

Alteración estructural del colorante azul de metileno con compuestos orgánicos

Rodríguez Tzompantzi Victoria¹, Carranza Téllez Vladimir²,
Trujillo García Pilar, Cortés Cerna Jorge¹, Peña Rosas Ulises A.*¹

¹Facultad de Ciencias Químicas, BUAP

²Instituto de Química, BUAP

*quim_perua@hotmail.com

Fecha de aceptación: 03 de Agosto de 2015

Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

Las diversas estructuras que presentan la mayoría de los colorantes sintéticos les confiere una gran estabilidad. La presencia de grupos cromóforos es la consecuencia de la generación de un determinado color, así como la existencia de grupos auxocromos que determinan la intensidad del color.(F. Klages, 1968) el presente trabajo tiene como objetivo el uso de compuestos orgánicos, tipo α -diiminas, con la finalidad de provocar una alteración estructural del colorante azul de metileno; proponiendo dicha modificación como clave para la pérdida o cambio de algunas propiedades físicas o químicas de este colorante; ocasionando con esto una variación en su estabilidad. La reacción entre las α -diiminas sintetizadas y el colorante azul de metileno fue evaluada por espectroscopia UV-visible, observando disminuciones significativas en la absorbancia.

Palabras clave: alteración, azul de metileno, α -diiminas.

ABSTRACT

The various structures which have the most synthetic dyes present them great stability. The presence of chromophore groups is due to the generation of a certain color, and the existence of auxochrome groups determining color intensity. This work aims to use α -diimine, organic compounds, such in order to cause a structural alteration of methylene blue dye; proposing this amendment as the key to the loss or change of some physical or chemical properties of this dye; with this causing a variation in its stability. The reaction between the α -diimine synthesized and methylene blue dye was evaluated at different times by UV- visible spectroscopy, observing significant decreases in absorbance.

Key words: alteration, methylene blue, α -diimine.

INTRODUCCIÓN

Los colorantes son estructuras complejas con alta solubilidad y estabilidad en agua, posterior a su uso, son considerados como contaminantes de aguas residuales (Elías, (2012). Existen diferentes métodos para el tratamiento de estas, sin embargo, los métodos convencionales de tratado de aguas residuales no logran una completa remoción del compuesto. La presencia de colorantes en ecosistemas acuáticos genera serias alteraciones ambientales (Glynn y Gary ,1999).

La estructura química básica de la mayoría de los colorantes es el anillo de benceno. Los colorantes están compuestos en general, por dos o más anillos de benceno unidos por enlaces químicos bien definidos (cromóforos) que se asocian con la producción de color y grupos que intensifican el color (auxocromos). Algunos de los grupos cromóforos más comunes que se encuentran en los colorantes son: $-CH_3$, $C=C$, $C=O$, $C=S$, $C=N$, $N=N$, $N=O$ y NO_2 . Los grupos auxocromos tales como OH y NH_2 , así como todos sus derivados ($-O-$, $-OR$, $-OAr$, $-NHR$, $-NR_2$), tienen la propiedad de intensificar o disminuir considerablemente la acción colorante de los grupos cromóforos (Bautista, 2011). Por lo que se plantea, que una alteración en dichos grupos puede provocar una disminución en la estabilidad de estos compuestos. Una propuesta para lograr dicha modificación es el uso de compuestos orgánicos cuya estructura contenga grupos activos, bases de Schiff.

Los compuestos conocidos como iminas, azometinos, anilos o bases de Schiff, son los productos de la condensación de aminas primarias con compuestos carbonílicos. Poseen la fórmula general $RR'C=NR''$, donde R'' representa un grupo alquilo, arilo, cicloalquilo o heterocíclicos (nunca hidrógenos) que hacen que la base de Schiff sea una imina estable (Hernández, 1995). La química del doble enlace $C=N$ ha jugado un papel vital en el progreso de la química, debido a la presencia de un par de electrones desapareados en el átomo de N y del carácter general donador del doble enlace (Revenga, 2009). Los compuestos con grupos azometino han sido utilizados como ligandos en química de coordinación y como reactivos en síntesis farmacéutica, en donde destaca su acción antitumoral atribuida a la presencia del grupo $C=N$ con diversos sustituyentes.

En el presente trabajo, se llevará a cabo la síntesis de bases de Schiff derivadas de la condensación de 1,2-etildiamina con aldehídos aromáticos; ya que estos reactivos generan α -diiminas; compuestos que contienen en su estructura dos grupos azometino.

Como parte inicial de este trabajo, se llevó a cabo la síntesis y caracterización por diferentes técnicas espectroscópicas de α -diiminas a partir de 1,2-etildiamina con los aldehídos *p*-dimetilaminobenzaldehído y furfural (Pavia, Lampman, Kriz, 2009). En la segunda parte se llevó a cabo la degradación del colorante azul de metileno con las α -diiminas sintetizadas. Evaluando las variaciones de absorbancia a diferentes tiempos de reacción.

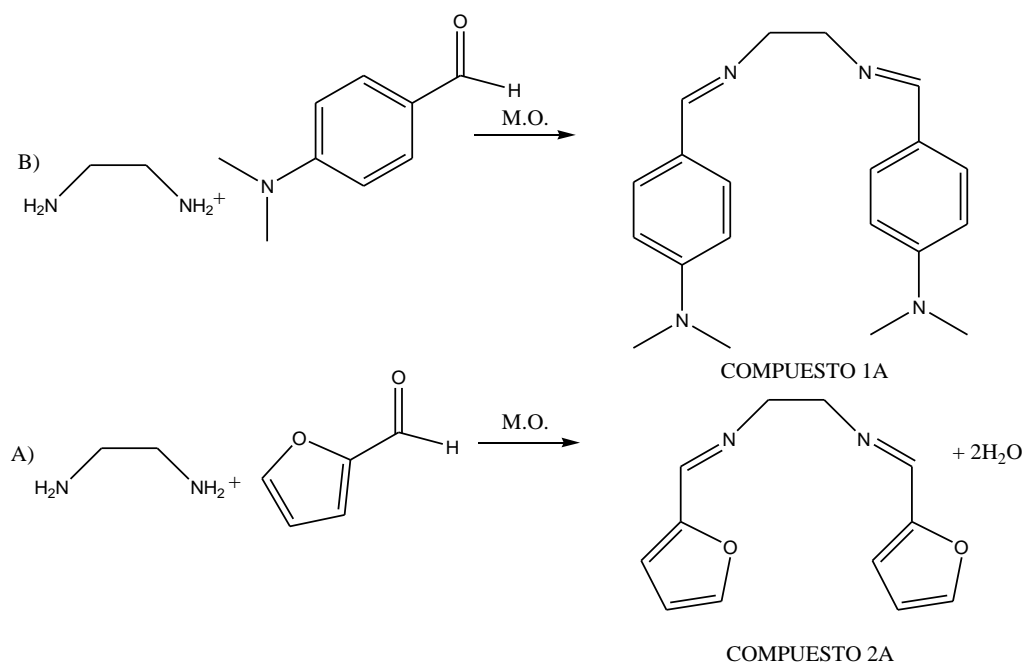
METODOLOGÍA

Síntesis de α -diiminas

Las iminas fueron sintetizadas por condensación (esquema 1) entre:

- p*-dimetilaminobenzaldehído con 1,2-etildiamina (2:1)
- furfural con 1,2-etildiamina (2:1)

La reacción se llevó a cabo en microondas durante 10 minutos, posteriormente se llevó a cabo la purificación de cada producto mediante cromatografía en columna. La verificación de los productos obtenidos fue llevada a cabo por cromatografía en capa fina y posteriormente se caracterizaron ambos compuestos mediante espectrometría de masas, espectrofotometría de IR, RMN 1H y RMN ^{13}C .



Esquema 1. Reacción de a) 1,2-etildiamina con *p*-dimetilaminobenzaldehído y b) 1,2-etildiamina con furfural.

Degradación de azul de metileno

La reacción se llevó a cabo con azul de metileno y α -diiminas 1A y 2A, en microondas con un tiempo de 5 minutos agregando utilizando como solvente metanol:

- Reacción 1: 100 μ L de solución (0.01M) de azul de metileno y 0.05g. De compuesto 1A.
- Reacción 2: 100 μ L de solución (0.01M) de azul de metileno y 0.05g. De compuesto 2A.

Además se realizaron experimentos utilizando la Química Verde, agregando solo azul de metileno y las dos diaminas en microondas, pero el tiempo de reacción era más largo y las temperaturas más elevadas.

Las reacciones se mantuvieron en agitación y se tomaron alícuotas cada 5, 15, 30, 60, 90 y 120 minutos a partir del tiempo cero de cada reacción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

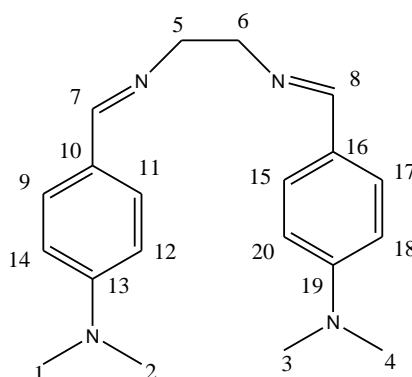
Se efectuó la reacción del compuesto *p*-dimetilaminobenzaldehído con 1,2-etildiamina (1A) y furfural con 1,2-etildiamina (2A) para la formación de iminas [Esquema 1].

Es importante mencionar el tiempo de reacción es muy corto y el rendimiento de los productos es óptimo. En la siguiente tabla se resumen algunas de las propiedades de los compuestos sintetizados.

Tabla 1. Propiedades físicas de los compuestos sintetizados.

Compuesto	Fórmula molecular	Masa molecular	Estado físico, color	Punto de fusión (°C)	Rendimiento (%)
1A	C ₂₀ H ₂₆ N ₄	322.4	Cristalino, naranja	138-140	92
2A	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₂	216	Amarillo, sólido	80-82	90

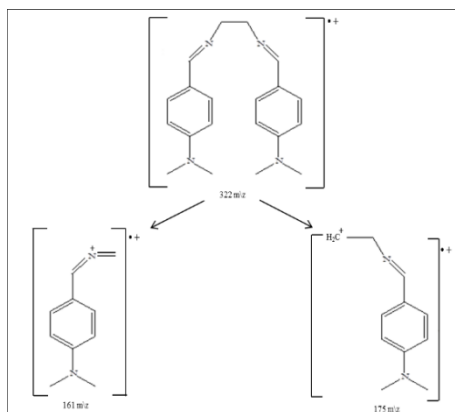
El producto del compuesto 1A (Figura 1) es un sólido naranja. En el espectro de infrarrojo se observa una banda de absorción con frecuencia de 1624 cm⁻¹ asignada a la vibración de alargamiento del enlace $\nu(\text{C}=\text{N})$.



En el espectro de ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) se observaron el número de señales esperadas para el compuesto 1A. Dos señales simples para cada metilo a 2.98 y 3.01 ppm que corresponden a 6 hidrógenos de los cuatro grupos metilo C-1 a C4; a 3.86 ppm se observa una señal que integra para 4 hidrógenos asignado a los hidrógenos de los dos grupos metileno C-5 y C-6; en la región de 6.65-7.58 ppm se observa una señal múltiple que integra para 8 hidrógenos asignados a los hidrógenos aromáticos C-9, C-11, C-12, C-14, C-15, C-17, C-18, C-20; a 8.15 ppm se observa una señal simple que integra para 2 hidrógenos asignada al hidrógeno del carbono imínico C-7 y C-8.

En el espectro de ¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) se observaron el número de señales esperadas para el compuesto 1A. Una señal a 40.21 ppm asignada al C-1, C-2, C-3, C-4 del grupo metilo; una señal a 62.03 ppm asignada al C-5 y C-6 del grupo metileno; en el intervalo entre 111.58-129.50 ppm se observan señales asignadas a los carbonos aromáticos C-9 a C-20 y una señal a 162.35 ppm asignada al carbono imínico C-7 y C-8.

En el espectro de masas permite observar el pico ion molecular del compuesto 1A (m/z 322 M⁺)• y confirma el peso molecular propuesto para C₂₀H₂₆N₄. Los picos con relación m/z 161 y 175 corresponden, de acuerdo con el patrón de fragmentación que se propone en la Figura 2.



El producto del compuesto 2A (Figura 3) es un sólido amarillo-claro. En el espectro de infrarrojo se observa una banda de absorción con frecuencia de 1645cm^{-1} asignada a la vibración de alargamiento del enlace $\nu(\text{C}=\text{N})$.

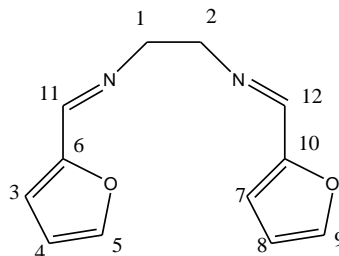


Figura 3. Compuesto 2A.

En el espectro de ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) se observaron el número de señales esperadas para el compuesto 2A. Una señal a 2.62 ppm que integra para 4 hidrógenos que corresponden a los hidrógenos asignados a C-1 y C-2; en la región de 6.69-7.40 ppm se observa una señal múltiple que integra para 6 hidrógenos asignados a los hidrógenos aromáticos C-3, C-4, C-5, C-7, C-8, C-9; a 7.82 ppm se observa una señal simple que integra para 2 hidrógenos asignada al hidrógeno del carbono *imínico* C-11 y C-12.

En el espectro de ^{13}C -RMN (100 MHz, CDCl_3) se observaron el número de señales esperadas para el compuesto 2A. Una señal a 62.35 ppm asignada al C-1 y C-2; en el intervalo entre 112.15-143.50 ppm se observan señales asignadas a los carbonos aromáticos C-3 a C-10 y una señal a 160.43 ppm asignada al carbono imínico C-11 y C-12.

En el espectro de masas permite observar el pico ion molecular del compuesto 2A (m/z 216 M^+)• y confirma el peso molecular propuesto para $C_{12}H_{12}N_2O_2$. Los picos con relación m/z 108 y 95 corresponden, de acuerdo con el patrón de fragmentación que se propone en la figura 4.

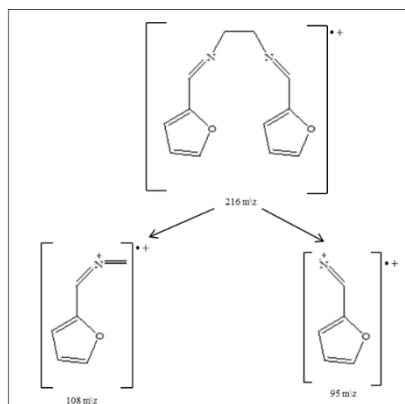


Figura 4. Patrón de fragmentación

Además, estos productos (1A y 2A) se emplearon como agentes degradantes del colorante azul de metileno midiendo su actividad mediante un análisis espectrofotométrico. La figura 5 muestra el espectro típico del colorante azul de metileno en la región visible, registrando una absorbancia máxima a 665nm en agua.

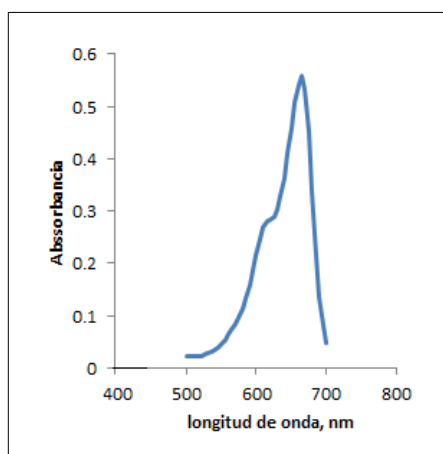
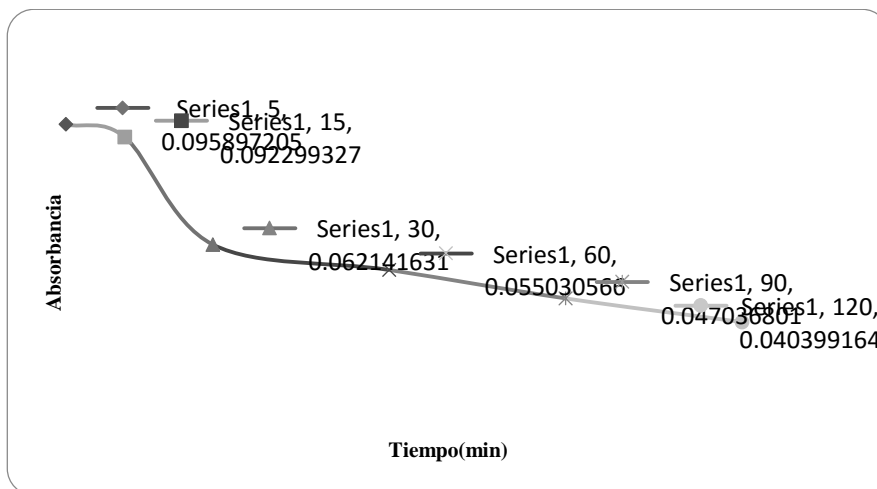
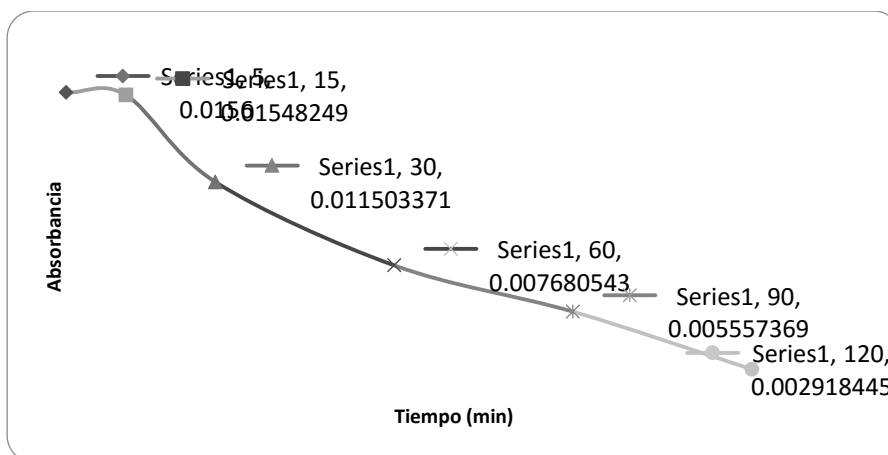


Figura 5. Espectrotípico del colorante azul de metileno.

Una vez terminado el tiempo de reacción en microondas del compuesto 1A y azul de metileno, se continuó con agitación, se tomaron alícuotas en los diferentes tiempos y preparando soluciones a una misma concentración, se observó una disminución de la absorbancia en Uv-Vis a medida que se incrementó el tiempo de reacción en un lapso de 24 horas. En las figura 6 se muestran los resultados en decremento de la concentración de azul de metileno, sin consumirse en su totalidad el colorante.



Posteriormente se continuó a evaluar el compuesto 2A con azul de metileno, siguiendo el mismo procedimiento anterior, obteniendo los siguientes resultados. (Figura 7)



Como puede observarse en grafico el azul de metileno no se consumió en su totalidad. Además, desde los primeros minutos de reacción se registraron absorbancias menores a 0.1 utilizando ambos compuestos (1A y 2A). Cabe resaltar, que el compuesto 2A presentó mayor eficacia en la degradación del colorante azul de metileno.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este trabajo permiten confirmar el uso de compuestos orgánicos, sintetizados en el laboratorio como posibles alternativas en la remoción del colorante azul de metileno. Específicamente los compuestos propuestos muestran buenos resultados provocando una disminución en la intensidad del color generado por este colorante.

Los residuos de la degradación se transforman en moléculas más pequeñas, sin embargo, se está llevando a cabo la elucidación de las estructuras probables que se forman.

REFERENCIAS

- Bautista, S.L. (2011). *Degradación de colorantes (azul de metileno) por métodos electroquímicos*. Tesis de grado. Universidad Veracruzana. Córdoba Veracruz, México.
- Elías X., (2012). Reciclaje de residuos industriales. *Residuos sólidos urbanos y fangos de depuradora*, Madrid. Diaz de Santos S.A.
- Glynn J. y Gary W., (1999). *Contaminación del agua. En Ingeniería ambiental. México*. Prentice Hall.
- Hernández R. (1995). *Estudio de la capacidad coordinante de Bases de Schiff derivadas de orto- y meta-fenilendiaminas*. Tesis de grado. Universidad de la Laguna.
- Klages F., (1968). Los colorantes orgánicos. En *Tratado de química orgánica*. Tomo III campos especiales. Reverte S.A.
- Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., & Vyvyan, J. R. (2009). *Introduction to spectroscopy*. 4^{ta} Ed. Brooks/Cole Cengage Learning
- Revenge M., (2009). *Síntesis y caracterización de ligandohidroxilados de bases de Schiff. Aplicación al desarrollo de sensores y biosensores*. Tesis de grado. Universidad Autónoma de Madrid. Madrid, España.