio-aluminio, más específicamente una hidrotalcita (HT), con una relación molar $\text{Mg/Al}=3$ ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Además se prepararon HDLs sustituyendo el 30 % de las unidades octaédricas $(\text{Al}(\text{OH})_6)^{3-}$ por $(\text{AlF}_6)^{3-}$.

Los HDLs, con o sin flúor se utilizaron como adsorbentes de ácido carmínico e azul de hidroxinaftol. Para ello, se siguieron dos vías, la primera incluye la incorporación del colorante durante la síntesis sol-gel, en la etapa de envejecimiento del gel, la otra se realizó aprovechando el uso del efecto memoria de los HDLs.

Durante las síntesis sol-gel, la atmósfera no se mantuvo inerte y por tanto los aniones de compensación deben ser mayoritariamente carbonatos, caso contrario ocurre con el método efecto memoria donde si se manipuló en atmósfera controlada, libre de CO_2 .

Capítulo 3. Metodología

Las muestras que se sintetizaron se etiquetaron como se muestra en la tabla 7.

Tabla 7. *Muestras obtenidas por sol-gel y efecto memoria*

Abreviatura	Muestra obtenidas por sol-gel	Abreviatura	Muestra obtenidas por efecto memoria
HT	Hidrotalcita	EMHT-F-AC	Hidrotalcita fluorada con ácido carmínico
HT-F	Hidrotalcita fluorada	EMHT-F-ACMgO	Hidrotalcita fluorada con ácido carmínico y un recubrimiento de Mg(OH) ₂
HT-F-AC	Hidrotalcita fluorada con ácido carmínico	EMHT-F-HN	Hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol
HT-AC	Hidrotalcita con ácido carmínico	EMHT-F-HNMgO	Hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol y un recubrimiento de Mg(OH) ₂
HT-ACMgO	Hidrotalcita fluorada con ácido carmínico y un recubrimiento de Mg(OH) ₂		
HT-F-HN	Hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol		
HT-HN	Hidrotalcita con azul de hidroxinaftol		
HT-HN-MgO	Hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol		

Finalmente las muestras sintetizadas a través del método sol-gel y efecto memoria se sometieron a una cámara de envejecimiento (cambios de humedad, temperatura y en presencia de radiación UV) durante tres meses. Estas muestras se etiquetaron con una letra adicional “V” que indica que están envejecidas. Las muestras son las siguientes: VHT-F-AC, VHT-AC, VHT-HN, VHT-F-HN, VHT-F-ACMgO y VHT-F-HNMgO, VEMHT-F-ACMgO, VEMHT-F-HNMgO y VEMHT-F-HN.

III.1.1 HT

La muestra HT, con magnesio, aluminio y carbonatos se preparó por el método sol-gel, utilizando tris-sec-butóxido de aluminio (TBA) y metóxido de magnesio (MetMg) como fuente de Al y Mg, respectivamente.

Se colocó un sistema de reflujo con TBA y etanol, y se mantuvo en agitación durante 1 hr a 70°C, posteriormente se adicionó lentamente ácido nítrico y se mantuvo el reflujo por una hora más. Se enfrió el sistema hasta temperatura ambiente para adicionar el ácido acético (AA). Se dejó en agitación por 1 hora más. Se descendió la temperatura hasta 0°C para adicionar lentamente el MetMg. El sistema se dejó en agitación por 24 hr a temperatura ambiente. Se agregó agua desionizada para finalmente formar el gel. Se filtró y se secó a temperatura ambiente.

Las relaciones molares empleadas fueron: TBA: EtOH = 1:60, TBA:HNO₃=1:0.03, TBA:AA=1:0.5 TBA:MetMg= 1:3, y TBA:H₂O= 1:1

La muestra obtenida se etiquetó como HT.

III.1.2 HT-F

En un matraz se colocaron etanol y TBA, se dejó a reflujo y agitación a 70°C por una hora. Se adicionó ácido nítrico y se prolongó la agitación por una hora más. El sistema se dejó enfriar hasta llegar a temperatura ambiente para adicionar entonces el ácido acético, se agitó 1 hora más. Antes de adicionar el MetMg se enfrió el sistema a 0°C, se mantuvo en agitación durante una hora y posteriormente se adicionó hexa-fluoro aluminato de sodio (Na₃AlF₆) disuelto en etanol. Se dejó en agitación por 24 horas. Posteriormente se adicionó agua desionizada, se filtró y se secó a temperatura ambiente.

Las relaciones molares empleadas fueron: TBA: EtOH = 1:60, TBA:HNO₃=1:0.03, TBA:AA=1:0.5 TBA:MetMg= 1:3, TBA:H₂O= 1:1 y Na₃AlF₆=1.018x10⁻³ mol (agente remplazante del 30% de los Al(OH)₆)

El sólido obtenido se etiquetó como HT-F

III.1.3 HT-AC y HT-HN

En un sistema de reflujo (70°C) se colocaron ATB y etanol, se mantuvo el reflujo por una hora. Se adicionó entonces lentamente, ácido nítrico y se dejó en agitación durante 1 hora.

Capítulo 3. Metodología

Se dejó enfriar a temperatura ambiente y se adicionó el ácido acético. Se mantuvo en agitación durante 1 hora. Se enfrió a 0°C para adicionar lentamente el MetMg, la agitación se realizó durante media hora y posteriormente se adicionó una solución de ácido carmínico disuelto en agua. Se dejó en agitación durante 24 horas. Se filtró y se dejó secar a temperatura ambiente. La muestra se etiquetó como HT-AC

Se realizó otra síntesis siguiendo el mismo procedimiento solo que en vez de usar ácido carmínico se utilizó azul de hidroxinaftol. El pigmento obtenido se llamó HT-HN

Las relaciones molares empleadas fueron: TBA: EtOH = 1:60, TBA:HNO₃=1:0.03, TBA:AA=1:0.5 TBA:MetMg= 1:3, TBA:H₂O= 1:1, AC=2.11x10⁻³, HN=2.58x10⁻³

III.1.4 HT-F con AC o HN

Se montó un sistema de reflujo donde se colocaron ATB y etanol, se dejó en agitación una hora a 70°C y se adicionó ácido nítrico. La reacción se mantuvo en reflujo por una hora. Se dejó enfriar a temperatura ambiente y se adicionó ácido acético. Después de una hora de agitación, se llevó la temperatura hasta 0°C y se agregó lentamente MetMg y después de media hora se agregó hexa-fluoro aluminato de sodio (Na₃AlF₆) disuelto en agua, se dejó en agitación por media hora y se adicionó ácido carmínico disuelto en agua. Se dejó en agitación durante 24 horas. Se filtró y se seco a temperatura ambiente. La muestra se etiquetó como: HT-F-AC

Se repitió el procedimiento que se acaba de describir pero usando azul de hidroxinaftol en lugar de ácido carmínico.

Una vez secas las muestras se realizaron varios lavados con agua hasta que la solución remanente fuera incolora. Las soluciones remanentes se analizaron por espectroscopía ultravioleta/visible (UV-vis).

Las relaciones molares empleadas fueron: TBA: EtOH = 1:60, TBA:HNO₃=1:0.03, TBA:AA=1:0.5 TBA:MetMg= 1:3, TBA:H₂O= 1:1, Na₃AlF₆=1.018x10⁻³ mol (agente replazante del 30% de los Al(OH)₆), AC=2.11x10⁻³, HN=2.58x10⁻³

Las muestras lavadas se etiquetaron de acuerdo con la del pigmento fresco, añadiéndoles una L: LHT-F-AC, LHT-F-HN

III.1.5 HT-F con AC Y HN y un recubrimiento de $Mg(OH)_2$.

Se procedió de la misma manera que para la obtención de HT-F-AC y HT-F-HN solo que 30 min después de la adición del colorante (AC o HN) se agregó lentamente MetMg. Se dejó en agitación por 24 hr. Se filtró y se secó.

Las muestras de pigmento, recubiertas, se etiquetaron como: HD-F-ACMgO y HD-F-HNMgO

Las relaciones molares empleadas fueron: TBA: EtOH = 1:60, TBA:HNO₃=1:0.03, TBA:AA=1:0.5 TBA:MetMg= 1:3, TBA:H₂O= 1:1 y Na₃AlF₆=1.018x10⁻³ mol (agente remplazante del 30% de los Al(OH)₃), AC=2.11x10⁻³, HN=2.58x10⁻³, MetMg como recubrimiento=1.35x10⁻¹ moles.

Se realizaron lavados con agua desionizada a las dos muestras resultantes.

III.1.6 HT-F con AC y HN por efecto memoria.

La muestra HDL-F se calentó en un estufa a 400°C por 4 horas. La hidrotalcita calcinada (CHT-F) se colocó en una celda provista de una llave de alto vacío y se agregó una solución de ácido carmínico en agua. Se desgasificó el sistema por una hora. Se cerró la válvula y así la muestra se mantuvo aislada por una semana. Al cabo de este tiempo, la muestra sólida, que adquirió un color rojo intenso, se recuperó por centrifugación y se secó a temperatura ambiente. Se siguió el mismo procedimiento solo que ahora se utilizó como colorante al azul de hidroxinaftol.

Las cantidades molares empleadas fueron HT-F calcinada= 6.13x10⁻⁴, AC=2.12x10⁻⁴, HN=2.26x10⁻⁴, H₂O= 2.7

La muestra se etiquetó como EMHT-F-AC cuando se uso ácido carmínico y con el hidroxialftol azul se etiquetó como EMHT-F-HN.

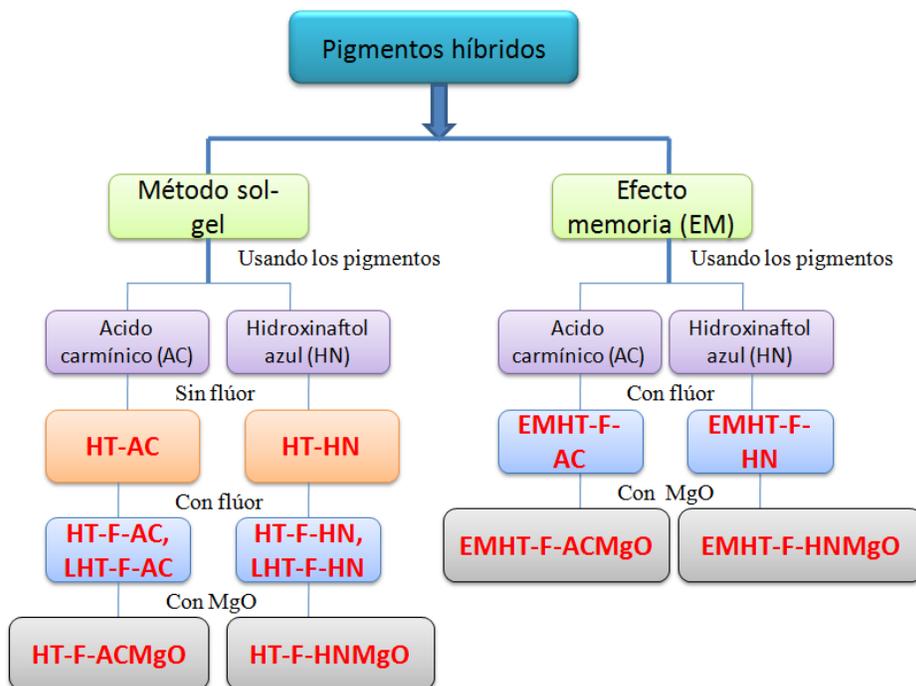
III.1.7 HT-F con AC Y HN y un recubrimiento de MgO por efecto memoria.

Se colocó una suspensión de hidrotalcita calcinada en un tubo conectado a una línea de vacío y se agregó una solución de ácido carmínico. La suspensión se desgasificó por tres horas y se traspasó a un digestor en donde se le agregó MetMg. Se dejó en agitación durante una semana. Se filtró y se secó a temperatura ambiente. Se realizó el mismo procedimiento con el colorante azul de hidroxinaftol.

Las muestras se etiquetaron como: EMHT-F-ACMgO y EMHT-F-HNMgO

Las cantidades molares empleadas fueron HT-F calcinada= 6.13×10^{-4} , AC= 2.12×10^{-4} , HN= 2.26×10^{-4} , H₂O= 2.7, MetMg como recubrimiento= 4.07×10^{-3}

En el esquema siguiente se resume las muestras que se prepararon.



Esquema 1. Las muestras caracterizadas se etiquetaron en color rojo.

III.2 Envejecimiento de los pigmentos.

Con la finalidad de observar la evolución de los pigmentos híbridos bajo condiciones extremas de humedad y radiación UV, las muestras se introdujeron en una cámara de envejecimiento en donde se repite el siguiente ciclo: Temperatura entre 45 y 50 °C por 16 h, radiación UV y humedad relativa de 20 a 30%, seguido de 9 h o 8 h a 45 -50 °C y 80-100% de humedad relativa sin exposición a UV. Este ciclo se repitió 90 días, que es equivalente a aproximadamente tres años en tiempo real.

Las muestras envejecidas se etiquetaron como: VHT-F-AC, VHT-AC, VHT-HN, VHT-F-HN, VHT-F-ACMgO y VHT-F-HNMgO

Las muestras envejecidas se analizaron con las técnicas de XRD. FTIR-ATR, (^{13}C , ^{27}Al y ^{19}F) MAS NMR; análisis térmico (TGA) y adsorción de nitrógeno.

III.3 Cremas con pigmentos híbridos

La formulación de un cosmético, tabla 1, se llevó a cabo partiendo de reactivos analíticos comerciales para asegurar su reproducibilidad. La tabla 8 reporta el porcentaje en peso de cada uno de los componentes y el procedimiento experimental sugerido.

Tabla 8. *Formulación para la obtención de una crema (sombra para ojos)*

Reactivos	% peso
PPG-2 propionato de miristil éter	41.28g
Pigmentos	25.30
Unitwix	21.40
Aceite de almendras súper refinado	7.47
Ácido estérico	3.53
Cab-O-Sil	0.92
Fragancia	0.05
Propilparabeno	0.05

Procedimiento experimental:

- 1 – Se vertió el pigmento y el PPG-2 propionato de miristil éter en un recipiente y se mezcló a una velocidad moderada.
2. En un recipiente separado se colocó el UNITWIX y el Cab-0-Sil. Se calentó con agitación para fundir la UNITWIX.
3. una vez que el UNITWIX fundió, se agregó la mezcla preparada en el punto 1, junto con el aceite de almendras. Se mezcló todo mientras se subía la temperatura a 80-85°C.
4. Lentamente se añadieron los componentes restantes.
5. Una vez homogeneizada la mezcla, se mantuvo la agitación y se enfrió hasta temperatura ambiente [80]

III.4 Caracterización

Todas las muestras que se sintetizaron en III.1, se caracterizaron por técnicas estructurales: espectroscopía de resonancia magnética nuclear en estado sólido (Magic Angle Spinning-

Nuclear magnetic Resonance, MAS-NMR por sus siglas en ingles) de los núcleos (^{13}C , ^{27}Al y ^{19}F), espectroscopía de infrarrojo (Fourier Transform Infrared- Attenuated reflectance, FTIR-ATR por sus siglas en ingles) y difracción de rayos X (X-ray Diffraction, XRD por sus siglas en ingles).

Texturalmente las muestras se caracterizaron por adsorción-desorción de nitrógeno, calculando el área superficial específica por el método BET (Brunauer- Emmett-Teller) y el tamaño de poro por el método BJH (Barrett- Joyner- Halenda). Por otra parte la morfología se caracterizó por microscópica electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM por sus siglas en ingles) y finalmente algunas propiedades térmicas se infirieron del análisis termogravimétrico (TGA).

III.4.1 Difracción de rayos X (XRD)

Los difractogramas de rayos X se adquirieron en un difractómetro Bruker AXS D8 Advance, acoplado a un tubo de rayos X con un ánodo de $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda = 1.78 \text{ \AA}$). La identificación de los compuestos se realizó por comparación con las tarjetas JCPDS (Join Committee on Powder Diffraction Standards).

III.4.2 Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR-ATR)

Los espectros FTIR de los productos obtenidos se obtuvieron a temperatura ambiente en la ventana espectral de 4000 a 400 cm^{-1} . Se usó un espectrómetro NICOLET 6700 FT-IR, con una resolución de 2 cm^{-1} . Para adquirir los espectros no fue necesario diluir la muestra en pastillas de KBr, ya que se usó la técnica de reflectancia atenuada (ATR).

III.4.3 Resonancia magnética nuclear de ^{13}C , ^{27}Al y ^{19}F en estado sólido con giro en el ángulo mágico (^{13}C , ^{27}Al y ^{19}F CP MAS NMR)

Los espectros de CP (polarización cruzada) ^{13}C , ^{27}Al y ^{19}F MAS NMR se adquirieron en un espectrómetro Bruker Avance II 300, con un campo magnético de 7.05 T a una frecuencia de resonancia de 75.42 , 283.2 y, 78.2 MHz , respectivamente. Se usó una sonda CP-MAS multinuclear. Las muestras se empacaron en rotores de ZrO_2 con un diámetro externo de 4 mm . Los espectros ^{27}Al NMR se adquirieron con giro (10 kHz) al ángulo mágico (MAS). Se usaron pulsos cortos sencillos de $\pi/12$. El pulso de 90° se calibró a 2

μs . Los desplazamientos químicos se referenciaron a una disolución 1M de cloruro de aluminio (AlCl_3). En el caso del núcleo ^{19}F , los espectros MAS NMR se midieron usando pulsos $\pi/2$ de 6 ms y repitiendo este pulso cada segundo; Los desplazamientos químicos se referenciaron a los de CFCl_3 a 0 ppm. Los experimentos ^{13}C CP/MAS se hicieron girando la muestra a 5 kHz Los tiempos de contacto fueron de 5 ms, el pulso $\pi/2$ de 5 μs y los desplazamientos químicos referenciados al grupo CH_2 (38.2 ppm) de adamantano sólido relativo a TMS.

III.4.4 Adsorción-desorción de N_2

Los isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se midieron en un equipo Bel Japan, Inc.. (Figura 16). Previo a la adsorción de nitrógeno las muestras se desgasificaron a 100°C por 9 horas ($P=10^{-4}$ torr). Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 se midieron a 77 K.



Figura 16. Equipo Belsorp II mini, Bel Japan, Inc. (izquierda) y equipo Belprep II vac, Bel Japan, Inc. (derecha)

III.4.5 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Los termogramas se midieron en una termobalanza TA Instruments modelo Q500HR, de la marca TA instruments-Waters LLC, figura 17, bajo atmósfera de N_2 , utilizando una rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar una temperatura de 900°C .



Figura 17. Termobalanza modelo Q500HR

III.4.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las imágenes de SEM se obtuvieron en un equipo Jeol 7600 con emisión de campo. Debido a que el equipo requiere que las muestras sean conductoras, se requirió previamente recubrirlas con una fina capa de carbono.

III.4.7 Colorimetría

Para medir la evolución del color de los pigmentos se utilizó el espectrómetro ocean Optics USB4000 con una lámpara halógena de tungsteno (360-2500 nm). Para los cálculos se seleccionó el intervalo de color CIELab (en el anexo se encuentra el diagrama de la distribución circular de la tonalidad y la saturación relativa correspondiente al espacio CIELab). Las muestras se analizaron en forma de pastilla.

III.4.8 Espectroscopia UV-Vis

Se utilizó un espectrómetro Perkin-Elmer lambda 40 para adquirir los espectros UV-Vis en polvo en el modo de reflexión.

Capítulo 4

IV. Resultados y discusión

En este capítulo se analizarán los resultados de la caracterización estructural, textural, térmica y colorimétrica de las diferentes hidrotalcitas, fluoradas y sin fluorar, y modificadas con los colorantes ácido carmínico e azul de hidroxinaftol, así como las muestras con recubrimiento de MgO. En la primera parte se discuten los resultados de las muestras preparadas por método sol-gel. En la segunda parte se analizan los resultados de las muestras resultantes del efecto memoria. Se discuten también los resultados de las muestras envejecidas aceleradamente.

IV.1 Materiales obtenidos por el método sol-gel

IV.1.1 Estructura

IV.1.1.1 Difracción de rayos X (XRD)

En la Figura 18 se comparan los patrones XRD de las muestras HT fluoradas, y con colorante AC, al de la hidrotalcita (HT). Los difractogramas se indizan con los datos de la tarjeta 22-0700, que corresponde a la hidrotalcita, $Mg_6Al_2(OH)_{16} \cdot 4H_2O$, en la base de datos JCPDS. Los picos de difracción se etiquetaron de acuerdo a los índices de Miller de esta tarjeta.

Las diferencias que se observan entre el difractograma de la hidrotalcita (HT) y el de la hidrotalcita fluorada son mínimas: la muestra con flúor (HT-F) presenta el pico (003) a un ángulo ligeramente mayor, $2\theta=0.9^\circ$ mayor respecto a HT (tomando como referencia el plano (110)), lo que significa que la distancia entre las láminas es menor, es decir, hay una atracción mas fuerte entre los aniones interlaminares y las láminas fluoradas, debido a los enlaces fuertes por puentes de hidrógeno que se generan. Por lo tanto, el remplazo de los octaedros de $(Al(OH)_6)^{3-}$ por $(AlF_6)^{3-}$, sí tienen un efecto directo sobre la estructura de la hidrotalcita.

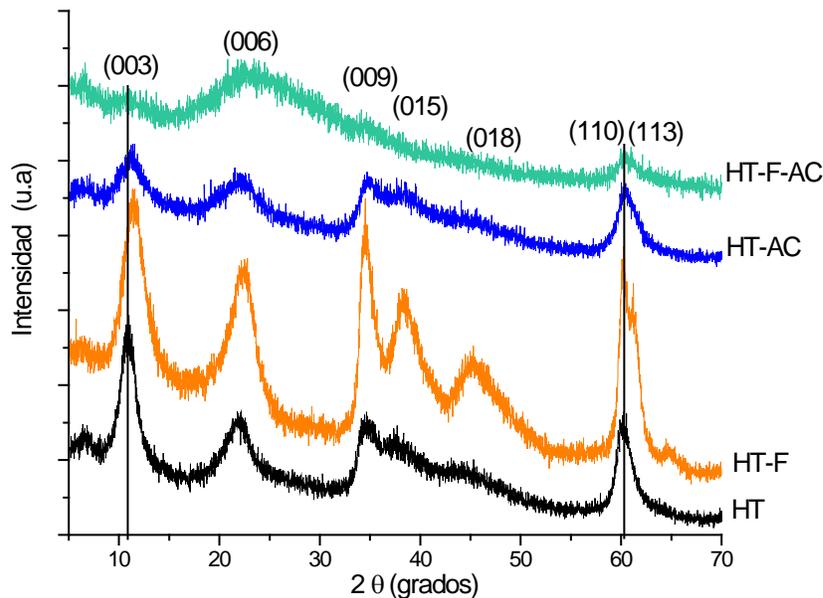


Figura 18. Patrón de XRD de las muestras de hidrotalcita (HT), hidrotalcita fluorada (HT-F), hidrotalcita con ácido carmínico (HT-AC) e hidrotalcita fluorada con ácido carmínico (HT-F-AC).

El patrón de XRD de la muestra HT-AC no presenta cambios considerables si se compara con el de HT. La posición del pico (003) es indicativo de la distancia interlamilar, que en el caso de que la intercalación del ácido carmínico ocurriera se esperaría un aumento considerable en esta distancia interlamilar, provocando que la reflexión (003) apareciera a ángulos más bajos, esto considerando que las moléculas AC son más grandes que los carbonatos. Sin embargo, en el difractograma esto no es evidente. Lo que sí puede apreciarse es que con la presencia del colorante la intensidad del pico principal (003) disminuye, lo que sugiere que los electrones π del AC inhiben el ordenamiento de las láminas en el plano XY. Por lo tanto, es posible inferirse que el colorante ácido carmínico (AC) no está entre las láminas, sino sobre la superficie.

Si se compara el difractograma de la muestra de hidrotalcita fluorada con ácido carmínico (HT-F-AC) con el difractograma HT-F, también se observa una disminución en la intensidad del plano (003) y sus armónicos, esto se puede afirmar si se toma como referencia el pico (110). Este resultado se interpreta como una pérdida de orden en la apilación de las láminas. Incluso el pico más intenso y ancho es el (006) en HT-F-AC, que podría hacer referencia no solo al pico de la hidrotalcita sino también a la contribución del

Capítulo 4. Resultados y discusión

pico en esta región que aparece en el difractograma del AC (figura 2). En la muestra fluorada (HT-F-AC) tampoco se observa una clara intercalación del AC, quizá en este caso se puede atribuir no solo a la estructura del colorante, sino también a la presencia del flúor lo que podría estar evitando que el pigmento quede entre las láminas debido a que el espacio es más compacto y las interacciones lamina- agua son más fuertes en comparación a la muestra sin flúor, esto significa que posiblemente el flúor también este interviniendo en la inhibición de la intercalación, provocando que el AC quede en superficie.

Si se comparan los difractogramas de las hidrotalcitas que contienen ácido carmínico, con y sin flúor, (HT-AC) y (HT-F-AC), respectivamente, se observa que difieren en su cristalinidad, siendo más cristalina HT-AC. Es decir, que en ausencia de flúor las fuerzas lamina-colorante son más débiles permitiendo la laminación del material.

Debe enfatizarse que tanto las muestras HT-F-AC y HT-AC adsorbieron el AC durante una síntesis sol-gel. Es decir que muy posiblemente la laminación no estaba completa al momento de la adición del AC y que las diferencias de los pigmentos obtenidos se deben a que las fuerzas intermoleculares, particularmente interacciones dipolares, dirigen la laminación de la HT. Así, en el caso de la muestra con F, la laminación puede ser más lenta y el AC se incorpora en la superficie o bordes de las láminas lo que inhibe su total laminación pero con los lavados este AC se adsorbe y la laminación ocurre, tal como se observa en la figura 19 con la muestra de hidrotalcita fluorada con ácido carmínico, después de haber sido lavada (LHT-F-AC).

A partir de los difractogramas de rayos-X se midió el tamaño de cristal de los HDLs. Para esto se midió el ancho de los picos (003) a media altura y se aplicó la ecuación de Scherrer. Para las muestra HT el tamaño de cristal es de 4 nm. Sin embargo la muestra fluorada HT-F incrementa su tamaño a 5 nm. Al parecer, el flúor propicia un crecimiento de cristal debido a las interacciones fuertes del tipo Al-F- -H-O.

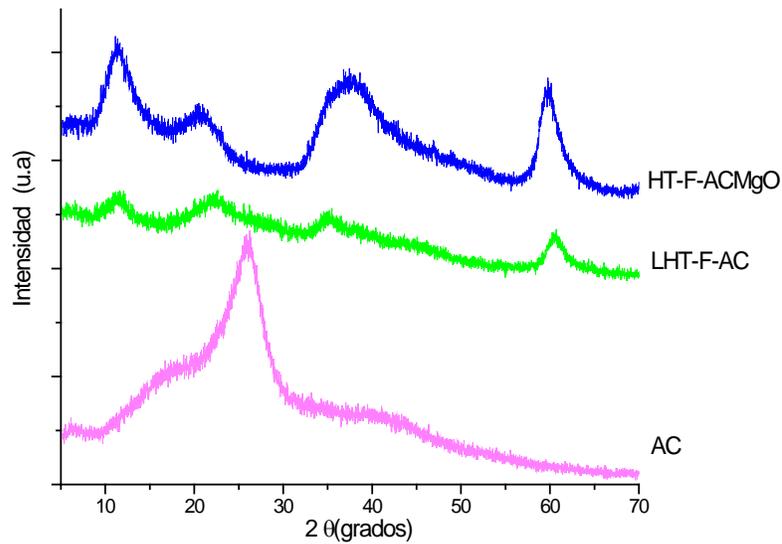


Figura 19. Difractogramas R-X de ácido carmínico (AC), hidrotalcita fluorada con ácido carmínico, donde las muestras fueron lavadas continuamente hasta dejar de observar coloreada la solución (LHT-F-AC), hidrotalcita fluorada con ácido carmínico y recubrimiento de $Mg(OH)_2$ (HT-F-ACMgO).

En la figura 19 se muestra el difractograma de la hidrotalcita fluorada con ácido carmínico (LHT-F-AC), después de haberse lavado. Se observan picos más definidos si se compara con el difractograma de la muestra HT-F-AC (figura 1), donde se mencionó que posiblemente el ácido carmínico en superficie contribuía a que aumentara la intensidad del plano (006). Con los lavados, se eliminó el ácido carmínico no estabilizado en superficie, permitiendo además que las láminas se ordenen. Así, la muestra LHT-F-AC tiene las láminas mejor ordenadas que la muestra HT-F-AC; se confirma que el colorante se encuentra en superficie además de que no se notó ningún desplazamiento del plano (003) a ángulos menores. A pesar de realizar los 6 lavados, la muestra se mantuvo coloreada, por lo tanto aún queda colorante en superficie o quizá una cantidad mínima entre las láminas que no puede detectarse por XRD.

El patrón de difracción de la hidrotalcita fluorada con ácido carmínico y recubrimiento de MgO (HT-F-ACMgO) se muestra en la figura 19. La estructura tipo hidrotalcita se conserva. Sin embargo, no es evidente alguna modificación debida al recubrimiento con MgO, esta fase presenta planos en $2\theta=36$ y 44° que no se observan en el difractograma, por lo tanto lo que recubre al pigmento híbrido es el $Mg(OH)_2$ que presenta reflexiones en $2\theta=$

Capítulo 4. Resultados y discusión

19, 38, 51,59, mismas que coinciden con la posición de los picos de la hidrotalcita. El recubrimiento de $Mg(OH)_2$ en la muestra de HT-F-AC evita que el ácido carmínico se desorba en los lavados con agua deionizada. La función del $Mg(OH)_2$ es justamente la de blindar al colorante de interacciones con disolventes.

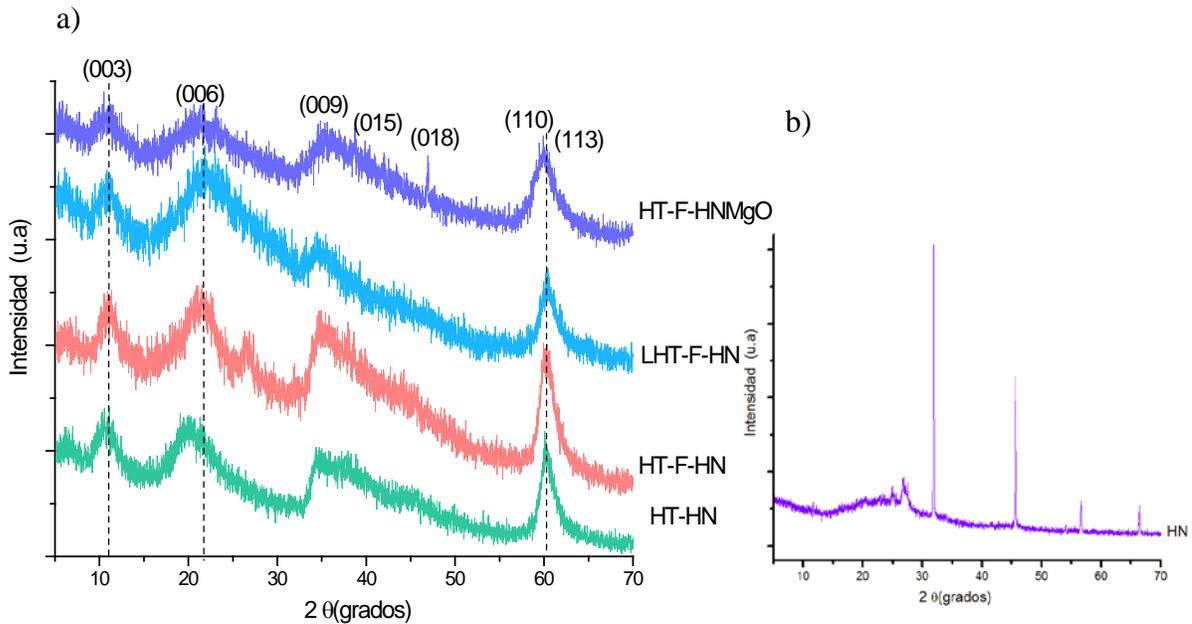


Figura 20. a) Difractogramas R-X de hidrotalcita con azul de hidroxinaftol (HT-HN), hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol (HT-F-HN), hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol lavada continuamente con agua deionizada (LHT-F-HN) e hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol y un recubrimiento de $Mg(OH)_2$ (HT-F-HN-MgO). b) Difractograma R-X del pigmento azul de hidroxinaftol

En la figura 20 se muestran los difractogramas de RX de las HTs con colorante azul de hidroxinaftol (HN). En general las 4 muestras tienen el mismo difractograma. La posición del pico (003) de la muestra HT-HN no presenta desplazamiento a ángulos menores, al compararla con HT (figura 1), indicando que no ocurre una intercalación del colorante entre las láminas, sin embargo se observa un desplazamiento del plano (006) a ángulos menores, atribuido a un desorden en el apilamiento de las láminas. El plano (003) de las muestras con flúor (HT-F-HN, LHT-F-HN, HT-F-HNMgO) están desplazadas ligeramente a ángulos menores respecto a la muestra HTF (figura 1), pero respecto a la muestra HT se encuentran en la misma posición. Por lo tanto, lo que se observa es el efecto del flúor en las muestras, confirmando que el colorante no se intercaló entre las láminas, lo que

nuevamente se atribuye a la naturaleza del colorante así como al proceso de laminación durante la síntesis.

El patrón de XRD de HT-F-HN en comparación con HT-F muestra un pico adicional en $2\theta=28^\circ$. Además, la introducción de HN genera picos menos definidos. Como se mencionó anteriormente, la laminación puede ser más lenta en presencia de flúor y el colorante que se adsorbe ya sea en superficie o en los bordes puede dar lugar a un orden menor en el apilamiento de las láminas. El pico en $2\theta=28^\circ$ podría atribuirse a HN, es decir que en esta muestra debe haber un exceso de colorante segregado en la superficie de la hidrotalcita.

Al comparar el difractograma de HT-F-HN con la muestra lavada LHT-F-HN, se observa que después de los lavados el pico que aparecía en $2\theta=28^\circ$ en la muestra HT-F-HN ya no aparece en LHT-F-HN, es decir que el exceso de colorante se eliminó. Además, los picos continúan siendo anchos y asimétricos, el pico (003) no es el más intenso como generalmente lo es en HT.

El difractograma de HT-F-HNMgO muestra los planos correspondientes al $\text{Mg}(\text{OH})_2$, estos coinciden con los planos de la hidrotalcita. El recubrimiento evita que se desorba HN en los lavados, tal como ocurrió con el colorante AC.

Al igual que en las muestras con colorante AC, también se concluye para las muestras con HN que el colorante queda en superficie, ya que no hay evidencia de una intercalación. El colorante permaneció en la hidrotalcita, ya que después de los lavados el color aún permanecía en el pigmento híbrido.

IV.1.1.2 Espectroscopía infrarrojo

La identificación de los grupos funcionales característicos de los compuestos tipo hidrotalcita y de las moléculas orgánicas se realizó por medio de espectroscopía infrarroja. Los espectros FTIR de la hidrotalcita pura, fluorada y funcionalizada con ácido carmínico, se pueden observar en la figura 21.

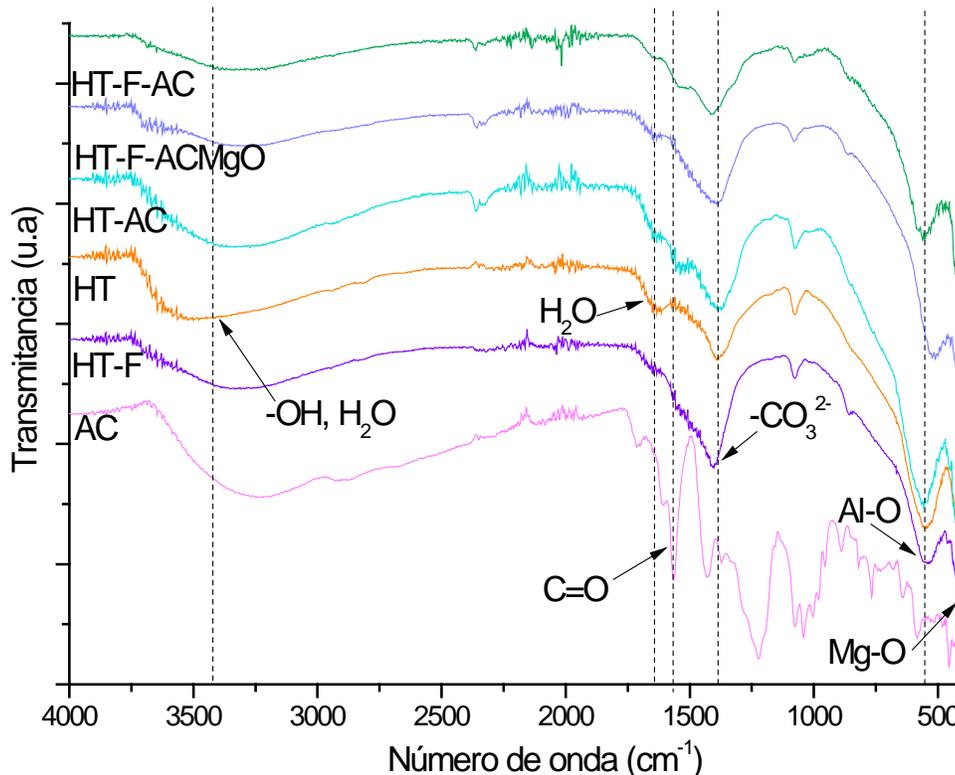


Figura 21. Espectro de infrarrojo de la hidrotalcita (HT), hidrotalcita fluorada (HT-F), ácido carmínico (AC) hidrotalcita con ácido carmínico (HT-AC), hidrotalcita fluorada con ácido carmínico (HT-F-AC) e hidrotalcita fluorada con ácido carmínico y un recubrimiento de $Mg(OH)_2$ (HT-F-ACMgO)

En el espectro de HT, la banda que aparece alrededor de 3500 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de los grupos hidroxilo tanto de los presentes en las láminas como los del agua interlaminar [81]. A bajos números de onda, a 1650 cm^{-1} se puede distinguir una banda que se atribuye al modo de deformación H_2O de las moléculas de agua. Debido a que la muestra se preparó en la presencia de CO_2 atmosférico, los iones interlaminares son carbonato, cuya banda de absorción característica se observa alrededor de 1350 cm^{-1} [82, 83]. Las bandas en 562 cm^{-1} y 450 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de los enlaces Al-O y Mg-O, respectivamente. El espectro correspondiente a la hidrotalcita fluorada (HT-F), en general, muestra las mismas bandas que HT, sin embargo la banda del carbonato se encuentra en 1380 cm^{-1} , es decir 30 cm^{-1} más alto que en la muestra HT, confirmando que

Capítulo 4. Resultados y discusión

la presencia de flúor modifica la atracción/repulsión entre las láminas y la interacción de los iones carbonato y las láminas tipo brucita.

En el caso de las muestras funcionalizadas con ácido carmínico (HT-AC y HT-F-AC), los espectros son muy similares a HT. Se incluye en esta figura el espectro IR del AC, como una referencia. Al comparar los espectros de HT-AC y HT-F-AC con el espectro de AC no se observa una contribución de las vibraciones de elongación de los grupos hidroxilo del colorante AC, la intensidad de las bandas en el intervalo $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ permanece invariante. Por otra parte, se observan bandas ligeramente diferentes en esta región debido a los diferentes tipos de enlace O-H con distintas longitudes y fuerza de enlace (interacciones a través de puentes de hidrógeno), esto es el primer indicio de que ocurre una interacción entre los grupos -OH del AC y los grupos -OH de la hidrotalcita, fluorada y no fluorada. Una banda característica del ácido carmínico es la vibración del grupo funcional C=O , esta aparece en 1600 cm^{-1} para el AC puro y a 1550 cm^{-1} en las muestras HT-AC y HT-F-AC; el hecho de que la posición de esta banda cambie es indicativo de una interacción entre el ácido carmínico y la superficie de la hidrotalcita, posiblemente interaccionan los grupos hidroxilo de la hidrotalcita y los grupos -OH y C=O del AC a través de puentes de hidrógeno, generando enlaces más largos de C=O , por lo tanto se debilita el enlace y aparece a frecuencias más bajas. Debe tomarse en cuenta que la técnica de espectroscopía de infrarrojo es estructural y que si el AC queda en superficie, la técnica no es suficientemente sensible para detectarlo. Además, la intensidad de las bandas es proporcional al cambio en el momento dipolar que la irradiación pueda causar en un modo normal de vibración de un grupo de átomos, así muchas de las bandas de absorción del ácido carmínico no se observaron.

El espectro IR del pigmento híbrido con recubrimiento de Mg(OH)_2 (HT-F-ACMgO) es muy similar al espectro de HT-F-AC pero debe remarcarse una diferencia: la posición de la banda de absorción correspondiente al enlace Al-O se desplaza a 530 cm^{-1} , y puede atribuirse, como es de esperarse, a que el Mg(OH)_2 también interacciona con los grupos hidroxilo del AC que a su vez interaccionan con Al-O de las láminas tipo brucita.

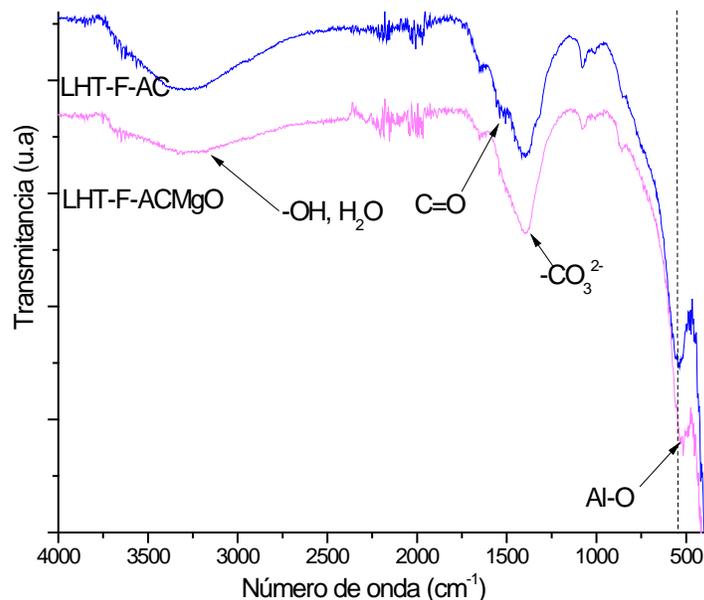


Figura 22. Espectro de infrarrojo de la muestra lavadas: hidrotalcita fluorada con ácido carmínico (LHT-F-AC) e hidrotalcita fluorada con ácido carmínico y $Mg(OH)_2$ (HT-F-ACMgO)

Los espectros de los pigmentos híbridos lavados se presentan en la figura 22. El espectro de la muestra LHT-F-AC presenta una banda muy poco intensa a 1600 cm^{-1} correspondiente al grupo C=O que se encuentra en el ácido carmínico, figura 21, eso quiere decir que al realizar los lavados, el colorante fue eliminado pero no en su totalidad. La solución era rosa en el primer lavado e incolora en el último lavado, sin embargo el color del pigmento híbrido se conservó. Se observó un comportamiento diferente en los lavados de la hidrotalcita fluorada con ácido carmínico y $Mg(OH)_2$ (HT-F-ACMgO), donde desde el primer lavado se obtuvo una solución incolora, eso quiere decir que el $Mg(OH)_2$ evita la lixiviación del colorante en agua.

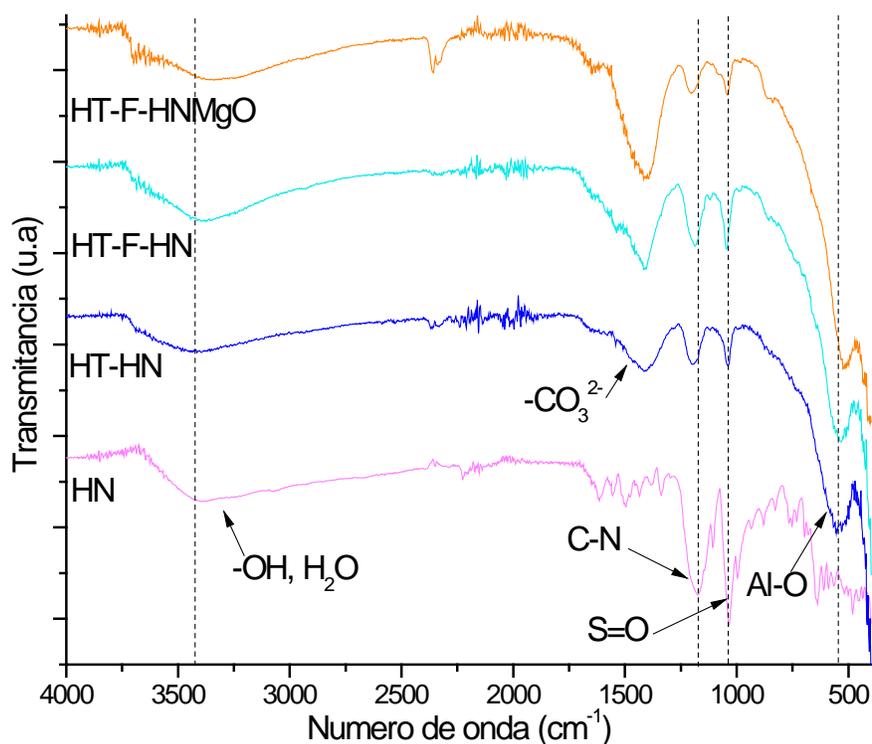


Figura 23. Espectro de infrarrojo de: azul de hidroxinaftol (HN), hidrotalcita con azul de hidroxinaftol (HT-HN), hidrotalcita con flúor e azul de hidroxinaftol (HT-F-HN) e hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol y un recubrimiento de $Mg(OH)_2$ (HT-F-HNMgO)

Los espectros de IR de los pigmentos obtenidos a partir del colorante azul de hidroxinaftol (HN) y los diferentes soportes HT se muestran en la figura 23. Como un espectro de referencia se incluye en esta figura el espectro de HN puro. Los espectros de las muestras HT-HN y HT-F-HN presentan las bandas características de la hidrotalcita y adicionalmente se observan dos señales en 1205 cm^{-1} y 1050 cm^{-1} que corresponden al estiramiento de los enlaces C-N y S=O, respectivamente [84], estas señales son las que se observan igualmente en el espectro de HN; es evidente un pequeño desplazamiento en la posición de la banda C-N, de 1190 cm^{-1} cuando el HN está puro a 1205 cm^{-1} cuando está incorporado en la hidrotalcita (muestra HT-HN). Este resultado puede interpretarse como un fortalecimiento del enlace, es decir el enlace C-N se acorta debido probablemente a la repulsión que se genera entre el colorante y la hidrotalcita libre de flúor. En el espectro de absorción de HT-F-HN este desplazamiento no es evidente, además cabe mencionar que

Capítulo 4. Resultados y discusión

no se observa algún desplazamiento o modificación de alguna otra banda, lo que sí es claro es que el colorante está presente en la hidrotalcita fluorada, sin embargo no se sabe de qué manera interacciona quizá en este caso se encuentran interaccionando a través de enlaces débiles (Van der Waals).

El espectro del pigmento recubierto con MgOH (HT-F-HNMgO) también muestra las vibraciones del enlace S=O y C-N, así como un ligero desplazamiento de las bandas de absorción del enlace C-N, apareciendo en 1205 cm^{-1} y no en 1190 cm^{-1} como en el caso del espectro HN. La banda de absorción del enlace Al-O también experimenta un cambio en su posición, se desplaza a 530 cm^{-1} , es decir, el enlace Al-O se alarga. Este alargamiento se puede deber a que ocurre una interacción con los grupos -OH del colorante y posiblemente una interacción directa con la estructura de la hidrotalcita a través de puentes de hidrógeno.

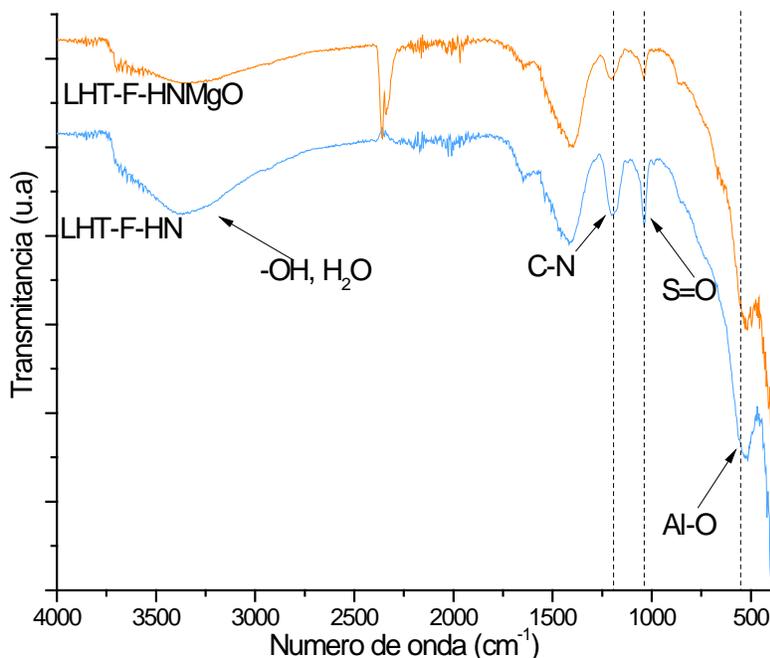


Figura 24. Espectro de infrarrojo de las muestras lavadas: hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol (LHT-F-HN) e hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol y un recubrimiento de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (LHT-F-HNMgO)

Capítulo 4. Resultados y discusión

En la figura 24 se muestra el espectro del pigmento compuesto de hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol después de haberse lavado con agua destilada (LHT-F-HN). Las bandas características de los enlaces S=O y C-N aún se observan, evidenciando que el colorante no se eliminó por completo, con el primer lavado se obtuvo una solución muy colorada, y con el último el agua de lavado fue incolora pero el pigmento conservó un color intenso. Al comparar el espectro de HT-F-HNMgO con el espectro de la muestra lavada (LHT-F-HNMgO) se observa en ambos las absorciones de los enlaces S=O y C-N del azul de hidroxinaftol. El uso del recubrimiento se justifica ya que en su presencia la cantidad de colorante lixiviado durante los lavados es prácticamente despreciable.

IV.1.1.3 Espectroscopía (^{13}C , ^{27}Al y ^{19}F) MAS NMR en estado sólido

Siguiendo con la caracterización estructural, y buscando discernir sobre la interacción matriz-cromóforo, se obtuvieron los espectros de ^{13}C , ^{27}Al y ^{19}F MAS NMR

En el espectro de ^{13}C CP MAS NMR de la figura 25 se observan las señales características del ácido carmínico (AC). Los desplazamientos químicos se asignaron a los diferentes carbonos que conforman al AC y numerados de acuerdo a la estructura incluida en la figura 26.

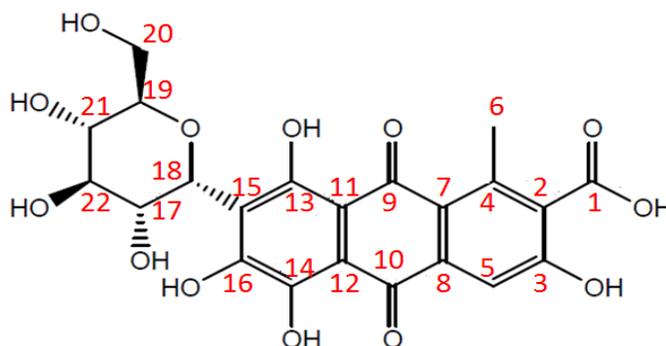


Figura 26: Estructura del ácido carmínico.

El espectro de ^{13}C de resonancia de AC se puede dividir en 4 regiones, cuyos desplazamientos químicos pueden asociarse a 4 partes estructurales específicas del AC:

- $\delta = 20$ ppm carbono grupo metilo que se encuentra sobre C-4
- $\delta =$ de 62-87 ppm carbonos que conforman a la glucosa
- $\delta =$ de 102-163 ppm carbonos correspondientes a la parte aromática del núcleo de antraquinona.

Capítulo 4. Resultados y discusión

$\delta =$ de 168-188 ppm carbono del grupo carboxílico, los dos carbonos cetónicos de la estructura antraquinona y a los dos grupos $-OH$ que se encuentran en la posición (C-16,13)

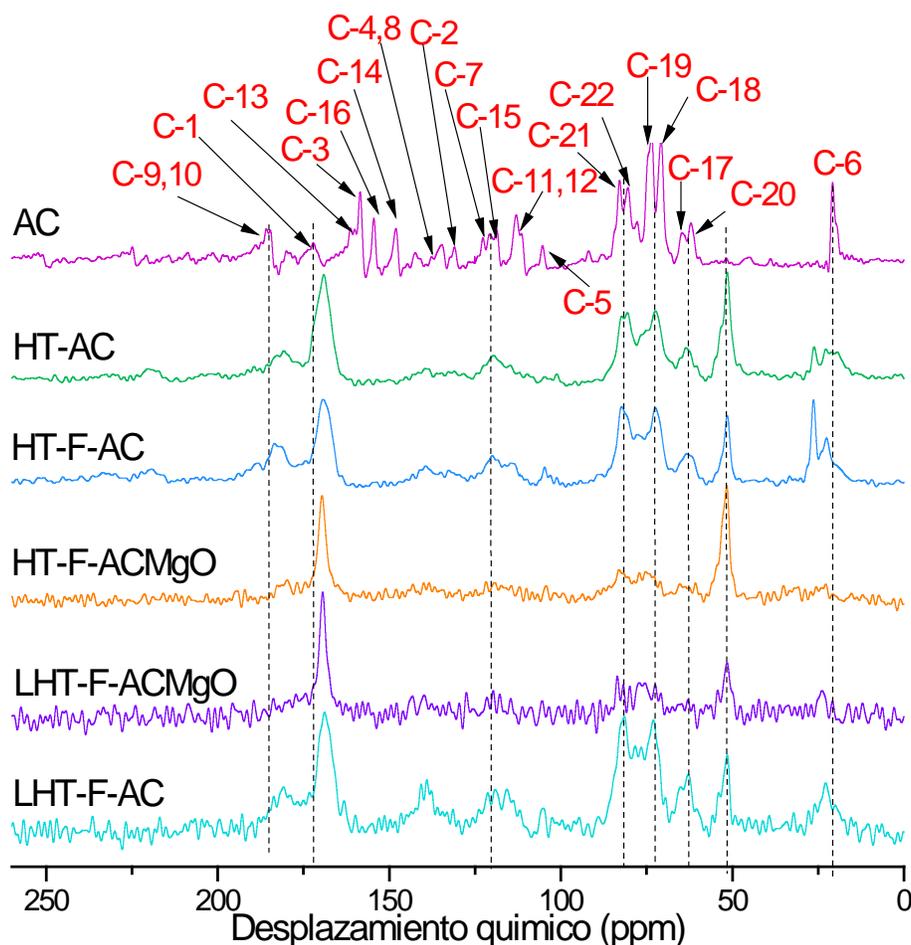


Figura 25: Espectro de ^{13}C CP MAS NMR del ácido carmínico (AC); hidrotalcita con ácido carmínico (HT-AC), hidrotalcita fluorada con ácido carmínico (HT-F-AC), hidrotalcita fluorada con ácido carmínico y un recubrimiento de $Mg(OH)_2$ (HT-F-ACMgO); muestra lavada-hidrotalcita fluorada con ácido carmínico y un recubrimiento de $Mg(OH)_2$ (LHT-F-ACMgO) y muestra lavada-hidrotalcita fluorada con ácido carmínico (LHT-F-AC).

Comparando el espectro del ácido carmínico (AC) con los espectros de los pigmentos híbridos (HT-AC, HT-F-AC, HT-F-ACMgO, LHT-F-ACMgO Y LHT-F-AC), se observan diferencias significativas sobre todo en el intervalo de 168 a 188 ppm que corresponde a la parte aromática de la estructura del ácido carmínico, donde la intensidad de las señales es

Capítulo 4. Resultados y discusión

muy baja y se ensancharon. En la región de 62-87 ppm se observa que las señales correspondientes a los carbonos de la glucosa se ensanchan, sin embargo los cambios en estas resonancias son mucho menos significantes que los de la parte aromática, eso quiere decir que existe una interacción mas fuerte con la parte aromática que con la unidad de glucosa. En ambos casos el ensanchamiento de los picos confirma que los carbonos perdieron cierta movilidad que tenían en el AC libre. La señal del grupo carboxilo (C-1) aparece en 172 ppm en el espectro AC y este se desplaza 10 ppm aproximadamente a campo bajo en las muestras funcionalizadas, dando indicio de una interacción entre AC y la hidrotalcita. Igualmente, se observa una disminución en la intensidad de las señales de los carbonos C-3,13,14 y 16, que estan unidos al grupo- OH, eso quiere decir que está ocurriendo una interacción del anillo aromatico a través de los grupos -OH con el colorante. En el caso de los dos carbonos cetónicos de la parte aromática (C-9,10), la señal prácticamente es nula, confirmando que la parte que interacciona con más fuerza es la parte aromática a través de sus grupos polares en comparación a la unidad de glucosa.

La señal del grupo metilo (C-6) también se ensanchó y se puede atribuir a que el metilo se vea forzado a interaccionar con la superficie de la hidrotalcita debido a las fuertes interacciones que se establecen entre la parte aromática del AC y la hidrotalcita, así como también a consecuencia de que el grupo carboxilo esta interaccionado con el AC, afectando al grupo metilo que se encuentra cercano al carboxilo.

La señal que aparece en 169 ppm corresponde a los carbonatos de la hidrotalcita, mientras que la señal en 53 ppm corresponde a una señal del etanol que se utilizó durante la síntesis. Ahora, al comparar el espectro HT-F-AC con HT-AC, se observa que no hay cambios significativos entre ambos, la única diferencia está sobre el carbono del grupo carboxilo (C-1), esta señal aparece en 180 ppm en HT-AC mientras que en HT-F-AC aparece en 183 ppm, eso quiere decir que es probable que ocurra una interacción directa de este grupo carboxilo con la superficie de la hidrotalcita a través de los átomos de flúor.

Los resultados de resonancia revelan que ocurre una interacción entre la hidrotalcita (a través de sus grupos -OH) y el anillo aromático del colorante través de los grupos -OH y grupos cetonicos, asi como una interacción directa con el grupo carboxilo. Sin embargo el grupo carboxilo del AC es el que interacciona con más fuerza con HT debido al desplazamiento de la señal, disminución en la intensidad así como por los efectos causados

Capítulo 4. Resultados y discusión

en el metilo. En este sentido, los resultados de IR también muestran que la posición de la banda de absorción del grupo carbonilo cambia cuando AC está adsorbido en HT, lo que también soporta una interacción de AC con las láminas de HT.

En el caso de la muestra HT-F-ACMgO se observa una disminución considerable en la intensidad de las señales en la región de 62-87 ppm (corresponde a la unidad de glucosa) lo que quiere decir que la unidad de glucosa no solo interacciona de manera directa con la hidrotalcita sino también con el recubrimiento a través de los grupos -OH. Incluso después de los lavados se observa el mismo comportamiento en el espectro, caso contrario a la muestra lavada de HT-F-AC en donde las señales se vuelven más intensas.

Los espectros ^{27}Al MAS NMR de las muestras HT, HT-AC, HT-F-AC, HT-F-ACMgO, LHT-F-AC y LHT-F-ACMgO se incluyen en la figura 27. Todos los espectros muestran un solo pico alrededor de 9 ppm, mismo que corresponde a aluminio hexacoordinado.

Si se comparan los espectros de HT y HT-F, se puede observar que la posición del pico es el mismo, lo que no es sorprendente, ya que el desplazamiento químico observado es un promedio de los diferentes ambientes químicos y el campo magnético en el que se obtuvieron no es lo suficientemente alto para eliminar las interacciones cuadrupolares que experimenta este núcleo (^{27}Al , espín nuclear 5/2) en un experimento RMN. No obstante, el pico del espectro HT-F es ligeramente más ancho, lo que puede atribuirse a una variación en el gradiente de campo eléctrico debido al remplazo de los bloques $(\text{Al}(\text{OH})_6)^{3-}$ por $(\text{AlF}_6)^{3-}$.

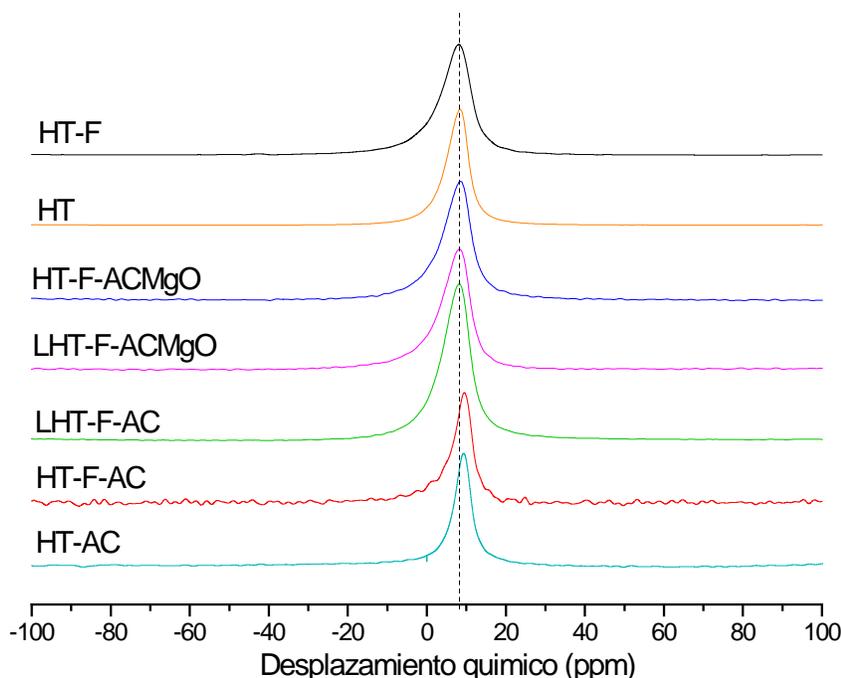


Figura 27. Espectro de ^{27}Al MAS NMR de la hidrotalcita fluorada; hidrotalcita con ácido carmínico (HT-AC), hidrotalcita fluorada con ácido carmínico (HT-F-AC), hidrotalcita fluorada con ácido carmínico y un recubrimiento de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (HT-F-ACMgO); muestra lavada-hidrotalcita fluorada con ácido carmínico y un recubrimiento de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (LHT-F-ACMgO) y muestra lavada-hidrotalcita fluorada con ácido carmínico (LHT-F-AC).

La posición del pico cambia ligeramente en las muestras HT-F-AC y HT-AC, desplazándose 1 ppm a un campo más bajo, mientras que la muestra HT-F-ACMgO se desplaza 0.5 ppm a campo más alto, esto puede interpretarse como un apantallamiento de los núcleos de Al por la presencia del AC. El ácido carmínico posee grupos $-\text{OH}$ polares, que pueden interactuar con los centros de Al, como se ha mostrado que ocurre en aluminosilicatos [85]. Con los lavados, los espectros evolucionan, los picos RMN de las muestras lavadas, LHT-F-AC y LHT-F-ACMgO, aparecen nuevamente a 9 ppm, al igual que en la muestra HT-F, eso significa que la pérdida de AC permite encontrar nuevamente un promedio del desplazamiento químico igual al que tenía antes de la adsorción de AC, es decir que los primeros vecinos del aluminio siguen siendo 6 grupos OH que interactúan fuertemente con moléculas de AC. Debe asumirse que el número de interacciones disminuye, ya que con los lavados se perdieron todas las moléculas que mantenían interacciones más débiles.

Capítulo 4. Resultados y discusión

En la figura 28 se presentan los espectros ^{19}F MAS NMR de la muestra fluorada y dos pigmentos con este adsorbente y con ácido carmínico. En el espectro HT-F se observa una sola señal, en -168 ppm. Sin embargo, este desplazamiento no corresponde al de los bloques $(\text{AlF}_6)^{3-}$, que se ha reportado en -190 ppm [86], mientras que el desplazamiento para bloques de AlO_5F aparece en -120 ppm [87]. Así, el valor encontrado en la muestra HT-F (-168 ppm), es un valor entre estos dos valores límite, lo que sugiere que el flúor no se retiene en la HT como bloques $(\text{AlF}_6)^{3-}$ sino que más bien se encuentra distribuido en una manera tal que no hay bloques octaédricos enriquecidos en flúor, es decir que se forman especies $\text{AlO}_{6-x}\text{F}_x$ y $\text{MgO}_{6-y}\text{F}_y$, lo que está de acuerdo con lo reportado para fluoruro de magnesio [88].

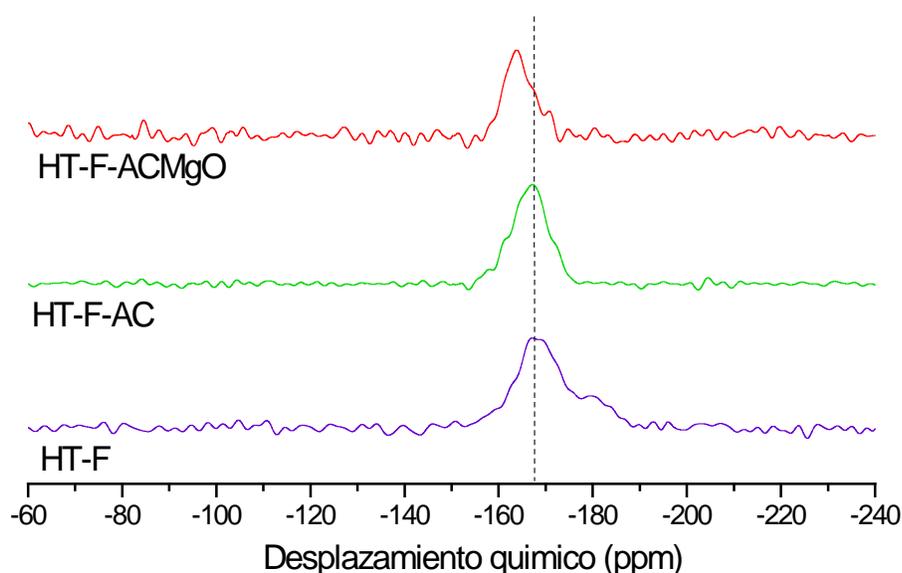


Figura 28. Espectro de ^{19}F MAS NMR de la hidrotalcita fluorada (HT-F); hidrotalcita fluorada con ácido carmínico (HT-F-AC) e hidrotalcita fluorada con ácido carmínico y un recubrimiento de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (HT-F-ACMgO)

Con la introducción de ácido carmínico, el espectro (HT-F-AC) no experimenta ningún cambio, tal y como se esperaba, ya que el flúor no reacciona con el AC y por tanto su distribución permanece invariante. Por el contrario, con la introducción del recubrimiento de magnesio, el pico RMN ^{19}F aparece a un valor más bajo, a -164 ppm, sugiriendo que el

Capítulo 4. Resultados y discusión

flúor se redistribuye durante la incorporación de la fase de magnesio, específicamente parece que hay más especies enriquecidas en oxígeno, lo que es razonable ya que la masa específica del material HT-F-ACMgO contiene más oxígeno que la de HT-F.

De la caracterización estructural, se infiere que el ácido carmínico interacciona con el recubrimiento ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) y con la hidrotalcita de la siguiente manera (figura 29).

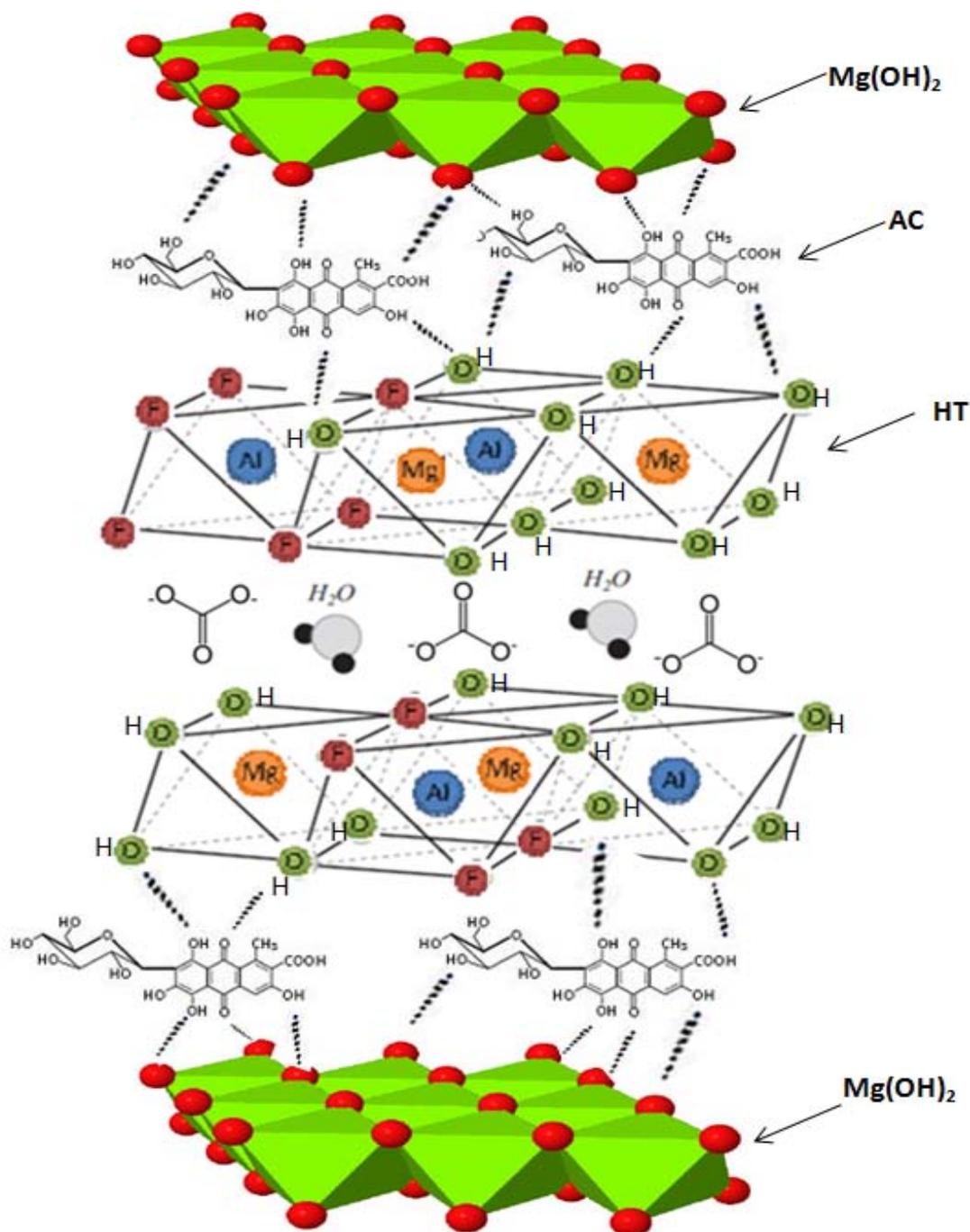


Figura 29. Interacción posible que se lleva a cabo entre el ácido carmínico, el recubrimiento (Mg(OH)₂) y la hidrotalcita.

Los espectros ¹³C CP MAS NMR de las muestras de hidrotalcita con azul de hidroxinaftol se presentan en la figura 31. Como espectro de referencia se incluyó el espectro de HN

Capítulo 4. Resultados y discusión

puro, en donde se asignaron los picos de resonancia a los diferentes carbonos de HN y de acuerdo a la numeración de la estructura incluida en la figura 30.

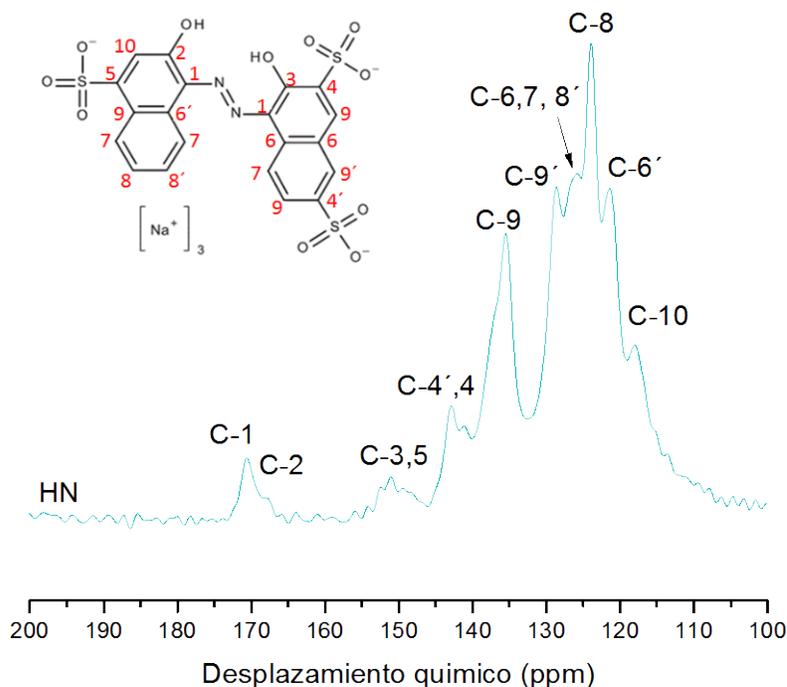


Figura 30. Espectro de ^{13}C CP MAS NMR del azul de hidroxinaftol (HN).

Evidentemente que las señales de resonancia corresponden al colorante HN. Algunos cambios deben hacerse notar: 1) La incorporación del colorante a la matriz de hidrotalcita hace que la posición de los desplazamientos químicos se modifique, en comparación con el HN puro, en la región de 100-150 ppm, es decir, que el entorno químico del anillo aromático se modifica, lo que sugiere interacción en el eje principal del cromóforo con las láminas de HDL. 2) La señal que se atribuye a los carbonos 1 y 2 aparece alrededor de 170 ppm en HN y se desplaza ligeramente a campos más altos en los espectros de HT-HN y HT-F-HN. Sin embargo, debe considerarse que en esta región (cerca de 170 ppm), también se observa la señal debida a carbonatos presentes en el soporte tipo hidrotalcita. Así que no se puede asegurar que efectivamente se generó un desplazamiento.

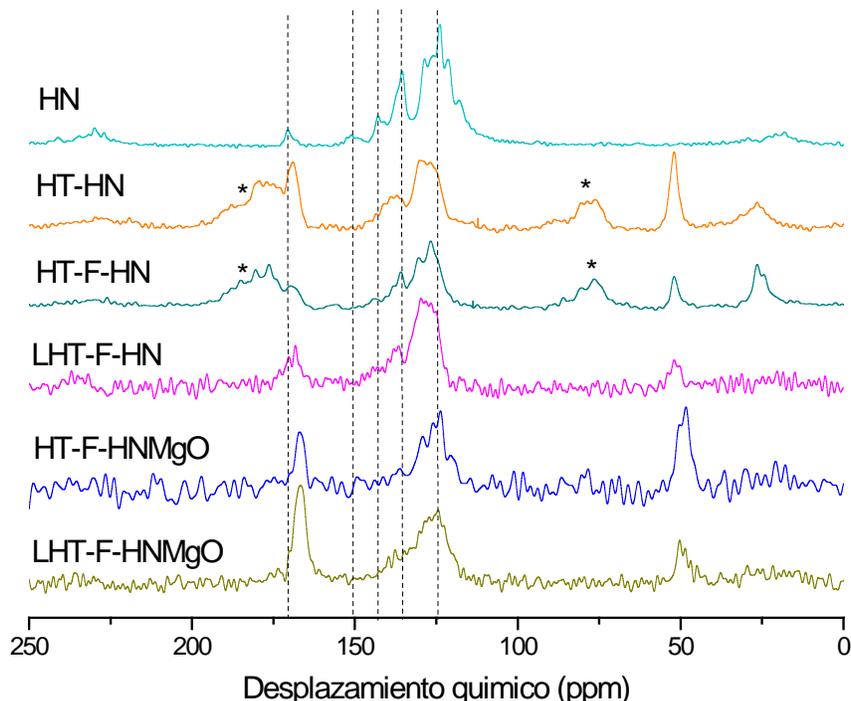


Figura 31. Espectro de ^{13}C CP MAS NMR del azul de hidroxinaftol (HN); hidrotalcita con azul de hidroxinaftol (HT-HN), hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol (HT-F-HN), hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol y un recubrimiento de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (HT-F-HNMgO); muestra HT-F-HNMgO después de lavados (LHT-F-HNMgO) y muestra HT-F-HN después de lavados (LHT-F-HN). * Indica bandas de rotación (8kHz)

Si realmente ocurre un desplazamiento se debe al apantallamiento de los carbonos 1 y 2 y puede explicarse como una consecuencia de una interacción de las láminas tipo brucita de la HT y el grupo SO_3^- del colorante, lo que resulta en el blindaje del grupo en posición *para* al SO_3^- , probablemente favorecido por menos impedimento estérico en comparación a los otros dos grupos los cuales están más próximos entre sí.

La intensidad de las señales en 150 ppm y 143 ppm disminuyen considerablemente en las muestras funcionalizadas y justamente estas señales corresponden a los carbonos unidos a grupos- OH y $-\text{SO}_3^-$ así que probablemente HT este interaccionando con estos grupos polares.

En las muestras con recubrimiento de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, se observa como la banda se ensancha en la región de 100-150 en comparación a las muestras sin recubrimiento, debido a que el colorante no solo interacciona con HT si no también con $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Al parecer, el

Capítulo 4. Resultados y discusión

recubrimiento hace relajar la señal de los carbonatos de una manera muy diferente que cuando no hay recubrimiento [88b].

La figura 32 incluye los espectro ^{27}Al MAS NMR de las muestras que contienen el colorante azul de hidroxinaftol, en donde siempre se observa una señal a 9 ppm que corresponde a especies de aluminio en coordinación octaédrica, la posición de la señal es la misma en todas las muestras, pero se ensanchan ligeramente cuando está presente el colorante (HT-HN, HT-F-HN), atribuyéndose nuevamente a una variación en la densidad electrónica debida a la presencia de los anillos aromáticos del HN que interaccionan con la matriz, y además a ciertas variaciones ya que existirán aluminios con segundos vecinos diferentes, además de que las cargas de las láminas dependerán de la homogeneidad en la distribución de HN. La muestra LHT-F-HN muestra una señal más fina que HT-F-HN como consecuencia de la pérdida de colorante HN por los lavados.

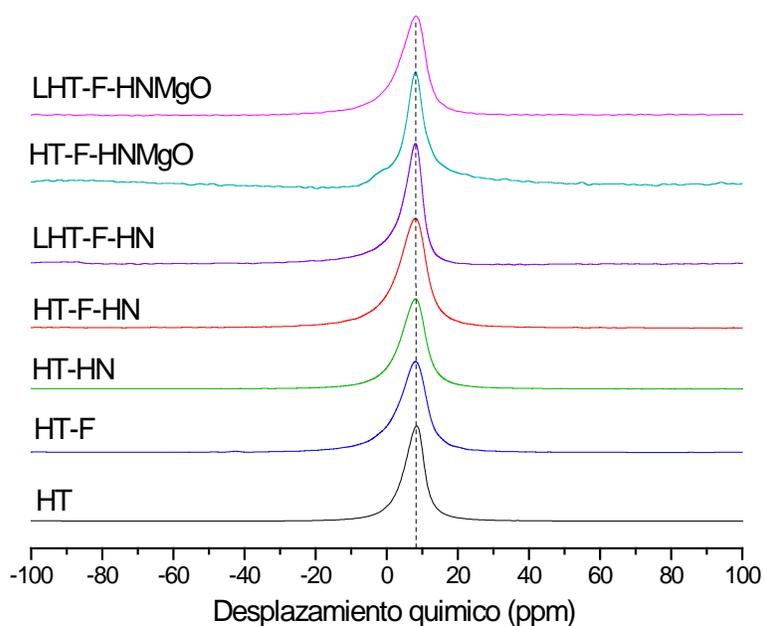


Figura 32. Espectro de ^{27}Al MAS RMN de la hidrotalcita fluorada; hidrotalcita con azul de hidroxinaftol (HT-HN), hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol (HT-F-HN), hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol y un recubrimiento de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (HT-F-HNMgO); muestra lavada-hidrotalcita fluorada con hidroxinaftolo azul y un recubrimiento de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (LHT-F-HNMgO) y muestra lavada-hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol (LHT-F-HN).

Capítulo 4. Resultados y discusión

La figura 33 presenta los espectros ^{19}F MAS NMR de las muestras fluoradas con el colorante azul de hidroxinaftol. Se observa una señal en -168 ppm en la muestra HT-F, pero en la muestra HT-F-HN se desplaza 2 ppm a campo alto. En la muestra HT-F-HNMgO se desplaza 4 ppm a campo bajo. Ninguno de estos corresponde a los bloques $(\text{AlF}_6)^{3-}$, que como se mencionó anteriormente su señal en -190 ppm, y la especie AlO_5F aparece en -120 ppm, eso quiere decir que la inclusión de $(\text{AlF}_6)^{3-}$ en las láminas de la hidrotalcita ocurren al azar en donde no hay bloques octaédricos enriquecidos totalmente con flúor, es decir, se tienen especies como $\text{AlO}_{6-x}\text{F}_x$ y $\text{MgO}_{6-y}\text{F}_y$, como en la síntesis de HT-F, sin que el colorante actúe como un templatado para guiar la síntesis a enriquecer dominios en flúor.

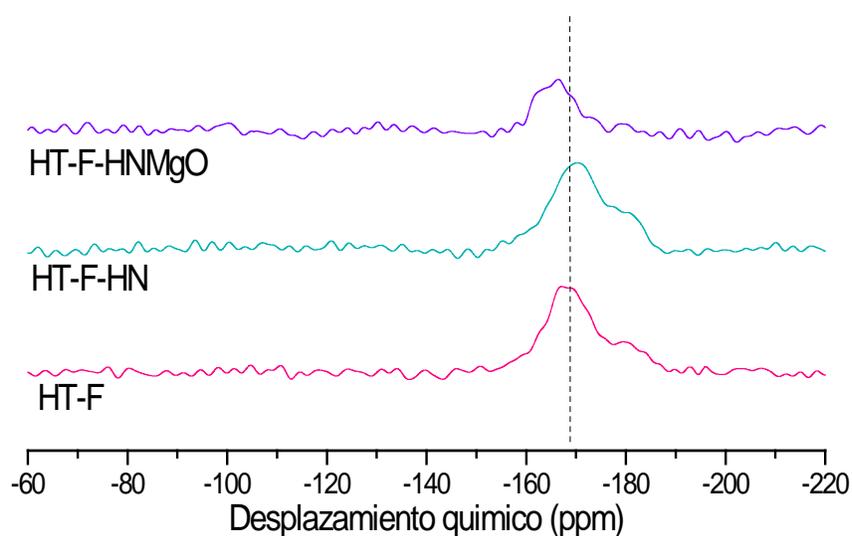


Figura 33. Espectro de ^{19}F MAS RMN de la hidrotalcita fluorada (HT-F); hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol (HT-F-HN) e hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol y un recubrimiento de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (HT-F-HNMgO).

IV.1.1.4 Espectroscopía UV-Vis

La figura 34 muestra los espectros de UV-Vis de los pigmentos con AC. La muestra AC presenta una banda de absorción ancha centrada en 450 nm. En los espectros de las muestras HT-F-AC y HT-AC se pueden observar dos bandas centradas en 340 nm y 555 nm, que corresponden a Π - Π^* . Estas dos bandas son características de ácido carmínico

Capítulo 4. Resultados y discusión

cuando se trata con mordentes de aluminio y cloruro de calcio, así debe entenderse que el AC carmínico interacciona con la HT vía los aluminios. Por otra parte, en la muestra HT-F-ACMgO, una vez que se adiciona el recubrimiento, es claro un desplazamiento de las bandas hacia el rojo, principalmente de la banda a más alta longitud de onda. Este resultado ejemplifica claramente que el AC carmínico interacciona con los aluminios de HT pero que esta interacción se modifica cuando se recubre de $Mg(OH)_2$, en otras palabras, el AC carmínico está sujeto a dos interacciones.

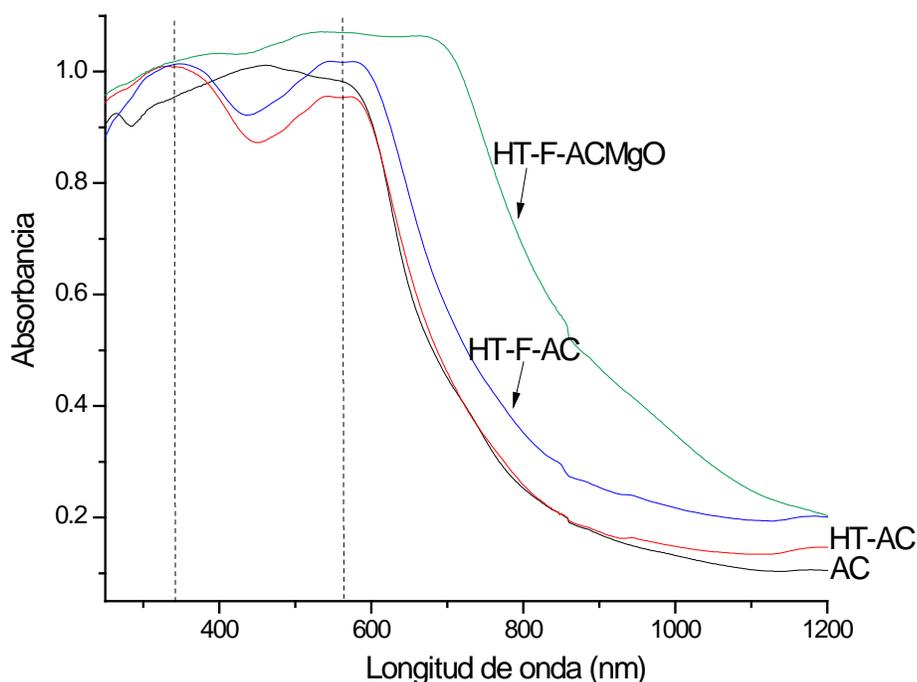


Figura 34. Espectro UV-Vis de las muestras: hidrotalcita con ácido carmínico (HT-AC), hidrotalcita fluorada con ácido carmínico (HT-F-AC) e hidrotalcita fluorada con ácido carmínico y un recubrimiento de $Mg(OH)_2$ (HT-F-ACMgO)

Los espectros UV-Vis de la figura 35, corresponden a los pigmentos híbridos con el colorante HN. En el espectro de referencia, HN, se observan dos bandas de absorción en 360 nm y 600 nm, correspondientes a transiciones $\Pi-\Pi^*$ sin embargo ésta última es muy ancha y pareciera que incluye dos bandas. En los espectros de HT-F-HN, HT-HN y HT-F-HNMgO sí se definen las tres absorciones, en 350 nm, 550 nm y 700 nm. En estos espectros no se observa un desplazamiento en los máximos de absorción en función de la

composición del pigmento. Al parecer las transiciones electrónicas no se modifican cuando el HN está adsorbido, es decir que los niveles de energía de los orbitales moleculares de la parte insaturada se mantienen prácticamente constantes y sólo debe estabilizarse HN en HT por interacciones polares débiles.

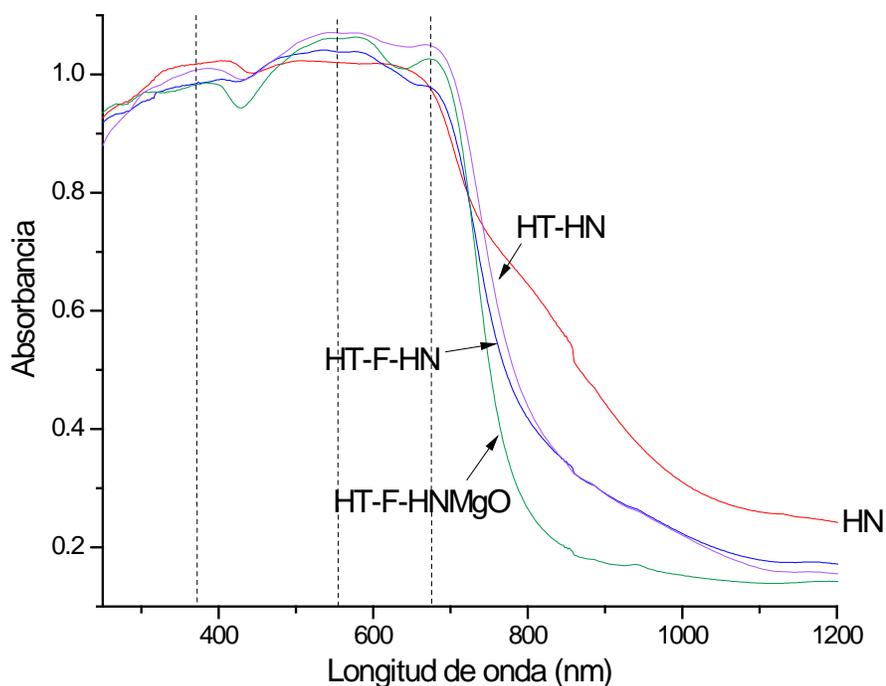


Figura 35. Espectro UV-Vis de las muestras: hidrotalcita con azul de hidroxinaftol (HT-HN), hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol (HT-F-HN) e hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol y un recubrimiento de $Mg(OH)_2$ (HT-F-HNMgO)

IV.1.2 Lixiviación del colorante de los pigmentos híbridos

Como se mencionó previamente, el colorante AC o el HN se adsorbió en los diferentes soportes. No obstante, el colorante estaba en exceso y se lavaron consecutivamente hasta que el agua de lavado fue incolora. Estas aguas de lavado se analizaron por espectroscopía UV-Vis para cuantificar el porcentaje de colorante lixiviado y establecer cual sistema híbrido era el más estable.

Capítulo 4. Resultados y discusión

Para determinar la concentración presente en las muestras se realizó una curva de calibración: absorbancia (A) en función de la concentración (C) de colorante, de acuerdo a la ley de Beer

$$A = \epsilon lC$$

Se prepararon soluciones de concentraciones conocidas y se midió la absorbancia a 530nm y 550nm para el ácido carmínico y el hidroxinaftol azul, respectivamente, a pH=9. La figura 36 muestra la cantidad de colorante (expresado en concentración) desorbido en cada uno de los pigmentos híbridos al final de los lavados. En este caso los resultados que se muestran corresponden a los lavados que se le realizaron a 0.25 g de pigmento (cada lavado se realizó con 20 ml de agua destilada).

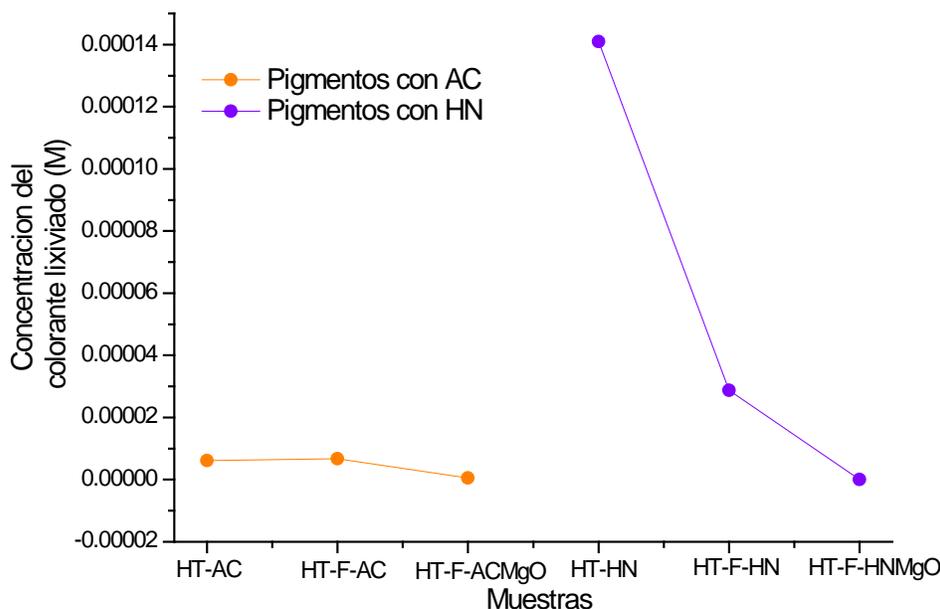


Figura 36. Concentraciones de colorante lixiviado después de varios lavados de los siguientes pigmentos: HT-AC, HT-F-AC, HT-F-ACMgO, HT-HN, HT-F-HN y HT-F-HNMgO

En la figura 37 se muestran los resultados del % de colorante que permanece en la matriz de hidrotalcita después de los lavados. En este caso se considera a los pigmentos híbridos como homogéneos, y de esta forma se obtiene el colorante total tanto de HN como AC que interacciona con la hidrotalcita esto considerando lo que se adicionó al principio de la síntesis (AC= 2.11×10^{-3} , HN= 2.58×10^{-3})

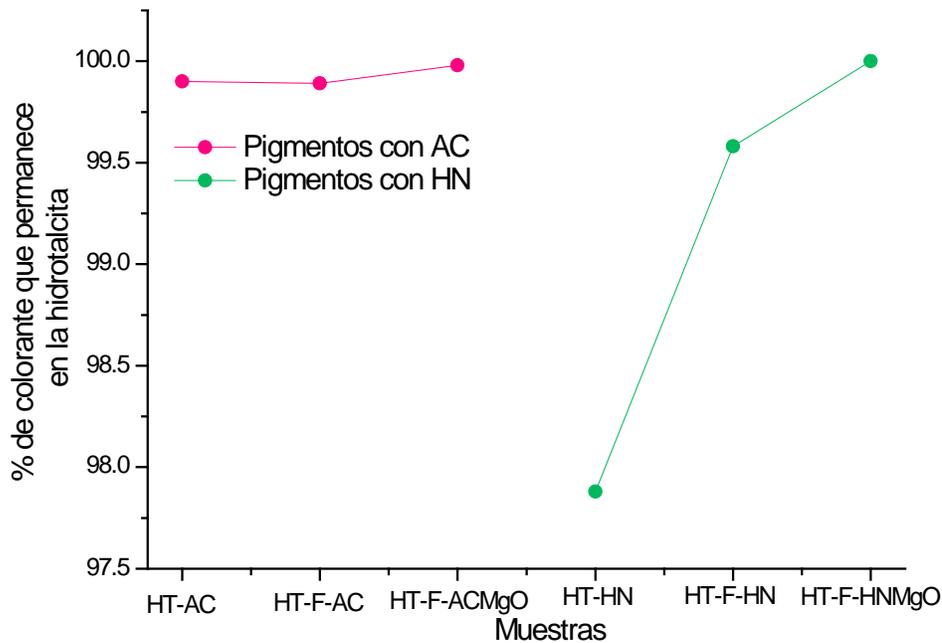


Figura 37. Porcentaje (%) de colorante que permanece en la hidrotalcita después de los lavados con agua desionizada en los siguientes pigmentos: HT-AC, HT-F-AC, HT-F-ACMgO, HT-HN, HT-F-HN y HT-F-HNMgO

Los resultados de la lixiviación son muy claros. Por un lado, evidencian que el AC se estabiliza más que HN en la matriz HT-F. Por otro lado, el resultado más relevante es que la adición de la fase magnesio, blindo al pigmento híbrido y evita la lixiviación del colorante, es decir, aun cuando el colorante esté débilmente interaccionando en la superficie de HT, el recubrimiento con $Mg(OH)_2$ impide que este colorante se solubilice en presencia de agua. En la figura 37 se puede observar que tanto los pigmentos con HN y AC mantienen arriba del 97 % de colorante puro en la matriz de hidrotalcita, eso quiere decir que el colorante es estable a pesar de las interacciones débiles que se generan entre colorante-hidrotalcita.

IV.1.3 Propiedades térmicas

En la figura 38 se presentan los termogramas de las muestras de hidrotalcita, hidrotalcita fluorada, funcionalizada con ácido carmínico y de la muestra con recubrimiento de MgO. En la curva correspondiente a HT se observan dos pérdidas de peso bien definidas, en la primera (de 30 °C a 190 °C) se pierde 12.5% en peso y se atribuye a un proceso de deshidratación que corresponde al agua adsorbida (fisisorbida en superficie y quimiosorbida). Posteriormente, entre 300 y 500°C, la muestra perdió 31.5% en peso, correspondiente a procesos de deshidroxilación y descarbonatación.

Comparando los termogramas de HT y HT-F, se observa que se desorbe más agua fisisorbida en HT-F, lo que se explica por el área superficial más alta de esta muestra. Si bien en esta etapa se desorbe el agua adsorbida sobre la partícula, la presencia de flúor tiende a atraer moléculas de agua. Por el contrario, en la segunda etapa de pérdida de peso, la presencia de flúor marca una diferencia significativa, es más, a 400°C las curvas se cruzan y la muestra sin flúor es la que pierde más peso, lo que se explica por la estabilización de especies MgF_xO_y , es decir que la deshidroxilación ocurre pero no la defluoración.

Al analizar las dos curvas de las muestras que contienen ácido carmínico (HT-AC y HT-F-AC), es claro que en la primera etapa HT-F-AC pierde ligeramente más peso que la muestra HT-AC, la cual corresponde a la pérdida de agua adsorbida en superficie, que, como ya se mencionó, puede variar dependiendo de cuanto se expuso la muestra al ambiente. En la segunda etapa no se nota el efecto del flúor, ya que ambas muestras pierden prácticamente el mismo peso y esto se atribuye a la presencia del compuesto orgánico. Pero si se comparan ambas muestras (HT-AC y HT-F-AC) con HT y HT-F se observa que al final del registro, los pigmentos pierden más peso que los soportes correspondientes, debido justamente a la adición de material orgánico el cual se descompone a temperaturas menores que la hidrotalcita.

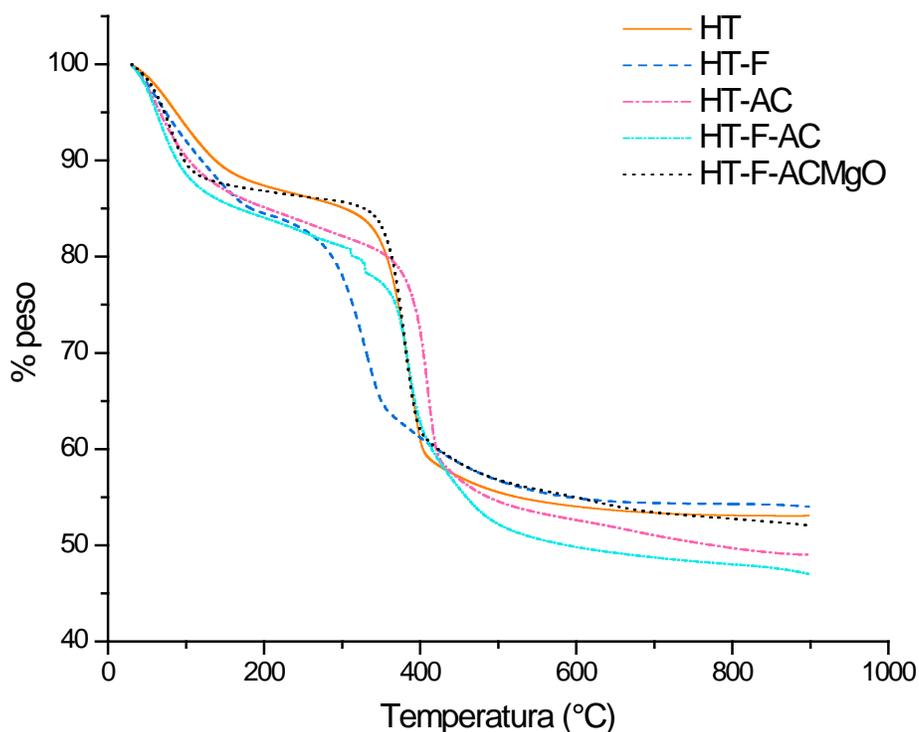


Figura 38. Curvas termogravimétricas de las de la hidrotalcita (HT), hidrotalcita fluorada (HT-F), hidrotalcita con ácido carmínico (HT-AC), hidrotalcita fluorada con ácido carmínico (HT-F-AC) e hidrotalcita fluorada con ácido carmínico y recubrimiento de $Mg(OH)_2$ (HT-F-ACMgO).

Si ahora se analiza el termograma de la muestra con recubrimiento de $Mg(OH)_2$ se observa que sigue casi el mismo comportamiento que la hidrotalcita sin flúor. Incluso en la etapa donde se registra mayor pérdida de peso, la muestra con $Mg(OH)_2$ pierde menos peso que la muestra HT, sin embargo, al final del proceso esto no es así, ya que la muestra con $Mg(OH)_2$ pierde más peso que HT, no obstante esta diferencia no es significativa. Pero, si ahora se compara HT-F-ACMgO con las muestras HT-AC y HT-F-AC, se puede apreciar que al final del análisis termogravimétrico, la muestra recubierta de $Mg(OH)_2$ pierde menos peso, lo que es de esperarse, ya que este material híbrido es el que tiene el porcentaje más bajo de material orgánico.

Los termogramas muestran que el sólido HT-F es el que pierde menos peso en la segunda etapa pero esto ocurre a temperaturas menores respecto a HT, indicando que la en efecto hay menos grupos OH por efecto de la funcionalización de las láminas con F. En el caso de

Capítulo 4. Resultados y discusión

las muestras con colorantes HT-AC, HT-F-AC, la pérdida de peso ocurre a temperaturas mayores respecto a HT-F, justo por la presencia del material orgánico, sin embargo la muestra con recubrimiento presenta pérdida de peso a temperaturas mayores en esta segunda etapa respecto a HT-AC, HT-F-AC y HT-F, por lo tanto el recubrimiento ayuda a estabilizar la parte orgánica del material híbrido.

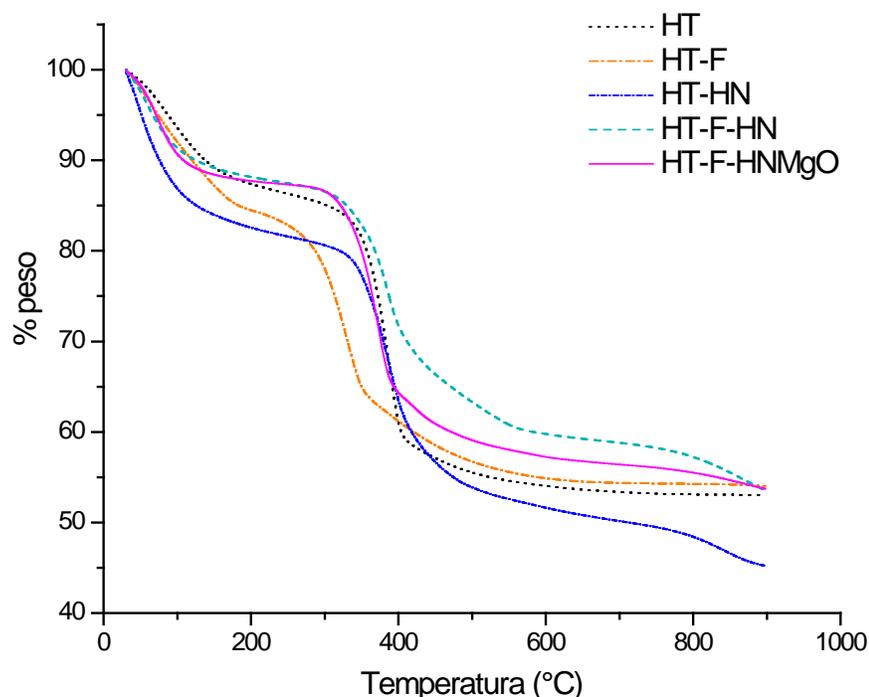


Figura 39. Curvas termogravimétricas de las de la hidrotalcita (HT), hidrotalcita fluorada (HT-F), hidrotalcita con azul de hidroxinaftol (HT-HN), hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol (HT-F-HN) e hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol y recubrimiento de $Mg(OH)_2$ (HT-F-HNMgO).

Las curvas de los pigmentos obtenidos con el colorante hidroxinaftol azul se muestran en la figura 39, en esta figura también se incluyeron nuevamente las curvas de las muestras de referencia. Al igual que en el caso de los pigmentos con AC, también se observan dos pérdidas importantes, la primera que corresponde a la deshidratación y la segunda etapa a la descarbonatación y deshidroxilación. Las muestras HT-HN y HT-F-HN no presentan diferencias importantes por la presencia de flúor en la segunda etapa, ambas pierden aproximadamente el 30% en peso, en este caso la estabilidad térmica por la presencia de

flúor no es tan evidente. No obstante, al final de análisis si es posible notar que pierde más peso la muestra sin flúor que la muestra fluorada.

Cuando este pigmento híbrido tiene un recubrimiento de $Mg(OH)_2$, la estabilidad térmica aumenta como consecuencia del aumento de materia inorgánica, el termograma muestra un comportamiento similar al de la hidrotalcita pura.

IV.1.4 Textura

La figura 40 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de las muestras HT, HT-F, HT-F-AC, HT-AC y HT-F-ACMgO.

Las isotermas HT y HT-F son del tipo IV según la IUPAC y confirman la mesoporosidad de los soportes tipo hidrotalcita. Las histéresis de estas isotermas son del tipo H-II, común para materiales mesoporosos, donde la distribución de tamaño y la forma de los poros no está bien definida.

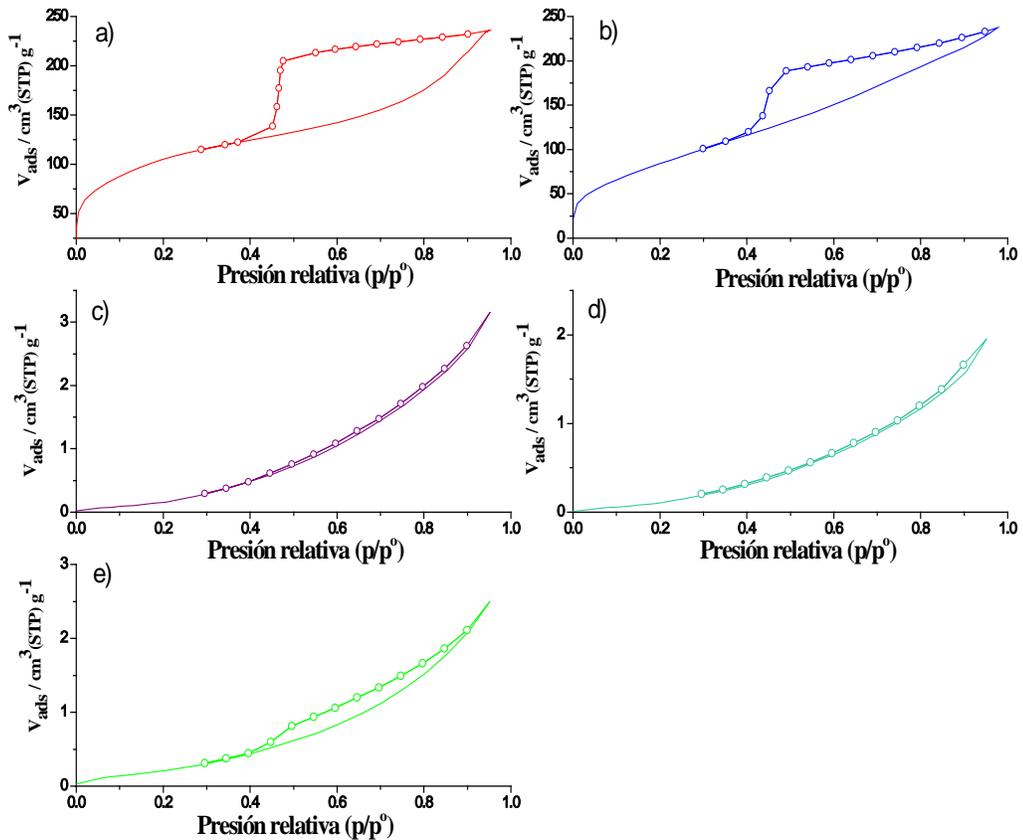


Figura 40. *Isotermas de adsorción-desorción N_2 de a) HT, b)HT-F, c) HT-F-AC, d)HT-F-ACMgO y e)HT-AC*

Las isotermas de los pigmentos HT-AC, HT-F-AC y HT-F-ACMgO, por el contrario, son del tipo II, que indican una sorción multicapa, común para materiales no porosos o macroporos. Estas isotermas tienen una histéresis tipo HIII, que se presenta en materiales con poros en forma de ranura debido a partículas en forma de placa, además no exhibe límite de adsorción en presiones relativas altas, cercanas a la presión de saturación.

La figura 41 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de las muestras HT-F-HN, HT-HN y HT-F-HNMgO. Las isotermas HT-HN y HT-F-HN son, al igual que en los pigmentos con AC, del tipo II indicando nuevamente una sorción multicapa, común para materiales no porosos o macroporos. Las histéresis de las isotermas HT-HN y HT-F-HN son del tipo HIII, característico de materiales compuestos por partículas laminares.

Capítulo 4. Resultados y discusión

La isoterma del pigmento HT-F-HNMgO es más interesante, ya que aún con el colorante, la isoterma es del tipo IV, es decir que mantiene la mesoporosidad y la meseta que presenta indica un llenado completo de poros. La isoterma de HT-F-HNMgO tiene una histéresis tipo II, por lo tanto es un material con poros de forma y distribución no muy bien definidos.

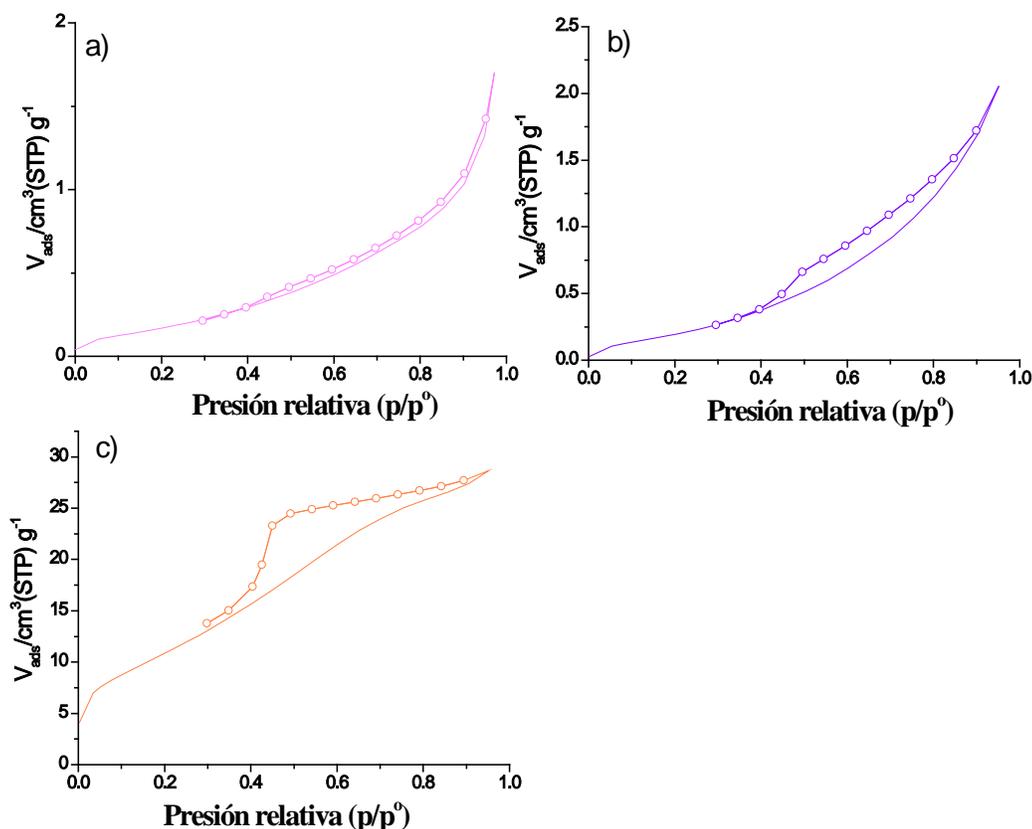


Figura 41. Isothermas de adsorción-desorción N_2 de a) HT-F-HN, b) HT-HN, c) HT-F-HNMgO

A partir de las isothermas se determinó el área superficial, utilizando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET), así como el volumen de poro, mientras que la distribución de tamaño de poro se determinó mediante el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH). En la tabla 9 se reportan los valores de los parámetros texturales que se obtuvieron con estos métodos.

Capítulo 4. Resultados y discusión

Tabla 9. *Parámetros texturales derivados de la adsorción de nitrógeno y aplicando el método BET y BJH.*

Muestras	Area superficial BET (m²/g)	V_p [cm³(STP)/g⁻¹]	Dp (nm)
HT	310.3	71.3	2.4
HT-F	338.1	77.6	2.4
HT-AC	1.5	0.3	3.2
HT-F-AC	3.2	0.7	3.7
HT-F-ACMgO	1.9	0.4	4.2
HT-HN	1.2	0.2	3.2
HT-F-HN	0.8	0.2	3.2
HT-F-HNMgO	42.4	9.7	3.2

La muestra HT-F muestra un área específica mayor si se compara con HT, sin embargo, el área superficial disminuye drásticamente en la muestra HT-AC, debido justamente a la adsorción de ácido carmínico. Esto sucede para todos los pigmentos, la presencia de flúor o hidróxido de magnesio no ayudan a desarrollar áreas específicas grandes. El colorante prácticamente ocupa toda el área específica disponible del soporte.

En cuanto al diámetro de poro, la adición de AC induce un aumento en el diámetro y aún más cuando la muestra se encuentra fluorada o cuando tiene un recubrimiento de Mg(OH)₂, por lo tanto ambos factores favorece la porosidad.

La textura de las muestras con el colorante HN se comporta de manera similar a las muestras con AC. Con la presencia del colorante disminuye drásticamente el área superficial comparada con HT-F y HT. Es más, la muestra HT-HN tiene ligeramente mayor área en comparación con la muestra fluorada (HT-F-HN), en este caso la presencia de flúor no favorece el área superficial tal como se observó con el colorante AC, pero a diferencia del efecto del recubrimiento sobre el pigmento con ácido carmínico en la muestra HT-F-HNMgO el área superficial sí aumentó, lo que está de acuerdo con la presencia de mesoporos.

El diámetro de poro de los tres pigmentos con el colorante HN no difiere significativamente, pero sí se observa un aumento en comparación a las muestras HT y HT-F.

IV.1.5. Microscopia electrónica de barrido

En la figura 42 se presentan las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido (SEM) de los pigmentos híbridos obtenidos con ácido carmínico y con azul de hidroxinaftol, así como de los soportes. Las micrografías muestran diferencias morfológicas significativas entre las muestras de HT y HT-F, mientras que la muestra libre de flúor se construye de partículas laminadas que se apilan para formar una superficie que tiende a ser lisa, la muestra con flúor forma aglomerados con una significativa porosidad a escala microscópica. Una vez más, se confirma que la presencia de flúor durante la síntesis es crucial para provocar cambios no solo estructurales sino también morfológicos en las HTs.

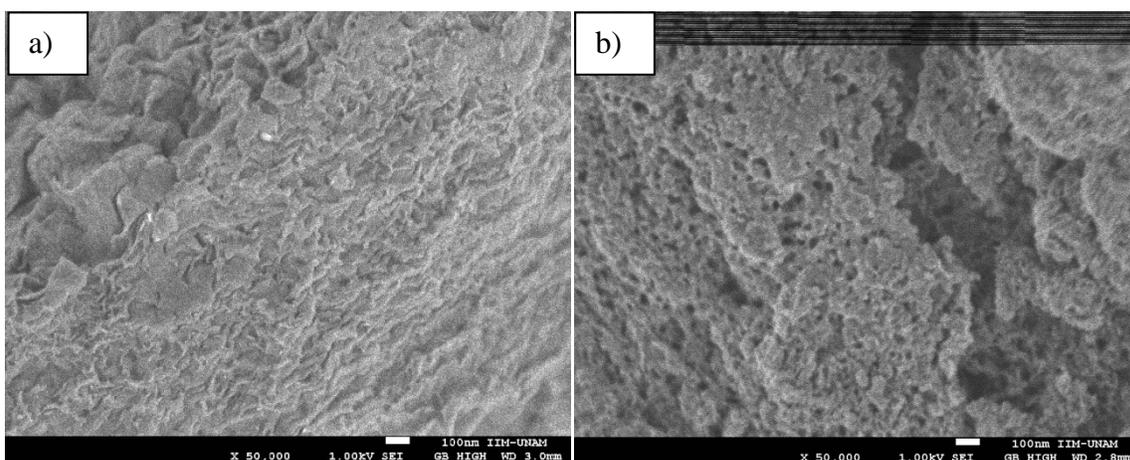


Figura 42. Imágenes obtenidas por SEM ($\times 50,000$) de la muestra HT (a) y la muestra HT-F (b)

En la figura 43 se muestran las imágenes obtenidas de los pigmentos HT-AC, HT-F-AC y HT-F-ACMgO, las propiedades morfológicas de HT se modifican con la adición del AC, aunque no significativamente. Se mantiene una superficie con láminas apiladas. En el caso del pigmento con recubrimiento de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, el material tiende a ser menos denso que HT o que HT-AC, se observa una superficie lisa pero también se observan poros en la escala microscópica. Esta superficie debe corresponder mayoritariamente a la fase de hidróxido de magnesio.

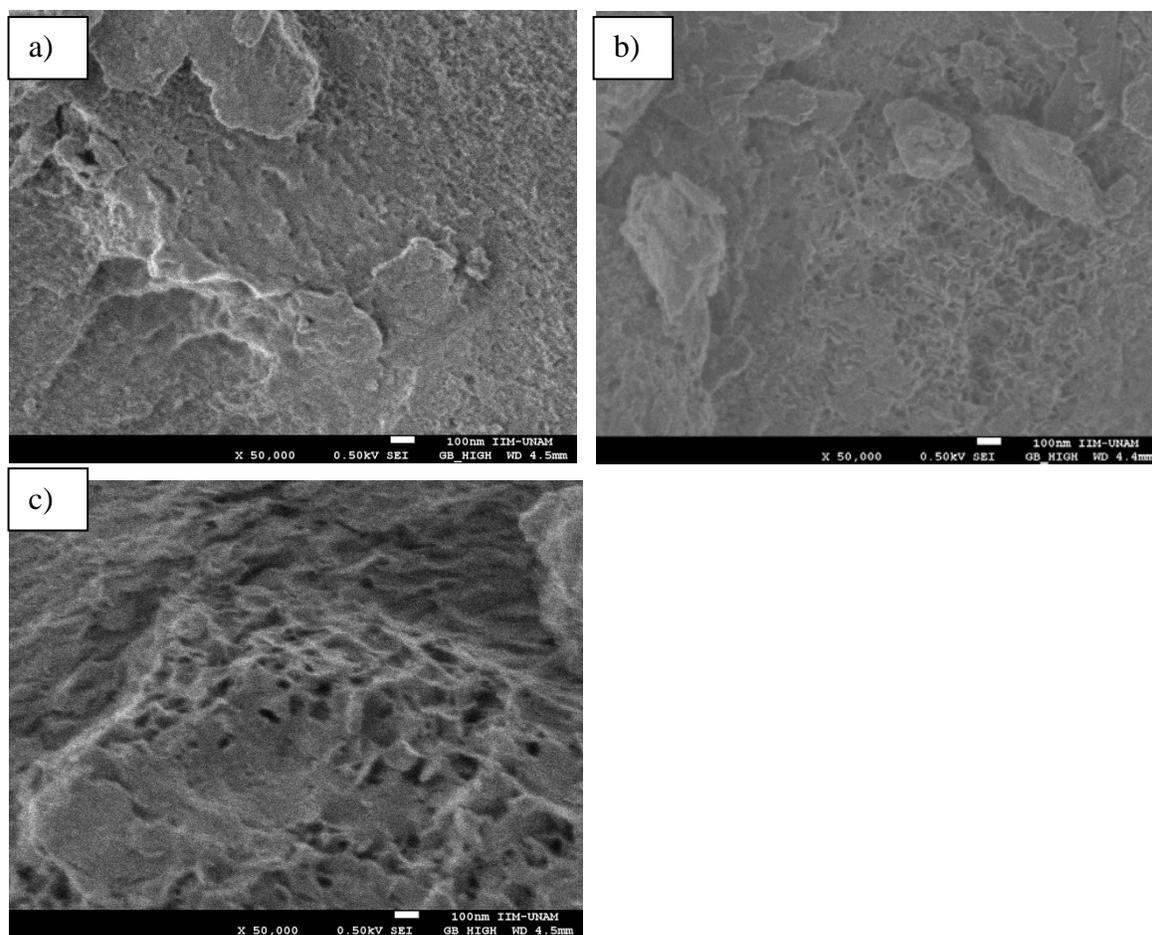


Figura 43. Imágenes obtenidas por SEM ($\times 50,000$) de la muestra HT-AC (a), HT-F-AC (b) y la muestra HT-F-ACMgO (c).

En la figura 44 se muestran las imágenes de los dos pigmentos que contienen azul de hidroxinaftol. Esta vez sí se observan cambios evidentes como consecuencia de la presencia de HN y de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Por un lado, la adición del colorante provoca que la superficie sea más rugosa que el soporte y resulta en una morfología de láminas desordenadas. Por otro lado, en HT-F-HNMgO las partículas más pequeñas son esféricas y se aglomeran para formar partículas más grandes de forma irregular, la aglomeración de las esferas también deja espacios vacíos que eventualmente deberían ser los que contribuyan a desarrollar el área específica como se evidenció por las isothermas adsorción-desorción de N_2 .

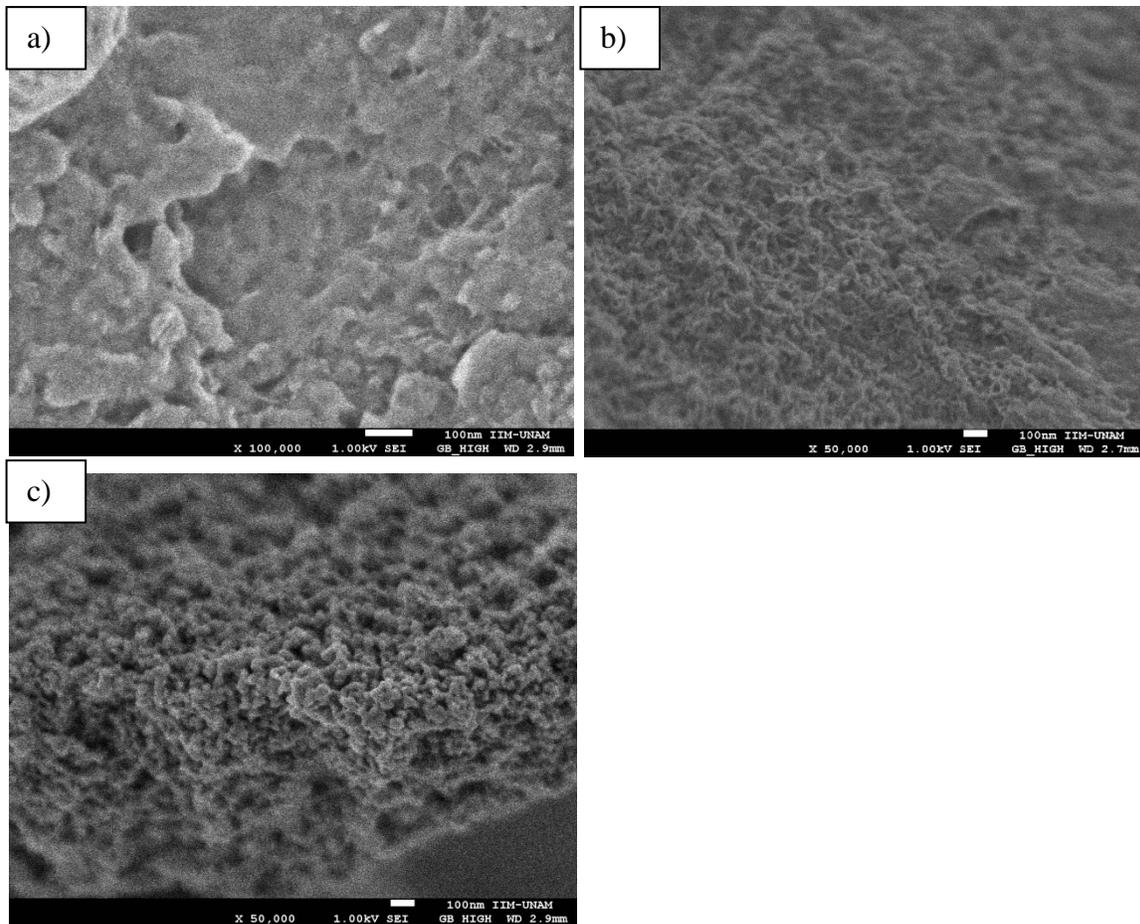


Figura 44. Imágenes obtenidas por SEM ($\times 50,000$) de la muestra HT-HN (a), HT-F-HN (b) y la muestra HT-F-HNMgO (c).

IV.2 Muestras obtenidas por efecto memoria

IV.2.1 Estructura

IV.2.1.1 Difracción de rayos X (XRD)

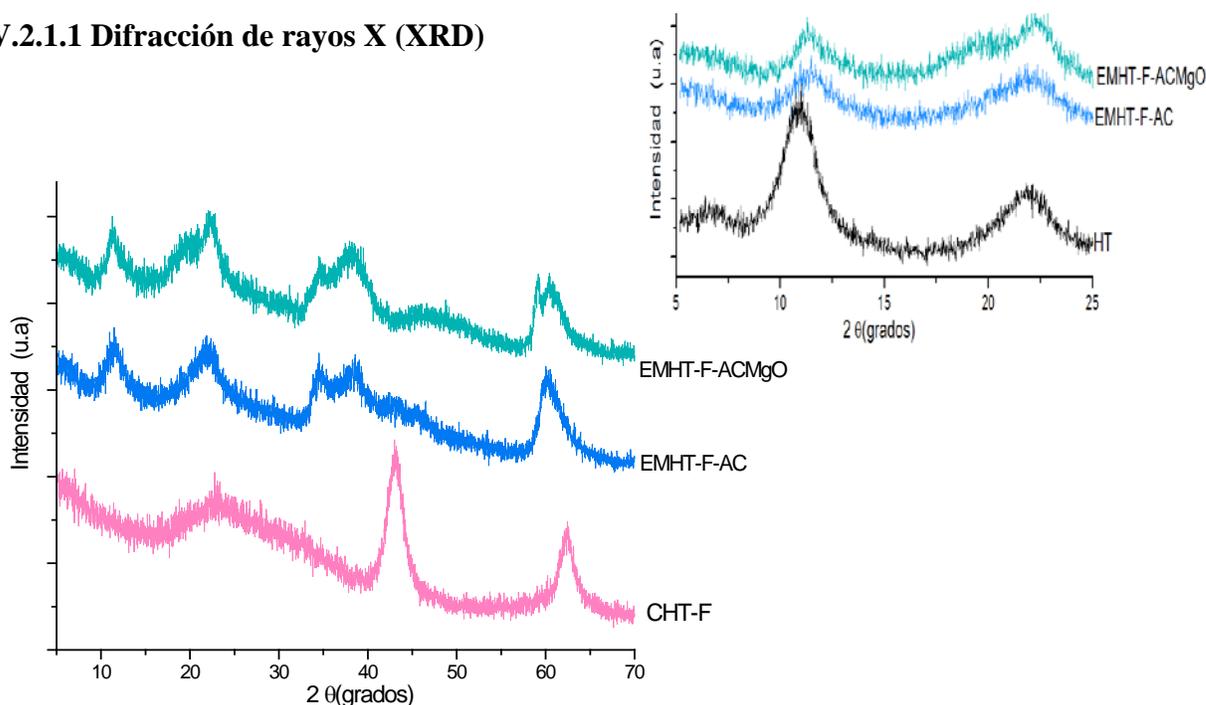


Figura 45. Difractograma de rayos-X de la hidrotalcita calcinada a 400°C para formar la mezcla de óxidos $Mg(Al)O$ (CHT-F), hidrotalcita fluorada con ácido carmínico, pigmento obtenido a través del método efecto memoria (EMHT-F-AC) e hidrotalcita fluorada con ácido carmínico y recubrimiento de $Mg(OH)_2$, pigmento obtenido a través del método efecto memoria (EMHT-F-ACMgO)

En la figura 45 se observa el difractograma de la hidrotalcita dopada con flúor que se trató térmicamente a 400°C, la estructura laminar desaparece, dando lugar a un óxido mixto $Mg(Al)O$ con estructura tipo periclusa [89]. La adición de la solución del colorante a este óxido mixto provocó la reconstrucción laminar, obteniéndose los pigmentos EMHT-F-AC y EMHT-F-ACMgO, con su difractograma de rayos X correspondiente al de una hidrotalcita. La rehidratación de los óxidos mixtos con la reconversión a hidrotalcita es bien conocida y comúnmente se refiere a ella como efecto memoria [90].

Si se compara la posición del pico (003) en los patrones XRD de EMHT-F-AC y de EMHT-F-ACMgO con la de la hidrotalcita (HT-F), recuadro de la figura 45, solo se observa en EMHT-F-AC un ligero desplazamiento a ángulos mayores, por lo tanto no hubo intercalación del colorante entre las láminas, de haber sido así el desplazamiento

Capítulo 4. Resultados y discusión

sería significativo a ángulos menores. En otras palabras, la recuperación de la estructura laminar se logra con la intercalación de CO_2 en forma de carbonatos. No obstante, este método para adsorber AC en HTs lleva a obtener muestras muy diferentes de las que se obtiene cuando el AC se adiciona desde la síntesis de la HT. En efecto, el color de la muestra EMHT-F-AC es rojo y el de las muestras HT-F-AC es púrpura, esto se debe a que los sitios donde se estabiliza el AC son diferentes. Cuando se adsorbe el AC en HT calcinada existen sitios de Al tetracoordinado que podrían funcionar como sitios de adsorción ácida.

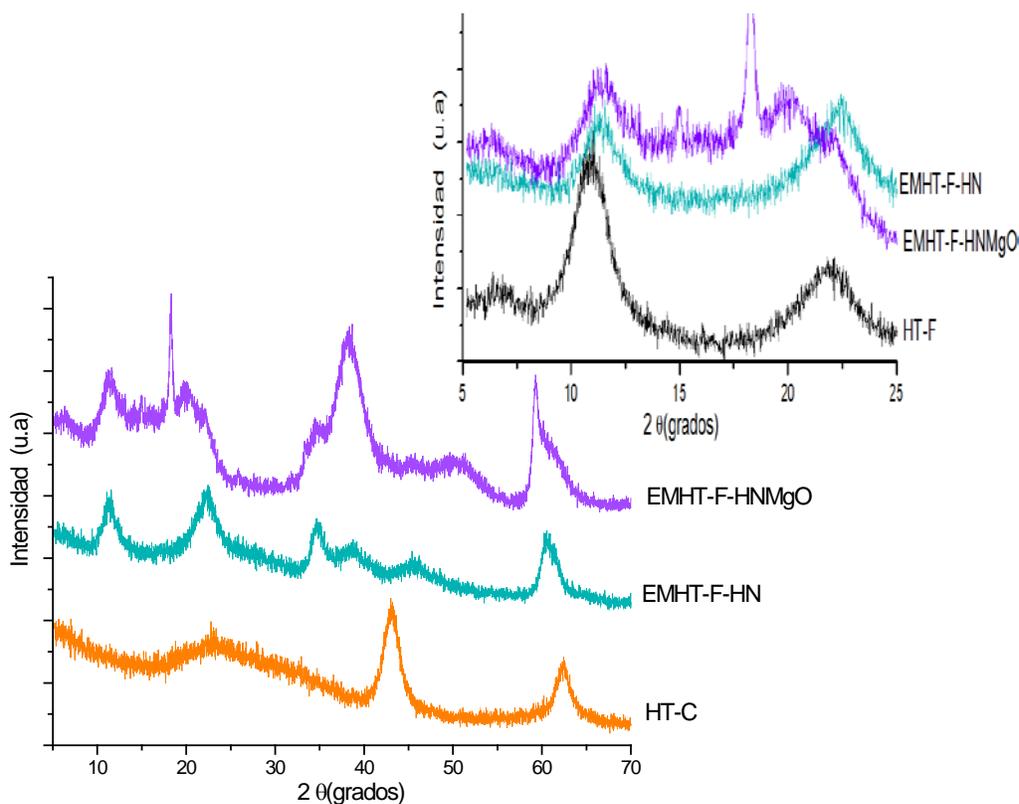


Figura 46. Patrones XRD de hidrotalcita calcinada a 400°C para formar la mezcla de óxidos $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ (HT-F), hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol, pigmento obtenido a través del método efecto memoria (EMHT-F-HN) e hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol y recubrimiento de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, pigmento obtenido a través del método efecto memoria (EMHT-F-HNMgO).

Los patrones XRD de los pigmentos con azul de hidroxinaftol se muestran en la figura 46. Nuevamente, los óxidos mixtos se reconstruyen por efecto memoria para dar una estructura laminar de EMHT-F-HN y EMHT-F-HNMgO. Tampoco en este caso, como en los

pigmentos con AC, se intercaló el colorante. Además, en el difractograma de EMHT-F-HNMgO se observa un pico adicional en 18 grados que se atribuye a un plano del $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

IV.2.1.2 Espectroscopía infrarrojo

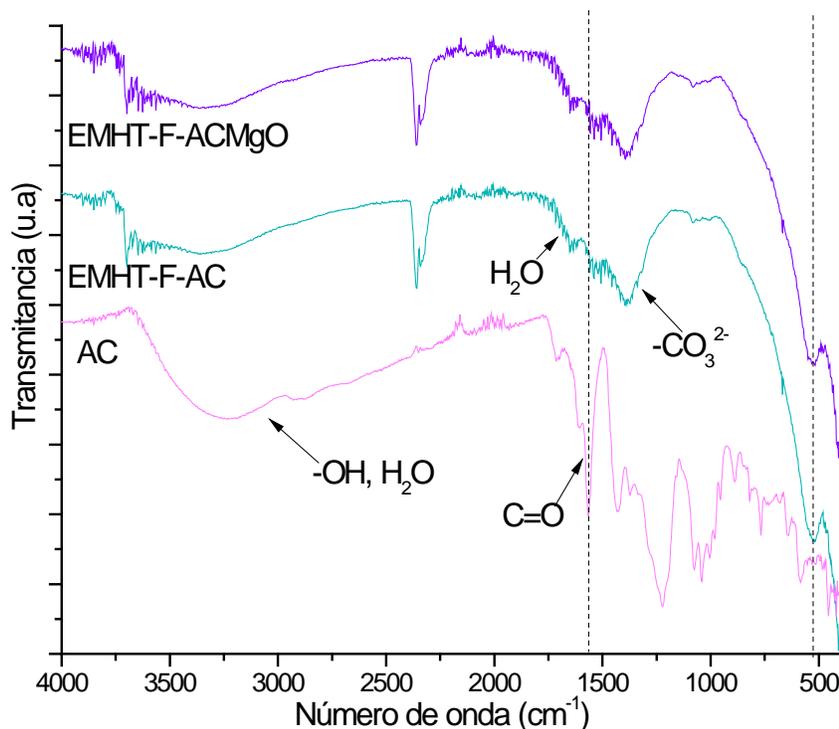


Figura 47. Espectro FTIR de: ácido carmínico (AC), hidrotalcita fluorada con ácido carmínico, pigmento obtenido a través del método efecto memoria (EMHT-F-AC) e hidrotalcita fluorada con ácido carmínico y recubrimiento de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, pigmento obtenido a través del método efecto memoria (EMHT-F-ACMgO),

La figura 47 muestra los espectros de los pigmentos híbridos obtenidos por efecto memoria. Todos los espectros, independientemente del colorante empleado, presentan bandas de absorción que corresponden a vibraciones de la estructura laminar: en 3500 cm^{-1} asignada a la elongación del enlace $-\text{OH}$, alrededor de 1400 cm^{-1} aparece la señal de vibración del CO_3^{2-} y en 600 cm^{-1} aparece la absorción para hacer vibrar el enlace Al-O .

En el espectro de EMHT-F-AC y de EMHT-F-ACMgO aparece una banda poco intensa a 1690 cm^{-1} que se atribuye al enlace C=O presente en el ácido carmínico, sin embargo, esta señal aparece a mayor número de onda comparándolo con el de AC puro (1600 cm^{-1}).

Capítulo 4. Resultados y discusión

Evidentemente, que el enlace C=O es una parte polar de la estructura del AC y que en principio podría estar interaccionado con los grupos polares del soporte HT-F.

En la figura 48 se muestran los espectros de FTIR de las muestras con azul de hidroxinaftol. Nuevamente la tendencia se repite, los espectros de las muestras EMHT-F-HN y EMHT-F-HNMgO presentan las bandas a la hidrotalcita hidratada, más dos bandas adicionales (a 1250 y 1050 cm^{-1}) que corresponden a grupos presentes en HN, los enlaces C-N y S=O, respectivamente. Aunque esta vez no existen desplazamientos importantes de estas bandas si se compara con el HN puro. Es decir, que la interacción HT-HN no implica una interacción fuerte de los grupos CN y SO.

Se observa que la presencia de la fase de magnesio en el pigmento hace que la banda de absorción del enlace Al-O se desplace a menor número de onda, es decir los enlaces Al-O y los enlaces Mg-O aparecen como una misma banda.

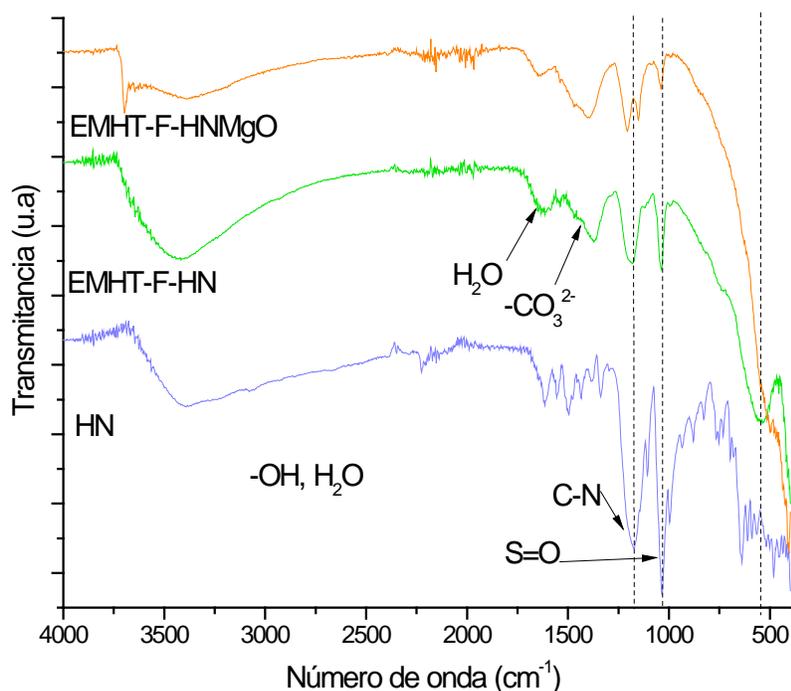


Figura 48. Espectro FTIR de: azul de hidroxinaftol (HN), hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol, pigmento obtenido a través del método efecto memoria (EMHT-F-HN) e hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol y recubrimiento de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, pigmento obtenido a través del método efecto memoria (EMHT-F-HNMgO)

IV.2.1.3 Espectroscopía (^{13}C , ^{27}Al y ^{19}F) MAS NMR

La figura 49 incluye los espectros RMN ^{13}C CP MAS de los pigmentos híbridos con AC que se obtuvieron a través del método efecto memoria. Las señales RMN se asignaron a los carbonos numerados según la figura 9.

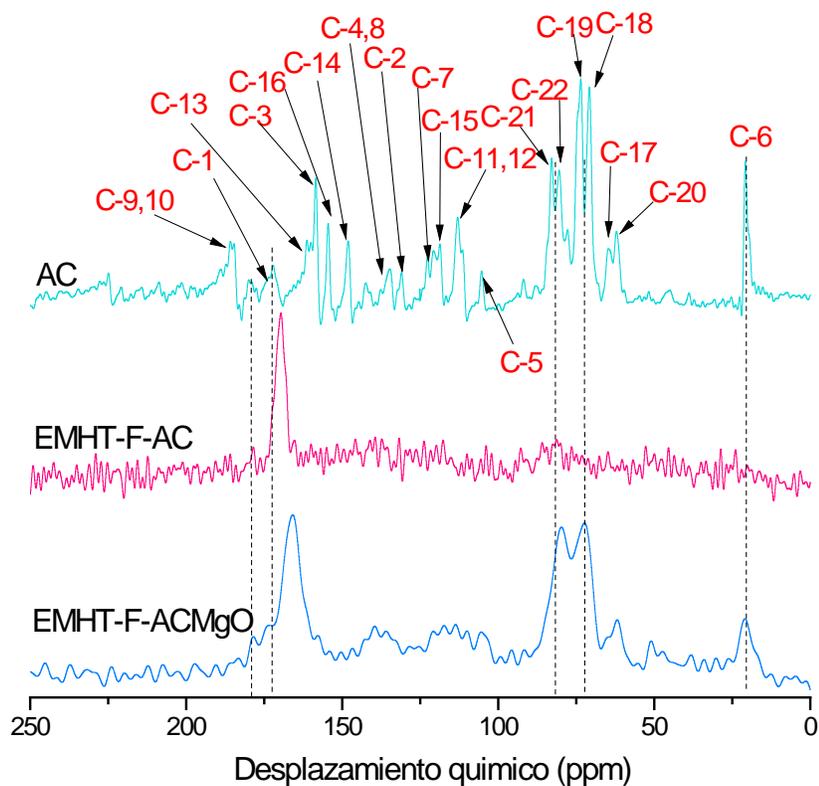


Figura 49. Espectro de ^{13}C CP MAS NMR del ácido carmínico (AC) y de los pigmentos híbridos obtenidos a través del método efecto memoria: hidrotalcita fluorada con ácido carmínico (EMHT-F-AC) e hidrotalcita fluorada con ácido carmínico y un recubrimiento de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (EMHT-F-ACMgO)

Si se compara el espectro EMHT-F-AC al de AC, se observan diferencias, tanto en la posición del desplazamiento como en su intensidad. Primero, debe aclararse que la relación señal ruido es baja y que es indicio de que la cantidad de colorante es más bajo en esta muestra que en las muestras preparadas por síntesis sol-gel. Aun así, es claro que las señales correspondientes a los carbonos aromáticos y a la unidad de glucosa son los más afectados, la intensidad disminuye significativamente, eso quiere decir que el ácido carmínico (a través de la unidad de glucosa y la parte aromática) interacciona fuertemente

Capítulo 4. Resultados y discusión

con la matriz de hidrotalcita fluorada, reduciendo la movilidad de esta parte de la molécula y cambiando su tiempo de relajación. No obstante, los resultados de XRD fueron contundentes para mostrar que el colorante no se hospedó entre las láminas, es decir que el colorante está en superficie, pero las interacciones colorante-HT son diferentes en los pigmentos obtenidos desde la síntesis que en los que se obtuvieron por efecto memoria.

En la figura 50 se muestran los espectros de ^{27}Al MAS NMR de los pigmentos con AC. Tanto en la muestra EMHT-ACMgO como en EMHT-F-AC aparece una señal en 9 ppm que como ya se mencionó anteriormente se atribuye a aluminios hexacoordinados. Al compararse con el espectro HT-F (figura 1), no se observa algún desplazamiento, solo que la señal de las muestras EMHT-ACMgO y EMHT-F-AC son ligeramente menos anchas que la muestra HT-F debido a una variación en la densidad electrónica por la presencia de AC y $\text{Mg}(\text{OH})_2$, pero en realidad nada significativo.

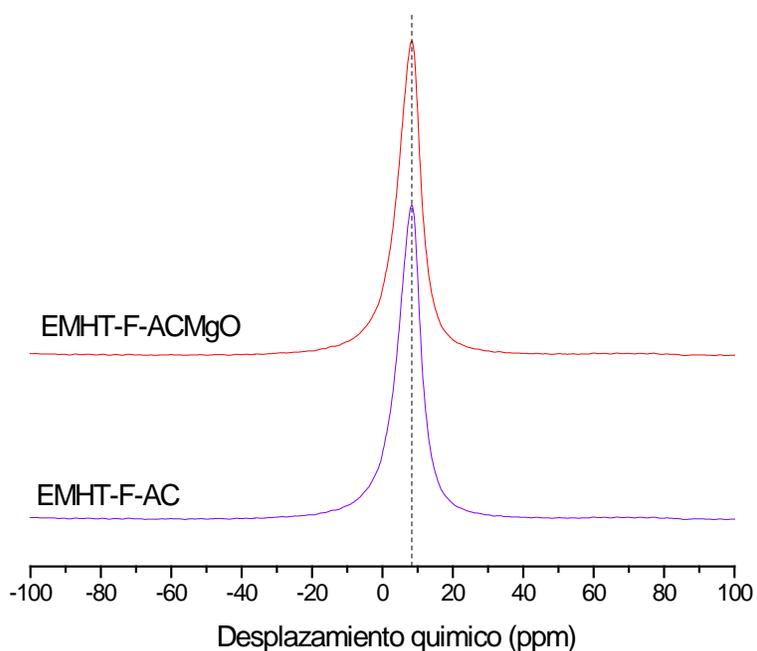


Figura 50. Espectro de ^{27}Al MAS NMR de los pigmentos híbridos obtenidos a través del método efecto memoria.: hidrotalcita fluorada con ácido carmínico (EMHT-F-AC) e hidrotalcita fluorada con ácido carmínico y un recubrimiento de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (EMHT-F-ACMgO)

Capítulo 4. Resultados y discusión

Los espectros ^{19}F MAS NMR de los pigmentos obtenidos con AC se presentan en la figura 51. El pigmento EMHT-F-AC presenta una señal simétrica centrada en -165 ppm, que está ligeramente desplazada a campo bajo si se compara con el espectro de la muestra obtenida por sol-gel, esto debería interpretarse como una pequeña variación en la densidad electrónica del flúor debida a que los sitios de adsorción del AC, esta vez, involucran más a pares Al-F. En el caso de la muestra EMHT-F-ACMgO, el pico RMN es tan ancho como el de la muestra sin recubrimiento de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, pero se definen dos hombros, uno a más alto campo y otro a más bajo campo que el máximo centrado a -165 ppm. Esto no es contundente para afirmar que los microdominios de $(\text{AlF}_6)^{3-}$ o $(\text{AlFO}_5)^{3-}$ se favorecen con este método.

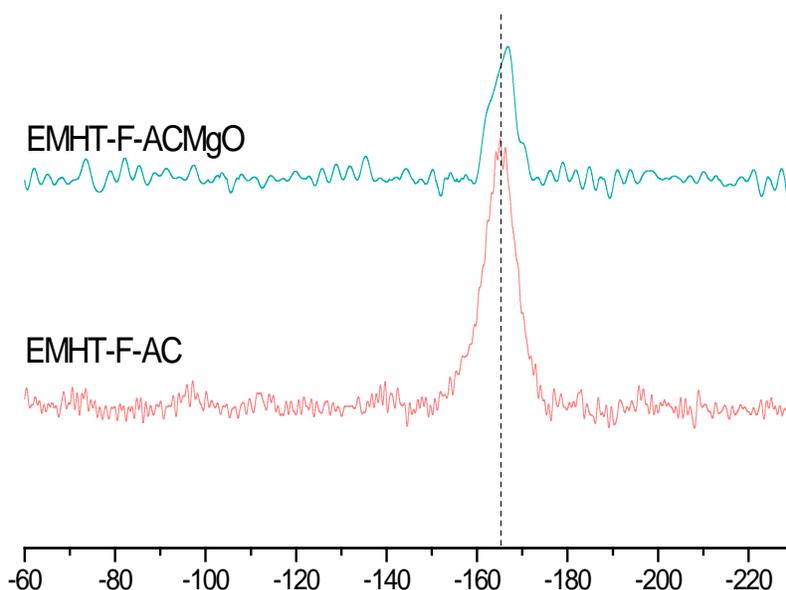


Figura 51. Espectro de ^{19}F RMN MAS de los pigmentos híbridos obtenidos a través del método efecto memoria: hidrotalcita fluorada con ácido carmínico (EMHT-F-AC) e hidrotalcita fluorada con ácido carmínico y un recubrimiento de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (EMHT-F-ACMgO)

La figura 52 muestra los espectros de ^{13}C CP MAS NMR de los pigmentos con HN a través del efecto memoria de las HT. En el espectro EMHT-F-HN la señal se ensancha en la región de 100-150 ppm, confirmando que los carbonos pierden un poco de la movilidad que tenían en el colorante HN libre, debido a interacciones del grupo aromático. La señal que corresponde a los carbonos 1 y 2 en la molécula HN de la figura 12 se desplaza 3

Capítulo 4. Resultados y discusión

ppm a campo alto cuando HN forma parte de EMHT-F-HN. Nuevamente, se sugiere que los carbonos 1 y 2 están fuertemente involucrados en la estabilización de HN sobre el soporte HT. Sin embargo hay que considerar que la señal de los carbonatos aparece en 170 ppm. Lo mismo ocurre en la muestra EMHT-F-HNMgO. Además, debe enfatizarse como las intensidades relativas varían, la señal de los carbonos 1 y 2 o carbonato se incrementan cuando el HN está como parte de los pigmentos híbridos preparados por efecto memoria, lo que confirma que el modo de relajación de las señales RMN se modifica por las interacciones con la superficie de HT. Muy probablemente deben interaccionar con pares ácido base de los óxidos mixtos, Mg(Al)O, que se involucran en un efecto memoria de una hidrotalcita. En el caso de que se tratara de un aumento en la intensidad debido a los carbonatos, se puede atribuir a consecuencia de que los carbonatos se encuentran solvatados y por lo tanto no interacciona fuertemente con las láminas de HT modificando nuevamente su tiempo de relajación y se obtiene una señal más intensa. Esta idea tratará de confirmarse a continuación con la MAS NMR de ^{27}Al .

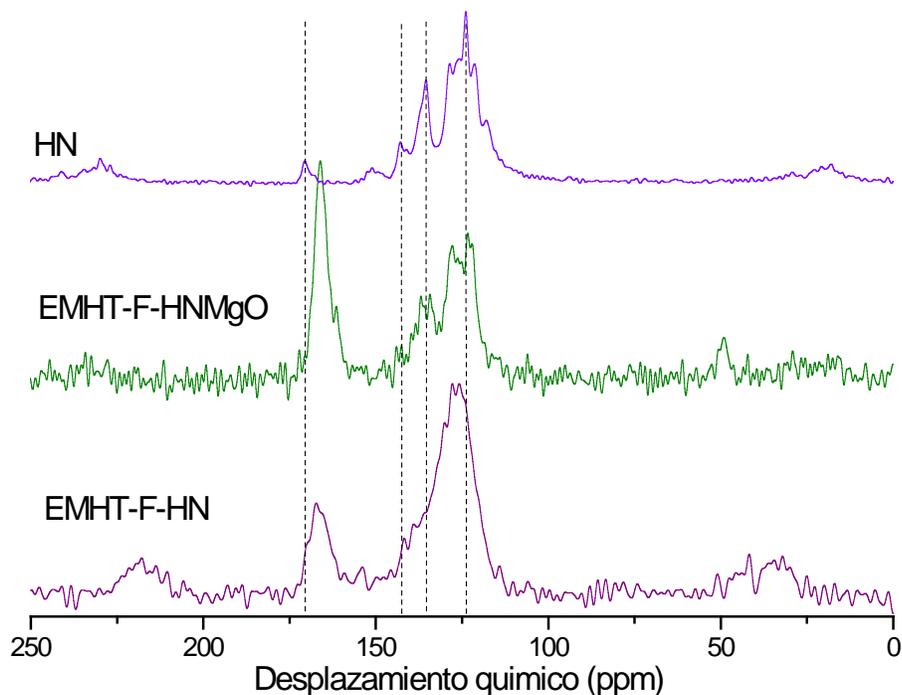


Figura 52. Espectro de ^{13}C CP MAS NMR azul de hidroxinaftol (HN) y de los pigmentos híbridos obtenidos a través del método efecto memoria: hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol (EMHT-F-HN) y hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol y un recubrimiento de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (EMHT-F-HNMgO)

Los espectros de ^{27}Al MAS NMR de los pigmentos híbridos con HN, figura 53, presentan una sola señal en 9 ppm, indicando que los aluminios están hexacoordinados. Las dos muestras presentan señales menos anchas respecto a la muestra fluorada libre de colorante, HT-F (figura 14), caso contrario a lo observado con las muestras obtenidas por sol-gel (pigmentos híbridos con HN), donde las bandas se ensanchaban por la presencia del colorante. Este resultado es relevante, primero por la ausencia de señal alrededor de 50 ppm, evidenciando que la recuperación de la estructura laminar es total en los pigmentos EMHT-F-HNMgO y EMHT-F-HN. Segundo, la disminución del ancho del pico con respecto a los pigmentos obtenidos desde la síntesis sol-gel confirma que la laminación es diferente, lográndose ambientes químicos más homogéneos en los pigmentos que emergieron del método efecto memoria.

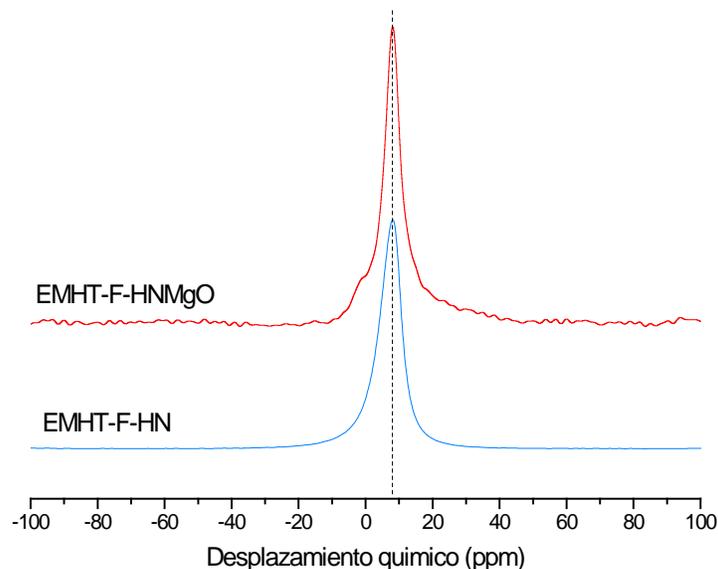


Figura 53. Espectro de ^{27}Al MAS NMR de los pigmentos híbridos obtenidos a través del método efecto memoria.: hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol (EMHT-F-HN) y hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol y un recubrimiento de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (EMHT-F-HNMgO)

En la figura 54 se muestra el espectro de ^{19}F MAS NMR de las muestras EMHT-F-HNMgO y EMHT-F-HN. Ambos espectros se componen de una señal alrededor de -165 ppm. Aún cuando el pico RMN en la muestra de EMHT-F-HN está ligeramente desplazado a la izquierda, no se puede concluir que esta muestra tenga más oxígeno que flúor coordinado a los aluminios y magnesio, la diferencia entre las señales no llega a ser de 5 ppm que es la diferencia que se ha reportado cuando un O reemplaza a un F en especies de tipo $\text{AlF}_{6-x}\text{O}_x$.

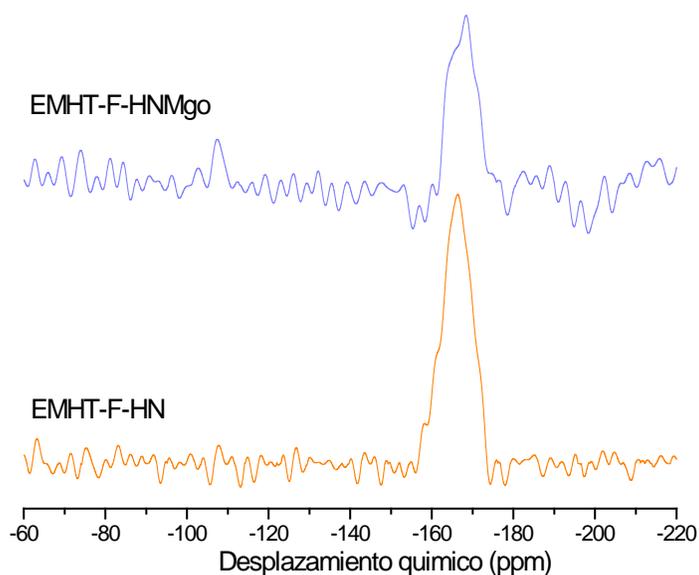


Figura 54. Espectro de ^{19}F MAS NMR de los pigmentos híbridos obtenidos a través del método efecto memoria: hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol (EMHT-F-HN) y hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol y un recubrimiento de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (EMHT-F-HNMgO)

IV.2.1.4 Espectroscopía UV-Vis

En la figura 55 se muestran los espectros de UV-Vis de los pigmentos con AC. Como ya se presentó antes, el AC puro sólo presenta una absorción en 450 nm. En cambio, los espectros de los pigmentos EMHT-F-AC y EMHT-F-AC nuevamente presentan dos bandas de absorción en 355 nm y 560 nm. La posición de estas dos bandas cambia ligeramente de aquella observada para los pigmentos sintetizados desde la síntesis sol-gel. Aún cuando la forma del espectro se mantiene, en los pigmentos preparados por efecto memoria las bandas se desplazan hacia el rojo. Esto quiere decir que la interacción de AC debe ser nuevamente con centros aluminio pero que la interacción es ligeramente diferente, muy probablemente, debido a que en el efecto memoria hay aluminios tetracoordinados, la interacción sea con estos sitios. Lo que aparentemente es un cambio sutil en los espectros de absorción, es significativo al ojo humano ya que los pigmentos preparados desde la síntesis sol-gel fueron a la vista purpuras, mientras que los preparados por efecto memoria fueron rojos.

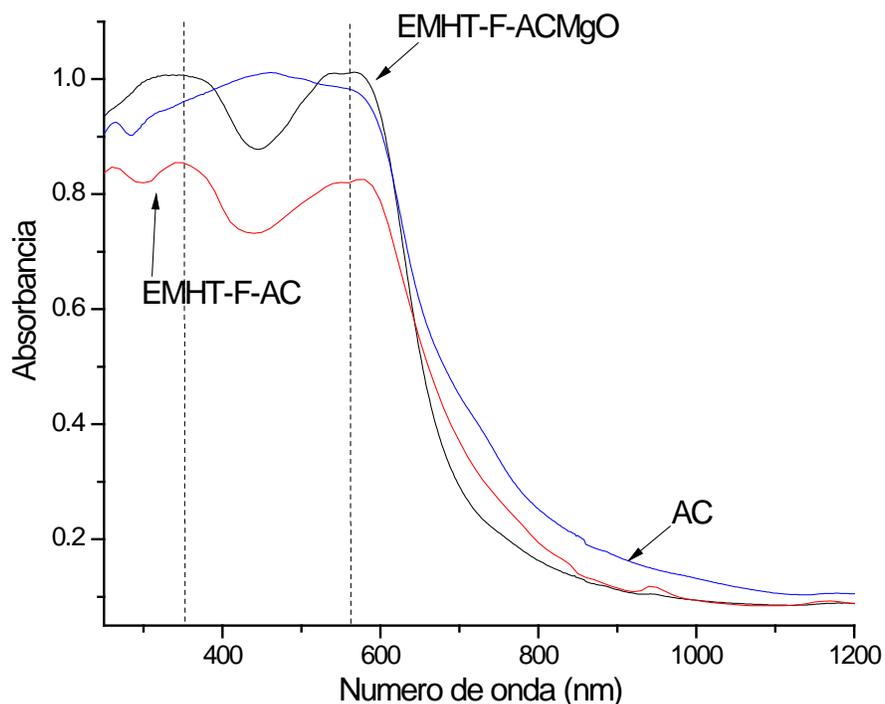


Figura 55. Espectro UV-Vis de las muestra obtenidas por efecto memoria s: ácido carmínico (AC), hidrotalcita fluorada con ácido carmínico (HT-F-AC) e hidrotalcita fluorada con ácido carmínico y un recubrimiento de $Mg(OH)_2$ (HT-F-ACMgO)

La figura 56 muestra los espectros de las muestras obtenidas por efecto memoria de los pigmentos híbridos con HN. Se incluye el espectro de HN presenta antes con sus dos absorciones en 360 nm y 550 nm. Al igual que en el caso de los pigmentos preparados por síntesis sol-gel, los espectros de los pigmentos EMHT-F-HN y EMHT-F-HNMgO tienen tres absorciones, alrededor de 360 nm, 490 nm y 690 nm. Las posiciones de estas bandas están ligeramente desplazadas al rojo si se comparan con las encontradas para los pigmentos preparados por sol-gel. Nuevamente, se asume que la presencia de aluminios insaturados (tetra coordinados) juega un papel importante para coordinar al colorante.

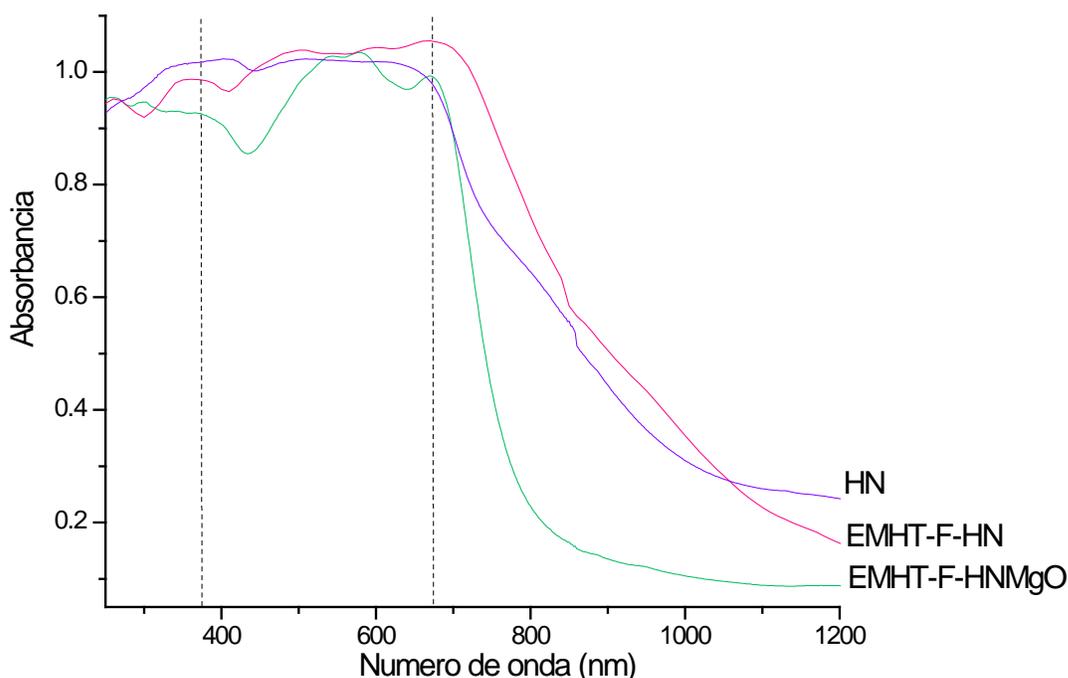


Figura 56. Espectro UV-Vis de las muestra obtenidas por efecto memorias: hidrotalcita con azul de hidroxinaftol (HT-HN), hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol (HT-F-HN) e hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol y un recubrimiento de $Mg(OH)_2$ (HT-F-HNMgO)

IV.2.2 Propiedades térmicas (Análisis Termogravimétrico, TGA)

Comparando los termogramas de las muestras EMHT-F-AC y EMHT-F-ACMgO (Figura 57) se observa que en la primera etapa de deshidratación, la pérdida es prácticamente la misma en ambas muestras. En la segunda etapa de deshidroxilación la muestra EMHT-F-ACMgO, pierde el 27 % en peso entre 140°C-400°C, mientras que EMHT-F-AC pierde 23% en un intervalo de 110°C- 420°C.

La muestra EMHT-F-HN pierde el 32 % en peso (110°C-500°C) en la segunda etapa, mientras que EMHT-HNMgO pierde el 28 % entre 110°C-540°C. Lo que se observa es que la muestra con recubrimiento $Mg(OH)_2$ presentan menos pérdida de peso, tanto en la segunda etapa como al final del análisis termogravimétrico, como consecuencia de que el material híbrido tiene menos material orgánico. Sin embargo no es lo que se observa en los pigmentos con AC, donde la muestra que menos pierde peso es la que no tiene

Capítulo 4. Resultados y discusión

recubrimiento (EMHT-F-AC), posiblemente los sitios de adsorción que actúan como captadores de AC, cuando éste se descompone se liberan y vuelven a captar los productos de descomposición de AC, específicamente CO_2 . Está muy bien documentado que las hidrotalcitas calcinadas son muy buenos captadores de CO_2 .

La diferencia que se encuentra entre las muestras obtenidas por sol-gel y las de efecto memoria es que las muestras con recubrimiento tanto del pigmento con AC y HN sinterizadas por sol-gel, tenían un comportamiento similar a la hidrotalcita pura sin embargo no sucede lo mismo con las muestras EMHT-F-ACMgO y EMHT-F-HNMgO ya que incluso pierden menos peso que la hidrotalcita pura y a una mayor temperatura, eso quiere decir que la cantidad y la manera en la que se estabiliza el colorante la determina el método de preparación.

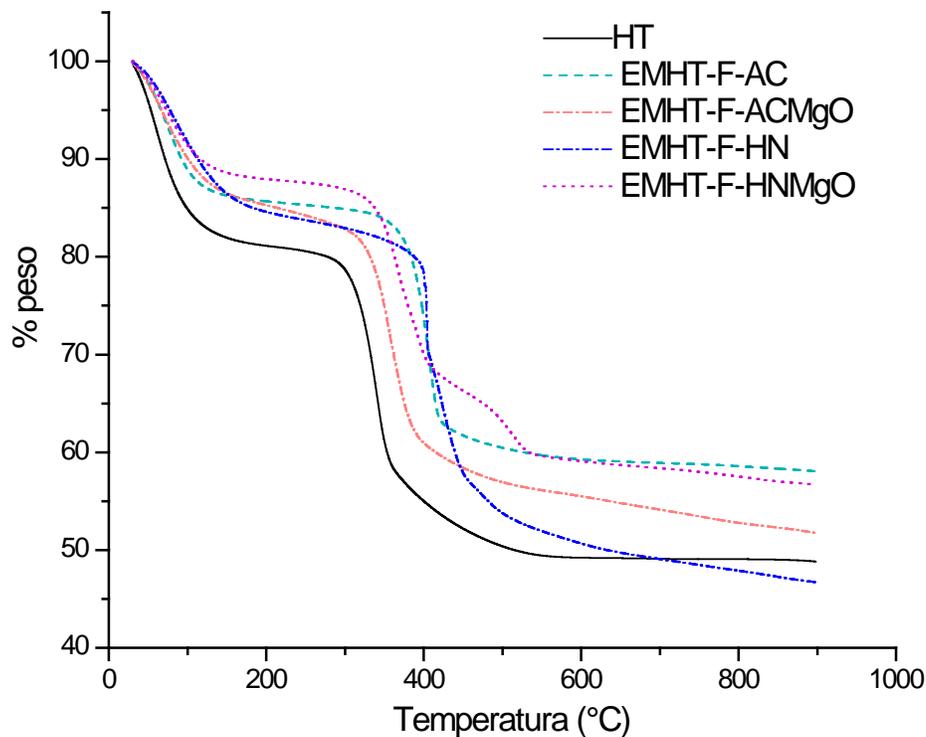


Figura 57. Curvas termogravimétricas de los pigmentos híbridos obtenidos a través del método efecto memoria: hidrotalcita fluorada con HN (EMHT-F-HN), hidrotalcita fluorada con HN y un recubrimiento de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (EMHT-F-HNMgO) hidrotalcita fluorada con AC (EMHT-F-AC) y hidrotalcita fluorada con AC y un recubrimiento de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (EMHT-F-ACMgO)

IV.2.3 Textura

En la figura 58 se muestran las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los pigmentos EMHT-F-AC, EMHT-F-HN, EMHT-F-ACMgO y EMHT-F-HNMgO. Las isothermas sin el recubrimiento de hidróxido de magnesio, EMHT-F-AC y EMHT-F-HN, son del tipo II, revelando que estos pigmentos son no porosos o macroporosos, es decir que la fase orgánica recubre a la inorgánica evitando que el N_2 pueda llegar a los poros del soporte. Por el contrario, las isothermas de EMHT-F-ACMgO y EMHT-F-HNMgO son del tipo II, es decir que el N_2 se adsorbe en multicapas, lo que revela que estos pigmentos tienden a ser porosos, explícitamente meso y macroporosos.

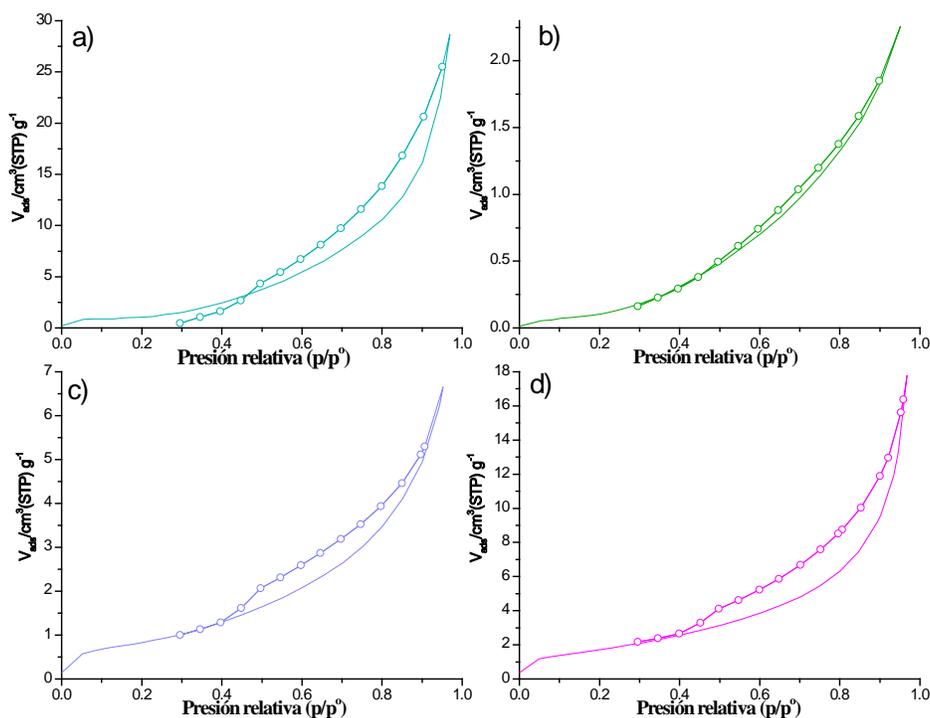


Figura 58. Isothermas de adsorción-desorción N_2 de a) EMHT-F-AC, b) EMHT-F-HN, c) EMHT-F-ACMgO, d) EMHT-F-HNMgO

Según la clasificación de la IUPAC, las isothermas de todos los pigmentos, con HN o AC, y preparados por efecto memoria muestran una histéresis de tipo HIII, la cual es característica de materiales construidos por partículas laminares. Las muestras obtenidas

Capítulo 4. Resultados y discusión

por efecto memoria, a diferencia de las muestras que fueron obtenidas por sol-gel, adsorben nitrógeno a presiones relativas ligeramente más altas. A partir de los datos de adsorción de nitrógeno se calcularon los valores texturales que se reportan en la tabla 10. En general, los cuatro pigmentos presentan área superficial baja, en comparación a la hidrotalcita fluorada. Lo que se debe enfatizar en las muestras EMHT-F-AC y EMHT-F-ACMgO es una disminución del área superficial y del diámetro de poro cuando la muestra tiene recubrimiento de $Mg(OH)_2$, es decir la muestra pierde porosidad. En el caso de EMHT-F-HN y EMHT-F-HNMgO, se observa un aumento del área superficial, mientras que el diámetro de poro se mantiene igual.

Tabla 10. *Parámetros texturales derivados de la adsorción de nitrógeno, aplicando el método BET y BJH*

Muestras	Area superficial BET (m²/g)	V_p [cm³(STP)/g⁻¹]	Dp (nm)
EMHT-F-AC	8.5	0.7	3.7
EMHT-F-ACMgO	3.6	0.8	3.2
EMHT-F-HN	1.5	0.3	3.2
EMHT-F-HNMgO	7.0	1.6	3.2

Este comportamiento se observó también en la serie de muestras preparadas por el método sol-gel, en donde el recubrimiento provocó una disminución del área superficial cuando se trata la muestra con ácido carmínico, e igualmente si se comparan los resultados obtenidos por sol-gel de la muestra con azul de hidroxinaftol también se observó un aumento del área superficial cuando se tiene un recubrimiento de $Mg(OH)_2$. Eso quiere decir que se obtiene materiales más porosos cuando se utiliza el colorante azul de hidroxinaftol, esto en el caso de obtener un pigmento híbrido con recubrimiento. Este resultado también evidencia que lo único que varía con el método de preparación es la naturaleza del sitio de adsorción donde se adsorbe el colorante.

IV.2.1.6 Microscopia electrónica de barrido

En la figura 59 se muestran dos imágenes obtenidas por SEM de dos pigmentos que se prepararon por el método efecto memoria, utilizando AC como colorante. Las propiedades morfológicas de estos dos pigmentos difieren de aquellas de los pigmentos con AC obtenidos por síntesis sol-gel. La imagen de EMHT-AC, se asemeja a hojuelas que tienden a ensamblarse para formar una red de pétalos de rosa que aun no se ha terminado de estructurar totalmente. La morfología de pétalos de rosa es común en HTs rehidratadas pero evidentemente que la presencia de ácido carmínico impide una completa formación de esta morfología. No obstante, con la adición del $Mg(OH)_2$ la morfología cambia nuevamente, se genera una superficie mucho más rugosa e irregular en comparación a EMHT-F-AC.

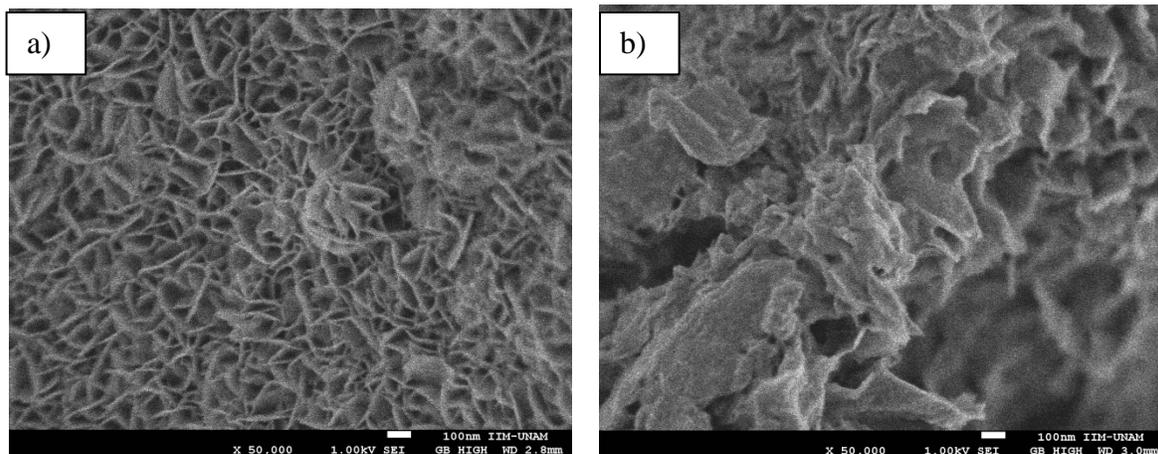


Figura 59. Imágenes obtenidas por SEM ($\times 50,000$) de la muestra EMHT-F-AC (a) y la muestra EMHT-F-ACMgO (b).

En la figura 60, se muestran las imágenes de microscopía electrónica de los pigmentos híbridos con azul de hidroxinaftol. El pigmento sin recubrimiento tiene una superficie que tiene a ser lisa y el pigmento con $Mg(OH)_2$ genera una superficie mas rugosa. A diferencia de los pigmentos con AC, el colorante HN no conduce a pigmentos con morfología de hojuelas, es decir, se adsorbe en los óxidos mixtos durante el efecto memoria y las láminas reconstruidas no se ordenan mejor que antes del efecto memoria. Aquí debe jugar un papel muy importante la rehidratación [91], parece que el HN compite con H_2O por los sitios de adsorción, resultando en morfologías diferentes en presencia o ausencia de HN.

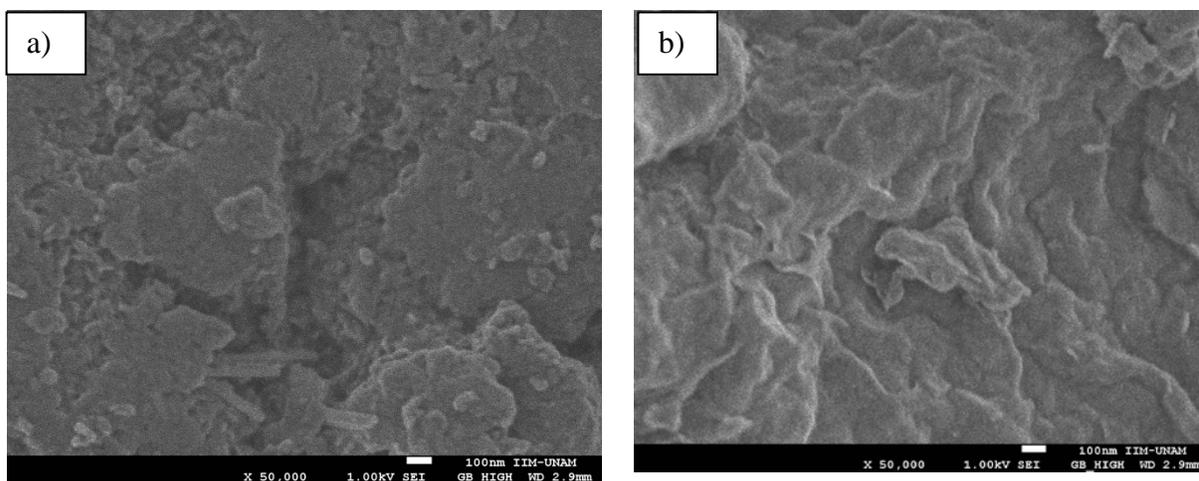


Figura 60. Imágenes obtenidas por SEM ($\times 50,000$) de la muestra EMHT-F-HN (a) y la muestra EMHT-F-HNMgO (b).

IV.3 Muestras envejecidas

IV.3.1 Obtenidos por método sol-gel.

IV.3.1.1 Estructura

IV.3.1.1.1 Difracción de rayos X

La figura 61 muestra los difractogramas de rayos X de los materiales híbridos envejecidos aceleradamente por tres meses (sometido a ciclos de humedad, temperatura y radiación UV) simulando un envejecimiento real de tres años.

La relevancia del envejecimiento se establece si se comparan los difractogramas de las muestras antes y después del envejecimiento. Así, se observa que, en general, la estructura de la hidrotalcita se mantiene. Un cambio es notorio, el patrón de XRD de la muestra VHT-F-AC tiene picos más definidos que el de HT-F-AC (figura 19), es decir que con el envejecimiento las láminas se ordenan mejor, esto es posible porque durante el envejecimiento la muestra está expuesta a ciclos de humedad haciendo que el ácido carmínico que interacciona con las láminas de la hidrotalcita se reacomode. Este mismo efecto se observó en la muestra LHT-F-AC (figura 20) que después de lavarse se obtuvo un material más ordenado. El distinto acomodo antes y después de los lavados se atribuía a que el proceso de laminado era más lento en la muestra con flúor y que el lavado permitía

el acomodo de las láminas y por lo tanto se obtenía un material más ordenado, este mismo proceso podría estar ocurriendo con la muestra envejecida VHT-F-AC.

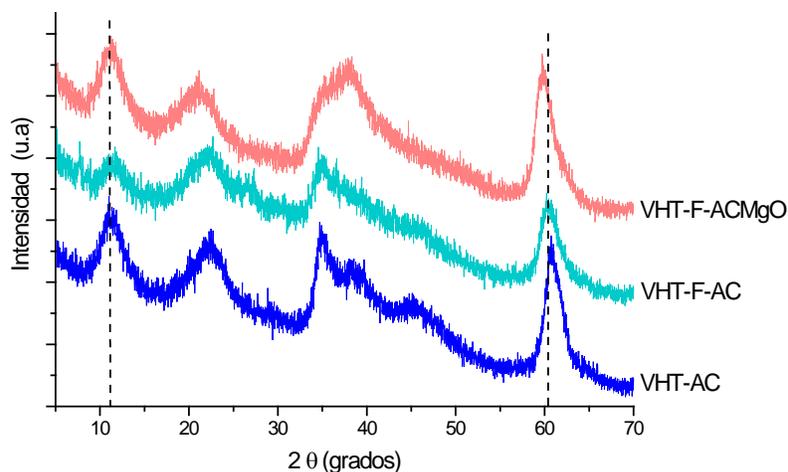


Figura 61. Patrón de XRD de las muestras envejecidas: hidrotalcita con ácido carmínico (VHT-AC), hidrotalcita fluorada con ácido carmínico (VHT-F-AC) e hidrotalcita fluorada con ácido carmínico y recubrimiento de $Mg(OH)_2$ (VHT-F-ACMgO).

En la figura 62 se muestran los difractogramas de los pigmentos híbridos envejecidos con azul de hidroxinaftol. Las únicas muestras que presentan cambios son: VHT-HN y VHT-F-HN, en ambos casos los planos corresponden a la hidrotalcita sin embargo en la muestra VHT-HN la laminación se afectó, dando lugar a otro plano casi nulo a $2\theta = 16^\circ$, este comportamiento se puede atribuir a que la humedad está contribuyendo a que exista otro acomodo del colorante en la hidrotalcita. La muestra VHT-F-HN presenta los mismos planos que la muestra sin envejecer, HT-F-HN (figura 21), sólo que más definidos y con intensidades ligeramente diferentes a las iniciales.

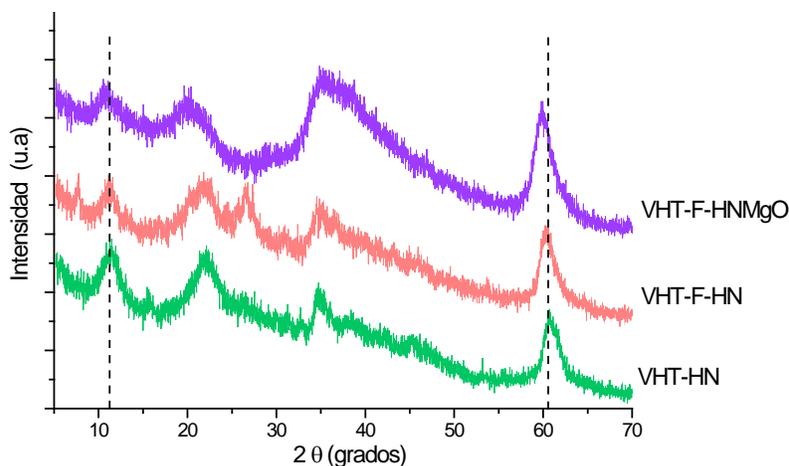


Figura 62. Patrón de XRD de las muestras envejecidas: hidrotalcita con ácido carmínico (VHT-HN), hidrotalcita fluorada con ácido carmínico (VHT-F-HN) e hidrotalcita fluorada con ácido carmínico y recubrimiento de $Mg(OH)_2$ (VHT-F-HNMgO).

IV.3.1.1.2 Espectroscopía infrarrojo

Los espectros FTIR-ATR que se presentan en la figura 63 no evidencian cambios significativos como consecuencia del envejecimiento, sólo se observan algunos cambios en las intensidades de la banda que aparece alrededor de 1600cm^{-1} que corresponde al enlace C=O. Esto se observa en los espectros VHT-F-AC y VHT-F-ACMgO, el aumento de la intensidad se atribuye al hecho de que aumenta la cantidad de estos grupos, posiblemente las condiciones a las que se somete el material genera que la cantidad de colorante esté más expuesto en la superficie. En la muestra VHT-F-ACMgO el IR evidenció los cambios causados por el deterioro, se observa que la banda correspondiente al enlace Al-O, toma la misma posición que los demás espectros (VHT-F-AC y VHT-AC) siendo que antes de someterlo a la cámara de envejecimiento este aparecía desplazado a un número de onda menor como consecuencia de la adición del recubrimiento. Como se mencionó antes, el $Mg(OH)_2$ interacciona con los grupos hidroxilo del AC que a su vez interaccionan con los pares Al-O de las láminas tipo brucita. Eso quiere decir que el desplazamiento de la banda del enlace Al-O se deba a que el recubrimiento de $Mg(OH)_2$ interacciona con menor fuerza con los grupos hidroxilo del AC, por lo tanto el enlace Al-O se fortalece y aparece a frecuencias más altas, sin embargo el AC interacciona con la misma fuerza con el enlace Al-O de las láminas tipo brucita a través de puentes de hidrógeno, ya que finalmente no ocurre una modificación en el desplazamiento de la

Capítulo 4. Resultados y discusión

banda del enlace C=O. Por lo tanto es posible que a consecuencia de esto, el ácido carmínico este más expuesto a la superficie porque las interacciones son más débiles con el recubrimiento de $Mg(OH)_2$, lo cual es consistente con un modelo de coraza HT-colorante-recubrimiento.

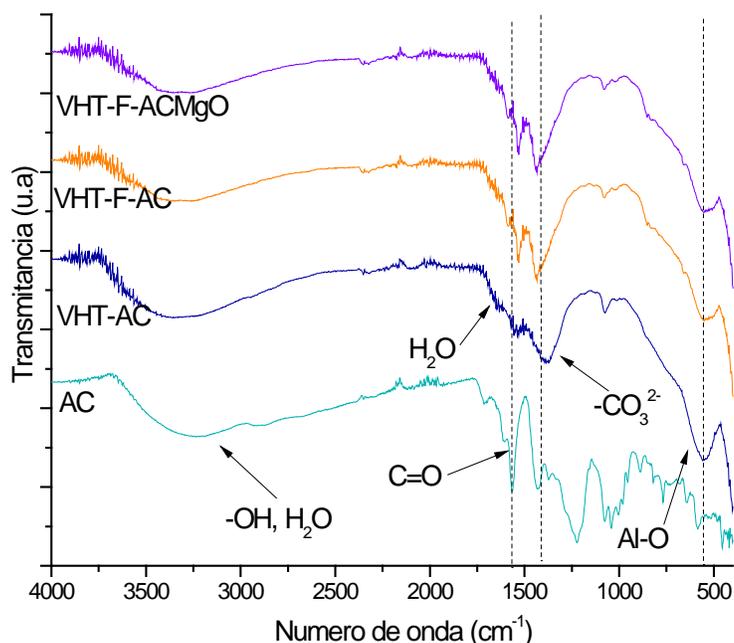


Figura 63. Espectros FTIR-ATR de las muestras envejecidas durante tres meses: VHT-AC (hidrotalcita con ácido carmínico), VHT-F-AC (hidrotalcita fluorada con ácido carmínico) y VHT-ACMgO (hidrotalcita fluorada con ácido carmínico y un recubrimiento de $Mg(OH)_2$)

En la serie de los pigmentos HN, envejecidos, también se observó un cambio en el espectro FTIR-ATR (figura 64) de la muestra VHT-F-ACMgO, la banda de absorción del enlace Al-O se desplaza a mayor número de onda.

En los espectros de VHT-HN y VHT-F-HN se observan cambios en cuanto a las vibraciones del grupo CO_3^{2-} , en vez de aparecer una banda ancha tal como se observaba en los espectros antes del envejecimiento, se observan dos. Al parecer, los carbonatos cambiaron el tipo de interacción que tenían con las láminas, por una parte se sigue conservando la interacción de los carbonatos con los cationes de aluminio (aparece alrededor de 1350 cm^{-1}), mientras que la otra banda aparece en 1500 cm^{-1} que se debe a una interacción de los carbonatos con los grupos -OH de las láminas de la hidrotalcita.

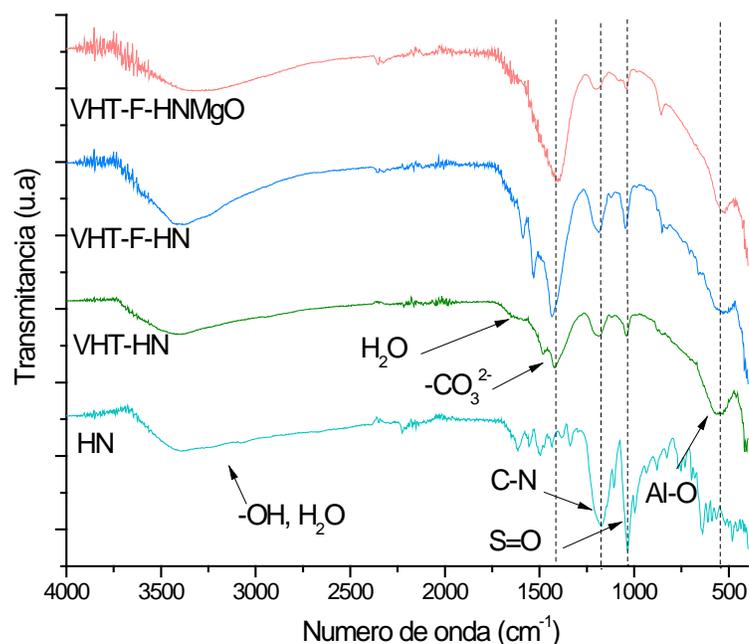


Figura 64. Espectros FTIR-ATR de las muestras envejecidas durante tres meses: VHT-HN (hidrotalcita con azul de hidroxinaftol), VHT-F-HN (hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol) y VHT-HNMgO (hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol y un recubrimiento de $Mg(OH)_2$)

IV.3.1.1.3 Espectroscopía (^{13}C , ^{27}Al) MAS NMR

En la figura 65 se muestran los espectros ^{13}C CP MAS NMR de los pigmentos con ácido carmínico, antes y después del envejecimiento. Al comparar el espectro de HT-AC con su respectiva muestra envejecida (VHT-AC), no se observan cambios importantes, sólo la señal que aparece cerca de 170 ppm se desplaza 3 ppm a campo alto con el envejecimiento, indicando que el grupo C=O se apantalla conforme el tiempo pasa, en otras palabras la interacción de AC con HT se modificó ligeramente. Lo mismo se observa al comparar el espectro HT-F-ACMgO con VHT-F-ACMgO, la señal que aparece en 170 ppm.

El espectro de la muestra HT-F-AC también cambió una vez envejecida (VHT-F-AC), en el intervalo de 62-87 ppm, donde aparecen las señales de la unidad de glucosa, se observa una disminución en la intensidad y los picos ya no se definen bien una vez que la muestra

Capítulo 4. Resultados y discusión

envejece. Esto probablemente se debe a que la unidad de glucosa interacciona con HT, vía los grupos $-OH$, dando como resultado cierta rigidez a la unidad de glucosa.

En general, la muestra que menos cambió como consecuencia del envejecimiento fue la muestra con recubrimiento de $Mg(OH)_2$ (HT-F-ACMgO), mientras que la muestra HT-F-AC fue la que más cambios presentó. Por lo tanto, el pigmento híbrido con recubrimiento es el más estable ante cambios moderados de temperatura, humedad y radiación.

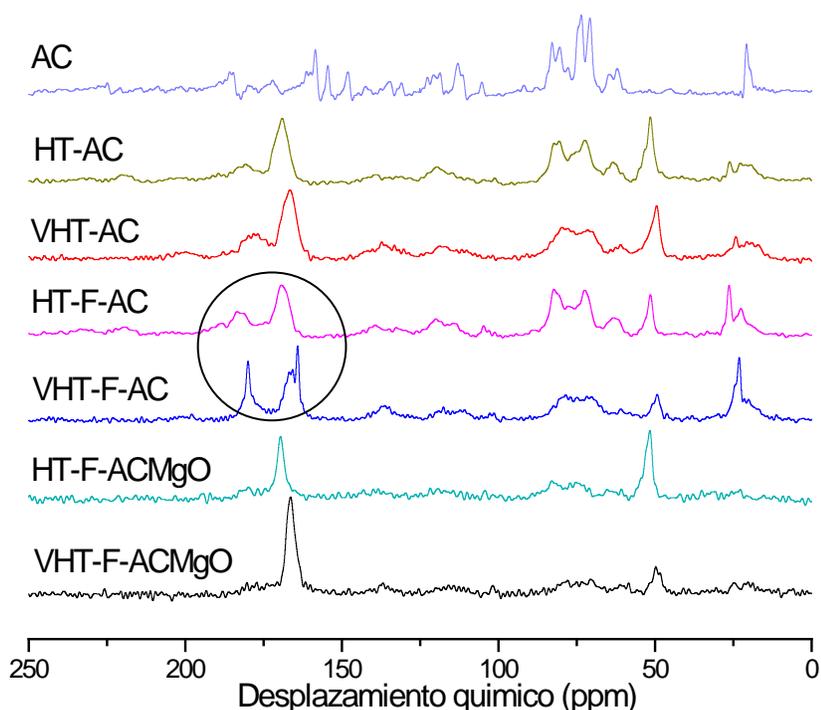


Figura 65. Espectro de ^{13}C CP MAS NMR de las muestras sin envejecer: hidrotalcita con ácido carmínico (HT-AC), hidrotalcita fluorada con ácido carmínico (HT-F-AC), hidrotalcita fluorada con ácido carmínico y un recubrimiento de $Mg(OH)_2$ (HT-F-ACMgO); así como las muestras envejecidas de cada una de las muestras antes mencionadas (se adiciona la letra V, para indicar que son envejecidas)

La figura 66 muestra los espectros de ^{27}Al MAS NMR de los pigmentos híbridos con el colorante AC, tanto de las muestras envejecidas como de las frescas. Los cambios son relevantes si se compran por pares. Primeramente HT-AC y VHT-AC, con el envejecimiento el pico se hace ancho y asimétrico, lo que debe interpretarse como un ambiente electrónico más heterogéneo alrededor del aluminio conforme pasa el tiempo, en

Capítulo 4. Resultados y discusión

otras palabras, el AC o H₂O coordinan al aluminio no simétricamente. Comparando los espectros de HT-F-AC y VHT-F-AC se llega a concluir que el envejecimiento no afecta el ambiente químico del aluminio, el flúor ayuda a blindar el ambiente químico del aluminio. Finalmente, los espectros de HT-F-ACMgO y VHT-F-ACMgO muestran comportamiento diferente a las muestras sin recubrimiento, con el envejecimiento la señal se hace más fina, más simétrica, evidenciando que hay movilidad del colorante y agua para homogeneizar la densidad electrónica alrededor de los átomos Al.

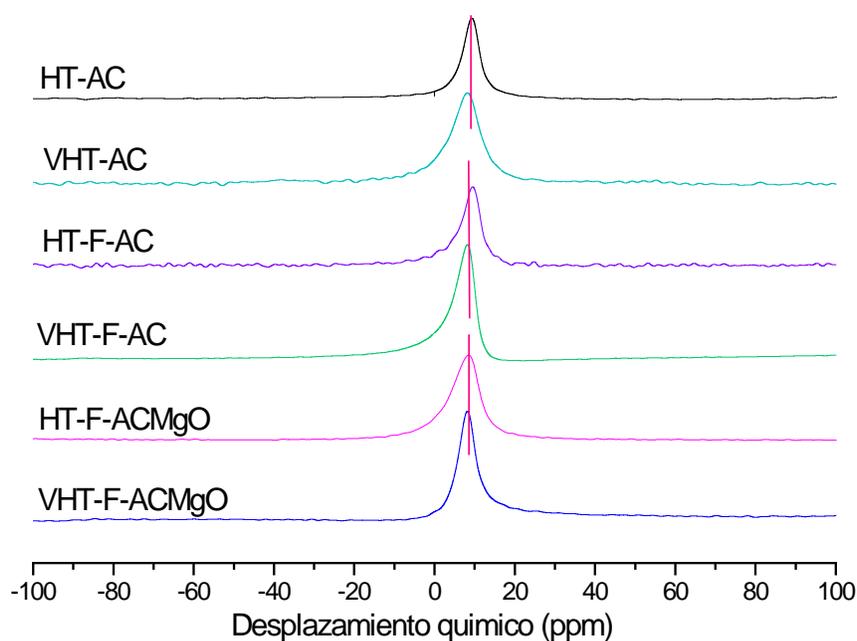


Figura 66. Espectro de ²⁷Al MAS NMR de las muestras sin envejecer y las envejecidas de las muestras: HT-F-AC, HT-F-ACMgO, HT-AC (se adiciona la letra V, para indicar que son envejecidas)

En la figura 67, se comparan los espectros ¹⁹F MAS NMR de las muestras sometidas a la cámara de envejecimiento a aquellos de las muestras sin envejecer. Los espectros de VHT-F-ACMgO y HT-F-ACMgO son muy similares con un pico centrado en -168 ppm, revelando pigmentos estables cuando se recubren con la fase de magnesio. Con esto se puede concluir que la capa de recubrimiento no solo funciona para evitar la lixiviación del colorante si no también ayuda a estabilizar el flúor para evitar su redistribución en la hidrotalcita..

Capítulo 4. Resultados y discusión

Por el contrario, el espectro de HT-F-AC tiene una señal isotrópica en -168 ppm pero en el de VHT-F-AC se observan dos picos isotrópicos en -168 ppm y -179 ppm, indicando una redistribución del flúor en la red de la hidrotalcita. Además, los resultados de ^{13}C CP MAS NMR de la muestra HT-F-AC envejecida también revela que ocurre una modificación en el tipo de interacción que se da entre AC –hidrotalcita, donde ahora existe una interacción mas fuerte con los grupos –OH de de la unidad de glucosa y la hidrotalcita que el que se presentaba antes de envejecer la muestra. Eso significa que cambios en las interacciones tipo puente de hidrogeno también modifican el ambiente químico del flúor e incluso es probable que este cambio exista debido a una interacción directa entre flúor y AC.

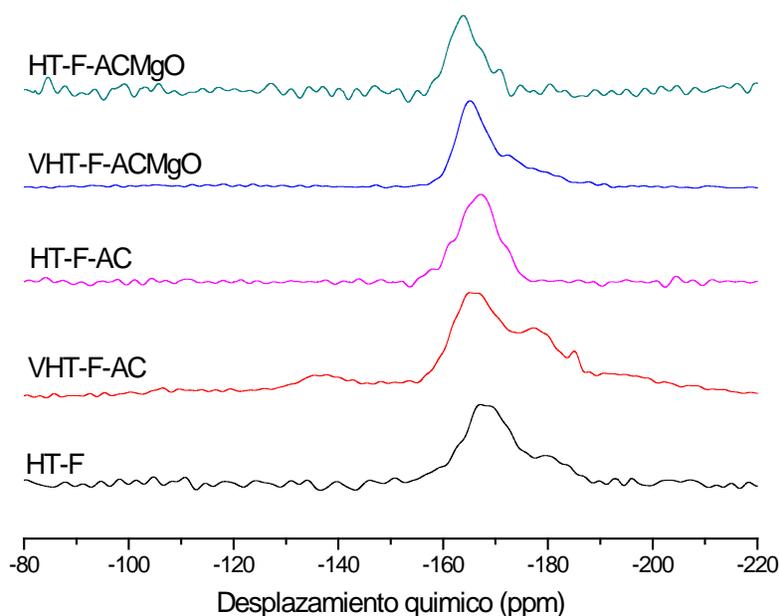


Figura 67. Espectro de ^{19}F MAS NMR de las muestras sin envejecer y las envejecidas de las muestras: HT-F-AC, HT-F-ACMgO, HT-AC (se adiciona la letra V, para indicar que son envejecidas)

En la figura 68 se comparan los espectros ^{13}C CP MAS NMR de los pigmentos con HN, antes y después del envejecimiento. Los cambios se observan en la ventana de 150 a 200 ppm, antes del envejecimiento se observaba un pico ancho que con el tiempo se torna más fino, es decir, los carbonos cerca de los átomos de nitrógeno tienen más movimiento, sugiriendo que la configuración de la molécula cambia con el paso del tiempo. En esta

Capítulo 4. Resultados y discusión

misma ventana, el espectro del pigmento fluorado HT-F-HN tiene un pico muy ancho pero cuando se envejece (VHT-F-HN) se distinguen dos señales finas, como si los dos ambientes de los carbonos C1 y C2 se distinguieran mucho mejor y estos carbonos pudieran moverse fácilmente. Una vez envejecida la muestra HT-F-HNMgO su señal RMN se modifica, el pico en 168 ppm es más intenso y tiende a afinarse.

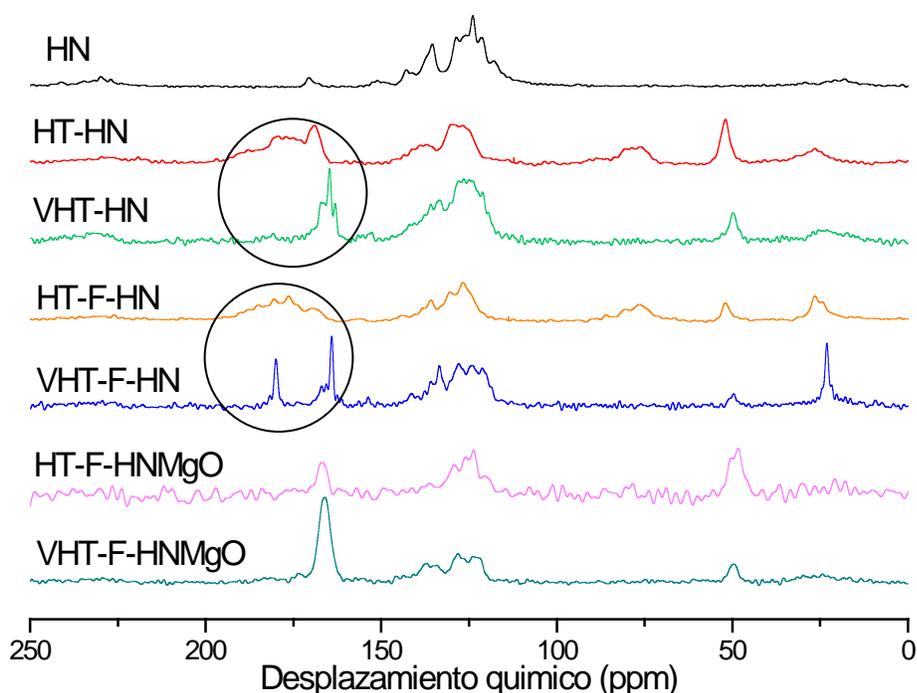


Figura 68: Espectro de ^{13}C CP MAS NMR de las muestras sin envejecer: hidrotalcita con azul de hidroxinaftol (HT-HN), hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol (HT-F-HN), hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol y un recubrimiento de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (HT-F-HNMgO); así como las muestras envejecidas de cada una de las muestras antes mencionadas (se adiciona la letra V, para indicar que son envejecidas)

Los espectros ^{27}Al MAS NMR de los pigmentos con HN envejecidos, figura 69, nuevamente se componen de una sola señal a 9 ppm. Esta vez el envejecimiento causó un solo efecto en los tres pigmentos, la señal se afina, sugiriendo que independientemente de la matriz usada para estabilizar el HN, permite movilidad de agua para homogeneizar los ambientes químicos alrededor del aluminio.

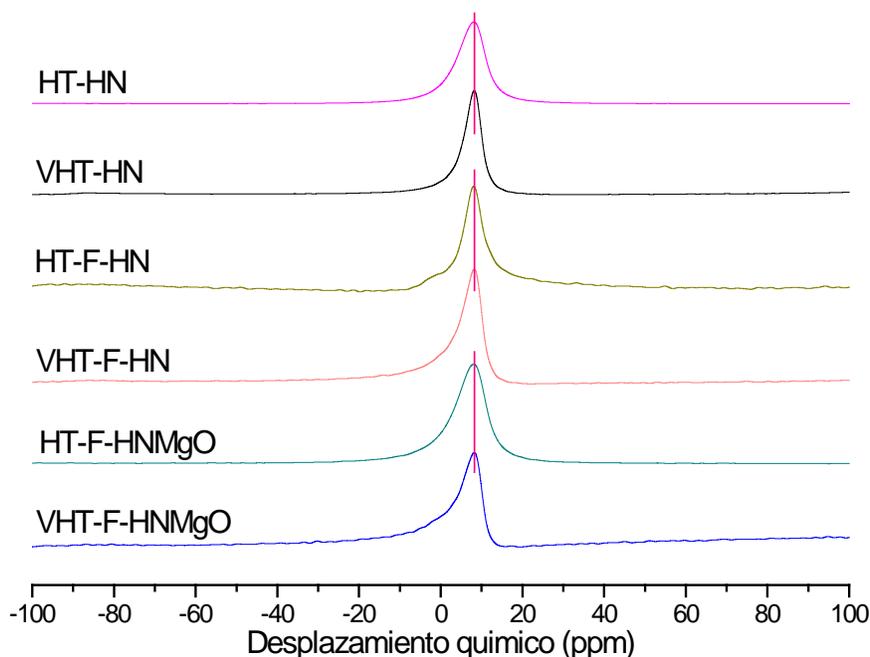


Figura 69. Espectro de ^{27}Al MAS NMR de las muestras sin envejecer y las envejecidas de las muestras: HT-F-HN, HT-F-HNMgO, HT-HN (se adiciona la letra V, para indicar que son envejecidas)

La figura 70 contiene los espectros ^{19}F MAS NMR de los pigmentos con HN, envejecidos y frescos. La señal aparecía inicialmente en -168 ppm para HT-F-HN pero en la muestra VHT-F-HN aparecen tres señales adicionales en -175,-180 y -183 ppm evidenciando una redistribución del flúor en la hidrotalcita. En la muestra VHT-F-HNMgO igualmente se tiene una especie diferente del flúor que aparece en -176 ppm. Es decir, en los pigmentos con HN el recubrimiento con $\text{Mg}(\text{OH})_2$ no evita la movilidad del flúor frente a condiciones severas de envejecimiento.

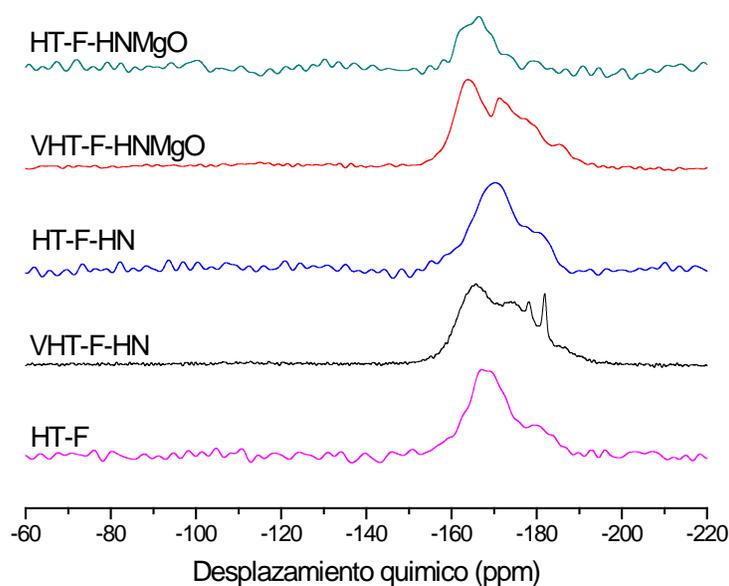


Figura 70. Espectro de ^{19}F MAS NMR de las muestras sin envejecer y las envejecidas de las muestras: HT-F-HN, HT-F-HNMgO, HT-HN (se adiciona la letra V, para indicar que son envejecidas)

IV.3.1.2 Propiedades térmicas

En la figura 71 se comparan los termogramas de los pigmentos con ácido carmínico de las muestras envejecidas a aquellos de los no envejecidos.

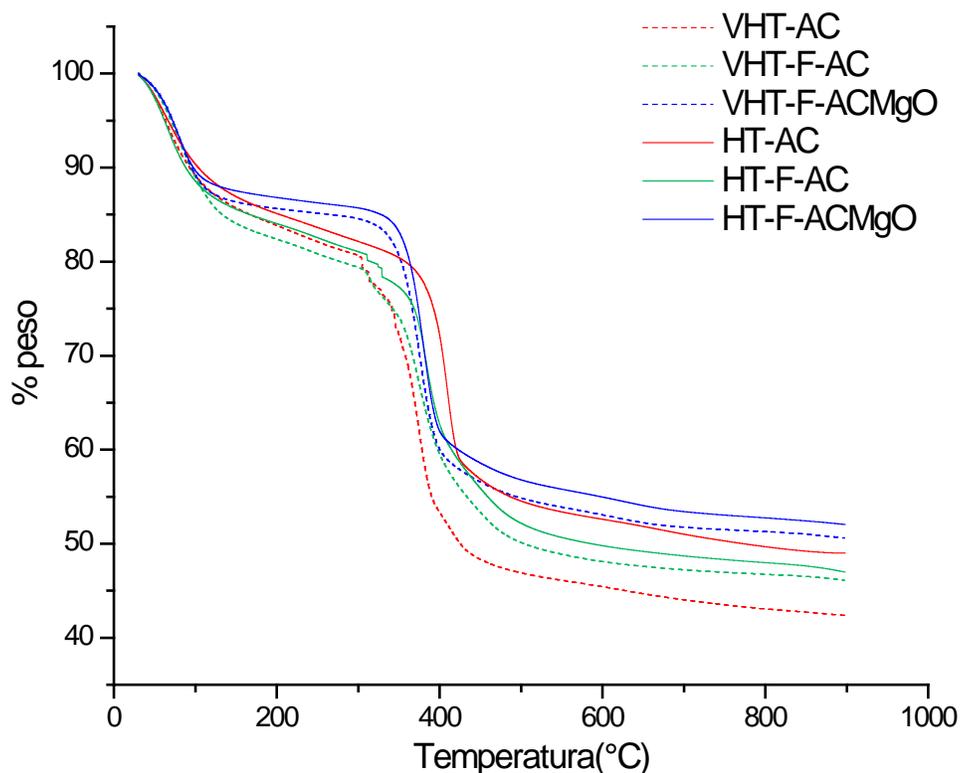


Figura 71. Curvas termogravimétricas de las muestras no envejecidas: HT-AC, HT-F-AC y HT-F-ACMgO así como las muestras envejecidas: hidrotalcita con ácido carmínico (VHT-AC), hidrotalcita fluorada con ácido carmínico (VHT-F-AC) y hidrotalcita fluorada con ácido carmínico y recubrimiento de $Mg(OH)_2$ (VHT-F-ACMgO).

Las muestras envejecidas, como esperado, tienen las mismas etapas de pérdida de peso que antes del envejecimiento, con mínimas diferencias. Aún cuando la diferencia no es significativa, las muestras que pierden menos peso son las muestras envejecidas que contienen flúor (VHT-F-AC y VHT-F-ACMgO). Se observa lo contrario con la muestra VHT-AC comparada con HT-AC, donde la diferencia sí es notoria, en la segunda etapa la muestra HT-AC pierde 31% en peso mientras que VHT-AC pierde el 38%, eso quiere decir que la presencia de flúor permite que el pigmento híbrido sea más estable, a pesar de haberse sometido a ciclos de humedad, temperatura y radiación UV.

Veamos ahora que sucede con las propiedades térmicas de los pigmentos con HN, figura 72. Nuevamente, los cambios se identifican en la segunda etapa, mientras el perfil de la muestra HT-F-HN pierde el 25 % en peso, el de la muestra VHT-F-HN pierde un poco

Capítulo 4. Resultados y discusión

más, el 28%. En el termograma de la muestra HT-F-HNMgO se pierde el 30 % mientras que en la muestra envejecida pierde 33% . Finalmente la muestra sin flúor (HT-HN) pierde el 30% y la envejecida, VHT-HN, el 32% . En los tres casos las muestras antes y después del envejecimiento se comportan muy similar, no se observa un efecto de la fluoración o el recubrimiento de $Mg(OH)_2$. Debe concluirse que esta serie de pigmentos son estables ante factores de UV, temperatura y humedad.

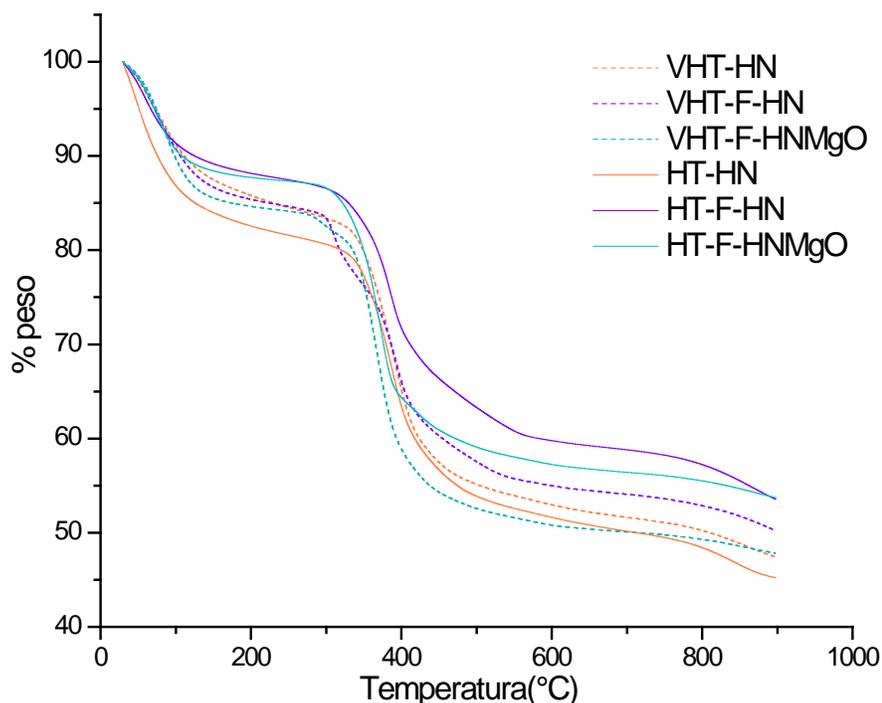


Figura 72. Curvas termogravimétricas de las muestras de las muestras no envejecidas: HT-HN, HT-F-HN y HT-F-HNMgO así como las muestras envejecidas: hidrotalcita con azul de hidroxinaftol (VHT-HN), hidrotalcita fluorada azul de hidroxinaftol (VHT-F-HN) y hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol y recubrimiento de $Mg(OH)_2$ (VHT-F-HNMgO).

IV.3.1.3 Textura

La figura 73 incluye las isotermas de los pigmentos con ácido carmínico, envejecidos y no envejecidos.

Las isotermas y la histéresis de las muestras envejecidas, VHT-F-AC, VHT-AC y VHT-F-ACMgO son iguales a sus respectivas muestras frescas, HT-F-AC, HT-AC y HT-F-

Capítulo 4. Resultados y discusión

ACMgO. Sin embargo al analizar los valores texturales de la tabla 5, es claro que el área superficial varía. En el caso de la muestra HT-AC el área superficial y el tamaño de poro aumentan con el envejecimiento, lo mismo ocurre en HT-F-AC. Los termogramas mostraron que las muestras son estables en el tiempo y estas variaciones en la textura deben interpretarse entonces como cambios en el arreglo colorante-soporte pero no a la pérdida del colorante. La muestra HT-F-ACMgO después del envejecimiento experimentó una ligera disminución en el área superficial y en el tamaño de poro, es decir, que el recubrimiento blinda al sistema para mantener el sistema de capas, asegurando que la textura se mantenga.

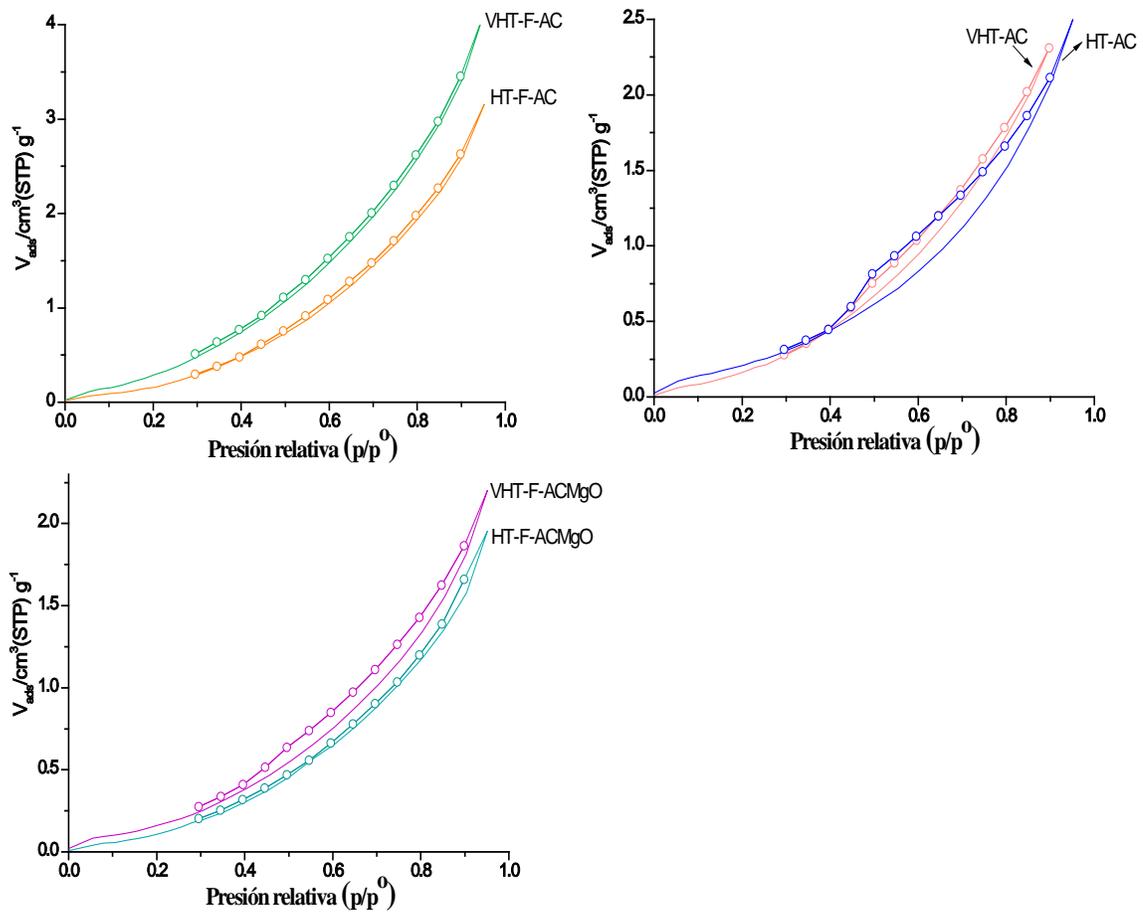


Figura 73. Isothermas de adsorción-desorción N_2 de las muestras sin envejecer: HT-AC, HT-F-AC y HT-F-ACMgO, así como las muestras envejecidas: hidrotalcita con ácido carmínico (VHT-AC), hidrotalcita fluorada ácido carmínico (VHT-F-AC) y hidrotalcita fluorada con ácido carmínico y recubrimiento de $Mg(OH)_2$ (VHT-F-ACMgO)

Capítulo 4. Resultados y discusión

En la figura 74 se muestran las isothermas de los pigmentos híbridos envejecidos con azul de hidroxinaftol. Las muestras sin recubrimiento no experimentan cambios ni en la histéresis ni en la forma de la isoterma. En cambio, la muestra con recubrimiento, HT-F-ACMgO si mostró cambios importantes después de envejecida, la muestra VHT-F-HNMgO mostró una isoterma del tipo II y una histéresis del tipo HIII. Es decir que ya no es un material mesoporoso como lo era antes del envejecimiento. Los materiales con HN también modifican sus parámetros texturales, tabla 11. Las muestra HT-HN y HT-F-HN después de envejecidas aumento su tamaño de poro y su área superficial, mientras que con la muestra HT-F-HNMgO después de envejecida, presenta una disminución del área superficial, justo lo que la isoterma indicaba. La tendencia en los parámetros texturales es similar a la que se observó con la serie de pigmentos con AC.

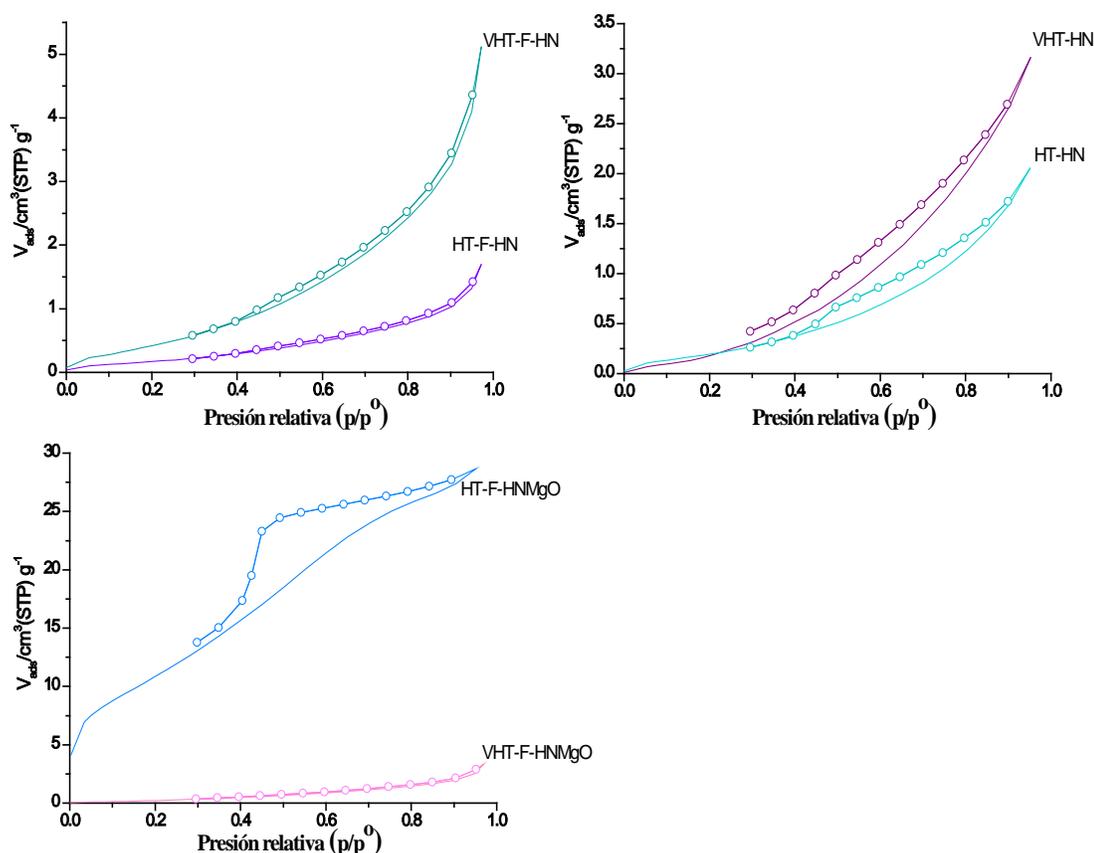


Figura 74. Isothermas de adsorción-desorción N₂ de las muestras sin envejecer: HT-HN, HT-F-HN y HT-F-HNMgO, así como las muestras envejecidas: hidrotalcita con azul de hidroxinaftol (VHT-HN), hidrotalcita fluorada azul de hidroxinaftol (VHT-F-HN) y hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol y recubrimiento de Mg(OH)₂ (VHT-F-HNMgO)

Tabla 11. *Parámetros texturales derivados de la adsorción de nitrógeno y aplicando el método BET y BJH. Resultados de las muestras envejecidas.*

Muestras	Area superficial BET (m ² /g)	V _p [cm ³ (STP)/g ⁻¹]	Dp (nm)
VHT-AC	2.6	0.6	3.7
VHT-F-AC	3.9	0.8	3.7
VHT-F-ACMgO	1.5	0.3	3.7
VHT-HN	3.2	0.7	4.2
VHT-F-HN	2.6	0.6	3.7
VHT-F-HNMgO	1.7	0.4	3.2

IV.3.2 Obtenidos por efecto memoria.

IV.3.2.1 Estructura

IV.3.2.1.1 Difracción de rayos X

En la figura 75 se muestra el patrón de XRD de la muestra envejecida, VEMHT-F-ACMgO. No se observaron cambios significativos con el envejecimiento, los picos se indexan con el de la hidrotalcita, pero se afinan con el tiempo, sugiriendo que hay movilidad de moléculas orgánicas y agua para conducir a un material más ordenado.

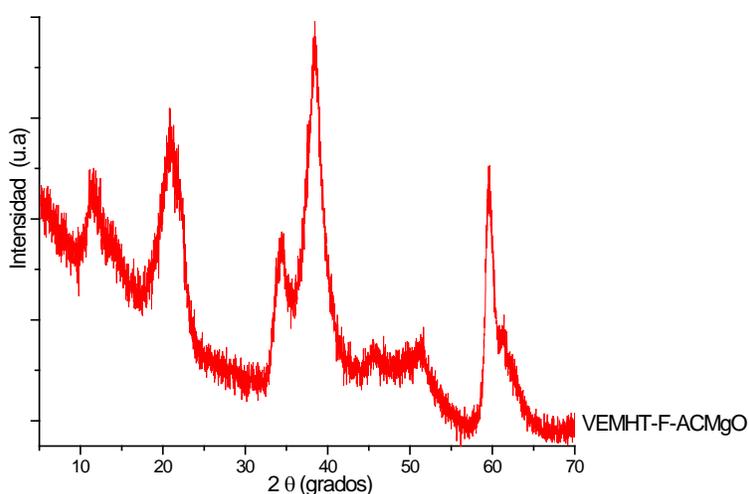


Figura 75. *Patrón de XRD de la muestra envejecida: hidrotalcita fluorada con ácido carmínico y recubrimiento de Mg(OH)₂ (VHT-F-ACMgO).*

En el caso de los pigmentos con HN, con y sin recubrimiento, sus patrones XRD, figura 76, muestran un resultado similar al pigmento con AC. El orden de las láminas se modifica con el envejecimiento pero además debe enfatizarse que estas muestras, con HN, se decoloraron y debe concluirse que el colorante no se adsorbió fuertemente en el soporte, permitiendo una laminación secundaria por la movilidad de agua e incorporación de CO_2 del aire en forma de carbonatos.

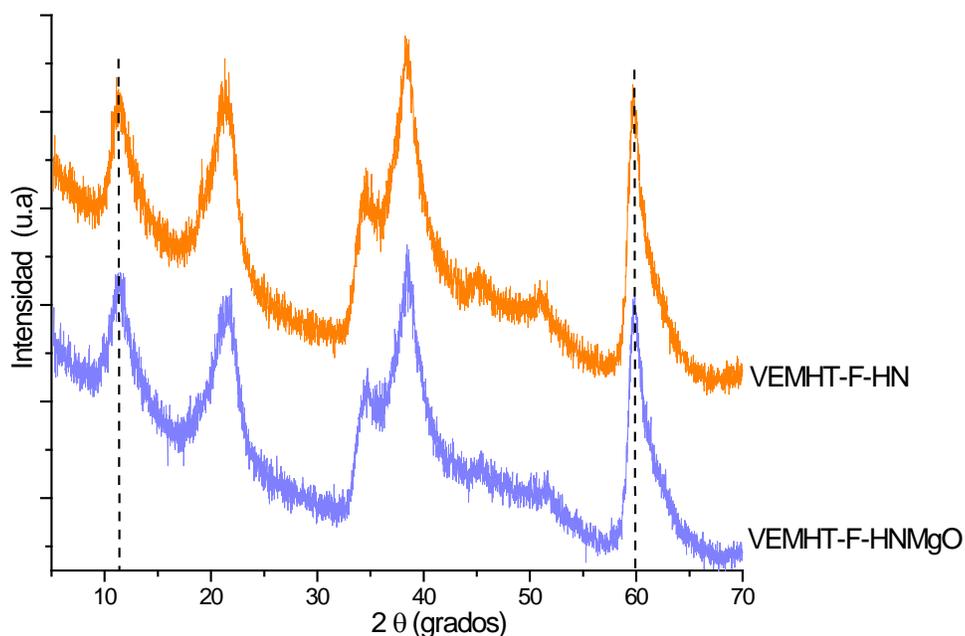


Figura 76. Patrón de XRD de las muestras envejecidas: hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol (VHT-F-HN) e hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol y recubrimiento de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (VHT-F-HNMgO).

IV.3.2.1.2 Espectroscopía Infrarrojo

El espectro FTIR-ATR de VEMHT-ACMgO, figura 77, es muy similar al de la muestra antes del envejecimiento. No obstante, la calidad del espectro no es suficiente para concluir sobre cambios en la estructura del pigmento.

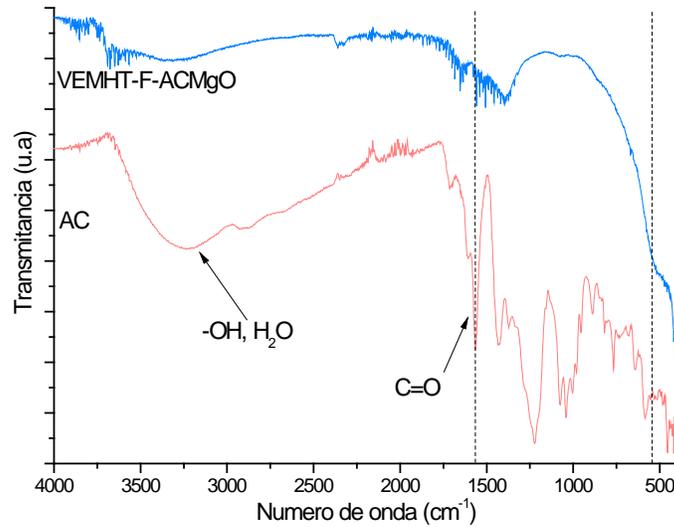


Figura 77. Espectros FTIR-ATR de la muestra envejecida durante tres meses: VEMHT-ACMgO (hidrotalcita fluorada con ácido carmínico y un recubrimiento de Mg(OH)₂)

En la figura 78 se muestran los espectros de FTIR-ATR de los pigmentos con HN una vez envejecidas. Una disminución en la intensidad de las bandas de absorción propias del colorante es clara y consistente con el hecho de que estas muestras perdieron color, como antes mencionado.

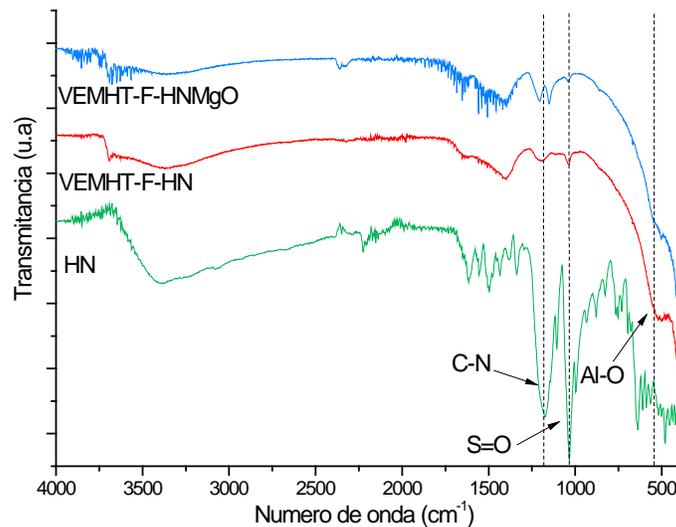


Figura 78. Espectros FTIR-ATR de las muestras envejecidas durante tres meses: VEMHT-HN (hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol) y VEMHT-ACMgO (hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol y un recubrimiento de Mg(OH)₂)

IV.3.2.1.3 Espectroscopía (^{13}C , ^{27}Al y ^{19}F MAS NMR) en estado sólido.

La figura 79 muestra el espectro ^{13}C CP MAS NMR de la muestra envejecida VEMHT-F-ACMgO y se compara con la muestra fresca, EMHT-F-ACMgO. La intensidad de los picos en la ventana 50-100 ppm al compararlo es prácticamente nula en el pigmento envejecido. No obstante, este cambio significativo, no se puede concluir que se perdió el colorante, físicamente no se observó una decoloración con el envejecimiento y más adelante se mostrará que no hay evidencia contundente por análisis térmico de la pérdida de AC. Así que los cambios en el espectro RMN deberían atribuirse a cambios en los tiempos de relajación de las señales RMN, posiblemente las condiciones de humedad y temperatura generaron un reacomodo del colorante permitiendo una mayor interacción de los grupos –OH de la hidrotalcita con la unidad de glucosa.

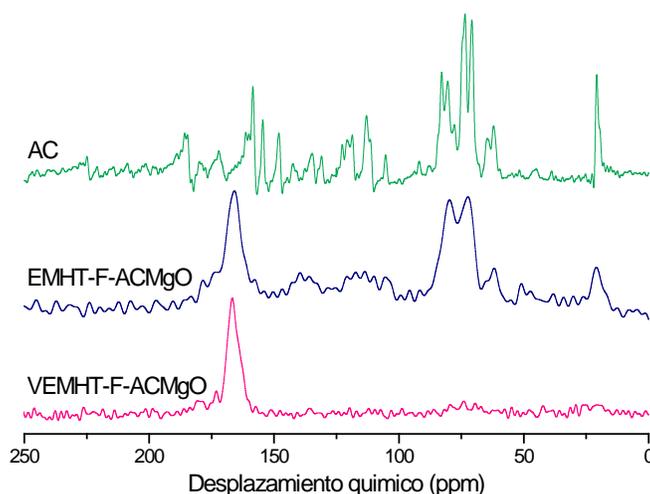


Figura 79. Espectro de ^{13}C CP MAS NMR de la muestra sin envejecer y la envejecida de la muestra: EMHT-F-ACMgO (se adiciona la letra V, para indicar que es envejecida)

El espectro ^{27}Al MAS NMR de la muestra EMHT-F-ACMgO sigue presentando una sola señal isotrópica a 9 ppm después del envejecimiento, figura 80. No obstante, el pico en VEMHT-F-ACMgO es más estrecho que en EMHT-F-ACMgO, lo que confirma que las moléculas de H_2O y AC seguramente se mueven durante el envejecimiento, homogeneizando el ambiente electrónico de Al^{3+} .

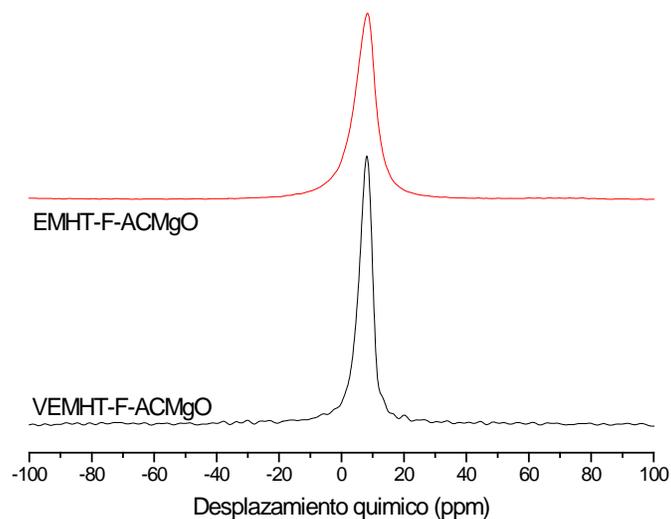


Figura 80. Espectro de ^{27}Al MAS NMR de la muestra sin envejecer, EMHT-F-AC y la muestra envejecida, VEMHT-F-ACMgO, (se adiciona la letra V, para indicar que es envejecida)

La figura 81 muestra el espectro de ^{19}F MAS NMR de EMHT-F-ACMgO y su respectiva muestra deteriorada. Se observa que la señal del ^{19}F se modifica significativamente con el envejecimiento. Antes de envejecida la señal aparece en -168 ppm y una vez deteriorada la señal aparece nuevamente en la misma posición solo que mostrando una banda más ancha, que va desde -140 hasta -200 ppm, lo que sugiere que el flúor se redistribuye en HT, el hecho de que sea simétrica debe interpretarse como que el flúor migra para dar especies de cationes, Al^{3+} o Mg^{2+} , enriquecidas y empobrecidas en flúor.

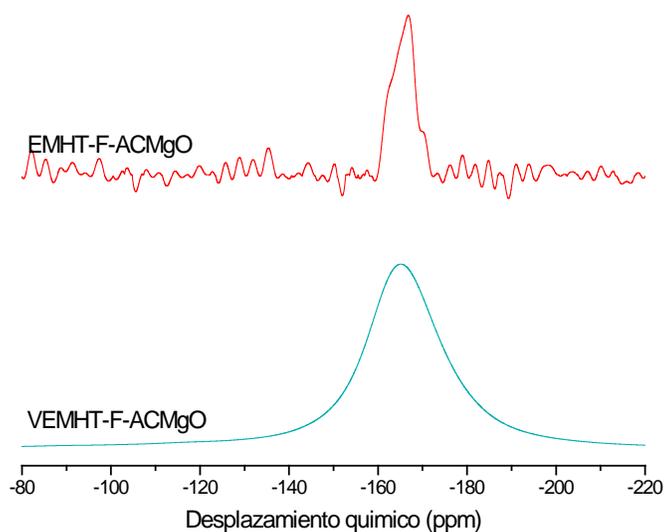


Figura 81. Espectro de ^{19}F MAS NMR de la muestra sin envejecer y la envejecida de la muestra: EMHT-F-ACMgO (se adiciona la letra V, para indicar que es envejecida)

Analizando ahora los resultados NMR de los pigmentos con HN, se observa en la figura 82 que los espectros RMN ^{13}C CP MAS de VEMHT-F-HN y VEMHT-F-HNMgO confirman una pérdida del HN con el envejecimiento, ambos espectros tienen picos muy poco intensos en la ventana de 100 a 150 ppm. Por otra parte, la señal a 165 ppm es más intensa en los pigmentos envejecidos, confirmando que las especies intercaladas son carbonatos. La pérdida de HN en estos pigmentos permite que las moléculas de agua ayuden a homogeneizar el ambiente químico de los átomos de aluminio. Así, en la figura 83 se observa que los espectros de VEMHT-F-HNMgO y VEMHT-F-HN presentan picos isotrópicos más finos que sus respectivas muestras antes del envejecimiento.

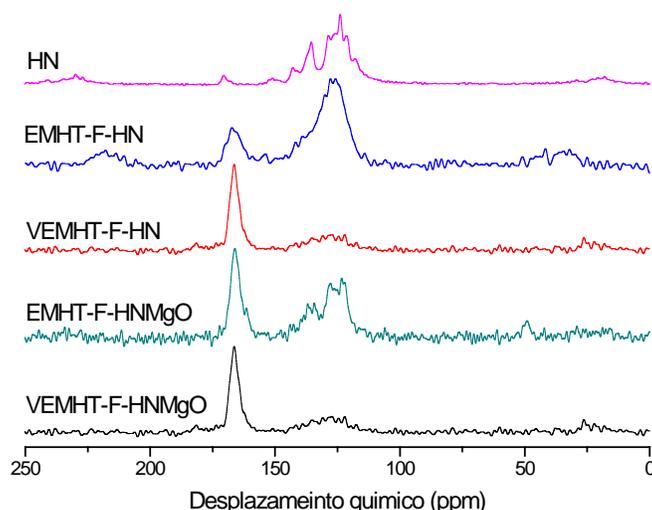


Figura 82. Espectro de ^{13}C CP MAS NMR de las muestras sin envejecer y las envejecidas de las muestras: EMHT-F-HN y EM HT-F-HNMgO (se adiciona la letra V, para indicar que son envejecidas)

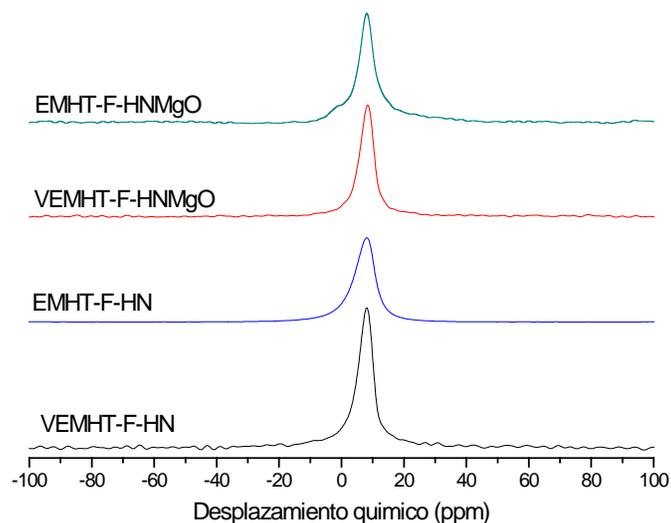


Figura 83. Espectro de ^{27}Al MAS NMR de las muestras sin envejecer y las envejecidas de las muestras: EMHT-F-HN y EM HT-F-HNMgO (se adiciona la letra V, para indicar que son envejecidas)

Las muestras deterioradas VEMHT-F-HNMgO y VEMHT-F-HN presenta cambios en sus espectros ^{19}F MAS NMR, figura 84. Claramente se evidencia que el flúor se redistribuye en la red de hidrotalcita. Como se mencionó anteriormente, la RMN del flúor es muy sensible a cambios en los ambientes alrededor de este átomo, como pueden ser puentes de

hidrógeno. El espectro ^{13}C mostraba cambios significativos en esta muestra, así que era lógico que en el espectro ^{19}F MAS NMR se mostrara un cambio notorio.

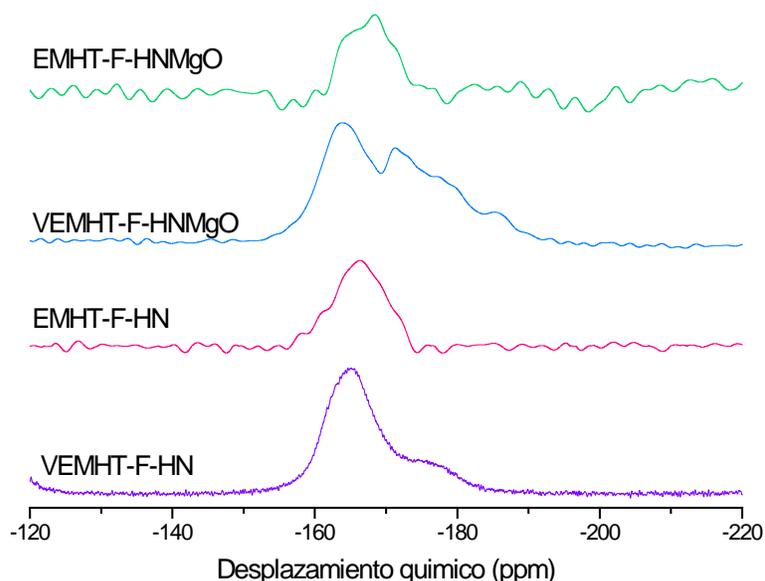


Figura 84. Espectro de ^{19}F MAS NMR de las muestras sin envejecer y las envejecidas de las muestras: EMHT-F-HN y EM HT-F-HNMgO (se adiciona la letra V, para indicar que son envejecidas)

IV.3.2.2 Propiedades térmicas (Análisis Termogravimétrico, TGA)

Los termogramas de las muestras EMHT-F-ACMgO y VEMHT-F-ACMgO, figura 85 muestran que la muestra fresca pierde 27% de peso en el intervalo de 150°C a 400°C, mientras que la muestra envejecida pierde 29%, mostrando que el pigmento es estable ante el envejecimiento. En cambio, si se comparan los termogramas de los pigmentos VEMHT-F-HN y EMHT-F-HN se observa una diferencia en la segunda etapa de pérdida de peso (110°C a 480 °C) en donde ocurre la deshidroxilación y comienza la descomposición del colorante, la muestra VEMHT-F-HN pierde 26% de peso, mientras que la muestra fresca, EMHT-F-HN pierde el 32 %, eso quiere decir que la muestra envejecida pierde menos peso y es consistente con que la muestra envejecida tiene menos material orgánico, debido a que una parte lo perdió en la cámara de envejecimiento. Ahora, las muestras EMHT-F-HNMgO y VEMHT-F-HNMgO no exhiben diferencias significativas en sus termogramas, aproximadamente se pierde 28% en peso. Sin embargo, es posible notar que el

recubrimiento de $Mg(OH)_2$ en el pigmento con HN, si evita en cierta medida la decoloración del pigmento, además no se observan cambios relevantes en el termograma como lo fue con la muestra sin recubrimiento, EMHT-F-HN.

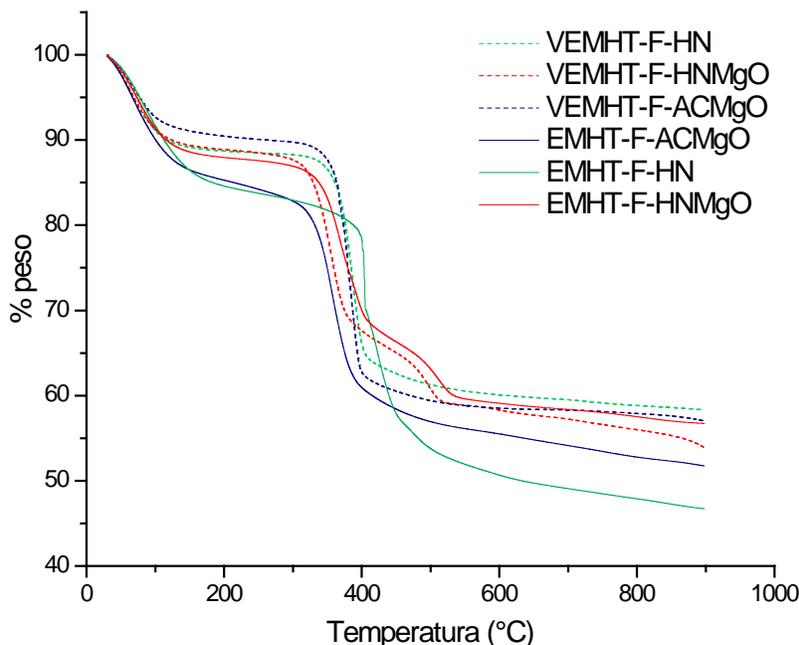


Figura 85. Curvas termogravimétricas de los pigmentos híbridos obtenidos a través del método efecto memoria: hidrotalcita fluorada con HN (EMHT-F-HN), hidrotalcita fluorada con HN y un recubrimiento de $Mg(OH)_2$ (EMHT-F-HNMgO) y hidrotalcita fluorada con AC y un recubrimiento de $Mg(OH)_2$ (EMHT-F-ACMgO) así como sus respectivas muestras envejecidas

IV. 3.2.3 Textura

En la figura 86 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno en las muestras EMHT-F-ACMgO, EMHT-F-HN, EMHT-F-HNMgO, después de tres meses en la cámara de envejecimiento. Las tres muestras inicialmente presentaban una isoterma que podía clasificarse según sugiere la IUAPAC; Sin embargo, después de envejecidas, las muestras adsorben una cantidad mínima de nitrógeno en un amplio intervalo de presiones y solo a muy altas presiones adsorben, resultando en isotermas difícil de clasificar. En general, el envejecimiento provoca que la textura del material tienda a ser el de un material no rugoso, no poroso.

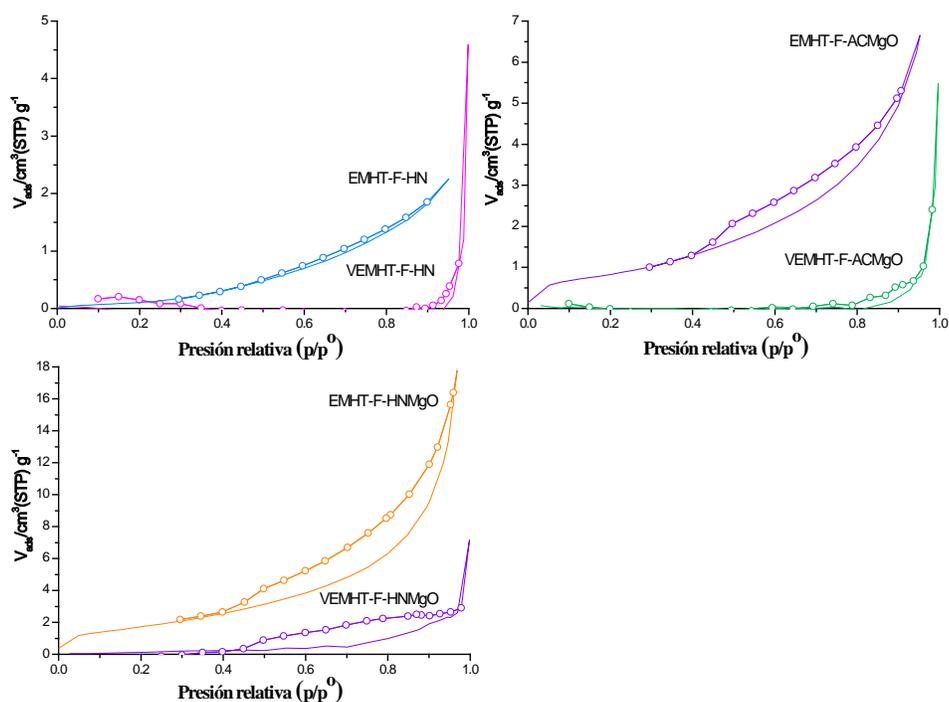


Figura 86 . *Isotermas de adsorción-desorción N₂ de las muestras sin envejecer: EMHT-ACMgO, EMHT-HN y EMHT-F-HNMgO, así como las muestras envejecidas: hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol (VHT-F-HN), hidrotalcita fluorada con azul de hidroxinaftol y recubrimiento de MgO (VEMHT-F-HNMgO) y hidrotalcita fluorada con ácido carmínico y recubrimiento de MgO (VEMHT-F-HNMgO)*

IV.3.3 Análisis Colorimétrico

El color en los pigmentos funciona como referencia tanto cuantitativa y cualitativa para medir el grado de deterioro después de someter las muestras a la cámara de envejecimiento (condiciones: ciclos de humedad, radiación UV y temperatura) durante 3 meses.

Capítulo 4. Resultados y discusión

❖ Resultados de las muestras obtenidas por sol-gel

En la tabla 12 se muestran los parámetros obtenidos en el colorímetro, tanto de las muestras no envejecidas y envejecidas.

Tabla 12. *Parámetros obtenidos en el colorímetro de las muestras envejecidas y las no envejecidas.*

Muestras	L*	a*	b*
HT-AC	2	2.7	8.1
HT-F-AC	-0.1	1	2.3
HT-F-ACMgO	1.5	0.8	7.1
HT-HN	-0.7	0.5	0.5
HT-F-HN	-0.8	0.4	0.3
HT-F-HNMgO	4.2	16.8	6.4
VHT-AC	6.3	17	15.2
VHT-F-AC	1.4	2	3.8
VHT-F-ACMgO	3.6	11	13.2
VHT-HN	2.2	7.5	2.0
VHT-F-HN	2	3.5	0.9
VHT-F-HNMgO	3.4	14	6.0

Para analizar el grado de deterioro de los pigmentos, se calculó un ΔE que indica la diferencia en el color entre la muestra envejecida y la fresca. Entre mayor sea la diferencia, mayor será el deterioro. Para ello se utilizó la siguiente fórmula:

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2}$$

Donde:

1- **L***: claridad expresada en porcentaje (desde el 0, que indica negro, hasta el 1000, que indica blanco)

2- **a***: posición del color, que va desde el magenta al verde (valores negativos indican verde mientras que valores positivos indican magenta). Con valores que van del -120 al +120)

3- **b***: posición entre amarillo y azul (valores negativos indican azul y valores positivos indican amarillo, con valores que van del -120 al +120).

Capitulo 4. Resultados y discusión

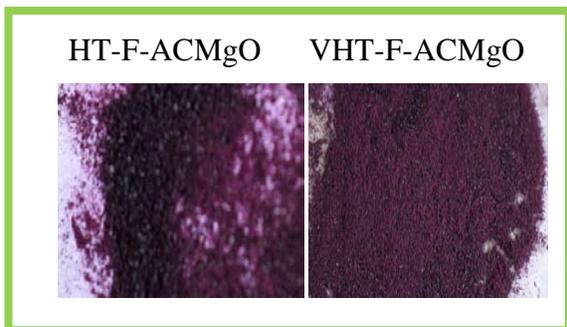
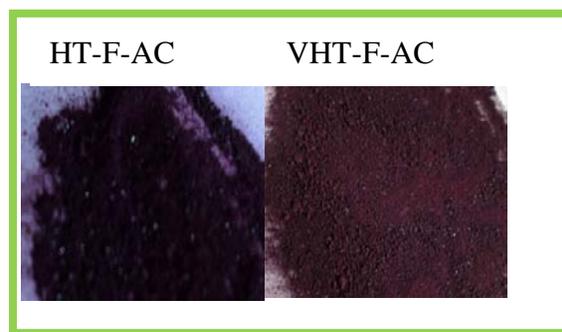
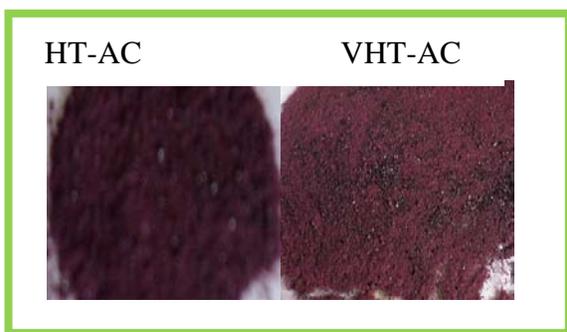
En la formula se sustituyeron los parámetros obtenidos en la tabla 1 y se obtuvieron los siguientes valores de ΔE_{ab}^* , tabla 13.

Tabla 13. Valores de ΔE_{ab}^* de los pigmentos híbridos con azul de hidroxinaftol y ácido carmínico tanto de las muestras no envejecidas como las envejecidas.

Muestras	ΔE^*
HT-AC	16.5
HT-F-AC	2.3
HT-F-ACMgO	12.0
HT-HN	7.7
HT-F-HN	4.2
HT-F-HNMgO	2.9

- Las siguientes imágenes corresponden a las muestras antes y después de introducirlos a la cámara de envejecimiento.

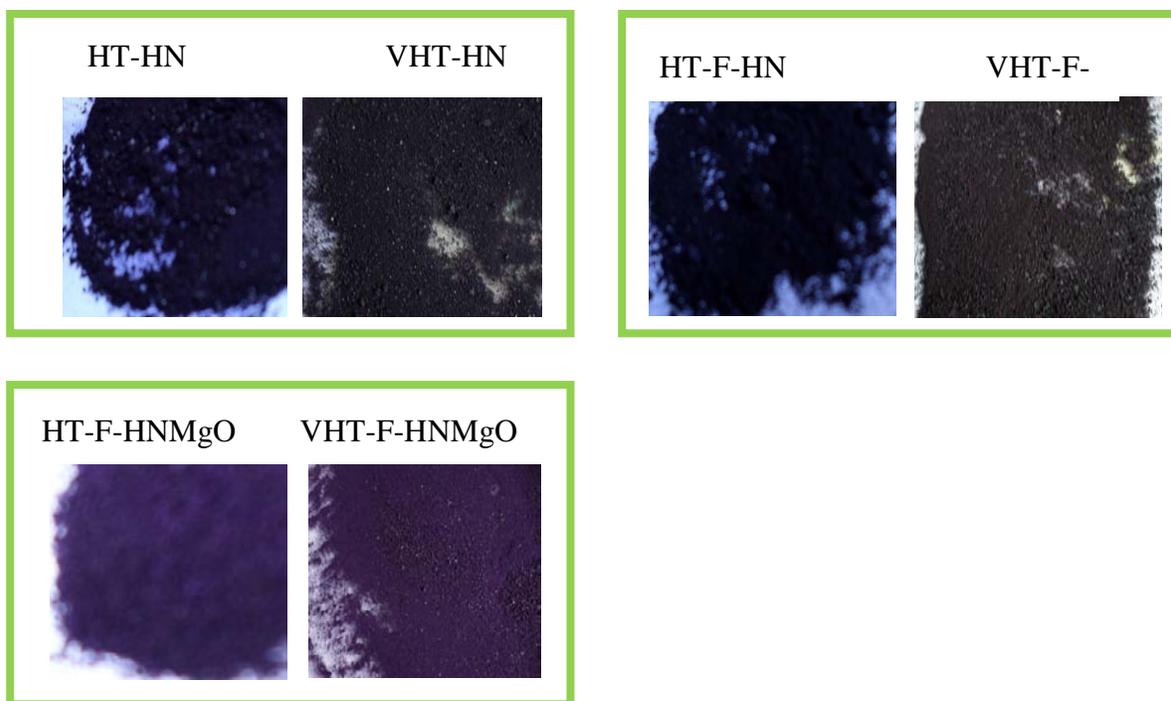
Pigmentos con ácido carmínico



Capítulo 4. Resultados y discusión

Al comparar las imágenes de los pigmentos antes y después de envejecidas, cualitativamente no se observa un gran cambio en el color, sin embargo los resultados obtenidos con el colorímetro muestran diferencias cuantitativas. La muestra HT-AC fue la que presentó una mayor ΔE_{ab}^* eso quiere decir que fue la muestra más decolorada en comparación a HT-F-AC y HT-F-ACMgO, eso indica que tanto el recubrimiento como la presencia de flúor permite mayor estabilidad en el color en condiciones de humedad, radiación UV y a la temperatura.

Pigmentos con azul de hidroxinaftol



Los pigmentos híbridos con azul de hidroxinaftol sí presentan diferencias de color a la vista, antes y después de envejecida, sin embargo los resultados de ΔE_{ab}^* (tabla 7) revelan que la muestra más decolorada es HT-HN, mientras que la menos decolorada es HT-F-HNMgO, que era justo lo que se esperaba, como se mencionó anteriormente la presencia de flúor y el genera estabilidad, mientras que el recubrimiento no solo evita la lixiviación si no también genera estabilidad térmica (tal como se observó en el análisis termogravimétrico). Sin embargo existe una diferencia entre el deterioro de los

Capitulo 4. Resultados y discusión

pigmentos con ácido carmínico e hidroxinaftol, siendo más grandes los valores ΔE_{ab}^* en los pigmentos con ácido carmínico, eso indica que son más susceptibles al deterioro, sin embargo los resultados de espectroscopía de UV-Vis revelan que los pigmentos con HN son los que más se deslavan en contacto con el agua.

❖ Resultados de las muestras obtenidas efecto memoria

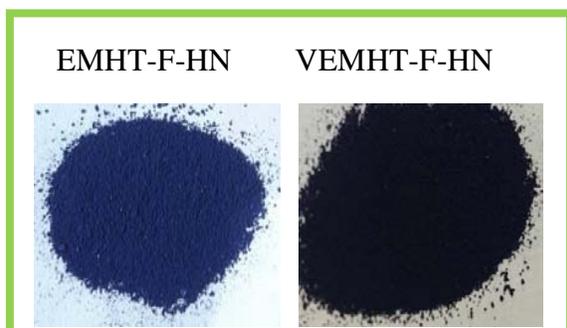
Con los parámetros obtenidos en el colorímetro se obtuvieron los siguientes valores de ΔE_{ab}^* , tabla 14

Tabla 14. Valores de ΔE_{ab}^* de los pigmentos híbridos con azul de hidroxinaftol y ácido carmínico tanto de las muestras no envejecidas como las envejecidas (muestras obtenidas por método efecto memoria)

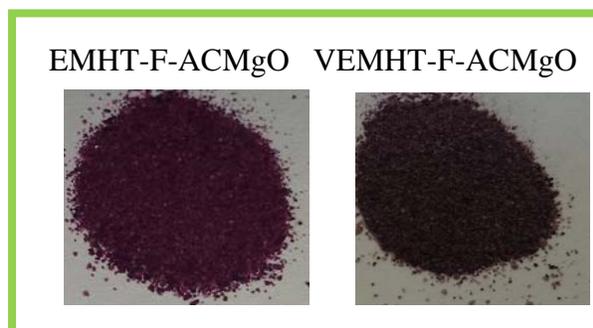
Muestras	ΔE^*
EMHT-F-ACMgO	15.58
EMHT-F-HN	8.45
EMHT-F-HNMgO	6.11

- Las siguientes imágenes corresponden a las muestras antes y después de introducirlos a la cámara de envejecimiento.

Pigmentos con azul de hidroxinaftol



Pigmentos con ácido carmínico





Al observar las imágenes y los valores de ΔE_{ab}^* se puede apreciar que la muestra más deteriorada es EMHT-F-HN en comparación a EMHT-F-HNMgO, que era justo lo que se esperaba ya que se ha visto que el recubrimiento genera cierta estabilidad. Además, a pesar de que se expuso a condiciones moderadas de humedad, radiación UV y temperatura, el color aun se conserva, aunque no tanto en comparación a las muestras obtenidas por sol-gel, lo que sugiere que el método sol-gel favorece una mayor interacción entre colorante-hidrotalcita (puentes de hidrogeno) que finalmente lo hace más estable a sufrir cambios. Además en general se observó que tanto las muestras obtenidas por sol-gel como las de efecto memoria sufren cambios después de envejecidas, ya sea tanto cambios estructurales (específicamente cambios en las interacciones), térmicos y texturales, No obstante, se muestran más drásticos los cambios en la muestras obtenidas por efecto memoria.

IV.4. Preparación de la crema cosmética

Los pigmentos que se acaban de describir son potencialmente aplicables en varios campos, vista su estabilidad pueden encontrar aplicaciones en la industria de las pinturas, alimenticia e incluso en celdas solares foto sensibilizadas. En esta tesis se plantea su potencial uso como cosméticos.

Así, se preparó una crema de acuerdo a una formulación de cosméticos, documentada. Se coloreó la crema con el pigmento HT-F-ACMgO y se obtuvo una crema homogénea, estable, revelando que el pigmento se dispersa perfectamente en esta emulsión. La imagen de la figura 87 corresponde a la crema después de 4 meses de preparada. No se observaron cambios en estos 4 meses, sugiriendo que la muestra es estable. Una de las ventajas de usar el pigmento híbrido y no la tinta pura es que se reduce en un 50% la cantidad de colorante usado. Además de que como se explicó en la parte de caracterización, dependiendo del soporte y del método de síntesis, se obtienen pigmentos de diferentes colores con un mismo colorante. Por supuesto que la no toxicidad de estos pigmentos es una más de las características atractivas para usarse en pigmentos. Más aún, se podría pensar en incorporar a la HT, junto con el colorante una molécula antioxidante para obtener materiales que se usen como cosméticos y terapéuticos al mismo tiempo.



Figura 87. Crema cosmética utilizando el pigmento HT-F-ACMgO

Capítulo 5

V. Conclusiones

Se sintetizaron pigmentos híbridos compuestos de una parte inorgánica y una parte orgánica (cromóforo). Estos se caracterizaron en base a su estructura, morfología y propiedades térmicas, por ello se aplicaron técnicas como difracción de rayos-X, fisisorción de nitrógeno, microscopía electrónica de barrido, colorimetría, análisis termogravimétrico y espectroscopías de ultravioleta-visible, resonancia magnética nuclear en estado sólido e infrarrojo

El ácido carmínico e hidroxinaftol se adsorben en la hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) sintetizada por el método sol-gel, aunque solo se logra alojar en la superficie, ya que no se promueven enlaces covalentes, en este caso sólo interacciones débiles (puentes de hidrogeno e interacciones electrostáticas). Sin embargo, el HN es ligeramente removido de la hidrotalcita al ponerlo en contacto con el agua, y esta pérdida es menor cuando la hidrotalcita esta fluorada, pero cuando se le incorpora $\text{Mg}(\text{OH})_2$ como recubrimiento, este interacciona con la superficie del colorante HN funcionando como una especie de coraza para evitar que el cromoforo HN se desorba. Se observa el mismo comportamiento con el colorante AC, no obstante la pérdida de colorante es mayor con el pigmento híbrido HN.

También se logró estabilizar HN y AC en la matriz de hidrotalcita sintetizada por efecto memoria sin embargo las propiedades morfológicas, térmicas y estructurales son diferentes. En los hidróxidos dobles laminares (HDL) se logró reemplazar grupos OH^- estructurales por aniones fluoruro, F^- . En la caracterización estructural se muestra que el flúor induce cambios en los HDLs ya que el flúor genera una atracción más fuerte entre los aniones interlaminares y las láminas fluoradas, debido a los enlaces fuertes por puentes de hidrógeno. Incluso provocó cambios significativos en la textura del material, y genera que el área específica aumente considerablemente, así como también muestran mayor estabilidad térmica en comparación a la hidrotalcita sin fluorar.

La adsorción del colorante HN y AC disminuye drásticamente el área superficial de la hidrotalcita, evidenciando que el colorante ocupa prácticamente toda el área específica disponible, sin embargo la presencia de flúor o hidróxido de magnesio no ayudan a

Capítulo 5. Conclusiones

desarrollar áreas superficiales grandes, sin embargo la presencia de ambos si favorecen la porosidad del material. Los pigmentos híbridos con HN y AC muestran estabilidades térmicas a altas temperaturas incluso mucho mejores que los colorantes libres de hidrotalcita, siendo las muestras con recubrimiento de $Mg(OH)_2$ las más estables térmicamente.

Los materiales híbridos sintetizados por el método sol-gel después de ser deterioradas en la cámara de envejeciendo, bajo condiciones de radiación UV-Vis, ciclos de humedad y temperatura y radiación UV-Vis mostraron cambios estructurales (modificaciones en las interacciones entre colorante-hidrotalcita), área superficial, cambios en la porosidad y cambios en la estabilidad térmica, no obstante los cambios no son drásticos. Sin embargo, los pigmentos obtenidos por efecto memoria, son los que sufren más cambios en sus propiedades superficiales y en la porosidad.

Los resultados obtenidos en colorimetría revelan que los pigmentos híbridos obtenidos por sol-gel no muestran gran diferencia en el color antes y después de someterla en la cámara de envejecimiento, y sobre todo las muestras con recubrimiento. No obstante los pigmentos obtenidos por efecto memoria son los más decolorados. Eso quiere decir que los pigmentos obtenidos por sol-gel son los más estables a condiciones severas como radiación UV-Vis, humedad y temperatura, ya que el color permanece casi inalterado.

Los pigmentos híbridos fueron obtenidos con éxito y presentan propiedades interesantes las cuales los hacen muy versátiles, en donde se pueden aplicar en muchas áreas. Para ellos es importante aprovechar sus propiedades de acuerdo a la aplicación que se le requiera dar. En este caso se le dio una aplicación, que básicamente consistía en logra estabilizar el pigmento híbrido en una emulsión en este caso un cosmético en crema, que finalmente se logró satisfactoriamente.

Bibliografía

- [1] Cavani, F., Trifirb, F., Vaccari, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catal. Today*, **1991**, 11, 173–301.
- [2] Scott, M., Kathleen, A., Prabir, K. *Handbook of Layered Materials*, editorial Marcel Dekker, Inc., New York, **2004**.
- [3] Rives, V. *Layered Double Hydroxides: Present and Future*. Nova Science Publishers, Inc.: New York, **2001**.
- [4] Duan, X., Evans, D. *Layered Double Hydroxides. Structure and Bonding*. Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, Germany, **2006**.
- [5] Evans, D.G., Duan, X., Preparation of layered double hydroxides and their applications as additives in polymers, as precursors to magnetic materials and in biology and medicine. *Chem. Commun*, **2006**, 5, 485–496.
- [6] Ribeiro, C. Intercalação de ânion enalaprilato em hidróxido duplo lamelar recoberto com xiloglucana: estudos de liberação in vitro. Tesis de maestría. Universidade Federal do Paraná, **2008**.
- [7] Newman, S.P., Jones, W. Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. *New J. Chem*, **1988**, 22 , 105–115.
- [8] Carrado, K.A., Kostapapas, A., Suib, S.L. Layered double hydroxides (LDHs). *Solid State Ion*. **1988**, 26 , 77–86.
- [9] Kovandaa, F., Kolous, D., Llova, Z., VañLclav, L. Crystallization of synthetic hydrotalcite under hydrothermal conditions. *Appl. Clay Sci.*, **2005** , 28, 101-109.
- [10] Kapoor, M., Matsumura, Y. Liquid-phase methanol carbonylation catalyzed over tin promoted nickel–aluminium layered double hydroxide. *Catal. Today*, **2004**, 93, 287–290.
- [11] Miyata, S. Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition. *Clays Clay Miner*, **1980**, 28, 50.
- [12] He, J., Wei, M., Li, B., Kang, Y., Evans, D., Duan, X.. Preparation of layered double hydroxides. *Struct. Bond*, **2005**, 119 , 89–119.
- [13] Cervantes, M. Diseño y síntesis de materiales “a medida” mediante el método sol-gel. UNED, Madrid, **2012**,
- [14] Brinker, C., Scherer, J. “Sol-Gel Science”. Academic Press, Boston USA, **1990**

- [15] Othman, M., Che, M. Synthetic Hydrotalcite Prepared From Modified Combustion Method using glucose as Fuel. *Adv. Mater. Res.*, **2011**, 173, 146-149.
- [16] Patil, K., Aruna, S., Ekambaram, S., Opin, C. *Solid State Mater. Sci.*, 1997, 2, 158.
- [17] Dávila, V., Lima, E., Bulbulian, S., Bosch, P. Mixed Mg(Al)O oxides synthesized by the combustion method and their recrystallization to hydrotalcites. *Microporous and Mesoporous Mater.*, **2008**, 107, 240-246.
- [18] Singanahally, T., Aruna, A., Mukasyan, S. Combustion synthesis and nanomaterials. *Curr. Opin Solid State Mater. Sci.*, **2008**, 12, 44-50.
- [19] Velente, J., Sánchez, M., Lima, E. Figueras, F. Method for Large- Scale Production of Multimetallic Layered Double Hydroxides: Formation Mechanism Discernment. *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 5809-5818.
- [20] Gongde, W., Xiaoli, W., Bing, C., Junping, Li., Ning, Zhao., Wei, W., Yuhan, S. Fluorine-modified mesoporous Mg–Al mixed oxides: Mild and stable base catalysts for O-methylation of phenol with dimethyl carbonate. *Appl. Catal., A*, **2007**, 329, 106–111.
- [21] Gongde, W., Xiaoli, W., Wei, W., Yuhan, S.. Fluorine-modified Mg–Al mixed oxides: A solid base with variable basic sites and tunable basicity. *Appl. Catal., A*, **2010**, 377,107–113
- [22] Lima, E., Martínez, M., Gutierrez, R., Vera, M. Fluorinated Hydrotalcites: The Addition of Highly Electronegative Species in Layered Double Hydroxides To Tune Basicity. *Inorg. Chem*, **2012**, 51, 7774–7781
- [23] Sato, T., Wakabayashi, T., Shimada, M. Adsorption of various anions by magnesium aluminum oxide (Mg_{0.7} Al_{0.3}O_{1.15}). *Ind. Eng. Chem. Fund*, **1986**, 25 , 89–92.
- [24] Li, F., Jiang, X., Evans, G., Duan, X. Structure and basicity of mesoporous materials from Mg/Al/In layered double hydroxides prepared by separate nucleation and aging steps method. *J. Porous Mat* , **2005**, 12 , 55–63.
- [25] Kumbhar, S., Sanchez-Valente, J., Lopez, J. Figueras, F. *Chem. Commun.* **1998**, 535.
- [26] Duan, X., Evans, D.G. Layered double hydroxides, in: D.M.P. Mingos (Ed.), *Structure and Bonding*, Springer-Verlag, Berlin, **2005**.
- [27] Erickson, L., Bostrom, E., Frost, L. A study of structural memory effects in synthetic hydrotalcites using environmental SEM. *Mater. Lett*, **2005**, 59 , 226–229.
- [28] Rocha, J., Del Arco, M., Rives, V., Ulibarri, A. Reconstruction of layered double hydroxides from calcined precursors: a powder XRD and ²⁷Al MAS NMR study. *J. Mater. Chem*, **1999**, 10 , 2499–2503.

- [29] Miyata, S. Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition. *Clay. Clay Miner*, 1980, 28 , 50–56.
- [30] Bish, L.. Anion-exchange in takovite: applications to other hydroxide minerals. *Bone Miner*, **1980**, 103, 170–175.
- [31] Das, N., Konar, J., Mohanta, K., Srivastava, C.. Adsorption of Cr(VI) and Se(IV) from their aqueous solutions onto Zr⁴⁺-substituted ZnAl/MgAl-layered double hydroxides: effect of Zr⁴⁺ substitution in the layer. *J. Colloid Interf. Sci.* **2004**, 270 , 1–8.
- [32] Choy, H. Kwak, Y., Jeong, J., Park, S. Inorganic layered double hydroxides as nonviral vectors. *Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 4042–4045.
- [33] Perioli, L., Ambrogi, V., Di Nauta, L., Nocchetti, M., Rossi, C. Effects of hydrotalcite-like nanostructured compounds on biopharmaceutical properties and release of BCS class II drugs: The case of flurbiprofen. *Appl. Clay Sci.*, **2011**, 51 , 407- 413.
- [34] Arcoa, M., Gutiérrez, S., Martína, C., Rivesa, V. Synthesis and characterization of layered double hydroxides (LDH) intercalated with non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAID). *J.Solid State Chem.*, **2004**, 177, 3954–3962
- [35] Choy, J., Kwak, S., Jeong, J., Portier, Y. Intercalative nanohybrids of nucleoside monophosphates and DNA in layered metal hydroxide. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 1399– 1400.
- [36] Aramendía, M. Borau, V. Jiménez, C. Luque, J. Marinas, J., Ruiz, J., Urbano, F. Epoxidation of limonene over hydrotalcitelike compounds with hydrogen peroxide in the presence of nitriles. *Appl. Catal. A.*, **2001**, 216, 257-265
- [37] Kannan, S., Dubey, A., Knozinger, H. Synthesis and characterization of CuMgAl ternary hydrotalcites as catalysts for the hydroxylation of phenol. *J. Catal.*, **2005**, 231, 381-392.
- [38] Galvita, V., Siddiqi, G., Sun, P., Bell, A. Ethane dehydrogenation on Pt/Mg(Al)O and PtSn/Mg(Al)O catalysts. *J. Catal.*, **2010**, 271, 209-219.
- [39] Choudary, B., Kantam, M., Rahman, A., Reddy, C. Selective reduction of aldehydes to alcohols by calcined Ni-Al hydrotalcite. *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2003**, 206, 145-151.
- [40] Paredes, S., Valenzuela, M., Fetter, G., Flores, S. TiO₂/MgAl layered double hydroxides mechanical mixtures as efficient photocatalysts in phenol degradation. *J. Phys. Chem. Sol.*, **2010**, 72, 914-919

- [41] Prihod'ko, R., Sychev, M., Kolomitsyn, I., Stobbelaar, P., Hensen, E., Santen van, R. Layered double hydroxides as catalysts for aromatic nitrile hydrolysis. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2002**, 56, 241-255.
- [42] Climent, M., Corma, A., Iborra, S., Epping, K., Velty, A. Increasing the basicity and catalytic of hydrotalcites by different synthesis procedures. *J. Catal.*, **2004**, 225, 316-326.
- [43] Liang L., Peide Sunb, Zhengyu Gub, Hangeng Dub, Xiangjun Panga, Xiaohong Taaa, Rufeng Xua, Lili Xua. Removal of chloride ion from aqueous solution by ZnAl-NO₃ layered double hydroxides as anion-exchanger. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 161, 1444–1449.
- [44] Zhonga, Y., Yanga, Q., Luoa, K., Xiuqiong, W., Xiaoming, L., Yang, L., Wangwang, T., Guangming, Z., Penga, B. Fe(II)–Al(III)layered double hydroxides prepared by ultrasound-assisted co-precipitation method for the reduction of bromated. *J. Hazard. Mater.*, **2013**, 250, 345–353.
- [45] Frederick, L., Theiss, M., Sear-Hall, S., Palmer, R. Zinc aluminium layered double hydroxides for the removal of iodine and iodide from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*, **2012**, 39, 166–175.
- [46] Schwenzer, B., Neilson, J., Sivulac, K., Wooc, C., Fréchet, J., Morse., D. Nanostructured p-type cobalt layered double hydroxide/n-type polymer bulk heterojunction yields an inexpensive photovoltaic cell. *Thin Solid Films*, **2009**, 517, 5722–5727.
- [47] Marangoni, R. Materiais multifuncionais obtidos a partir da intercalação de corantes anionicos em hidróxidos duplos e hidroxissais lamelares e dispersos em polímeros. Tesis de doctorado. Universidade Federal do Paraná, **2009**.
- [48] Jiao, C., Wang, Z., Ye, Z., Hu, Y., Fan, W. Flame Retardation of Ethylene–Vinyl Acetate Copolymer Using Nano Magnesium Hydroxide and Nano Hydrotalcite. *J. Fire Sci.*, **2006**, 24, 47-64
- [49] Jin, S., Fallgren, P., Morris, J. Chen, Q. Removal of bacteria and viruses from waters using layered double hydroxide nanocomposites. *Sci. Tech. Adv. Mat.*, **2007**, 8, 67-70.
- [50] Lv, L., He, J., Wei, M., Duan, X. Kinetic studies on fluoride removal by calcined layered double hydroxides. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, 45, 8623-8628.
- [51] Park, M., Choi, C., Seo, Y., Yeo, S., Choi, J., Komarneni, S., Lee, J. Reactions of Cu²⁺ and Pb²⁺ with Mg/Al layered double hydroxide. *Appl. Clay Sci.*, **2007**, 37, 143-148.
- [52] Goh, K., Lim, T., Dong, Z. Enhanced arsenic removal by hydrothermally treated nanocrystalline Mg/Al layered double hydroxide with nitrate intercalation. *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, 43, 2537–2543.

- [53] Cardoso, L., Valim, J. Study of acids herbicides removal by calcined Mg-Al-CO₃-LDH. *J. Phys. Chem. Sol.*, **2006**, 67, 987- 993.
- [54] Chaara, D., Pavlovic, I., Bruna, F., Ulibarri, M., Barriga, C. Removal of nitrophenol pesticides from aqueous solutions by layered double hydroxides and their calcined products. *Appl. Clay Sci.*, **2010**, 50, 292-298.
- [55] Reddy, M., Xu, Z., Lu, G. Layered double hydroxides for CO₂ capture: Structure evolution and regeneration. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, 45, 7504-7509.
- [56] Extremera, R., Pavlovic, I., Pérez, M., Barriga, C. Removal of acid orange 10 by calcined Mg/Al layered double hydroxides from water and recovery of the adsorbed dye. *Chem. Eng. J.*, **2012**, 213, 392-400.
- [57] Zollinger, H. *Color Chemistry. Syntheses, properties, and Applications of organic Dyes and pigments.* Editorial. Wiley-VCH. Germany, **2003**.
- [58] Christie, R.M.. *Color Chemistry.* Editorial. Royal Society of Chemistry. UK, **2001**.
- [59] Bamfield, P., Hutchings, M. *Chromic Phenomena. Technological Applications of colours chemistry.* Editorial. RSCPublishing. UK, **2010**.
- [60] Gould, K., Davies, K., Winefield, C. *Anthocyanins: synthesis, function, and application.* editorial springer, New York, **2009**.
- [61] Ludi, A. Prussian Blue an Inorganic Evergreen, *J. Chem. Educ.*, **1981**,58, 1013.
- [62] Schweppe, H., Roosen-Runge, H. *Carmine-Cochineal Carmine and Kermes Carmine in Artists' Pigments. A Handbook of their History and Characteristics.* Cambridge University Press, **1986**.
- [63] Alfonso, R., Remingto, G. *Farmacia.* Editorial Medica Panamericana. Argentina, **2003**.
- [64] Flores, V. Cosecha y postcosecha de cochinilla en la sierra del Peru. *In:* Flores, V. I. (comp.). *I Seminario Internacional de la Cochinilla.* **1996**. Ayacicho, Peru.
- [65] Cubero, N., Monferrer, A., Villalta, J. *Tecnología de alimentos. Aditivos alimentarios.* Editorial. Mundi Prensa. España, **2002**
- [66] Committee on Codez specifications. *Foods Chemicals Codex* Editorial, National Academy Press, Washington, **1981**.
- [67] Gonzalez, M., Mendez, J., Carnero, A., Lobo, MG., Alonso, A. Optimizing conditions for the extraction of pigments in cochineals (*Dactylopius coccus* Costa) using response surface methodology. *J. Agric. Food. Chem.*, **2002**, 50, 6968-6974.

[68] Favaro, G., Milliani, C., Romani, A., Vagnini, M. Role of protolytic interactions in photo-aging processes of carminic acid and carminic lake in solution and painted layers. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **2002**, 1, 192-197.

[69] Aquino, G., Barcenas, N. Cría de la cochinilla para la producción de grana y sus posibilidades de resurgimiento en México. in *Memorias del VIII Congreso Nacional y VI Internacional sobre el aprovechamiento del Nopal*. 1999. Perú: Unión Autónoma de San Luis Potosí, Inst. de Investigación de Zonas Desérticas.

[70] Sharapin, N. Fundamentos de tecnología de productos fitoterapéuticos. . Área de ciencia y tecnología del convenio Andres Bellos & Red Iberoamericana de productos fitofarmacéuticos. Colombia, **2002**.

[71] Lock, O. Ugaz, S. *Colorantes Naturales*. Editorial Pontificia Universidad Católica del Perú. Perú, **1997**.

[72] Itoh, A., Ueno, K. Evaluation of 2-Hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulpho-n-a pht hylazo)-3-naphthoic Acid and Hydroxynaphthol Blue as Metallochromic Indicators in the EDTA Titration of Calcium. *Analyst*, **1970**, 95, 583-589

[73] Yuewei, Z., Ping, F., Jiahe, L., Fei, J., Jinxiang, L., Wenxue, W. Development of loop-mediated isothermal amplification method for visualization detection of the highly virulent strains of porcine reproductive and respiratory syndrome virus (PRRSV) in China. *African Journal of Biotechnology*, 2011,10, 13278-13283,

[74] Xiang, W., Qian, Z., Fang, Z., Fenlian, M., Wenzhi, Z., Zhihui, Z., Yinglong, B., Lishu, Z. Visual detection of the human metapneumovirus using reverse transcription loop-mediated isothermal amplification with hydroxynaphthol blue dye. *Virology J.*, **2012**, 9,138

[75] T. Mitsui. *New cosmetics science*. Editorial Elsevier. Amsterdam, **1988**.

[76] Barel, A., Mare, P., Maibach, H. *Handbook of cosmetics science and technology*. New York, **2001**.

[77] Wilkinson, J., Moore, R. *Cosmetologia de Harry*. Editorial Díaz de Santos. Madrid, **1992**.

[78] Song, L., Uzunian, G. *Complex effect pigments: technology in support of beauty & fashion*. *Journal of cosmetics science*, 2007 ANNUAL SCIENTIFIC SEMINAR

[79] Kickelbick, G., *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications*. Wikey-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Germany, **2007**.

[80] Flick, Ernest. *Cosmetics and toiletry formulations*. Editorial Noyes publications. /Willian Andrew publishing. United States of America, **2001**.

- [81] U. Constantino, F. Montanari, M. Nocchetti, F. Canepa, A. Frache. Preparation and characterization of hydrotalcite/carboxyadamantane intercalation compounds as fillers of polymeric nanocomposites. *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 1079
- [82] Z. Chang, D. Evans, X. Duan, P. Boutinaud, M de Ray, C. Forano. Preparation and characterization of rare-earth containing layered double hydroxides. *J. Phys. Chem. Solids*, 2006, 67, 1054
- [83] Lian-Ying Wang, Guo-Qing Wu, David G. Evans. Synthesis and characterization of a layered double hydroxide containing an intercalated nickel (II) citrate complex. *Mater. Chem. Phys.*, **2007**, 104, 133
- [84] Sturats, B. Infrared spectroscopy: fundamentals and applications. Wiley, Australia, **2004** pag-101
- [85] Lima, E., Martinez, M., Fregoso, E., Mendez, J. Capturing natural chromophores on natural and synthetic aluminosilicates. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2007**, 170, 2110-2115
- [86] Lima, E., Martinez, M., Gutierrez, R., Vera, M. Fluorinated Hydrotalcites: The addition of highly electronegative species in layered double hydroxides to tune basicity. *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 7774-7781.
- [87] Prescott, H., Li, Z., Kemntz, E., Deutsch, J., Lieske, H. New magnesium oxide fluorides with hydroxy groups as catalysts for Michael additions. *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 4616-4628.
- [88] Scholz, G., Stosiek, C., Noack, J., Kemnitz, E. Local fluorine environments in nanoscopic magnesium hydr(oxide) fluorides studied by ^{19}F MAS NMR. *J. Fluorine Chem.*, **2011**, 132, 1079-1085.
- [88b] Loera, S., Laguna, H., Lima, E., Ilich, A., Lara, V. Irreversible adsorption of an Aztec dye on fractal surfaces. *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 5763-5769.
- [89] Duan, X., Evans, D.G. Layered double hydroxides, in: D.M.P. Mingos (Ed.), *Structure and Bonding*, Springer-Verlag, Berlin, **2005**.
- [90] Pavel, O., Birjega, R., Che, M., Costentin, G., Angelescu, E., Serban, S. The activity of Mg/Al reconstructed hydrotalcites by "memory effect" in the cyanoethylation reaction. *Catalysis communications*, **2008**, 9, 1974-1978.
- [91] Ulibarri, M., Pavlovic, I., Hermosin, M., Cornejo, J. Adsorption of anionic species on hydrotalcite-like compounds: Effects of interlayer anion and crystallinity. *Appl. Clay Sci.*, **2001**, 18, 17-27.