



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE UN GRUPO DE PIGMENTOS  
HÍBRIDOS A PARTIR DE BETALAÍNAS DE ORIGEN NATURAL Y  
MATRICES INORGÁNICAS DE ALUMINIO Y SILICIO.**

**TESIS**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA

**M. en C. Erik Pérez Ramírez**

TUTOR: DR. ENRIQUE JAIME LIMA MUÑOZ  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES  
U.N.A.M

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

DR. EDUARDO GUILLERMO DELGADO LAMAS - INSTITUTO DE QUÍMICA  
U.N.A.M.

DR. PEDRO BOSCH GIRAL – INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES  
U.N.A.M.

CIUDAD UNIVERSITARIA  
MÉXICO, CIUDAD DE MÉXICO, AGOSTO 2016



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:

- Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)**, por la beca otorgada durante el periodo de febrero de 2012 a enero de 2016 con el número de becario 185847, además de su aportación para el financiamiento de esta investigación a través del proyecto CONACYT 220436.
- Al **Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y Conservación del Patrimonio Cultural (LANCIC) – Instituto de Física U.N.A.M.**, por brindarnos su apoyo a través de los proyectos CONACYT LN 232619, LN 260779 y LN271614.
- Al **Posgrado en Ciencias Químicas – U.N.A.M.**, por su apoyo durante el desarrollo de este proyecto.
- A los miembros del jurado: **Dr. Eduardo Guillermo Delgado Lamas, Dr. José Luis Ruvalcaba Sil, Dr. Hiram Isaac Beltrán Conde, Dra. Delia Paola Lucero Gómez y Dr. Ilich Argel Ibarra Alvarado**, por las valiosas aportaciones que han vertido para la mejora y enriquecimiento en el contenido de este trabajo, así como su gran apoyo y múltiples atenciones. A todos ellos gracias.
- Al **Dr. Pedro Bosch Giral**, por sus valiosas aportaciones como miembro del Comité Tutoral y por ser artífice inicial de este proyecto.
- Al **Dr. Enrique Jaime Lima Muñoz**, por su incansable asesoría y excelente dirección a lo largo del proyecto.
- Al **Dr. Heriberto Pfeiffer Perea**, por el gran y sincero apoyo mostrado, no solo por él, sino también por su excelente equipo de trabajo.
- A los Técnicos Académicos: **Dr. Omar Novelo Peralta, Dra. Adriana Tejeda Cruz, M. en C. Gerardo Cedillo Valverde, M. en C. Atilano Gutiérrez Carrillo, M. en C. Marco Antonio Vera Ramírez y al Q. Miguel Ángel Canseco Martínez**, tanto en el **Instituto de Investigaciones en Materiales – U.N.A.M.**, como en el **Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear – U.A.M., Unidad Iztapalapa**, por su ayuda técnica, asesoría y apoyo durante el desarrollo del proyecto.
- A mis queridos amigos: **Dra. Brenda C. Alcantar Vázquez, Dra. Nora A. Pérez Castellanos, M. en C. Oscar Ovalle Encinia, M. en C. Juan H. González Estefan y M. en C. Magali E. Hernández Morales**, por su gran y sincero apoyo, así como por sus consejos y palabras de aliento.
- A **Iván Zamudio Valencia**, por su infinito apoyo y gran cariño en todo este largo y arduo camino, así como a mis padres, **Tomasa Ramírez Chávez y Salvador Pérez Luna**, por su inquebrantable apoyo y gran inspiración, además de mis hermanos, **Miguel A. Pérez Ramírez, Salvador Pérez Ramírez y Francisco Javier Juárez González**. A todos ellos muchas gracias por su apoyo.

## Jurado Asignado

Presidente	Dr. Eduardo Guillermo Delgado Lamas
Vocal	Dr. José Luis Ruvalcaba Sil
Vocal	Dr. Hiram Isaac Beltrán Conde
Vocal	Dra. Delia Paola Lucero Gómez
Secretario	Dr. Ilich Argel Ibarra Alvarado

Sitio donde se desarrolló el tema:

Instituto de Investigaciones en Materiales

Departamento de Metales y Cerámicos

Universidad Nacional Autónoma de México

El presente trabajo fue motivo de dos publicaciones en las revistas: "*Dyes and Pigments*" [Pérez, 2015] y "*Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*" [Pérez, 2016].

También fue presentado en el IV Congreso Latinoamericano de Arqueometría [2014], en QUIMI-UNAM [2015] y en el II Simposio de Resonancia Magnética Nuclear – U.A.M. [2015], donde recibió el primer lugar en la modalidad de cartel.

Asesor: Dr. Enrique Jaime Lima Muñoz

Sustentante: M. en C. Erik Pérez Ramírez



## Resumen

Los *pigmentos híbridos* son un conjunto de materiales donde un grupo cromóforo orgánico se encuentra soportado en una matriz inorgánica, la unión entre ambos componentes es química, debido a ello el material híbrido exhibe propiedades estructurales y fisicoquímicas distintas de los componentes iniciales. Un ejemplo notable de este grupo de materiales corresponde al llamado *Azul Maya*, un pigmento híbrido donde un filosilicato es el soporte de un cromóforo natural, el índigo del añil (*Indigofera suffruticosa*). Sin embargo, los soportes inorgánicos que permiten la síntesis de otros pigmentos híbridos con cromóforos naturales, como las betalaínas presentes en *Bougainvillea glabra*, no han sido desarrollados del todo. El presente trabajo muestra la síntesis y evaluación de una nueva familia de pigmentos híbridos de betalaínas naturales soportadas en algunas matrices de gamma alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) y sepiolita preparadas con este fin.

Una primera generación de pigmentos se preparó con  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y un extracto de betacianinas naturales de *Bougainvillea glabra*. Las matrices de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se sintetizaron por el *método sol-gel*, con ello se controló la proporción de los sitios de coordinación insaturados de aluminio ( $\text{Al}^{\text{IV}}/\text{Al}^{\text{V}}$ ), el área específica de superficie (SSA) y la morfología en las matrices. Estas propiedades determinaron la ganancia de color ( $\Delta E^*$ ) del material pictórico. Mientras que su estabilidad se relacionó con la proporción de  $\text{Al}^{\text{IV}}/\text{Al}^{\text{V}}$ , según lo mostraron los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^{27}\text{Al}$  en el estado sólido (RMN MAS  $^{27}\text{Al}$ ).

La segunda generación de pigmentos usó algunas matrices de la primera etapa y agregó tres matrices nuevas preparadas con diferentes catalizadores ácidos ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  y  $\text{HCl}$ ). Estas  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  fueron teñidas con F2m, una fracción semi-purificada de betacianinas que incrementó notablemente su valor de  $\Delta E^*$  respecto a los pigmentos anteriores. La semi-purificación por cromatografía en fase reversa ( $C_{18}$ ), permitió resolver los extractos de las brácteas moradas, rojas y amarillas de *Bougainvillea glabra*. La interacción entre la matriz mesoporosa y el cromóforo orgánico quedó establecida por espectroscopia de infrarrojo (IR-ATR) a través de las bandas de absorción entre  $1800\text{-}1600\text{cm}^{-1}$  y mediante el análisis termogravimétrico (TGA) de los pigmentos. El siguiente grupo de pigmentos híbridos se preparó con tinciones de F2m sobre matrices de sepiolita. Las muestras de esta matriz, fueron previamente expuestas a varios ciclos de tratamiento ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$  y calcinaciones a  $550^\circ\text{C}$ ). Los análisis de textura mostraron que la disminución progresiva de SSA ocurrió conforme aumentó el número de tratamientos. En consecuencia, un valor menor de área también causó la disminución de  $\Delta E^*$  en los pigmentos teñidos con F2m. Este resultado también se confirmó a través de los espectros de absorción, reflectancia y color CIE  $L^*a^*b^*$  (FORS). Los resultados indicaron un proceso eficiente de captura de betalaínas en la superficie del filosilicato; esta hipótesis también se verificó mediante difracción de rayos-X por el método de polvos (DRXp), resonancia magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$  en el estado sólido (RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  y RMN MAS  $^{27}\text{Al}$ ) y TGA.

La evaluación final de los pigmentos híbridos de betalaínas, incluyó tanto la compatibilidad de los nuevos materiales al interior de dos formulaciones pictóricas (laca y óleo), como su resistencia a la pérdida de color. Los análisis por IR-ATR, FORS y TGA, permitieron documentar la interacción de los pigmentos híbridos con la matriz olefínica de ambas formulaciones. Como resultado, se verificó la utilidad de los pigmentos híbridos de betalaínas, como agentes activos durante el proceso de oxidación y polimerización de la matriz olefínica.



## Abstract

The hybrid pigments are a kind of materials where an organic chromophore is supported in an inorganic matrix, the link between both of them is chemical, for this reason the hybrid material presents new or emerging structural and physicochemical properties which are different to the original components. An important example of these kind of materials is the Mayan Blue, an hybrid pigment where a phyllosilicate is supporting indigo, a natural chromophore who is extracted from añil (*Indigofera suffruticosa*). However are missing some studies about the inorganic matrices for the synthesis of other hybrid pigments with natural chromophores, like the betalains from *Bougainvillea glabra*. This research is about of the synthesis and evaluation of a new hybrid pigment family with natural betalains which were supported in some gamma aluminas ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) and sepiolites, who were prepared for this purpose.

The first hybrid pigments generation was prepared with  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and a natural extract of betalains from *Bougainvillea glabra*. The  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  matrices were synthesized by the sol-gel method, in order to have the control over the production of the coordination unsaturated sites of aluminum ( $\text{Al}^{\text{IV}} / \text{Al}^{\text{VI}}$ ), the specific surface area (SSA) and morphology in the matrices. With these properties was possible to have the control in color gain ( $\Delta E^*$ ) of pigments. The stability was related with the proportion of  $\text{Al}^{\text{IV}}/\text{Al}^{\text{VI}}$  species, in accordance to the analysis of NMR MAS  $^{27}\text{Al}$  spectra.

In the preparation of the second hybrid pigments generation were employed some matrices from the last phase and some new matrixes with other kind of catalyst ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  y  $\text{HCl}$ ). This collection of matrices was staining with F2m, a fraction semi-purified from betalains extract, this increase gain color respect to the pigments in the last generation. The semi-purification process by chromatography (reverse phase  $\text{C}_{18}$ ), allowed the preparation of several colors of *Bougainvillea glabra* (yellow, red and purple). The interaction between the mesoporous in the matrix and the organic chromophore was established by infrared spectroscopy (IR-ATR) through of the frequencies at 1800 to 1600  $\text{cm}^{-1}$ . These results were in accordance to the termogravimetric analysis (TGA) of the pigments. The next subgroup of hybrid pigments was prepared with the F2m in sepiolita matrices. These supports previously were exposed to some treatment cycles ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$  and calcination at  $550^\circ\text{C}$ ). The textural analysis showed that the decrease of the SSA in these matrices was proportional to the number of treatment cycles, in consequence the color gain was less in the pigments staining with F2m. These results were confirmed with the absorbance and reflectance spectra analysis, further the color measurements (CIE  $L^*a^*b^*$ ) by FORS. The results show evidences about the efficient capture of betalains in the surface of sepiolite, this assumption was confirm with X-ray diffraction powder method (p-XRD), nuclear magnetic resonance by the  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  nucleus in solids (NMR MAS  $^{29}\text{Si}$  and NMR MAS  $^{27}\text{Al}$ ) and TGA.

The final evaluation of the new family of hybrid pigments of natural betalains, was an analysis of their compatibility with two pictorial formulations (lacquers and oil-paints) and their resistance to the fading. The analysis by IR-ATR, FOSR and TGA allowed to report the interaction between hybrid pigments and the olefinic matrix in both formulations. These results established the utility of these new materials in order to act like active agents in the oxidation and polymerization process of the olefinic matrix.



## Índice General

Apartado	Página
<b>1. Introducción</b>	1
<b>2. Protocolo</b>	
2.1. Justificación del Proyecto	2
2.2. Hipótesis General	2
2.3. Objetivo General	2
2.4. Objetivos Particulares	2
<b>3. Marco Teórico</b>	
3.1. Los híbridos orgánicos-inorgánicos	4
3.2. Matrices de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	6
3.3. Matriz de sepiolita	9
3.4. Betalaínas naturales	13
3.5. Pigmentos híbridos orgánicos-inorgánicos	17
<b>4. Metodología General</b>	
4.1. Materiales	21
4.2. Síntesis	21
4.3. Tintas y tinción	21
4.4. Preparación de pigmentos híbridos de betalaínas y referencias.	21
4.5. Caracterización de estructura: DRX, FT-IR y RMN (sólidos y líquidos)	22
4.6. Caracterización de superficie y textura: Isotérmicas de $\text{N}_2$ , TG y SEM	23
4.7. Caracterización de color y reflectancia	23
4.8. Preparación de probetas pictóricas	23
4.9. Pruebas de estabilidad	23
4.10. Diagramas de flujo	24
<b>5. Resultados y Discusión</b>	
5.1. Pigmentos híbridos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con betalaínas: Primera generación.	29
5.2. Cromóforos: caracterización de betalaínas y cromóforos de referencia.	39
5.3. Pigmentos híbridos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con betalaínas: Segunda generación.	55
5.4. Pigmentos híbridos de sepiolita con betacianinas	98



<b>Apartado</b>	<b>Página</b>
5.5. Evaluación de pigmentos en lacas y óleos: Diseño y Estandarización	
5.5.1. Condiciones iniciales y diseño de la evaluación	120
5.5.2. Blanco y grupos de control	130
5.6. Evaluación de pigmentos híbridos de betalaínas de origen natural en matrices de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : lacas y óleo	139
5.7. Evaluación de pigmentos híbridos de betalaínas de origen natural en matrices de sepiolita: lacas y óleo	162
<b>6. Conclusiones</b>	166
<b>7. Referencias</b>	170
<b>8. Anexos</b>	176
<b>A.1. Índice de figuras</b>	V-XV
<b>A.2. Índice de tablas</b>	XV-XVI
<b>A.3.</b> Pérez-Ramírez E.; Lima E. y Guzmán A.; “ <i>Natural betalains supported on <math>\gamma</math>-alumina: A wide family of stable pigments</i> ”; <i>Dyes and Pigments</i> ; 120; 161-168; 2015.	XVII
<b>A.4.</b> Pérez E.; Ibarra I.A.; Guzmán A. y Lima E.; “ <i>Hybrid pigments resulting from several guest dyes onto <math>\gamma</math>-alumina host: A spectroscopic analysis</i> ”; <i>Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy</i> ; (doi:10.1016/j.saa.2016.04.017).	XXVI



*Este, que vez, engaño colorido,  
que del arte ostenta los primores,  
con falsos silogismos de colores  
es cauteloso engaño del sentido;*

*éste, en quién la lisonja ha pretendido  
excusar de los años los horrores  
y venciendo del tiempo los rigores  
triunfar de la vejez y el olvido,*

*es un vano artificio del cuidado,  
es una flor al viento delicada,  
es resguardo inútil para el hado:*

*es necia diligencia errada,  
es un afán caduco y, bien mirado,  
es cadáver, es polvo, es sombra, es nada.*

**Sor Juana Inés de la Cruz**



## 1. Introducción

Los pigmentos son un grupo de materiales empleados con la finalidad de transmitir o impartir color en una región específica del espectro visible. Son sustancias estables, insolubles en agua y forman partículas perceptibles a simple vista o al microscopio óptico. Debido a su composición, los pigmentos pueden agruparse en inorgánicos, orgánicos e híbridos. Se denominan pigmentos híbridos orgánicos-inorgánicos a los compositos que poseen una fase orgánica dispersa unida a una matriz inorgánica mediante interacciones químicas. Estos materiales han causado mucho interés no solo por la brillantez de sus colores, también sobresalen debido a su admirable estabilidad. Tal es el caso del *Azul Maya*, un pigmento híbrido empleado con fines artísticos en Mesoamérica desde el preclásico tardío<sup>1</sup>; este material compuesto de paligorskita e índigo, es sumamente estable y corresponde también a uno de los primeros casos registrados de éxito donde un soporte inorgánico confiere estabilidad a un cromóforo orgánico de origen natural.<sup>2,3</sup>

En la actualidad, la preparación de materiales híbridos es una estrategia que inspiró la síntesis de una nueva línea de materiales pictóricos y tecnológicos, con novedosas propiedades fisicoquímicas<sup>4-7</sup>. Recientemente algunos de estos materiales mostraron su utilidad en el área de las tecnologías de energía renovable. Tal es el caso de los sistemas de celdas solares DSSC (*Dye Sensitized Solar Cell*); estos dispositivos empleados para la captación de energía solar, se valen del uso de pigmentos híbridos para generar energía eléctrica<sup>8</sup>.

Dentro de estos nuevos materiales, aquellos que contienen cromóforos orgánicos de origen natural forman un pequeño grupo en el cual abundan los esfuerzos por usar clorofilinas<sup>9</sup> y antocianinas<sup>10, 11</sup>. Sin embargo, la investigación de pigmentos híbridos partiendo de otros cromóforos naturales, tales como las betacianinas, es aún limitada; pese a que son varios los trabajos que han tratado de emplear estos derivados naturales como materiales tecnológicos<sup>12,13</sup>. En 2009, Lima y colaboradores, publicaron el primer trabajo sobre la síntesis de pigmentos híbridos a partir de betaninas naturales<sup>14</sup>. El resultado fue un pigmento híbrido estable, obtenido a partir de gamma alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), una clase polimórfica del óxido de aluminio considerada una espinela con defectos estructurales. Este material mesoporoso usado ampliamente como soporte en la preparación de catalizadores heterogéneos, posee varias ventajas como su bajo costo, elevada área de superficie (300-450  $\text{m}^2/\text{g}$ ) y presencia de sitios ácidos de Lewis en la superficie<sup>15</sup>. Actualmente, tanto los sitios de coordinación insaturados ( $\text{Al}^{\text{IV}}$  y  $\text{Al}^{\text{V}}$ ) de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , como sus propiedades de textura, se consideran como responsables tanto de la unión de las betaninas al soporte inorgánico, como de la estabilidad del pigmento híbrido formado. Sin embargo, aun falta información al respecto, que permita la síntesis eficiente de estos materiales, ya sea con fines pictóricos o tecnológicos.

La presente tesis doctoral, muestra la síntesis y evaluación de un nuevo grupo de pigmentos híbridos, donde se estabilizó un grupo de betalainas naturales (*Bougainvillea glabra*), en algunas matrices inorgánicas derivadas de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y sepiolita. La identificación de las propiedades fisicoquímicas relacionadas con la síntesis de los pigmentos híbridos, llevó a la construcción de los perfiles de captura de cada grupo de pigmentos. El análisis de estos perfiles, permitió explorar la estabilidad de los pigmentos híbridos al incluirlos en dos formulaciones pictóricas: laca y óleo. Como resultado, se verificó la utilidad de los pigmentos híbridos de betalainas como agentes activos durante el proceso de oxidación y entrecruzamiento de las matrices olefínicas.





## 2. Protocolo

### 2.1. Justificación del proyecto

La síntesis de un pigmento híbrido no solo es una estrategia para brindar estabilidad a un cromóforo orgánico, el material obtenido presenta propiedades fisicoquímicas atractivas ya sea para el diseño de celdas solares DSSC o incluso para el desarrollo de nuevos materiales pictóricos no tóxicos. Sin embargo, la investigación de los pigmentos híbridos es limitada y más aún cuando se trata de aquellos que emplean cromóforos orgánicos naturales, como las betalaínas presentes en *Bougainvillea glabra*. Por otro lado, pese al conocimiento actual sobre las características de estructura y superficie de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y sepiolita, existen pocos trabajos que aborden las interacciones de afinidad y estabilidad de los pigmentos híbridos a partir de las propiedades fisicoquímicas responsables de la unión entre la fase orgánica dispersa y las matrices inorgánicas.

### 2.2. Hipótesis General

Durante la síntesis de los pigmentos híbridos de betalaínas naturales (*Bougainvillea glabra*), soportadas en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y sepiolita, se espera identificar aquellas propiedades fisicoquímicas responsables de las interacciones de afinidad entre los soportes inorgánicos y la fase orgánica dispersa. El conocimiento de estas propiedades conducirá a la construcción de los perfiles de captura que permitan explicar tanto la unión de las betalaínas al soporte inorgánico, como el proceso de estabilidad propio de cada familia de pigmentos híbridos. Como resultado, los perfiles característicos de cada grupo de pigmentos, no solo permitirán precisar la síntesis de estos materiales y conocer sus propiedades intrínsecas, también permitirán la evaluación eficiente de los mismos como materiales pictóricos.

### 2.3. Objetivo General

Identificar y relacionar las propiedades fisicoquímicas responsables de las interacciones de afinidad y estabilidad de las betalaínas naturales (*Bougainvillea glabra*), presentes en un grupo de pigmentos híbridos de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y sepiolita, con el fin de construir los perfiles característicos de cada grupo de pigmentos que permitan su evaluación como materiales pictóricos.

### 2.4. Objetivos Particulares

- Identificar las condiciones óptimas que permitan la síntesis eficiente de una nueva familia de pigmentos híbridos de betacianinas naturales (*Bougainvillea glabra*), soportadas en algunas matrices inorgánicas de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y sepiolita.



- Reconocer y relacionar las características de estructura y superficie, responsables de las interacciones de afinidad y estabilidad, de un grupo de pigmentos híbridos de las betalaínas naturales (*Bougainvillea glabra*) soportadas en algunas matrices de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y sepiolita.
- Identificar las propiedades fisicoquímicas que permiten a un grupo de betalaínas naturales establecer interacciones de afinidad y estabilidad, con los soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y sepiolita, en el grupo pigmentos híbridos sintetizados.
- Partiendo de las propiedades fisicoquímicas responsables de las interacciones entre las matrices inorgánicas y la fase orgánica dispersa, construir los perfiles de captura que describen las interacciones de afinidad y estabilidad de las betalaínas (*Bougainvillea glabra*) presentes en el nuevo grupo de pigmentos híbridos.
- Evaluar la estabilidad los pigmentos híbridos de betalaínas naturales (*Bougainvillea glabra*) en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y sepiolita, al interior de dos formulaciones pictóricas de matriz olefínica (laca y óleo), a partir del análisis de los perfiles característicos de cada grupo de pigmentos.



### 3. Marco Teórico

#### 3.1. Los híbridos orgánicos-inorgánicos

El término “*compositos*” (*composites materials*) corresponde a una palabra que permite agrupar un amplio conjunto de materiales preparados artificialmente, de forma tal que combinan dos o más sustancias con el objetivo de producir una tercera. La intención de esta estrategia es preparar nuevos materiales que exhiben propiedades químicas y físicas distintas o emergentes respecto a las sustancias puras que le componen. La fase mayoritaria o continua de estos materiales se llama matriz, mientras que la minoritaria también recibe el nombre de fase dispersa<sup>16</sup>. La combinación entre estas fases va más allá de una simple mezcla, ambas fases se mantienen unidas mediante interacciones químicas, fuertes o débiles, a su vez estas fuerzas intermoleculares son las responsables de las nuevas propiedades que exhibe el composito (**Figura 1**). Algunas de las características de la fase dispersa que permiten modular la producción de las nuevas propiedades son su tamaño, forma, tipo de distribución, orientación, concentración y geometría molecular.

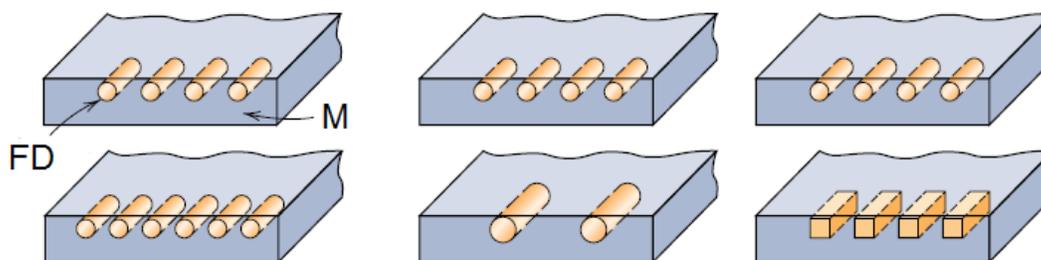


Figura 1. Esquema sobre las partes de un composito: por un lado la fase continua ó matriz (M) y por otro soportada en ella la fase dispersa (FD)<sup>17</sup>.

Respecto al tipo de matrices presentes en los compositos, estos materiales se clasifican como: *compositos-metálicos*, *compositos-poliméricos* y *compositos-cerámicos*<sup>18</sup>. Un grupo particular de compositos-cerámicos es aquel donde la matriz inorgánica soporta una serie de compuestos de naturaleza orgánica, estos materiales también denominados “*materiales híbridos orgánicos-inorgánicos*” han cobrado gran interés debido a su gran número y amplio espectro de aplicación que va desde materiales de captura de contaminantes, productos de liberación controlada, vehículos para biomoléculas, catalizadores fotocatalíticos y catalizadores heterogéneos. Los principales soportes inorgánicos empleados con este fin son algunas matrices inorgánicas preparadas de forma artificial, como algunos óxidos metálicos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , etc.) o las arcillas, tanto naturales como modificadas.

Aun cuando el grupo de las arcillas es muy variado, sobresalen dos estrategias para su empleo como soportes de captura de la fase orgánica dispersa; la primera de ellas corresponde al uso de arcillas laminares (esmeclitas, vermiculitas y caolinitas), donde generalmente la confrontación de ambas fases permite la adsorción de la fase orgánica por intercambio iónico, formando así compuestos de intercalación y nanocompositos. En este sentido un grupo de arcillas naturales ampliamente estudiadas son los filosilicatos 2:1; cuya actividad natural como intercambiadores iónicos puede aprovecharse para producir materiales híbridos ó incluso modificarse mediante sustitución isomórfica de los tetraedros de silicio y los octaedros de

magnesio por otros elementos no presentes de forma natural en la red inorgánica. Esta estrategia puede emplearse también durante el tratamiento de otros materiales como los cerámicos laminares aniónicos del tipo hidrotalcita (**Figura 2**).

La segunda estrategia se relaciona con el empleo de arcillas microfibrosas (paligorskita y sepiolita), donde dependiendo de las características fisicoquímicas de la fase dispersa, es posible realizar la captura de las partículas orgánicas en la superficie externa o bien al interior de los canales. En este caso, el entramado natural de los tectosilicatos y filosilicatos ofrece un conjunto de compartimentos diferentes para la captura de partículas de naturaleza orgánica. Ya sea por intercambio iónico natural o sustitución isomórfica, los diferentes espacios presentes en estas arcillas pueden acondicionarse para lograr interacciones con la fase dispersa de tipo electrostático, por interacciones dipolo-dipolo, puentes de hidrógeno o fuerzas de van de Waals<sup>19, 20</sup>. La formación y acondicionamiento de espacios de captura como microcanales y poros, también se ha empleado en otras matrices inorgánicas como las alúminas, donde incluso algunos procedimientos como la síntesis por sol-gel han permitido el control de estos espacios.

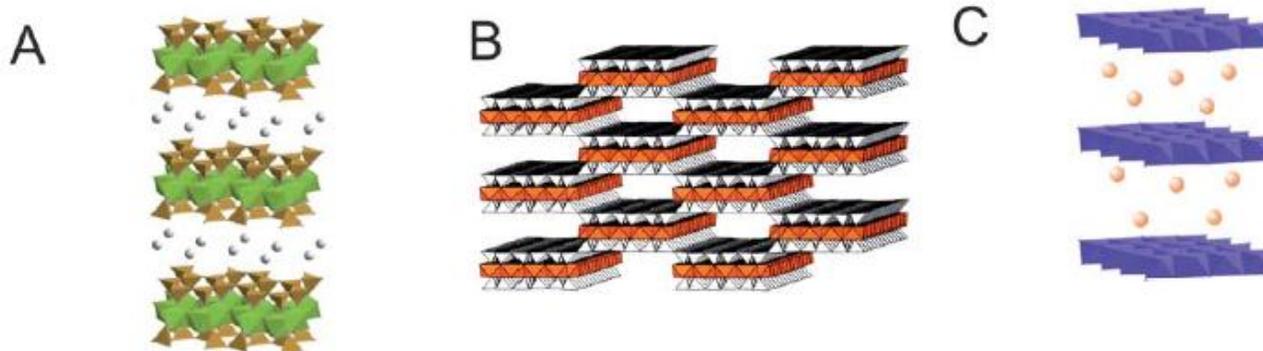


Figura 2. Representación de la estructura de las matrices esmectita (A), sepiolita (B) e hidrotalcita (C)<sup>21</sup>.

Con excepción del llamado *Azul Maya*, la primera vez en que se aprovechó el intercambio iónico para la captura de una fase dispersa orgánica en una arcilla fue en 1940, cuando Giesecking y Hendricks reportaron la captura de compuestos aniónicos de alquilamonio al interior de la esmectita debido a una reacción de intercambio iónico<sup>22</sup>. Aun cuando en este caso el mecanismo de intercambio ocurrió principalmente debido a las fuerzas de interacción electrostática, este material también permitió conocer la importancia de las fuerzas de van der Waals durante el proceso inicial de adsorción, debido a la interacción entre la fase orgánica dispersa y los silicatos presentes en la superficie. Cabe decir que el estudio y deducción de estos fenómenos, así como su comprobación solo fue posible debido al desarrollo de diferentes herramientas de análisis como la difracción de rayos-X por el método de polvos (*DRX-p*), la espectroscopia de infrarrojo (*FT-IR*) y la resonancia magnética nuclear de <sup>13</sup>C en sólidos (*RMN CP-MAS <sup>13</sup>C*); tres técnicas que han permitido facilitar el diseño de los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos.

Por otra parte, la síntesis de dichos materiales con aplicación en agronomía, remediación ambiental, farmacia y terapia génica, ha conducido a la diversificación de estrategias que permiten modificar los soportes inorgánicos de tipo silicato, tales técnicas incluyen: exposición y protección de grupos silanoles, sustitución isomórfica



dirigida, formación y modificación de siloxanos, intercambio de cationes y modulación del proceso de captura. Como resultado hay un numeroso grupo de estos materiales que han sido modificados con distintos objetivos tales como: i) la captura y confinamiento de pesticidas y contaminantes orgánicos, ii) la estabilización y liberación controlada de vitaminas y fármacos, iii) el diseño de vehículos acarreadores de biomoléculas como ADN y ARN para su empleo en terapia génica, iv) la captura y estabilización de cromóforos orgánicos para su empleo artístico o tecnológico y v) el desarrollo de soportes para catálisis heterogénea y fotocatalisis<sup>23, 24, 25</sup>.

Todas las aplicaciones anteriormente citadas han generado diferentes conocimientos sobre la interacción entre la matriz y la fase orgánica dispersa; sin embargo, la aplicación de estos materiales dentro de la catálisis heterogénea es quizás la más explorada y también por ello la actividad que más experiencias ha traído consigo al campo de los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos, ya sea con matrices naturales, modificadas o sintéticas. Como resultado de muchos experimentos en esta área, algunos investigadores han clasificado los soportes en dos grandes clases, según el tipo de interacciones que presenta el soporte inorgánico frente a la fase orgánica dispersa durante un proceso de catálisis o captura. La clase I incluye a los soportes cuya composición de superficie permite que la fase dispersa interactúe con ellos a través de fuerzas electrostáticas, formación de puentes de hidrógeno o debido a fuerzas de van de Waals. El mejor ejemplo de estos materiales son los pigmentos híbridos, donde algunos soportes de origen natural (ej. mordenita, sepiolita, paligorskita, etc.) o sintético (ej. alúminas, hidrotalcitas, etc.) realizan la captura de moléculas orgánicas, mediante interacciones moleculares débiles<sup>26, 27</sup>.

La clase II corresponde a las matrices modificadas que permiten la formación de enlaces de tipo covalente entre la matriz y la fase orgánica dispersa, tal es el caso de los materiales híbridos como sílicas modificadas (Si-C), y los derivados de zirconio y titanio (M-O-P-C, M= Zr y Ti)<sup>28, 29</sup>. En esta clasificación nuevamente se pone de manifiesto la importancia de las interacciones moleculares entre la matriz y la fase dispersa; en este caso incluso como fuerzas directoras en la catálisis heterogénea y los procesos de captura. Esta es otra evidencia sobre la importancia que cobra la identificación y caracterización de estas interacciones para la comprensión y óptimo aprovechamiento de los materiales híbridos en esta área, y en aquellas que busquen su aplicación.

Tanto gamma alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) como sepiolita son dos matrices inorgánicas que han sido empleadas en la producción de numerosos materiales híbridos orgánicos-inorgánicos, ya sea como soportes de catálisis heterogénea, vehículos para biomoléculas o como materiales de captura y estabilización de cromóforos orgánicos. Algunas de las características que les permiten cumplir con estas funciones serán analizadas a continuación.

### 3.2. Matrices de $\gamma$ -Alúmina

El óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) o alúmina es un compuesto inorgánico cuya fase termodinámicamente más estable corresponde a la estructura de tipo corindón también llamada fase alfa ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), la cual a su vez presenta una serie de polimorfismos metaestables que incluyen las fases estructurales:  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\eta$  y  $\theta$ . A diferencia de la fase alfa, la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  posee una energía de superficie menor que le permite mantener áreas específicas de superficie mayores a  $175 \text{ m}^2/\text{g}$ . La estructura de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  es considerada tradicionalmente como un tipo de espinela cúbica con una simetría  $Fd\bar{3}m$ , sin embargo, esta estructura es distinta a una espinela ideal de fórmula  $\text{AB}_2\text{O}_4$

con estructura *fcc*, debido a que sólo dos de cada tres cationes  $\text{Al}^{+3}$  están ubicados en las posiciones catiónicas (**Figura 3**). A causa de la formación de esta estructura tipo espinela con menos cationes que los requeridos por la fórmula estequiométrica, la estructura de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  adopta una forma distinta no convencional también llamada defectuosa, que le permite aproximarse a la electroneutralidad<sup>30, 31</sup>.

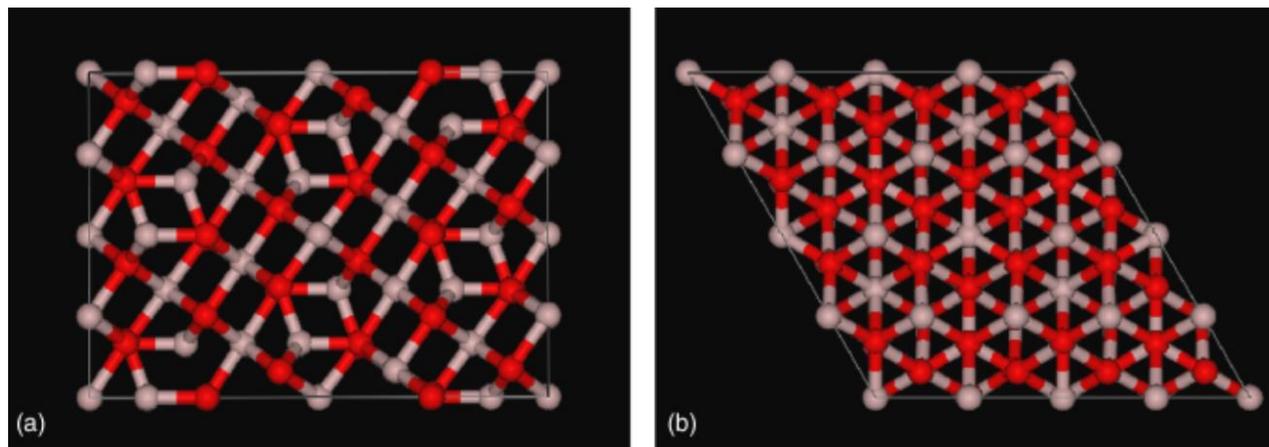


Figura 3. Representación de la súper celda de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  orientada en los planos: bc (a) y ab (b)<sup>32</sup>.

La  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se obtiene a partir de algunos métodos como la síntesis hidrotérmica y también por la deshidratación y descomposición térmica de *boehmita* ( $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ ) entre 300 y 550 °C; el tratamiento térmico por arriba de este rango lleva a la siguiente secuencia de transformaciones:  $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ <sup>33, 34</sup>. En este sentido, uno de los mejores métodos para la producción de matrices de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , corresponde al método de síntesis por sol-gel, un procedimiento que incluye dos pasos, el primero de ellos consiste en la síntesis de boehmita a partir de la hidrólisis y polimerización de compuestos metal alcóxidos. La segunda etapa corresponde a la obtención de la matriz de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a partir del tratamiento térmico a 550 °C. El uso de este método de síntesis se ha difundido ampliamente debido a que permite la producción de alúminas de naturaleza mesoporosa, donde es posible controlar el área específica de superficie, la forma y tamaño de los poros e incluso algunas otras propiedades como la acidez de superficie<sup>35, 36</sup>.

Existen diferentes reportes sobre la modulación de las propiedades de superficie de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a partir de la modificación de una o ambas de las etapas del proceso de síntesis. Una de las más recurrentes consiste en la adición de ácidos inorgánicos al medio de reacción, con la finalidad de catalizar la hidrólisis de los materiales metal alcóxidos tales como tri-sec butóxido de aluminio (*ATB*). Los primeros reportes en relación a esta estrategia, incluyen el uso de los ácidos fosfórico y sulfúrico como catalizadores de la reacción de hidrólisis. Cabe resaltar que este tipo de trabajos permitió advertir la importancia que posee la concentración del ácido inorgánico y el tiempo de maduración del gel, en relación a los registros del área específica de superficie en la matriz<sup>37, 38</sup>.

Las  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  así obtenidas fueron notables no sólo por su naturaleza mesoporosa y los altos registros de área específica de superficie (317-456  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Estas matrices también desarrollaron sitios de acidez como consecuencia de la inclusión de las bases conjugadas de los ácidos empleados como catalizadores en el entramado de la matriz. La relación entre la producción de estos sitios ácidos y la síntesis sol-gel de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



sulfatada y fosfatada, quedo documentada en varios trabajos<sup>39, 40</sup>, donde mediante el uso de espectroscopia de infrarrojo (*FT-IR*) fue posible diferenciar dos tipos de interacciones en la superficie de estos soportes (**Tabla 1**). Por un lado las asociaciones de tipo electrostático o sitios ácidos de Brönsted-Lowry y por el otro la formación de interacciones de atracción por pares de electrones o sitios ácidos de Lewis.

La acidez de Lewis en los soportes de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  permite controlar la creación de los llamados sitios insaturados de coordinación de aluminio:  $\text{Al}^{\text{IV}}$  y  $\text{Al}^{\text{V}}$ . Aun cuando estas especies de aluminio se pueden producir a causa de la redistribución de cargas entre los átomos de oxígeno y aluminio durante el tratamiento térmico de boehmita, existen numerosos registros en la literatura que relacionan la producción y modulación de los sitios insaturados de aluminio, con la acidez de Lewis en la superficie de las  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>41</sup>. El método más eficiente para identificar y medir estas especies de aluminio en un soporte de alúmina es mediante resonancia magnética nuclear del núcleo  $^{27}\text{Al}$  en el estado sólido (*RMN MAS  $^{27}\text{Al}$* ), una técnica espectroscópica que aprovecha la respuesta del núcleo cuadrupolar de aluminio a un impulso electromagnético, mientras la muestra gira bajo un campo magnético en un ángulo de rotación definido<sup>42</sup>.

Tabla 1. Registros de espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) sobre los sitios ácidos de Lewis y Brönsted en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>43</sup>.

<i>Enlaces covalentes a piridina (sitios de Lewis)</i>	<i>Unión al ión piridinio (sitios de Brönsted)</i>
1447- 1464 $\text{cm}^{-1}$	1535-1550 $\text{cm}^{-1}$
1488-1503 $\text{cm}^{-1}$	1485-1500 $\text{cm}^{-1}$

Además del tipo de catalizadores ácidos adicionados a la reacción durante la síntesis por sol-gel y el tiempo de maduración de la reacción, existen otras estrategias que permiten mediar las propiedades de superficie en las matrices de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Tal es el caso del uso de diferentes compuestos metal alcóxidos y disolventes de distinto peso molecular. Los reportes al respecto muestran que durante la primera etapa de la reacción, inmediatamente después de la hidrólisis de los metal-alcóxidos, se forman macroestructuras tridimensionales cuya forma está definida por el tipo de centros de coordinación disponibles en el medio, según lo establece la Teoría de Bradley sobre metal alcóxidos<sup>44</sup>. Otro factor que limita la formación de estas macroestructuras es el tamaño y la forma del disolvente presente en el medio de reacción. Algunos reportes relacionados han demostrado la formación controlada de boehmitas mesoestructuradas a partir de ciertas restricciones en tipo de catalizador y tamaño del disolvente; como resultado, se han producido matrices de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  que además de poseer elevados registros de áreas de superficie específica ( $\text{SSA}=373\text{-}432 \text{ m}^2/\text{g}$ ), presentan arreglos nanoestructurados (**Tabla 2 y Figura 4**)<sup>45</sup>.

Tabla 2. Propiedades de textura de las matrices de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  empleando distintos disolventes durante la síntesis por sol-gel<sup>46</sup>.

<i>Muestra</i>	<i>SSA* (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</i>	<i>D<sub>p</sub>** (Å)</i>
APECIC	411	37.1
APESC	410	70.5
APPSC	404	71.4
APBSC	432	90.0

\*Área específica de superficie obtenida mediante el método BET. \*\*Diámetro de poro derivado del análisis BJH.

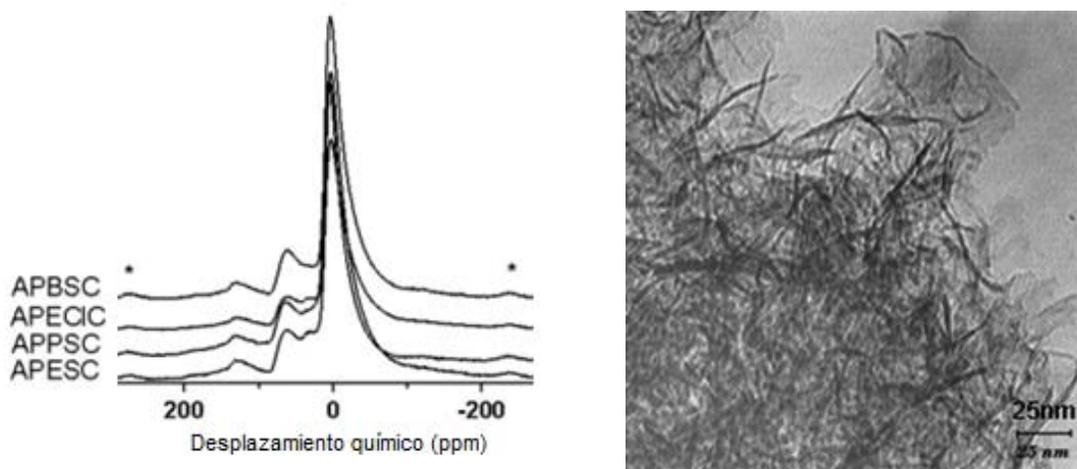


Figura 4. Caracterización de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  producidas con distintos disolventes durante la síntesis por sol-gel. A la izquierda se observa el análisis por RMN MAS  $^{27}\text{Al}$ , en el extremo derecho una micrografía de TEM mostrando los arreglos nanoestructurados <sup>47</sup>.

### 3.3. Matriz de sepiolita

Otra matriz ocupada para la preparación de materiales híbridos es el filosilicato sepiolita, una arcilla natural de morfología fibrosa y microporosa que posee la fórmula general:  $\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ;  $n \leq 8$ , con un entramado de láminas superpuestas de octaedros y tetraedros. La capa de octaedros se constituye por una serie de átomos de magnesio ( $\text{Mg}^{+2}$ ) que comparten sus aristas y forman una estructura de tipo brucita, donde los octaedros reposan sobre sus caras triangulares. Por su parte la hoja de tetraedros se compone por unidades de silicato ( $\text{SiO}_4^{-4}$ ), donde tres de los cuatro oxígenos en la base de cada tetraedro, se comparten con otros tetraedros vecinos, con lo cual se produce una lámina de extensión indefinida con proporciones de silicio y oxígeno 2:5 ( $\text{Si}_2\text{O}_5^{-2}$ ) de simetría senaria. Como resultado de esta geometría, cada anillo hexagonal de silicatos presenta un grupo de oxígenos en los ápices no enlazados a la hoja de tetraedros, ello produce un espacio que permite la unión interlamina con tres caras triangulares de magnesio en la capa de octaedros. Este comportamiento de las hojas senarias de  $\text{Si}_2\text{O}_5^{-2}$  permite recubrir ambos lados de la capa de octaédrica y con ello forma la llamada estructura TOT (Figura 5) <sup>48-51</sup>.

Debido a la inversión periódica de los ápices tetraédricos no enlazados en la hoja de silicatos, cada seis átomos de silicio en dirección del eje Y, la estructura TOT se presenta alternada con espacios vacíos, donde las capas de magnesio octaédrico se unen ahora con los átomos de oxígenos presentes en los ápices de la siguiente lámina de tetraedros, produciendo con ello el efecto de un entramado continuo a veces llamado de tablero de ajedrez. La proyección de esta estructura discontinua sobre el eje Z forma largos listones de octaedros, además de extensos microcanales cuyo corte transversal posee las dimensiones  $10.6 \times 3.7 \text{ \AA}$ .

Con la finalidad de mantener la neutralidad de carga y la integridad de la red cristalina, la estructura de sepiolita incluye dentro de sus microcanales moléculas de agua, también llamada agua zeolítica, así como algunos cationes como  $\text{Na}^{+1}$  y  $\text{K}^{+1}$ . La sustitución o remoción de estos componentes permite manipular la estructura y reactividad de este filosilicato.



Por otra parte, pese a que los listones de octaedros paralelos a los canales de sepiolita se conforman principalmente de átomos de magnesio, estos presentan algunas diferencias entre sus sitios M1, M2 y M3, tal como se reporta para paligorskita. En el caso de este filosilicato, los sitios M1 y M3 son ocupados por átomos de magnesio, aun que este último sitio en ocasiones solo es ocupado de forma parcial; mientras que los sitios M2 pueden presentar sustitución isomórfica con átomos de aluminio y hierro. Por su parte la hoja de silicios también puede presentar sustitución isomórfica de silicio por átomos de aluminio. Estas diferencias en la estructura de los listones de octaedros, conforman el ambiente químico al interior de los microcanales de paligorskita y sepiolita.

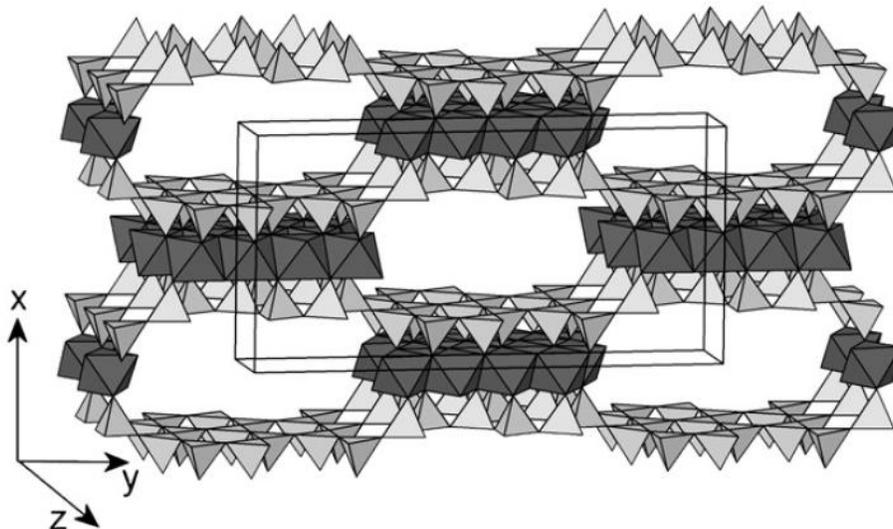


Figura 5. Representación del entramado del filosilicato sepiolita. La proyección de la celda unitaria sobre el plano z explica la presencia de los microcanales al centro y los surcos de superficie en las orillas<sup>52</sup>.

Este modelo estructural de sepiolita solo se ha podido construir con la participación de diferentes técnicas de análisis que permiten verificar y complementar nuestro conocimiento acerca de este filosilicato. Tal es el caso del análisis por DRX-p que ha permitido confirmar la estructura de sepiolita mediante la identificación del conjunto de distancias interplanares presentes en el sistema cristalino ortorrómbico de este filosilicato, así como su grupo espacial  $Pncn$  y los parámetros de celda:  $a = 13.40$ ,  $b = 27.01$  y  $c = 5.27$  Å.

Debido a este análisis también sabemos que bajo ciertas condiciones de temperatura la estructura de sepiolita sufre un plegamiento de las hojas de silicato, dando como resultado la formación del sistema cristalino monoclinico de sepiolita con grupo espacial  $P2_1/n$  y parámetros de celda:  $a = 10.9$ ,  $b = 27.01$  y  $c = 5.27$  Å. Durante esta transformación, quizás la respuesta más notoria en el análisis de los difractogramas es la extinción del plano  $[110]$ , relacionado con la presencia de los microcanales de sepiolita<sup>53</sup>.

Por otro lado técnicas de análisis de FT-IR y espectroscopia de resonancia magnética nuclear del estado sólido para el núcleo  $^{29}\text{Si}$  ( $\text{RMN CP-MAS } ^{29}\text{Si}$ ), también han permitido complementar nuestra visión de este filosilicato, al mostrar no solo los componentes presentes en sus compartimentos, sino también las interacciones de estos últimos con sepiolita. Un ejemplo de ello lo constituye el análisis FT-IR de las moléculas orgánicas capturadas por este soporte y su interacción con las moléculas de agua zeolítica y estructural, a través de las frecuencias de estiramiento  $\delta(O-H)$ , que pueden diferenciarse mediante dos bandas en  $1600$  y  $1625\text{ cm}^{-1}$  en los espectros de infrarrojo (**Figura 6**)<sup>54,55</sup>.

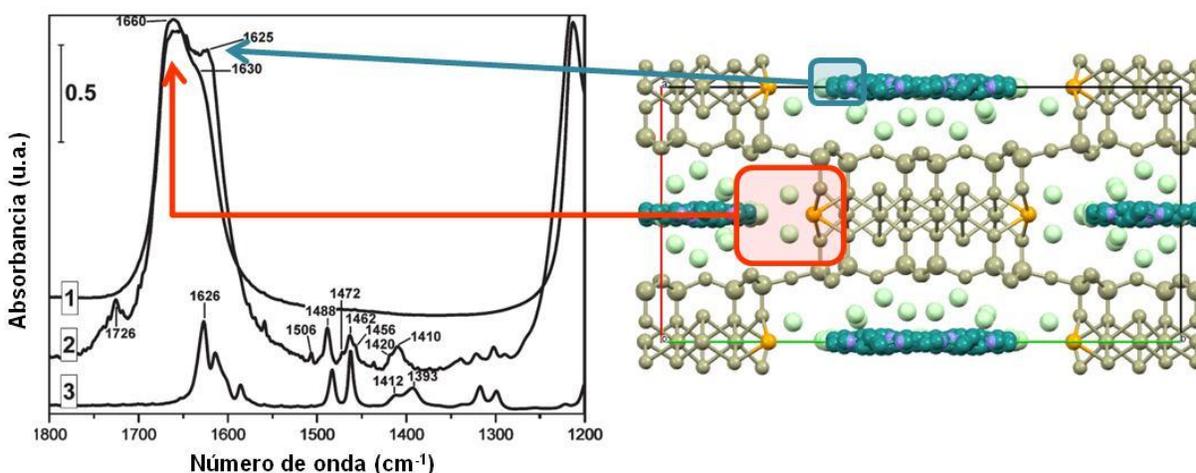


Figura 6. (Izquierda) Espectro de FT-IR de sepiolita (1), sepiolita con 2% m/m de índigo (2) e índigo (3). (Derecha) Representación de sepiolita + índigo. El espectro presenta el reconocimiento de índigo en sepiolita (azul) y su interacción con la matriz (rojo) <sup>56</sup>.

La captura de moléculas orgánicas en los compartimentos de sepiolita también ha sido analizada a partir de las interacciones de los tetraedros de silicio expuestos en los microcanales y los surcos de superficie en esta matriz, con algunas moléculas orgánicas como el índigo. En este sentido, la RMN CP-MAS <sup>29</sup>Si permite la identificación de tres desplazamientos químicos asociados al interior de los microcanales en A= -93.0, B= -95.5 y C= -99.2 ppm. Los espectros de RMN CP-MAS <sup>29</sup>Si también permiten reconocer un cuarto desplazamiento químico D= -86.5 ppm para los sistemas de silicio Q<sup>2</sup>(Si-OH) en los bordes de la estructura (**Figura 7**). De tal forma que el sistema de desplazamientos químicos ABCD permiten reconocer algunas interacciones debidas a la captura de algunas moléculas orgánicas, como el índigo en al interior al interior de sepiolita <sup>57, 58</sup>.

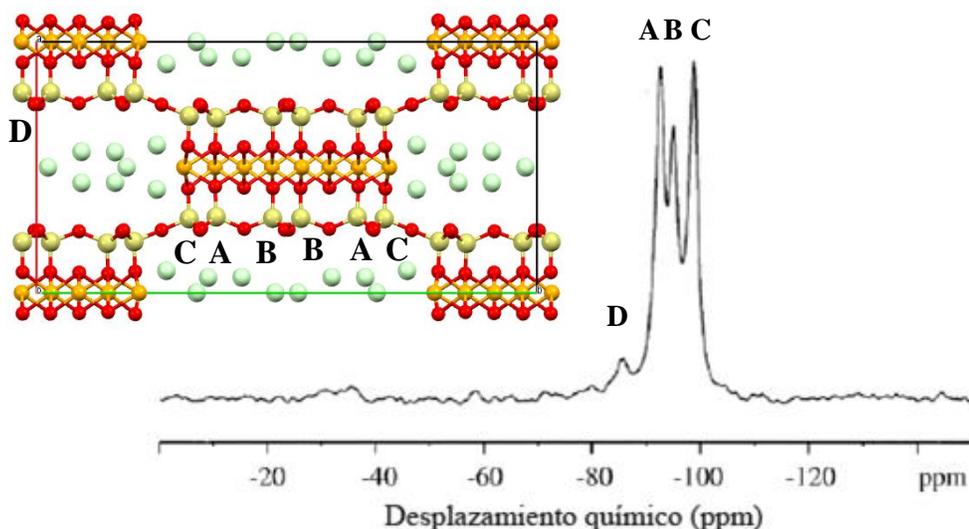


Figura 7. (Derecha) Espectro de RMN CP-MAS de <sup>29</sup>Si de sepiolita con los desplazamientos químicos ABCD asociados a las hojas de silicio presentes en la estructura de sepiolita (Izquierda) <sup>59</sup>.



Cabe señalar que gran parte de la información con la cual se cuenta sobre la captura de una fase orgánica dispersa en sepiolita está relacionada al índigo, dada su relación con el Azul Maya. En este sentido tanto los análisis de textura<sup>60</sup>, como los análisis termogravimétricos (TG)<sup>61</sup>, han proporcionado evidencias que respaldan el modelo de captura compartimentada que ocurre en sepiolita y reafirman la importancia de reconocer las interacciones intermoleculares presentes en los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos como índigo en sepiolita (**Figura 8**).

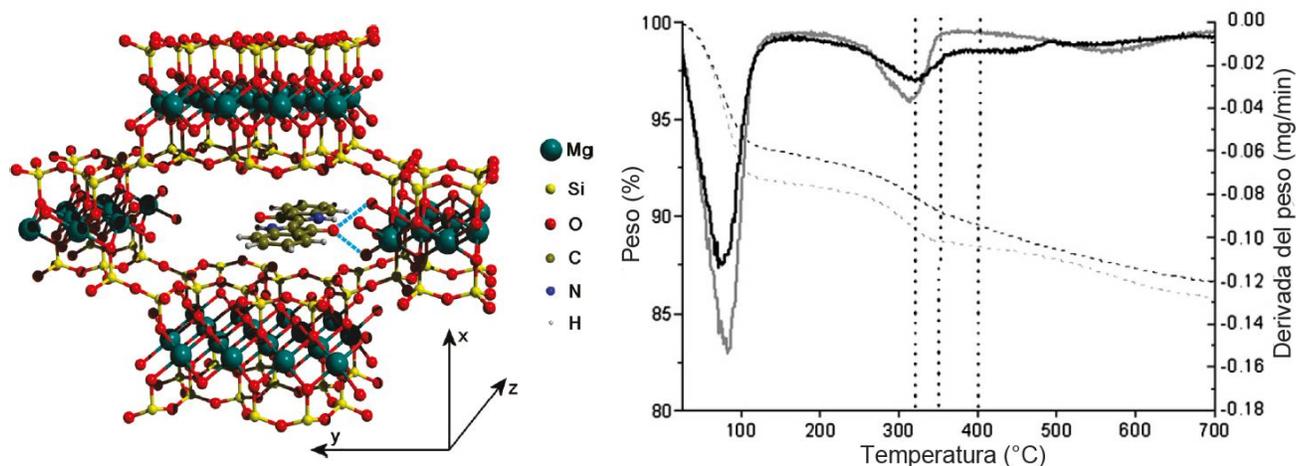


Figura 8. (Arriba) Representación de sepiolita + índigo. (Abajo) Termograma comparativo de la descomposición de sepiolita (gris) y sepiolita + índigo al 2% m/m (negro). La transformación en el patrón de pérdida de peso advierte diferentes procesos de captura en los compartimentos de sepiolita<sup>62, 63</sup>.

Como se comentó en el apartado anterior, son numerosas las estrategias que permiten modificar las propiedades de las matrices de origen natural con el propósito de generar nuevos soportes. En el caso de sepiolita es imposible pasar por alto aquellas estrategias que ocupan los fenómenos de intercambio iónico propios de esta matriz, con el objetivo de mejorar los procesos de captura. Uno de los métodos más empleados para modificar la estructura de sepiolita y optimizar sus áreas específicas, es mediante ciclos de confrontación con disoluciones iónicas.

Cuando la disolución con la cual se confronta la matriz de intercambio iónico es  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , seguida por un tratamiento térmico, el proceso es llamado decationización o acidificación de la matriz. Esta estrategia se ha empleado exitosamente con el fin de modificar las propiedades de algunas matrices como zeolita NaX, mediante la transformación de su estructura a partir de la aplicación de varios ciclos de tratamiento (**Figura 9**). Estos materiales modificados han mostrado su valía en la catálisis de ciertas reacciones como la *condensación de Knoevenagel*<sup>64</sup>.

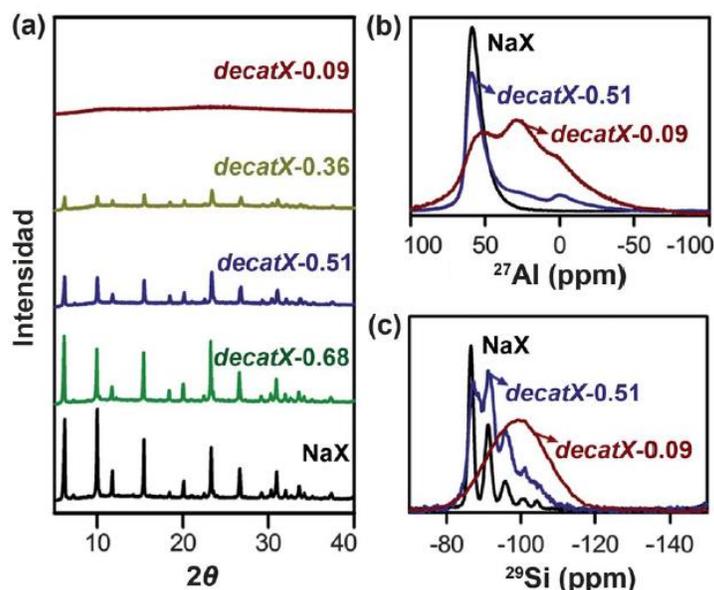


Figura 9. Efecto de la concentración molar de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ( $X = 0.09, 0.36, 0.51$  y  $0.68$  M) sobre la pérdida de cationes en la zeolita NaX, visto a partir de los análisis por DRXp (a), RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  (b) y RMN MAS de  $^{29}\text{Si}$  (c) <sup>65</sup>.

### 3.4. Betalainas naturales

La colección de productos naturales que exhiben color es sumamente amplia, sin embargo, es posible citar al menos cuatro grandes familias de compuestos: clorofilas, antocianinas, carotenos y betalainas. Si bien es cierto que estos cuatro grupos no contienen a la totalidad de los compuestos naturales que tienen color o se aplican como colorantes, también es cierto que estas cuatro familias son las de mayor distribución en la naturaleza. El primer grupo corresponde a las clorofilas, es el más abundante en el reino vegetal y también el de mayor importancia debido a su estrecha relación con el proceso de fotosíntesis. Estos compuestos de naturaleza liposoluble, están ubicados al interior de los cloroplastos. La composición de las clorofilas se basa en un anillo llamado porfirina que se compone de cuatro unidades pirrol con un átomo de magnesio en el centro. Los principales grupos de clorofilas son A, B, C1, C2 y D. El siguiente grupo corresponde a las antocianinas, un conjunto de flavonoides asociados con la biosíntesis de fenilalanina; estos compuestos de naturaleza polar se sintetizan en el citosol de las células vegetales y posteriormente son almacenados en vacuolas. Los rangos de color que proveen estas sustancias están entre las longitudes de onda del rojo-naranja y azul-violeta. Las variaciones de color en este grupo de compuestos ocurren a causa de factores como la modificación de su estructura, asociaciones con metales y cambios de pH. Los carotenos constituyen el tercer grupo de compuestos, son moléculas de naturaleza no polar derivadas de las rutas de biosíntesis de los terpenos que presentan colores entre el amarillo y rojo. Los carotenos son producidos en los cloroplastos y son esenciales para la integridad del aparato fotosintético <sup>66</sup>.

Finalmente, el cuarto conjunto de compuestos lo integran las betalainas, un grupo de compuestos polares que se clasifican en betacianinas (rojo-púrpura) y betaxantinas (amarillo), ambas proceden de la biotransformación de tirosina (**Figura 10**) y a su vez ésta de la vía del ácido siquímico <sup>67</sup>.

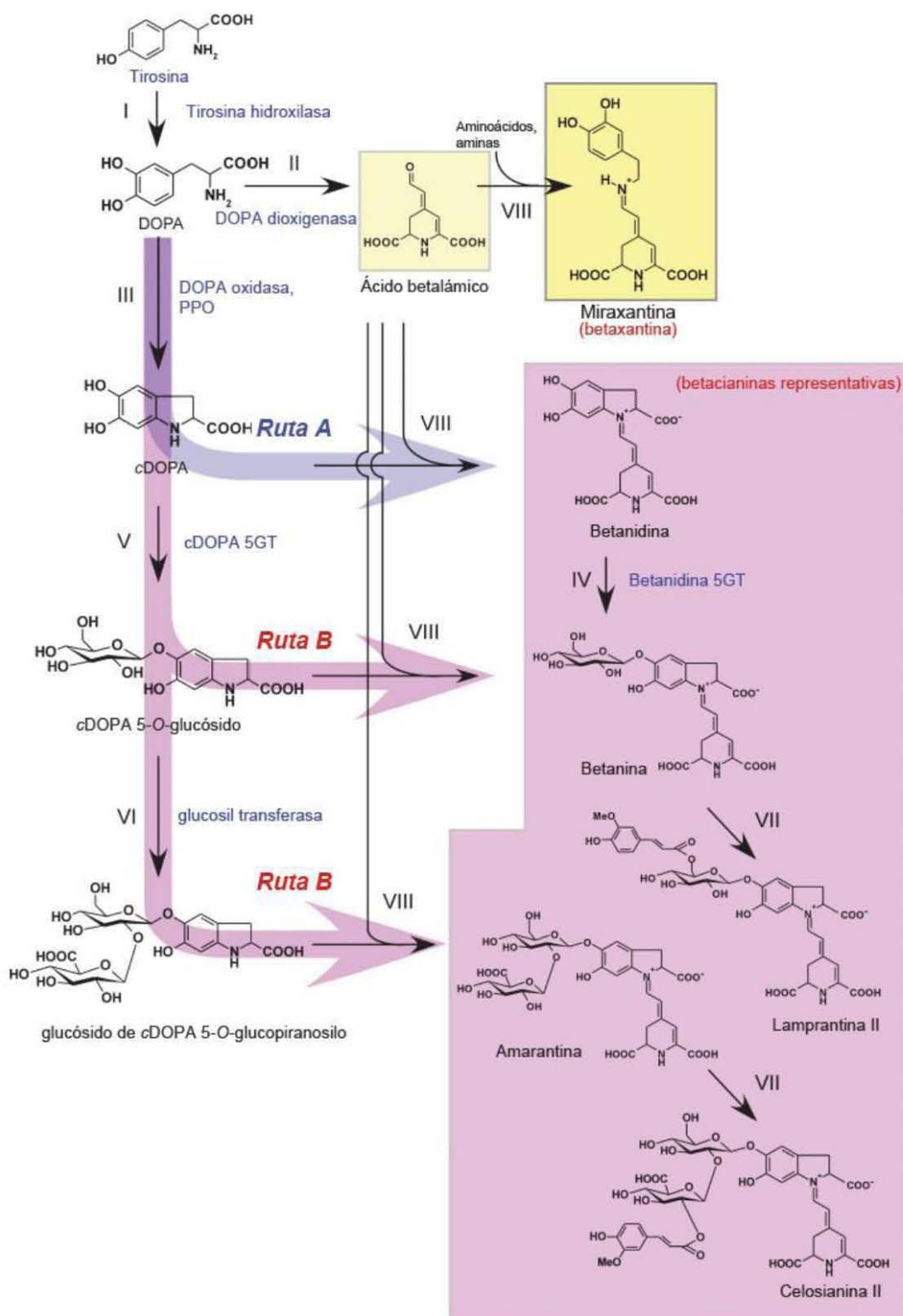


Figura 10. Diagrama de la biosíntesis betaláina a partir de tirosina. La biosíntesis de los compuestos de betaxantinas (amarillos) parte de la condensación de ácido betalámico con algunos aminoácidos. Las betacyaninas (púrpuras) tienen dos rutas de biosíntesis, por un lado la condensación del ácido betalámico con el residuo cDOPA y la posterior adición del residuo glucósido (Ruta A). Por otro lado la adición de los residuos glucósido sobre cDOPA y la posterior condensación con ácido betalámico (Ruta B) <sup>68</sup>.

La biosíntesis de ambos grupos de betalainas parte de la condensación del grupo aldehído presente en el ácido betalámico y un grupo amino, con el fin de formar un enlace imina. Mientras las betaxantinas parten de la reacción de condensación entre el ácido betalámico y algunos aminoácidos, la formación de betacianinas es más compleja y requiere de la condensación de un metabolito llamado cDOPA (*cyclo-dihidroxifenilalanina*) que con frecuencia se presenta glucosilado en las posiciones 5'-OH o 6'-OH. (Figura 11) Algunos derivados de glucósidos con betacianinas reportados son la betanidina 5-O- $\beta$ -glucopiranosil glucósido, presente en *Celosia cristata*, 5-O-glucósidos en *Mirabilis jalapa*, al igual que en *Portulaca grandiflora*, *Phylolacca americana*, *Schulumbergera buckleyi*, *Bougainvillea glabra* y *Opuntia ficus-indica*, una especie mexicana empleada tradicionalmente como colorante natural de alimentos y textiles (Figura 12)<sup>69,70</sup>.

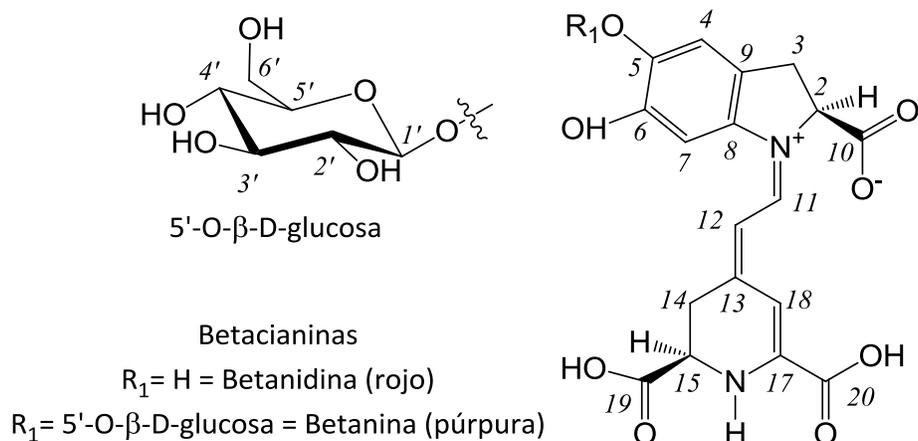


Figura 11. Estructura química de betanidina y betanina, un par de betacianinas.



Figura 12. Especies *Mirabilis jalapa* (A), *Portulaca grandiflora* (B), *Phylolacca americana* (C), *Bougainvillea glabra* (D), *Schulumbergera buckleyi* (E) y *Opuntia ficus-indica* (F).



La elucidación de las estructuras de betaxantinas y betacianinas, se ha soportado con distintos análisis como la caracterización por espectroscopia FT-IR <sup>71</sup>; resonancia magnética nuclear de los núcleos <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C (*RMN* <sup>1</sup>H y *RMN* <sup>13</sup>C) con experimentos bidimensionales como COSY, HETCOR, HMBC y HMQC <sup>72-74</sup>, además de espectroscopia de reflectancia difusa (*FORS*) <sup>75</sup> y espectrometría de masas <sup>76</sup>.

Debido a esta información sabemos que el arreglo responsable del color en estas moléculas es un sistema cianina intramolecular que consiste en una serie de dobles enlaces conjugados que atraviesan la molécula. En el caso de las betacianinas el sistema conjugado interactúa entre los dos heterociclos mediante sus átomos de nitrógeno, en un extremo la amina del sistema 1,2,3,4-tetrahidropiridina y por otro lado el catión iminio del anillo indolina. Debido a este fenómeno, el arreglo de dobles enlaces posee mayor efecto *batocrómico* y el sistema exhibe un máximo de absorción entre 510 a 530 nm, que a su vez corresponde a los colores púrpura-violeta que apreciamos en estos cromóforos. Por otro lado, cuando se sustituye el sistema indolina, el sistema conjugado sufre un efecto *hipsocrómico*, tal es el caso de las betaxantinas donde el máximo de absorción ocurre entre 420 a 430 nm, debido a ello estos compuestos se observan de color amarillo.

La síntesis orgánica de betacianinas aun en nuestros días resulta un proceso largo y costoso, es por esta razón que su principal forma de obtención consiste en recuperarla a partir de sus fuentes naturales. Pese a que las betalaínas se encuentran ampliamente distribuidas en la naturaleza, son pocas las fuentes naturales que permiten la obtención cuantitativa de estos cromóforos naturales. En este sentido, las brácteas de la especie *Bougainvillea glabra* resultan de gran interés, debido a que esta especie es una fuente rica de betacianinas (**Tabla 3**). Aun cuando abundan los procedimientos para la purificación de betalaínas, sobresalen los métodos que consisten en su recuperación mediante cromatografía por fase reversa (*C*<sub>18</sub>) <sup>77, 78</sup>.

Tabla 3. Contenido de betalaínas en las brácteas *Bougainvillea glabra* y registros de color en la escala *CIE L\*a\*b\** <sup>79</sup>.

<i>Color</i>	Contenido (mg/Kg material seco)			
	<i>Amarilla</i>	<i>Naranja</i>	<i>Roja</i>	<i>Púrpura</i>
<i>Betaxantinas</i>	3921	3960	2730	trazas
<i>Betacianinas</i>	408	1327	2787	2594
<i>Total betalaínas</i>	4329	5288	5517	2594
<i>L*</i>	87	79	63	62
<i>C*</i>	60	48	55	66
<i>h°</i>	86	65	16	324

Debido a las propiedades de color que exhiben las betacianinas, este tipo de moléculas se convierten en sistemas sumamente atractivos para el desarrollo de pigmentos tecnológicos que pueden ser empleados en el desarrollo de nuevas tecnologías, tal es el caso de las celdas solares sensibilizadas con colorantes (*DSSC o Dye Sensitized Solar Cell*) (**Figura 13**). Estos dispositivos son empleados para la captación de energía solar y se valen del uso de un material híbrido orgánico-inorgánico para generar energía eléctrica. Sin embargo, la investigación de pigmentos híbridos partiendo de cromóforos naturales como las betacianinas es aún limitada y pese a que son varios los trabajos que han tratado de emplear estos derivados naturales como materiales tecnológicos <sup>80-83</sup>, ninguno de ellos aborda el conjunto de interacciones que deben presentar las matrices inorgánicas para soportar y estabilizar de forma adecuada las moléculas de colorante.

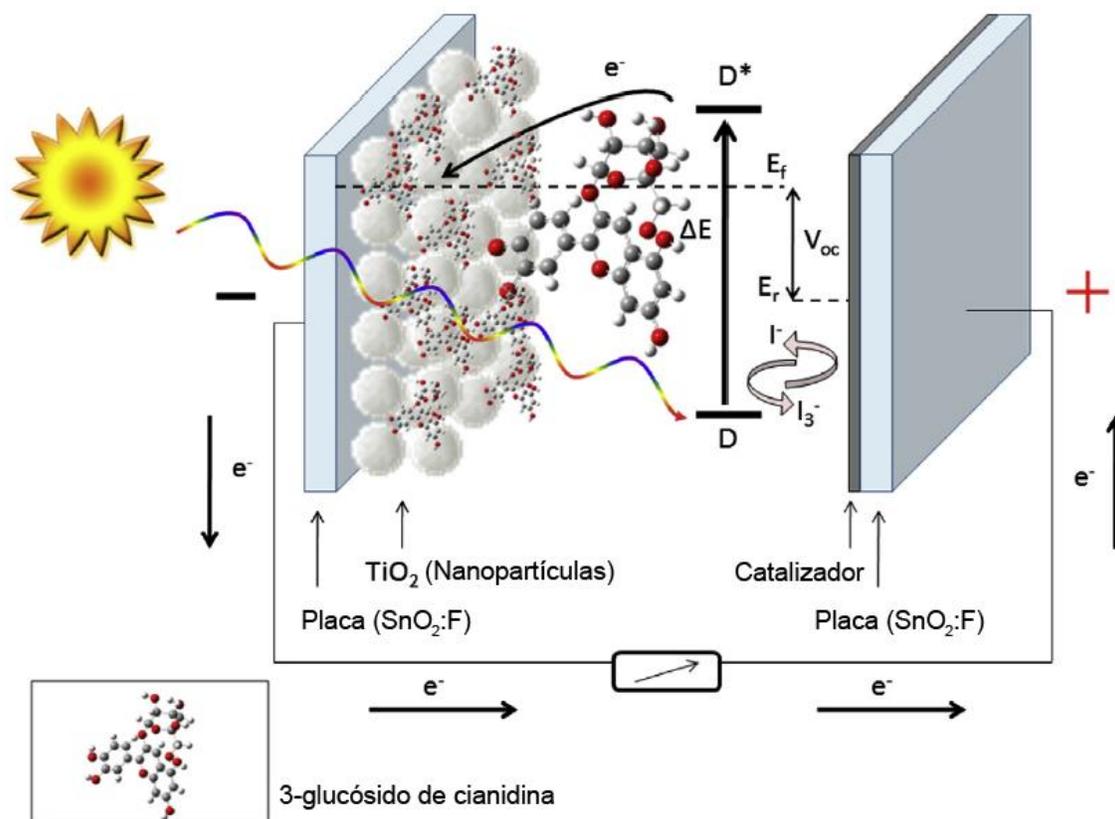


Figura 13. Representación esquemática de una celda solar tipo DSSC <sup>84</sup>.

### 3.5. Pigmentos híbridos orgánicos-inorgánicos

El color es una propiedad física de la materia que se observa al excitar la superficie de un cuerpo, de tal forma que este refleja, absorbe ó emite selectivamente parte del espectro de luz visible. Una estrategia para impartir color a la superficie de los cuerpos es a través del uso de pigmentos, un conjunto de materiales coloreados, finamente divididos, de naturaleza insoluble y cuyo origen puede ser natural o artificial.

Los pigmentos naturales son de composición variable y pueden proceder de fuentes vegetales (ej. *Rubia tinctorum*, *Curcuma longa* y *Indofera suffruticosa*) animales (negro de marfil) o minerales (ej. lapislázuli, hematita, limonita y rutilo). Mientras que los pigmentos sintéticos son sustancias de composición definida que se proceden por la transformación de uno ó más materiales. Debido a su estructura química, estos pigmentos pueden clasificarse como inorgánicos (ej. amarillo de cadmio, blanco de plomo, ferrocianuro férrico y verde de cromo), orgánicos (ej. quinacridina, derivados azo, pirazolonas, dioxazinas y anilinas) y metalorgánicos (ftalocianinas de cobre). Según su uso y carácter histórico, los pigmentos pueden dividirse en cuatro grupos: 1) pigmentos de la edad antigua aún usados (tierras coloreadas y pigmentos negros), 2) pigmentos antiguos que han sido reemplazados (ej. ultramar, cinabrio y cerusita), 3) pigmentos específicos de un periodo histórico (ej. amarillo de plomo, amarillo de estaño y resinato de cobre) y 4) pigmentos industriales de finales del siglo XVIII (ej. azul de cobalto, azul de Prusia, violeta de carbazol, verdes y azules de ftalocianina, pigmentos de cromo y de cadmio, litopón y blancos de titanio) <sup>85</sup>.



Otro grupo de materiales que imparte color a las superficies, corresponde a las tintas o colorantes, un grupo de sustancias principalmente orgánicas que se pueden dispersar fácilmente en un medio acuoso y cuya estabilidad generalmente es inferior respecto a los pigmentos. El uso de tintas fue una parte importante en el desarrollo de las culturas antiguas. En México la gran variedad de especies vegetales y animales permitió la obtención de una amplia colección de colorantes <sup>86, 87</sup> (Tabla 4).

Tabla 4. Siete de los principales materiales tintóreos empleados en nuestro país de forma tradicional.

Nombre común	Otros nombres	Nombre científico	Color	Algunos componentes
Caracol púrpura	Tecohoyi (mixteco), múrex (costa del golfo) y púrpura en Oaxaca y Guerrero.	<i>Plicopurpura pansa</i> Gould. y <i>Purpura patula</i> L.	Púrpura	El color púrpura en la secreción de este gastrópodo se debe principalmente al compuesto 6,6'-dibromoindigo <sup>88</sup> .
Palo Campeche	Tlahualolcuahuitl (náhuatl), ek (maya); yaga-cohui (zapoteco), azulillo, palo de tinta y tinto.	<i>Haematoxylum campechianum</i> L.	Rojo	El tronco contiene hemateína y hematoxilina como principales responsables de su color <sup>89</sup> .
Añil	Xiuhquilitl (náhuatl), cho oh (maya), pancpingahoe (otomí), nacuana cogui, en zapoteco; añil montes, hierba azul.	<i>Indigofera suffruticosa</i> Mill.	Azul	A partir de sus tallos y hojas se extraen el índigo <sup>90, 91, 92</sup> .
Zacatlazcalli	Zacapalli (náhuatl), kanak (tzotzil), kan-le kai (maya), barba de león, barbas de chivo, tripu y zacapal.	<i>Cuscuta</i> spp.	Amarillo	Los tallos contienen neoxantinas y epóxidos de luteína <sup>93</sup> .
Cempaxúchitl	Cempohualxochitl (náhuatl), potzol nichim (tzeltal), flor de muerto, jutus, musá, periquillo y veinte pétalos.	<i>Tagetes erecta</i> L.	Amarillo, ocre.	Las flores son ricas en luteína y beta-carotenos <sup>94</sup> .
Palo Brasil	Huitzcuahuitl (náhuatl), tzoj'te (tzotzil), chak-té (maya), curequa y palo tinta.	<i>Haematoxylum brasiletto</i> K.	Rojo guinda	El tronco posee principalmente hemateína <sup>95</sup> .
Grana cochinilla	Nochestli y tlapalnochestli (náhuatl), btz i chu j (tzotzil) y sangre fruto.	<i>Dactylopius coccus</i> C.	Rosa y rojo	El insecto produce ácido carmínico y otros derivados <sup>96</sup> .

El uso de índigo en las antiguas culturas de Mesoamérica tuvo un gran impacto debido a su afortunada combinación con paligorskita, una arcilla fibrosa familia de los filosilicatos. La combinación de este soporte inorgánico con índigo es mejor conocida como Azul Maya, un material empleado como pigmento por la cultura Maya desde el preclásico tardío. Desde su redescubrimiento por Merwin hacia 1931 en el sitio arqueológico de Chichen Itzá, este pigmento causó gran admiración debido a la brillantez de su color, conservado aún pese a las severas condiciones del clima tropical (Figura 14). Algunas décadas después Shepard sugirió por primera vez la naturaleza mixta de este material, pero fue Gettens y sus estudios con DRX, quien logró identificar el soporte inorgánico presente en este pigmento. La composición híbrida de este material se confirmó mediante las réplicas experimentales del pigmento desarrolladas por Van Olphen en 1966 <sup>97</sup>. Así, el Azul Maya corresponde al primer registro histórico de un pigmento híbrido nanoestructurado, donde un filosilicato fue empleado para capturar un material orgánico, el índigo derivado de la especie vegetal *Indigofera suffruticosa* (Figura 15).



Figura 14. Pintura mural Maya que corresponde a la parte norte en el cuarto 1 del templo de las pinturas de Bonampak, fechado alrededor del 790 d.C. durante el clásico tardío. Además de su compleja iconografía, la manufactura de los murales destaca por el uso de diferentes materiales pictóricos entre ellos el azul Maya<sup>98</sup>.

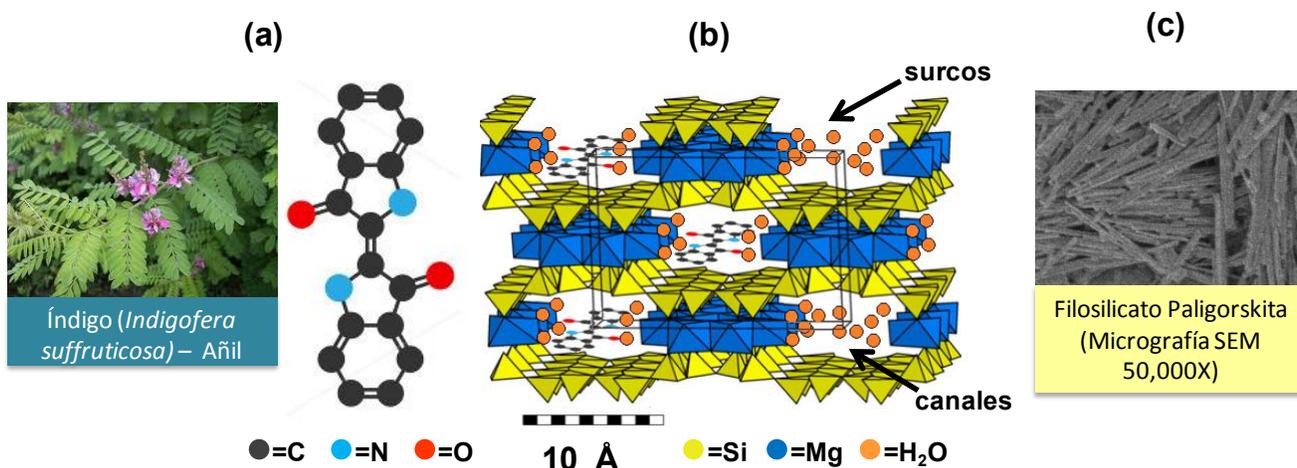


Figura 15. Azul Maya (b), un material híbrido compuesto de índigo (a) soportado en el filossilicato paligorskita (c). *Figura adaptada de Giustetto (2012)*<sup>99</sup>.

La composición del Azul Maya inspiró el desarrollo de una nueva generación de materiales cuyo objetivo fue la estabilización de moléculas orgánicas al interior de un soporte inorgánico, de esta forma fue como diferentes investigadores empezaron a preparar diferentes materiales híbridos, incluyendo nuevos materiales pictóricos. En esta búsqueda de nuevos pigmentos se han capturado diferentes cromóforos en paligorskita, un ejemplo son los derivados de tioíndigo y algunos flavonoides<sup>100, 101</sup>. En otras ocasiones se han ocupado otros soportes inorgánicos como: sepiolita, montmorillonita, caolinita y esmectita, solo por mencionar algunos<sup>102-104</sup>.



Inspirados en la formación de pigmentos híbridos orgánico-inorgánicos, otras matrices como  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  también se han empleado como soportes con el objetivo de capturar y estabilizar distintos agentes cromóforos de tipo orgánico. Las experiencias respecto a la formación de estos materiales aún son contadas y en la mayoría de los casos las moléculas orgánicas de la fase dispersa proceden de la síntesis orgánica industrial y en pocas ocasiones se han tratado de aprovechar los cromóforos derivados de los productos naturales.

Un estudio realizado con betanidinas provenientes de *Bougainvillea glabra* parece haber encontrado una solución a este problema. En dicho trabajo se adsorbió un extracto preparado a partir de flores frescas de buganvilia, rico en betanidinas, en tres diferentes matrices inorgánicas: alúmina, zeolita y una mezcla de hidróxidos de magnesio. Tanto el soporte de alúmina como de zeolita adsorbieron el extracto vegetal, pero solo la alúmina logró retener los colores debido a las betanidinas de forma duradera, permitiendo el paso de un colorante a *pigmento híbrido*, es decir un cromóforo orgánico estabilizado por una matriz inorgánica (**Figura 16**)<sup>105</sup>. Este fenómeno no es ninguna coincidencia, el éxito en el proceso de captura y estabilización de las betalaínas en la fase dispersa se debió al conocimiento de las interacciones intermoleculares entre la matriz de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y los grupos cromóforos de la fase dispersa.

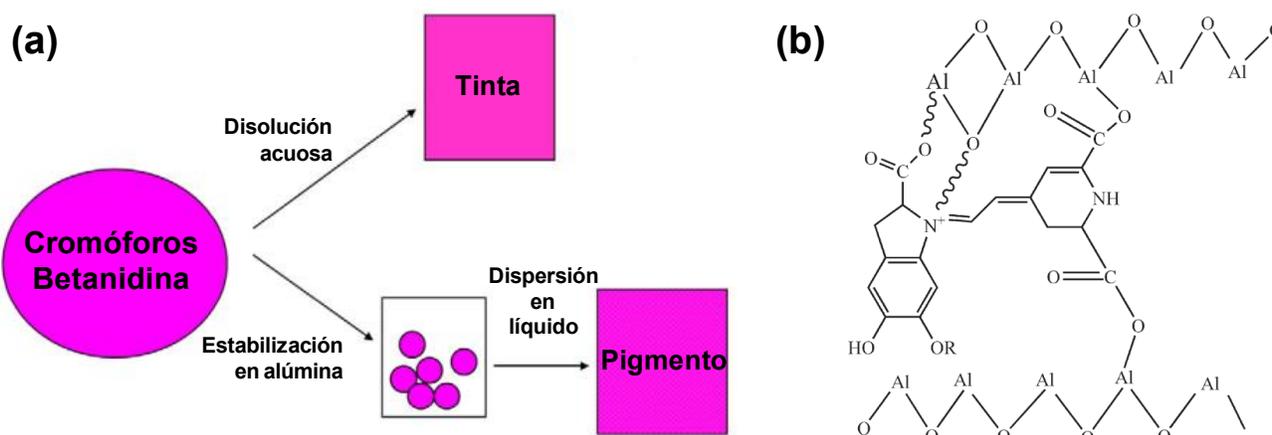


Figura. 16. Dos vías para el uso de betanidinas, como tinta en disolución acuosa y como pigmento híbrido inmovilizado/disperso en una matriz de alúmina (a). También se muestra la posible interacción de la betanidina con la matriz inorgánica<sup>106</sup>.

Finalmente, aun existen muchas preguntas en relación a la producción de nuevos pigmentos híbridos orgánicos inorgánicos y su uso. Uno de los temas pendientes en la producción de estos materiales, se relaciona con las posibles interacciones que pueden ofrecer al mantenerse en contacto con otras fases. Este tipo de propiedades pueden aplicarse en el diseño de nuevos materiales pictóricos, donde la combinación de los pigmentos híbridos con las formulaciones pictóricas convencionales como las bases olefínicas, podría aportar ciertas propiedades como el secado rápido o la inhibición de compuestos indeseados como las especies oxidadas que proveen de color indeseado (*amarillentamiento*) a las pinturas envejecidas.



## 4. Metodología General

**4.1. Materiales.** Tri-sec-butóxido de aluminio (ATB) concentrado (97% m/m) y disolución (1.0 M en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); los disolventes anhidros metanol, etanol, 2-propanol, 2-butanol y acetona (Sigma-Aldrich®). Disoluciones concentradas de los ácidos  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (99% m/m),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85% m/m),  $\text{HNO}_3$  (70% m/m),  $\text{HCl}$  (37% m/m) y  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (100% m/m) (Sigma-Aldrich®). Agua desionizada (18.2 mS). Sepiolita (Sigma-Aldrich®) ( $\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{SiO}_2)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ) y  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . **Betalainas.** Brácteas de *Bougainvillea glabra* (morada, roja y amarilla), sílica-gel  $\text{C}_{18}$  fase reversa (90 mesh), columna de vidrio con filtro poroso, filtros de membrana VVLP 0.1  $\mu\text{m}$  (Millipore®), mortero de agata, centrífuga y rotavapor. **Otros cromóforos.** Ácido carmínico, purpurina, alizarina, cúrcuma, fluoresceína, índigo y  $\text{TiO}_2$  rutilo (Sigma-Aldrich®). **Referencias de índigo.**  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Sigma-Aldrich®). **Pintura al óleo.** Aceite purificado de linaza (Casa-Serra®), aguarrás purificado (Casa-Serra®), polvo de mármol (Poli-Craft®), moleta y placa de vidrio esmerilado, pinceles, espátula y porta muestras de vidrio.

**4.2. Síntesis.** La producción de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  fue a través de síntesis por sol-gel<sup>107</sup>, para ello se disolvió el reactivo ATB (97% m/m o 1.0 en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) en disolvente anhidro y se llevó a reflujo con agitación magnética a 85 °C por 1 hr. A continuación se disminuyó la temperatura a 60 °C y se adicionó el catalizador ácido, la mezcla se mantuvo a reflujo con agitación magnética a 85 °C por 1 hr y se dejó enfriar. Posteriormente se agregó agua y se llevó a reflujo con agitación magnética a 80 °C por 3 hrs. La mezcla de reacción se evaporó a sequedad con rotavapor, luego el sólido recuperado fue secado en la mufla a 120 °C y posteriormente se calcinó a 550 °C por 4 hrs con una rampa de 4 °C/min. Las proporciones molares de los reactivos fueron: disolvente/ATB = 1, HX/ATB = 0.09 y  $\text{H}_2\text{O}/\text{ATB} = 1$  (Figuras 17 y 19). **Tratamiento de sepiolita.** 0.5 g de filosilicato se agitaron con 10 mL de disolución 3.16 M de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  a 25 °C por 4 hrs; el material fue filtrado, lavado y secado a 60 °C por 12 hrs, seguido de una calcinación a 500 °C por 2h con una rampa de 1 °C/min<sup>41</sup> (Figura 20).

**4.3. Tintas de betalainas.** Se molieron 50 g de brácteas secas de *Bougainvillea glabra* en 400 mL de agua desionizada, la mezcla se filtró y el extracto se llevó a centrifugación (20,000rpm por 30min a 4 °C), el sobrenadante se evaporó hasta sequedad. La purificación parcial del extracto fue mediante cromatografía en fase reversa, con este fin se usó una columna abierta de 2 x 30 cm, empacada con 30 g de sílica-gel  $\text{C}_{18}$ , 90 mesh (Sigma-Aldrich®), la fase móvil empleada inicialmente fue una mezcla  $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$  [95:5], que aumentó su polaridad gradualmente, cada 6 volúmenes de recambio hasta llegar a la mezcla [70:30], con una velocidad de elución fue 1 mL/min<sup>108, 109</sup>. Las fracciones obtenidas se reconcentraron con rotavapor a sequedad, con éste material se prepararon disoluciones al 2% m/m en  $\text{CH}_3\text{OH}$  anhidro (Figura 18). **Tintas de otros cromóforos.** Se prepararon disoluciones 1.0 mM de los cromóforos ácido carmínico, alizarina, purpurina, curcumina y fluoresceína en  $\text{CH}_3\text{OH}$  o acetona.

**4.4. Preparación de pigmentos híbridos de betalainas.** Se confrontaron 100 mg de matriz inorgánica con 10 mL de tinta, la mezcla de reacción se sónico por 1h y luego se dejó bajo agitación magnética a 25 °C por 2 días ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ó 1 día (sepiolita). Finalmente los pigmentos se filtraron en membranas de VVLP (0.1  $\mu\text{m}$ ), fueron lavados, secados por evaporación a temperatura ambiente y se almacenaron en frascos ámbar (Figuras 17, 19 y 20). **Pigmentos híbridos de referencia con otros cromóforos en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .** El procedimiento anterior también



fue empleado para preparar los pigmentos de referencia de ácido carmínico, alizarina, purpurina, curcumina y fluoresceína, soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Pigmentos híbridos de referencia de índigo en sepiolita.** Se disolvieron 2.0 g de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y 1.0 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en 40 mL de agua desionizada, se calentó la mezcla de reacción a 55 °C y se adicionó 1.0 mg de índigo, una vez formado el leucoíndigo (amarillo) se adicionaron 0.50 g de sepiolita. La tinción continuó bajo reflujo por 24 hrs a 55 °C, con agitación magnética. El producto se filtró, lavó y secó 60 °C, antes de llevarlo a tratamiento térmico a 120 °C por 2 hrs y almacenarlo en frascos ámbar (**Figura 20**).

**Referencias de color.** Con ayuda de un mortero de ágata se prepararon las diluciones al 10% y 2.5% m/m de los cromóforos ácido carmínico, alizarina, purpurina, curcumina, fluoresceína e índigo en TiO<sub>2</sub>. En el caso de los extractos obtenidos solo fue preparada la concentración 10% m/m para cada uno de ellos. Las referencias preparadas se almacenaron en frascos color ámbar.

**4.5. Caracterización de estructura.** El análisis de difracción de rayos-X se realizó por el método de polvos (**DRXp**) en un equipo D8-Advance Bruker® con una fuente CuK $\alpha$  de 1.54 Å, un voltaje de 30 kV y un paso de corriente de 30 mA; el monocromador primario usado fue de germanio. Las mediciones se realizaron con un tamaño de paso de 0.016 °, un tiempo de 0.02s ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y 1.6s (sepiolita) por punto, a 15 rpm, en un rango de 10 a 80 ° en 2 $\theta$ . Las mediciones de resonancia magnética nuclear en el estado sólido se realizaron en un equipo Avance 400 Bruker® (9.39 T) con rotores de 4 mm de zirconio. Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>27</sup>Al en el estado sólido (**RMN MAS <sup>27</sup>Al**), se obtuvieron a 104.3 MHz, la adquisición se realizó con pulsos cortos ( $\pi/2$ ) de 4 ms con tiempos de repetición de 500 ms y una velocidad de giro de 10 KHz. Los desplazamientos químicos fueron referenciados a una disolución 1.0 N de AlCl<sub>3</sub>. Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>13</sup>C en el estado sólido (**RMN CP-MAS <sup>13</sup>C**) se obtuvieron a 100.2 MHz, la adquisición de los espectros se realizó con tiempos de contacto de 4.9 ms y velocidad de giro de 5 KHz con 20,000 repeticiones. Los desplazamientos químicos de estos espectros fueron referenciados a la señal de CH<sub>2</sub> (38.2 ppm relativo a TMS) de una muestra sólida de adamantano. Los espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>29</sup>Si en el estado sólido (**RMN MAS <sup>29</sup>Si**) se adquirieron a 79.46 MHz usando una combinación de la técnica de ángulo mágico (MAS) y la secuencia de pulsos para el desacoplamiento dipolar de protón (**HPDEC**), con un pulso directo de excitación sobre el experimento, empleando pulsos de 90 ° en 3  $\mu$ s, con un tiempo de repetición de pulso de 40 s. La velocidad de giro fue de 5 KHz con 40,000 repeticiones. Los desplazamiento químicos se refenciaron a una muestra patrón de TMS. Los espectros de resonancia magnética nuclear en líquidos para <sup>1</sup>H (**RMN <sup>1</sup>H**) y <sup>13</sup>C (**RMN <sup>13</sup>C**), se adquirieron a 100.61 y 400.13 MHz respectivamente, el primer experimento con 100 repeticiones y el segundo con 1000. Las muestras se prepararon en tubos de cuarzo de 5 mm con una mezcla de CD<sub>3</sub>OD:D<sub>2</sub>O [1:1] ó en CO(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, en ambos casos con 0.1% de DSS. Para reducir las contribuciones debidas a H<sub>2</sub>O (4.7 ppm) en los espectros de <sup>1</sup>H RMN se empleó la serie de pulsos Water-Suppression del software Top-spin Bruker®. El equipo empleado para el análisis de espectroscopia de infrarrojo (**IR-ATR**) fue un Alpha-FT-IR Bruker®, las mediciones fueron realizadas en un rango de 400 a 4,000 cm<sup>-1</sup>, con una resolución de 2 cm<sup>-1</sup>.



**4.6. Caracterización de superficie y textura.** Las propiedades de textura fueron determinadas a través del análisis de las isothermas de adsorción de  $N_2$  en un equipo Belsorp-Mini de Belsorp-Japan® a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ . Previo a la medición, las muestras fueron degasificadas a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  (pigmentos),  $120\text{ }^\circ\text{C}$  (sepiolitas) y  $400\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) al menos por 4 hrs, con una presión residual de  $10^{-4}$  Torr. El análisis de los datos se realizó mediante la obtención del gráfico t-plot. Tanto el área específica de superficie (**SSA**) y el volumen total de poro (**V<sub>T</sub>**) fueron calculados a través del método Brunauer-Emmett-Teller (**BET**)<sup>110</sup>, mientras que el diámetro de poro (**D<sub>p</sub>**) y la distribución de poro fueron calculados a partir del método Barrett-Joyner-Hallenda (**BJH**)<sup>111</sup>. Las micrografías de los materiales se obtuvieron a través de microscopía electrónica de barrido (**SEM**) en un equipo JSM-7600F FEG-Jeol® operado con una aceleración de voltaje de 15 kV y equipado con un analizador de energía dispersiva de rayos-X Oxford-INCA/X-Act. Los análisis termogravimétricos (**TG**) se realizaron en equipo TGA-500 de TA-Instruments®, empleando crisoles de alúmina. El equipo fue operado bajo un flujo de aire de 60 mL/min con una rampa de calentamiento de  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  de 30 a  $850\text{ }^\circ\text{C}$ .

**4.7. Caracterización de color y reflectancia.** Los espectros de absorbancia, reflectancia y las mediciones de color se realizaron en un equipo portátil Ocean-Optics® de espectroscopia por reflectancia de fibra óptica (**FORS**), adaptado a un colorímetro USB-400 y una fuente de halógeno HL-2000. El color fue medido en la **escala CIE-L\*a\*b\*** y la ganancia de color de los pigmentos híbridos se determinó con ayuda de  $\Delta E^*$ . Los espectros de reflectancia se colectaron por la medición del factor espectroscópico de reflectancia (**SRF**) y el análisis de la primera derivada de estos espectros (**dSFR/dλ**) se realizó a través de la hoja de cálculo OriginPro8®. Además de los registros de las propiedades ópticas, el aspecto de los pigmentos fue documentado mediante **registros fotográficos digitales** con una cámara digital DMC-XS1 Lumix Panasonic® con 16 MP, siempre que fue posible se acompañó el registro de una escala colorimétrica (**Figura 21**).

**4.8. Preparación de probetas pictóricas: óleo y laca.** Las lacas fueron preparadas a partir de la mezcla de 37 mg de pigmento híbrido con 200  $\mu\text{L}$  de aceite de linaza purificado y 200  $\mu\text{L}$  de aguarrás destilado, con una moleta sobre una placa de vidrio esmerilado, la laca formada se colectó con una espátula No. 1008 y se aplicó sobre uno de los extremos de un portaobjetos de vidrio limpio para formar una película delgada y uniforme. Para preparar películas de óleo se mezclaron 37 mg de pigmento híbrido con 300  $\mu\text{L}$  de aceite de linaza, 300  $\mu\text{L}$  de aguarrás destilado y 0.17 g de polvo de mármol, el óleo colectado se aplicó nuevamente sobre un portaobjetos de vidrio limpio para formar una película delgada y homogénea (**Figura 22**).

**4.9. Pruebas de estabilidad.** La estabilidad bajo condiciones de **atmósfera ácida** se realizó en charolas de aluminio donde se depositaron las muestras y un papel filtro impregnado de ácido acético glacial. Las charolas fueron selladas con envoltura plástica transparente, las muestras permanecieron así por dos meses en un ambiente fresco y con luz moderada. Para la evaluación de las muestras bajo **envejecimiento natural** las muestras solo fueron almacenadas en charolas de aluminio también recubiertas con envoltura plástica transparente, durante un mes. La **estabilidad acelerada** de las muestras se probó en una cámara Q-UV que permitió simular el envejecimiento de las muestras bajo periodos largos de almacenamiento, para ello se usó un proceso que incluyó ciclos de trabajo de 12 hrs [8 hrs ( $50\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $A_w=40\%$ , U.V.-B (310 nm)) y 4 hrs ( $45\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $A_w=80\%$ , sin luz U.V.)], durante un mes, con una equivalencia teórica de 1.5 años. El seguimiento del proceso se llevó a cabo con FORS y espectroscopia IR-ATR (**Figura 22**).



4.10. Diagramas de flujo

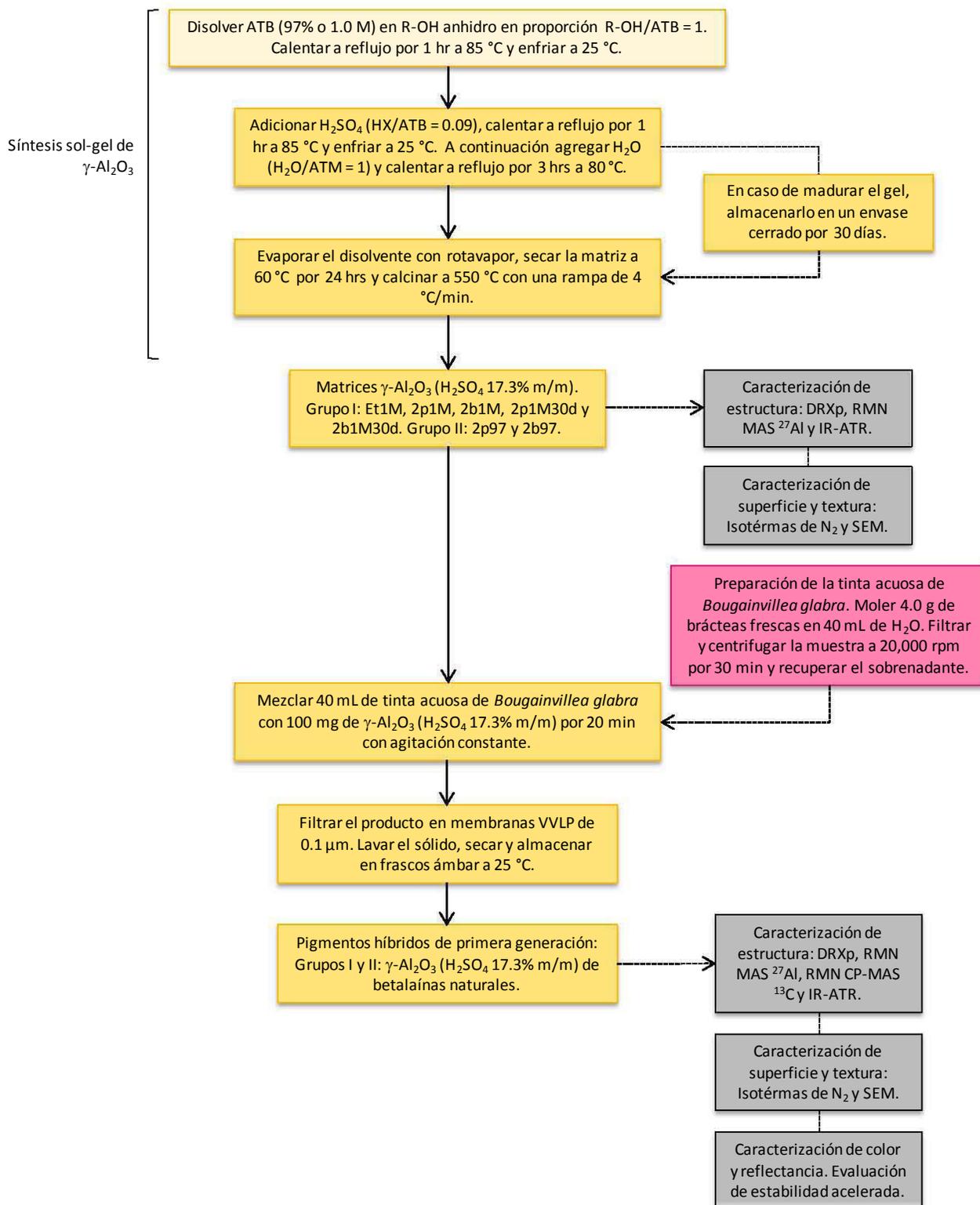


Figura 17. Diagrama de flujo sobre las etapas que componen la síntesis de los pigmentos híbridos de betalainas naturales en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , primera generación.

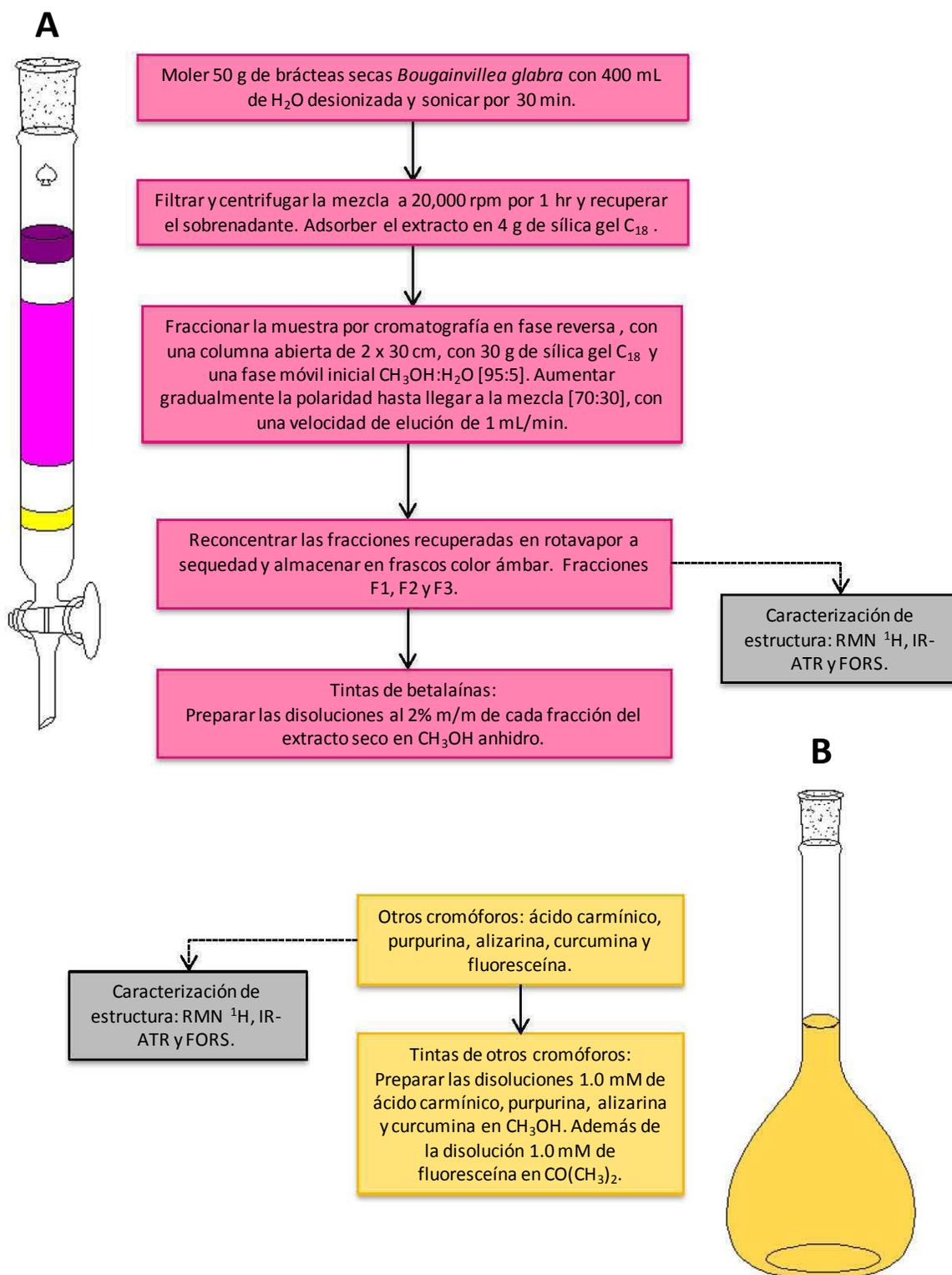


Figura 18. Diagramas de flujo sobre los procesos de preparación y semi-purificación de las tintas de *Bougainvillea glabra* (A) y la preparación de las tintas de otros grupos cromóforos (B).

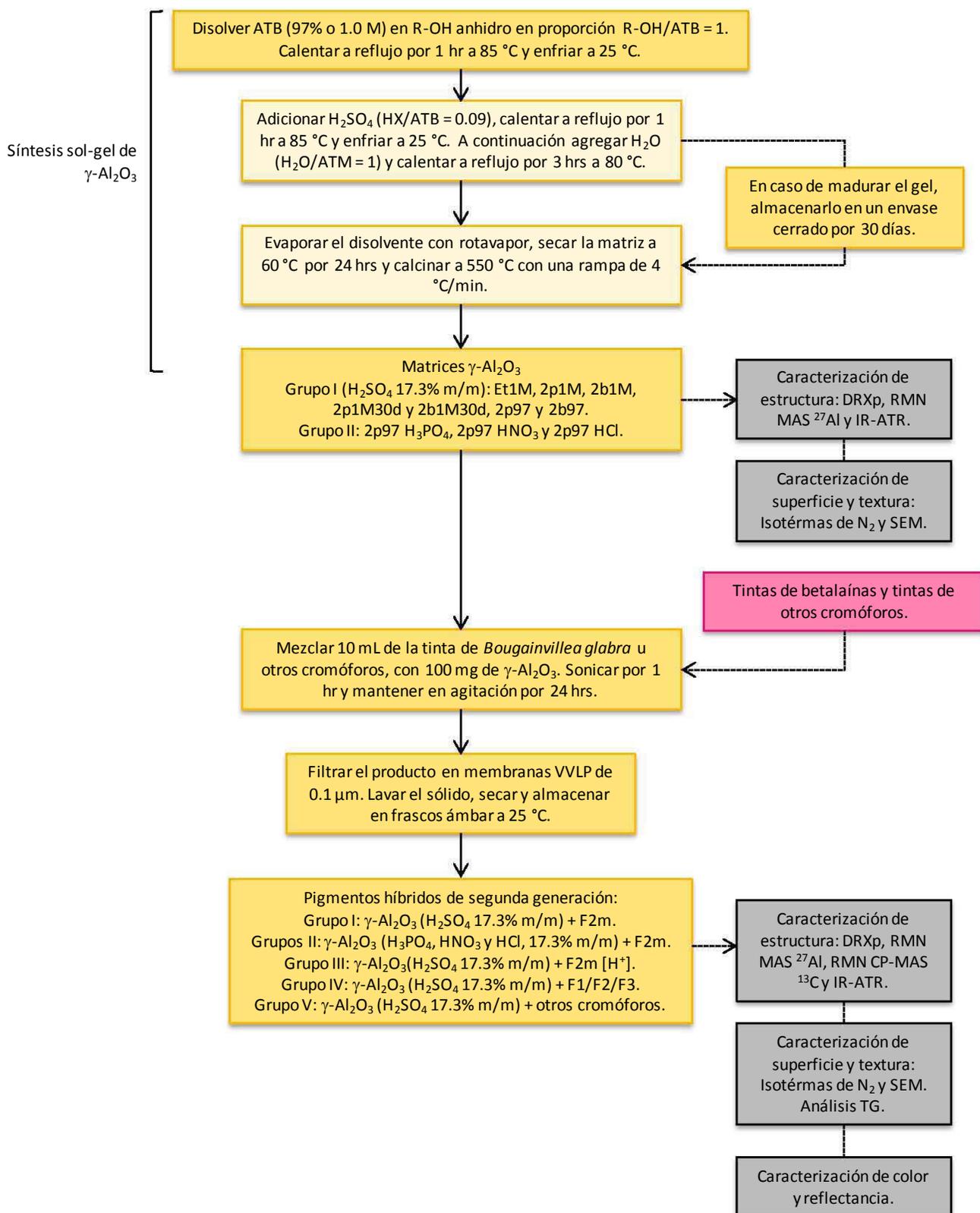


Figura 19. Diagrama de flujo sobre las etapas que componen la síntesis de los pigmentos híbridos de betalaínas naturales en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , segunda generación.

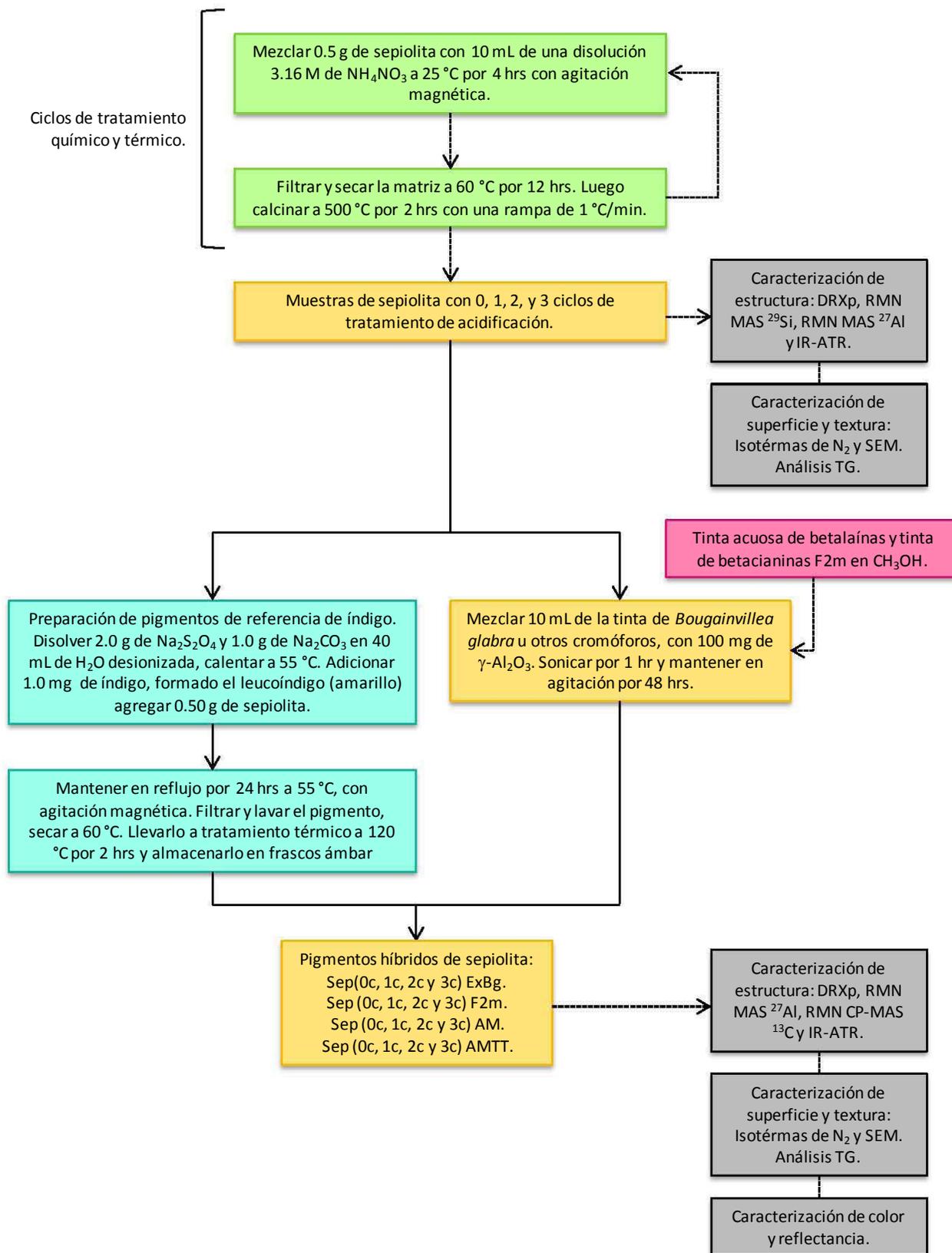


Figura 20. Diagrama de flujo sobre las etapas que componen la síntesis de los pigmentos híbridos de betalaínas naturales en sepiolita.

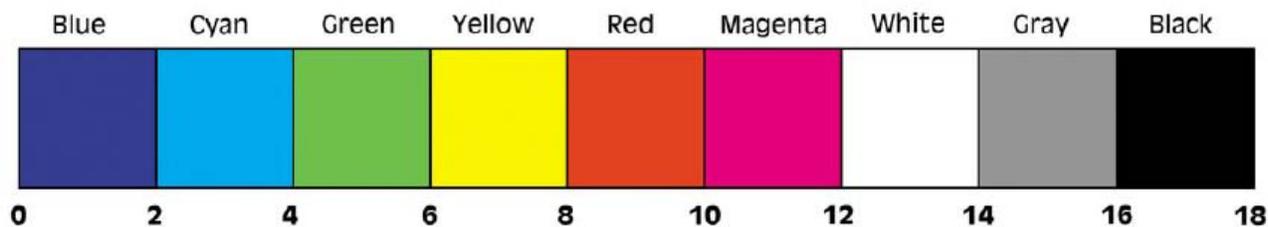


Figura 21. Cinta testigo para el registro fotográfico de los pigmentos híbridos y sus formulaciones pictóricas.

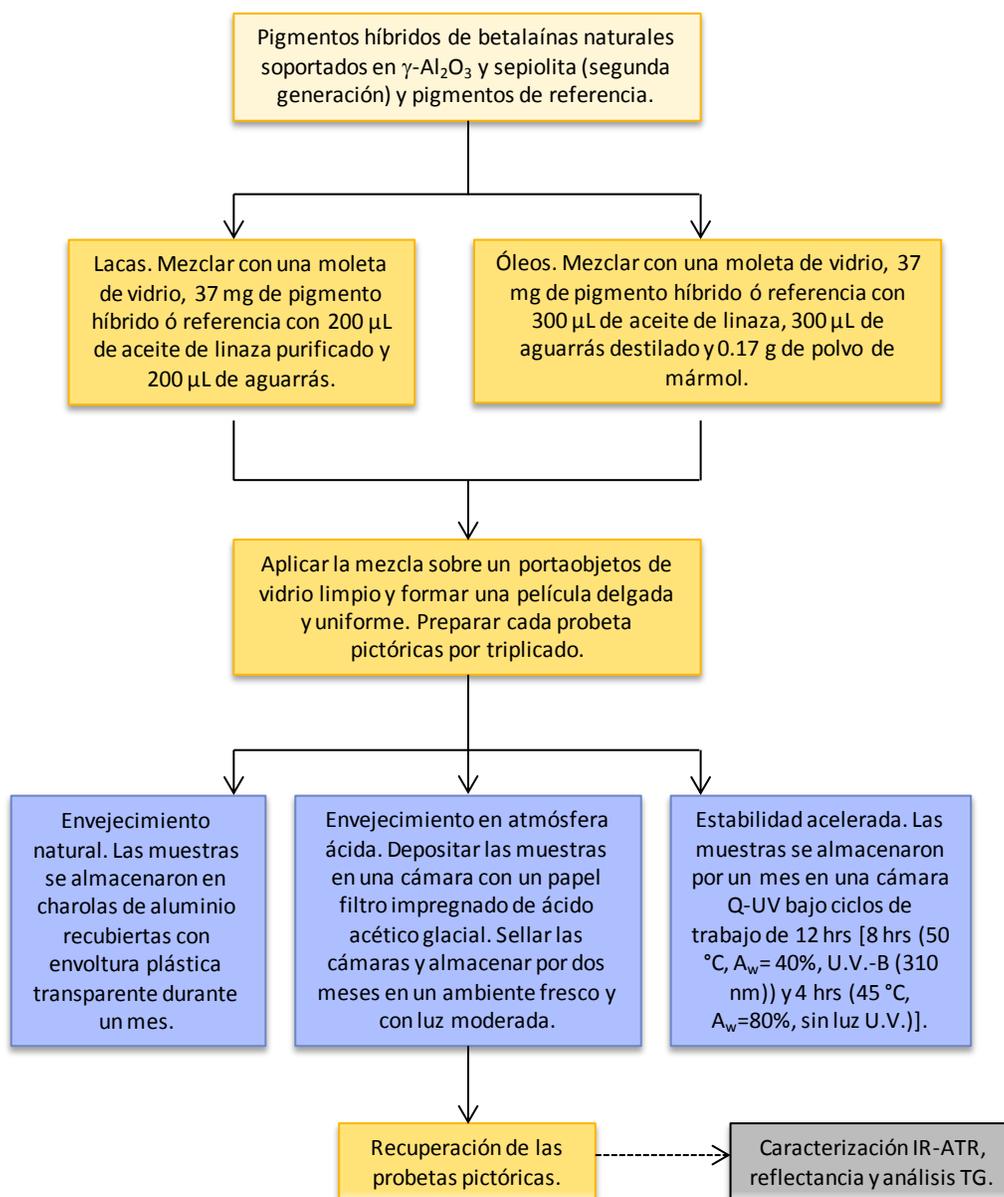


Figura 22. Diagrama de flujo sobre los procesos de evaluación de compatibilidad y estabilidad de los pigmentos híbridos de betalainas en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y sepiolita, de segunda generación, al interior de las formas pictóricas óleo y laca.

## 5. Resultados y Discusión

### 5.1. Pigmentos híbridos de $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con betalaínas: Primera generación.

La síntesis por sol-gel permitió la producción de dos grupos de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**Figura 23**); el catalizador usado fue H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en ambos casos. Con la finalidad de obtener algunas variaciones en las características de estructura y superficie en las matrices, fueron modificadas aquellas condiciones relacionadas con el proceso de polimerización en la metodología de síntesis por sol-gel, tal es el caso del número de carbonos en el disolvente y el tiempo de maduración del gel. La predisolución de tri-sec-butóxido de aluminio (ATB) también fue otro factor bajo evaluación debido a su relación con la reacción de hidrólisis (**Figura 24 A, B.1. y B.2**).

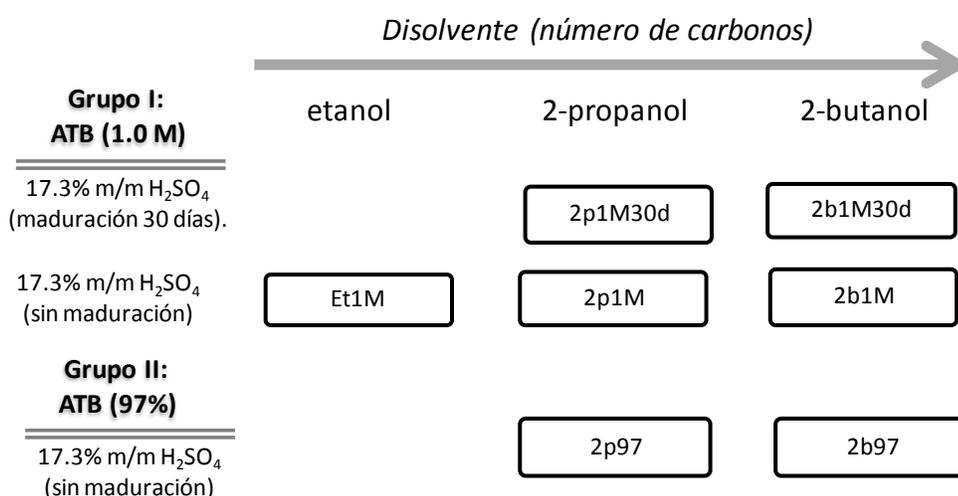


Figura 23. Estrategia de síntesis de  $\gamma$ -alúminas, primera generación.

La transformación del soporte fue seguida por el cambio de las reflexiones [020], [031] y [002] de boehmita (*JCPDS 21-1307*) a las reflexiones [222] y [440] de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*JCPDS 29-63*) en DRXp. Todos los difractogramas confirmaron la obtención de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Los espectros de RMN MAS <sup>27</sup>Al mostraron tres señales isotrópicas debidas al desplazamiento químico de los iones coordinados con diferente número de oxígenos: Al<sup>IV</sup> (65 ppm), Al<sup>V</sup> (31 ppm) y Al<sup>VI</sup> (3.3 ppm). La proporción de estas especies cambió en relación a las condiciones de síntesis (**Tabla 5**). Fue particularmente de interés advertir que los disolventes orgánicos usados mediaron la producción de la especie Al<sup>V</sup>; así en una misma serie de síntesis, aquellas  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> producidas con disolventes de mayor peso molecular, fueron también las que mostraron una mayor proporción de esta especie (**Figura 25 A**). Es decir que el efecto estérico debido al uso de disolventes con un mayor número de carbonos, aportó interacciones de van der Waals al medio de reacción. Estas fuerzas intermoleculares son importantes durante la etapa de polimerización del gel, debido al establecimiento de ciertas interacciones como puede ser la formación de compuestos de coordinación (**Figura 24 C**), de acuerdo a la teoría de metal alcóxidos de Bradley<sup>112</sup>.

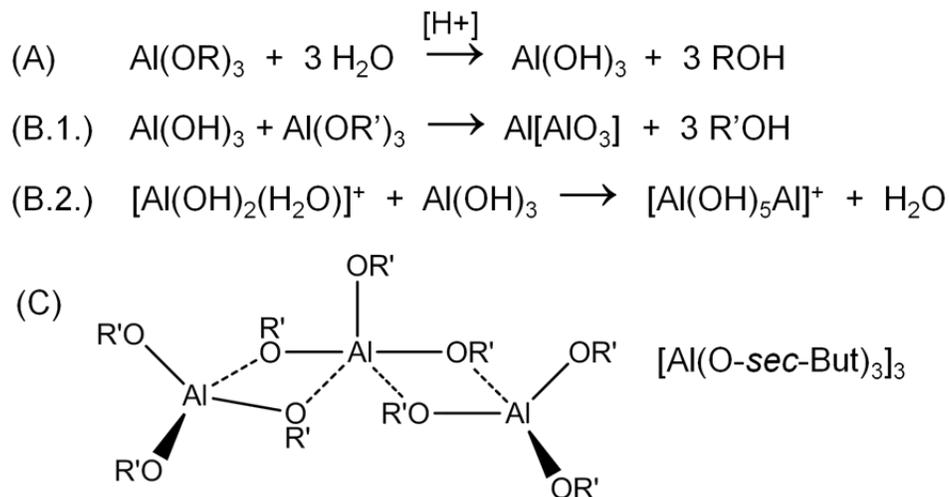


Figura 24. Etapas de la reacción de síntesis sol-gel empleando ATB ó  $[\text{Al(O-sec-But)}_3]_3$ . (A) Reacción de hidrólisis del alcóxido, donde R= sec-butil. (B.1.) Reacciones de polimerización por formación de puentes de oxígeno, donde R'= H ó sec-butil. (B.2.) Formación de compuestos de coordinación con hidroxilo. (C) Representación del compuesto de coordinación formado por el metal alcóxido<sup>113-115</sup>.

Figura 25. Espectros de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  para los grupos I y II de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (A) y pigmentos híbridos con extracto acuoso de *Bougainvillea glabra* (B).

Tabla 5. Desplazamientos químicos (ppm) e intensidades relativas de los espectros de RMN MAS <sup>27</sup>Al para  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y pigmentos.

$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sup>IV</sup>		Al <sup>V</sup>		Al <sup>VI</sup>		Pigmentos	Al <sup>IV</sup>		Al <sup>V</sup>		Al <sup>VI</sup>	
	$\delta$ (ppm)	I.R. (%)	$\delta$ (ppm)	I.R. (%)	$\delta$ (ppm)	I.R. (%)		$\delta$ (ppm)	I.R. (%)	$\delta$ (ppm)	I.R. (%)	$\delta$ (ppm)	I.R. (%)
Et1M	66.2	14.7	32.5	18.1	3.3	100	Et1M+ExBg	60.4	12.8	31.1	16.7	3.3	100
2p1M30d	65.4	16.2	31.8	12.7	3.3	100	2p1M30d+ExBg	64.7	2.4	31.8	3.2	3.3	100
2p1M	64.8	17.6	32.5	16.0	3.3	100	2p1M+ExBg	64.4	3.7	32.4	3.1	3.3	100
2b1M30d	63.4	31.8	30.9	17.9	3.3	100	2b1M30d+ExBg	65.0	3.1	32.5	3.0	3.3	100
2b1M	71.2	18.7	35.2	28.3	3.3	100	2b1M+ExBg	66.2	10.5	33.0	13.4	3.3	100
2p97	63.9	34.8	30.5	46.1	3.3	100	2p97+ExBg	61.4	14.3	31.4	20.5	3.3	100
2b97	65.5	54.1	35.7	100	3.3	98.13	2b97+ExBg	61.8	18.7	32.6	34.9	3.3	100

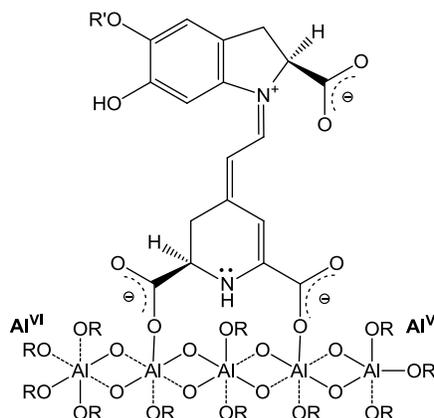


Figura 26. Representación de las especies Al<sup>V</sup> y Al<sup>VI</sup> en la superficie de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y una de sus posibles interacciones con los cromóforos de betacianina.

Los resultados también mostraron que el tiempo de maduración a 30 días favoreció otro ordenamiento de la estructura que no permitió la formación de Al<sup>V</sup>, es decir que el efecto estérico debido al uso de diferentes disolventes disminuyó con el paso del tiempo. Debido a lo anterior una estrategia para obtener matrices de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con una mayor proporción de sitios de coordinación insaturados, es evitar los tiempos prolongados de maduración para el gel. Los espectros de RMN MAS <sup>27</sup>Al también permitieron discernir entre los tratamientos con disolución previa de ATB en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y en el alcohol respectivo; debido a la mayor proporción que presentan los sitios de coordinación insaturados, se estableció que la formación de las interacciones que llevaron a la producción de estas especies de aluminio ocurrió al inicio del proceso de síntesis.

Al igual que los espectros de RMN MAS <sup>27</sup>Al, los análisis de textura mostraron como los factores de síntesis contribuyeron a controlar las propiedades de superficie en ambos grupos de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La mayoría de las matrices presentaron una isoterma tipo IV con un ciclo de histéresis tipo H1 según la clasificación IUPAC (**Figura 26 C**), con ello se confirmó la naturaleza mesoporosa de estas matrices, así como su mecanismo de llenado por condensación capilar. Por su parte los análisis BET y BJH (**Tabla 6**) permitieron determinar las proporciones mesoporosas de las matrices ( $D_p = 3.2$ - $12.1$  nm y  $V_T = 0.25$ - $1.68$  cm<sup>3</sup>/g), además de confirmar en todos los casos un elevado registro del área específica de superficie ( $SSA = 234$ - $470$  m<sup>2</sup>/g). El uso de 2-butanol en la síntesis sol-gel del primer grupo de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resultó en una mayor SSA, respecto a los demás disolventes; ésta propiedad se incrementó un poco más cuando el gel se maduró por 30 días. Ambos factores confirmaron el efecto de las



contribuciones estéricas durante la etapa de polimerización, debido a ello el disolvente de mayor peso molecular y los tiempos de maduración prolongados llevaron a la producción de mayores SSA.

Aun cuando la maduración del gel no generó una producción significativa de sitios insaturados de coordinación de aluminio ( $Al^{IV}/Al^V$ ), esta sí permitió el aumento del SSA, como se observó en el proceso de síntesis con 2-propanol. En el segundo grupo de  $\gamma-Al_2O_3$  podemos advertir que un tratamiento de predisolución de ATB en el mismo alcohol de la reacción permitió no solo una mayor formación de sitios de coordinación insaturados de aluminio (**Figura 25 A**), también favoreció la producción de una mayor SSA durante el uso de 2-propanol (SSA= 470.68  $m^2/g$ ) (**Tabla 6**).

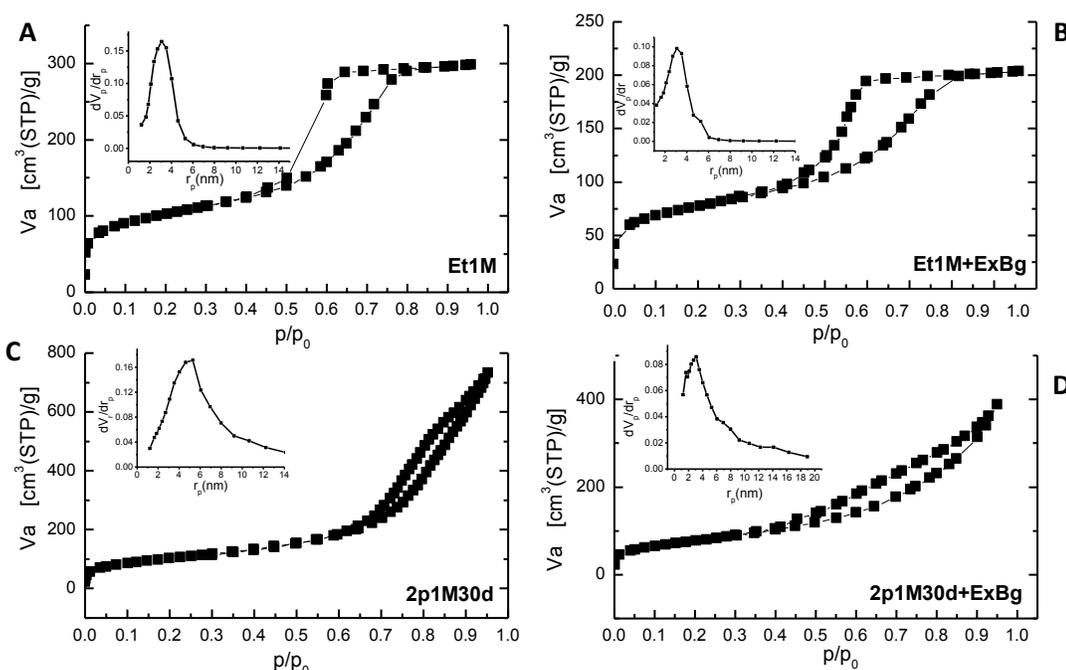


Figura 27. Isothermas de  $N_2$  del proceso de adsorción-desorción y distribución de porosidad para las  $\gamma-Al_2O_3$  Et1M (A) y 2p1M30d (C); así como sus pigmentos híbridos Et1M+ExBg (B) y 2p1M30d+ExBg (D).

Tabla 6. Parámetros de textura para las matrices de  $\gamma-Al_2O_3$  y los pigmentos híbridos con *Bougainvillea glabra* de los grupos I y II.

Muestra	SSA ( $m^2/g$ )*	$V_T$ ( $cm^3/g$ )*	$D_p$ (nm)**	Muestra	SSA ( $m^2/g$ )*	$V_T$ ( $cm^3/g$ )*	$D_p$ (nm)**
Et1M	340.8	0.46	6.1	2p97	470.6	1.28	7.0
2p1M30d	365.9	1.13	10.5	2b97	260.7	0.67	5.4
2p1M	234.2	0.25	3.2	et1M + ExBg	257.1	0.31	6.1
2b1M30d	439.6	1.68	12.1	2p1M30d + ExBg	277.1	0.60	6.1
2b1M	428.2	1.35	9.2	2p97 + ExBg	218.6	0.67	7.0

Nota: Los parámetros área de superficie específica (SSA\*) y volumen total de poro ( $V_T$ ) se determinaron con el método BET y el diámetro de poro ( $D_p$ \*\*\*) se calculó con el método BJH.

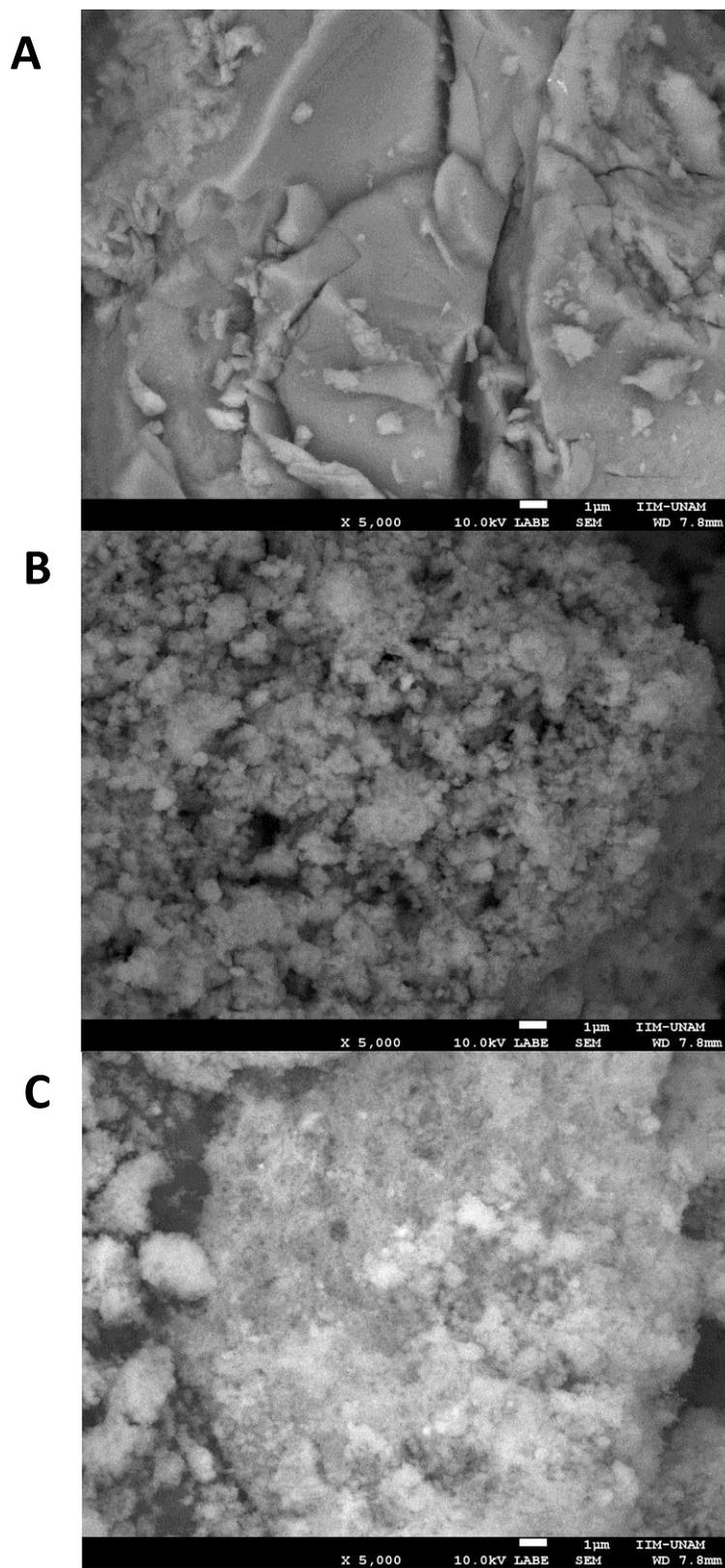


Figura 28. Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) con  $x = 5,000$  y 10 kV, para los pigmentos híbridos Et1M+ExBg (A), 2p1M30d+ExBg (B) y 2p97+ExBg (C).



Con estos resultados se estableció que las interacciones que dieron origen a los sitios de coordinación insaturados de aluminio, así como al aumento del SSA ocurrió durante la primera etapa de la síntesis para el segundo grupo de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y durante la formación del gel en el caso del primer grupo. También se advirtió que aún cuando el efecto estérico debido al empleo de alcoholes de mayor peso molecular permitió la obtención de matrices con registros altos de SSA, sólo la síntesis y predisolución con 2-propanol logró el mayor registro.

A diferencia del resto de las  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , la matriz *Et1M* presentó una isoterma próxima al tipo V (**Figura 27 A**), es decir que en la matriz ocurrieron interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente; sí bien el SSA de ésta matriz ( $340.88\text{ m}^2/\text{g}$ ) corresponde al grupo de las  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , las proporciones de poro ( $D_p= 6.1$  y  $V_T= 0.46\text{ cm}^3/\text{g}$ ), advirtieron una posible restricción estérica en la superficie de esta  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . El análisis de las matrices por SEM, complementó las evidencias anteriores y reveló una estructura compacta para *Et1M*, diferente respecto a la estructura aglomerada y menos densa que presenta el resto de las  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (**Figura 28**).

El análisis por IR-ATR permitió identificar algunas características comunes en los soportes de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (**Figura 29 A**), primero una banda ancha entre  $3700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  debida al estiramiento  $\nu$  (*Al-OH*), luego la banda en  $1630\text{ cm}^{-1}$  debida principalmente a las deformaciones en el plano  $\delta$  (*O-H-O*) de agua y otra banda entre  $1100\text{-}1114\text{ cm}^{-1}$  debida al estiramiento por deformación fuera del plano  $\delta$  (*O-S-OH*) de los iones sulfato. También se registraron dos banda entre  $850\text{-}872\text{ cm}^{-1}$  y otra en  $550\text{ cm}^{-1}$  debido a los estiramientos fuera del plano  $\nu$  (*O-Al-O*) y  $\nu$  (*Al-O*), respectivamente. Finalmente las bandas en  $1069$  y  $890\text{ cm}^{-1}$  debido a la deformación por estiramiento fuera del plano  $\delta$  (*S=O*) y  $\delta$  (*S-O*), también se registraron, aun que de menor intensidad.

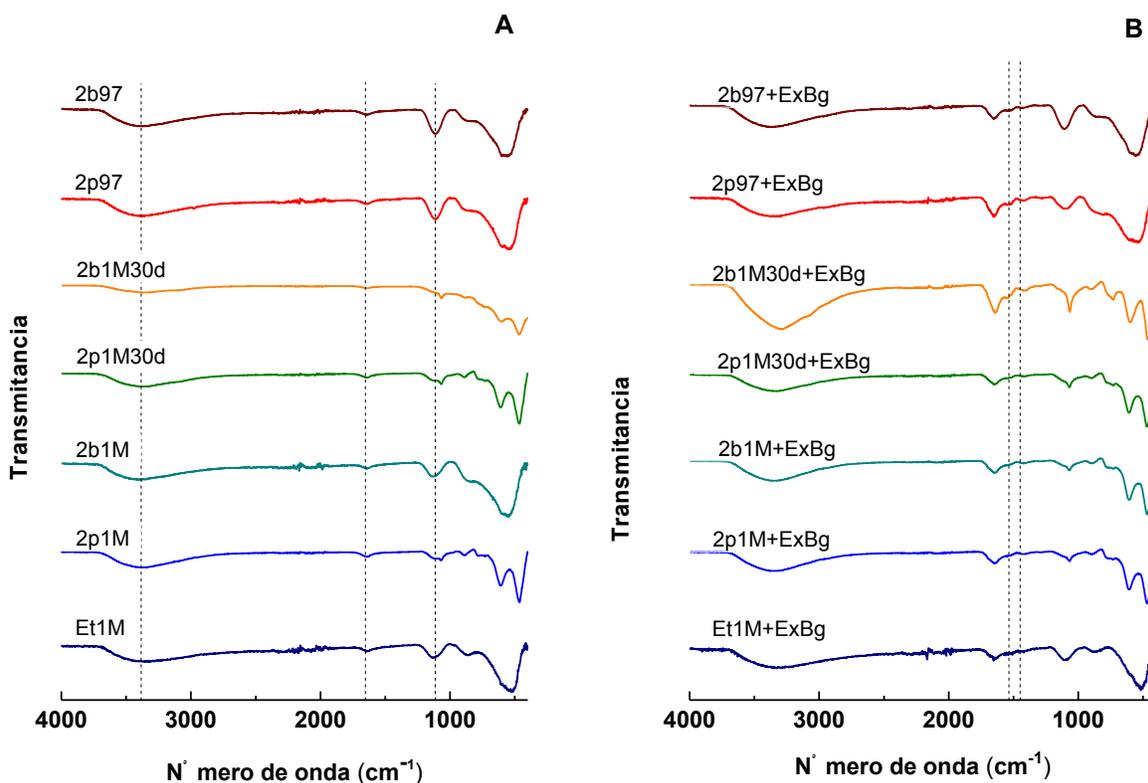


Figura 29. Espectros de IR-ATR de las matrices de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (A) y sus pigmentos híbridos con *Bougainvillea glabra* (B).



Los pigmentos híbridos de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  de esta etapa se tiñeron con un extracto acuoso preparado con brácteas frescas de buganvilia morada (*Bougainvillea glabra*). Una vez formados los pigmentos fueron registradas principalmente dos bandas nuevas debidas a la presencia de los grupos cromóforos, una banda por la deformación  $\nu$  ( $O-C-O$ ) entre  $1538$ - $1522$   $\text{cm}^{-1}$  y una banda por el estiramiento  $\nu$  ( $NHR_2^+$ ) entre  $1444$ - $1405$   $\text{cm}^{-1}$  (**Figura 29 B**). Finalmente, con excepción del pigmento Et1M+ExBg, la tinción entre los grupos I y II (ATB 1.0 M en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y 97% m/m) logró diferenciarse por los espectros de IR-ATR debido al registro de una banda entre  $1060$ - $1073$   $\text{cm}^{-1}$  por la deformación en el plano  $\nu$  ( $C-O$ ), vecina al registro  $1116$ - $1090$   $\text{cm}^{-1}$  debido a  $\delta$  ( $O-S-OH$ ).

Los análisis comparativos de los espectros de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  también evidenciaron diferencias significativas entre las  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  tenidas y sin teñir, a partir de la notable disminución de los sitios insaturados de coordinación de aluminio (**Figura 25 B**) en las matrices teñidas con la tinta de *Bougainvillea glabra*. Este comportamiento reportado previamente por otros autores<sup>116</sup>, permitió relacionar la participación de estos sitios activos con el proceso de adsorción de las betalainas en la superficie de las matrices de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  en todos los casos. Al igual que en el análisis por IR-ATR, los espectros de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  presentaron comportamientos distintos para los grupos I y II, siendo el primer grupo aquel que presentó una reducción más significativa de los registros por especies reactivas de aluminio ( $\text{Al}^{\text{IV}}$  y  $\text{Al}^{\text{V}}$ ), mientras que los cambios en la matriz Et1M+ExBg, nuevamente fueron menores.

El análisis de los espectros de RMN CP-MAS  $^{13}\text{C}$  de los pigmentos híbridos de esta etapa, permitió estimar algunos desplazamientos debidos a la adsorción de las betalainas en la superficie del soporte; tal fue el caso los carbonos alifáticos  $-CH_2-$  (20-50 ppm), la unión  $C-OH$  de glucósidos (50-80 ppm), los carbonos aromáticos  $-CH=CH-$ <sub>aromático</sub> (110-140 ppm) y finalmente el grupo carboxilo  $-COOH$  (175 ppm) con un breve corrimiento a campos altos, debido principalmente a la interacción con la matriz inorgánica (**Figura 30**).

Nuevamente el caso de la matriz Et1M+ExBg fue distinto; la intensidad debida a los carbonos alifáticos se redujo considerablemente, se observó un orden distinto en el desplazamiento debido a los carbonos aromáticos, finalmente la intensidad del desplazamiento en 160 ppm aumentó su intensidad; estos cambios apuntan a la estructura del cromóforo y advierten la adsorción de un grupo cromóforo distinto a las betacianinas de color púrpura, pero presente en el extracto acuoso (**Figura 30 C**). Vale decir que la complejidad de grupos orgánicos presentes en los extractos naturales no puede resolverse de forma mediata a través de una sola técnica de caracterización.

El registro de color de cada pigmento se realizó a través de espectroscopia de reflectancia difusa por fibra óptica (FORS) en la escala de  $CIE L^*a^*b^*$  (Commission Internationale de l'Eclairage), con esta información y el uso de la ecuación  $\Delta E^*$ , se hizo un estimado de la ganancia de color para cada material (**Figura 31 y Tabla 7**). Se consideró que el color obtenido de cada pigmento fue el resultado de la afinidad de los grupos cromóforos del extracto acuoso de buganvilia morada por cada  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y sus propiedades de superficie. Como era de esperarse la ganancia de color se encontró estrechamente relacionada con el SSA, aquellas matrices de mayor área como 2p1M30d (365  $\text{m}^2/\text{g}$ ), 2b1M30 (436  $\text{m}^2/\text{g}$ ) y 2p97 (470  $\text{m}^2/\text{g}$ ), presentaron la mayor ganancia de color y una considerable reducción del SSA después del proceso de tinción (**Tablas 6 y 7**). Este comportamiento confirmó la participación de los mesoporos en el proceso de captura de los grupos cromóforos.



Figura 30. Espectros de RMN CP-MAS  $^{13}\text{C}$  de los pigmentos de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97+ExBg (A), 2p1M+ExBg (B) y Et1M+ExBg (C).

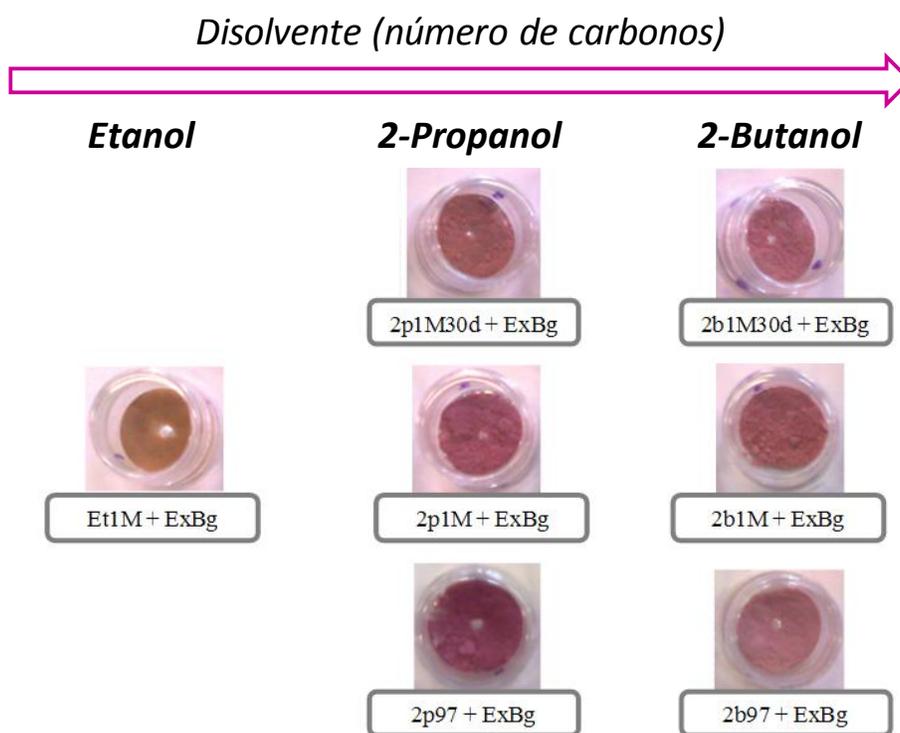


Figura 31. Primera generación de pigmentos híbridos de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con extracto acuoso de *Bougainvillea glabra* (morada).



Tabla 7. Mediciones de color por FORS en la escala de CIE L\*a\*b\* de la primer generación de pigmentos híbridos.

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	CIE L*	CIE a*	CIE b*	Pigmento	CIE L*	CIE a*	CIE b*	$\Delta E^*$
<i>Et1M</i>	73.3	5.1	8.5	<i>Et1M+ExBg</i>	66.8	23.8	32.4	<b>31.0</b>
<i>2p1M30d</i>	105.8	-3.5	-1.7	<i>2p1M30d+ExBg</i>	62.1	30.8	1.2	<b>55.6</b>
<i>2p1M</i>	104.3	-2.1	-0.4	<i>2p1M+ExBg</i>	70.8	30.4	5.2	<b>47.0</b>
<i>2b1M30d</i>	105.0	-3.0	-2.9	<i>2b1M30d+ExBg</i>	59.0	35.7	8.5	<b>61.2</b>
<i>2b1M</i>	105.7	-3.6	-4.2	<i>2b1M+ExBg</i>	76.9	33.0	5.9	<b>47.6</b>
<i>2p97</i>	108.1	-0.1	1.3	<i>2p97+ExBg</i>	62.9	34.7	-4.1	<b>57.3</b>
<i>2b97</i>	99.0	1.8	1.0	<i>2b97+ExBg</i>	79.3	20.1	-0.6	<b>26.9</b>

La acidez de superficie en estas matrices es otro factor fisicoquímico que favorece la afinidad de los grupos cromóforos por la matriz y por lo tanto la obtención de color; sin embargo la adición de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en la misma concentración (13.7% m/m) para esta primer generación de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  permitió establecer condiciones semejantes de acidez en la superficie (**Figura 29 A**).

Con la finalidad de explorar la relación entre la estabilidad de los pigmentos híbridos y sus propiedades fisicoquímicas, los pigmentos fueron sometidos a un proceso de envejecimiento acelerado por ciclos de 12 hrs (50 °C,  $A_w = 40\%$ , UV-B por 8 hrs y 45 °C,  $A_w = 80\%$ , sin UV-B por 4 hrs). Durante los días que duró el tratamiento se realizaron algunas mediciones de color que permitieron explorar el proceso de estabilidad de los pigmentos (**Figuras 32 A y B**).

Los resultados mostraron que los pigmentos *2p1M30d+ExBg* y *2b1M30d+ExBg*, que obtuvieron el mayor registro por ganancia de color ( $\Delta E^*$ ), fueron menos estables frente a los pigmentos *2b97+ExBg*, *2p97+ExBg* y *Et1M+ExBg*. Es decir que aun cuando la ganancia de color del pigmento se asoció directamente con las propiedades de superficie cada  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (**Tabla 6 y Figuras 27 y 25 B**), la resistencia a la pérdida de color se relacionó con otras propiedades (**Figuras 29 B**). Por un lado la presencia de los sitios insaturados de coordinación de aluminio ( $\text{Al}^{\text{IV}}/\text{Al}^{\text{V}}$ ) favoreció el proceso de adsorción de los cromóforos en las  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  *2b97* y *2p97* (**Figura 25 B**). Sin embargo la adsorción de los cromóforos al interior de los mesoporos (**Tabla 6**) se mostró delimitada por sus dimensiones ( $V_t$  y  $D_p$ ), es decir que la captura de los grupos orgánicos es también dependiente de un efecto estérico. Una vez atrapados los cromóforos al interior de los mesoporos se mantienen encapsulados y protegidos de las reacciones de degradación; en otras palabras, la estabilidad observada de los pigmentos híbridos fue un reflejo de la eficiencia con la cual se capturaron los cromóforos en el soporte inorgánico.

Por otra parte las matrices *2b97* y *2p97* parecen acotar los límites de volumen total de poro necesarios para una captura eficiente de las betacianinas en matrices mesoporosas de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $V_T$  0.67-1.28  $\text{cm}^3/\text{g}$ ). Estos resultados confirmaron la relación entre la estabilidad de los pigmentos híbridos y la captura eficiente de los grupos cromóforos. Esta hipótesis ofreció una explicación acerca de la resistencia a la pérdida de color que presentó el pigmento *Et1M+ExBg*; un material que se mantuvo inicialmente amarillo aun cuando recibió el



mismo tratamiento en el extracto acuoso de *Bougainvillea glabra*. La dependencia estérica que presentó el proceso de adsorción de los cromóforos en las  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  permitió estimar una captura selectiva por parte de la matriz Et1M; así que en este soporte quedó también encapsulada una pequeña cantidad de algunos cromóforos que sufrieron menos restricción estérica y fueron adsorbidos principalmente por un mecanismo de fisorción más que por una interacción de afinidad con las especies  $\text{Al}^{\text{IV}}/\text{Al}^{\text{V}}$  (**Figura 25 B**). Los cromóforos amarillos capturados en el pigmento Et1M+ExBg guardaron una relación con la estructura de las betalaínas (**Figura 30**) pero con un menor peso molecular y/o restricción de volumen como podrían ser el ácido betalámico (**Figura 10**) u otros cromóforos, como flavonoides o ácidos fenólicos presentes en el extracto acuoso.

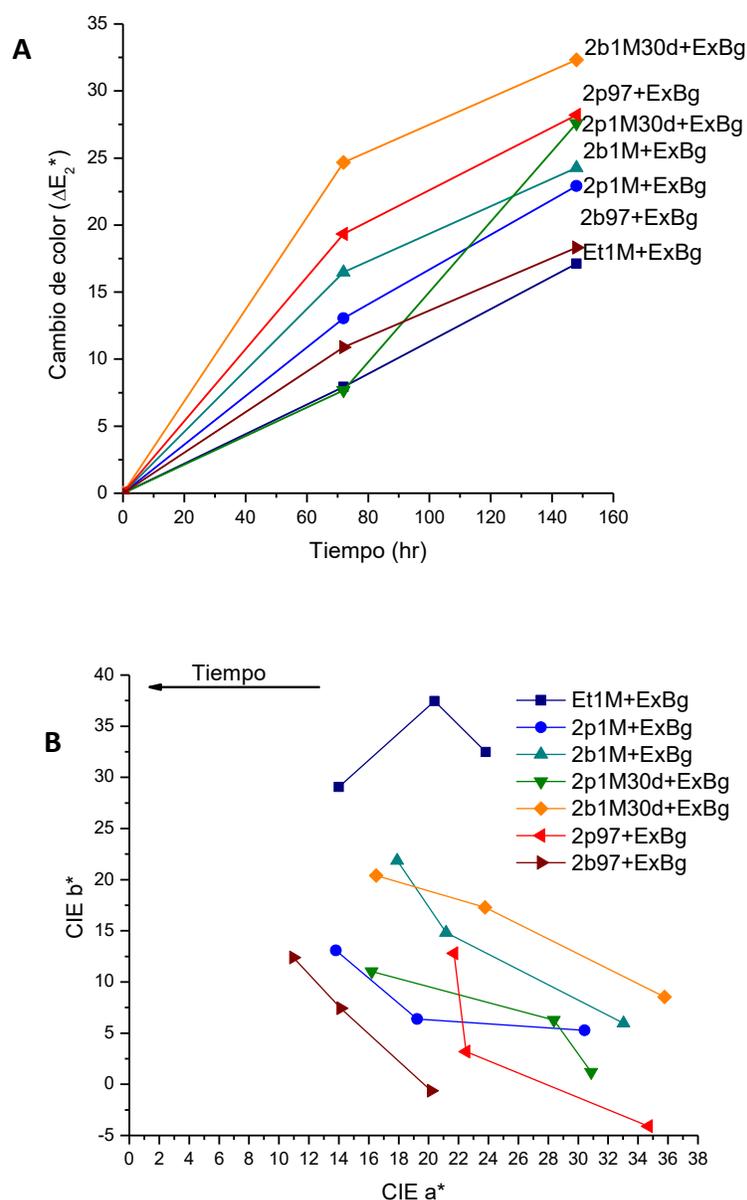


Figura 32. Registro de cambio de color  $\Delta E^*$  en función del tiempo (A) y desplazamiento de la tonalidad cromática en los pigmentos híbridos de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con extracto de *Bougainvillea glabra* (B).

## 5.2. Cromóforos: caracterización de betalainas y cromóforos de referencia.

Al igual que el resto de los extractos naturales, el extracto acuoso de *Bougainvillea glabra* es una mezcla de metabolitos secundarios, donde es posible encontrar no solo betacianinas y betaxantinas, también se pueden encontrar derivados de ácidos fenólicos como: ácido p-cumárico, ácido sinápico, ácido cafeico, ácido p-hidroxibenzóico y ácido ferúlico; además de algunos derivados flavonoides como: kaempferol, miricetina, luteína y apigenina<sup>117</sup>. Con la finalidad de evitar la interferencia por parte de algunos de estos compuestos orgánicos durante la tinción con betalainas, se optimizó el proceso de obtención del extracto de *Bougainvillea glabra* y se realizó la purificación parcial mediante cromatografía en fase reversa. La separación cromatográfica se realizó en una columna abierta de 2 x 30 cm, empacada con 20 g de sílica-gel C<sub>18</sub>; la mezcla de elusión fue CH<sub>3</sub>OH:H<sub>2</sub>O [95:5], el incremento de la polaridad fue gradual hasta llegar una mezcla [70:30], con una velocidad de elusión de 1 mL/min. (Figura 33).

Este proceso cromatográfico también permitió realizar la separación parcial de los extractos obtenidos a partir de las variantes polimórficas de *Bougainvillea glabra* amarilla y roja, generando así un banco de cromóforos derivados de betalainas naturales que incluyeron las tonalidades entre el amarillo y el púrpura (Figura 34 A).

Como sustancias de referencia para esta escala cromática, fueron seleccionados algunos cromóforos orgánicos de estructura distinta a las betalainas (Figura 34 B), ello permitió contrastar algunas diferencias en el fenómeno de unión de los grupos orgánicos por el soporte y construir el perfil de captura particular de las betalainas.

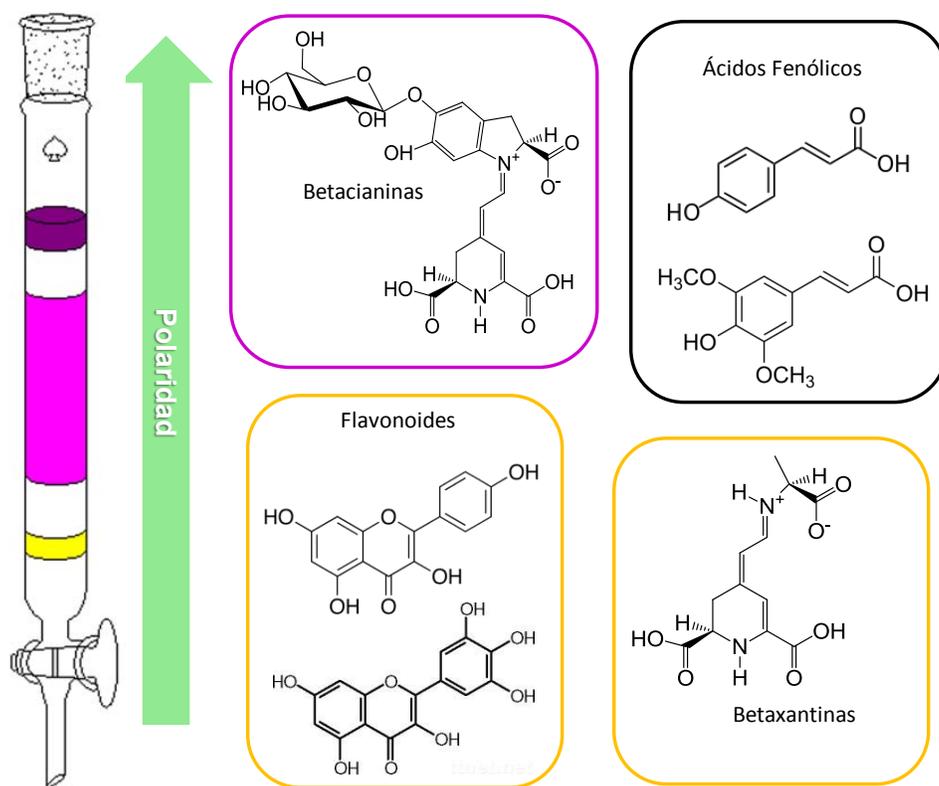


Figura 33. Separación parcial de algunos componentes del extracto de *Bougainvillea glabra*, mediante cromatografía en fase reversa C<sub>18</sub>.



Como resultado del proceso de extracción y separación parcial, se logró recuperar hasta tres fracciones distintas de cada extracto de *Bougainvillea glabra*, en todos los casos las primeras fracciones fueron amarillas, mientras que las últimas fueron rojo opaco y de pobre solubilidad (**Figura 35**). Las segundas fracciones recuperadas no solo mostraron los colores más vivos, también fueron las de mayor rendimiento, con valores entre 1.0 al 2.2% respecto al peso seco de la muestra inicial.

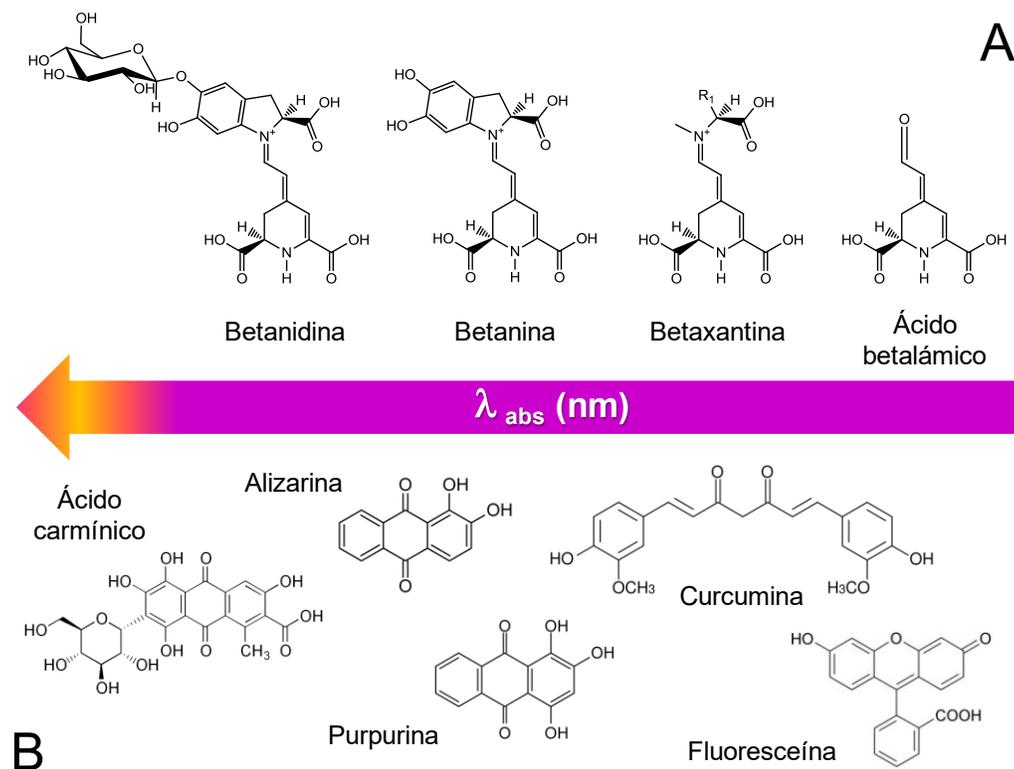


Figura 34. Grupo de cromóforos derivados de betalainas naturales (A) y cromóforos de referencia (B), abarcando la gama cromática del púrpura al amarillo.

*Bougainvillea glabra*

F3m - rojo	F2r - rojo	F2a - rojo	3ª Fracción
F2m - púrpura	F2r - rojo	F2a - naranja	2ª Fracción
F1m - amarillo	F1r - amarillo	F1a - amarillo	1ª Fracción

Figura 35. Fracciones recuperadas de las variantes polimórficas de *Bougainvillea glabra* (morada, roja y púrpura), obtenidas mediante la extracción y separación parcial por cromatografía  $C_{18}$  en fase reversa.



Previo a la preparación de las tintas y su uso en la síntesis de los diferentes pigmentos híbridos, tanto el grupo de betalaínas como los cromóforos de referencia fueron caracterizados mediante RMN  $^1\text{H}$ , IR-ATR y FORS, con la finalidad de advertir sus características de estructura (geometría y grupos funcionales), así como sus propiedades ópticas (color, reflectancia y absorbancia).

El análisis por RMN  $^1\text{H}$  confirmó la complejidad de las fracciones recuperadas de los extractos de *Bougainvillea glabra*, debido a la presencia de diferentes compuestos en las muestras. El análisis minucioso permitió asociar la mayoría de los desplazamientos químicos con algunos sistemas de espines característicos, permitiendo con ello estimar la identidad de los principales componentes de cada fracción. Dos ejemplos de este análisis se muestran a continuación para ilustrar la elucidación de los componentes en las fracciones de betalaínas a través de los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento de cada sistema (**Figuras 36 y 37**).

La fracción *F1m-amarilla* mostró algunos registros notables en la región debida a los sistemas aromáticos, empezando con un par de desplazamientos químicos en 7.68 y 7.36 ppm ( $J_{\text{H-H}} = 8.0$  Hz), este sistema permitió distinguir la presencia del sistema debido a la estructura del ácido p-hidroxibenzóico. También fueron identificados otros sistemas aromáticos, pero con intensidades relativas menores, este fue el caso de los desplazamientos en 7.86 y 6.66 ppm ( $J_{\text{H-H}} = 8.0$  Hz), además del desplazamiento en 7.30 ppm; ambos casos permitieron la búsqueda de algunos flavonoles como kaempferol y miricetina, ambas sustancias solubles en metanol (**Figura 36 B**).

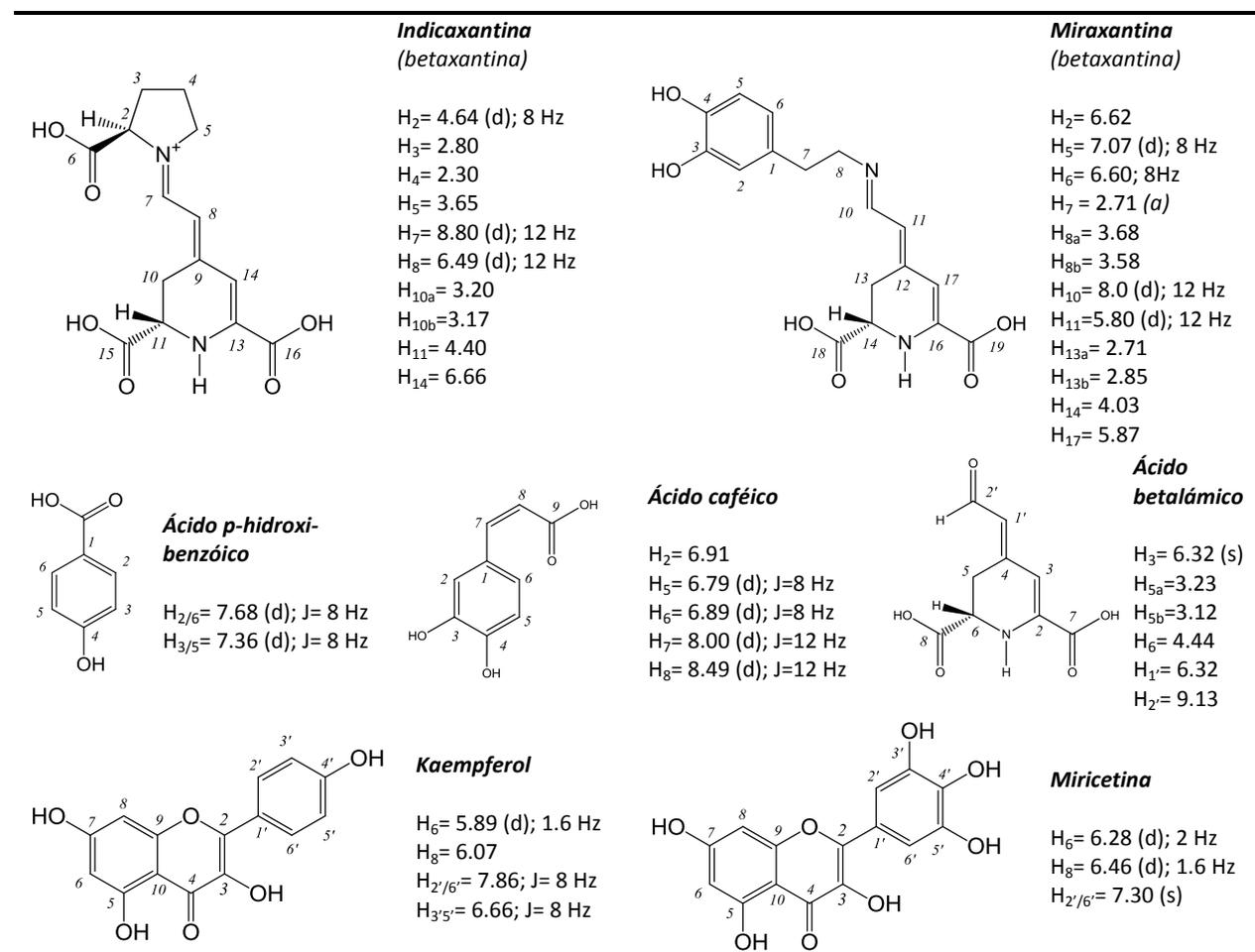
El mayor hallazgo fue la identificación parcial de tres especies: *ácido betalámico*, *indicaxantina* y *miraxantina*, las tres especies solubles en metanol, de color amarillo y derivadas del metabolismo de betalaínas en las brácteas de *Bougainvillea glabra*. El desplazamiento 9.13 ppm permitió resolver la presencia del grupo aldehído (*-CHO*), éste acompañado del desplazamiento de metilenos en 6.32 ppm permitió resolver el sistema ácido betalámico que se confirmó por el desplazamiento en 4.44 ppm para el protón  $\alpha$  al carbonilo.

A su vez el desplazamiento en 4.40 ppm permitió la identificación del primer sistema betaxantina, junto con los protones incluidos en su sistema cianina intramolecular con los desplazamientos químicos en 8.80 ( $J_{\text{H-H}} = 12.0$  Hz), 6.49 ( $J_{\text{H-H}} = 12.0$  Hz) y 6.66 ppm. La confirmación del sistema indicaxantina se realizó por los desplazamientos en 2.80, 2.30 y 3.65 ppm del ciclo alifático, además del protón  $\alpha$  al carbonilo en 4.64 ppm ( $J_{\text{H-H}} = 8.0$  Hz).

En el caso de la miraxantina, el sistema cianina intramolecular fue identificado con los desplazamientos de los metilenos en 8.0 ( $J_{\text{H-H}} = 12\text{Hz}$ ), 5.80 ( $J_{\text{H-H}} = 12.0$  Hz) y 5.87 ppm. A diferencia del sistema indicaxantina, los desplazamientos de los protones por la cadena alifática se encontraron en 2.71, 3.68 y 3.58 ppm, además de los desplazamientos en 6.62, 6.60 ( $J_{\text{H-H}} = 8.0$  Hz) y 7.07 ppm ( $J_{\text{H-H}} = 8.0$  Hz) debido al sistema de protones aromáticos característicos de esta betaxantina (**Figura 36 B**).



Figura 36A. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de la fracción F1m-amarilla del extracto de *Bougainvillea glabra* en  $\text{CD}_3\text{OD}$  y  $\text{D}_2\text{O}$  [1:1] a 400 MHz. Espectro adquirido con la secuencia de pulsos para supresión de  $\text{H}_2\text{O}$ .



(d) doblete, (dd) doble de dobles, (t) triplete, multiplete (m), (J) constante de acoplamiento H-H, (a) ancho y (tp) traslapado.

Figura 36B. Desplazamientos químicos de algunos posibles componentes en la fracción F1m-amarilla.



La fracción *F2m-púrpura* se obtuvo por la elución del extracto con un medio polar compuesto de  $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$  [90:10], esta fracción presentó la mayor abundancia relativa. El análisis de su espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (**Figuras 37**) presentó menor intensidad relativa por parte de los sistemas aromáticos relacionados con las especies ácido caféico y miricetina. También se identificaron en menor proporción los sistemas aromáticos 7.90 ( $J_{\text{H-H}}= 8.40$  Hz) y 6.84 ppm ( $J_{\text{H-H}}= 8.40$  Hz), este sistema de protones se asoció al sistema ácido p-hidroxibenzóico y en menor medida al sistema aromático AA'BB' presente en kaempferol. La identificación de esta última estructura se confirmó debido a los desplazamientos aromáticos en 5.90 ( $J_{\text{H-H}}= 2.0$  Hz) y 6.07 ppm ( $J_{\text{H-H}}= 2.0$  Hz).

Nuevamente el desplazamiento 9.13 ppm llevó a la identificación parcial del sistema ácido betalámico, que pudo confirmarse debido a los desplazamientos químicos del protón en posición  $\alpha$  al carbonilo en 4.44 ppm, junto con los desplazamientos correspondientes a los protones metilénicos del sistema conjugado en 6.32 ppm. El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  no permitió resolver los desplazamientos químicos para la betaxantina indicaxantina, sin embargo el sistema miraxantina se pudo elucidar parcialmente debido a los desplazamientos químicos de los protones aromáticos en 6.81 ( $J_{\text{H-H}}= 2.0$  Hz), 6.84 ( $J_{\text{H-H}}= 2.0$  y 8.4 Hz) y 6.90 ppm ( $J_{\text{H-H}}\approx 6.0$  Hz), junto con los protones alifáticos en 2.72, 2.71, 3.65 y 3.60 ppm. La presencia de esta betaxantina se confirmó además con el desplazamiento químico del protón en posición  $\alpha$  al carbonilo en 4.40 ppm y los desplazamientos de los protones metilénicos del sistema intramolecular cianina en 8.09 ( $J_{\text{H-H}}= 12.0$  Hz) y 6.00 ppm ( $J_{\text{H-H}}= 12.0$  Hz). Estos últimos desplazamientos químicos se pudieron diferenciar del sistema cianina del núcleo betanidina en 8.22, 6.02 y 6.22 ppm debido a un ligero desplazamiento a campos bajos debido al efecto del catión iminio. El núcleo betanidina se confirmó además por los desplazamientos químicos del primer protón  $\alpha$  al carbonilo en 4.44 ppm y sus protones alifáticos  $\beta$  en 3.23 y 3.17 ppm; junto con el segundo protón  $\alpha$  al carbonilo en 5.36 ppm y sus protones alifáticos  $\beta$  en 3.60 ( $J_{\text{H-H}}= 11.0$  y 16.0 Hz) y 3.20 ppm ( $J_{\text{H-H}}= 4.0$  y 16.0 Hz); además de los desplazamientos por los protones aromáticos en 6.91 y 6.86 ppm (**Figuras 37 A y B**).

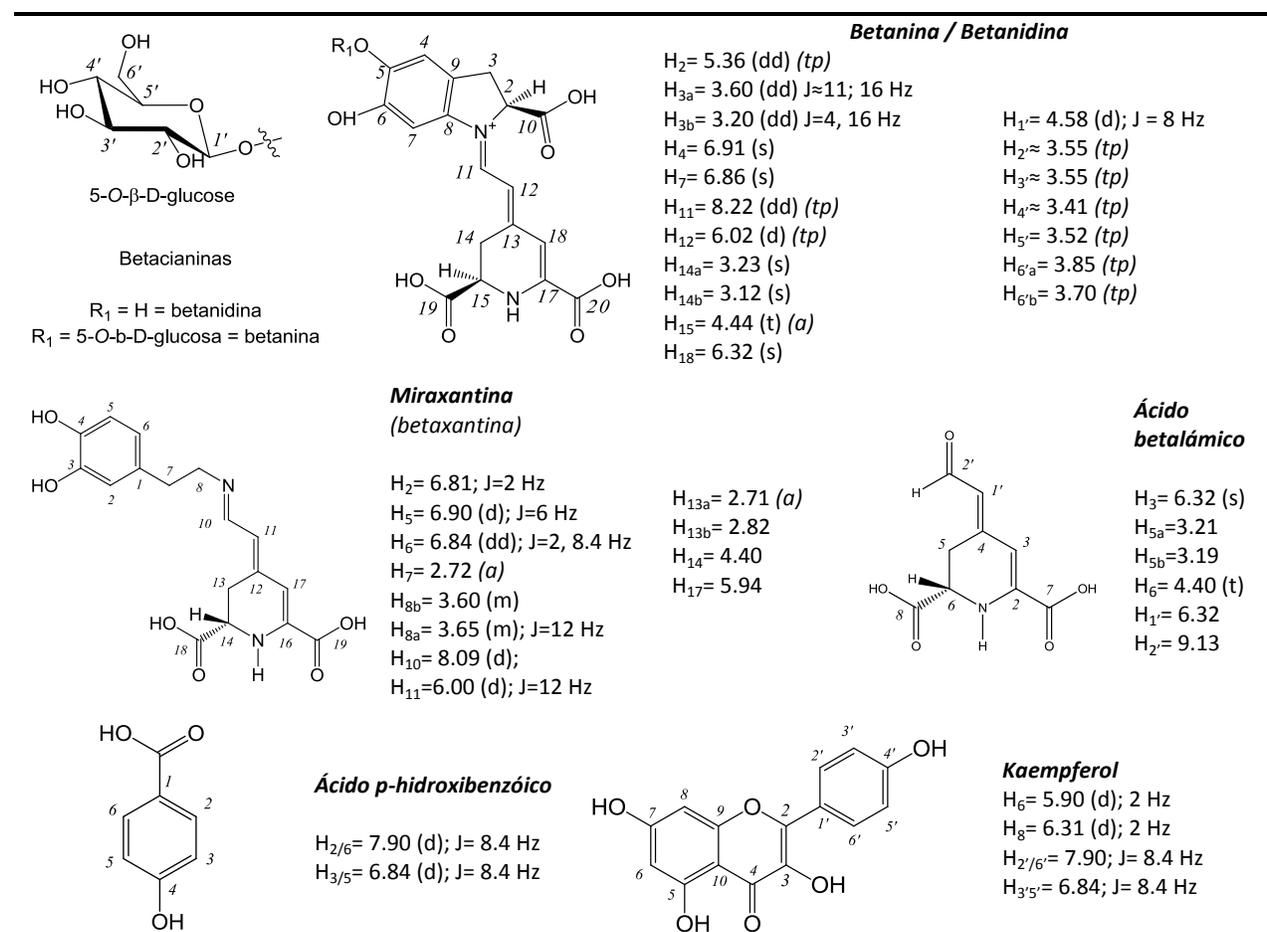
El espectro de RMN  $^1\text{H}$  (**Figura 37 C**) también mostró el desplazamiento químico en 4.58 ppm ( $J_{\text{H-H}}= 8.0$  Hz) debido al protón ubicado en el carbono anomérico para la unión del núcleo betanidina con un sistema  $\beta$ -glucósido. Aún cuando la región entre 3.25 y 4.00 ppm presentó diversos multipletes fue posible confirmar la presencia del residuo glucósido a través de los desplazamientos en 3.41, 3.52, 3.55, 3.70 y 3.85 ppm; a su vez estos registros permitieron comprobar la presencia del sistema betanina.

El espectro de RMN  $^1\text{H}$  de la fracción F1-amarilla también presentó una saturación de la misma región, sin embargo en este caso el desplazamiento en 4.68 ppm  $J_{\text{H-H}}= 8\text{Hz}$  advirtió un ligero desplazamiento a campos bajos del sistema  $\beta$ -glucósido, este registro confirmó la separación de éste residuo del sistema betanidina rico en electrones por su sistema resonante. Los desplazamientos en 3.45, 3.50, 3.53, 3.80 y 3.89 ppm confirmaron la presencia del sistema glucósido en la fracción F1-amarilla.

Cabe señalar que los registros aromáticos en ambos espectros de RMN  $^1\text{H}$ , acompañados de los multipletes entre 3.25 y 4.00 ppm, también permiten sugerir la presencia de las especies glicosiladas de los flavonoles como miricetina y kaempferol. El registro de solubilidad de ambas muestras en un medios polares ( $\text{CH}_3\text{OH}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ) permitió respaldar esta suposición.



Figura 37A. Espectro de RMN <sup>1</sup>H de la fracción F2m-púrpura del extracto de *Bougainvillea glabra* en CD<sub>3</sub>OD y D<sub>2</sub>O [1:1] a 400 MHz. Espectro adquirido con la secuencia de pulsos para supresión de H<sub>2</sub>O.



(d) doblete, (dd) doble de dobles, (t) triplete, multiplete (m), (J) constante de acoplamiento H-H, (a) ancho y (tp) traslapado.

Figura 37B. Desplazamientos químicos de algunos posibles componentes en la fracción F2m-púrpura.

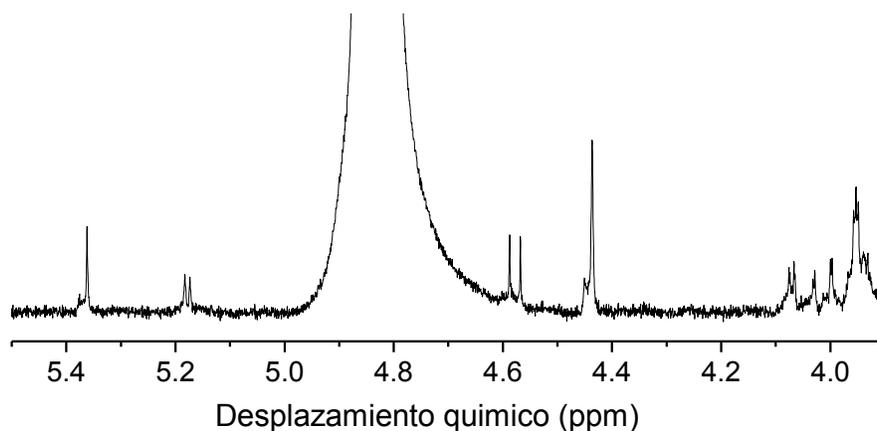


Figura 37C. Detalle del espectro de RMN <sup>1</sup>H para la fracción F2m-púrpura de *Bougainvillea glabra*, el espectro se adquirió sin la secuencia de pulsos de supresión de agua.

Aún cuando la fracción F2m-púrpura es una mezcla parcialmente purificada, el análisis por espectroscopia IR-ATR permitió resolver las bandas de vibración para diferentes grupos funcionales, ésta información confirmó la presencia de ciertos sistemas químicos al interior del extracto (**Figura 38 F y Tablas B**). La banda en 1272 cm<sup>-1</sup> a causa de la deformación en el plano  $\nu$  (C-O) del sistema aromático, la banda 1600 cm<sup>-1</sup> por deformación  $\nu$  (C=O) y el registro por deformación en el plano de  $\nu$  (C-O) alifático en 1068 cm<sup>-1</sup>, permitieron advertir la presencia de los sistemas de tipo flavonol. Mientras que el sistema cianina se confirmó por las bandas: 1564 de  $\delta$  (N-H), 1359 de  $\nu$  (C-N) y 3288 cm<sup>-1</sup> de  $\nu$  (N-H). Estos registros se complementaron con la banda de absorción de  $\nu$  (COO-H) que además se verificó con las bandas por deformación  $\nu$  (OC-OH) y  $\nu$  (O-C-O) en 880 y 1524 cm<sup>-1</sup> de betanidina, junto con la deformación en el plano de  $\nu$  (C-O) para el sistema glucósido en ~1068 cm<sup>-1</sup> de betanina.

Tabla 8 A. Frecuencias por espectroscopia infrarroja de los cromóforos: ácido carmínico, alizarina y purpurina.

Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Asignación de grupo	Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Asignación de grupo	Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Asignación de grupo
	Acido carmínico		Alizarina		Purpurina
3230	$\nu$ (COO-H), $\nu$ (O-H)	3346	$\nu$ (O-H) <sub>aromático</sub>	3385	$\nu$ (O-H) <sub>aromático</sub>
2925	$\nu$ (O-H)	1664	$\nu$ (C=C), $\nu$ (C=O) <sub>quinona</sub>	3058	$\nu$ (C-H) <sub>aromático</sub> , $\nu$ (O-H)
1700	$\nu$ ( $\phi$ -COOH)	1582	$\nu$ (C-C) <sub>aromático</sub>	1667	$\nu$ (C=C) <sub>asim.</sub>
1611	$\nu$ (C=O) <sub>quinona</sub>	1447	$\delta$ (O-H)	1622	$\nu$ (C=O) <sub>quinona</sub>
1562	$\nu$ (C-C) <sub>aromático</sub>	1428	$\delta$ (C-H) <sub>simétrico (alcano)</sub>	1577	$\nu$ (C-C) <sub>aromático</sub>
1428	$\delta$ (O-H)	1348	$\nu$ (C-O) <sub>aromático</sub>	1449	$\delta$ (O-H)
1221	$\nu$ (C-O) <sub>aromático</sub>	1282	$\nu$ (C-H) <sub>aromático</sub>	1283	$\nu$ (C-O) <sub>aromático</sub>
1074	$\omega$ (O-H), $\nu$ (C-O) <sub>gluc</sub>	1176	$\nu$ (C-O)	1160	$\nu$ (C-H) <sub>aromático</sub>
1039	$\nu$ (H <sub>2</sub> C-OH)	1048	$\nu$ (C-O)	1061	$\nu$ (C-O)
953	$\nu$ (OC-OH) <sub>dímero</sub>	1012	$\nu$ (C-O)	812	$\delta$ (C=C-H) + $\gamma$ (C=C-H)
883	$\omega$ (C-H) <sub>aromático/alifático</sub>	822	$\delta$ (C=C-H) + $\gamma$ (C=C-H)		
819	$\omega$ (O-H)				

Vibraciones por tensión de estiramiento en el plano ( $\nu$ ), deformación de tijera en el plano ( $\delta$ ) y balanceo fuera ( $\omega$ ).

Todos los espectros presentaron una pequeña banda cerca a ~1630 cm<sup>-1</sup> debida a la deformación  $\delta$  (H<sub>2</sub>O).



Tabla 8 B. Frecuencias por espectroscopia infrarroja de los cromóforos: curcumina, fluoresceína y la fracción F2m-púrpura.

Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Asignación de grupo	Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Asignación de grupo	Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Asignación de grupo
	Curcumina*		Fluoresceína		Fracción de betacianinas*
3390	$\nu$ (O-H) <sub>aromático</sub>	~3212	$\nu$ (COO-H),	3288	$\nu$ (COO-H), $\nu$ (N-H)
		3058	$\nu$ (O-H) <sub>aromático</sub>		
2920	$\nu$ (C=C-H), $\nu$ (O-H)	1694	$\nu$ (C=O) <sub>lactona</sub>	2925	$\nu$ (O-H)
2854	$\nu$ (C-H) <sub>metoxilo</sub>	~1634	$\nu$ (C=O) <sub>quinona</sub>	1600	$\nu$ (C=O)
1626	$\nu$ (C=O) <sub><math>\beta</math>-ceto-enol</sub>	1589	$\nu$ (C-C) <sub>aromático</sub>	1564	$\delta$ (N-H)
1578	$\nu$ (C=C-O)	1384	$\delta$ (O-H)	1524	$\nu$ (O-C-O)
1510	$\nu$ (C-C) <sub>aromático</sub>	1314	$\nu$ (C-O) <sub>lactona</sub>	1359	$\nu$ (C-N), $\delta$ (C-O-H)
1416	$\delta$ (C-H)	1244	$\nu$ (C-O) <sub>aromático</sub>	1272	$\nu$ (C-O) <sub>aromático</sub>
1362	$\gamma$ (C-H)	1205	$\nu$ (C-O-C) <sub>asimétrico/lactona</sub>	1068	$\nu$ (C-O) <sub>alifa</sub> , $\nu$ (C-O-H) <sub>aromático</sub> , $\nu$ (C-O) <sub>gluc</sub>
1256	$\nu$ (C-O) <sub>aromático</sub>	1112	$\nu$ (C-H) <sub>asimétrico</sub>	880	$\nu$ (OC-OH)
1114	$\nu$ (C-H) <sub>aromático</sub>	841	$\delta$ (C=C-H)	828	$\delta$ (C=C-H)
1030	$\nu$ (C-O)				

Vibraciones por tensión de estiramiento en el plano ( $\nu$ ), deformación de tijera en el plano ( $\delta$ ) y balanceo fuera ( $\omega$ ).

Todos los espectros presentaron una pequeña banda cerca a  $\sim 1630$  cm<sup>-1</sup> debida a la deformación  $\delta$  (H<sub>2</sub>O).

(\*) Sustancias obtenidas a partir de fuentes naturales en el laboratorio.

Figura 38. Espectros de infrarrojo (IR-ATR) para los cromóforos de ácido carmínico (A), alizarina (B), purpurina (C), curcumina (D), fluoresceína (E) y la fracción F2-púrpura (F).



La proporción de betacianinas en la fracción F2m-púrpura se relacionó con las propiedades ópticas del extracto. Aún cuando esta fracción fue obtenida a partir de la mezcla de diferentes compuestos orgánicos, su medición de color en las coordenadas [27.3, 16.2, -14.5] del espacio CIE L\*a\*b\*, confirmó la presencia sobresaliente de los cromóforos betacianinas, característicos por su desplazamiento en la región púrpura-rojo del espectro (**Tabla 9**). Por su parte el espectro de absorción confirmó la composición mayoritariamente púrpura debido a las betacianinas (**Figuras 39 y 40 F**) con una absorción máxima en 532 nm además de un ancho de banda considerable debido a la composición compleja del extracto. El análisis de reflectancia de la fracción F2m mediante espectroscopia FORS (**Figura 41 F**) presentó el comportamiento de doble máximo en las regiones azul-violeta (400-500 nm) y rojo (610-750 nm) característico de los materiales púrpuras. Debido a la saturación y brillantez que presentó el espectro hacia el violeta, el máximo de reflectancia se determinó en 633.3 nm con ayuda de la primera derivada del espectro; este proceso permitió advertir una transición minoritaria en la frontera del amarillo entre 540-580 nm, una característica de la fracción F2m-púrpura.

Además del análisis de las betacianinas obtenida de *Bougainvillea glabra*, también fueron caracterizados los cromóforos orgánicos de referencia mediante FORS, incluyendo tres colorantes naturales rojos: ácido carmínico, un policétido de biosíntesis mixta encontrado originalmente en el insecto *Dactylopius coccus*; además de alizarina y purpurina, dos hidroxiantraquinonas naturales presentes en *Rubia tinctorum*. También se incluyeron dos cromóforos amarillos: curcumina un polifenol derivado de *Curcuma longa* y fluoresceína un colorante orgánico de origen sintético derivado de la condensación entre anhídrido ftálico y resorcinol.

El análisis de color de los cromóforos permitió su ubicación en el espacio CIE L\*a\*b\* (**Tabla 9 y Figura 39**). Se confirmó la ubicación de los sistemas ácido carmínico [23.8, 23.5, 11.1], alizarina [49.1, 22.2, 45.5] y purpurina [31.4, 28.8, 27.2] en la gamma de los tonos rojo-naranjas. Estos registros también se verificaron con los espectros de absorbancia (**Figura 40**); los máximos de estas sustancias pudieron ubicarse en el rango de 473 y 484 nm, una región de absorción específica para los cromóforos rojo-naranjas. Los sistemas ácido carmínico y alizarina se diferenciaron de purpurina debido a un segundo proceso de absorción minoritario en la región del amarillo-naranja. La diferencia entre estos colorantes se volvió aun más significativa al adquirir sus espectros de reflectancia (**Figura 41**); aun cuando los tres espectros mostraron contribuciones significativas en la misma región, alizarina presentó una banda mayoritaria de reflexión en 552.3 nm, una longitud de onda inferior para los compuestos rojos como el ácido carmínico y purpurina, con bandas en 621.8 y 599.4 nm respectivamente.

Por su parte curcumina [40.5, 44.0, 31.5] y fluoresceína [38.7, 32.1, 20.9] se ubicaron en la región de colores naranjas. Aun cuando los espectros de absorbancia de este par de cromóforos también corresponden al naranja se observaron patrones distintos, mientras curcumina presentó dos absorciones con una banda mayoritaria en 523.8 nm, fluoresceína mostró tres bandas muy cercanas en 445.4, 488.6 y 550.3 nm, este comportamiento se justificó debido a la diferencia que presenta su sistema electrónico conjugado. Estos registros se complementaron con los patrones de reflectancia. En ambos casos se observaron contribuciones en las regiones del amarillo y el rojo, en fluoresceína la banda dominante se encontró en 738.3 nm, mientras que el máximo del sistema curcumina fue ubicado en 579.8 nm, así aun cuando ambas sustancias presentan un color naranja, las contribuciones para formar este color son diferentes, debido a las transiciones electrónicas asociadas a cada sistema. Finalmente las bandas de reflectancia menores en la región entre 400-500 nm fueron relacionadas con los componentes aromáticos de los diferentes cromóforos.



Tabla 9. Medición de color en las coordenadas del espacio CIE L\*a\*b\* para los cromóforos: ácido carmínico, alizarina, purpurina, curcumina, fluoresceína y la fracción enriquecida de betacianinas (F2m-purpura) de *Bougainvillea glabra*.

Cromóforos	CIE L*	CIE a*	CIE b*	CIE H°	CIE C*	Abs <sub>max</sub> (nm)	SRF (nm)
Acido Carmínico	23.8	23.5	11.1	25.3	26.0	473.1 y 569.3	505.3, <b>641.8</b> , 688.6 y 744.8
Alizarina	49.1	22.2	45.5	64.0	50.6	469.6 y 624.6	452.4, <b>552.3</b> y 669.9
Purpurina	31.4	28.8	27.2	43.3	39.6	484.2	497.7, <b>599.4</b> y 680.01
Curcumina	40.5	44.0	31.5	35.5	54.1	523.8, 681.7	507.7, <b>579.8 (d)</b> , 627.1, 650.0 y 706.3
Fluoresceína	38.7	32.1	20.9	33.1	38.4	445.4, 488.6 y 550.3	458.3, 502.7, 651.2 y <b>738.3</b>
Betacianinas	27.3	16.2	-14.5	-41.9	21.8	532.2	568.1 y <b>633.3</b>

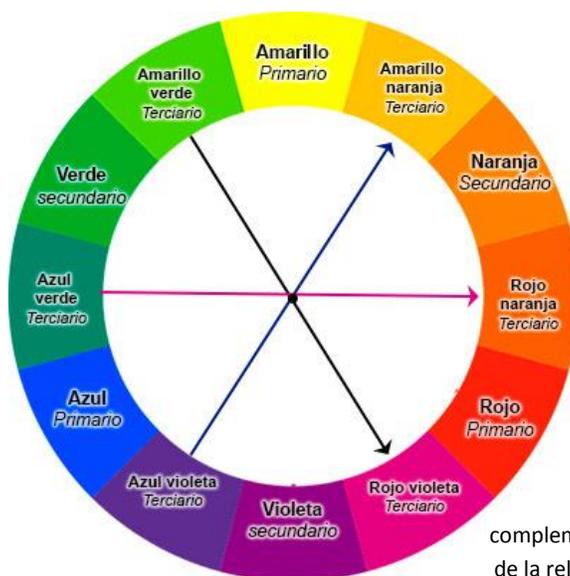


Figura 39. Disco cromático de colores complementarios, representación esquemática de la relación entre absorbancia y reflectancia.

Figura 40. Espectros de absorbancia para los cromóforos: ácido carmínico (A), alizarina (B), purpurina (C), curcumina (D), fluoresceína (E) y la fracción enriquecida de betacianinas F2m-purpura (F).

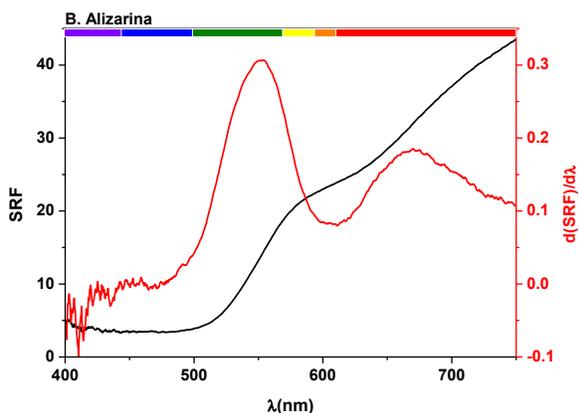


Figura 41. Espectros de reflectancia (*línea negra*) de los cromóforos: ácido carmínico (A), alizarina (B), purpurina (C), curcumina (D), fluoresceína (E) y la fracción enriquecida de betacianinas F2m-púrpura (F) y primera derivada (*color*).

Las propiedades ópticas de los cromóforos se complementaron con la identificación de algunos de sus grupos funcionales por espectroscopia de infrarrojo (**Figura 38 y Tabla 8**). Los sistemas hidroxiantraquinona de alizarina y purpurina presentaron algunas similitudes en sus espectros de infrarrojo, como lo fueron las bandas debidas a las vibraciones del sistema aromático por  $\nu$  (C-C) entre  $1582\text{-}1577\text{ cm}^{-1}$ ; junto con las vibraciones entre  $1048\text{-}1061\text{ cm}^{-1}$  por  $\nu$  (C-O) y las bandas en  $1664\text{-}1622\text{ cm}^{-1}$  por la deformación  $\nu$  (C=O) del sistema



quinona; estos registros permitieron verificar los núcleos tipo hidroxiantraquinona de ambas estructuras. La información anterior se complementó además con las bandas debido a la deformación  $\nu$  (C-O) aromática entre 1283-1282  $\text{cm}^{-1}$  de los sistemas fenólicos.

Por su parte el ácido carmínico guardó cierta cercanía con las estructuras anteriores, como las vibraciones de  $\nu$  (C=O) del sistema quinona en 1611  $\text{cm}^{-1}$ , además de las contribuciones a causa de las bandas debidas a las deformaciones  $\nu$  (C-O) en 1221  $\text{cm}^{-1}$  y  $\nu$  (C-C) en 1562  $\text{cm}^{-1}$ , ambas debidas al sistema aromático. Sin embargo las diferencias de este sistema con los otros cromóforos hidroxiantraquinona fueron evidentes debido a la presencia del grupo ácido carboxílico identificado por su banda  $\nu$  (COO-H) en 3230  $\text{cm}^{-1}$ , junto con el registro en 1700  $\text{cm}^{-1}$  para  $\nu$  ( $\phi$ -COOH). La presencia del residuo glucósido marcado por las bandas: 1074  $\text{cm}^{-1}$  de  $\nu$  (C-O) de glucosa, junto con la banda en 1039  $\text{cm}^{-1}$  debida a la deformación  $\nu$  ( $\text{H}_2\text{C-OH}$ ), permitieron establecer otra diferencia entre el ácido carmínico y los cromóforos alizarina y purpurina.

Los espectros de infrarrojo de los cromóforos amarillos también confirmaron la naturaleza aromática de éstos compuesto. El espectro de curcumina mostró las contribuciones del sistema aromático debido a la deformación  $\nu$  (C-C) en 1510  $\text{cm}^{-1}$  y la banda en 1114  $\text{cm}^{-1}$  a causa de la deformación  $\nu$  (C-H). También se confirmó la presencia del grupo hidroxilo en el anillo aromático a causa de la deformación  $\nu$  (O-H) en 3390  $\text{cm}^{-1}$  que a su vez se verificó con la vibración  $\nu$  (C-O) en 1256  $\text{cm}^{-1}$ . Esta última banda también se asoció con la presencia del grupo metoxilo que se confirmó a través de la deformación  $\nu$  (C-H) de -O-CH<sub>3</sub> en 2854  $\text{cm}^{-1}$ . La cadena alifática del compuesto se confirmó a través de la vibración  $\nu$  (C=C-H) del sistema conjugado en 2920  $\text{cm}^{-1}$ . El registro del sistema  $\beta$ -ceto-enol debido a la deformación  $\nu$  (C=O) en 1626  $\text{cm}^{-1}$ , junto con la banda en 1578  $\text{cm}^{-1}$  de  $\nu$  (C=C-O), permitieron identificar la cetona alifática de la cadena conjugada.

A su vez el espectro de infrarrojo de fluoresceína presentó las contribuciones de los sistemas aromáticos debidas a la deformación  $\nu$  (C-C) en 1589  $\text{cm}^{-1}$ , además de la vibración  $\nu$  (C-O) en 1244  $\text{cm}^{-1}$  y la contribución de la deformación  $\nu$  (O-H) en 3058  $\text{cm}^{-1}$ . También se confirmó la banda de tensión  $\nu$  (C=O) del sistema quinona en 1689  $\text{cm}^{-1}$  y la banda en 3212  $\text{cm}^{-1}$  debido a  $\nu$  (COO-H). Sin embargo la comparación de estos últimos registros con las bandas debido a la deformación  $\nu$  (C-O) en 1314  $\text{cm}^{-1}$  y las bandas debido a las vibraciones:  $\nu$  (C=O) y  $\nu$  (C-O-C) en 1694 y 1205  $\text{cm}^{-1}$  debido a lactona, permitieron confirmar la forma de tipo  $\gamma$ -butirolactona en la estructura de fluoresceína (**Figura 42**).

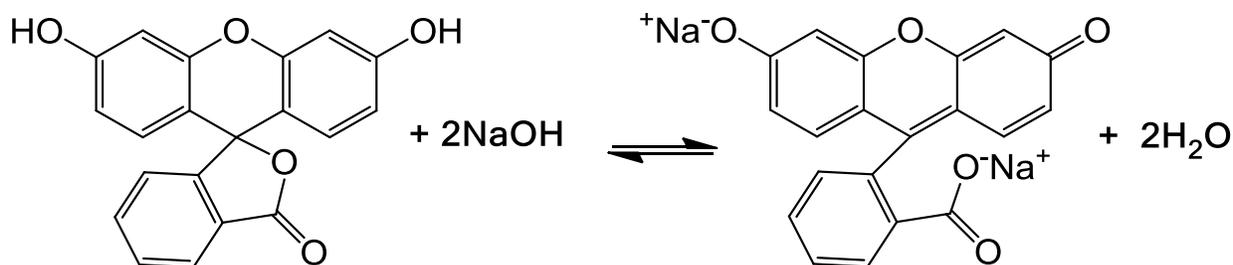


Figura 42. Apertura del anillo lactona de fluoresceína en un medio básico.

Al igual que en las fracciones separadas del extracto de *Bougainvillea glabra*, la caracterización de los cromóforos de referencia se complementó con el análisis de  $^1\text{H}$  RMN. Tanto en el caso de purpurina (**Figuras 43A y 43B**) y alizarina (**Figuras 44A y 44B**) se confirmó la presencia de los protones aromáticos del anillo A mediante los dobletes en 8.14 ( $J_{\text{H-H}}=5.1$  y 4.8 Hz) y 7.88 ppm en alizarina y 8.08 ( $J_{\text{H-H}}=6.0$  y 9.0 Hz) y 7.83 ppm ( $J_{\text{H-H}}=3.0$  y 6.0 Hz) de purpurina. Los protones asociados a los grupos hidroxilo del anillo aromático C fueron identificados con los desplazamientos 11.58, 13.03 y 13.27 ppm para purpurina. Los desplazamientos de estos dos últimos protones a campos bajos se relacionaron con el efecto de desprotección debido a su posición  $\beta$  al carbonilo del anillo B del núcleo hidroxiantraquinona. Esta característica propia de la estructura de purpurina confirma su carácter parcial como ácido de Lewis, es decir que posee dos sitios de afinidad por pares de electrones que pueden emplearse para la formación de compuestos de coordinación. El caso de alizarina fue diferente, éste sistema hidroxiantraquinona también presentó los desplazamientos de sus dos protones asociados a los grupos hidroxilo del anillo aromático C en 10.85 y 12.58 ppm, este último en posición  $\beta$  al carbonilo. Como consecuencia se identificó solo una posible posición para la formación de complejos de coordinación en alizarina. Es decir que aun cuando ambas estructuras son hidroxiantraquinonas, alizarina tiene un sitio de enlace para la formación de un quelato, mientras que purpurina posee dos.

Figura 43 A. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de purpurina en  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  a 300 MHz.

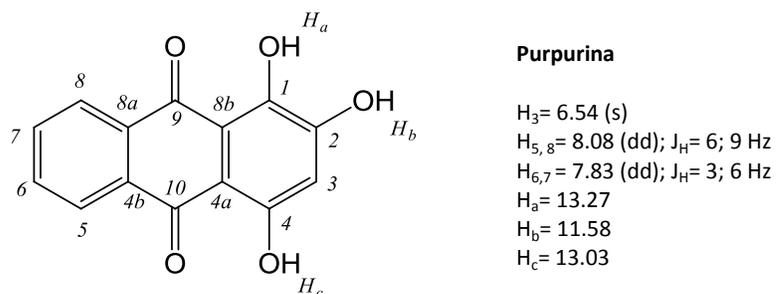
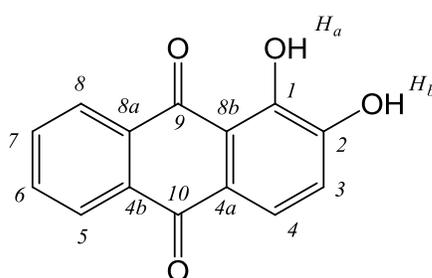


Figura 43B. Desplazamientos químicos de purpurina derivados de los experimentos de RMN  $^1\text{H}$ .



Figura 44A. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de alizarina en  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  a 300 MHz.



#### Alizarina

$\text{H}_3$	= 7.19 (d); 6Hz
$\text{H}_4$	= 7.60 (d); 6Hz
$\text{H}_{5,8}$	= 8.14 (dd); $J_{\text{H}} = 5.1; 4.8\text{Hz}$
$\text{H}_{6,7}$	= 7.88 (banda ancha)
$\text{H}_a$	= 12.58
$\text{H}_b$	= 10.85

44B. Desplazamientos químicos de alizarina derivados de los experimentos de RMN  $^1\text{H}$ .

A diferencia de los dos sistemas anteriores el ácido carmínico (**Figuras 45 A y B**) complementa su núcleo hidroxiantraquinona con la adición del sistema D-glucosa en C-7, confirmado a través del desplazamiento de su carbono anomérico en 4.70 ppm ( $J_{\text{H-H}} = 9.0$  Hz), además del desplazamiento de  $\text{H}_2$  en 4.04 ppm ( $J_{\text{H-H}} = 6.0$  y 9.0 Hz), acoplado con el protón  $\text{H}_4'$  con un desplazamiento en 3.22 ppm ( $J_{\text{H-H}} = 9.0$  Hz), ambos sistemas axiales. Este último protón también se relacionó con  $\text{H}_{6'b}$  en 3.24 ppm ( $J_{\text{H-H}} = 9.0$  Hz). Mientras que el protón  $\text{H}_{6'a}$  en 3.14 ppm ( $J_{\text{H-H}} = 6.0, 6.0$  y 12.0 Hz) se relacionó con el protón  $\text{H}_5'$  en 3.42 ppm ( $J_{\text{H-H}} = 6.0$  y 12.0 Hz) y éste a su vez con el protón axial  $\text{H}_3'$  en 3.68 ppm ( $J_{\text{H-H}} = 12.0$  Hz). Por otra parte el protón aromático del ciclo A del sistema hidroxiantraquinona se identificó con el desplazamiento 7.53 ppm, mientras que los protones del metilo en C-1 presentaron un desplazamiento a campos bajos con un registro en 2.85 ppm debido al efecto de desprotección del grupo ácido carboxílico con un protón  $\text{H}_e$  en 15.6 ppm.

Por otra parte se encontró un gran efecto de desprotección en los sistemas 12.90, 13.86 y 14.02 ppm de los protones  $\text{H}_b$ ,  $\text{H}_a$  y  $\text{H}_c$  de hidroxilo en el anillo C, este desplazamiento a campos bajos se debe a la formación de puentes de hidrógeno de tipo intramolecular. El mayor efecto de desprotección en este último par de protones

se debió a su particular posición  $\beta$  respecto al par de grupos carbonilos. Este fenómeno también se observó en el desplazamiento del protón  $H_d$  que forma un puente de hidrógeno intramolecular, en este caso la desprotección del grupo hidroxilo  $\beta$  al carbonilo del ácido carboxílico es la responsable del desplazamiento en 14.73 ppm, sin embargo, es posible que ésta no sea la única conformación que adquiera el protón de hidroxilo, como se puede advertir por un desplazamiento satélite  $H_{d'}$  en 14.57 ppm, un segundo registro que se produce debido a su vecindad con el protón aromático  $H_4$ .

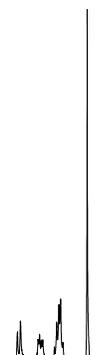


Figura 45A. Espectro de RMN  $^1H$  de ácido carmínico en  $(CD_3)_2SO$  a 300 MHz.

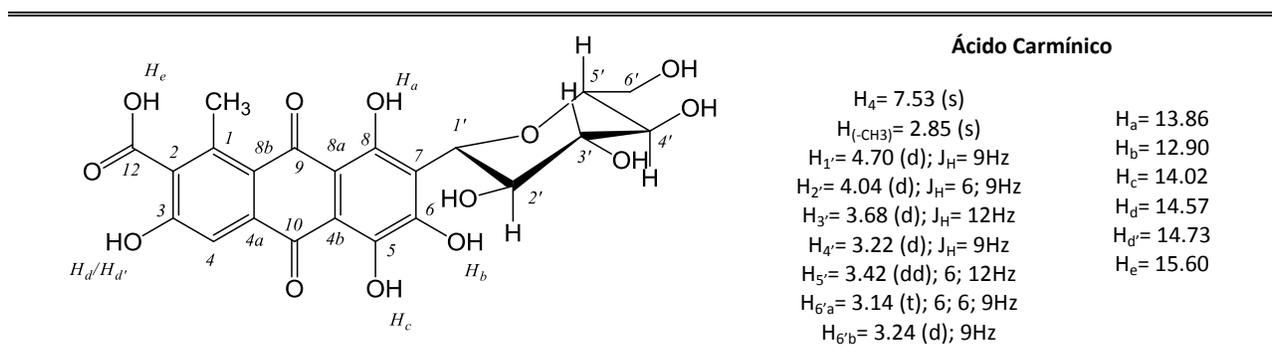


Figura 45B. Desplazamientos químicos del ácido carmínico derivados de los experimentos de RMN  $^1H$ .

En el caso de curcumina (**Figuras 46 A y B**) el sistema aromático se confirmó a través de los desplazamientos 6.51, 7.14 y 7.57 ppm, siendo este último de mayor corrimiento a campos bajos debido a su vecindad con los sistemas metoxilo y alifático conjugado. Los protones del grupo métoxilo fueron confirmados con el desplazamiento en 3.48 ppm, mientras que los protones de la cadena alifática conjugada se registraron con desplazamientos en 7.66, 6.54 y 6.17 ppm, siendo éste último protón el de mayor protección debido a su posición  $\alpha$  al carbonilo dentro de un sistema  $\beta$ -ceto-enol. La presencia de este equilibrio tautomérico quedó en evidencia por la presencia del puente de hidrógeno intramolecular a campos bajos en  $\sim 13.7$  ppm del desplazamiento  $H_a$ . Por otra parte el desplazamiento en 8.41 ppm permitió confirmar la presencia del protón del hidroxilo  $H_b$ .



Figura 46A. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de curcumina en  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  a 300 MHz.

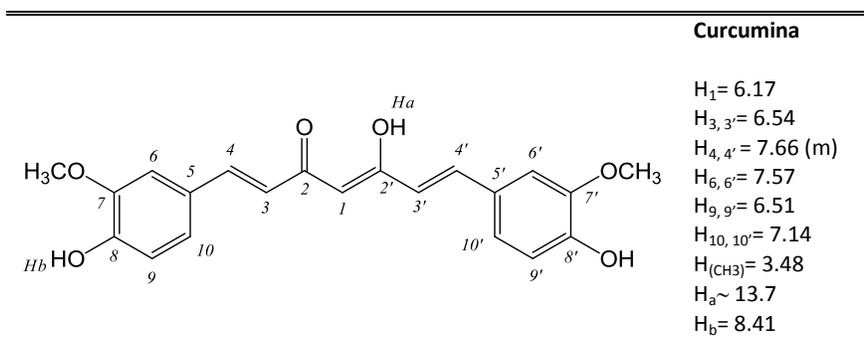
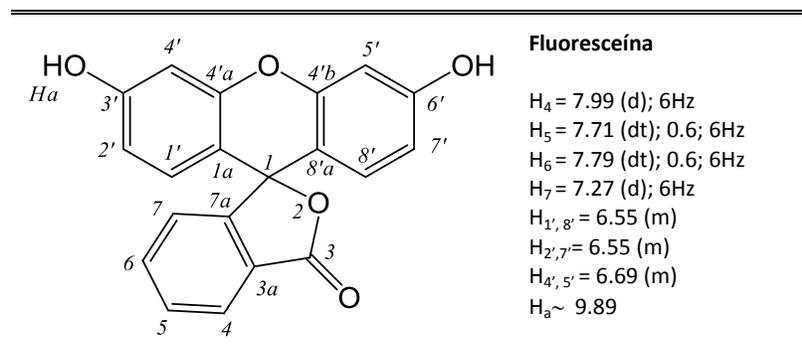


Figura 46B. Desplazamientos químicos de curcumina derivados de los experimentos de RMN  $^1\text{H}$ .

El análisis del espectro de RMN  $^1\text{H}$  de fluoresceína (**Figuras 47 A y B**) permitió confirmar el sistema de protones aromáticos mediante los desplazamientos en 7.99 ppm  $J_{\text{H-H}} = 6\text{Hz}$ , 7.71 ppm  $J_{\text{H-H}} = 0.6\text{Hz}$  y 6Hz, 7.79 ppm  $J_{\text{H-H}} = 0.6\text{Hz}$  y 6Hz y 7.27 ppm ( $J_{\text{H-H}} = 6.0$  Hz) para el anillo de benceno unido al ciclo de la lactona. Por otra parte el resto de los protones aromáticos en el sistema tricíclico se identificó mediante los desplazamientos en 6.69 y 6.55 ppm. El desplazamiento del protón  $\text{H}_a$  se pudo apreciar con una banda poco intensa en 9.89 ppm. Al igual que los registros por espectroscopia de infrarrojo, estos resultados permitieron confirmar la estructura tipo  $\gamma$ -butirolactona de fluoresceína.

Figura 47A. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de fluoresceína en  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  a 300 MHzFigura 47B. Desplazamientos químicos de fluoresceína derivados de los experimentos de RMN  $^1\text{H}$ .

Este conjunto de resultados obtenidos de los análisis por RMN  $^1\text{H}$ , IR-ATR y FORS permitió identificar y caracterizar los principales componentes presentes en las fracciones de los extractos obtenidos de *Bougainvillea glabra*. Además de confirmar la complejidad del extracto natural de betalaínas, estos análisis también permitieron verificar la importancia del proceso de semi-purificación de los extractos, con el fin de obtener tintas enriquecidas ya sea en betacianinas ó betaxantinas, pero de composición conocida. Este conocimiento establece un perfil de las fracciones que relaciona su composición y la estructura de sus componentes, con sus propiedades de color. De igual forma los análisis practicados en los cromóforos de referencia, permiten establecer la relación entre su estructura química y sus propiedades de color, estos resultados también conforman un perfil de dichos cromóforos.



**5.3. Pigmentos híbridos de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con betalainas: Segunda generación.**

Las fracciones aisladas de los extractos de *Bougainvillea glabra* (morada, roja y amarilla), se usaron para preparar disoluciones al 2% en metanol. En el caso de los grupos cromóforos de referencia: ácido carmínico, alizarina, purpurina, curcumina y fluoresceína, se prepararon disoluciones 0.1 mM de cada sustancia en metanol y solo en acetona para el último cromóforo. Cada 10 mL de estas disoluciones, también llamadas tintas, se confrontaron con 100 mg de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Partiendo de estas tintas se preparó una segunda generación de pigmentos, la combinación de tintas y matrices de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Figuras 48, 49 y 50).

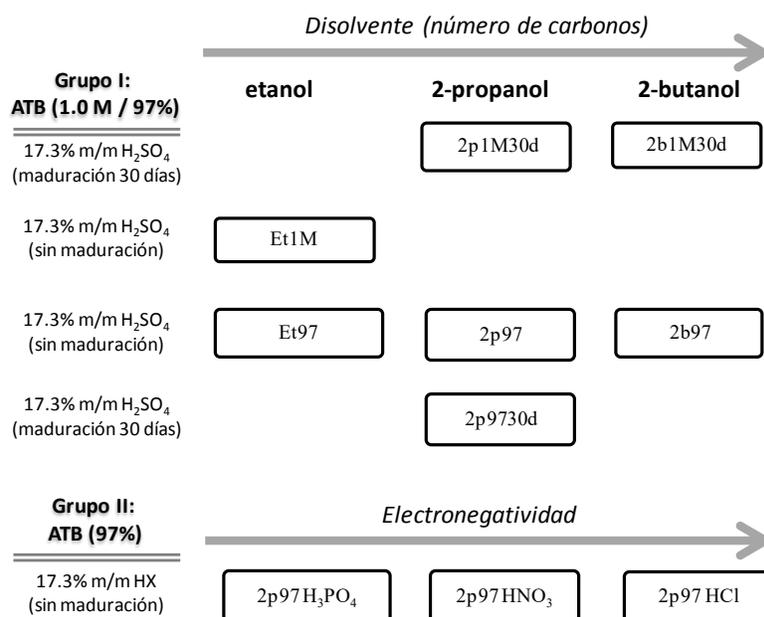


Figura 48. Soportes de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  empleados para la síntesis de los pigmentos de segunda generación. Una vez obtenidas las matrices de alúmina éstas se tiñeron con la fracción F2m-púrpura obtenida de *Bougainvillea glabra*.

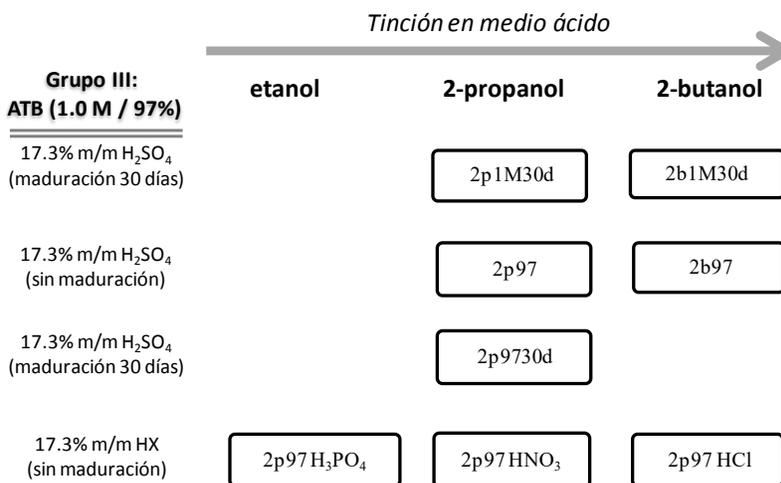


Figura 49. Soportes de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  empleados para la síntesis de los pigmentos de segunda generación. Una vez obtenidas las matrices de alúmina éstas se tiñeron con la fracción F2m-púrpura obtenida de *Bougainvillea glabra* en medio ácido.

	← Rango cromático ( <i>Bougainvillea glabra</i> )		
	Morado	Rojo	Amarillo
<b>Grupo IV:</b> (en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )			
3a Fracción al 2% m/m en MeOH.	2p97F3m	2p97F3r	2p97F3a
2a Fracción al 2% m/m en MeOH.	2p97F2m	2p97F2r	2p97F2a
1a Fracción al 2% m/m en MeOH.	2p97F1m	2p97F1r	2p97F1a
<b>Grupo V:</b> (en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )			
Tintas 0.1mM en MeOH o Acetona (homogeneizar).	2p97AcC	2p97Aliza	2p97Curc
		2p97Purp	2p97Flu

Figura 50. Segunda generación de pigmentos, efecto de diferentes betalaínas de origen natural sobre el soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 [17.3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  m/m] y pigmentos formados con los cromóforos de referencia sobre el mismo soporte de alúmina.

Una primera observación cualitativa de la colección de pigmentos producida en esta segunda generación, reveló una mejoría significativa en el color de los materiales obtenidos respecto a la primera generación de materiales. El uso de metanol como parte de la tinta mantuvo un ambiente polar anhidro, lo que permitió la disolución de los cromóforos sin interferir con la unión al soporte.

Por otro lado la separación parcial de las betalaínas permitió reducir la competencia de afinidad por el soporte inorgánico. Es decir que aún cuando los cromóforos de la fracción F2m-púrpura están presentes en el extracto completo, éstos competieron por ocupar la superficie de la matriz inorgánica con los grupos orgánicos en F3m-rojo (muy polares y poco brillantes) y con los cromóforos presentes en F1 (polares y de menor tamaño).

La solidez de los colores en los nuevos pigmentos fue notable, con excepción del grupo III. En este último grupo la técnica de tinción se completó al acidificar 10 mL de la tinta con un par de gotas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Todos los pigmentos obtenidos en este caso presentaron una débil coloración hacia los tonos morados, menos intensa respecto a los pigmentos en los otros grupos (**Figuras 51 a 54**).



Figura 51. Fotografía de los pigmentos híbridos de los grupos I y II: 1) Et1M F2m, 2) Et97 F2m, 3) 2p1M30d F2m, 4) 2b1M30d F2m, 5) 2p97 F2m, 6) 2b97 F2m, 7) 2p9730d F2m, 8) 2p97 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> F2m, 9) 2p97 HNO<sub>3</sub> F2m y 10) 2p97 HCl F2m.

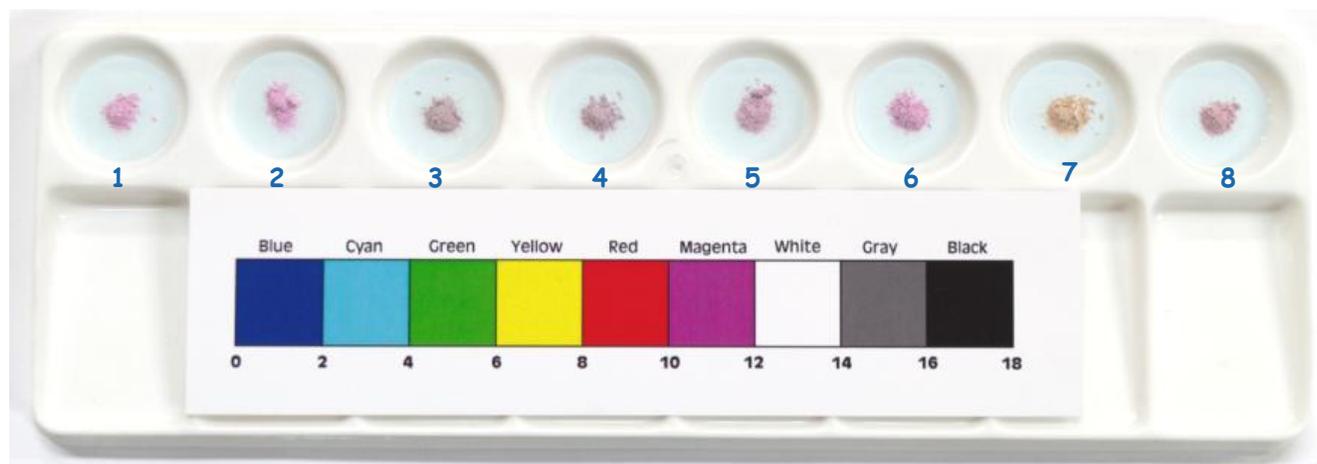


Figura 52. Fotografía de los pigmentos híbridos del grupo III: 1) 2p1M30d F2m[H+], 2) 2b1M30d F2m[H+], 3) 2p97 F2m[H+], 4) 2b97 F2m[H+], 5) 2p9730d F2m[H+], 6) 2p97 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> F2m[H+], 7) 2p97 HCl F2m[H+] y 8) 2p97 HNO<sub>3</sub> F2m[H+].



Figura 53. Fotografía de los pigmentos híbridos del grupo IV: 1) 2p97 F1a, 2) 2p97 F1r, 3) 2p97 F1a, 4) 2p97 F2a, 5) 2p97 F2r, 6) 2p97 F2m, 7) 2p97 F3a, 8) 2p97 F3r, 9) 2p97 F3m y 10) 2p97.



Figura 54. Fotografía de los pigmentos híbridos del grupo V: 1) cúrcuma, 2) 2p97 Curc, 3) alizarina, 4) 2p97 Aliza, 5) purpurina, 6) 2p97 Purp, 7) fluoresceína, 8) 2p97 Fluo, 9) ácido carmínico y 10) 2p97 AcC.



Aun cuando el experimento de tinción en medio ácido no fue del todo exitoso para la obtención de pigmentos híbridos, aportó información para proponer un mecanismo sobre la formación de las interacciones que se establecen entre las moléculas de betacianina y la matriz de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Las betacianinas en un medio neutro de disolución establecen con facilidad el equilibrio de disociación de los protones de los ácidos carboxílicos ( $\text{p}K_{a1} \sim 3.4$ )<sup>118, 119</sup>. Debido a que dos de los tres grupos que posee esta molécula se encuentran en el heterociclo de forma 1,2,3,4-tetrahidropiridina, la molécula adquiere una densidad electrónica localizada principalmente en el extremo estéricamente menos impedido. Tomando en consideración las constantes de acidez de las especies piridina y piperidina ( $\text{p}K_a = 5.2$  y  $11.1$ ), podemos inferir que en este mismo medio de disolución hay una población de aminas que conservan su par de electrones en el heterociclo 1,2,3,4-tetrahidropiridina. Es decir que bajo condiciones de  $\text{pH} \sim 7$  las betacianinas se presentan principalmente como especies aniónicas trivalentes y divalentes. Luego al disminuir el  $\text{pH}$  de la disolución ( $\text{pH} \sim 2$ ) se obtienen también las especies: aniónica monovalente y zwitterión. Esta colección de especies representa la transformación de color de las betacianinas de rojo a púrpura-violeta (**Figura 55**).

Por otra parte en un medio de disolución de menor acidez ( $\text{pH} < 2$ ) se forma una especie catiónica, cuya densidad electrónica disminuye a causa del equilibrio de recuperación de los protones en los grupos carboxílicos. Este fenómeno permite alcanzar un nivel de resonancia del sistema de tipo cianina intramolecular tal que el cromóforo adquiere una coloración violeta sumamente intensa.

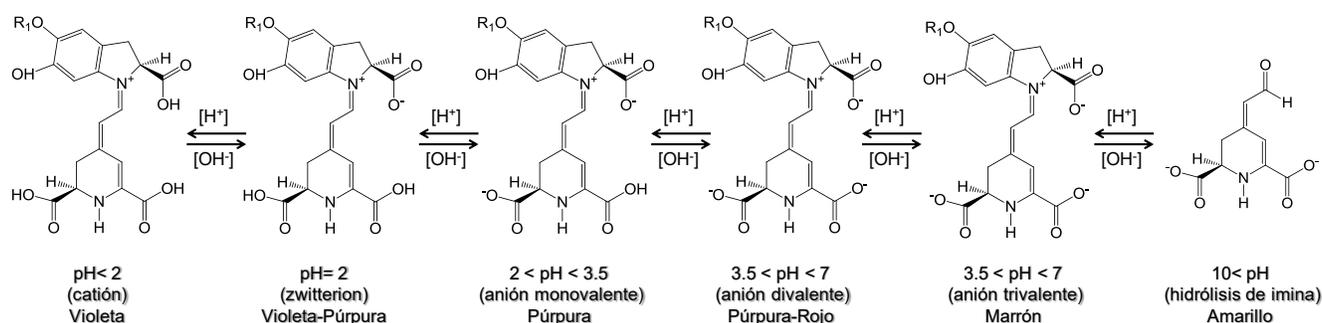


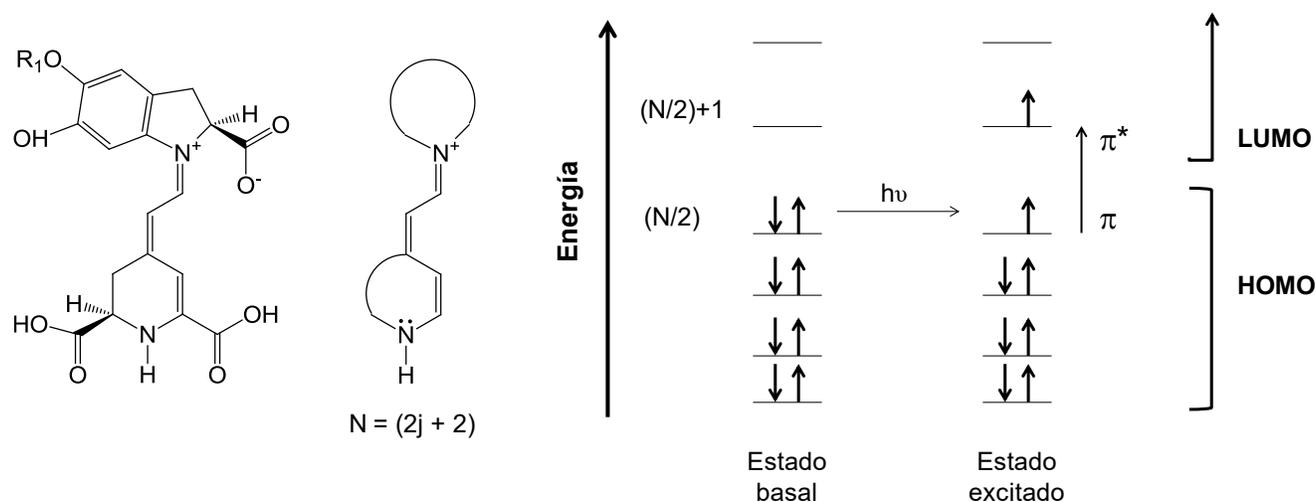
Figura 55. Equilibrio ácido-base de las betacianinas, donde  $R_1 = \text{H}$  (betanidina) ó  $5'\text{-O-}\beta\text{-D-glucosa}$  (betanina). Mientras que la hidrólisis del grupo iminio ocurre a  $\text{pH} = 10$ , la adición de ácido en el medio de disolución produce estructuras protonadas con poca disponibilidad de los pares de electrones de los grupos carboxilato<sup>120</sup>.

Sin embargo, a diferencia de las especies aniónicas, esta última forma catiónica de las betacianinas no posee grupos carboxilato, debido a ello su interacción con los soportes de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se encuentra restringida. Los registros cromáticos confirmaron esta observación y mostraron como la ganancia de color ( $\Delta E^*$ ) presentada por los pigmentos teñidos en medio ácido fue menor a la tinción en medio neutro. En consecuencia un medio de  $\text{pH} \sim 7$  mejoró las condiciones de captura de las betacianinas. En un medio orgánico polar como metanol gran parte de las interacciones por el equilibrio ácido base son abatidas, sin embargo las interacciones por la presencia o ausencia de densidad electrónica continúan orientando la formación de las interacciones entre las betacianinas y la matriz de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

El experimento en medio ácido sin embargo, encierra un fenómeno aun más importante sobre estos cromóforos naturales. Como se comentó en la revisión bibliográfica de este trabajo de tesis, las betacianinas deben su color a un sistema de tipo cianina intramolecular. Debido a ello podemos vincular a esta molécula con los tintes de tipo polimetínicos catiónicos, donde el átomo donador corresponde al nitrógeno del heterociclo 1,2,3,4-tetrahidropiridina, mientras que el átomo de nitrógeno del sistema indolina, en su forma iminio, hace las veces de un átomo aceptor (**Figura 56 y 57**). Por otro lado el sistema iminio se encuentra ubicado  $\beta$  a un grupo carboxilato, así que en condiciones neutras de disolución estos dos sistemas mantienen su electroneutralidad debido a la formación de un zwitterión. Sin embargo en un medio ácido el grupo carboxilato se mantiene como ácido carboxílico, con lo cual aumenta el efecto del ion iminio como átomo aceptor, este fenómeno se observó en la disolución acidificada a través de la coloración púrpura.

Este efecto mostrado por el sistema cianina intramolecular presente en la estructura de las betacianinas, se debió al incremento en la capacidad de aceptar densidad electrónica por parte del grupo iminio, debido a ello ocurrió una disminución de la separación energética entre los orbitales moleculares ocupados de más alta energía (HOMO) y los orbitales desocupados de baja energía (LUMO) durante la transición de tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

En general para las betacianinas esta transición es de gran intensidad, en consecuencia estos sistemas presentan elevados coeficientes de extinción molar como lo presentan los registros experimentales de betanidina ( $\epsilon = 54,000 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$ ) y betanina ( $\epsilon = 65,000 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}$ ) en medio acuoso <sup>121</sup>. Por otro lado el máximo de absorción teórico (**Figura 56 y 57**) <sup>122</sup>, calculado para la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  de estos sistemas en 540 nm, también se corresponde con los datos observados en los reportes experimentales en 542 nm para betanidina y 535 nm para betanina <sup>123</sup>. La diferencia entre los registros experimentales de betanina y betanidina pone en evidencia el efecto inductivo debido a la presencia del residuo glucosídico en 5'-OH.





Por otro lado el análisis de los espectros de RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  de las matrices de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (**Figura 58 A**) presentó los desplazamientos químicos:  $\text{Al}^{\text{IV}}$  ( $\sim 65$  ppm),  $\text{Al}^{\text{V}}$  ( $\sim 31$  ppm) y  $\text{Al}^{\text{VI}}$  (3.3 ppm) y reveló diferencias significativas en la proporción de los sitios insaturados de coordinación de aluminio ( $\text{Al}^{\text{IV}}$  y  $\text{Al}^{\text{V}}$ ) debido a los diferentes factores de síntesis durante el método de sol-gel. Los resultados confirmaron que tanto el empleo de disolventes de mayor peso molecular, como los tiempos largos de maduración del gel, favorecieron la producción de las especies  $\text{Al}^{\text{IV}}$  y  $\text{Al}^{\text{V}}$ . Como ya se discutió en los pigmentos híbridos de primera generación, ambos factores aumentaron las interacciones de van der Waals durante el proceso de polimerización del gel, éste fenómeno se relacionó con la formación de complejos metal alcóxidos según la teoría de Bradley. Como consecuencia de estos resultados se propuso la síntesis de la matriz 2p9730d, un soporte que presentó mayor proporción de sitios insaturados de coordinación de aluminio.

El efecto de la adición de diferentes catalizadores ácidos también se registró en los espectros de resonancia de aluminio mediante la producción de las especies de aluminio  $\text{Al}^{\text{IV}}$  y  $\text{Al}^{\text{V}}$ ; si bien la fuerza y concentración del ácido empleado se puede advertir principalmente durante el proceso de hidrólisis, el efecto de la base conjugada de Brönsted-Lowry también jugó un papel importante en el desarrollo de la matriz de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . En la etapa de hidrólisis cada ácido se adicionó en una proporción molar equivalente a 0.09 mol respecto a la fuente de aluminio (ATB), una hora antes de dar inicio a la polimerización del gel con la adición de agua; sin embargo los cuatro ácidos se adicionaron partiendo de las siguientes disoluciones concentradas:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [99% m/m],  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [85% m/m],  $\text{HNO}_3$  [70% m/m] y  $\text{HCl}$  [37% m/m]. Es decir que la etapa de hidrólisis en el sol-gel fue mediada por la fuerza del ácido usado, pero también por la polimerización prematura debido al empleo de las disoluciones concentradas. Este fenómeno permitió explicar la mayor producción de las especies  $\text{Al}^{\text{IV}}$  y  $\text{Al}^{\text{V}}$  con el empleo de los ácidos  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , frente a los ácidos  $\text{HCl}$  y  $\text{HNO}_3$ .

Terminada la etapa de hidrólisis, las bases conjugadas de los ácidos permanecieron en el medio de reacción y participaron como bases conjugadas de Brönsted durante la polimerización del gel. En esta etapa tanto la fuerza de las bases como la geometría de los contraiones contribuyeron al desarrollo del soporte, como se reveló en la formación de los pigmentos. Cabe decir que la matriz Et1M [ $\text{H}^+$ ] 5 hrs permitió explorar el efecto del tiempo de exposición del catalizador ácido durante la etapa de hidrólisis, el interés inicial en este soporte fue relacionado al estudio de su baja SSA, sin embargo durante su síntesis se realizó un ajuste al tiempo de hidrólisis de cinco horas, como consecuencia se obtuvo una nueva matriz (**Figura 58 A**). Dada la proporción de sus sitios insaturados de coordinación de aluminio, esta matriz se recuperó y se incluyó en el estudio de los pigmentos híbridos de segunda generación.

La tinción de estos soportes de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con las diferentes tintas no acuosas (**Figura 18**) dio origen a los pigmentos de segunda generación de los grupos I, II, III, IV y V. Los espectros de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  de todos los soportes teñidos (**Figura 58 y 59**) permitieron confirmar la relación entre la disminución parcial de los sitios insaturados de coordinación de aluminio y la formación de los pigmentos híbridos en un medio polar anhidro. Bajo estas condiciones la síntesis de los pigmentos híbridos siguió presentando la tendencia hacia la disminución parcial de los sitios insaturados de coordinación de aluminio:  $\text{Al}^{\text{IV}}$  y  $\text{Al}^{\text{V}}$ , con ello se reafirmó la participación de estas especies en el mecanismo de formación de estos complejos de aluminio con los grupos cromóforos para dar origen a los pigmentos híbridos.



Como se aprecia en los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de los grupos I y II (**Figuras 58 A y B**), la disminución de los sitios insaturados de coordinación de aluminio ocurrió en todas las matrices que recibieron tratamiento con los catalizadores  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , mientras que las matrices que emplearon  $\text{HCl}$  y  $\text{HNO}_3$  presentaron una pobre disminución de las especies  $\text{Al}^{\text{IV}}$  y  $\text{Al}^{\text{V}}$ . Estos registros no solo apuntaron al cambio en las condiciones de síntesis debido a la manipulación de los procesos de hidrólisis y polimerización por los ácidos clorhídrico y nítrico, mediante sus disoluciones concentradas ( $\text{HCl}$  37% m/m y  $\text{HNO}_3$  70% m/m). También confirman la importancia de los catalizadores  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  para incrementar la proporción de los sitios insaturados de coordinación de aluminio. Por otra parte las bases conjugadas de éstos ácidos permanecieron en las matrices de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  después del proceso de calcinación, a diferencia de las especies  $\text{Cl}^-$  y  $\text{NO}_3^-$ . Es decir que durante la formación de los complejos de betalainas con los soportes de alúmina las matrices del grupo I y la matriz 2p97  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , además de reaccionar con las especies  $\text{Al}^{\text{IV}}$  y  $\text{Al}^{\text{V}}$ , tienen el efecto de acidez debido a la presencia de los contraiones:  $\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ . En consecuencia los pigmentos híbridos derivados de este grupo de matrices mostraron características diferentes a los materiales formados por las matrices 2p97  $\text{HNO}_3$  y 2p97  $\text{HCl}$ .

El efecto de la composición del extracto también se siguió con mayor detalle en esta segunda generación de pigmentos, como lo mostraron los espectros de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  de los pigmentos del grupo IV derivados de las fracciones obtenidas a partir de las especies de *Bougainvillea glabra* púrpura, roja y amarilla. La tendencia de los espectros permitió advertir una disminución gradual de los sitios insaturados de coordinación de aluminio en todos los pigmentos teñidos con las fracciones de los extractos. Las primeras fracciones (F1m, F1r y F1a) mostraron una pobre disminución de las especies  $\text{Al}^{\text{IV}}$  y  $\text{Al}^{\text{V}}$ , seguido de las fracciones intermedias (F2m, F2r y F2a) y por último las fracciones (F3m, F3r y F3a) con una pronunciada disminución de las especies  $\text{Al}^{\text{IV}}$  y  $\text{Al}^{\text{V}}$  (**Figura 59 A**). Estos resultados ofrecen la primera evidencia del efecto que tiene la polaridad de los cromóforos orgánicos en la formación de los compuestos de coordinación entre las betalainas naturales y los sitios insaturados de coordinación de aluminio.

Como se comentó durante el análisis por RMN  $^1\text{H}$  de la fracción F1m-amarilla, el contenido de esta fracción fue el menos polar del extracto de *Bougainvillea glabra* e incluyó compuestos como los derivados de betalainas de bajo peso molecular (ácido betalámico, indicaxantina y miraxantina), algunas flavonas (miricetina y kaempferol) y derivados de ácidos fenólicos (ácido p-hidroxibenzoico y ácido cafeico). Aun cuando el contenido de esta fracción fue variado, la reacción de los sitios de coordinación insaturados de aluminio tiende a favorecer la formación de compuestos de coordinación con aquellas moléculas orgánicas de mayor densidad electrónica, como lo demostraron los experimentos del grupo III. Es decir que de las moléculas de betaxantinas y ácido betalámico con dos ó más grupos carboxilato, así como los derivados de ácidos fenólicos reaccionan preferentemente con las especies  $\text{Al}^{\text{IV}}$  y  $\text{Al}^{\text{V}}$ . Los espectros de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  advirtieron que la proporción de estos compuestos orgánicos en las fracciones F1 fue mínima.

Los espectros de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  también permitieron establecer que de los pigmentos teñidos con las fracciones F3 (F3m, F3r y F3a) presentaron el cambio más pronunciado de las especies  $\text{Al}^{\text{IV}}$  y  $\text{Al}^{\text{V}}$ . Si bien es cierto que el cambio ocurrido en estos pigmentos fue debido a los compuestos de betalainas de alto peso molecular, también se debe apuntar que el proceso de tinción de estos materiales se desarrolló en un medio parcialmente acuoso  $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$  [70:30] debido a la solubilidad nula de las fracciones F3 en un medio anhidro.



Como se revisará en apartados posteriores, la presencia de agua durante la formación de los complejos de coordinación entre las betalainas naturales y los sitios de coordinación insaturados de aluminio en este subgrupo de pigmentos, permitió analizar la importancia del medio de reacción anhidro durante la formación de los pigmentos híbridos.

Los espectros de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  de los pigmentos híbridos de las fracciones F2 (F2m, F2r y F2a) presentaron las disminuciones intermedias de las especies  $\text{Al}^{\text{IV}}$  y  $\text{Al}^{\text{V}}$ , respecto a los otros dos grupos de pigmentos. Es decir que estas fracciones presentaron mayor reactividad hacia los sitios de coordinación insaturados de aluminio, respecto a las fracciones F1, debido a la presencia de los cromóforos betanidina y betanina. Este par de betacianinas de peso molecular intermedio (388 y 550 g/mol), poseen estructuras de alta densidad electrónica a causa de tres grupos carboxilato asociados con un sistema cianina intramolecular. Como lo mostraron los registros de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  del pigmento híbrido 2p97 F2m (**Figura 58 B**), la formación del compuesto de coordinación entre las betacianinas de la fracción F2m y los sitios de coordinación insaturados de aluminio, propició un corrimiento a campos altos de los desplazamientos químicos de las especies  $\text{Al}^{\text{IV}}$  y  $\text{Al}^{\text{V}}$ . Mientras que la disminución relativa de la especie  $\text{Al}^{\text{V}}$  fue del ~22%, respecto al soporte blanco  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 (**Tabla 10**). Esta variación en los sitios insaturados de coordinación de aluminio en función de la composición de la tinta empleada, particularmente debido la estructura química, polaridad y peso molecular de sus componentes, fue la primer evidencia que mostró la relación entre la estructura química de los cromóforos y la eficiencia de formación de los complejos de coordinación entre las betalainas y las matrices de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  de la segunda generación.

Con el objetivo de identificar posibles similitudes o diferencias en la formación de los compuestos de coordinación con otros cromóforos orgánicos de estructura distinta, se prepararon los pigmentos híbridos del grupo V. Como se explicó durante el apartado anterior los cromóforos seleccionados fueron: ácido carmínico, purpurina, alizarina, curcumina y fluoresceína. Estos compuestos orgánicos fueron seleccionados no solo debido a la diferencia que presenta su estructura con la familia de betalainas, este grupo de cromóforos se han empleado en distintos tipos de formulaciones pictóricas, de tal forma que integraron un grupo control respecto a las betalainas, de las cuales son pocos los registros y ninguno hasta ahora como material pictórico.

Los primeros tres pigmentos híbridos de este grupo fueron los derivados de ácido carmínico, purpurina y alizarina, tres estructuras que poseen un centro hidroxiantraquinona; el análisis de estas estructuras por medio de RMN  $^1\text{H}$  en la sección anterior permitió advertir la presencia de sitios de alta densidad electrónica en estas estructuras debido a los puentes de hidrógeno intramoleculares de uno o más subsistemas del tipo  $\beta$ -ceto-enol asociados a un sistema aromático. Los espectros de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  de los pigmentos híbridos derivados de estos grupos cromóforos presentaron un desplazamiento a campos altos de las especies  $\text{Al}^{\text{IV}}$  y  $\text{Al}^{\text{V}}$ , respecto al soporte blanco de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97. Además de una disminución relativa del ~33% de la proporción original de la especie  $\text{Al}^{\text{V}}$ . Cabe decir que de los tres pigmentos, el derivado de ácido carmínico fue aquel que presentó mayor desplazamiento a campos altos y la menor proporción de especies  $\text{Al}^{\text{V}}$  (**Figura 59 B y Tabla 10**). Como se documentó en la sección anterior, la estructura del ácido carmínico además de presentar tres subsistemas  $\beta$ -ceto-enol, contiene un grupo carboxilato. Estos registros permitieron advertir una diferencia de reactividad entre las especies de coordinación insaturada de aluminio y los grupos cromóforos.



El pigmento híbrido de curcumina, presentó también desplazamientos químicos similares al pigmento 2p97 AcC, sin embargo la disminución de las especies  $Al^{IV}$  y  $Al^V$  fueron menores respecto a los anteriores pigmentos. A diferencia del ácido carmínico, el sistema curcumina tiene su sistema  $\beta$ -ceto-enol alifático en el centro de una cadena de carbonos con dobles enlaces conjugados. Es decir que aun cuando también ocurre la reacción entre curcumina y los sitios de coordinación insaturados de aluminio a través del subsistema  $\beta$ -ceto-enol, la afinidad de este último es menor en un sistema alifático que en uno de tipo aromático como las hidroxiantraquinonas. Esta diferencia entre la reactividad de los sistemas  $\beta$ -ceto-enol en las hidroxiantraquinonas y la curcumina, así como los grupos carboxilato en el ácido carmínico nuevamente apuntó hacia una diferencia de la afinidad de los grupos cromóforos por las matrices de  $\gamma-Al_2O_3$ .

La formación del compuesto de coordinación de fluoresceína con  $\gamma-Al_2O_3$  2p97 fue de particular interés para completar el análisis anterior de los grupos cromóforos. Como se mostró en el apartado anterior la estructura química de fluoresceína contiene un ciclo de tipo  $\gamma$ -butirolactona. En disolución esta estructura mantiene un equilibrio con la forma abierta del anillo lactona y da paso a la formación de un sistema quinona con un grupo carboxilato. Ambas formas existen en disolución, sin embargo la forma abierta posee mayor reactividad debido a la presencia del grupo carboxilato que actúa como una base de Lewis.

Los registros de RMN MAS  $^{27}Al$  del pigmento híbrido derivado de fluoresceína, permitieron mostrar que la eficiencia de formación de este compuesto de coordinación fue superior al resto de los cromóforos, con una disminución relativa del  $\sim 37\%$  de la proporción original de  $Al^V$ . Este resultado permitió sugerir la presencia de una especie de mayor reactividad durante la formación de compuesto de coordinación, tal como una base de Lewis de alta densidad electrónica. Los desplazamientos químicos asociados con las especies  $Al^{IV}$  y  $Al^V$  en este pigmento híbrido presentaron el mayor corrimiento a campos altos. Estos registros confirmaron la presencia de la estructura de tipo quinona con un grupo carboxilato, un sistema de mayor densidad electrónica respecto al sistema tipo lactona.

En conjunto, los resultados anteriores confirmaron la relación entre la estructura química de los cromóforos y la formación de los pigmentos híbridos mediante su interacción con los sitios de coordinación insaturados de aluminio de la matriz  $\gamma-Al_2O_3$ . Y más importante aún, se advirtió que las estructuras con grupos funcionales de tipo base de Lewis poseen mayor afinidad por las especies  $Al^{IV}$  y  $Al^V$ , siendo el grupo carboxilato de mayor reactividad que el subsistema  $\beta$ -ceto-enol. También se confirmó que la asociación de los grupos funcionales carboxilato y  $\beta$ -ceto-enol posee mayor densidad electrónica en presencia de un sistema aromático unido directamente a estos grupos o subsistemas, respecto a los cromóforos de tipo alifático. Es decir que los cromóforos fluoresceína y ácido carmínico, presentaron mayor afinidad por las especies  $Al^{IV}$  y  $Al^V$ , que los cromóforos purpurina y alizarina, mientras que curcumina presentó la menor afinidad. En el caso del pigmento 2p97 F2m se observó que los registros de RMN MAS  $^{27}Al$  presentaron un efecto de alta densidad electrónica, similar al mostrado por el pigmento 2p97 AcC. Sin embargo la disminución de los sitios de coordinación insaturados de aluminio no fue tan pronunciada como en los otros pigmentos, es decir que su afinidad fue menor. Este resultado apuntó a una posible restricción en la estructura de las betacianinas que impide su interacción con los sitios reactivos, es decir una limitación de orden estérico.



Figura 58. A. Espectros de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  de las matrices de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . B. Pigmentos de segunda generación grupos I y II, teñidos con la fracción F2m-púrpura obtenida de *Bougainvillea glabra*.

Figura 59. A. Espectros de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  de los pigmentos de segunda generación teñidos con las diferentes fracciones obtenidas de *Bougainvillea glabra* (amarilla, roja y morada) grupo IV. B. Pigmentos de referencia teñidos del grupo V.



Tabla 10. Desplazamientos químicos e intensidad relativa del grupo V de pigmentos híbridos.

Pigmentos	$Al^{IV}$		$Al^V$		$Al^{VI}$	
	$\delta$ (ppm)	I.R. (%)	$\delta$ (ppm)	I.R. (%)	$\delta$ (ppm)	I.R. (%)
2p97	63.75	35.22	34.01	<b>83.67</b>	3.92	100
2p97 AcC	61.78	24.56	33.66	<b>50.26</b>	3.92	100
2p97 Purp	63.08	24.92	33.66	<b>50.92</b>	3.92	100
2p97 Aliza	63.08	26.08	34.92	<b>51.74</b>	3.92	100
2p97 Curc	61.78	29.09	33.66	<b>59.75</b>	3.92	100
2p97 Flu	60.49	22.79	32.37	<b>46.72</b>	3.92	100
2b97 F2m	61.78	25.08	33.66	<b>61.80</b>	3.92	100

Los resultados de las pruebas de textura complementaron la caracterización de los pigmentos de segunda generación (**Tablas 11 y 12**). El análisis de las isotermas de los soportes de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  empleados en la preparación de los pigmentos de segunda generación reveló en la mayoría de los casos un grupo de isotermas del tipo IV con un ciclo de histéresis H1 según la clasificación IUAPC (**Figuras 60 A y E**). Este comportamiento confirmó nuevamente la naturaleza mesoporosa de los soportes de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , así como su mecanismo de llenado por condensación capilar. La excepción a este registro fueron las matrices: Et1M, Et97 y 2p97 HCl (**Figuras 60 C e I**), que presentaron isotermas de tipo V, es decir que el empleo de disolventes de bajo peso molecular y el catalizador HCl generaron matrices que interaccionaron débilmente con el adsorbato  $\text{N}_2$ . El registro de las áreas específicas de superficie (SSA) de estos soportes se calculó nuevamente a través del modelo *BET* y osciló entre los 130 y 472  $\text{m}^2/\text{g}$ , un intervalo dentro del comportamiento de los soportes de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mesoporosos. Esta observación se confirmó también mediante el rango del diámetro de poro ( $D_p$ ), cuyo registro se encontró entre 3.2 y 15.9 nm según el cálculo con el modelo *BJH*.

El análisis de textura del grupo II de los soportes de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  reveló que el uso de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  como catalizadores durante la etapa de hidrólisis en la síntesis por sol-gel, permitió conseguir mayores registros de SSA (472 y 333  $\text{m}^2/\text{g}$ ), respecto al empleo de  $\text{HNO}_3$  y HCl (305 y 322  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Estos resultados permitieron confirmar el análisis de los espectros de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  de estas matrices de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y nuevamente señalaron la presencia de un proceso de polimerización parcial del gel durante la etapa de hidrólisis debido al uso de las disoluciones concentradas de  $\text{HNO}_3$  y HCl. Es decir que al usar este tipo de disoluciones ácidas se logró restringir el valor de SSA y reducir el contenido de sitios de coordinación insaturados de aluminio.

En el caso de los pigmentos híbridos, el tratamiento con las fracciones semi-purificadas F2m en metanol anhidro generó valores inferiores de SSA respecto a los pigmentos que emplearon la tinción con el extracto acuoso. Este comportamiento demostró la mejoría del proceso de captura de los compuestos orgánicos en la superficie de los soportes de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  de segunda generación. Al igual que en las matrices de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , el análisis de textura para esta segunda generación de pigmentos presentó en la mayoría de los casos una colección de isotermas de tipo IV, con un ciclo de histéresis de tipo H1 (**Figuras 60 B, F, H, K-P**). Mientras que las micrografías tanto de los soportes inorgánicos como de los nuevos materiales híbridos revelaron en la mayoría de las muestras cuerpos aglomerados de partículas pequeñas (<3  $\mu\text{m}$ ), sin bordes definidos (**Figuras 61 y 63 A-C**).



Nuevamente la excepción de esta tendencia fueron los pigmentos *Et1M-F2m*, *Et97-F2m* y *2p97HCl-F2m* que presentaron isoterma de tipo V (**Figuras 60 D y J**). La morfología de estos pigmentos también presentó registros diferentes, marcados por cuerpos compactos de bordes definidos cuyo tamaño de partícula osciló entre 10-100  $\mu\text{m}$ , como lo mostraron las micrografías obtenidas por SEM (**Figuras 62 y 63 D**). Estos pigmentos presentaron registros similares entre sí y definieron a un subgrupo de matrices de poros estrechos con la capacidad de capturar selectivamente grupos orgánicos de peso molecular menor.

Respecto a los pigmentos obtenidos con las diferentes fracciones parcialmente purificadas F1, F2 y F3 de los extractos de *Bougainvillea glabra* púrpura, roja y amarilla, en todos los casos se observó la disminución del SSA, y nuevamente se registró una diferencia debido a su uso. En el caso de los pigmentos derivados de las fracciones F1, estos mostraron un rango de SSA entre 97 y 178  $\text{m}^2/\text{g}$ , una disminución significativa respecto al valor inicial de SSA del soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 (472  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Este comportamiento permitió advertir una gran eficiencia de captura de moléculas orgánicas en la superficie del soporte inorgánico. Sin embargo el análisis de los espectros de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  de este grupo de pigmentos, demostró que la fracción de moléculas capturadas en la superficie del soporte mediante los sitios de coordinación insaturados de aluminio fue mínima y se limitó a los compuestos orgánicos cuya estructura química contiene preferentemente grupos carboxilato. Este pudo ser el caso del ácido betalámico, las betaxantinas como indicaxantina y algunos compuestos fenólicos.

Tomando en consideración los registros de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  de este subgrupo de pigmentos, además de su pronunciada disminución de SSA y la complejidad de las fracciones F1, fue posible proponer la adsorción de otros grupos cromóforos en estos pigmentos, mediante un mecanismo de captura inespecífica. Es decir mediante un mecanismo de fisisorción. La ocupación de los poros pequeños presentes inicialmente en la matriz 2p97 ( $D_p = 3.28$  nm), así como el cambio en la distribución del diámetro de los poros a un mayor tamaño (**Figura 60 K**) en los pigmentos híbridos ( $D_p$  6.18 a 15.98 nm) permitió confirmar la ocupación de éstas superficies por moléculas de bajo peso molecular.

Los pigmentos híbridos obtenidos mediante la tinción con las fracciones F3 presentaron un comportamiento similar al grupo anterior. La disminución de sus registros de SSA alcanzó un rango de 142 a 159  $\text{m}^2/\text{g}$ . En este caso las moléculas que ocuparon la superficie del soporte inorgánico presentaron una mayor afinidad con las especies  $\text{Al}^{\text{IV}}$  y  $\text{Al}^{\text{V}}$  según lo mostraron los espectros de RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$ . Este podría ser el caso de las betacianinas de mayor peso molecular. Sin embargo en este grupo de pigmentos la distribución de poros ( $D_p = 6.18$  a 10.58 nm) advirtió la presencia de otros componentes orgánicos de menor tamaño que siguieron ocupando los poros pequeños de éste soporte (**Figura 60 L**).

Las fracciones F2 permitieron preparar un grupo excepcional de pigmentos híbridos cuya disminución del SSA osciló entre 222.47 y 195.66  $\text{m}^2/\text{g}$ . Como se documentó en la sección anterior la fracción F2m-púrpura presentó una mayor proporción de betacianinas como betanina y betanidina, un par de cromóforos polares de peso molecular intermedio. Los espectros de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  confirmaron que los pigmentos que fueron preparados con estas fracciones incrementaron su reactividad química por las especies  $\text{Al}^{\text{IV}}$  y  $\text{Al}^{\text{V}}$ . Mientras que la distribución de poros advirtió un aumento en el diámetro de poro centrado entre 4.2 y 4.7 nm, es decir que la captura de cromóforos en estos pigmentos fue preferentemente selectiva y orientada a moléculas polares de tamaño pequeño a intermedio (**Figura 60 F**).



Los pigmentos híbridos del grupo V también permitieron confirmar los resultados anteriores. En todos los casos las isothermas de nitrógeno de estos materiales presentaron el habitual comportamiento tipo IV con un ciclo de histéresis H1. Sin embargo los valores de SSA fueron distintos, estos registros permitieron demostrar el efecto de la estructura del cromóforo sobre el fenómeno de captura en el soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Por un lado los cromóforos derivados del núcleo hidroxiantraquinona: ácido carmínico, purpurina y alizarina, presentaron registros de SSA centrados entre 306 y 316  $\text{m}^2/\text{g}$ , con la tendencia: 2p97 AcC < 2p97 Purp < 2p97 Aliza. Es decir que la disminución del SSA tuvo mayor efecto sobre el ácido carmínico, esta tendencia respaldó los resultados obtenidos por los espectros de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$ . Estos resultados permitieron relacionar el efecto de la estructura química de los cromóforos y sus sitios de alta densidad electrónica con el proceso de captura en la superficie del soporte y también confirmaron el patrón de afinidad identificado mediante el análisis de los espectros de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$ .

La revisión del  $D_p$  de estos materiales permitió advertir una doble distribución centrada entre 9.2 y 12.1 nm para este grupo de pigmentos (**Tabla 10 y Figuras 60 M y O**). Esta información confirmó que la captura de los cromóforos de tipo hidroxiantraquinona presentó un perfil de captura asociado con la estructura química de estas moléculas. Aún cuando existen algunas variaciones entre los tres cromóforos, éste efecto fue similar al observado durante el análisis de los pigmentos híbridos derivados de las fracciones F2 y demostró que en el caso de las familias de compuestos de estructura similar existen patrones que rigen su proceso de captura, tal como se mostró en los pigmentos híbridos de betalainas.

Tabla 11. Parámetros de textura para las  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y los pigmentos híbridos los grupos I y II.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	SSA* ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_T^*$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_p^{**}$ (nm)	Pigmentos	SSA* ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_T^*$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_p^{**}$ (nm)
<i>Et1M</i>	340.88	0.4612	6.1	<i>Et1M F2m</i>	63.31	0.094	4.7
<i>2p1M30d</i>	365.98	1.1328	10.5	<i>2p1M30d F2m</i>	237.59	0.6641	8.0
				<i>2p1M30d F2m [H+]</i>	230.56	0.80	9.2
<i>2b1M30d</i>	439.66	1.6868	12.1	<i>2b1M30d F2m</i>	243.00	1.045	12.1
<i>Et97</i>	130.76	0.2700	7.0	<i>Et97 F2m</i>	127.99	0.2322	5.4
<i>2p97</i>	472.04	0.9538	3.2	<i>2p97 F2m</i>	222.47	0.6476	4.2
<i>2b97</i>	260.75	0.6789	5.4	<i>2b97 F2m</i>	ND	ND	ND
				<i>2bp7 F2m [H+]</i>	139.73	0.42	6.1
<i>2p9730d</i>	356.53	0.8738	3.7	<i>2p9730d F2m</i>	152.52	0.5996	10.5
<i>2p97 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></i>	333.07	1.0506	9.2	<i>2p97 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> F2m</i>	303.00	0.8151	6.1
				<i>2p97 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> F2m [H+]</i>	234.42	0.79	9.2
<i>2p97 HNO<sub>3</sub></i>	305.19	1.0929	15.9	<i>2p97 HNO<sub>3</sub> F2m</i>	150.87	0.5523	12.1
<i>2p97 HCl</i>	322.02	0.6423	9.2	<i>2p97 HCl F2m</i>	139.69	0.3014	8.0

Nota: Los parámetros área de superficie específica (SSA\*) y volumen total de poro ( $V_T^*$ ) se determinaron con el método BET, mientras que el diámetro de poro ( $D_p^{**}$ ) se calculó con el método BJH. Las muestras "blanco" fueron activadas a 400 °C, mientras los pigmentos se activaron a 50 °C, en ambos casos el proceso fue al menos de 4 hrs con una presión residual de  $10^{-4}$  Torr.



Tabla 12. Parámetros de textura para las  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y los pigmentos híbridos los grupos IV y V.

Pigmentos	SSA* (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>T</sub> * (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> ** (nm)	Pigmentos	SSA* (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>T</sub> * (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> ** (nm)
2p97 F1m	97.68	0.3320	15.9	2p97 F2a	195.66	0.5813	4.2
2p97 F2m	222.47	0.6476	4.2	2p97 F3a	142.40	0.5060	10.5
2p97 F3m	159.59	0.4416	6.1	2p97 Acc	306.49	1.0793	12.1
2p97 F1r	178.56	0.6540	6.1	2p97 Purp	310.86	1.0822	12.1
2p97 F2r	200.17	0.5725	4.7	2p97 Aliza	316.03	1.1392	12.1
2p97 F3r	142.4	0.5060	10.5	2p97 Curc	162.27	0.4879	5.4
2p97 F1a	122.44	0.5376	10.5	2p97 Fluor	237.61	0.6350	6.1

Nota: Los parámetros área de superficie específica (SSA\*) y volumen total de poro (V<sub>T</sub>) se determinaron con el método BET, mientras que el diámetro de poro (D<sub>p</sub>\*\*\*) se calculó con el método BJH. Todos los pigmentos se activaron a 50 °C, el proceso fue al menos de 4 hrs con una presión residual de 10<sup>-4</sup> Torr.

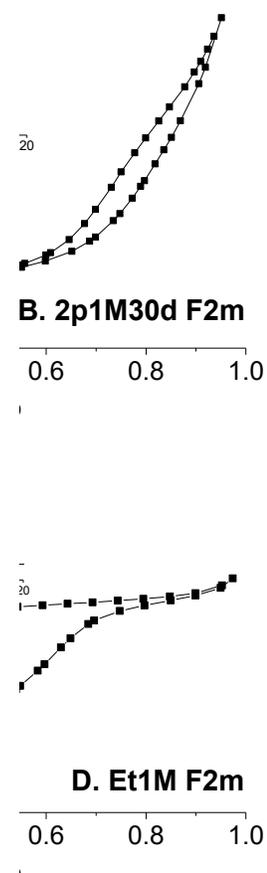


Figura 60. A-D. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y distribución de porosidad para los materiales: A.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2p1M30d, B.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2p1M30d F2m, C.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Et1M y D.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Et1M F2m. (primera parte).



16 20

**F. 2p97 F2m**  
0.6 0.8 1.0  
o

15 20

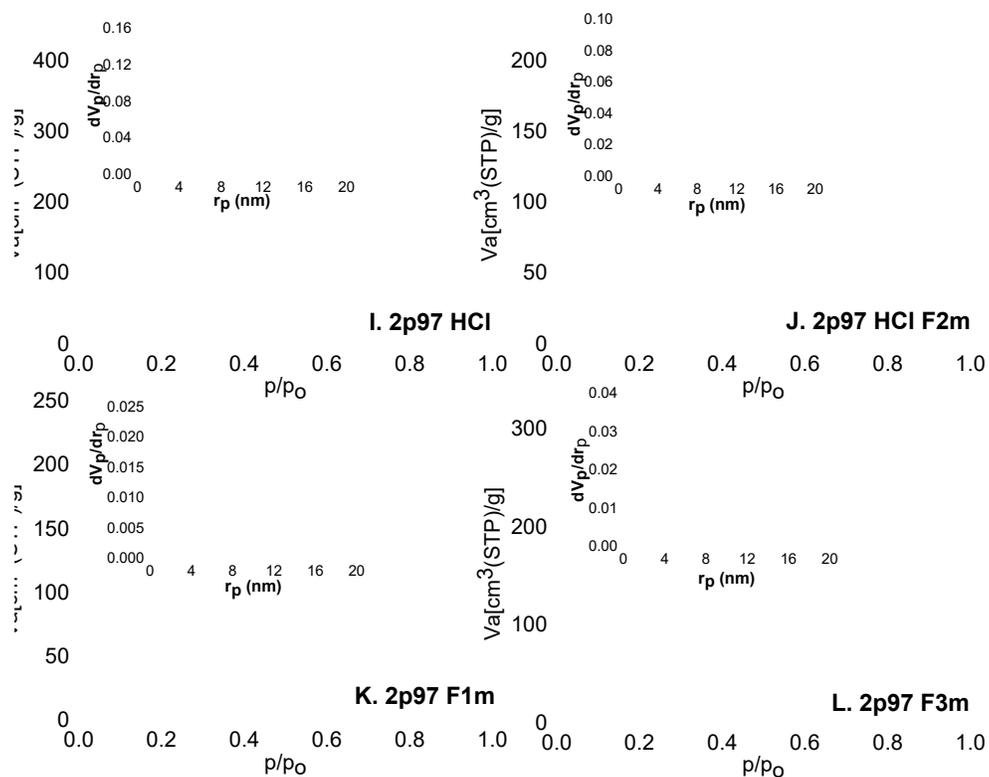


Figura 60. E-L. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y distribución de porosidad para los materiales: E.  $\gamma-Al_2O_3$  2p97, F.  $\gamma-Al_2O_3$  2p97 F2m, G.  $\gamma-Al_2O_3$  2p97  $H_3PO_4$ , H.  $\gamma-Al_2O_3$   $H_3PO_4$  2p97 F2m, I.  $\gamma-Al_2O_3$  2p97 HCl, J.  $\gamma-Al_2O_3$  2p97 HCl F2m, K.  $\gamma-Al_2O_3$  2p97 F1m y L.  $\gamma-Al_2O_3$  2p97 F3m.



Figura 60. M-Q. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y distribución de porosidad para los materiales: M.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 AcC, N.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 Fluo, O.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 Purp y P.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 Curc.

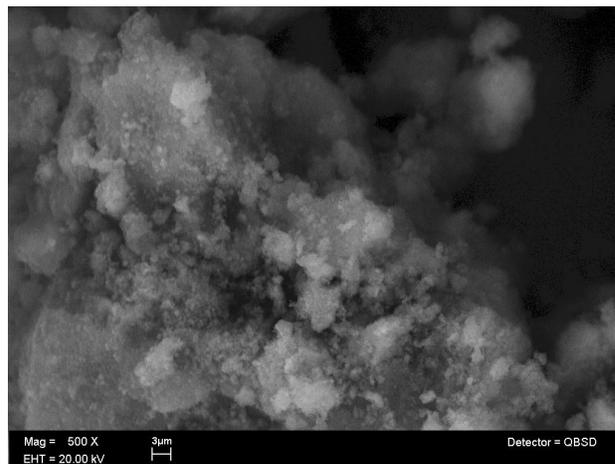
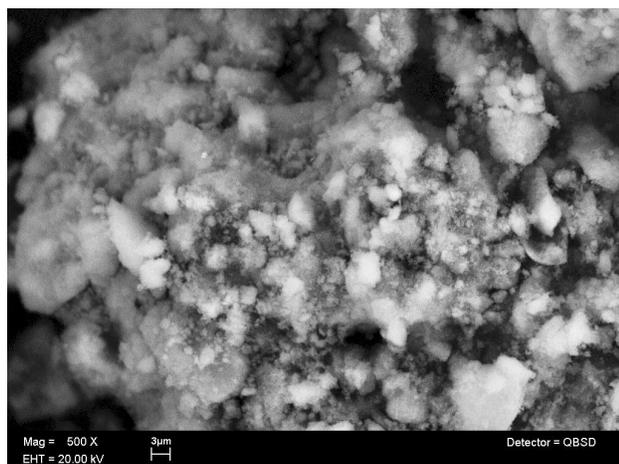
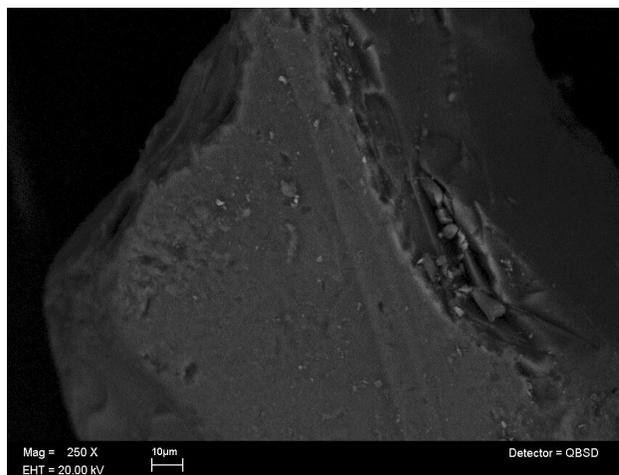
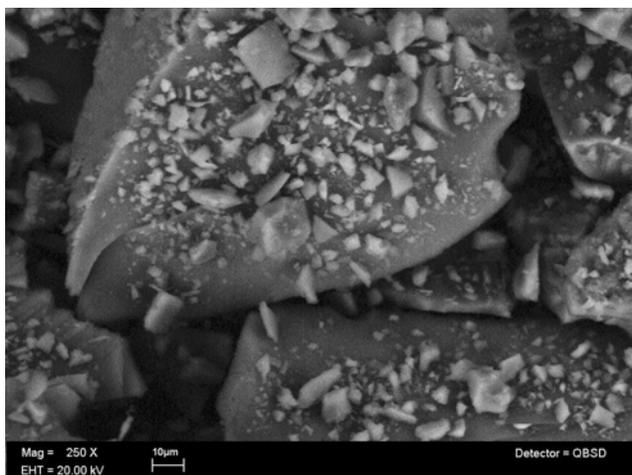
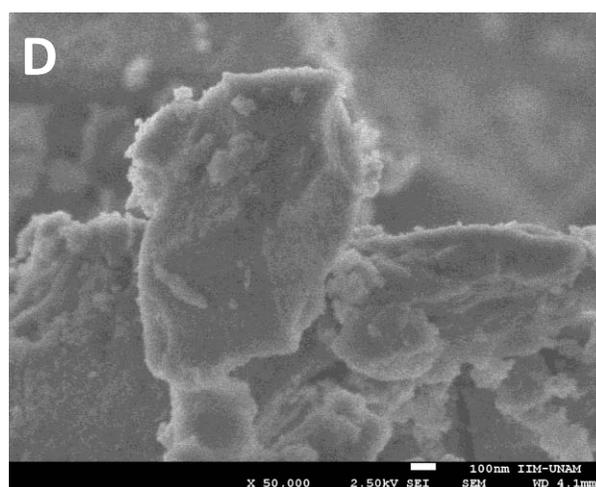
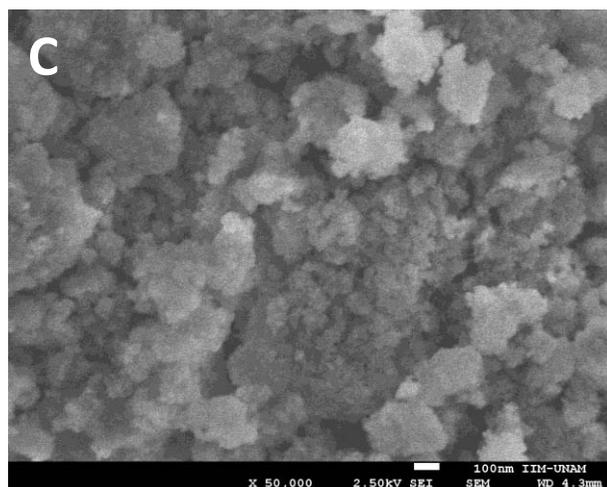
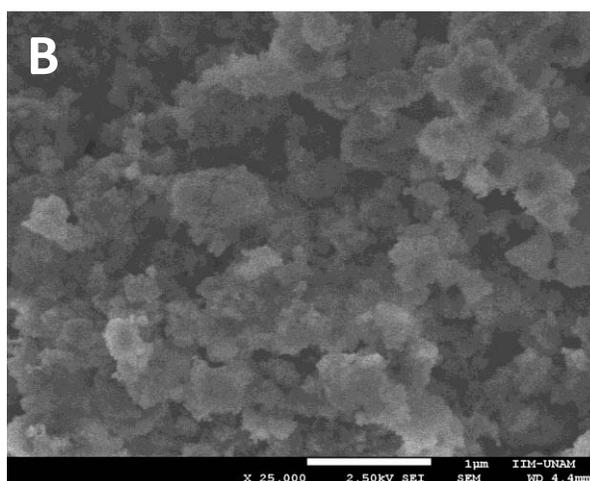
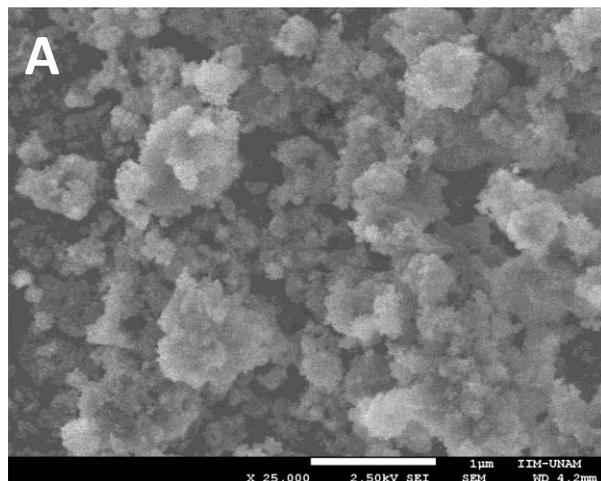


Figura 61. Análisis por microscopía electrónica de barrido a 500X de las matrices  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 (*izquierda*) y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p1M30d (*derecha*). Ambas micrografías presentan sólidos de bordes poco definidos en forma de conglomerados que agrupan partículas cercanas a 3  $\mu\text{m}$ .



Figuras 62. Análisis por microscopía electrónica de barrido a 250X de las matrices  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 HCl (izquierda) y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 HCl F2m (derecha). Ambas micrografías presentan granos de bordes bien definidos (10 a 100  $\mu\text{m}$ ).



Figuras 63. Análisis por microscopía electrónica de barrido a 25,000X (arriba) y 50,000X (abajo) de las matrices A.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2b1M30d, B.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2b1M30d F2m, C.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97  $\text{H}_3\text{PO}_4$  F2m y D.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Et1M.



El pigmento derivado de curcumina alcanzó una disminución en el SSA de  $162 \text{ m}^2/\text{g}$ , es decir que su estructura presentó menor restricción estérica respecto a los cromóforos anteriores. Sin embargo como lo mostraron los espectros de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  el sitio  $\beta$ -ceto-enol alifático de esta estructura presentó menor afinidad por las especies  $\text{Al}^{\text{IV}}$  y  $\text{Al}^{\text{V}}$ . Es decir que la mejoría observada por la captura de este cromóforo se debió a su menor restricción estérica. Mientras que el desplazamiento que sufrió la distribución de poro de este material a  $5.4 \text{ nm}$  permitió confirmar el análisis desarrollado sobre los pigmentos derivados de las fracciones F1 y F3, respecto al corrimiento de la distribución del diámetro de poro en función de la restricción estérica del cromóforo (**Figura 60 N**).

El último pigmento híbrido de este grupo fue el derivado de fluoresceína, una molécula posee un grupo carboxilato de alta densidad electrónica en equilibrio con la formación de un ciclo de tipo  $\gamma$ -butirolactona intramolecular. La disminución del SSA en este pigmento híbrido alcanzó un registro de  $237 \text{ m}^2/\text{g}$  y un registro de distribución de poro de  $6.1 \text{ nm}$  (**Figura 60 P**). Este resultado fue acorde con el análisis de los espectros de RMN-MAS  $^{27}\text{Al}$  y confirmó nuevamente la reactividad de este cromóforo por los sitios de coordinación insaturados de aluminio debido al grupo carboxilato de alta densidad electrónica. Este cromóforo permitió comprobar la importancia que posee la reactividad de los grupos funcionales de algunos cromóforos pese a las restricciones estéricas.

Estos resultados derivados de los análisis de textura y RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  fueron verificados mediante el análisis de los espectros de infrarrojo de las matrices y los pigmentos híbridos de segunda generación (**Figuras 64, 65 y 66**). En el caso de los soportes inorgánicos blanco (**Figura 64 A y B**) dicho análisis permitió corroborar la presencia de las bandas de absorción características de estos materiales, empezando por la banda de estiramiento  $\nu$  ( $O-H$ ) entre  $3700-3000 \text{ cm}^{-1}$ , seguida de la banda por la deformación en el plano de  $\delta$  ( $H-O-H$ ) entre  $1641-1633 \text{ cm}^{-1}$ , además del estiramiento por la deformación de  $\nu$  ( $O-Al-O$ ) debido a una banda entre  $868-802 \text{ cm}^{-1}$ , que se confirmó mediante el registro del estiramiento debido a la deformación  $\nu$  ( $O-Al$ ) entre  $592-524 \text{ cm}^{-1}$ .

En el caso de las matrices que fueron preparadas con el catalizador  $\text{H}_2\text{SO}_4$  la deformación debida al estiramiento por  $\nu$  ( $O-S-OH$ ) por la presencia de los contraiones  $\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$  se verificó mediante la banda de absorción entre  $1136-1085 \text{ cm}^{-1}$ . Mientras que la matriz tratada con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  presentó una banda ancha en  $1123 \text{ cm}^{-1}$  que se relacionó con las deformaciones por estiramiento  $\nu$  ( $P=O$ ) y  $\nu$  ( $P-OH$ ) debidas a los contraiones  $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ . Como se esperaba, las matrices tratadas con  $\text{HNO}_3$  y  $\text{HCl}$  no presentaron las bandas características de estiramiento por aniones  $\text{NO}_3^-$  ó  $\text{Cl}^-$ , en su lugar se observó la aparición de dos pequeñas bandas en  $1507$  y  $1413 \text{ cm}^{-1}$ ; un patrón de bandas característico de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Al igual que el análisis de los espectros de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  y los registros de textura, estos resultados confirmaron la pérdida de los contraiones nitrato y cloruro durante el proceso de calcinación a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ , mientras que en el caso de las otras matrices, se verificó la presencia de los iones fosfato y sulfato.

Por su parte los espectros de infrarrojo de los pigmentos híbridos de los grupos I y II, teñidos con la fracción F2m, permitieron demostrar la presencia de los grupos cromóforos betacianina en los soportes de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (**Figura 65**) De acuerdo con los registros comentados en los apartados anteriores, se confirmó la deformación por el estiramiento de  $\nu$  ( $C=O$ ) entre  $1606-1600 \text{ cm}^{-1}$  a un costado de la banda de absorción por  $\nu$  ( $H-O-H$ ),



seguida de la frecuencia de deformación por el estiramiento de  $\nu$  ( $O=C-O^-$ ) marcada por una absorción entre 1518-1511  $cm^{-1}$ , además de una banda entre 1077-1065  $cm^{-1}$  debida a la deformación en el plano de  $\nu$  ( $C-O$ ). Adicional a estos registros se identificó una banda entre 1416-1402  $cm^{-1}$  debida al estiramiento de  $\nu$  ( $NHR_2^+$ ) del grupo imina y una banda en 1125-1110  $cm^{-1}$  por la deformación de  $\nu$  ( $C-O$ ) del sistema glucosa.

Los registros anteriores se complementaron con el análisis de los pigmentos híbridos del grupo IV derivados de las fracciones F1, F2 y F3 (**Figura 66**) y permitieron advertir las similitudes y diferencias debidas al empleo de las tintas de *Bougainvillea glabra*. En todos los pigmentos híbridos de este grupo se encontró un bajo registro debido a la deformación en el plano de  $\nu$  ( $C=O$ ) entre 1610-1602  $cm^{-1}$  en forma de hombro a un costado de la deformación por el estiramiento de  $\nu$  ( $H-O-H$ ), acompañado de una banda entre 1533-1500  $cm^{-1}$  por la deformación de estiramiento de  $\nu$  ( $O=C-O^-$ ). Además de un hombro entre 1073-1060  $cm^{-1}$  por la deformación de  $\nu$  ( $C-O$ ), a un costado de la banda 1130-1117  $cm^{-1}$  debida a la deformación de  $\nu$  ( $C-O$ ) del sistema glucosa. En el caso de la banda de absorción debida a la deformación por estiramiento de  $\nu$  ( $NHR_2^+$ ) del grupo imina, esta se presentó entre 1446-1400  $cm^{-1}$  con intensidad variable.

Algunas de las diferencias notables en esta colección de pigmentos híbridos, correspondieron al subgrupo de materiales teñidos con las fracciones F1, donde se pudo apreciar con mayor facilidad el hombro debido a la deformación  $\nu$  ( $C-O$ ). Además la intensidad de la banda en 1400  $cm^{-1}$  por el estiramiento  $\nu$  ( $NHR_2^+$ ) fue más pronunciada. Estos registros permitieron proponer la cercanía de dos bandas de frecuencia similar, por un lado la deformación de la imina y por el otro la presencia de una banda debida a la deformación de  $\nu$  ( $C=C$ ) de tipo aromático en los materiales 2p97 F1m y 2p97 F1a. Cabe decir que ambos pigmentos híbridos presentaron también un pequeño hombro en 1719  $cm^{-1}$  debido a la frecuencia de deformación por  $\nu$  ( $C=O$ ) de tipo  $\beta$ -ceto-enol. Estos resultados permitieron confirmar la captura de otros grupos cromóforos presentes en las fracciones F1, como pudieron ser los derivados flavonoles: kaempferol y miricetina identificados previamente en esta fracción.

Estas observaciones permitieron confirmar las diferencias observadas en los análisis de textura, empezando por los pigmentos 2p97-F1m y 2p97-F1a que presentaron valores menores de SSA respecto a 2p97-F1r, debido a la captura conjunta de otros cromóforos amarillos presentes en las fracciones F1, como las flavonas miricetina y kaempferol. Al igual que los análisis de RMN MAS  $^{27}Al$  y los análisis de textura, los espectros de infrarrojo de los pigmentos híbridos 2p97-F2m, 2p97-F2r y 2p97-F2a presentaron un patrón similar, permitiendo con ello identificar un perfil asociado a la captura de betacianinas en el soporte de  $\gamma-Al_2O_3$  2p97. De igual forma los patrones identificados durante los análisis de RMN MAS  $^{27}Al$ , textura e infrarrojo de los pigmentos híbridos teñidos con las fracciones F1 y F3 integraron una serie de perfiles asociados con la captura de las betalaínas en la matriz  $\gamma-Al_2O_3$  2p97.

Respecto a los pigmentos híbridos del grupo V, también fue posible identificar la presencia de los distintos grupos cromóforos capturados en el soportes de  $\gamma-Al_2O_3$  2p97 en el rango de 2500 a 1000  $cm^{-1}$  (**Tabla 13 y Figura 67**). En el caso de los cromóforos de tipo hidroxiantraquinona la identificación de la frecuencia debida al estiramiento de  $\nu$  ( $C=O$ ) se registró debido a una banda entre 1635-1638  $cm^{-1}$  sobrepuesta a la banda de absorción de  $\nu$  ( $H-O-H$ ).



El sistema hidroxiantraquinona se pudo confirmar a través de los registros entre  $1577\text{-}1589\text{ cm}^{-1}$  debidos a la deformación de  $\nu$  (C=C) aromático, que se confirmó por las bandas de estiramiento  $\nu$  (C-C) aromático entre  $1365$  a  $1358\text{ cm}^{-1}$ . Mientras que el grupo alcohol del sistema aromático se verificó debido a la banda de deformación de  $\nu$  (C-O) entre  $1315\text{-}1288\text{ cm}^{-1}$  y el registro entre  $1475\text{-}1457\text{ cm}^{-1}$  por el estiramiento de  $\delta$  (O-H).

En el pigmento híbrido derivado de curcumina también se identificaron las bandas de absorción debidas a los sistemas aromáticos mediante los registros en  $1589\text{ cm}^{-1}$  debido a la deformación  $\nu$  (C=C). Además de las banda en  $1296\text{ cm}^{-1}$  por la deformación  $\nu$  (C-O-C) del metoxilo, acompañada de un hombro en  $1274\text{ cm}^{-1}$  de  $\nu$  (C-O) aromático y el registro debido al estiramiento por deformación de  $\nu$  (C=O) en  $1629\text{ cm}^{-1}$ .

Mientras que el pigmento híbrido de fluoresceína presentó también las bandas de deformación por  $\nu$  (C=C) en  $1509\text{-}1498\text{ cm}^{-1}$ , confirmadas por las bandas de estiramiento  $\nu$  (C-O) aromático entre  $1333\text{-}1309\text{ cm}^{-1}$ . Este material también permitió la identificación de la banda debida al estiramiento de  $\nu$  (C=O) en  $1638\text{ cm}^{-1}$ , acompañada de la banda de deformación por  $\nu$  (O=C-O) en  $1581\text{ cm}^{-1}$ . Estos resultados confirmaron la presencia del sistema abierto de fluoresceína, con un grupo de tipo carboxilato.

Al igual que en los grupos anteriores, los resultados obtenidos para la colección de pigmentos híbridos del grupo V a través de RMN MAS 27Al, los análisis de textura y ahora los espectros de infrarrojo, permitieron construir un perfil de los distintos grupos cromóforos capturados en la matriz de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97.

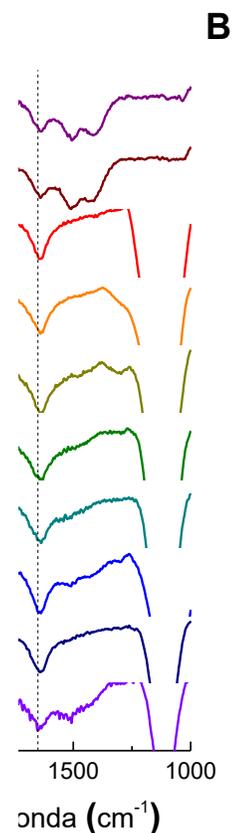


Figura 64. Espectros de infrarrojo (IR-ATR) de la colección de soportes de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  de segunda generación.

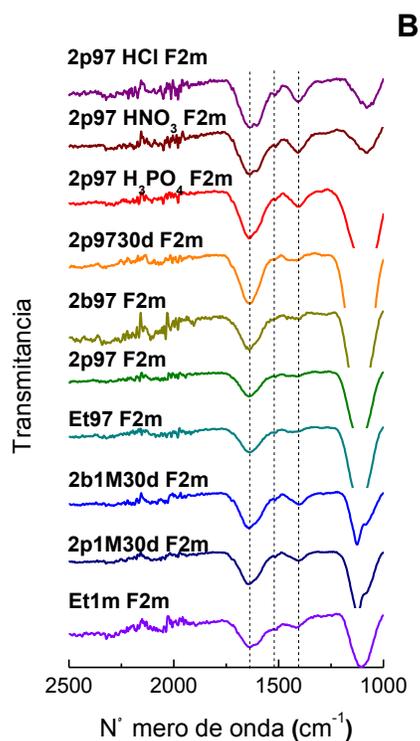


Figura 65. Espectros de infrarrojo (IR-ATR) de la colección de pigmentos híbridos de los grupos I y II teñidos con la fracción F2m-púrpura de *Bougainvillea glabra*.

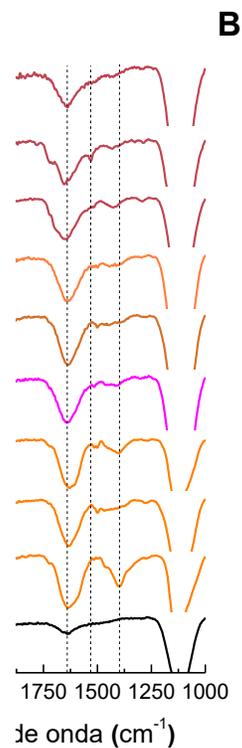


Figura 66. Espectros de infrarrojo (IR-ATR) del soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 teñido con las fracciones de los extractos de *Bougainvillea glabra* morada (F1m, F2m y F3m), roja (F1r, F2r y F3r) y amarilla (F1a, F2a y F3a).



Tabla 13. Asignación de frecuencias de los espectros de infrarrojo del grupo V de pigmentos híbridos de segunda generación en el rango de 2500 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación de grupo	Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación de grupo	Frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación de grupo
Acido carmínico		Alizarina		Purpurina	
1637*	$\nu$ (C=O)	1635*	$\nu$ (C=O)	1638*	$\nu$ (C=O)
1586	$\nu$ (C=C) <sub>aromático</sub>	1577	$\nu$ (C=C) <sub>aromático</sub>	1589	$\nu$ (C=C) <sub>aromático</sub>
1475	$\delta$ (O-H)	1472	$\delta$ (O-H)	1457	$\delta$ (O-H)
~1358	$\nu$ (C-C) <sub>aromático</sub>	1361	$\nu$ (C-C) <sub>aromático</sub>	1365	$\nu$ (C-C) <sub>aromático</sub>
1315	$\nu$ (C-O) <sub>aromático</sub>	1306	$\nu$ (C-O) <sub>aromático</sub>	1288	$\nu$ (C-O) <sub>aromático</sub>
Curcumina		Fluoresceína		Fracción de betacianinas <sup>E</sup>	
1629*	$\nu$ (C=O)	1638*	$\nu$ (C=O)	1638*	$\nu$ (C=O)
1589	$\nu$ (C=C) <sub>aromático</sub>	1581	$\nu$ (O=C-O <sup>-</sup> )	1510	$\delta$ (N-H)
1292	$\nu$ (C-O-C)	1509-1498	$\nu$ (C=C) <sub>aromático</sub>	1510	$\nu$ (O-C-O <sup>-</sup> )
1274	$\nu$ (C-O)	1333-1209	$\nu$ (C-O) <sub>aromático</sub>	1400	$\nu$ (C-N)

Vibraciones por tensión de estiramiento en el plano ( $\nu$ ), deformación de tijera en el plano ( $\delta$ ), balanceo fuera ( $\omega$ ) y dentro del plano ( $\gamma$ ).

\* Las bandas debidas al estiramiento por deformación  $\nu$  (C=O) se encontraron muy cercanas de  $\delta$  (H-O-H) en  $\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$ .

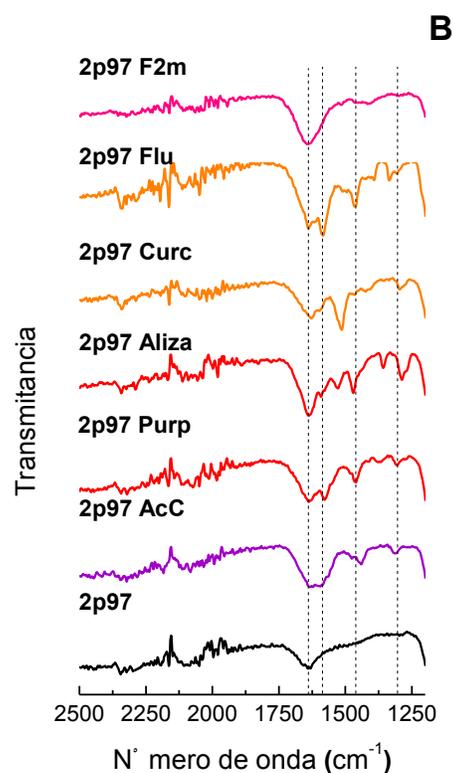


Figura 67. Espectros de infrarrojo (IR-ATR) del soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 teñido con los cromóforos de referencia: ácido carmínico, purpurina, alizarina, curcumina y fluoresceína.



Los pigmentos de la segunda generación también fueron analizados a través de espectroscopia de reflectancia de fibra óptica (*FORS*). Esta técnica permitió medir el color de cada pigmento híbrido en las coordenadas cromáticas de la escala *CIE L\*a\*b\**, caracterizar la ganancia y el desplazamiento de color en cada uno de estos materiales y registrar sus espectros de absorbancia y reflectancia (**Tablas 14-17 y Figuras 68-75**). Con la finalidad de diferenciar los cambios de color en los cromóforos debidos a su interacción fisicoquímicas con la superficie de las matrices, del efecto de dilución física del color, durante la medición de estos espectros se incluyeron algunos estándares que consistieron en una serie de diluciones de los grupos cromóforo en  $\text{TiO}_2$ .

En general la colección de pigmentos híbridos de esta etapa presentó una mayor ganancia de color respecto a los registros de los pigmentos híbridos de la primera generación. En el caso de los pigmentos de los grupos I y II de segunda generación el registro de  $\Delta E^*$  osciló entre 40.3 y 101.3, con colores púrpura a violeta definidos por las coordenadas de color en los rangos  $L^*$  [89.7 a 116.1],  $a^*$  [-21.2 a 3.9],  $b^*$  [-42.3 a 13.9] (**Tabla 14**).

Por otra un lado, como se explicó en el apartado anterior, los sistemas de tipo betacianina poseen un máximo de absorbancia próximo a 540 nm según lo predice el cálculo teórico para la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  del sistema cianina contenido entre dos sistemas cíclicos para  $N=8$ . El análisis de la fracción F2m presentó una lectura en 532 nm, confirmando con ello la presencia de betanidina y betanina. Mientras que el patrón de reflectancia mostró la doble distribución debida al color púrpura con un máximo en 633 nm. En el caso de la dilución de F2m al 2.5% en  $\text{TiO}_2$  (*Std-F2m*), se confirmó el registro de reflectancia en 633 nm y un desplazamiento a mayor longitud de onda (*efecto batocrómico*) en el registro de su máximo de absorbancia a 563 nm.

Por otra parte los pigmentos híbridos de los grupos I y II presentaron un perfil que fue asociado con la captura de las betacianinas de la fracción F2m, debido a la gran similitud que mostraron los espectros de absorbancia y reflectancia de estos materiales con los registros de esta fracción y su dilución en  $\text{TiO}_2$  (**Tabla 14 y Figuras 68 y 69**). Sin embargo dicha captura presentó diferencias cromáticas significativas que se relacionaron directamente con las propiedades fisicoquímicas y de textura de cada matriz.

Este fue el caso de los espectros del subgrupo de pigmentos híbridos: 2p1M30d F2m, 2p9730d F2m, 2b1M30d F2m y 2b97 F2m, que presentaron un solo máximo de absorbancia en el rango de 550 a 552 nm, con un desplazamiento de la banda de reflectancia a menor longitud de onda (*efecto hipsocrómico*) en el rango de 633 a 617 nm. El resto de los pigmentos presentó un patrón de absorbancia de dos bandas, la primera en el rango de 440 a 450 nm y la segunda entre 536 a 548 nm. En el caso del subgrupo Et97 F2m y 2p97 F2m, el máximo de absorbancia fue debido a la segunda banda. Mientras que en los espectros del subgrupo: Et1M F2m, 2p97  $\text{H}_3\text{PO}_4$  F2m, 2p97  $\text{HNO}_3$  F2m y 2p97 HCl F2m el máximo de absorbancia fue debido a la primera banda.

Cabe señalar que el análisis cromático de las matrices 2p1M30d y 2b1M30d también mostró buenos registros de ganancia de color ( $\Delta E^*= 89.4$  y  $96.4$ ), este comportamiento comprobó la importancia que poseen tanto el SSA (365 y 439  $\text{m}^2/\text{g}$ ) del soporte blanco, como el tamaño de sus mesoporos  $D_p$  (10.58 y 12.12 nm) para la captura de los cromóforos de tipo betacianina. Los registros de absorbancia de ambos pigmentos (552 y 551 nm) confirmaron la similitud entre sus procesos de captura. Por su parte los patrones de reflectancia de ambos materiales también presentaron registros similares con dos bandas en las regiones azul y roja del espectro, un patrón característico de los pigmentos púrpuras.



La comparación de los registros cromáticos de los pigmentos 2p1M30d y 2b1M30d confirmó un corrimiento hipsocrómico en el máximo de absorbancia respecto al Std-F2m. Este comportamiento demostró la interacción química de las betacianinas en la superficie del soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> debido a la variación de densidad electrónica del cromóforo, generando con ello el cambio de sus registros cromáticos. Es decir que los registros cromáticos de los pigmentos no solo llevaron a confirmar la eficiencia de captura de las betacianinas en el soporte de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> debido a sus propiedades de textura. Estos registros también permitieron evaluar la interacción química de las betacianinas en la superficie del soporte, mediante los registros cromáticos del pigmento híbrido.

El análisis previo también se aplicó en los pigmentos producidos a partir de las matrices de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2p9730d y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2b97, cuyos registros de SSA (356 y 260 g/m<sup>2</sup>) y de  $D_p$  (3.7 y 5.4 nm) les permitieron obtener ganancias de color significativas ( $\Delta E^* = 62$  y 43). Es decir que los registros cromáticos de estos pigmentos también se debieron a la captura de betacianinas del tipo betanina. Esta observación se logró confirmar mediante los espectros de absorbancia de estos materiales, donde también se registró un efecto hipsocrómico para los máximos de absorción en 551 y 548 nm, respecto al Std-F2m. Mientras que los espectros de reflectancia nuevamente presentaron patrones propios de los pigmentos color púrpura, con máximos en 630 y 617 nm.

Por su parte, la ganancia de color ( $\Delta E^* = 40.4$ ) del material 2p97 F2m inicialmente se mostró opuesta al registro de SSA de su soporte blanco (472 m<sup>2</sup>/g), sin embargo la distribución de poros centrada en un diámetro inferior ( $D_p = 3.2$  nm) permitió establecer las limitaciones estéricas de este soporte. El análisis de absorbancia de este material mostró dos bandas en 440 y 548 nm con un corrimiento hipsocrómico, este registro también se confirmó mediante el análisis de la primera derivada de su espectro de reflectancia. Estos resultados permitieron sugerir un tipo de captura distinto al de los pigmentos 2p1M30d y 2b1M30d.

Dado que estas matrices del grupo I fueron preparadas con el mismo catalizador (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) en la misma proporción, es posible suponer que el cambio en los registros cromáticos se debió principalmente al proceso de captura. Sin embargo este fue mediado por restricciones estéricas y solo permitió la captura de los cromóforos de menor peso molecular. Por lo tanto dicha captura estuvo dirigida hacia los cromóforos del tipo betanidina, la menor de las betacianinas. Debido a que la matriz  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2p97 fue teñida con la fracción F2m, la captura de los cromóforos betanidina fue aún más eficiente, como lo demostró la disminución pronunciada de las especies Al<sup>IV</sup> y Al<sup>V</sup> durante el análisis de RMN MAS <sup>27</sup>Al del pigmento 2p97 F2m. El patrón de reflectancia próximo a un pigmento rojizo permitió confirmar esta observación. Este análisis también permitió explicar el comportamiento del pigmento híbrido Et97 F2m.

El efecto estérico de los poros en las matrices, se tornó crítico en los soportes de estructura más densa, como lo fue el caso de los pigmentos Et1M-F2m y 2p97 HCl-F2m. En los soportes  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Et1M y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2p97 HCl, las limitaciones en el volumen total de poro ( $V_T = 0.46$  y 0.64 cm<sup>3</sup>/g) junto con la estructura compacta mostrada por las micrografías de SEM, permitieron advertir un proceso de captura diferente al resto de los soportes. Esta observación también fue confirmada a través del análisis de las isothermas de N<sub>2</sub> de estos materiales, mediante el registro las isothermas de tipo V. Si bien la ganancia de color fue considerable en ambos casos ( $\Delta E^* = 73.6$  y 101.3), el fenómeno de captura cambio, como lo demostró el análisis de los espectros de absorbancia y reflectancia de estos pigmentos (**Figuras 68 y 69**).



Los espectros de absorbancia de los pigmentos Et1M F2m y 2p97 HCl F2m también presentaron un doble máximo de absorción con efecto hipsocrómico entre 447 y 544 nm, respecto al Std-F2m. Esta tendencia ya se había registrado en el pigmento 2p97 F2m. Sin embargo, contrario a este último material, el primer pico de absorción fue más intenso. Es decir que predominó la ganancia de otra especie. Los espectros de reflectancia confirmaron un patrón rojizo en estos materiales, con una banda de absorción mayoritaria en el rango de 610 a 624 nm, según lo reveló el análisis de la primera derivada del espectro (**Figura 68 y 69**).

Este hallazgo fue de gran importancia ya que permitió distinguir con mayor precisión dos fenómenos. Por un lado los mesoporos tuvieron un efecto de captura delimitado por sus dimensiones. Por otro lado la captura de las especies púrpuras también ocurrió fuera de las cavidades del soporte, debido a la interacción de la matriz con los cromóforos. Este comportamiento explicó el color rojizo intenso que adquirieron estas matrices. Es decir que aún cuando las especies betacianinas de mayor tamaño fueron atrapadas en la superficie por interacciones con la matriz, solo las especies rojizas como betanidina fueron encapsuladas en los mesoporos, debido a ello fueron resistentes al proceso de degradación.

Un análisis similar permitió explicar el comportamiento del resto de los pigmentos del grupo II: 2p97 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> F2m y 2p97 HNO<sub>3</sub>. Sin embargo en este caso las propiedades de textura de las matrices  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2p97 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2p97 HNO<sub>3</sub> no ofrecieron registros debidos a una matriz compacta. Por el contrario se identificó un incremento en las dimensiones de poro ( $D_p = 9.22$  y  $15.9$  nm y  $V_T = 1.05$  y  $1.09$  cm<sup>3</sup>/g) de estos materiales. Acorde con los registros de textura ( $SSA = 305.0$  y  $333.1$  m<sup>2</sup>/g) estos pigmentos presentaron una ganancia de color de  $\Delta E^* = 98$  y  $44$ . Es decir que en estos pigmentos ocurrió la captura de betacianinas de tipo betanina, sin embargo los registros de color: rojo y naranja de estos materiales permitieron advertir un incremento en la densidad electrónica de los cromóforos debido a su interacción con los soportes de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esta observación se confirmó a través de los registros de reflectancia que presentaron dos bandas de absorción próximas a 488-491 nm y 617-607 nm, además de un registro cromático propio de los pigmentos rojizos (**Tabla 15**). Mientras que los espectros de absorbancia presentaron dos bandas de absorción en 451-448 nm y 541-536 nm.

Este efecto hipsocrómico pronunciado en los tres pigmentos de grupo II permitió confirmar la importancia de los contra-iones en la superficie de la matriz. En otras palabras las superficies de estos soportes presentaron menor acidez respecto a las matrices sulfatadas. Ya sea por remoción de los iones nitrato y cloruro durante el proceso de calcinación a 550 °C o debido a la disminución de acidez aportada por los contra-iones del H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Este efecto de menor acidez en la superficie de los soportes  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2p97 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2p97 HNO<sub>3</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2p97 HCl, también fue registrado mediante los espectros de RMN MAS <sup>27</sup>Al y la disminución de las especies Al<sup>IV</sup> y Al<sup>V</sup> en estos materiales. Es decir que la menor acidez en la superficie de estos soportes permitió la captura de los cromóforos de tipo betanina, sin embargo modificó la densidad electrónica de ellos. Este fenómeno permitió explicar el marcado efecto hipsocrómico de estos pigmentos híbridos.

En conjunto estos resultados de los grupo I y II de los pigmentos híbridos de segunda generación permitieron confirmaron los hallazgos de la primera etapa. Debido a ello se pudo establecer que el SSA y los sitios insaturados de coordinación de aluminio (Al<sup>IV</sup> y Al<sup>V</sup>) se relacionaron con la captura de las betacianinas en superficie. Mientras que la encapsulación en los poros y por consecuencia la estabilidad de los cromóforos, estuvo en función de las dimensiones de los mesoporos ( $D_p$ ) y sus restricciones estéricas ( $V_T$ ).



En el caso de los pigmentos del grupo III, preparados con la tinta F2m en medio acidificado ( $F2m [H^+]$ ), también se confirmaron los desplazamientos hipsocrómicos de los registros de absorbancia y reflectancia, respecto al Std-F2m (**Tabla 15 y Figuras 68 y 69**). Sin embargo la interacción entre los cromóforos y las matrices de  $\gamma-Al_2O_3$  se modificó, como lo demostraron los espectros de absorbancia con un solo máximo de absorción centrado en el rango de 556-541 nm para toda la serie de pigmentos, excepto 2p97 HCl F2m  $[H^+]$ .

Como se comentó en apartados anteriores, en un medio ácido las moléculas de betacianina adquieren menor densidad electrónica, debido a ello su color es más próximo a los tonos púrpura intensos. Por esta razón las moléculas de betacianina capturadas bajo estas condiciones en los soportes de  $\gamma-Al_2O_3$ , exhibieron una población homogénea de sistemas con menor densidad electrónica. Sin embargo esta transformación también fue responsable de la disminución en la ganancia de color de estos pigmentos, como lo demostraron los registros de color ( $\Delta E^* = 36$  a  $80$ ). Tomando en consideración este comportamiento, fue posible verificar los resultados obtenidos para los pigmentos híbridos de los grupos I y II, mediante el análisis de los espectros de absorbancia y reflectancia de la serie de pigmentos del grupo III, teñidos en un medio ácido.

En el caso de los pigmentos 2p1M30d F2m  $[H^+]$ , 2b1M30d F2m  $[H^+]$ , 2p9730d F2m  $[H^+]$  y 2b97 F2m  $[H^+]$ , sus máximos de absorbancia entre 548 a 552 nm permitieron advertir un desplazamiento hipsocrómico poco pronunciado respecto a los pigmentos del mismo tipo, pero sin tratamiento ácido (550 a 552 nm). Debido a que las betacianinas de mayor peso molecular poseen la coloración violeta por sí mismas en medio neutro, la acidificación del medio de tinción no causó grandes cambios en los registros cromáticos de estos materiales. Debido a este comportamiento los registros de reflectancia de este grupo de pigmentos mantuvieron sus patrones característicos debido a la presencia de un cromóforo púrpura. Estos resultados confirmaron la captura de betacianinas del tipo betanina en este subgrupo de pigmentos híbridos.

Por otra parte los pigmentos 2p97 F2m  $[H^+]$ , 2p97  $H_3PO_4$  F2m  $[H^+]$  y 2p97  $HNO_3$  F2m  $[H^+]$  presentaron un solo desplazamiento hipsocrómico definido entre 541 y 552 nm en el máximo de absorción de sus espectros de absorbancia. Mientras que en los pigmentos teñidos en medio neutro, la banda de absorción entre 536 y 548 nm se presentó acompañada de una segunda lectura entre 440 y 451 nm. Tanto el pronunciado efecto hipsocrómico del máximo de absorbancia, como el cambio en los patrones de los espectros de reflectancia, permitieron advertir la captura de las moléculas de betacianina de bajo peso molecular. De esta forma las moléculas de tipo betanidina capturadas en estos materiales presentaron mayor variación de color respecto al cambio de acidez en el medio de tinción.

El pigmento 2p97 HCl F2m  $[H^+]$  fue el único material de esta serie que presentó dos bandas de absorción en su espectro de absorbancia. Sin embargo ambos registros continuaron con la tendencia del efecto hipsocrómico sobre los registros cromáticos. Mientras que en medio ácido las bandas se encontraron en 556 y 432 nm, el pigmento teñido en medio neutro presentó sus registros en 536 y 446 nm. Es decir que aún cuando se observó un efecto hipsocrómico en la banda de transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  de los sistemas betacianina de tipo betanidina, la banda de absorción registrada a menor longitud de onda confirmó la captura de otras especies de menor peso molecular en este material. Este resultado fue acorde con los resultados de textura (SSA,  $D_p$  y  $V_T$ ), el análisis de los espectros de infrarrojo y los espectros de RMN MAS  $^{27}Al$ .



Los resultados anteriores permitieron confirmar nuevamente la captura selectiva de las betacianinas de la fracción F2m en los soportes de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> debido a sus dimensiones mesoporosas. También permitieron verificar la utilidad de los registros de color, absorbancia y reflectancia, para evaluar la interacción del cromóforo con las matrices de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Además se pudo advertir que aun cuando la captura de los cromóforos de betacianina fue selectiva, los otros grupos orgánicos presentes en la fracción F2m también interaccionaron con la superficie de los soportes. Tal como lo demostró el análisis de los espectros de infrarrojo en el apartado anterior. En conjunto estos resultados permitieron sustentar la formulación de un modelo de interacción molecular de la interfase entre las betacianinas y el soporte inorgánico, a través de la medición de los efectos de distribución de la densidad electrónica del sistema cianina intramolecular, caracterizado por los perfiles de captura de los pigmentos híbridos (**Figura 70**).

Tabla 14. Mediciones de color (FORS) en la escala de CIE L\*a\*b\* de la 2ª generación de pigmentos híbridos de los grupos I y II, teñidos con F2m de *Bougainvillea glabra*.

$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	L*	a*	b*	H°	C*	Pigmento	L*	a*	b*	H°	C*	$\Delta E^*$	Abs (nm)	SRF (nm)
<i>Et1M</i>	111.7	-11.2	-8.4	-142.9	14.0	<i>Et1M F2m</i>	64.1	35.8	22.2	31.8	42.1	<b>73.6</b>	<b>447 y 544</b>	<b>483 y 624</b>
<i>Et97</i>	89.7	3.9	-2.4	-31.9	4.5	<i>Et197 F2m</i>	63.6	18.2	2.0	6.2	18.3	<b>30.1</b>	<b>445 y 548</b>	<b>449, 485 y 606</b>
<i>2p1M30d</i>	115.8	-21.0	-36.0	-120.3	41.6	<i>2p1M30d F2m</i>	60.1	37.5	2.3	3.4	37.5	<b>89.4</b>	<b>552</b>	<b>450, 488, 633, 735 y 784</b>
<i>2p97</i>	92.7	2.8	-3.4	-50.4	4.4	<i>2p97 F2m</i>	70.8	35.4	5.6	8.9	35.8	<b>40.3</b>	<b>440 y 548</b>	<b>452, 622, 717 y 784</b>
<i>2p9730d</i>	108.4	-3.9	-4.4	-131.7	5.8	<i>2p9730d F2m</i>	59.0	33.9	-4.2	-7.1	34.2	<b>62.2</b>	<b>552</b>	<b>445, 494 y 630</b>
<i>2b1M30d</i>	116.0	-21.7	-37.3	-120.2	43.1	<i>2b1M30d F2m</i>	64.0	44.6	9.6	12.1	45.6	<b>96.4</b>	<b>551</b>	<b>455, 492, 629 y 752</b>
<i>2b97</i>	97.9	4.5	-2.4	-28.6	5.1	<i>2b97 F2m</i>	61.2	27.9	-1.4	-2.9	28.0	<b>43.5</b>	<b>550</b>	<b>449, 489 y 617</b>
<i>2p97 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></i>	116.0	-20.9	-40.3	-117.3	45.4	<i>2p97 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> F2m</i>	72.6	37.4	26.8	35.6	46.0	<b>98.9</b>	<b>451 y 541</b>	<b>488 y 617</b>
<i>2p97 HNO<sub>3</sub></i>	104.9	2.9	13.9	78.2	14.2	<i>2p97 HNO<sub>3</sub> F2m</i>	72.9	29.2	30.0	45.8	41.9	<b>44.4</b>	<b>448 y 536</b>	<b>491 y 607</b>
<i>2p97 HCl</i>	116.1	-21.2	-42.3	-116.6	47.3	<i>2p97 HCl F2m</i>	75.1	33.4	32.5	44.2	46.5	<b>101.3</b>	<b>446 y 536</b>	<b>490 y 610</b>
<i>F2m<sup>a</sup></i>	27.3	16.2	-14.4	-41.9	21.8	<i>Std-F2m<sup>b</sup></i>	54.1	10.7	-4.9	-24.5	11.7	<b>32.9</b>	<b>563</b>	<b>633</b>

Nota: a. Fracción F2m recuperada del proceso de semi-purificación sin disolvente. b. Pigmento de referencia preparado al 10 % m/m de F2m en TiO<sub>2</sub>.



Tabla 15. Mediciones de color (FORS) en la escala de CIE L\*a\*b\* de la 2ª generación de pigmentos híbridos del grupo III, teñidos con F2m de *Bougainvillea glabra* en medio ácido.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	L*	a*	b*	H°	C*	Pigmento	L*	a*	b*	H°	C*	$\Delta E^*$	Abs (nm)	SRF (nm)
2p1M30d	115.8	-21.0	-36.0	-120.3	41.6	2p1M30d F2m [H <sup>+</sup> ]	73.9	21.0	-9.4	-24.2	23.0	65.0	552	427, 446 y 621
2p97	92.7	2.8	-3.4	-50.4	4.4	2p97 F2m [H <sup>+</sup> ]	56.7	8.9	-2.4	-15.2	9.3	36.5	541	449 y 601
2p9730d	108.4	-3.9	-4.4	-131.7	5.8	2p9730d F2m [H <sup>+</sup> ]	61.6	17.5	-3.6	-11.5	17.8	51.5	548	423, 448 y 615
2b1M30d	116.0	-21.7	-37.3	-120.2	43.1	2b1M30d F2m [H <sup>+</sup> ]	63.7	25.6	-5.6	-12.5	26.2	77.3	550	423, 448 y 624
2b97	97.9	4.5	-2.4	-28.6	5.1	2b97 F2m [H <sup>+</sup> ]	58.5	11.2	-2.5	-12.4	11.5	40.0	542	449, 496 y 605
2p97 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	116.0	-20.9	-40.3	-117.3	45.4	2p97 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> F2m [H <sup>+</sup> ]	65.2	24.6	-5.8	-13.4	25.2	76.4	552	446 y 623
2p97 HNO <sub>3</sub>	104.9	2.9	13.9	78.2	14.2	2p97 HNO <sub>3</sub> F2m [H <sup>+</sup> ]	56.4	15.1	-1.5	-5.5	15.1	52.3	548	447 y 613
2p97 HCl	116.1	-21.2	-42.3	-116.6	47.3	2p97 HCl F2m [H <sup>+</sup> ]	70.3	14.6	13.9	43.6	20.1	80.9	432 y 556*	448 y 601

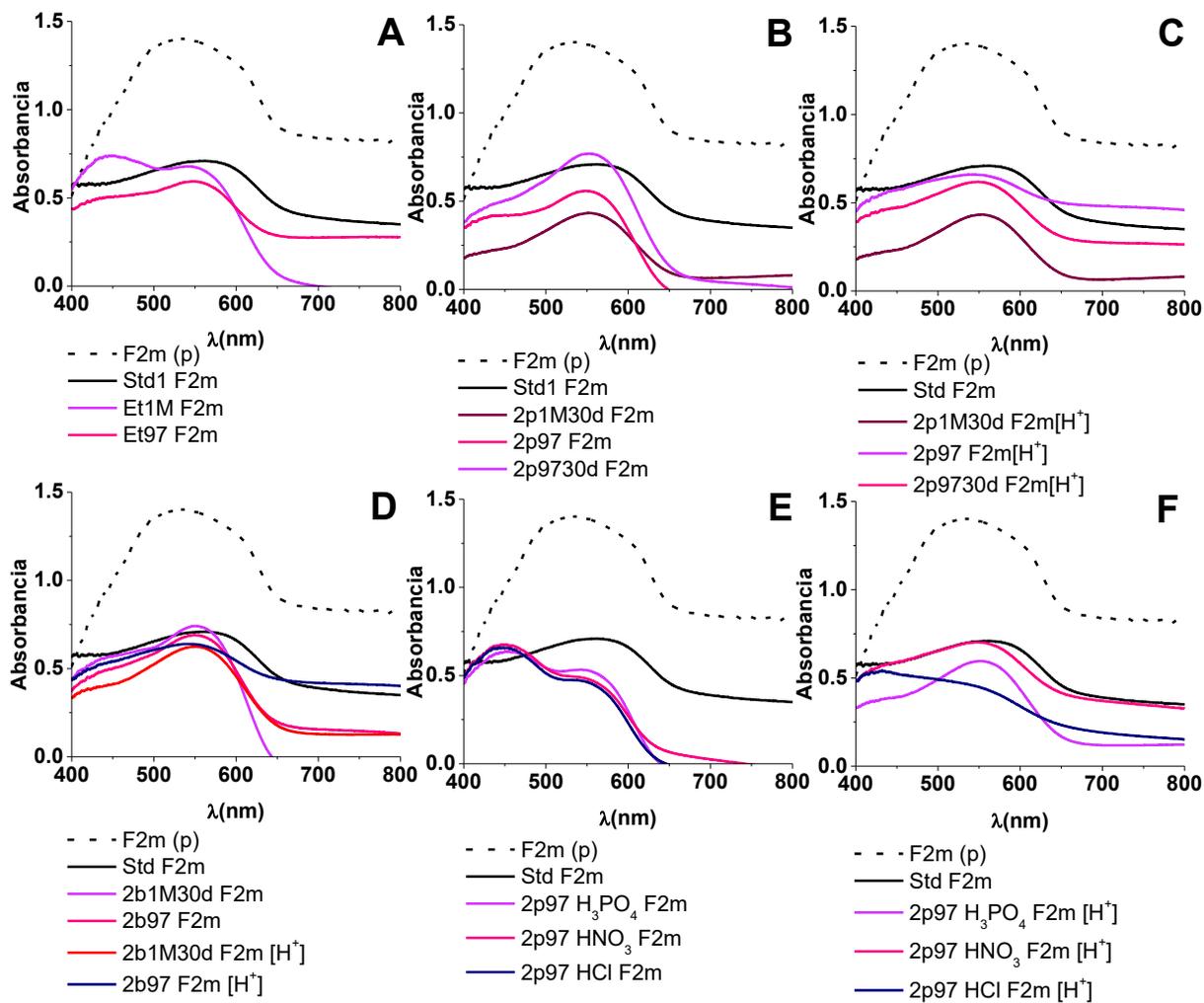


Figura 68. Espectros de absorbancia de los pigmentos híbridos de 2ª generación, teñidos con F2m de *Bougainvillea glabra*, grupos I, II y III. También se presentan las referencias F2m y Std-F2m (10% m/m).

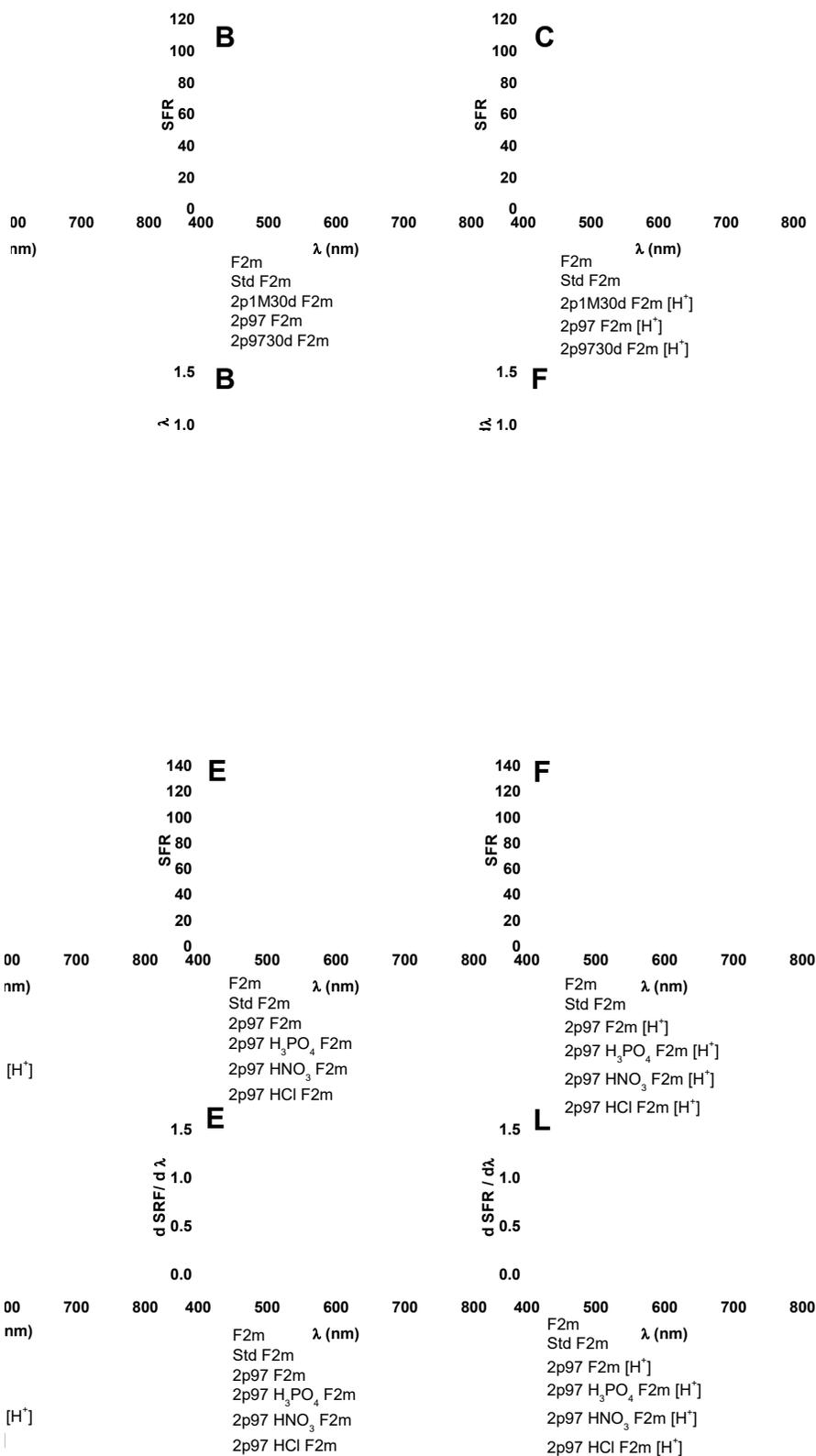


Figura 69. Espectros de reflectancia (arriba) y primera derivada (abajo) de los pigmentos híbridos de 2ª generación, teñidos con F2m de *Bougainvillea glabra*, grupos I, II y III. También se presentan las referencias F2m y Std-F2m (10% m/m).

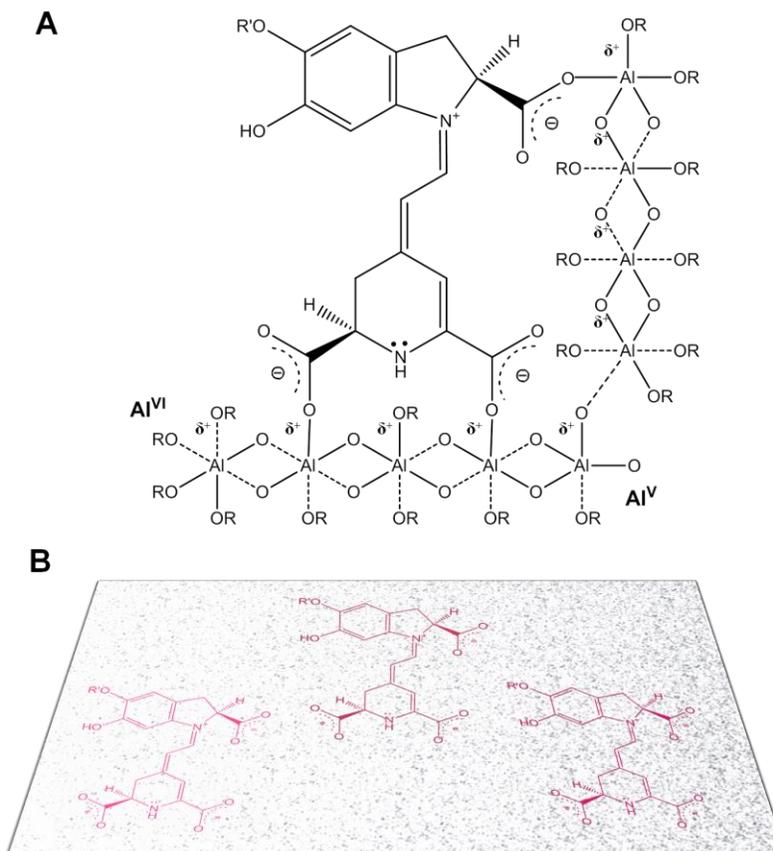


Figura 70. A. Modelo de interacción molecular de la interfase entre los grupos carboxilato de las betacianinas y soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , donde  $\text{R}' = \text{H}$  (betanina) ó  $5'\text{-O-}\beta\text{-glucosa}$  (betalaína). Conforme aumenta la acidez en la superficie del soporte, incrementa el efecto hipsocrómico de los cromóforos. B. La distribución de los carboxilatos en las estructuras de betacianina permiten su interacción con el soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Respecto al análisis de los pigmentos derivados de las diferentes fracciones de *Bougainvillea glabra* morada, roja y amarilla ó grupo IV (Tabla 16 y Figuras 71 y 72), estos permitieron confirmar los patrones de captura de las betalaínas y establecer un perfil general de estos cromóforos soportados en la matriz de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97. Al igual que en los materiales anteriores, los espectros de absorbancia y reflectancia ayudaron a establecer el fenómeno de interacción química en estos pigmentos híbridos. Debido a estos registros y los resultados de los análisis practicados en los pigmentos del grupo IV en los apartados anteriores, fue posible ordenar estos materiales en tres subgrupos.

En el primer subgrupo se encontraron los pigmentos híbridos derivados de las fracciones F1, estos materiales presentaron un intenso color amarillo y la mayor ganancia de color de la serie ( $\Delta E^* = 36$  a  $56$ ). Por otra parte los máximos de absorbancia entre 481 y 487 nm para estos materiales permitieron advertir un aparente efecto batocrómico, respecto al registro de Std-F1m, Std-F1r y Std-F1a en un rango entre 401 a 479 nm. La revisión cuidadosa de los espectros de absorbancia permitió advertir registros con bandas más angostas en el caso de los pigmentos 2p97 F1a, 2p97 F1r y 2p87 F1m que para los materiales de referencia (Tabla 16).



Estos resultados permitieron suponer una composición heterogénea de las fracciones de tipo 1 en Std-F1m, Std-F1r y Std-F1a. Después del proceso de tinción la población de cromóforos sufrió una disminución considerable debido a la captura selectiva de una población de cromóforos, según lo muestran los espectros de absorbancia. Los resultados obtenidos por los análisis de RMN  $^1\text{H}$  y los espectros de infrarrojo en F1 confirmaron la complejidad inicial de esta fracción y permitieron advertir la presencia de precursores de betalaínas como el ácido betalámico, derivados de tipo betaxantina (miraxantina e indicaxantina) y flavonoles (kaempferol y miricetina), además de los derivados de ácidos fenólicos (ácido cafeico y ácido p-hidroxicumárico). Los espectros de reflectancia también presentaron resultados acordes con este análisis y apuntaron a la presencia de al menos dos poblaciones de cromóforos en los pigmentos híbridos de este subgrupo.

Los resultados del análisis de textura para  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 y sus pigmentos híbridos derivados de F1 mostraron un abatimiento considerable del SSA, como lo muestran los registros del soporte ( $472.04\text{ m}^2/\text{g}$ ), respecto a este grupo de pigmentos ( $97.68$  a  $178.56\text{ m}^2/\text{g}$ ). Mientras que las dimensiones porosas de esta matriz permitieron advertir un considerable efecto de restricción estérica durante el proceso de captura debido a sus registros de  $V_T$  ( $0.95\text{ cm}^3/\text{g}$ ) y  $D_p$  ( $3.2\text{ nm}$ ). El cambio en la distribución del  $D_p$  ( $6.1$  a  $15.9\text{ nm}$ ) y el  $V_T$  ( $0.33$  a  $0.65\text{ cm}^3/\text{g}$ ) registrado para los pigmentos híbridos de este subgrupo permitió advertir una buena eficiencia de captura de estas tintas. Es decir que ambas poblaciones de cromóforos capturados en estos soportes deben ser de dimensiones menores y preferentemente con longitudes de onda cercanas a  $574$  a  $582\text{ nm}$  del color amarillo.

Por otra parte los espectros de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  mostraron una disminución de las especies  $\text{Al}^{\text{IV}}$  y  $\text{Al}^{\text{V}}$  menos pronunciada de este subgrupo de pigmentos. Es decir que las interacciones por grupos carboxilato debido a la presencia de cromóforos como ácido betalámico y los derivados de betaxantinas es menor en esta colección de muestras. Una segunda revisión a los espectros de reflectancia de estos materiales permitió advertir una menor población de cromóforos asociada al registro entre  $596$  y  $607\text{ nm}$ , una lectura próxima al comportamiento de la betacianinas de los pigmentos de los grupos anteriores, con un efecto hipsocrómico moderado (Std-F2m =  $633\text{ nm}$ ) debido a la modificación del sistema cianina intramolecular. Mientras que la segunda población presentó una distribución mayoritaria en el rango de  $480$  a  $519\text{ nm}$ , con un efecto hipsocrómico mayor. De acuerdo a estos resultados las dos poblaciones presentes en los pigmentos híbridos del subgrupo F1 son principalmente derivados de flavonoles, además de betalaínas de tipo betaxantina.

En el segundo subgrupo de pigmentos se encontraron los derivados de las fracciones F2 con registros de ganancia de color centrados entre  $\Delta E^* = 40$  y  $48$ . En este caso los espectros de absorbancia y reflectancia de estos materiales mostraron tres patrones similares.

El análisis del pigmento híbrido 2p97 F2a mostró un máximo de absorbancia en  $480\text{ nm}$ , un moderado desplazamiento hipsocrómico respecto a la referencia Std-F2a. Mientras que el registro de reflectancia nuevamente presentó dos bandas ( $595$  y  $511\text{ nm}$ ), un resultado similar al presentado por el pigmento 2p97 F1a. Sin embargo en el registro de 2p97 F2a la proporción de las bandas fue opuesta. Es decir que en este pigmento ocurrió una mayor ganancia de especies betaxantinas respecto al pigmento F1 correspondiente. Este incremento en la proporción de betaxantinas fue confirmado con los resultados del análisis de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  de ambos pigmentos, debido a la disminución pronunciada de 2p97 F2a respecto a 2p97 F1a.



Un comportamiento semejante se observó en los pigmentos 2p97 F2r y 2p97 F2m, cuyos registros de absorbancia (437 y 536 nm) también mostraron un efecto hipsocrómico respecto a los controles Std-F2r (441 y 563 nm). Ello permitió confirmar nuevamente una interacción química entre los cromóforos de las fracciones F2r y F2m. Estos dos materiales también mostraron un incremento en sus máximos de reflectancia debidos a la presencia de derivados de betalaínas en 604 nm para 2p97 F2r y 622 nm para 2p97 F2m. Estos registros se mostraron acordes con los resultados del análisis de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  y permitieron advertir una mayor proporción de betacianinas en las fracciones F2, debido a la disminución pronunciada de las especies  $\text{Al}^{\text{IV}}$  y  $\text{Al}^{\text{V}}$  en estos pigmentos híbridos.

Los análisis de textura confirmaron los hallazgos anteriores y mostraron un abatimiento de SSA menos pronunciado en este subgrupo de materiales (195.66 a 222.47  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Respecto a la distribución del  $D_p$  (4.2, 4.7 y 4.2 nm) y el  $V_T$  (0.64, 0.57 y 0.58  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) se observó un perfil de captura bien delimitado. Estos resultados, junto con los análisis de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$ , espectroscopia de infrarrojo y registros cromáticos, confirmaron la captura selectiva de betacianinas de un solo tipo. Debido a los registros de absorbancia y reflectancia el cromóforo capturado fue betanidina.

A partir de los resultados anteriores fue posible interpretar el subgrupo de pigmentos híbridos derivados de la fracción F3. En este caso los patrones de absorbancia y reflectancia mostraron también registros similares a los subgrupos 1 y 2, pero con una pronunciada disminución en la intensidad de las bandas de reflectancia entre 450 y 545 nm, también acompañadas de un desplazamiento hipsocrómico de los máximos de absorbancia entre 443 y 490 nm, respecto a la diluciones físicas en  $\text{TiO}_2$  Std-F3m (550 nm) y Std-F3r (618 nm). Además del un pequeño registro entre 674 y 689 nm para los pigmentos híbridos 2p97 F3m y 2p97 F3r. El abatimiento en el registro de ganancia de color ( $\Delta E^* = 19$  a 37) y los registros de textura para los pigmentos 2p97 F3m, 2p97 F3r y 2p97 F3a, confirmó la captura heterogénea de varias especies, entre ellas betacianinas de mayor peso molecular, es decir con un mayor número de residuos glucosídicos.

Finalmente el grupo V de pigmentos híbridos teñidos con cromóforos de control (ácido carmínico, purpurina, alizarina, curcumina y fluoresceína), permitió identificar algunos patrones de captura propios de la matriz  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97. Además de evaluar el efecto de la estructura química en el proceso de captura de los cromóforos con el fin de reconocer patrones específicos de la familia de betalaínas. En este grupo de pigmentos híbridos también se emplearon diluciones de referencia de los cromóforos en  $\text{TiO}_2$ , pero en esta ocasión bajo dos concentraciones: 10% m/m y 2.5% m/m (**Tabla 17 y Figuras 74 y 75**). Estos estándares permitieron verificar el efecto de la concentración en los espectros de reflectancia, además de validar el efecto de los desplazamientos hipsocrómicos en los registros cromáticos.

Los registros de ganancia de color de este grupo presentaron valores similares al resto de los pigmentos ( $\Delta E^* = 41$  a 72). Esta relación entre los pigmentos híbridos derivados de cromóforos hidroxiantraquinona también se observó en los análisis de SSA donde las áreas de los pigmentos 2p97 AcC (306.4  $\text{m}^2/\text{g}$ ), 2p97 Purp (310.8  $\text{m}^2/\text{g}$ ) y 2p97 Aliz (316.0  $\text{m}^2/\text{g}$ ) permitieron confirmar que mientras menor es el registro de área de superficie, mayor fue la ganancia de color. Por otra parte, tanto la disminución de sitios de  $\text{Al}^{\text{IV}}$  y  $\text{Al}^{\text{V}}$  verificada por RMN MAS  $^{27}\text{Al}$ , así como los análisis de textura para los pigmentos con ácido carmínico ( $V_T = 1.07 \text{ cm}^3/\text{g}$  y  $D_p = 12.1 \text{ nm}$ ), purpurina ( $V_T = 1.08 \text{ cm}^3/\text{g}$  y  $D_p = 12.1 \text{ nm}$ ), y alizarina ( $V_T = 1.13 \text{ cm}^3/\text{g}$  y  $D_p = 12.1 \text{ nm}$ ) confirmó la tendencia



mostrada por este subgrupo de materiales. Esta información sobre la estructura química de los cromóforos se confirmó mediante sus espectros de absorbancia y reflectancia.

Estos resultados nuevamente permitieron verificar que en una familia de cromóforos de estructura química similar, la interacción de éstos con el soporte inorgánico de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  estableció una serie de registros cromáticos específicos. El análisis detallado de estos registros también permitió advertir que el pigmento formado con ácido carmínico generó mayor ganancia de color, respecto al cromóforo de purpurina, que a su vez obtuvo mayor ganancia de color que el pigmento formado con alizarina. Es decir que conforme se incrementó el número de subsistemas  $\beta$ -ceto-enol en esta serie, se incrementó la ganancia de color.

Sin embargo la revisión de los registros cromáticos advirtió que los máximos de absorbancia de 2p97 AcC (533 y 556 nm), 2p97 Purp (508 y 538 nm) y 2p97 Aliza (505 nm) trajeron consigo un desplazamiento batocrómico respecto al los materiales de control: Std-AcC1 (528 nm), Std-AcC2 (537 nm), Std-Purp1 (491 y 522 nm), Std-Purp2 (509 nm), Std-Aliza1 (492 nm) y Std-Aliza2 (476 nm). Es decir que la formación de quelatos del subsistema  $\beta$ -ceto-enol de las hidroxiantraquinonas con la superficie de los soportes de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , llevó al incremento de la densidad electrónica de los grupos cromóforos. En el caso de los sistemas hidroxiantraquinona dicho cambio en la densidad electrónica se relacionó con la deslocalización de la carga del sistema  $\beta$ -ceto-enol debido a la formación de un ciclo de seis miembros que se completa con la formación del compuesto de coordinación entre la hidroxiantraquinona y aluminio. (**Figura 75**). Debido a que las estructuras de kaempferol y miricetina también poseen en su estructura el sistema  $\beta$ -ceto-enol, el comportamiento anterior permitió confirmar el efecto batocrómico observado en las bandas de reflectancia menores a 520 nm de los favonoles, en los espectros de la familia de pigmentos híbridos F1, F2 y F3 (**Figura 72**).

Cabe señalar que los registros del pigmento 2p97 AcC fueron aquellos con un desplazamiento batocrómico menor, una característica que compartió con fluoresceína, otro cromóforo de esta serie que presentó un alto registro en la ganancia de color ( $\Delta E^* = 72$ ). Este último pigmento híbrido también mostró un desplazamiento batocrómico en su máximo de absorbancia con un registro en 490 nm, un registro mayor al presentado por sus referencias: Std-Flu1 (466 y 489 nm) y Std-Flu2 (478 nm). Sin embargo ambos cromóforos poseen estructuras químicas diferentes, excepto por la presencia de un grupo carboxilato incluido en un sistema de alta densidad electrónica.

Como se revisó en los párrafos anteriores, los resultados del análisis de los pigmentos híbridos de betalainas capturados en las matrices de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mostraron mayor efecto hipsocrómico para los pigmentos derivados de betacianinas (betanina y betanidina) con tres grupos carboxilatos en un sistema de conjugado, respecto a los derivados de ácido betalámico en F1 con solo dos grupos carboxilato. Es decir que mayor número de grupos carboxilato en la estructura del cromóforo permitió mayor interacción con las matrices de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

A su vez la formación de compuestos de coordinación entre los grupos cromóforos y las matrices de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  permitió el registro de dos tendencias. La primera de ellas respecto a las betalainas, cuya formación de compuestos de coordinación con el soporte siempre mostró un efecto hipsocrómico, este registro demostró la interacción química entre el cromóforo y el soporte, además de encontrarse en concordancia con los reportes



publicados de formación de compuestos de coordinación de betalainas con cationes metálicos <sup>125, 126</sup>. Mientras que la interacción de los grupos hidroxiantraquinona con los soportes de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentó un efecto batocrómico debido al incremento de deslocalización de la carga del subsistema  $\beta$ -ceto-enol.

El análisis de los parámetros de textura del pigmento 2p97 Cur (SSA= 162.27 m<sup>2</sup>/g, D<sub>p</sub>= 5.4 nm y V<sub>T</sub>= 0.48 cm<sup>3</sup>/g) confirmó un patrón de captura eficiente de este cromóforo. Como se observó en estos registros, el resguardo de curcumina en los mesoporos fue menor en comparación con su captura en superficie, como también lo mostraron los espectros de RMN MAS <sup>27</sup>Al con una disminución menor de las especies Al<sup>IV</sup> y Al<sup>V</sup> en el pigmento 2p97 Cur.

Finalmente la evaluación de los estándares mediante los espectros de reflectancia permitió sugerir una posible captura de este grupo de cromóforos superior al 10% m/m, sin embargo esta medición solo fue parcial, ya faltaron elementos que permitieran evaluar la linealidad en el patrón de los espectros de reflectancia respecto a la concentración de los cromóforos en este trabajo.

Tabla 16. Mediciones de color (FORS) en la escala de CIE L\*a\*b\* de la 2ª generación de pigmentos híbridos del grupo IV y sus referencias en TiO<sub>2</sub>. Las tinciones de este grupo fueron con las fracciones F1, F2 y F3 de *Bougainvillea glabra* (morada, roja y amarilla).

Pigmento	L*	a*	b*	H°	C*	ΔE*	Abs (nm)	SRF (nm)	Estándar	L*	a*	b*	H°	C*	ΔE*	Abs (nm)	SRF (nm)
2p97 F1m	81.9	13.0	29.5	66.2	32.3	36.1	487	519 y 596	Std F1m	61.0	8.4	17.3	64.1	19.2	19.5	401	509 y 598
2p97 F1r	78.7	18.5	48.0	69.0	51.4	55.5	481	507 y 596	Std F1r	67.2	10.0	17.0	59.6	19.7	13.7	401	509 y 601
2p97 F1a	79.6	23.9	47.1	63.1	52.8	56.2	484	480, 496 y 607	Std F1a	65.5	9.4	18.5	63.1	20.7	15.5	479	508 y 601
2p97 F2m	70.8	35.4	5.6	8.9	35.8	40.3	441 y 536	622	Std F2m	54.1	10.7	-4.9	-24.5	11.7	32.9	563	633
2p97 F2r	77.3	26.9	35.1	52.5	44.2	48.0	437 y 535	478 y 604	Std F2r	55.7	10.5	7.2	34.3	12.7	26.0	441	505 y 602
2p97 F2a	84.6	25.3	33.8	53.2	42.2	44.2	480	511 y 595	Std F2a	70.4	13.1	7.2	28.8	15.0	14.0	491	501 y 614
2p97 F3m	82.7	17.3	5.8	18.6	18.2	19.9	433 y 546	450 y 602	Std F3m	55.6	6.0	-2.0	-18.0	6.3	29.8	550	614
2p97 F3r	76.9	19.6	25.9	52.9	32.5	37.3	445	500, 593 y 674	Std F3r	61.8	11.2	4.3	21.2	12.0	21.7	490	503, 618 y 678
2p97 F3a	75.0	13.2	10.9	39.5	17.2	25.0	490	545, 597 y 689									

Tabla 17. Mediciones de color (FORS) en la escala de CIE L\*a\*b\* de los pigmentos híbridos del grupo V. Los cromóforos incluidos fueron: fluoresceína, curcumina, alizarina, purpurina y ácido carmínico.

Pigmento	L*	a*	b*	H°	C*	ΔE*	Abs (nm)	SFR (nm)
2p97 Flu	79.0	17.9	66.1	74.8	68.5	72.4	490	526, 588,
2p97 Cur	74.6	24.2	58.5	67.6	63.3	68.0	470	538 y 791
2p97 Aliz	42.5	27.7	9.2	18.3	29.2	57.4	505	607
2p97 Pur	36.6	25.6	2.8	6.2	25.8	60.8	508 y 538	516, 580 y 789
2p97 AcC	25.6	25.8	-13.6	-27.8	29.2	71.7	533 y 556	679
2p97 F2m	70.8	35.4	5.6	8.9	35.8	40.3	440 y 548	452, 622, 717 y 784

Tabla 18. Mediciones de color (FORS) en la escala de CIE L\*a\*b\* de referencias en TiO<sub>2</sub> del grupo V. Los cromóforos incluidos fueron: fluoresceína, curcumina, alizarina, purpurina y ácido carmínico.

Estándar	L*	a*	b*	H°	C*	ΔE*	Abs (nm)	SFR (nm)
Std Flu1	62.4	20.5	32.2	57.5	38.2	28.6	466 y 489	536, 586, 647 y 726
Std Flu2	68.7	10.3	18.6	61.0	21.3	12.8	478	531, 599, 651 y 724
Std Cur1	78.7	4.1	7.6	61.3	8.6	7.7	401	526 y 681
Std Cur2	82.2	5.7	13.5	67.1	14.7	2.5	401	530 y 724
Std Aliza1	60.4	13.5	17.3	52.1	22.0	21.2	492	557, 667 y 760
Std Aliza2	75.6	13.3	15.4	49.2	20.3	8.1	476	576, 670 y 765
Std Purp1	52.5	14.3	8.7	31.2	16.7	29.5	491 y 522	508, 598 y 764
Std Purp2	62.3	14.1	4.9	19.1	14.9	21.8	509	537, 597 y 761
Std AcC1	59.2	11.0	0.7	3.6	11.0	25.7	528	571, 634, 695 y 741
Std AcC2	76.4	4.0	-0.2	-2.8	4.1	15.7	537	576, 618, 628 y 695

Nota: La diluciones en TiO<sub>2</sub> fueron al 10% m/m (Std 1) y al 2.5/ m/m (Std 2)

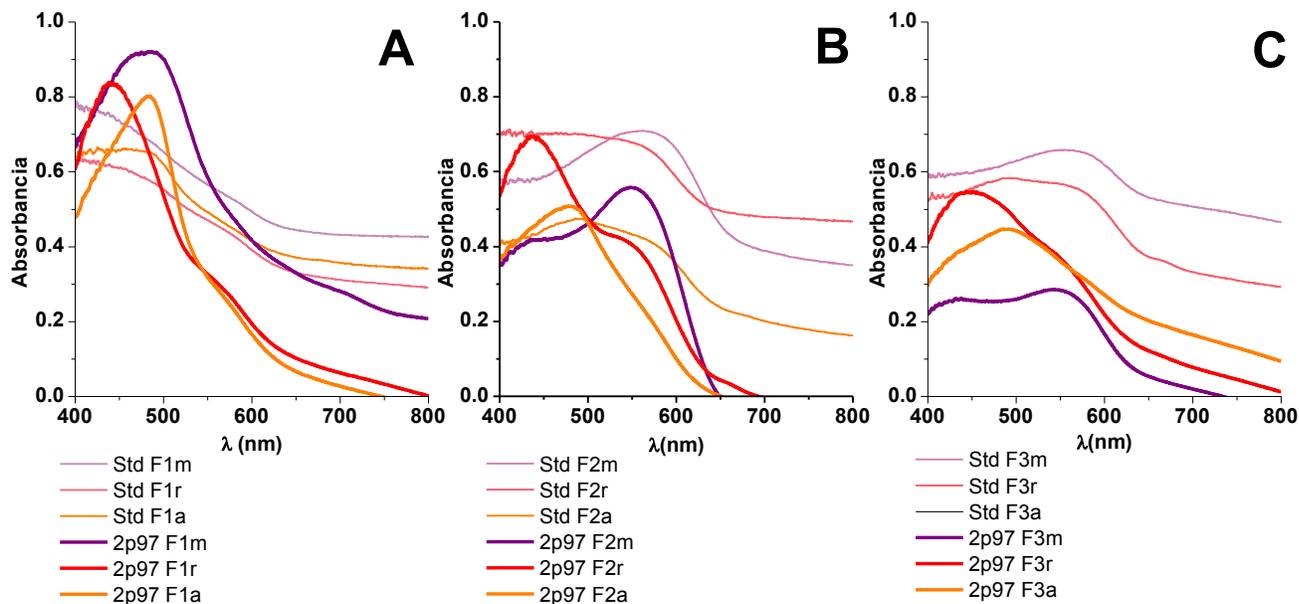


Figura 71. Espectros de absorbancia de los pigmentos híbridos de 2ª generación del grupo IV teñidos las fracciones F1 (A), F2 (B) y F3 (C) de *Bougainvillea glabra* y sus estándares al 10% en TiO<sub>2</sub>.

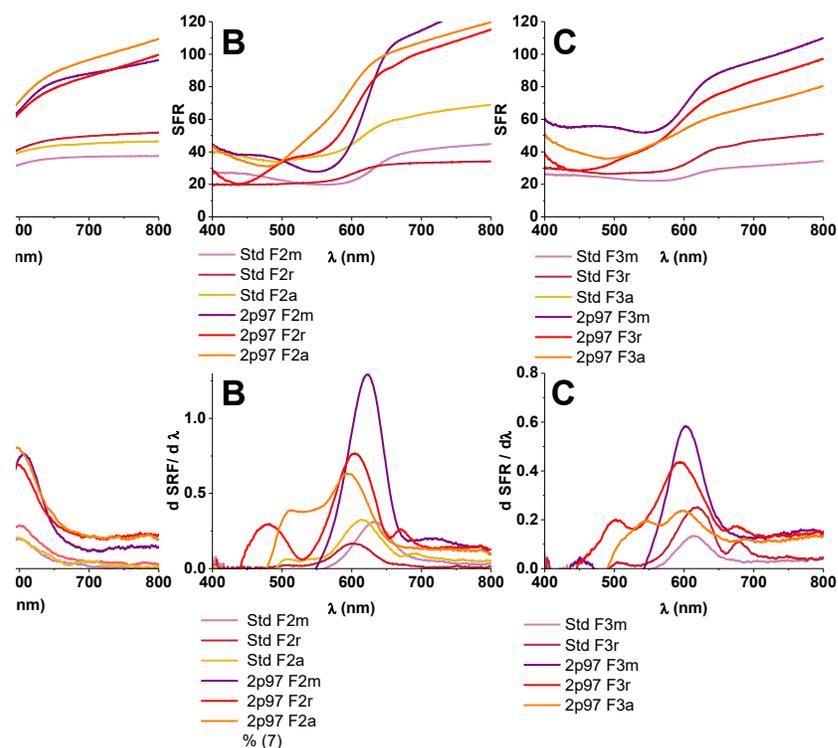


Figura 72. Espectros de reflectancia (*arriba*) y primera derivada (*abajo*) de los pigmentos híbridos de 2ª generación, teñidos las fracciones F1 (A), F2 (B) y F3 (C) de *Bougainvillea glabra*, grupo IV. También se presentan los estándares Std1 al 10% en TiO<sub>2</sub>.

Figura 73. Espectros de absorbancia de los pigmentos híbridos de 2ª generación grupo V y sus referencias en TiO<sub>2</sub>. Los cromóforos incluidos fueron: ácido carmínico (A), purpurina (B), alizarina (C), curcumina (D), fluoresceína (E) y betaninas (F).

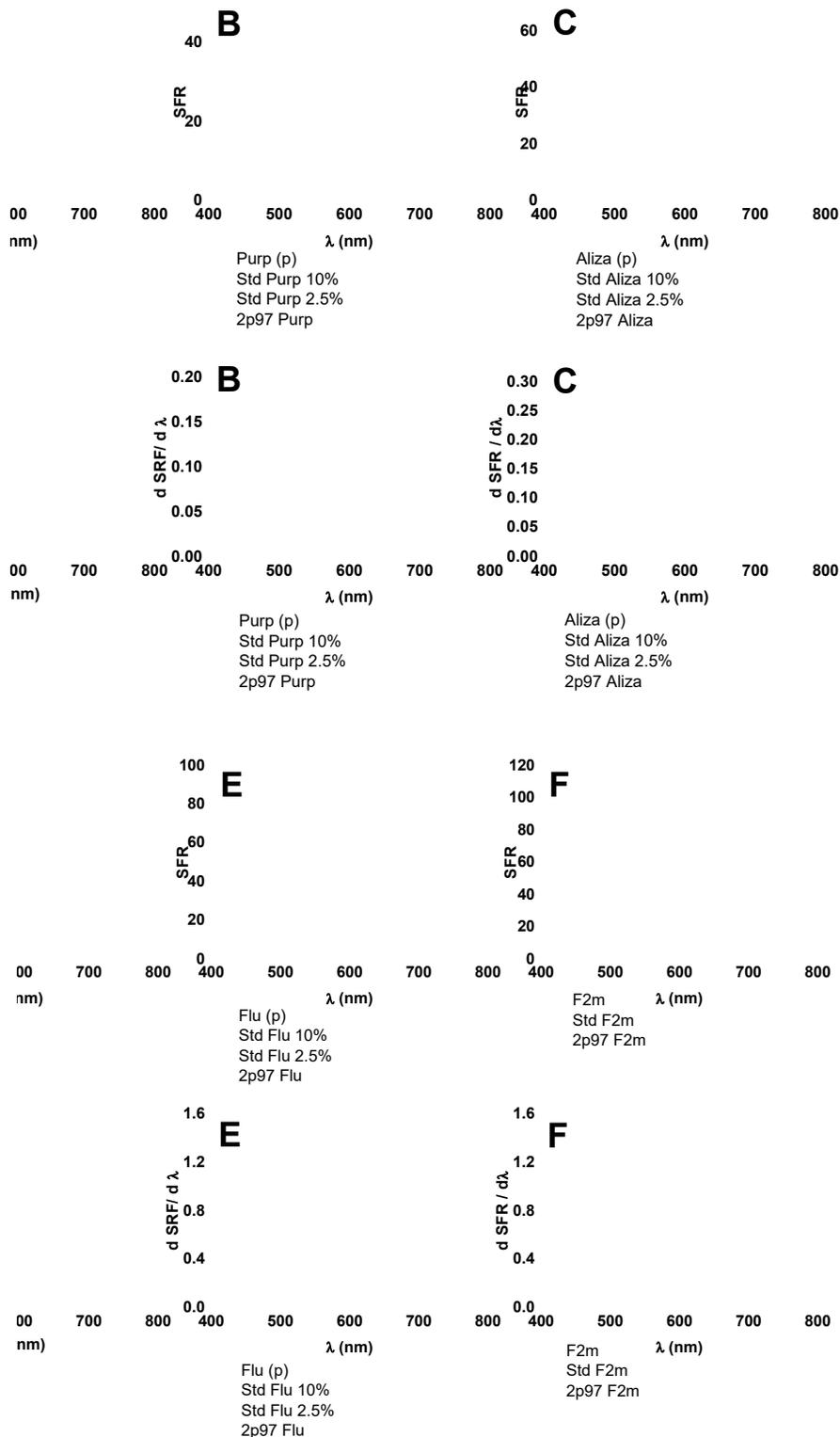


Figura 74. Espectros de reflectancia (*arriba*) y primera derivada (*abajo*) de los pigmentos híbridos de 2ª generación grupo V y sus referencias en TiO<sub>2</sub>. Los cromóforos incluidos fueron: ácido carmínico (A), purpurina (B), alizarina (C), curcumina (D), fluoresceína (E) y betaninas (F).

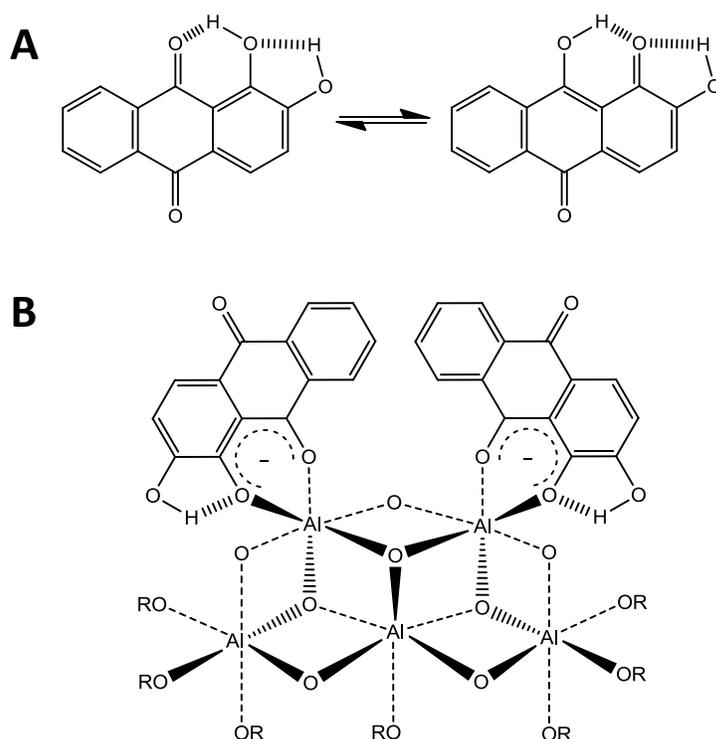


Figura 75. A. Esquema del equilibrio entre los tautómeros de alizarina debido al intercambio del protón del sistema intramolecular  $\beta$ -ceto-enol<sup>127</sup>. B. Esquema de la posible interacción entre los sistemas de tipo hidroxiantraquinona como alizarina y  $\gamma$ - $Al_2O_3$ <sup>128</sup>.

El resultado de los análisis termogravimétricos (TG) también confirmaron un patrón para los pigmentos derivados de betalaínas (**Figuras 76 y 77**). Los pigmentos derivados de las tintas de *Bougainvillea glabra* presentaron un patrón definido por cuatro etapas de pérdida, la primera de ellas fue registrada en un rango de 47-80 °C con un cambio de pendiente definido que se observó como un pico agudo después del análisis diferencial del termograma. Esta primera pérdida de peso correspondió a las partículas volátiles presentes en la superficie del soporte inorgánico, es decir partículas de metanol adsorbidas débilmente en la matriz.

La segunda pérdida de peso en el termograma de los pigmentos híbridos fue identificada como un breve cambio de pendiente alrededor de 120 °C, este registro marcado por un hombro en el análisis diferencial se debió a la pérdida de los materiales orgánicos en la superficie de los pigmentos. Es decir aquellos compuestos orgánicos que establecieron alguna asociación por la superficie del soporte. En este grupo de compuestos se encontraron las betacianinas y otros cromóforos como fue el caso de las flavonas presentes en el pigmento 2p97 F1m.

El tercer registro en el termograma de los pigmentos fue la pérdida de peso entre 294 a 325 °C, esta etapa se relacionó con la liberación de los materiales orgánicos capturados al interior de los mesoporos. El ancho de los picos obtenidos del análisis diferencial dio una idea de la composición heterogénea de cromóforos capturados en estos compartimentos. El resto de los registros observados entre 618 y 850 °C se debió a la pérdida del agua estructural que permitió el cambio de la fase  $\gamma$ - $Al_2O_3$  a  $\delta$ - $Al_2O_3$ .



En el caso de los termogramas de los pigmentos híbridos del grupo V, se observaron algunas diferencias significativas. En estos registros la primer pérdida de peso ocurrió entre 73 y 95 °C. El análisis diferencial en este rango mostró un cambio de pendiente asociado con las moléculas presentes en la superficie de la matriz  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El incremento de temperatura en este registro advirtió un cambio en las interacciones de superficie por el disolvente. Tomando bajo consideración los registros del SSA de esta serie de pigmentos, se pudo señalar que la captura eficiente de estos cromóforos en la superficie del soporte inorgánico incrementó las interacciones de afinidad de la superficie por el disolvente.

El siguiente cambio observado fue el ensanchamiento del registro de la segunda pérdida de peso, presentado por el análisis diferencial como una pendiente pronunciada que abarcó el rango entre 118 y 232 °C. En esta fracción del termograma se consideraron dos registros de pérdida de peso, es decir la pérdida de los componentes orgánicos de la superficie y la pérdida de los componentes orgánicos capturados en los mesoporos. La sobre posición de ambos registros permitió señalar la saturación de la superficie del soporte  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  2p97, respecto a los pigmentos híbridos de betalaínas naturales. Como lo confirmaron nuevamente los registros de SSA y los espectros de reflectancia de los pigmentos del grupo V.

Una posible explicación a este comportamiento se relacionó con el incremento en la concentración de las tintas empleadas (0.1 mM), respecto a la concentración disponible de betalaínas naturales en las fracciones F1, F2 y F3. Este resultado advirtió que después de cierta concentración en la tinta se alcanza la saturación de la superficie del soporte. Debido a ello los distintos colorantes pueden ocupar ambos espacios. La geometría plana y alto contenido de sistemas  $\beta$ -ceto-enol en estos cromóforos, respaldó esta suposición. En contraste una concentración menor de la tinta permitió advertir un proceso de captura diferenciado entre la superficie y los mesoporos, como lo mostraron los termogramas.

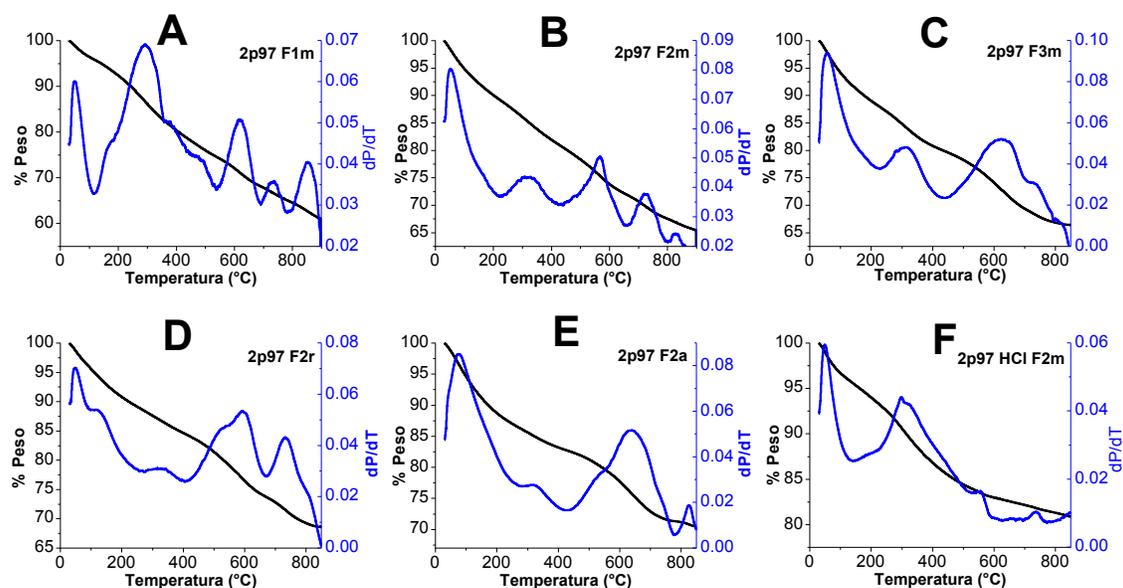


Figura 76. Termogramas (negro) y su análisis diferencial (azul) para algunos de los pigmentos híbridos teñidos con las tintas derivadas de *Bougainvillea glabra*.

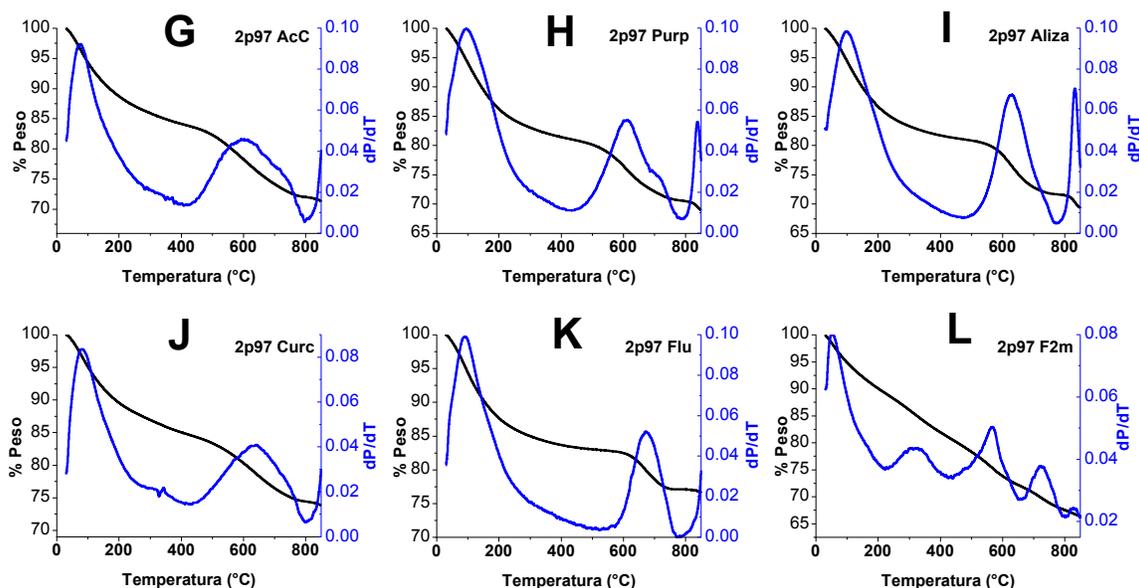


Figura 77. Termogramas (*negro*) y su análisis diferencial (*azul*) para algunos de los pigmentos del grupo V, teñidos con ácido carmínico (G), purpurina (H), alizarina (I), curcumina (J), fluoresceína (K) y la fracción F2m (L).

Como parte final de este apartado a continuación se presenta un resumen de los pigmentos híbridos de segunda generación (**Tabla 19**). Este registro presenta una síntesis de los perfiles de captura encontrados para cada subgrupo de materiales, donde se integraron algunas de las principales características que permitieron definir el proceso de captura de cada uno de los pigmentos. Los registros permitieron advertir dos patrones generales en el proceso de captura de los grupos cromóforos. Por una parte el proceso relacionado con el SSA del soporte inorgánico se relacionó con la captura de los cromóforos principalmente en la superficie de estos materiales. Debido a ello éste proceso de captura fue más sensible a los cambios de acidez en la superficie del soporte. Por otra parte la captura dentro de los mesoporos de la matriz se encontró mediada por las restricciones estéricas del soporte ( $D_p$  y  $V_T$ ), la presencia de sitios de coordinación insaturados de aluminio ( $Al^{IV}$  y  $A^{IV}$ ) y las dimensiones del cromóforo. Cabe decir que ambos procesos de captura ocurrieron simultáneamente en algunos subgrupos.

En el caso de la captura de betalaínas en los soportes de  $\gamma-Al_2O_3$ , se observó que su interacción con el soporte siempre llevó a un desplazamiento hipsocrómico de los registros de absorbancia y reflectancia. Los espectros de RMN MAS  $^{27}Al$  y los registros cromáticos de las betalaínas y los otros grupos cromóforos en los pigmentos híbridos de esta segunda generación, permitieron comprobar dos tendencias respecto a los grupos funcionales en las estructuras químicas de los cromóforos. Mientras que la disminución de la densidad electrónica de los grupos carboxilato de betalaínas llevó a un efecto hipsocrómico, la deslocalización de la carga en el sistema  $\beta$ -ceto-enol de los cromóforos hidroxiantraquinona incrementó la densidad electrónica, debido a ello se observó un efecto batocrómico en los pigmentos híbridos derivados de estos grupos cromóforos. La presencia de sitios de coordinación de insaturados de aluminio y la acidez del soporte, fueron factores clave en la modulación del efecto anterior, como lo mostraron los resultados.

Tabla 19. Resumen de los perfiles de captura de los pigmentos de segunda generación.

Grupo de pigmentos	Matrices $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Propiedades	Subgrupo de pigmentos	Cromóforos capturados	Características relevantes del perfil
Grupo I. Variaciones de síntesis (disolvente y maduración).	2p1M30d	SSA= 365 y 439 m <sup>2</sup> /g; D <sub>p</sub> = 10.5 y 12.1 nm y catalizador: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	2p1M30d F2m	Betanina	$\Delta E^*$ = 89.4 y 96.4; SSA= 243 y 230 g/m <sup>2</sup> ; Abs <sub>max</sub> = 552 y 551 nm (hipsocrómico) y $\downarrow$ Al <sup>IV</sup> .
	2b1M30d		2b1M30d F2m		
	2p9730d	SSA= 356 y 260 g/m <sup>2</sup> ; D <sub>p</sub> = 3.7 y 5.4 nm; catalizador: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	2p9730d F2m	Betanina	$\Delta E^*$ = 62 y 43; SSA= 152 g/m <sup>2</sup> ; D <sub>p</sub> = 3.7 y 5.4 nm; Abs <sub>max</sub> = 551 y 548 nm (hipsocrómico) y $\downarrow$ Al <sup>IV</sup> .
	2b97		2b97 F2m		
	2p97	SSA= 472 y 270 m <sup>2</sup> /g; D <sub>p</sub> = 3.2 a 7.0 nm; catalizador: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	2p97 F2m	Betanina	$\Delta E^*$ = 40 y 30; SSA= 222 y 127 g/m <sup>2</sup> ; Abs <sub>max</sub> = 440 a 445 (1) y 548 (2) nm (hipsocrómico) y $\downarrow$ Al <sup>IV</sup> .
	Et97		Et97 F2m		
Et1M	SSA= 340 y 322 g/m <sup>2</sup> (Iso. V); D <sub>p</sub> = 6.1 y 9.2 nm; catalizadores: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y HCl.	Et1M F2m	Betanidina	$\Delta E^*$ = 73 y 101; SSA= 63 y 139 g/m <sup>2</sup> ; Abs <sub>max</sub> = 446 y 447 nm (1) y 536-544 nm (2); [hipsocrómico] y $\sim$ Al <sup>IV</sup> .	
Grupo II. Variaciones de síntesis. (catalizador)	2p97 HCl	SSA= 305 y 333 g/m <sup>2</sup> ; D <sub>p</sub> = 15.9 y 9.2 nm; V <sub>r</sub> = 1.0 cm <sup>3</sup> /g; catalizadores: H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> y HNO <sub>3</sub> .	2p97 HCl F2m	Betanina	$\Delta E^*$ = 98 y 44; SSA= 150 y 234 g/m <sup>2</sup> ; Abs <sub>max</sub> = 451 y 448 nm (1) y 541 y 536 nm (2) [hipsocrómico] y $\sim$ Al <sup>IV</sup> .
	2p97 HNO <sub>3</sub>		2p97 HNO <sub>3</sub> F2m		
	2p97 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		2p97 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> F2m		
Grupo III. Tinción en medio ácido.	2p1M30d	SSA= 365 y 439 m <sup>2</sup> /g; D <sub>p</sub> = 10.5 y 12.1 nm y catalizador: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	2p1M30d F2m [H <sup>+</sup> ],	Betanina	$\Delta E^*$ = 65 y 77; SSA= 230 y 243 g/m <sup>2</sup> ; Abs <sub>max</sub> = 552 y 550 nm [hipsocrómico].
	2b1M30d		2b1M30d F2m [H <sup>+</sup> ],		
	2p9730d	SSA= 356 y 260 g/m <sup>2</sup> ; D <sub>p</sub> = 3.7 y 5.4 nm; catalizador: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	2p9730d F2m [H <sup>+</sup> ],	Betanina	$\Delta E^*$ = 51 y 40; SSA= 139 g/m <sup>2</sup> ; Abs <sub>max</sub> = 548 y 542 nm [hipsocrómico].
	2b97		2b97 F2m [H <sup>+</sup> ],		
	2p97	SSA= 472 y 333 g/m <sup>2</sup> ; D <sub>p</sub> = 3.2 y 9.2 nm; catalizador: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .	2p97 F2m [H <sup>+</sup> ],	Betanina	$\Delta E^*$ = 36 y 76; SSA= ND; Abs <sub>max</sub> = 541 y 548 nm [hipsocrómico].
	2p97 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		2p97 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> F2m [H <sup>+</sup> ],		
	2p97 HNO <sub>3</sub>	SSA= 305 y 322 g/m <sup>2</sup> ; D <sub>p</sub> = 15.9 y 9.2 nm; catalizador: HNO <sub>3</sub> y HCl.	2p97 HNO <sub>3</sub> F2m [H <sup>+</sup> ],	Betanidina	$\Delta E^*$ = 52 y 80; SSA= ND; Abs <sub>max</sub> = 432 y 548 nm [hipsocrómico].
	2p97 HCl		2p97 HCl F2m [H <sup>+</sup> ],		
Grupo IV. Tinción con fracciones F1, F2 y F3.	2p97	SSA= 472 m <sup>2</sup> /g; D <sub>p</sub> = 3.2 nm; catalizador: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	2p97 F1a	Betaxantinas y Flavonoles	$\Delta E^*$ = 13 a 19; SSA= 97 a 178 g/m <sup>2</sup> ; D <sub>p</sub> = 6.1 a 15.9 nm; Abs <sub>max</sub> = 401 y 479 nm (ligeramente hipsocrómico) y $\sim$ Al <sup>IV</sup> .
			2p97 F1r		
			2p97 F1m		
			2p97 F2a	Betaxantinas	$\Delta E^*$ = 14, 26 y 32; SSA= 195 a 222 g/m <sup>2</sup> ; D <sub>p</sub> = 4.2 a 4.7 nm; Abs <sub>max</sub> = 491, 441 y 563 nm (hipsocrómico) y $\downarrow$ Al <sup>IV</sup> .
			2p97 F2r	Betanidina	
			2p97 F2m	Betanina	
			2p97 F3a	Betanidinas	$\Delta E^*$ = 21 a 29; SSA= 142 a 159 g/m <sup>2</sup> ; D <sub>p</sub> = 6.1 a 10.5 nm; Abs <sub>max</sub> = 490 y 550 nm (hipsocrómico) y $\downarrow$ Al <sup>IV</sup> .
			2p97 F3r		
			2p97 F3m		
			Grupo V. Tinción con otros cromóforos.	2p97	
2p97 Purp	Purpurina				
2p97 Aliza	Alizarina				
2p97 Curc	Curcumina	$\Delta E^*$ = 68; SSA= 162 g/m <sup>2</sup> ; D <sub>p</sub> = 5.4 nm; Abs <sub>max</sub> = 470 nm (batocrómico) y $\sim$ Al <sup>IV</sup> .			
2p97 Fluo	Fluoresceína	$\Delta E^*$ = 72; SSA= 237 g/m <sup>2</sup> ; D <sub>p</sub> = 6.18 nm; Abs <sub>max</sub> = 490 nm (batocrómico) y $\downarrow$ Al <sup>IV</sup> .			

Nota: La presencia de los cromóforos en los pigmentos se confirmó también con espectroscopía de infrarrojo (IR-ATR). Los desplazamientos hipsocrómicos y batocrómicos se confirmaron tanto en los espectros de absorbancia como en los espectros de reflectancia, respecto a las diluciones en TiO<sub>2</sub>. Las mediciones en la disminución de los sitios de coordinación insaturados de aluminio (Al<sup>V</sup>) se midieron de moderado (~) a pronunciado (↓) por RMN MAS <sup>27</sup>Al.





**5.4. Pigmentos híbridos de sepiolita con betacianinas**

Tomando en consideración los resultados de los apartados anteriores, se buscó una matriz alternativa de bajo costo y fácil preparación, que permitiera formar un conjunto de materiales de propiedades similares al grupo de pigmentos híbridos de betalaínas soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Después de revisar diferentes opciones y realizar distintas pruebas en arcillas naturales, se identificó la matriz de sepiolita como un posible candidato para la preparación de una nueva familia de pigmentos híbridos de betalaínas.

El primer paso en la preparación de este nuevo grupo de materiales fue la caracterización del soporte de sepiolita. Esta información permitió verificar las características de su estructura química, así como las propiedades de textura de este filosilicato natural. Ambos parámetros fueron nuevamente de gran ayuda para establecer los patrones de captura de las betalaínas naturales.

Como se reportó en el marco teórico de este trabajo, los tratamientos químicos y térmicos aplicados al soporte de sepiolita, permiten modificar su estructura química y obtener derivados de sepiolita con diferentes propiedades. Partiendo de esta información se diseñó una estrategia de síntesis con diferentes derivados de sepiolita (**Figuras 20, 78 y 79**). Los cromóforos empleados para este grupo de pigmentos híbridos fueron las betacianinas de la fracción F2m. Como grupo de control para el análisis de estos materiales se empleó índigo, un cromóforo cuya interacción con los filosilicatos: paligorskita y sepiolita ha sido estudiada ampliamente. A continuación se revisará el detalle de los experimentos que dieron origen a este nuevo grupo de pigmentos híbridos.

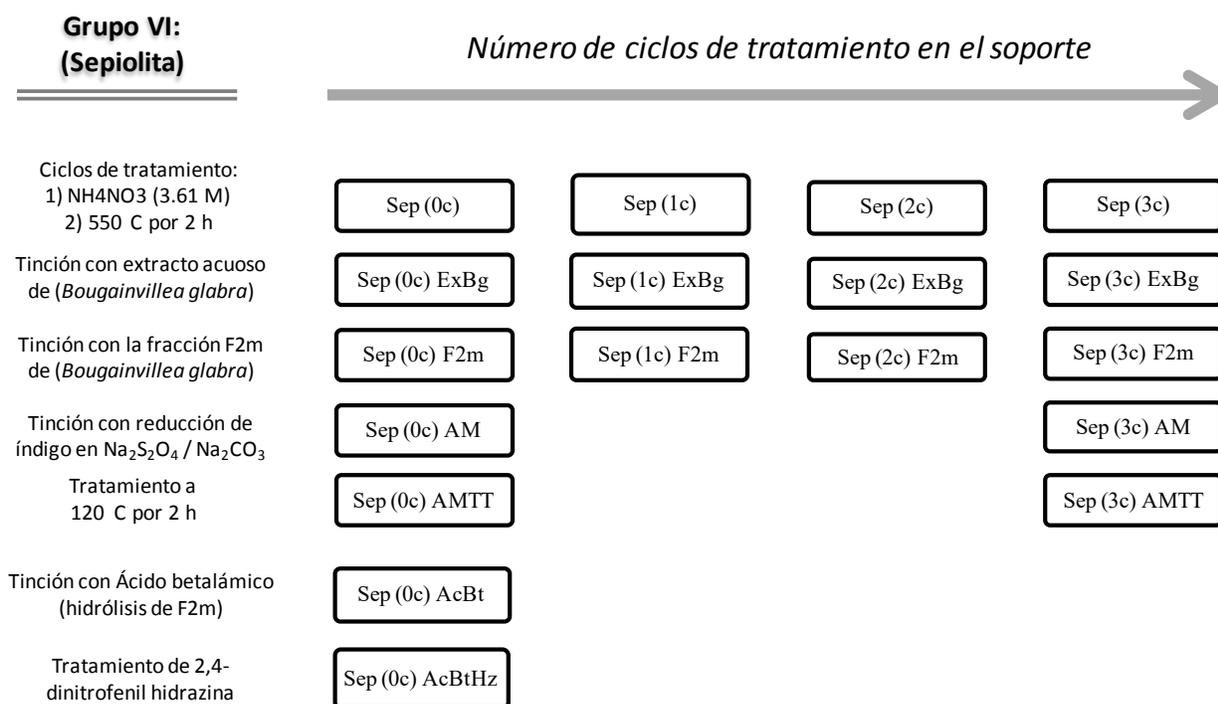


Figura 78. Esquema de las matrices de sepiolita y sus pigmentos híbridos con extracto acuoso de *Bougainvillea glabra*, fracción F2m, índigo y el derivado de ácido betalámico.



Figura 79. Fotografía de los pigmentos híbridos obtenidos a partir de sepiolita: 1) Sep(0c) F2m, 2) Sep(0c) AM, 3) Sep(0c) AMTT, 4) Sep(0c) AcBt, 5) Sep(0c) AcBtHz, 6) Sep(1c) F2m, 7) Sep(2c) F2m, 8) Sep(3c) F2m, 9) Sep(3c) AM y 10) Sep(3c) AMTT.

El primer paso en la síntesis de esta nueva colección de pigmentos híbridos de betalaínas en sepiolita consistió en verificar las propiedades de este soporte inorgánico y producir algunos derivados del mismo con diferentes propiedades de superficie y porosidad, partiendo de la modificación de su estructura química. Con este objetivo se aplicó un tratamiento químico exponiendo el soporte natural de sepiolita a una disolución concentrada de nitrato de amonio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$  3.16 M) por 4 h, seguida de un tratamiento térmico a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h con una rampa de calentamiento de  $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ <sup>129</sup>. Ambos procesos integraron un solo ciclo de tratamiento con el cual se pudieron obtener derivados de hasta tres ciclos (**Figura 20**). La transformación de la estructura de sepiolita fue seguida por p-DRX, RMN MAS <sup>29</sup>Si, RMN MAS <sup>27</sup>Al y espectroscopia de infrarrojo. Mientras que los cambios en las propiedades de textura se documentaron a partir de la obtención de sus isotermas de  $\text{N}_2$  y el análisis mediante los modelos *BET* (*SSA* y *V<sub>T</sub>*) y *BJH* (*D<sub>p</sub>*).



El análisis del difractograma de sepiolita sin ciclos de tratamiento “*Sep(0c)*” permitió confirmar las distancias interplanares características del sistema ortorrómbico de este soporte (00-013-0595 JCPDS), con registros en: [110] 12.1 Å, [130] 7.4 Å, [040] 6.6 Å, [150] 5.0 Å, [060] 4.5 Å, [131] 4.3 Å, [260] 3.7 Å, [080] 3.3 Å, [331] 3.1 Å, [341] 3.0 Å, [510] 2.6 Å, [532] 2.5 Å, [441] 2.5 Å, [202] 2.4 Å y [412] 2.0 Å, solo por mencionar los principales (**Figura 80**). Estos resultados fueron acordes con la red cristalina reportada para sepiolita natural y permitieron confirmar la presencia del grupo espacial *Pncn* de celda unitaria:  $a = 13.40 \text{ Å}$ ,  $b = 27.01 \text{ Å}$  y  $c = 5.27 \text{ Å}^{130}$ .

Las diferencias más importantes encontradas entre los difractogramas de sepiolita natural y sus nuevos derivados, después de aplicar los ciclos de tratamiento, fue la extinción de algunas reflexiones como: [110] 12.1 Å, [130] 7.4 Å, [040] 6.6 Å, [060] 4.5 Å y [260] 3.7 Å. Mientras que en estos difractogramas se observó un nuevo grupo de distancias interplanares en [110] 9.9 Å, [120] 7.9 Å y una reflexión preferencial en [121] 4.3 Å. Estos resultados se encontraron en consonancia con los registros que documentan la transformación del sistema ortorrómbico de sepiolita al sistema monoclinico. El nuevo grupo de planos permitió confirmar el plegamiento de las hojas de silicato a causa de los tratamientos químicos y térmicos. En consecuencia la contracción de la red cristalina llevó a la reducción de los parámetros  $a = 10.9 \text{ Å}$  y  $b = 23.3 \text{ Å}$ , mientras que “*c*” se mantuvo constante. Este conjunto de resultados permitieron identificar el cambio de grupo espacial a  $P2_1/n$ . Cabe decir que la transformación al sistema monoclinico fue gradual, como lo indicó la relación entre el plano [110] ortorrómbico y [110] monoclinico (**Figura 80 y 81**).

Respecto a los pigmentos híbridos de betaninas, obtenidos con el extracto acuoso de *Bougainvillea glabra* y F2m, en todos los difractogramas se observaron las reflexiones del soporte correspondiente, sin cambios significativos. Esta información permitió proponer la captura de las betalaínas en la superficie del soporte.

Con la finalidad de verificar ésta observación también se analizaron las muestras control teñidas con índigo. Cabe decir que el comportamiento de este grupo cromóforo ha sido ampliamente documentado por su ingreso en los microcanales de sepiolita. Es decir que los pigmentos híbridos derivados de esta tinción fueron usados como materiales de referencia para conocer el comportamiento de un cromóforo que se introduce en los microcanales de este filosilicato. El análisis de los difractogramas presentó una disminución en la intensidad de los planos: [110], [130], [060], [131], [260] y [331] de *Sep(0c)AMTT*. Como se comentó anteriormente la extinción de estos planos fue relacionada con la transformación del sistema ortorrómbico. Sin embargo el mismo difractograma no advirtió la aparición de los planos [110], [120] ó [121] del sistema monoclinico, aun cuando la muestra recibió tratamiento térmico. Este comportamiento permitió confirmar que las moléculas de índigo ingresaron a los microcanales de sepiolita, debido a que ello se evitó el plegamiento de las hojas de silicatos. Así que aun cuando ocurrió la deshidratación parcial del pigmento *Sep(0c)AMTT* debido al segundo tratamiento térmico a 120 °C por 2 h, como lo advirtió la disminución de la intensidad de ciertas reflexiones, la red cristalina de sepiolita no cambió de sistema.

La tinción de *Sep(3c)* con índigo fue diferente, ya que se realizó sobre la estructura monoclinica de sepiolita. En esta estructura la pérdida de agua zeolítica, debido a los tres ciclos de tratamiento, llevó al plegamiento de las hojas de silicato y dio origen a la llamada estructura de canales colapsados (**Figura 82**). En esta estructura las moléculas de índigo no lograron ingresar a los microcanales y se depositaron en la superficie. Este resultado permitió confirmar la captura de las betalaínas en la superficie del soporte, donde tampoco se observaron cambios en los patrones de los difractogramas de las distintas matrices empleadas.

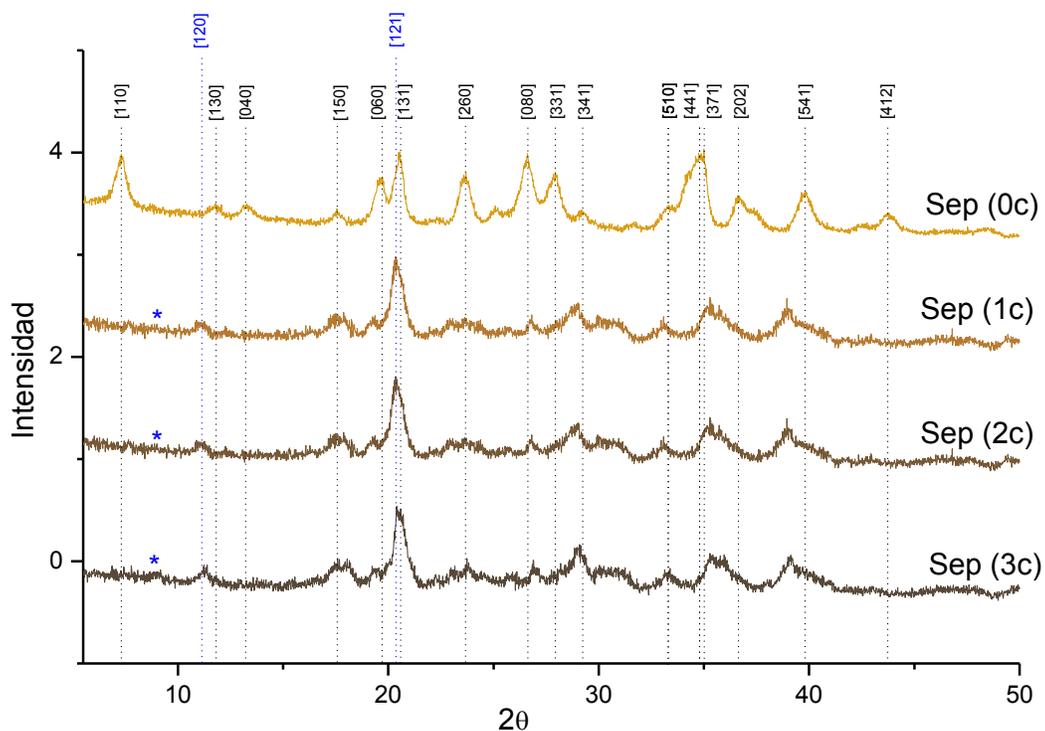


Figura 80. Difractogramas de sepiolita son tratamiento y matrices derivas de los tres ciclos de tratamiento. La figura muestra algunos de los planos de difracción del sistema ortorrómbico (negro) y monoclinico (azul).

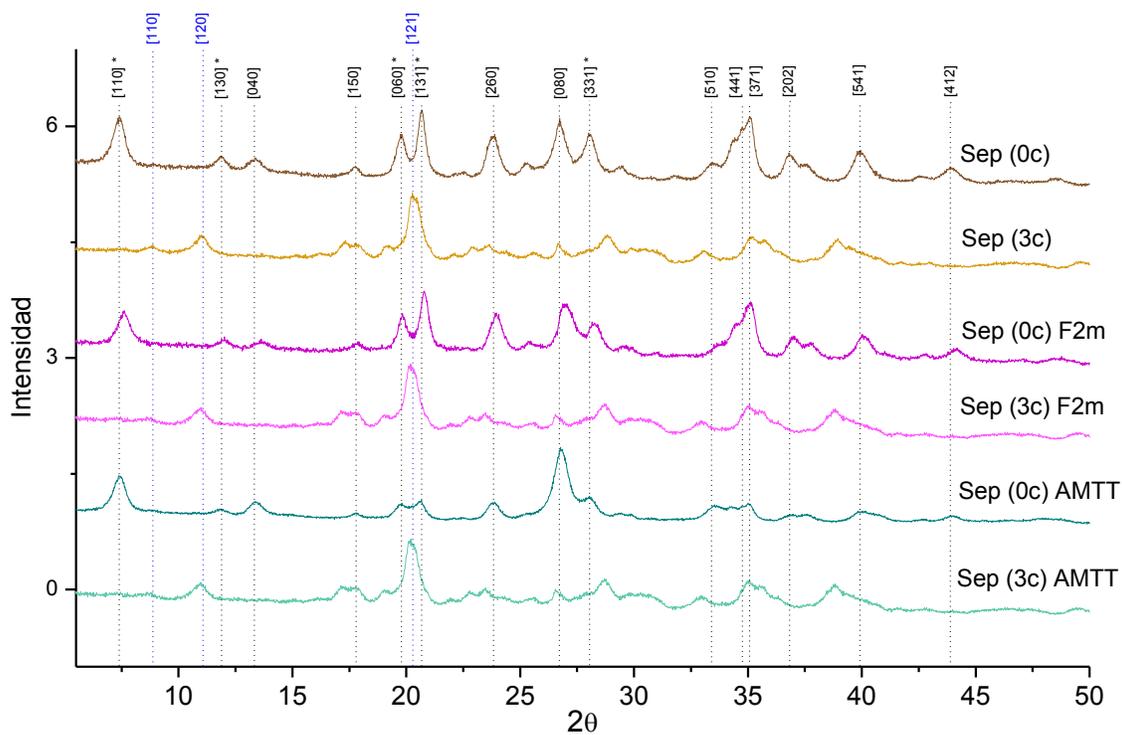


Figura 81. Difractogramas de sepiolita *Sep (0c)* y su derivado *Sep (3c)*, teñidos con F2m e índigo. La figura indica algunos de los planos del sistema ortorrómbico (negro), monoclinico (azul) y los planos sensibles al proceso de tinción en *Sep (0c)* AMTT (\*).

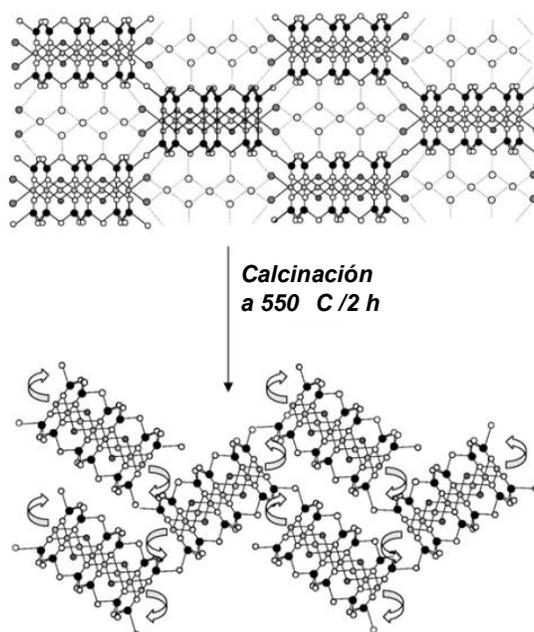


Figura 82. Representación esquemática del plegamiento de los canales de sepiolita debido al tratamiento térmico a 550 °C.<sup>132</sup>

El análisis del espectro de RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  de Sep(0c) permitió confirmar el registro de los cuatro desplazamientos químicos debido a los sistemas silicatos del soporte. Tres de estos registros se asociaron con el ordenamiento de los silicatos en los microcanales con las posiciones: A (-92.2 ppm), B (-94.7 ppm) y C (-98.3 ppm). Mientras que el cuarto registro en D (-85.5 ppm) fue asociado con el sistema  $\text{Q}^2(\text{Si-OH})$  en los bordes externos de la matriz (**Figuras 83 y 84 A**).

Después de tres ciclos de tratamiento en Sep(3c), la transformación del soporte debida al plegamiento de las hojas de silicatos generó un desplazamiento a campos bajos de los sistemas ABC (-91.1, -93.4 y -97.5 ppm). Además de una disminución en los registros de intensidad de A y B, acompañados de un ensanchamiento de las señales. Estas observaciones confirmaron la pérdida de la llamada agua zeolita de sepiolita, presente en los microcanales y asociada con los sistemas silicatos de tipo A y B, después del tratamiento térmico a 500°C.

Sin embargo como se ha documentado en algunos estudios de DRX, aun cuando el tratamiento térmico de sepiolita a 470°C produce la pérdida de las moléculas de agua zeolítica, algunas moléculas de agua continúan formando parte de la matriz calcinada<sup>133</sup>. Dichas moléculas de agua, se encuentran coordinadas con los átomos de magnesio octaédrico, en los bordes de los listones que conforman las paredes internas de los microcanales, próximas a los grupos silicato de tipo C.

Es decir que la pérdida de las moléculas de agua zeolítica de los microcanales llevó a una disminución general de la densidad electrónica, como lo mostró el desplazamiento a campos bajos de los registros de resonancia. Sin embargo los sistemas silicato de tipo C, próximos a los bordes de magnesio octaédrico en los microcanales, fueron menos sensibles a este cambio como lo mostraron los registros de RMN MAS  $^{29}\text{Si}$ .

Cabe señalar que el sistema de silicatos de tipo D prácticamente permaneció inalterado después del proceso de calcinación, con un registro en -85.6 ppm. Este tipo de silicatos se encuentran en los bordes externos de la



matriz de sepiolita y conforma los llamados surcos de superficie. Como lo mostraron los resultados, aún cuando ocurre el plegamiento de las hojas de silicatos en toda la estructura de sepiolita, la recaptura de agua en la superficie de la matriz ocurrió rápidamente, aun después del proceso de calcinación.

En el caso de los pigmentos híbridos de sepiolita con F2m, los espectros de RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  no registraron ningún cambio en los desplazamientos químicos del sistema ABC. Sin embargo ocurrió la extinción del desplazamiento químico D. Es decir que las betalaínas son capturadas en los surcos presentes en la superficie de sepiolita, esta observación confirmó los resultados obtenidos por p-DRX. Mientras que los pigmentos derivados de la tinción con índigo, el análisis de sus espectros de RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  presentaron un desplazamiento general a campos altos de los sistemas ABCD en -92.66, -95.60, -99.26 y -86.43 ppm. Este comportamiento confirmó que las moléculas de índigo ocuparon inicialmente los espacios internos de los microcanales y también parte de los surcos de superficie, como lo mostró el espectro de Sep(0)AM.

Cuando los pigmentos híbridos de índigo fueron tratados térmicamente a 120 °C por 2 h, estos cromóforos quedaron atrapados en los canales colapsados de sepiolita, que ahora forman una barrera que lo protegen. En este caso, el espectro de RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  de Sep(0c)AMTT mostró solo tres desplazamientos químicos, debidos a los sistemas AB, C y D en -93.71, -97.29 y -85.55 ppm. Cabe decir que el desplazamiento AB en -93.71 ppm corresponde a una huella específica de esta captura de índigo en los microcanales. Este sistema de desplazamientos químicos sugiere que la densidad electrónica de los silicatos de tipo A y B se igualaron debido a su interacción con las moléculas de índigo.

Los análisis de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  también permitieron complementar la caracterización de las estructuras de los pigmentos híbridos de sepiolita (**Figura 84 B**). Cabe decir que los átomos de aluminio se presentan en este soporte debido a la sustitución isomórfica de magnesio en los sitios M2 a través de las especies  $\text{Al}^{\text{VI}}$  (octaédrico). Los espectros de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  de las muestras de sepiolita mostraron un par de registros en 3.92 y 57.72 ppm debido a los desplazamientos químicos de  $\text{Al}^{\text{VI}}$  y  $\text{Al}^{\text{IV}}$ , respectivamente. Sin embargo mientras el análisis del espectro de Sep(0c) reveló una mayor proporción de la especie octaédrica de aluminio, el soporte Sep(3c) presentó una disminución pronunciada de esta especie acompañada del incremento en el registro de  $\text{Al}^{\text{IV}}$  (tetraédrico). Estos resultados permitieron sugerir un proceso de lixiviación de los listones de magnesio octaédrico, a causa de los ciclos de tratamiento. Sin embargo como lo mostraron los resultados de p-DRX para las matrices Sep(1c), Sep(2c) y Sep(3c), los ciclos de tratamiento no modificaron sustancialmente la integridad de las estructuras de magnesio, debido a ello fue posible la transición de la red cristalina de estas matrices al sistema monoclinico. Es decir que este tratamiento corresponde a un proceso suave de lixiviación.

Respecto a los pigmentos híbridos teñidos con F2m, los espectros de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  presentaron una disminución en la intensidad de la especie  $\text{Al}^{\text{IV}}$ . Con el fin de verificar alguna posible diferencia entre el uso de la tinta F2m y el extracto acuoso de *Bougainvillea glabra*, se generó el pigmento Sep(0c)ExBg. El contraste de los espectros de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  de estos dos materiales advirtió una mayor interacción de los grupos de betalaína sobre la especie  $\text{Al}^{\text{IV}}$ , cuando el material fue teñido con la fracción F2m. Es decir que los sitios de captura de las betalaínas también poseen afinidad por la captura de agua. Tomando en consideración los resultados de este análisis y los espectros de RMN MAS  $^{29}\text{Si}$ , fue posible sugerir que dichos sitios de captura en la superficie, corresponden a los surcos de sepiolita.



Con la finalidad de observar más de cerca el proceso de captura en sepiolita y confirmar la hipótesis anterior, también fueron analizados los pigmentos híbridos de sepiolita con índigo. El análisis de los espectros de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  de Sep(0c)AM y Sep(0c)AMTT reveló un incremento aparente en la intensidad de la especie  $\text{Al}^{\text{IV}}$ . Como lo mostró el difractograma de Sep(0c)AMTT, no es posible señalar un proceso de lixiviación sobre los listones de magnesio debido al tratamiento básico de tinción en medio acuoso. Es posible que el incremento aparente de  $\text{Al}^{\text{IV}}$ , realmente sea una disminución relativa de  $\text{Al}^{\text{VI}}$  relacionada con la interacción de índigo al interior de los canales.

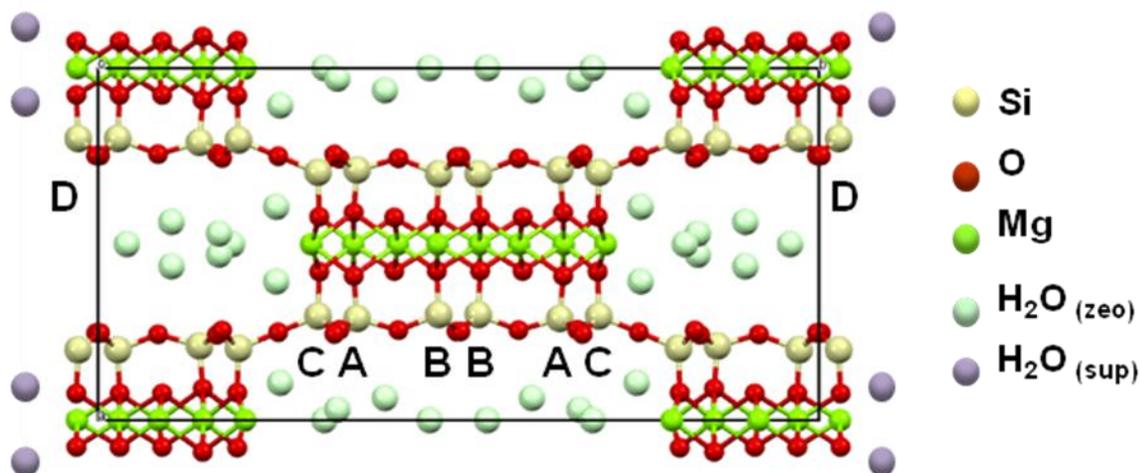


Figura 83. Esquema de la estructura TOT de sepiolita<sup>134</sup>.

Figura 84. Espectros de RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  (A) y RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  (B) para las matrices y pigmentos híbridos de sepiolita.



El análisis por espectroscopia de infrarrojo (IR-ATR) de sepiolita natural y sus derivados permitió verificar la presencia de agua tanto en la de superficie de los soportes, como en sus microcanales. En el caso del espectro de infrarrojo de Sep(Oc) (**Figura 85**), se observaron varios registros entre 3563 y 3230  $\text{cm}^{-1}$ , de los cuales sobre salen las bandas debidas a las vibraciones simétricas por los estiramientos  $\nu (\text{OH}_2)_{\text{Mg}}$  en 3559  $\text{cm}^{-1}$  y  $\nu (\text{H-O-H})_{\text{sup}}$  en 3360  $\text{cm}^{-1}$ . Estos registros se confirmaron a través de las bandas de estiramiento en 1660  $\text{cm}^{-1}$  de  $\delta (\text{OH}_2)_{\text{Mg}}$  y en  $\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$  para  $\delta (\text{H-O-H})$ .

Respecto a los registros debido a la red cristalina de este filosilicato fue posible identificar la frecuencia de estiramiento simétrico del sistema octaédrico  $\nu (\text{Mg}^{\text{VI}}-\text{O})$  con una banda en 428  $\text{cm}^{-1}$ , seguido del registro por la deformación de doblamiento de  $\delta (\text{O-Si-O})$  en 470  $\text{cm}^{-1}$ , acompañada de un hombro en 517  $\text{cm}^{-1}$  por la deformación de  $\delta (\text{Si-O-Si})$ . También fue confirmada la presencia de la frecuencia de estiramiento de  $\nu (\text{H}_2\text{O-Mg-OH}_2)$  en 642  $\text{cm}^{-1}$ , seguida del registro de vibración por estiramiento simétrico de  $\nu (\text{Si-O-Mg})$  en 691  $\text{cm}^{-1}$ . Mientras que los registros debidos al estiramiento asimétrico de los enlaces Si-O-Si entre dos tetraedros de silicato ( $\text{SiO}_4$ ) inversos  $\nu (\text{O-Si}_1-\text{O})$ , dos  $\text{SiO}_4$  unidos en dos cadenas de piroxéno  $\nu (\text{O-Si}_2-\text{O})$  y dos  $\text{SiO}_4$  unidos a una única cadena de piroxéno  $\nu (\text{O-Si}_3-\text{O})$ , fueron registrados a través de las bandas en 1210, 779 y 1012  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. De la misma forma se verificó el registro por estiramiento asimétrico de  $\nu (\text{Si-O-Mg}^{\text{VI}})$  en 970  $\text{cm}^{-1}$ , así como la frecuencia de deformación de  $\nu (\text{Si-O})$  de  $\text{SiO}_4$  mediante un hombro en 1084  $\text{cm}^{-1}$ .

En el caso de las muestras con uno, dos y tres ciclos de tratamiento, se verificó la presencia de todas las frecuencias debidas a las vibraciones por estiramiento y deformación de la estructura de sepiolita con un desplazamiento moderado a mayor número de onda, excepto en algunos registros. En el caso de las bandas debido a la presencia de agua se observó una disminución considerable, empezando por la banda de absorción debida a las frecuencias de estiramiento por  $\nu (\text{OH}_2)_{\text{Mg}}$  y  $\nu (\text{H-O-H})$  que se registraron con una sola banda entre 3591 y 3168  $\text{cm}^{-1}$ . A diferencia de los registros anteriores, en estos soportes fue visible la banda en 3675  $\text{cm}^{-1}$  debido al estiramiento simétrico de  $\nu (\text{Mg-OH})$ .

La pérdida de agua en estas matrices tratadas se confirmó nuevamente mediante la disminución de las bandas debidas a la frecuencia de deformación de  $\delta (\text{H-O-H})$  en 1619  $\text{cm}^{-1}$  y el abatimiento de la frecuencia por deformación  $\delta (\text{OH}_2)_{\text{Mg}}$  que solo permitió el registro de una pendiente pronunciada entre 1685 y 1645  $\text{cm}^{-1}$ . El proceso de deshidratación de la matriz de sepiolita también se verificó a través del desplazamiento a menor número de onda de la frecuencia de estiramiento simétrico  $\nu (\text{Si-O-Mg})$  en 698  $\text{cm}^{-1}$ . Este registro señaló la disminución en la longitud de enlace  $\text{Si-O-Mg}$ , como lo confirmaron la disminución de los parámetros de red "a" y "b" en p-DRX, además del registro de la banda de estiramiento asimétrico  $\nu (\text{Si-O-Mg}^{\text{VI}})$  en 970  $\text{cm}^{-1}$ .

En el caso de los espectros de infrarrojo de los pigmentos híbridos de betalaínas e índigo, se encontraron varios registros que permitieron documentar la interacción química de estos grupos cromóforos con sepiolita y sus derivados. (**Figura 85**). Cabe decir que aun cuando todo el espectro ofreció información sobre los pigmentos híbridos, el intervalo entre 2500 y 1000  $\text{cm}^{-1}$ , presentó el mayor número de registros para los compuestos orgánicos.

En los pigmentos híbridos de sepiolita derivados de índigo se observó un par de registros en 1483 y 1470  $\text{cm}^{-1}$  debido a las frecuencias por deformación  $\delta (\text{C=C})$  del sistema aromático. Estas bandas se acompañaron de los registros en 1659  $\text{cm}^{-1}$  por la frecuencia de deformación  $\delta (\text{OH}_2)_{\text{Mg}}$  y 1624  $\text{cm}^{-1}$  debido a la sobre posición de los



registros  $\delta$  (*H-O-H*) de agua (zeolítica y de superficie), además de  $\nu$  (*C=O*) de índigo. Después del tratamiento térmico a 120 °C por 2 h de este material, se obtuvo el pigmento Sep(0c)AMTT. El espectro de infrarrojo de este pigmento mostró un desplazamiento en la frecuencia de deformación de  $\delta$  (*H-O-H*) a 1621  $\text{cm}^{-1}$  y un registro constante debido a  $\delta$  ( $\text{OH}_2$ )<sub>Mg</sub>. En cambio, el pigmento Sep(3c)AMTT presentó una disminución considerable de la frecuencia de deformación  $\delta$  ( $\text{OH}_2$ )<sub>Mg</sub> en 1651  $\text{cm}^{-1}$  y el ensanchamiento de la banda de deformación  $\delta$  (*H-O-H*) y  $\nu$  (*C=O*) en 1619  $\text{cm}^{-1}$  por la captura de agua y la posible captura de índigo en la superficie del soporte. Sin embargo, la ausencia de los registros  $\delta$  (*C=C*), permitieron advertir una captura minoritaria de los cromóforo en este pigmento.

Estos resultados permitieron confirmar la presencia de índigo en los pigmentos Sep(0c)AM y Sep(0c)AMTT y mostraron un posible efecto de interacción vecinal de las moléculas de índigo con las moléculas de agua en los microcanales y en la superficie del soporte de tipo ortorrómbico. Mientras que el soporte de sepiolita monoclinico, la única interacción posible fue la captura del cromóforo en la superficie de la matriz. Atribuida a la deformación de la banda  $\delta$  (*H-O-H*), sin embargo este registro no fue concluyente.

Por su parte, el pigmento Sep(0c)F2m presentó nuevamente los registros debido a las frecuencias de deformación  $\delta$  ( $\text{OH}_2$ )<sub>Mg</sub> y  $\delta$  (*H-O-H*), sin embargo ambos registros mostraron desplazamientos a menor número de onda en 1643 y 1608  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. A diferencia de la molécula de índigo, las betacianinas poseen una estructura de mayor volumen y naturaleza polar. Por lo cual sus interacciones con el soporte debieron ocurrir principalmente en la superficie, como lo demostraron los análisis de p-DRX, RMN MAS <sup>29</sup>Si y RMN MAS <sup>27</sup>Al. Es decir que el registro de  $\delta$  ( $\text{OH}_2$ )<sub>Mg</sub> presentó el efecto de interacción de las betacianinas sobre las moléculas de agua estructural en los surcos de superficie. Mientras que el desplazamiento del registro  $\delta$  (*H-O-H*) mostró también dicha interacción de las betacianinas con las moléculas de agua en la superficie, además de la sobre posición de la banda debida a la frecuencia de estiramiento  $\nu$  (*C=O*) de betacianinas en 1643  $\text{cm}^{-1}$ .

La confirmación de la presencia de las moléculas de tipo betacianina en este pigmento también se verificó mediante el registros de la banda debida a la deformación de estiramiento de  $\nu$  (*O=C-O*) en 1519  $\text{cm}^{-1}$  y la deformación por estiramiento de  $\nu$  (*NHR*<sub>2</sub><sup>+</sup>) del grupo imina en 1410  $\text{cm}^{-1}$ . Por otra parte los registros en 1727  $\text{cm}^{-1}$  debido a  $\nu$  (*C=O*) de tipo  $\beta$ -ceto-enol y la banda en 1385  $\text{cm}^{-1}$  por la deformación de  $\nu$  (*C-O*), confirmaron la presencia de los derivados de tipo flavona, también presentes en la fracción F2m.

En el caso del pigmento Sep(3c)F2m también se observaron algunas de las bandas relacionadas con los sistemas de tipo betacianina, a diferencia del pigmento Sep(3c)AMTT, cuya captura del cromóforo en superficie no fue concluyente. El espectro de infrarrojo del pigmento Sep(3c)F2m presentó la banda  $\delta$  ( $\text{OH}_2$ )<sub>Mg</sub> y  $\nu$  (*C=O*) en 1649  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que la banda debida a  $\delta$  (*H-O-H*) presentó una disminución pronunciada. En este pigmento se pudieron encontrar las bandas debidas a la deformación del estiramiento  $\nu$  (*O=C-O*) en 1540  $\text{cm}^{-1}$  y la deformación por estiramiento  $\nu$  (*NHR*<sub>2</sub><sup>+</sup>) del grupo imina en 1450  $\text{cm}^{-1}$ . Sin embargo los registros debidos a  $\nu$  (*C=O*) de tipo  $\beta$ -ceto-enol y la deformación de  $\nu$  (*C-O*), a causa de los derivados de flavona no aparecieron. Estos resultados permiten señalar que la captura de betacianinas en la superficie de sepiolita ocurre tanto en la forma natura, como en los derivados tratados y es superior a la captura de índigo. Por otra parte el soporte de sepiolita permite la captura de flavonas, probablemente en los microcanales. Mientras que los ciclos de tratamiento tienden a modificar las propiedades de superficie de sepiolita.

La información que aportaron los espectros de infrarrojo se complementó con el análisis de resonancia magnética nuclear del núcleo  $^{13}\text{C}$ , bajo polarización cruzada con ángulo mágico (RMN CP-MAS  $^{13}\text{C}$ ) (Figura 86). Este análisis permitió verificar la diferencia entre los procesos de tinción del extracto acuoso de *Bougainvillea glabra* (morado), respecto a la fracción F2m. Debido a esta comparación los desplazamientos de los residuos glucosídicos entre 75 y 65 ppm fueron identificados como las señales características de la captura de betacianinas en la matriz de sepiolita. Esta información confirmó la hipótesis sobre la competencia entre los componentes del extracto por la superficie, ahora en el soporte de sepiolita.

El análisis de RMN CP-MAS  $^{13}\text{C}$  también permitió identificar los desplazamientos químicos de índigo y relacionarlos con sus pigmentos híbridos. En el pigmento Sep(0c)AM se identificaron los desplazamientos químicos debidos a  $\text{C}_3= 188.5$  ppm debido al grupo carbonilo,  $\text{C}_2= 124.5$  ppm del enlace C=C entre los dos núcleos isatina y los enlaces de carbono asociados al sistema aromático:  $\text{C}_4$  y  $\text{C}_5= 128.8$  ppm,  $\text{C}_9$  y  $\text{C}_7= 113.5$  ppm,  $\text{C}_6= 134.6$  ppm y  $\text{C}_8= 152.8$  ppm. Sin embargo después del tratamiento a  $120^\circ\text{C}$ , el pigmento Sep(0c)AMTT no presentó ningún desplazamiento químico, pese a su aparente ganancia de color. Este resultado permitió sugerir una concentración menor al 2% m/m de índigo en el soporte, después del último tratamiento térmico.

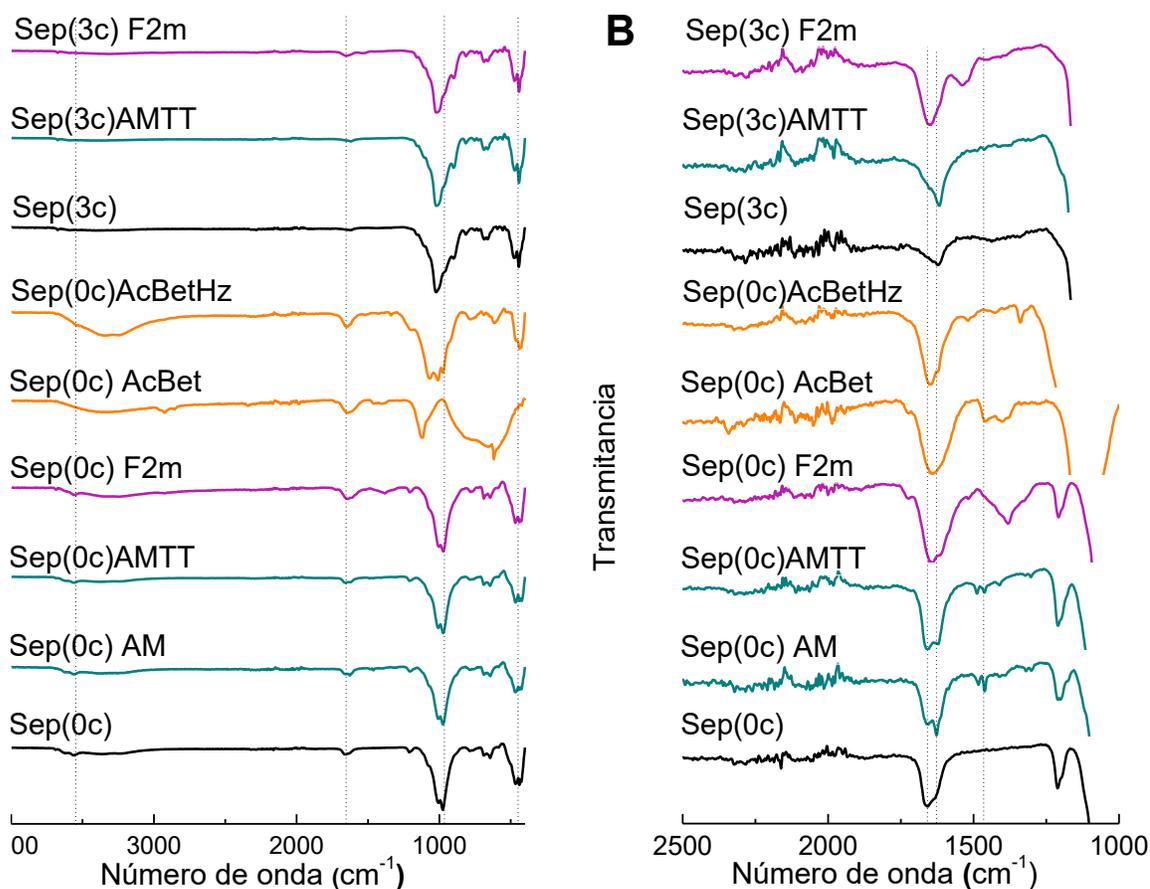


Figura 85. Espectros de infrarrojo (IR-ATR) de los soportes de sepiolita y sus pigmentos híbridos con betalaínas e índigo.

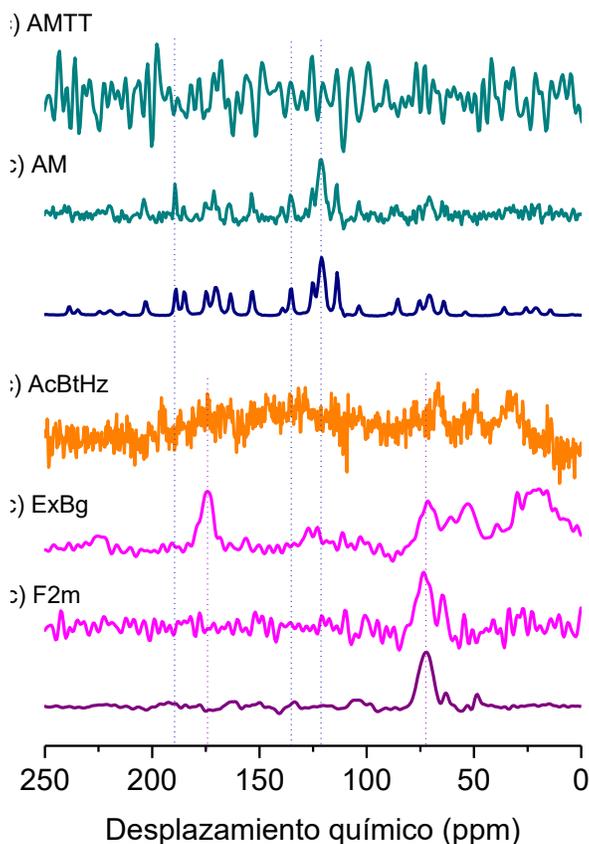


Figura 86. Espectros de RMN CP-MAS de  $^{13}\text{C}$  (sólidos) para algunos de los pigmentos de sepiolita, teñidos con betalaínas e índigo.

Con la finalidad de identificar los cambios de SSA y porosidad producidos en los soportes: Sep(1c), Sep(2c) y Sep(3c), respecto a la matriz de Sep(0c), se realizó el análisis de textura de esto soportes (**Tabla 20**). Dichos análisis permitieron identificar en todos los casos una serie de isoterma de tipo IV con un ciclo de histéresis H1, esta información confirmó la naturaleza mesoporosa de las matrices, así como su mecanismo de llenado por condensación capilar (**Figura 87 y 88**). El análisis mediante el método *BET* verificó un registro de SSA en 266  $\text{m}^2/\text{g}$ , con un  $V_T$  de 0.45  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Mientras que el análisis por el método *BJH* permitió obtener la distribución de poro con un máximo en  $D_p$  de 3.2 nm.

En el caso de las matrices de sepiolita tratadas se observaron los registros 155, 145, y 146  $\text{g}/\text{m}^2$  de SSA en las muestras Sep(1c), Sep(2c) y Sep(3c), respectivamente. Mientras que los valores de diámetro de poro se mantuvieron fijos en las tres muestras con valores de 3.2 nm. En el caso de los registros de  $V_T$  se observó una variación entre 0.45 y 0.54  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Estos resultados demostraron como un mayor número de ciclos de tratamiento en las matrices de sepiolita generó una mayor reducción en el SSA, mientras que la porosidad de las muestras ( $V_T$  y  $D_p$ ) se mantuvo aparentemente constante.

Cabe decir que estos resultados no corresponden a los esperados para un tratamiento común de tipo ácido. En un tratamiento de sepiolita con HCl se esperarí el incremento del SSA debido al proceso de lixiviación de los listones de magnesio octaédrico que conforman las paredes de los microcanales y los surcos. Debido a este



proceso los soportes también perderían la capacidad de colapsar sus microcanales después del tratamiento térmico. Es decir que las hojas de silicato ya no podrían plegarse, debido a que la lixiviación de los listones de magnesio octaédrico impediría la deformación de la red cristalina de sepiolita. Sin embargo los resultados de p-DRX y IR-ATR confirmaron el colapso de los microcanales de sepiolita debido a la transición del sistema cristalino ortorrómbico al sistema monoclinico. El resultado de estos análisis de textura en conjunto con los análisis de p-DRX y RMN MAS  $^{27}\text{Al}$ , permitieron confirmar que la serie de ciclos de tratamiento correspondieron a un tratamiento de lixiviación, sin embargo este proceso fue suave.

Los análisis de superficie también mostraron que el SSA de sepiolita ( $266 \text{ m}^2/\text{g}$ ) disminuyó al aplicar la tinción con índigo ( $166 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y al aplicar el proceso térmico ( $151 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Dicha disminución de SSA fue aún más pronunciada al aplicar la tinta F2m ( $53 \text{ m}^2/\text{g}$ ), ésta tendencia se confirmó en los soportes derivados de sepiolita con uno y hasta tres ciclos de tratamiento químico y térmico.

Por otro lado la distribución de poros (**Figura 87 y 88**) mostró un patrón heterogéneo centrado en un diámetro de  $D_p = 3.2$  a  $3.7 \text{ nm}$ , con un volumen total de poro  $V_T = 0.40$  a  $0.54 \text{ cm}^3/\text{g}$  para sepiolita, este comportamiento no difiere significativamente de los materiales teñidos con índigo, ya sea con o sin tratamiento térmico. La disminución del SSA en dichos materiales confirmó la unión de índigo al soporte de sepiolita, mientras que el ligero incremento de los parámetros relacionados con la presencia de mesoporos en la superficie apuntó a la captura del cromóforo al interior de la matriz.

Por otra parte el análisis de textura de los pigmentos híbridos teñidos con la fracción F2m advirtió un perfil de captura eficiente, definido por la pérdida pronunciada del SSA. Mientras que el  $D_p$  de estas muestras sugirió el llenado eficiente de los mesoporos ( $D_p < 3.2 \text{ nm}$ ) y los surcos ( $D_p = 3.7$  a  $4.7 \text{ nm}$ ), hasta un límite equivalente al borde entre los filamentos ( $D_p = 24.4 \text{ nm}$ ), como lo advierte la misma distribución de porosidad.

Tomando en cuenta los resultados de p-DRX, RMN-MAS  $^{27}\text{Al}$  y RMN MAS  $^{29}\text{Si}$ , podemos confirmar que la ocupación de las betalaínas en el soporte de sepiolita ocurrió en la superficie, mientras que la captura de índigo fue en los canales. Este patrón de captura sugirió un reparto de los cromóforos debido a sus propiedades de estructura como el tamaño y la polaridad del cromóforo, donde el índigo un cromóforo no polar de geometría plana ingresó al interior de los microcanales, en contraste las betacianinas fueron capturadas en los surcos debido a su geometría irregular y naturaleza polar.

El análisis de las micrografías por microscopía electrónica de barrido SEM (**Figura 89**), mostró que el proceso de tinción logró afectar la integridad de los filamentos de sepiolita y mientras las muestras teñidas presentaron filamentos de menor tamaño y desordenados, las muestras sin teñir presentaron filamentos de mayor tamaño con un orden general. Las micrografías también mostraron que el proceso de tratamiento térmico disminuyó la integridad de los filamentos. Estos resultados permitieron confirmar los datos del análisis de textura.



Tabla 20. Parámetros de textura para las sepiolitas y sus pigmentos híbridos.

Muestra	SSA (m <sup>2</sup> /g)*	V <sub>T</sub> (cm <sup>3</sup> /g)*	D <sub>p</sub> (nm)**	Muestra	SSA (m <sup>2</sup> /g)*	V <sub>T</sub> (cm <sup>3</sup> /g)*	D <sub>p</sub> (nm)**
Sep(0c)	266.78	0.4522	3.2	Sep(1c) F2m	88.20	0.3212	24.4
Sep(0c) AM	166.36	0.4000	3.7	Sep(2c)	145.45	0.5174	3.2
Sep(0c) AMTT	151.87	0.4106	3.2	Sep(2c) ExBg	88.91	0.3382	24.4
Sep(0c) ExBg	128.79	0.3434	3.7	Sep(2c) F2m	91.10	0.3261	24.7
Sep(0c) F2m	53.649	0.2218	24.4	Sep(3c)	146.58	0.4935	2.4
Sep(0c) AcBet	36.328	0.1792	3.2	Sep(3c) AM	131.69	0.4620	3.2
Sep(0c) AcBetHz	52.462	0.2860	4.7	Sep(3c) AMTT	152.56	0.5494	3.2
Sep(1c)	155.56	0.5438	3.2	Sep(3c) F2m	83.815	0.3843	24.4
Sep(1c) ExBg	91.315	0.4019	24.4				

Nota: Los parámetros área de superficie específica (SSA\*) y volumen total de poro (V<sub>T</sub>) se determinaron con el método BET y el diámetro de poro (D<sub>p</sub>\*\*\*) se calculó con el método BJH.

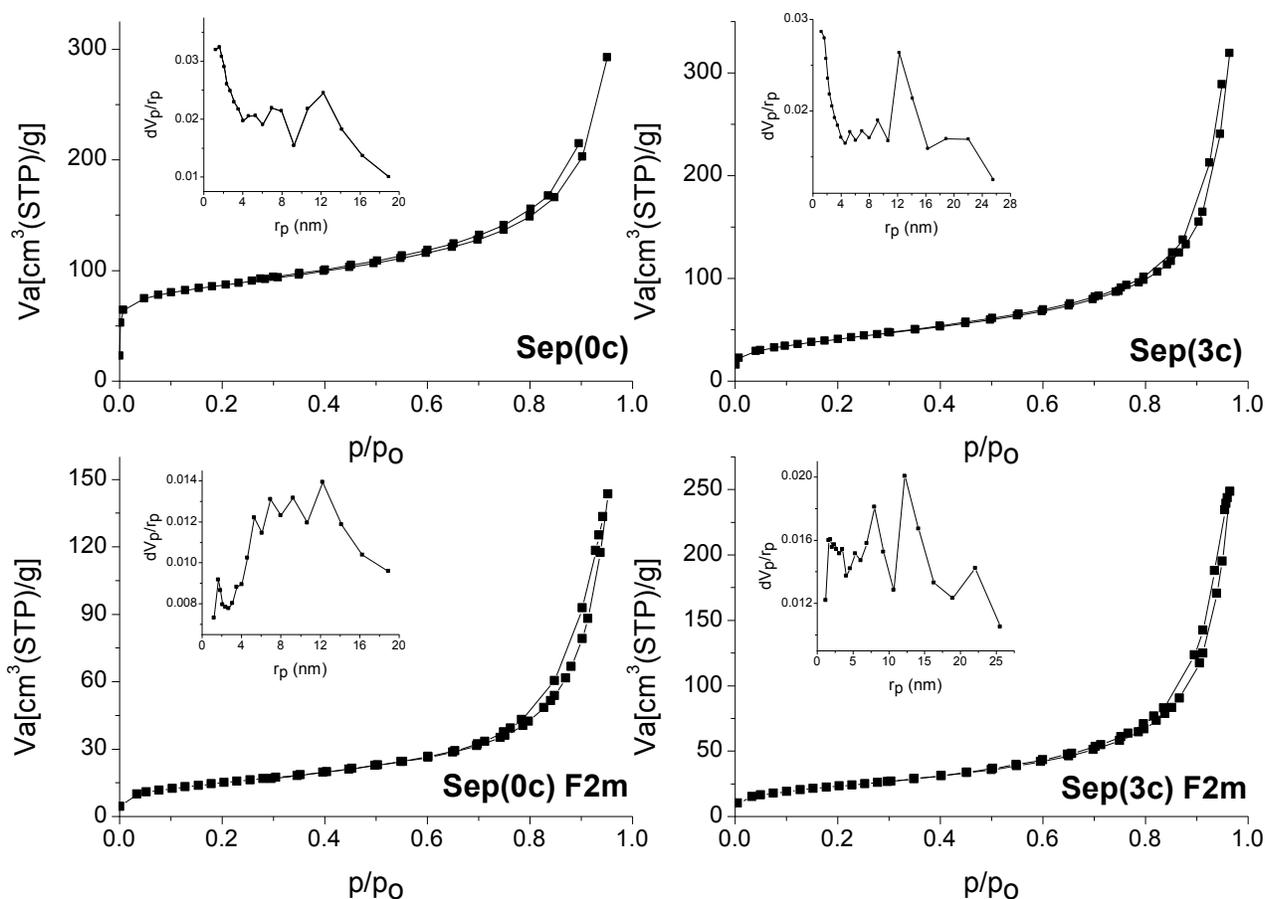


Figura 87. Isothermas de nitrógeno del proceso de adsorción-desorción y distribución de porosidad para las sepiolita: Sep(0c), Sep(3c), Sep(0c)F2m y Sep(3c)F2m.

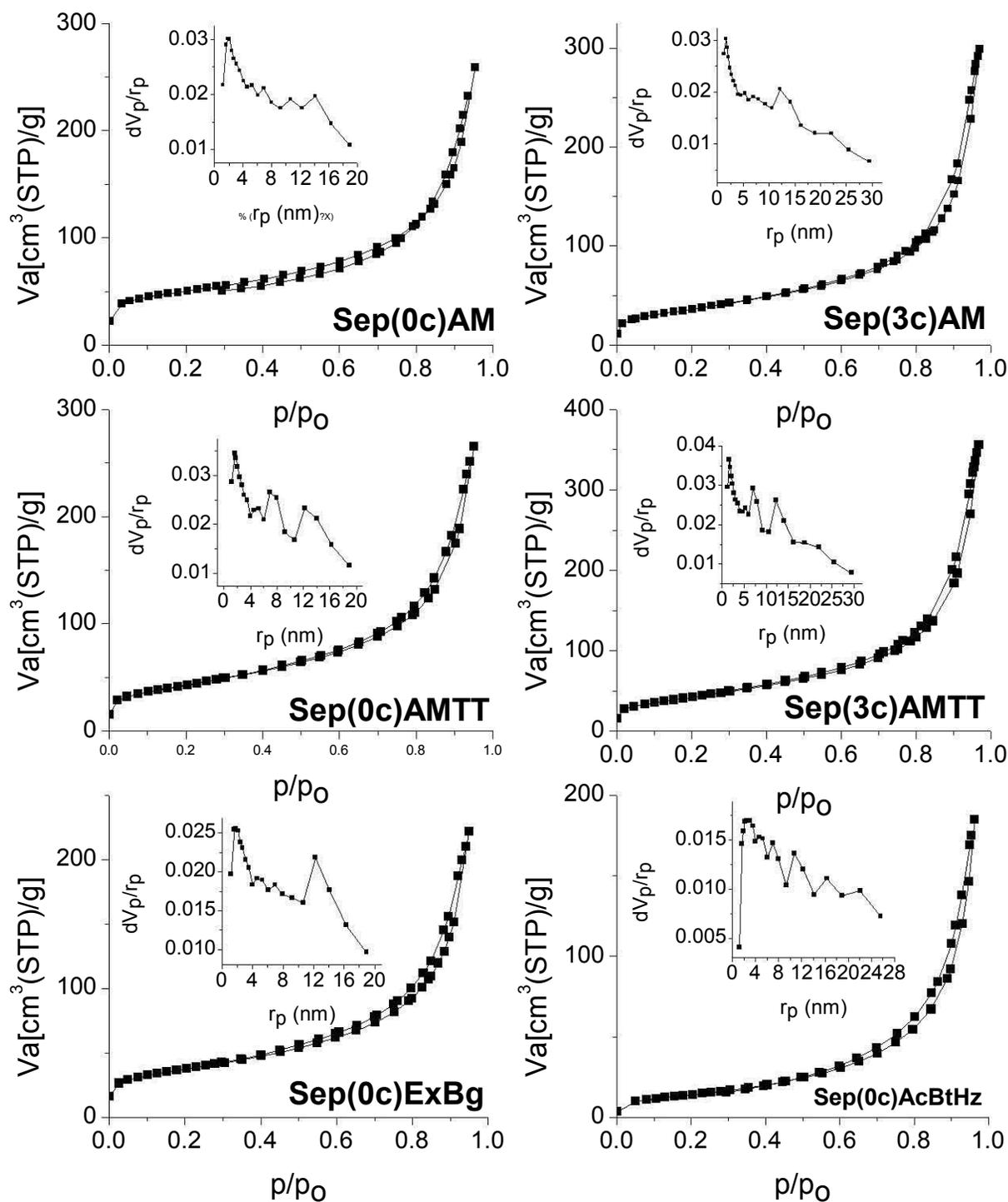


Figura 88. Isothermas de nitrógeno del proceso de adsorción-desorción y distribución de porosidad para las sepiolita: Sep(0c)AM, Sep(3c)AM, Sep(0c)AMTT, Sep(3c)AMTT, Sep(0c)ExBg y Sep(0c)AcBtHz.

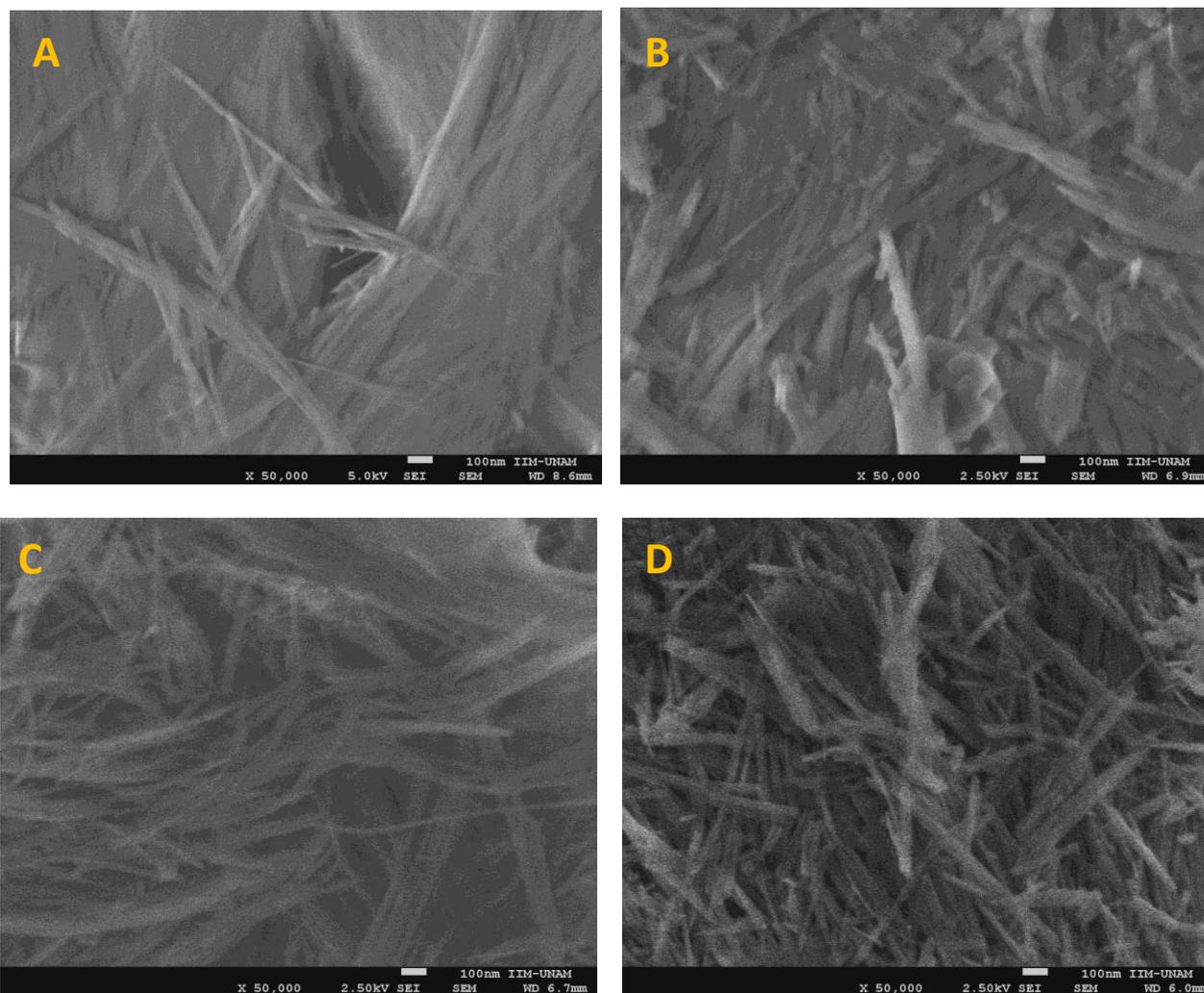


Figura 89. Micrografías de SEM con 50,000 aumentos y 2.5kV de potencial de trabajo para las muestras A) Sep(0c), B) Sep(0c)F2m, C) Sep(3c) y D) Sep(3c)AMTT.

El análisis de color (**Tabla 21**) también permitió confirmar los resultados anteriores, a medida que disminuyó el SSA con los tres tratamientos del soporte de sepiolita, disminuyó la ganancia de color ( $\Delta E^*$ ) en los pigmentos. Los espectros de absorbancia (**Figura 90**) confirmaron la presencia de las betalaínas debido a la tinción con el extracto acuoso y al empleo de la tinta F2m el rango de 544 a 556 nm. Sin embargo los pigmentos preparados con la tinta F2m mostraron un patrón homogéneo de absorbancia y reflectancia, con un efecto hipsocrómico relacionado al número de tratamientos, (**Figuras 90 y 91**) es decir en función del SSA. La comparación con el Std-F2m en  $\text{TiO}_2$  permitió estimar una concentración de betacianinas mayor al 10% en estos pigmentos. Al aplicar el modelo de medición de interacciones de interfase entre las betacianinas y sepiolita, formulado en la sección anterior (**Figura 70**), se estableció que la captura de betacianinas en este soporte mantuvo un breve efecto hipsocrómico en todas las matrices de sepiolita teñidas con F2m, la principal razón de este fenómeno fueron tanto la posible acidez en la superficie de los derivados de sepiolita, como la modificación de los sitios de captura de las betacianinas, es decir los surcos de superficie.



Tabla 21. Mediciones de color por FORS en la escala de CIE L\*a\*b\* de sepiolita y sus pigmentos híbridos.

Muestra	CIE L*	CIE a*	CIE b*	H°	C*	ΔE*	Abs (nm)	SFR (nm)
Sep(0c)	103.8	4.1	20.0	78.4	20.4	--	--	--
Sep(0c) ExBg	70.5	35.6	-7.4	-11.8	36.4	53.4	543.55	442.32 y <b>613.16</b>
Sep(0c) F2m	36.8	30.4	-5.6	-10.4	30.9	76.4	556.75	447.78 y <b>629.35</b>
Sep(0c) AM	24.0	-8.0	-26.1	-107.0	27.3	93.0	644.49	501.02 y <b>739.54</b>
Sep(0c) AMTT	29.2	-14.7	-24.9	-120.7	28.9	89.0	645.92	501.02 y <b>730.76</b>
Sep(0c) AcBt	59.0	4.3	12.6	71.2	13.4	45.4	439.34	<b>478.01</b>
Sep(0c) AcBtHz	61.4	21.3	46.0	65.2	50.7	52.6	456.70	<b>540.22</b>
Sep(1c) ExBg	74.9	18.3	0.0	-0.1	18.3	37.9	538.92	453.04 y <b>600.09</b>
Sep(1c) F2m	49.6	27.5	-1.0	-2.0	27.5	62.6	547.83	447.78 y <b>614.33</b>
Sep(2c) ExBg	73.2	17.4	2.3	7.5	17.6	37.8	531.96	451.29 y <b>598.92</b>
Sep(2c) F2m	60.0	23.7	2.0	4.9	23.7	51.3	544.62	447.78 y <b>611.60</b>
Sep(3c)	88.9	13.8	25.9	61.9	29.3	--	--	--
Sep(3c) ExBg	67.9	16.1	5.7	19.6	17.0	29.2	538.56	449.53 y <b>600.09</b>
Sep(3c) F2m	81.1	20.6	10.5	27.1	23.1	18.6	522.51	451.29 y <b>599.12</b>
Sep(3c) AM	35.9	-8.9	-21.0	-113.1	22.8	74.3	641.28	502.1 y <b>730.76</b>
Sep(3c) AMTT	40.3	-6.0	-7.2	-130.0	9.4	62.0	636.29	502.07 y <b>698.78</b>
Std F2m*	54.1	10.7	-4.9	-24.5	11.7	32.9	579.78	632.86
Std Bnn1*	74.7	11.2	-2.3	-11.6	11.4	18.5	545.34	477.78, 495.75 y <b>629.35</b>
Std Bnn2*	84.0	5.3	0.4	4.6	5.3	14.8	517.52	477.78, 495.75 y <b>615.11</b>
Std Indigo 1*	25.1	-6.5	-15.8	-112.4	17.1	64.4	664.64	<b>727.25</b>
Std Indigo 2*	9.4	1.2	2.5	64.0	2.8	72.2	663.93	<b>727.25</b>
Índigo	286.8	23.4	38.2	58.5	44.8	--	540.35, 585.82 y 696.56	<b>741.49</b>

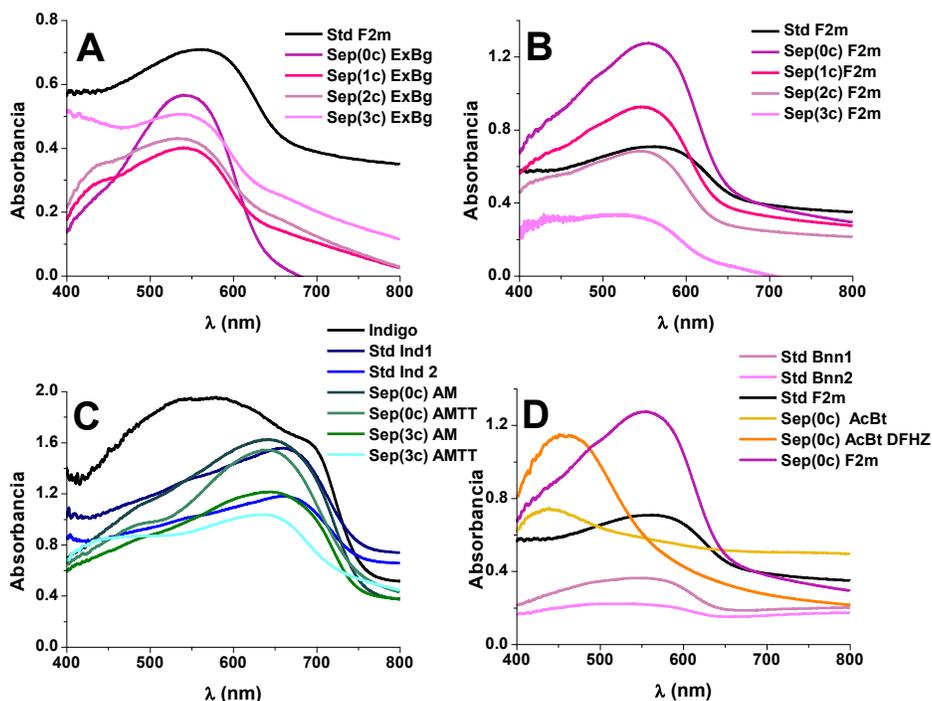


Figura 90. Espectros de absorbancia de los pigmentos híbridos de sepiolita con betaninas naturales, índigo y patrones de referencia.

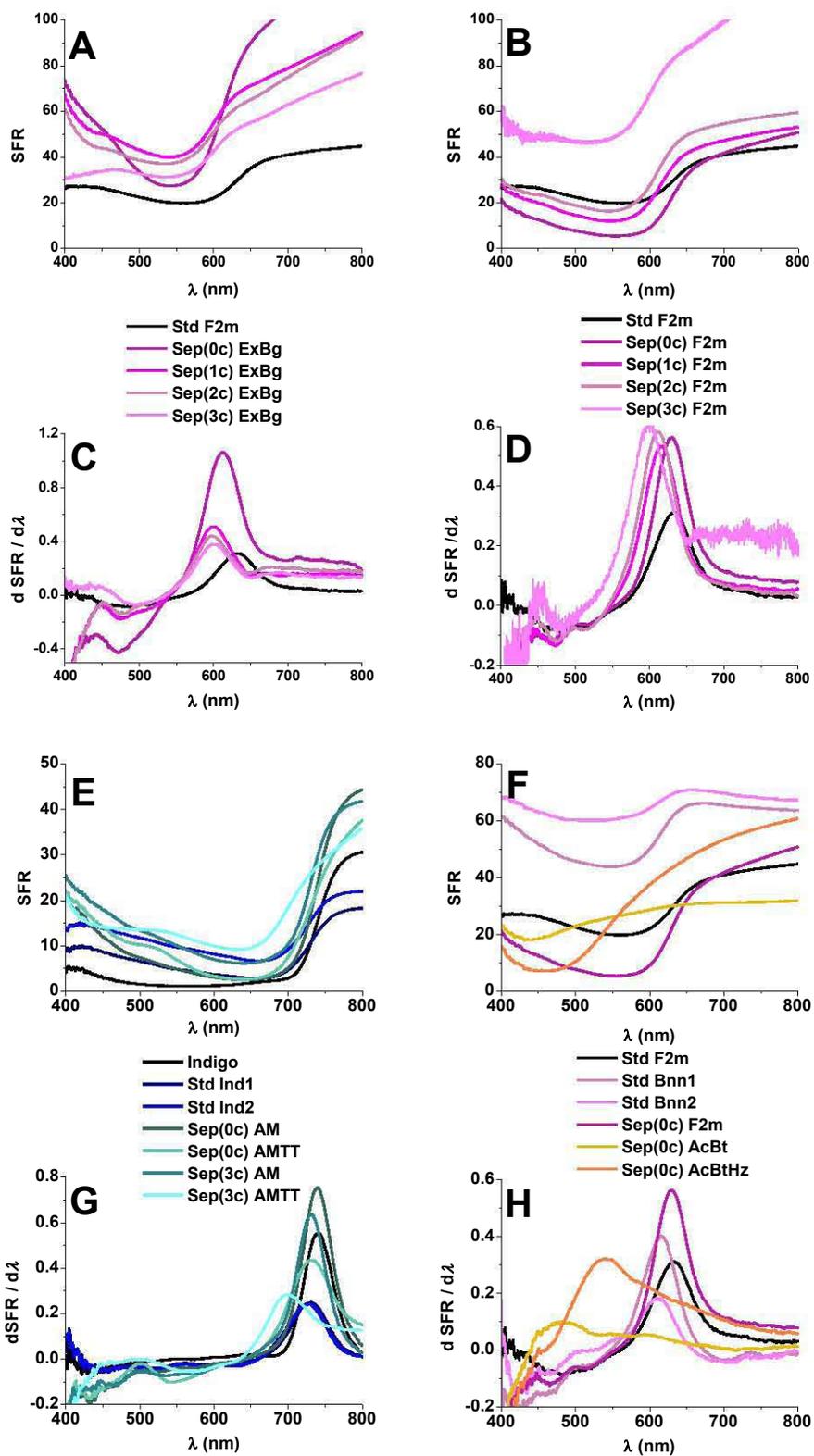


Figura 91. Espectros de reflectancia de los pigmentos híbridos de sepiolita con betaninas naturales, índigo y patrones de referencia.



El comportamiento de los pigmentos de índigo confirmó la disminución en la ganancia de color ( $\Delta E^*$ ) debido a la reducción de SSA. En esta serie se observó que los materiales sin tratamiento térmico presentaron una ganancia de color superior a los materiales térmicamente tratados. El análisis de los espectros de reflectancia permitió observar un fenómeno particular en el registro de la muestra Sep(3c)AMTT. En este caso la matriz Sep(3c) se tiñó con índigo, después el pigmento obtenido se trató nuevamente a 120 °C, como resultado el espectro de reflectancia del pigmento obtenido se asemejó más a los estándares de índigo preparados en TiO<sub>2</sub> que las otras matrices de sepiolita. Es decir que la extinción de los canales y por consecuencia la reducción de SSA impidió la captura de índigo, generando un fenómeno similar a la dilución física de la muestra en TiO<sub>2</sub>. Por lo tanto, el color de estos pigmentos, es decir la captura de índigo en los canales de sepiolita o la captura de betacianinas en los surcos de esta matriz, fue una función directa de las propiedades de textura. Este resultado también apuntó hacia la similitud de ambientes químicos e interacciones intermoleculares entre los cromóforos de betalaína y los surcos de sepiolita.

Con el propósito de analizar la estabilidad de los pigmentos híbridos y los sitios de captura de las betacianinas en la superficie de sepiolita, se realizó el análisis TG de estos materiales (**Figura 92**), teniendo en consideración los reportes de algunos autores<sup>135</sup>. El análisis del termograma del soporte Sep(0c) permitió advertir la gran capacidad de este soporte para contener agua en los llamados surcos de superficie, a través del registro de pérdida de peso en 57 °C. Estas cavidades corresponden a un posible sitio de almacenamiento para moléculas polares en la superficie. El resto del agua almacenada en la estructura de sepiolita equivale a una fracción menor contenida en los canales. Como lo mostró el termograma, dichas moléculas de agua pueden diferenciarse por las pérdidas de peso en 254 °C para el agua zeolítica y en 503 °C por pérdida de la llamada agua de estructura. Posteriormente entre 700 y 870 °C se registró la pérdida de peso por la dehidroxilación de la matriz.

En el caso del material de referencia Sep(0c)AMTT, la pérdida de agua superficial se registró en 46 °C, con un registro menos cuantitativo respecto al soporte Sep(0c). Este comportamiento se relacionó con la rehidratación parcial de sepiolita después de la incorporación de índigo. La pérdida de peso a 247 °C fue acorde con esta hipótesis, ya que la molécula de índigo disminuyó el espacio para otras moléculas de agua en el interior de los canales. Mientras que la pérdida de las moléculas de éste cromóforo quedó registrada a 352 °C, con una pequeña pérdida de peso.

A diferencia de los pigmentos derivados de índigo, los pigmentos híbridos de betalaínas en sepiolita presentaron otro comportamiento en el análisis TG. En el caso de Sep(0c)F2m, la pérdida de agua en la superficie del pigmento fue registrada a 50 °C, con una disminución no tan pronunciada como en el caso del pigmento con índigo. Este comportamiento se relacionó con la disminución de las moléculas de agua en la superficie. Al comparar los termograma de los materiales Sep(0c)ExBg y Sep(0c)MeOH, se pudo confirmar que la disminución en la pérdida de agua en este espacio fue debido a su sustitución por los cromóforos de betalaínas que ocuparon los surcos de almacenamiento polar en la superficie de sepiolita. Sin embargo, es cierto que la tinción en CH<sub>3</sub>OH favoreció dicho proceso de sustitución en los surcos.



Conforme siguió el incremento de temperatura en la termobalanza, encontramos la pérdida de peso debido a las betalainas en la superficie de sepiolita en 147.5 y 173.7 °C, antes de la pérdida de H<sub>2</sub>O de los canales. El doble registro de temperatura de esta pérdida de peso pudo ocurrir debido a la rampa de calentamiento, pero también pudo ser el registro de dos tipos de compartimento o surcos en la superficie de sepiolita, como lo sugieren también los análisis de textura.

El siguiente registro a 260 °C marcó la pérdida de agua no asociada en los canales de sepiolita, seguida inmediatamente de una pendiente pronunciada que se unió con la pérdida de agua estructural, usualmente registrada alrededor de 500 °C. Este comportamiento no ocurrió en la tinción con índigo, pero fue similar a la pérdida de peso que mostró el material Sep(0c)ExBg en este rango de temperatura. Es decir que algún componente presente en el extracto acuoso de *Bougainvillea glabra* y en la fracción F2m pudo modificar la pérdida de agua, ya sea por obstrucción de los canales o su ingreso parcial a ellos. Con base en los análisis de infrarrojo y RMN CP-MAS <sup>13</sup>C de este material, es posible sugerir que dichos grupos orgánicos sean los derivados de flavonas.

Finalmente el proceso de dehidroxilación se registró a 615 °C, una temperatura menor a la usual, este resultado permitió sugerir que tanto la remoción temprana de agua, como su intercambio por betalainas en la superficie ayudaron al proceso de transformación de la matriz inorgánica. En conjunto estos registros permitieron confirmar la hipótesis sobre la captura de las betacianinas en los surcos de superficie.

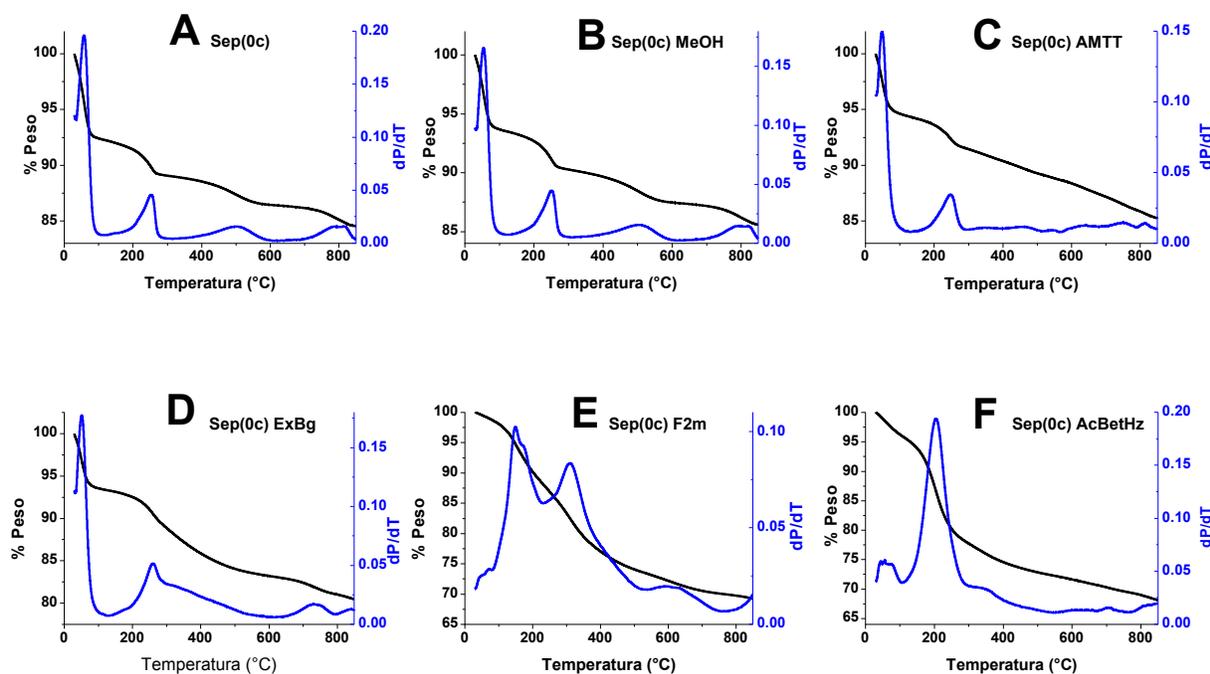


Figura 92. Termogramas del proceso térmico de descomposición para: Sep(0c), Sep(0c)MeOH, Sep(0c)AMTT, Sep(0c)ExBg, Sep(0c)F2m y Sep(0c)AcBetHz.



A manera de resumen podemos decir que la matriz de sepiolita permitió la captura de betacianinas preferentemente en la superficie del soporte como lo presentaron los espectros de RMN-MAS de  $^{29}\text{Si}$  y los análisis de textura. La captura de estos cromóforos fue distinta a la captura de índigo dentro de los canales de sepiolita, según lo mostró el análisis de p-DRX, RMN MAS  $^{29}\text{Si}$ , IR-ATR y el análisis de textura. La captura y estabilización térmica de las betacianinas de la fracción F2m ocurrió principalmente en los surcos de superficie de este soporte, según lo verificaron los TG e IR-ATR (**Tabla 22**).

Este último análisis logró diferenciar dos posibles mecanismos de captura para las betacianinas en sepiolita, el primero de ellos mediado por los grupos carboxilato de las betacianina y los sitios ácidos de  $\text{Mg}^{+2}$  presentes los surcos del soporte y el segundo mecanismo facilitado por la atracción del par de electrones libres en el residuo cianina del cromóforo y su interacción con los grupos silanoles del soporte. Una consecuencia de este análisis fue la posibilidad de posicionar los cromóforos de betacianina en la superficie, de tal forma que los grupos carboxilato se mantienen unidos al soporte y el grupo imina permanece expuesto.

Con la finalidad de verificar este posible comportamiento se realizó la hidrólisis de la fracción F2m para obtener el derivado amarillo llamado ácido betalámico, luego este compuesto se capturó en el soporte de sepiolita Sep(0c). Con esta estrategia se buscó orientar la captura de la molécula por los grupos carboxilato y dejar expuesto el residuo aldehído, de menor densidad electrónica "*Sep(0c)AcBet*". Posteriormente para verificar la reacción selectiva del extremo aldehído, fue seleccionada una reacción específica del grupo aldehído, la formación de hidrazonas a partir de 2,4-dinitrofenil hidracina (**Figura 93**). Con éste fin se preparó una disolución 0.1 mM de 2,4-dinitrofenil hidracina (*Reactivo de Brady*) y mezcló con 0.5g de ácido betalámico capturado en sepiolita, La mezcla de reacción se llevó a reflujo por 3 h a 40 °C, luego se filtró y se lavó con metanol anhidro, el resultado fue un nuevo pigmento amarillo-naranja "*Sep(0c)AcBetHz*".

Los análisis de textura confirmaron la captura del residuo de menor peso molecular a través de la reducción del SSA (**Tabla 20**) del pigmento Sep(0c)AcBet. Mientras que el registro de absorbancia y reflectancia confirmaron la captura del cromóforo amarillo en el soporte de sepiolita (**Tabla 21 y Figuras 91 y 92**). Por su parte el análisis de infrarrojo (**Figura 85**) mostró dos bandas que confirmaron la captura de ácido betalámico, por un lado la banda por la deformación  $\nu$  (C-H) de aldehído en  $1399\text{ cm}^{-1}$  y por otro la banda en  $1455\text{ cm}^{-1}$  debida al estiramiento  $\nu$  (C=C) del sistema aromático.

En el caso del pigmento Sep(0c)AcBetHz, el análisis de RMN de  $^{29}\text{Si}$  mostró la extinción del desplazamiento D a -85 ppm (**Figura 84 A**), ello permitió confirmar la posición del nuevo compuesto en la superficie de la matriz. Mientras que los análisis de absorbancia y reflectancia confirmaron la presencia de una sustancia amarilla-naranja con un patrón diferente al ácido betalámico y las betacianinas (**Figuras 91 y 92**). La formación de la hidrazona del ácido betalámico permitió también incrementar la estabilidad del cromóforo, como se confirmó a través de la pérdida de peso en 204 °C debida a la remoción del cromóforo, según se pudo apreciar en el análisis termogravimétrico (**Figura 92**).

La identidad del aducto hidrazona del ácido betalámico se pudo confirmar mediante RMN CP-MAS  $^{13}\text{C}$  con los desplazamientos químicos entre 100 y 150 ppm del residuo aromático (**Figura 86**). Esta información se complementó con el análisis de los espectros de infrarrojo (**Figura 85**), donde se observó una reducción de la



banda de deformación  $\delta$  ( $O=C-H$ ) de aldehído a  $1339\text{ cm}^{-1}$  y la banda de estiramiento  $\nu$  ( $C=C$ ) del grupo aromático. Una vez que el residuo aldehído del ácido betalámico reaccionó, fue posible advertir la presencia de los grupos carboxilatos que permanecieron protegidos por el soporte de sepiolita, según lo mostró la banda de estiramiento  $\nu$  ( $O-C=O-H$ ) en  $3309\text{ cm}^{-1}$  y el registro debido al estiramiento de  $\nu$  ( $O=C-O$ ) en  $1517\text{ cm}^{-1}$ . Con esta evidencia se comprobó que la captura de las betacianinas en el soporte de sepiolita mantiene cierta orientación (**Figura 94**).

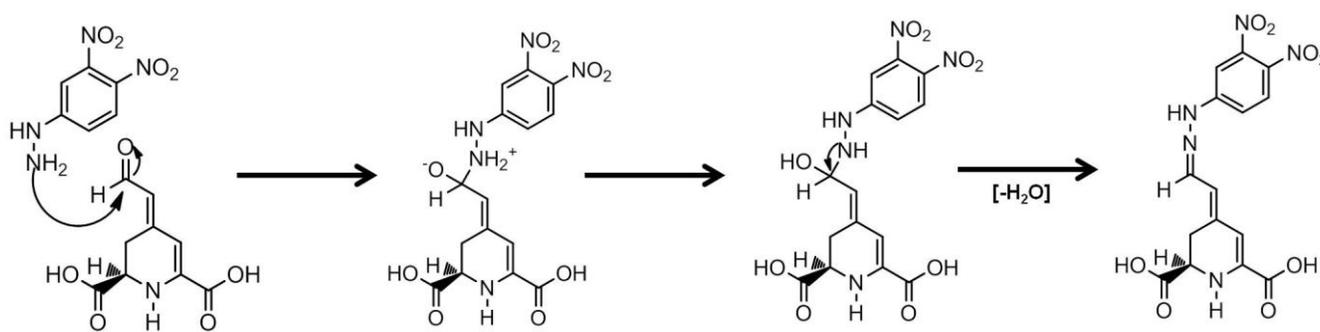


Figura 93. Reacción para la formación del derivado hidrazona entre el residuo aldehído del ácido betalámico y la 2,4-dinitrofenil hidrazina.

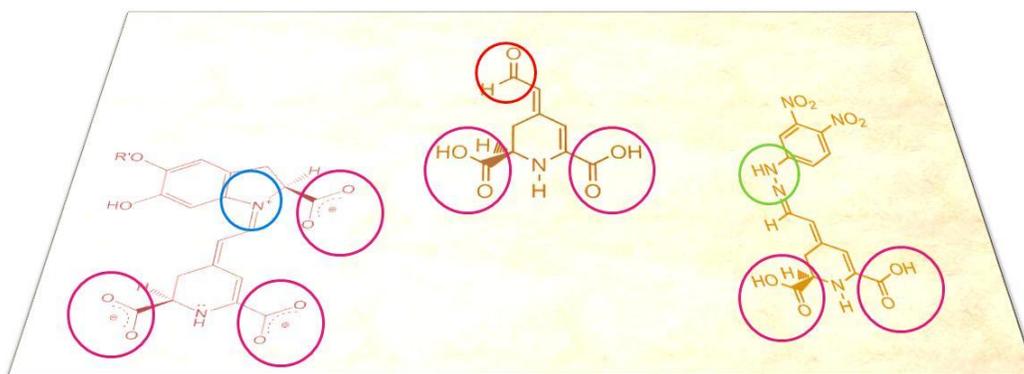


Figura 94. Esquema de la captura de betalinas en la superficie de sepiolita mediante los grupos carboxilato (púrpura), la figura también muestra la oportunidad de ataque sobre el grupo imina (azul). Este tipo de captura se verificó mediante la reacción del grupo aldehído del ácido betalámico (rojo) y la formación de la hidrazona correspondiente (verde).



Tabla 22. Resumen de los perfiles de captura de los pigmentos híbridos de betalainas naturales en sepiolita.

Grupo de pigmentos	Matrices Sepiolita	Propiedades	Subgrupo de pigmentos	Cromóforos capturados	Características relevantes del perfil
Derivados de F2m	Sep(0c)	Sistema Ortorrómbico; SSA (266 g/m <sup>2</sup> ); V <sub>T</sub> (0.45 cm <sup>3</sup> /g); D <sub>p</sub> (3.2 nm); TG <sub>max</sub> = 57 °C.	Sep(0c)F2m	Betacianinas y flavonoles	Sistema Ortorrómbico; SSA (53 g/m <sup>2</sup> ); V <sub>T</sub> (0.22 cm <sup>3</sup> /g); D <sub>p</sub> (24.2 nm); TG <sub>max</sub> = 147 °C; Abs <sub>max</sub> = 556; Hipsocrómico; ΔE*=76.
	Sep(1c)	Sistema Monoclínico; SSA (155 g/m <sup>2</sup> ); V <sub>T</sub> (0.54 cm <sup>3</sup> /g); D <sub>p</sub> (3.2 nm).	Sep(1c)F2m	Betacianinas	Sistema Monoclínico; SSA (88 g/m <sup>2</sup> ); V <sub>T</sub> (0.32 cm <sup>3</sup> /g); D <sub>p</sub> (24.4 nm); Abs <sub>max</sub> = 547; Hipsocrómico; ΔE*=62.
	Sep(2c)	Sistema Monoclínico; SSA (145 g/m <sup>2</sup> ); V <sub>T</sub> (0.51 cm <sup>3</sup> /g); D <sub>p</sub> (3.2 nm).	Sep(2c)F2m	Betacianinas	Sistema Monoclínico; SSA (91 g/m <sup>2</sup> ); V <sub>T</sub> (0.32 cm <sup>3</sup> /g); D <sub>p</sub> (24.7 nm); Abs <sub>max</sub> = 544; Hipsocrómico; ΔE*=51.
	Sep(3c)	Sistema Monoclínico; SSA (146 g/m <sup>2</sup> ); V <sub>T</sub> (0.49 cm <sup>3</sup> /g); D <sub>p</sub> (2.4 nm).	Sep(3c)F2m	Betacianinas	Sistema Monoclínico; SSA (83 g/m <sup>2</sup> ); V <sub>T</sub> (0.38 cm <sup>3</sup> /g); D <sub>p</sub> (24.4 nm); Abs <sub>max</sub> = 522; Hipsocrómico; ΔE*=18.
Derivados con extracto acuoso de <i>Bougainvillea glabra</i> *	Sep(0c)	Sistema Ortorrómbico; SSA (266 g/m <sup>2</sup> ); V <sub>T</sub> (0.45 cm <sup>3</sup> /g); D <sub>p</sub> (3.2 nm); TG <sub>max</sub> = 57 °C.	Sep(0c)ExBg	Betalainas y flavonoles	Sistema Ortorrómbico; SSA (128 g/m <sup>2</sup> ); V <sub>T</sub> (0.34 cm <sup>3</sup> /g); D <sub>p</sub> (3.7 nm); TG <sub>max</sub> < 200 °C; Abs <sub>max</sub> = 543; Hipsocrómico; ΔE*=53.
	Sep(1c)	Sistema Monoclínico; SSA (155 g/m <sup>2</sup> ); V <sub>T</sub> (0.54 cm <sup>3</sup> /g); D <sub>p</sub> (3.2 nm).	Sep(1c)ExBg	Betalainas	Sistema Monoclínico; SSA (91 g/m <sup>2</sup> ); V <sub>T</sub> (0.40 cm <sup>3</sup> /g); D <sub>p</sub> (24.4 nm); Abs <sub>max</sub> = 538; Hipsocrómico; ΔE*=37.
	Sep(2c)	Sistema Monoclínico; SSA (145 g/m <sup>2</sup> ); V <sub>T</sub> (0.51 cm <sup>3</sup> /g); D <sub>p</sub> (3.2 nm).	Sep(2c)ExBg	Betalainas	Sistema Monoclínico; SSA (88 g/m <sup>2</sup> ); V <sub>T</sub> (0.33 cm <sup>3</sup> /g); D <sub>p</sub> (24.4 nm); Abs <sub>max</sub> = 531; Hipsocrómico; ΔE*=37.
	Sep(3c)	Sistema Monoclínico; SSA (146 g/m <sup>2</sup> ); V <sub>T</sub> (0.49 cm <sup>3</sup> /g); D <sub>p</sub> (2.4 nm).	Sep(3c)ExBg	Betalainas	Sistema Monoclínico; SSA (83 g/m <sup>2</sup> ); V <sub>T</sub> (0.38 cm <sup>3</sup> /g); D <sub>p</sub> (24.4 nm); Abs <sub>max</sub> = 538; Hipsocrómico; ΔE*=29.
Derivados teñidos con índigo	Sep(0c)	Sistema Ortorrómbico; SSA (266 g/m <sup>2</sup> ); V <sub>T</sub> (0.45 cm <sup>3</sup> /g); D <sub>p</sub> (3.2 nm); TG <sub>max</sub> = 57 °C.	Sep(0c)AM	Índigo	Sistema Ortorrómbico; SSA (166 g/m <sup>2</sup> ); V <sub>T</sub> (0.40 cm <sup>3</sup> /g); D <sub>p</sub> (3.7 nm); Abs <sub>max</sub> = 644; Batocrómico; ΔE*=93.
	Sep(3c)	Sistema Monoclínico; SSA (146 g/m <sup>2</sup> ); V <sub>T</sub> (0.49 cm <sup>3</sup> /g); D <sub>p</sub> (2.4 nm).	Sep(3c)AM	Índigo	Sistema Monoclínico; SSA (131 g/m <sup>2</sup> ); V <sub>T</sub> (0.46 cm <sup>3</sup> /g); D <sub>p</sub> (3.2 nm); Abs <sub>max</sub> = 641; Batocrómico; ΔE*=74.
Derivados de índigo con tratamiento térmico	Sep(0c)	Sistema Ortorrómbico; SSA (266 g/m <sup>2</sup> ); V <sub>T</sub> (0.45 cm <sup>3</sup> /g); D <sub>p</sub> (3.2 nm); TG <sub>max</sub> = 57 °C.	Sep(0c)AMTT	Índigo	Sistema Ortorrómbico; SSA (151 g/m <sup>2</sup> ); V <sub>T</sub> (0.41 cm <sup>3</sup> /g); D <sub>p</sub> (3.2 nm); Abs <sub>max</sub> = 645; Batocrómico; ΔE*=89.
	Sep(3c)	Sistema Monoclínico; SSA (146 g/m <sup>2</sup> ); V <sub>T</sub> (0.49 cm <sup>3</sup> /g); D <sub>p</sub> (2.4 nm).	Sep(3c)AMTT	Índigo	Sistema Monoclínico; SSA (152 g/m <sup>2</sup> ); V <sub>T</sub> (0.54 cm <sup>3</sup> /g); D <sub>p</sub> (3.2 nm); Abs <sub>max</sub> = 636; Hipsocrómico; ΔE*=62.
Derivado con ácido betalámico	Sep(0c)	Sistema Ortorrómbico; SSA (266 g/m <sup>2</sup> ); V <sub>T</sub> (0.45 cm <sup>3</sup> /g); D <sub>p</sub> (3.2 nm); TG <sub>max</sub> = 57 °C.	Sep(0c)AcBt	Ácido betalámico	Sistema Ortorrómbico; SSA (36 g/m <sup>2</sup> ); V <sub>T</sub> (0.17 cm <sup>3</sup> /g); D <sub>p</sub> (3.2 nm); Abs <sub>max</sub> = 439; ΔE*=45.
			Sep(0c)AcBtHz	Ácido betalámico y 2,4-dinitrofenil hidrazina	Sistema Ortorrómbico; SSA (52 g/m <sup>2</sup> ); V <sub>T</sub> (0.28 cm <sup>3</sup> /g); D <sub>p</sub> (4.7 nm); Abs <sub>max</sub> = 456; Batocrómico; ΔE*=52.

Nota: La presencia de los cromóforos en los pigmentos se confirmó también con espectroscopía de infrarrojo (IR-ATR). Los desplazamientos hipsocrómicos y batocrómicos se confirmaron tanto en los espectros de absorbancia como en los espectros de reflectancia, respecto a las diluciones en TiO<sub>2</sub>.



### 5.5. Evaluación de pigmentos en lacas y óleos: Diseño y Estandarización

#### 5.5.1. Condiciones iniciales y diseño de la evaluación

La evaluación de los nuevos pigmentos híbridos con betalaínas de origen natural, consistió en una serie de ensayos que permitieron analizar la estabilidad y compatibilidad de estos materiales al interior de dos formulaciones pictóricas: laca-veladura y óleo. Los ensayos incluyeron tres condiciones: ciclo de envejecimiento natural, envejecimiento acelerado y envejecimiento en medio ácido; el análisis de las probetas se llevó a cabo principalmente mediante espectroscopia de reflectancia por fibra óptica (FORs) y espectroscopia de infrarrojo (IR-ATR).

Tanto en la formulación de laca-veladura como en óleo se usó aceite de linaza como medio aglutinante y aguarrás purificado (trementina) como disolvente. La formulación de óleo se completó con polvo de mármol (carbonato de calcio y magnesio) como material de carga ("filler" o "extender"). Con el propósito de conocer la interacción de los pigmentos híbridos en éstas dos matrices, se evitó la adición de otros agentes como conservadores, emulsificantes o abrillantadores.

El aceite de linaza fue seleccionado debido a su amplio uso como material aglutinante en diversas formulaciones pictóricas, este aceite obtenido de las semillas de linaza (*Linum usitatissimum*) posee una composición mixta que incluye ácidos grasos saturados (10%), ácido oléico ( $18:1\Delta^9$ , 18%), ácido linoléico ( $18:2\Delta^{9,12}$ , 14%) y ácido linolénico ( $18:3\Delta^{9,12,15}$ , 58%)<sup>136, 137</sup>. La composición y proporción relativa de los ácidos grasos presentes en este aceite, permitió su identificación mediante RMN  $^1\text{H}$  (Figuras 95 y 96).

El espectro de RMN  $^1\text{H}$  mostró un desplazamiento químico en 0.94 ppm debido a los grupos metilo próximos a los dobles enlaces  $\omega-6$  y  $\omega-9$  de los ácidos oléico y linoléico, diferente al desplazamiento del grupo metilo cercano al doble enlace  $\omega-3$  del ácido linolénico a menor campo en 1.03 ppm que presentó un triplete con  $J_H$  de 8.0 Hz. Este espectro también permitió diferenciar los protones  $\gamma$  al grupo carbonilo en 1.34 ppm, respecto a los protones de los sistemas  $\alpha$  y  $\beta$ , debido a un singulete en 1.67 ppm y un triplete en 2.36 ppm respectivamente. Los protones de los sistemas olefínicos fueron registrados con un multiplete en 5.41 ppm, mientras que los protones  $\alpha$  vecinales a un doble enlace y a dos dobles enlaces fueron registrados con un multiplete en 2.12 ppm y un doble de triples en 2.84 ppm respectivamente. Por último la identificación de los protones del residuo glicerilo ocurrió mediante los desplazamientos en 4.20 y 4.37 ppm, en ambos casos con un corrimiento a campos bajos debido a la vecindad con el grupo éster (Tabla 23 y Figura 95).

Este análisis no solo permitió identificar los diferentes sistemas químicos presentes en esta el aceite de linaza, el análisis relativo de las áreas (Tabla 24) confirmó la identidad del material aglutinante y permitió estimar el porcentaje de ácidos grasos saturados, monoinsaturados y poliinsaturados de ésta materia prima, con lo cual se tuvo el registro del poder secante inicial del aceite de linaza antes de los ensayos de estabilidad.

Figura 95. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de aceite de linaza purificado a 400 MHz en  $\text{CDCl}_3$ .

Tabla 23. Desplazamientos químicos de los sistemas de protones presentes en la mezcla de ácidos grasos del aceite de linaza.

<i>Señal</i>	<i>Desplazamiento químico (ppm)</i>	<i>Asignación</i>
1	0.94 (m)	$-\text{CH}_3$ (cadenas de acilo saturadas, ácido oléico y linoléico)
2	1.03 (t, $J_{\text{H-H}} = 8\text{Hz}$ )	$-\text{CH}_3$ (cadenas de acilo de ácido linoléico)
3	1.34 (d, $J_{\text{H-H}} \sim 20\text{Hz}$ )	$-(\text{CH}_2)_n-$ (cadenas de acilo)
4	1.67 (s)	$-\text{OCO-CH}_2-\text{CH}_2-$ (cadenas de acilo)
5	2.12 (m)	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ (cadenas de acilo)
6	2.36 (t, $J_{\text{H-H}} = 8\text{Hz}$ )	$-\text{OCO-CH}_2-$ (cadenas de acilo)
7	2.86-2.83 (t-d, $J_{\text{H-H}} \sim 8\text{Hz}$ )	$=\text{CH-CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ (cadenas de acilo)
8a	4.20 (dd, $J_{\text{H-H}} = 4$ y $8\text{Hz}$ )	$-\text{CH}_2-\text{OCO-R}$ (glicerol)
8b	4.37 (dd, $J_{\text{H-H}} = 4$ y $8\text{Hz}$ )	$-\text{CH}_2-\text{OCO-R}$ (glicerol)
9	5.33 (m)	$>\text{CH}_2-\text{OCO-R}$ (glicerol)
10	5.41 (m)	$-\text{CH}=\text{CH}-$ (cadenas de acilo)

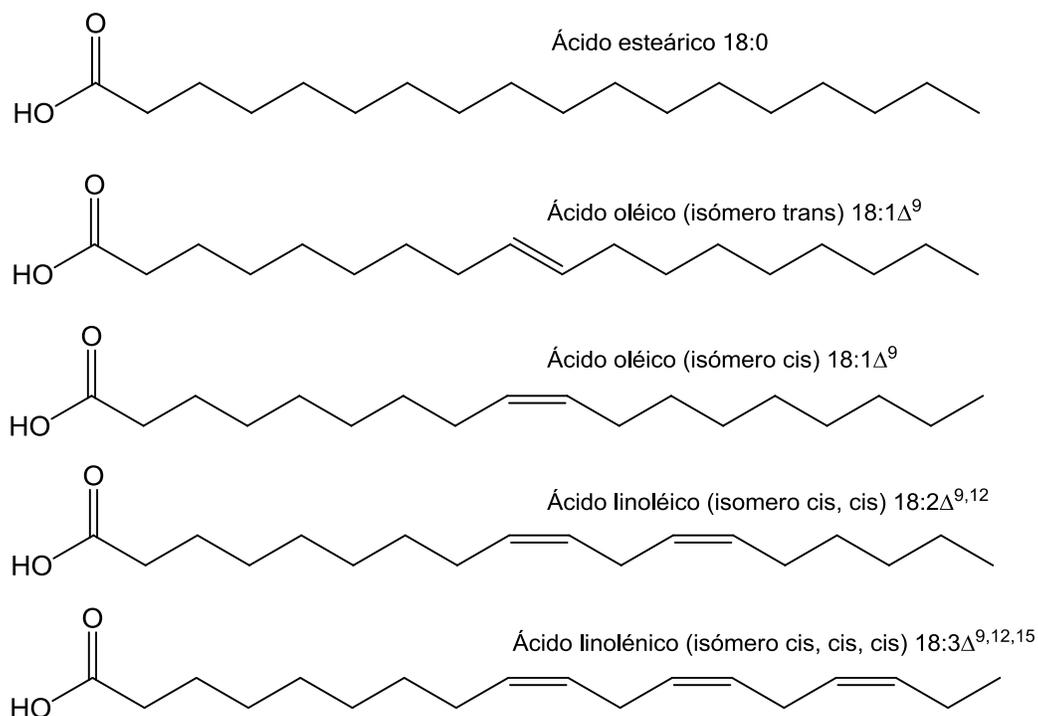


Figura 96. Ácidos grasos presentes en la matriz de aceite de linaza.

Tabla 24. Análisis de áreas relativas para la identificación de aceite de linaza.

$\delta$ (ppm)	Sistema	Área	Área Normalizada	Valores	Exp*	Teo**
0.94	1 (A)	1740.16	3.76	Ln(%)	56.7	55.6
1.03	2 (B)	2278.30	4.92	L(%)	13.9	15.6
1.35	3	19329.88	41.72	O(%)	16.9	16.4
1.67	4	3145.15	6.79	S(%)	12.5	12.4
2.12	5 (C)	5058.49	10.92			
2.36	6 (D)	2890.44	6.24	Ln(%) = 100 [B/(A+B)]		
2.86	7 (E)	3678.37	7.94	L(%) = 100 [(E/D) - 2[B/(A+B)]]		
4.28	8	1880.94	4.06	O(%) = 100 [(C/2D) - (E/D) + [B/(A+B)]]		
5.33	9	457.30	0.99	S(%) = 100[1-(C/2D)]		
5.41	10 (F)	5870.18	12.67			
	Suma	46329.21	100			

\*Valores experimentales tomados del espectro RMN <sup>1</sup>H (figura 56) ajustados en MestReNova© versión 8.0.

\*\*Valores tomados de Guillen M.D. (2003).



El análisis de espectroscopia de infrarrojo (IR-ATR) del aceite de linaza (**Figura 97**) corroboró la identidad del aglutinante, además de permitir la asociación de los diferentes sistemas químicos con las principales frecuencias del espectro (**Tabla 25**). En este análisis sobresalieron los registros en  $3010\text{ cm}^{-1}$  debido a la tensión del enlace "C-H" por el estiramiento en el plano del enlace  $\nu$  (-CH=CH-) con geometría *cis*, acompañado de las bandas por la tensión de estiramiento simétrico y asimétrico en el plano, de los protones de metilo  $\nu$  (-CH<sub>2</sub>-) en  $2924$  y  $2852\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. La confirmación de este sistema olefínico se observó por la tensión de estiramiento del enlace "C=C" en el sistema  $\nu$  (-C=C-) *cis* en  $1650\text{ cm}^{-1}$ , la deformación en el plano  $\delta_t$  (-CH<sub>2</sub>-) en  $1457\text{ cm}^{-1}$  y los sobretonos debidos al balanceo fuera del plano  $\omega$  (-CH-) con vecindad al doble enlace de geometría *cis* en  $1428$  y  $1395\text{ cm}^{-1}$ .

Los grupos olefínicos se confirmaron también debido a los sobretonos en  $967$  y  $915\text{ cm}^{-1}$  propios de la deformación por balanceo de tijera  $\delta_t$  (-CH=CH-) con las geometrías *cis* y *trans*, además de una banda intensa debida al balanceo fuera del plano del sistema  $\delta$  (-CH=CH-) *cis* en  $718\text{ cm}^{-1}$ . La presencia de metilos se estableció por el hombro generado debido a la tensión de estiramiento asimétrico fuera del plano  $\nu$  (-CH<sub>3</sub>) en  $2957\text{ cm}^{-1}$  y confirmado por una banda en  $1376\text{ cm}^{-1}$  debido a la deformación por el balanceo simétrico dentro del plano  $\delta_t$  (-CH<sub>3</sub>).

El espectro de infrarrojo de aceite de linaza también permitió discernir los sistemas carbonilo debido a las frecuencias de estiramiento en el plano  $\nu$  (C=O) por el éster de los triglicéridos y el carbonilo de ácidos grasos en  $1740\text{ cm}^{-1}$ . La confirmación del sistema éster se realizó debido a las bandas entre  $1237$  y  $1027\text{ cm}^{-1}$  por el estiramiento en plano debido a  $\nu$  (C-O) de los diferentes triglicéridos.

La identificación y asignación de las bandas de  $\nu$  (-CH<sub>2</sub>-) *asimétrico* en  $2924\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu$  (C-O) *éster* en  $1099\text{ cm}^{-1}$ , permitieron aplicar un modelo de regresión lineal sobre las frecuencias (**Figura 98**)<sup>138</sup> que ayudó a estimar la proporción los ácidos grasos en la muestra de aceite de linaza. Como resultado se identificó una proporción de ácidos grasos saturados del 18.15%, ácidos poliinsaturados de 56.7% y una proporción aproximada de los ácidos monosaturados y disaturados de 25.15%. Estos resultados fueron acordes con los cálculos previos de RMN <sup>1</sup>H.

Tabla 25. Asignación de frecuencias de aceite de linaza en IR-ATR.

Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Asignación [C]	Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Asignación [C]
3063	$\nu$ (-CH=CH-) <i>trans</i>	1376	$\delta_t$ (-CH <sub>3</sub> )simétrico
3010	$\nu$ (-CH=CH-) <i>cis</i>	1313	$\delta_t$ (-CH <sub>2</sub> -)
2957	$\nu$ (-CH <sub>3</sub> )asimétrico	1237	$\nu$ (C-O) éster
2924	$\nu$ (-CH <sub>2</sub> -)asimétrico	1158	$\nu$ (C-O) éster
2855	$\nu$ (-CH <sub>2</sub> -)simétrico	1119	$\nu$ (C-O) éster
1740	$\nu$ (C=O)	1099	$\nu$ (C-O) éster
1651	$\nu$ (C=C) <i>cis</i> ácido linoléico	1027	$\nu$ (C-O) éster
1457	$\delta_t$ (-CH <sub>2</sub> -)asimétrico	967	$\delta_t$ (-CH=CH-)trans substituidas
1428	$\omega$ (-CH-) vecino a <i>cis</i>	915	$\delta_t$ (-CH=CH-)cis substituidas
1395	$\omega$ (-CH-) vecino a <i>cis</i>	720	$\delta_t + \delta_t$ (-CH=CH-) <i>cis</i>

Vibraciones por tensión de estiramiento en el plano ( $\nu$ ), deformación en el plano con movimiento de tijera ( $\delta_t$ ), deformación en el plano con balanceo ( $\delta_t$ ) y balanceo fuera del plano ( $\omega$ ).



Figura 97. Espectro de infrarrojo (IR-ATR) del aceite de linaza.

$$A. F(A) = 2926.04 - 6.28 \times 10^{-2} (\%M)$$

$$B. F(B) = 1096.68 + 4.13 \times 10^{-2} (\%P)$$

Figura 98. Ecuaciones del modelo de regresión sobre la frecuencia de  $\nu$  ( $-\text{CH}_2-$ ) asimétrico y  $\nu$  (C-O) éster.

El siguiente componente dentro de la formulación fue el polvo de mármol, un material de carga (“*filler*”) que además de dar opacidad al óleo brindó mayor volumen a la formulación. La identidad de este material se verificó a través de p-DRX (**Figura 99**). A partir de sus principales distancias interplanares en 3.8Å [012], 3.0Å [104], 2.8Å [006], 2.5Å [110], 2.2Å [113], 2.0Å [202], 1.9Å [024], 1.8Å [116] y 1.6Å [211]; que confirmaron un sistema de celda rombohedral para el compuesto de carbonato de calcio y magnesio (*JCPDS-01-086-2335*).

Ya confirmada la identidad del material se realizó el análisis de textura con la finalidad de advertir las diferencias entre el área de superficie de éste material en relación a las propiedades de superficie de los pigmentos híbridos y diferenciar el comportamiento debido a ambos materiales en la matriz del óleo. El análisis de la isoterma de  $\text{N}_2$  (**Figura 100**) reveló una isoterma de tipo IV muy similar a una isoterma de tipo II; sin embargo la presencia de un estrecho ciclo de histéresis de tipo H1 advirtió la falta de reversibilidad total en el proceso de desorción, con lo cual se confirmó el mecanismo de llenado capilar de los poros para éste material mesoporoso. Sin embargo el diámetro de poro calculado ( $D_p = 3.28 \text{ nm}$ ) por el método *BJH*, confirmó lo cerca que se encontró este material del límite inferior de los materiales mesoporoso. Mientras que los parámetros de área  $\text{SSA} = 0.38 \text{ m}^2/\text{g}$  y el volumen  $V_T = 0.0014 \text{ cm}^3/\text{g}$  calculados a través del método *BET*, advirtieron la baja interacción de este soporte inorgánico, respecto a las matrices de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  o sepiolita presentes en los pigmentos híbridos. La micrografía del soporte polvo de mármol (**Figura 100**) confirmó la topografía estructurada y compacta de éste material inorgánico.

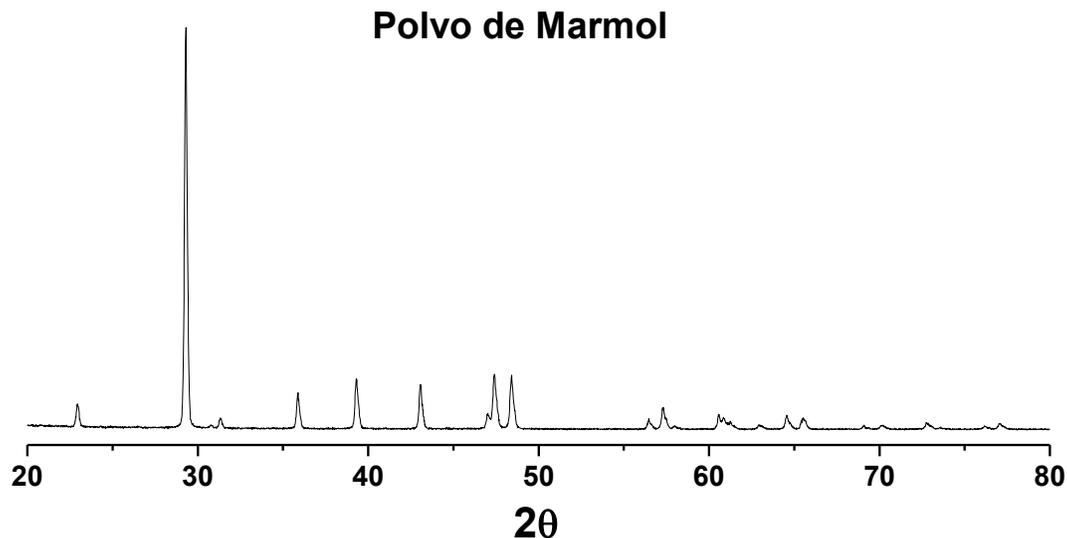


Figura 99. Difractograma de p-DRX de polvo de mármol.

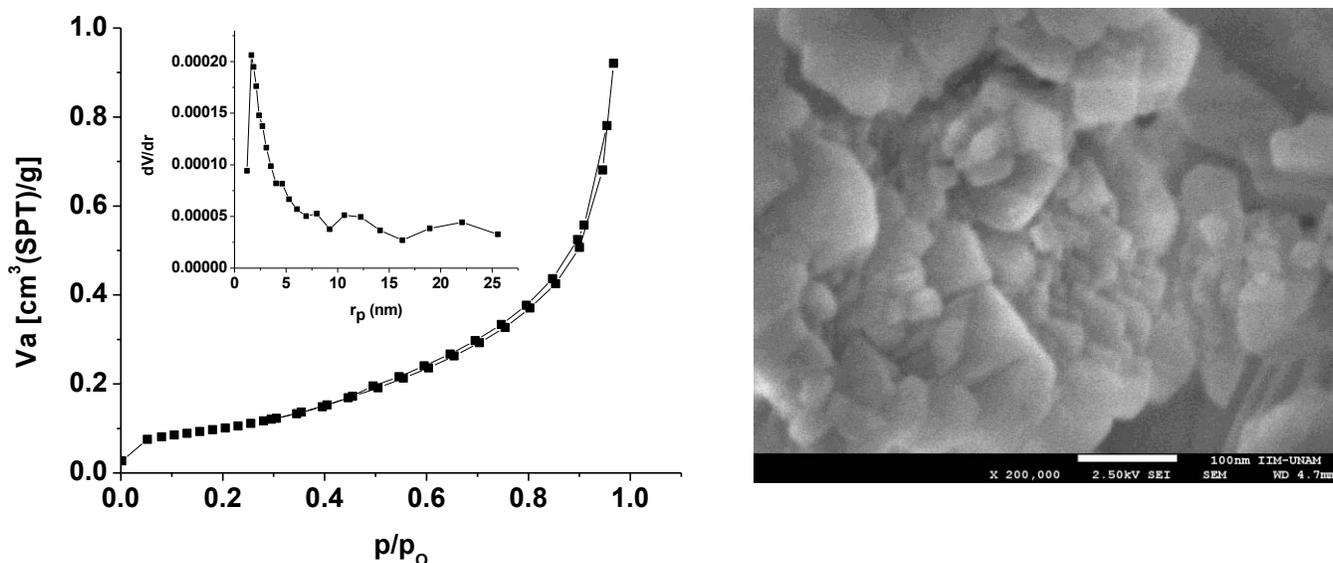


Figura 100. Análisis de textura de polvo de mármol, por un lado la isoterma de nitrógeno del proceso de adsorción-desorción, junto con la distribución BJH (izquierda), por otro lado la micrografía de SEM bajo una ampliación de 200,000X del mismo material (derecha).

Una vez caracterizados los materiales aglutinante y de carga, se prepararon las probetas correspondientes teniendo mucho cuidado en el proceso de molienda y mezclado de las formulaciones pictóricas. La preparación se realizó con moleta sobre una placa de vidrio esmerilado, teniendo particular empeño en generar una mezcla homogénea. La aplicación de las muestras se realizó con ayuda de una espátula, debido a ello se generó una película homogéneamente distribuida sobre la superficie de las láminas de vidrio que se emplearon como soporte. Además de los pigmentos híbridos derivados de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y sepiolita (**Figura 101**), se prepararon probetas de control que incluyeron: un pigmento orgánico (magenta de quinacridona), un pigmento metal-orgánico (verde ftalo), un pigmento inorgánico (amarillo de cadmio) y cerusita como blanco sensible al proceso de oxidación (**Figura 102**).



Tanto las muestras con pigmentos híbridos como las probetas control recibieron tres tratamientos, el primero de ellos consistió de una exposición en condiciones de intemperismo bajo ciclos de 12 hrs (50 °C,  $A_w=40\%$  y U.V.-B, 8h /45 °C,  $A_w=80\%$ , 4h), “equivalente a 2-3 años de envejecimiento”. El segundo tratamiento consistió en el almacenamiento de un duplicado de las muestras en una cámara saturada con ácido acético por 2 meses a temperatura ambiente; un tratamiento en un medio ácido con poco oxígeno. El tercer proceso consistió en el almacenaje de un triplicado de las muestras en un recipiente cerrado y en ausencia de luz, estas probetas sirvieron como lote de referencia (**Figura 103**).

Terminados los tres tratamientos se recuperaron las probetas con el objetivo de analizar la estabilidad de los pigmentos híbridos y su compatibilidad al interior de ambas formulaciones pictóricas (**Figuras 104-106**). El efecto del deterioro de los pigmentos híbridos fue seguido mediante la pérdida de color ( $\Delta E^*_n$ ), el registro de los espectros de absorbancia, reflectancia e infrarrojo. El análisis de las probetas obtenidas de los tres procesos de almacenamiento permitió establecer la resistencia a la degradación de los cromóforos orgánicos “capturados” en los pigmentos híbridos.



Figura 101. Colección de pigmentos híbridos y controles evaluados en las formulaciones laca-veladura y óleo, bajo los tres tipos de tratamiento.

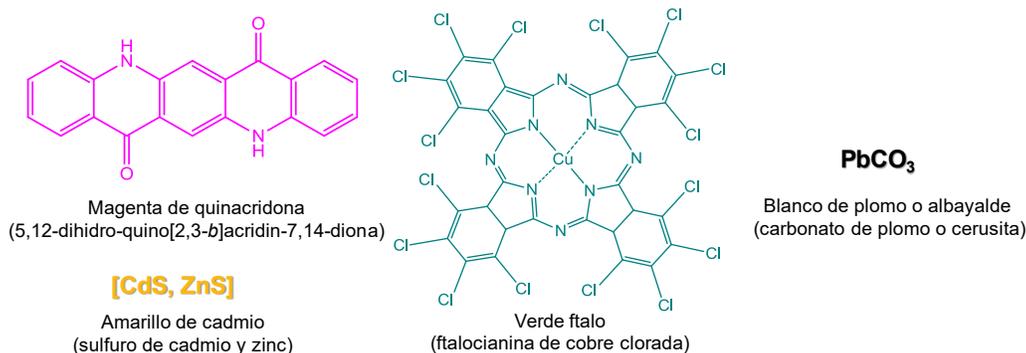


Figura 102. Grupo de pigmentos empleados para la preparación de las probetas de control.

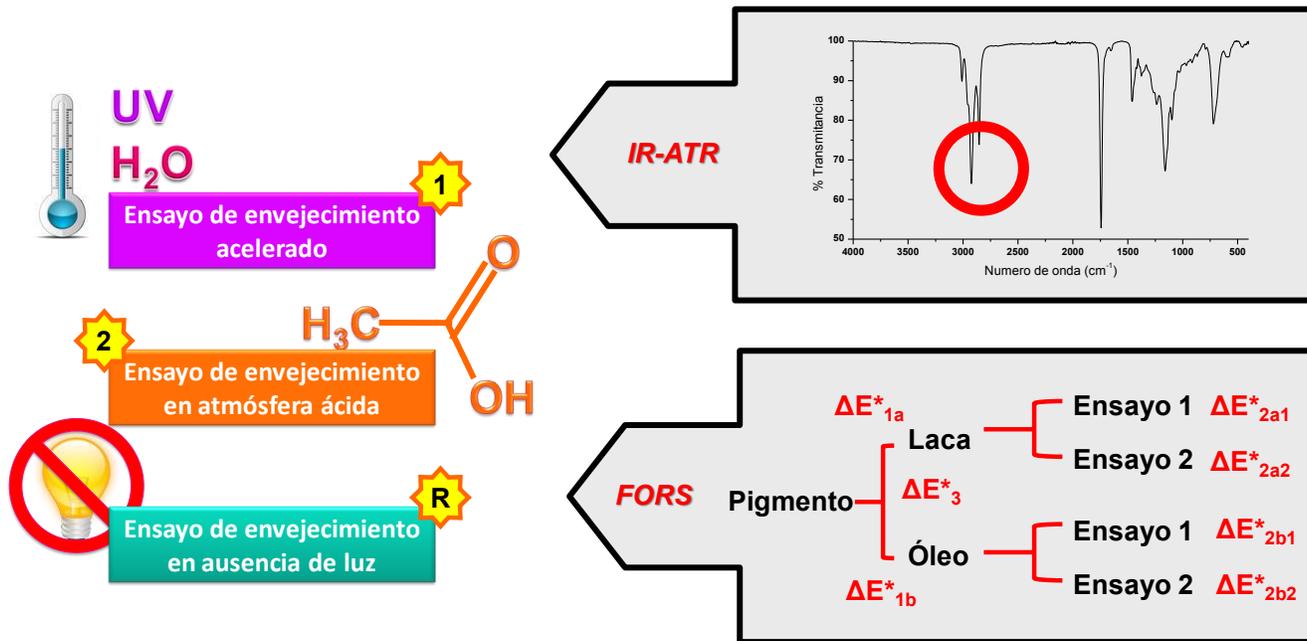


Figura 103. Serie de ensayos aplicados sobre las diferentes probetas (izquierda) y registros colectados para el análisis de cambio de color y evolución en el proceso de polimerización del aceite secante.



Figura 104. Fotografía de las probetas con el tratamiento de referencia.



Figura 105. Fotografía de las probetas bajo envejecimiento acelerado.



Figura 106. Fotografía de las probetas almacenadas por dos meses en atmósfera de ácido acético.

Por otro lado, la compatibilidad de los pigmentos híbridos en ambas formulaciones se midió a través de la interacción de los pigmentos sobre el proceso de secado de la matriz de aceite de linaza, según el mecanismo actual de polimerización y entrecruzamiento de matrices olefínicas vía la formación de radicales libres por producción de hidroperóxidos (**Figura 107**), teniendo bajo consideración el tiempo de maduración de cada uno de los lotes.

El análisis del efecto de los pigmentos híbridos sobre el proceso de secado de la matriz olefínica fue seguido a través del registro de los espectros de infrarrojo (IR-ATR) de las probetas representativas de cada grupo, teniendo particular empeño en las frecuencias debidas a la presencia de olefinas y la aparición de sus derivados oxidados (**Figuras 108 y 109**). La serie de bandas seleccionadas permitieron analizar el estado de los sistemas de dobles enlaces insaturados, previamente caracterizados en la materia prima mediante RMN <sup>1</sup>H y IR-ATR.

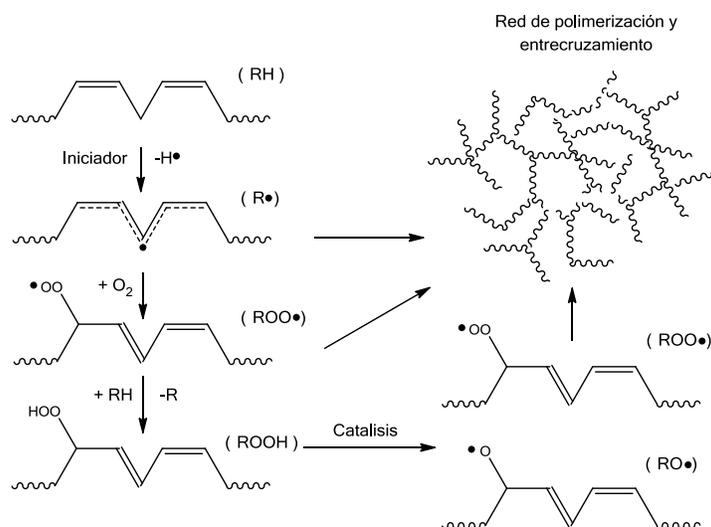


Figura 107. Esquema de las reacciones de polimerización y entrecruzamiento de las matrices olefínicas, vía radicales libres por producción de hidroperóxidos <sup>139, 140</sup>.

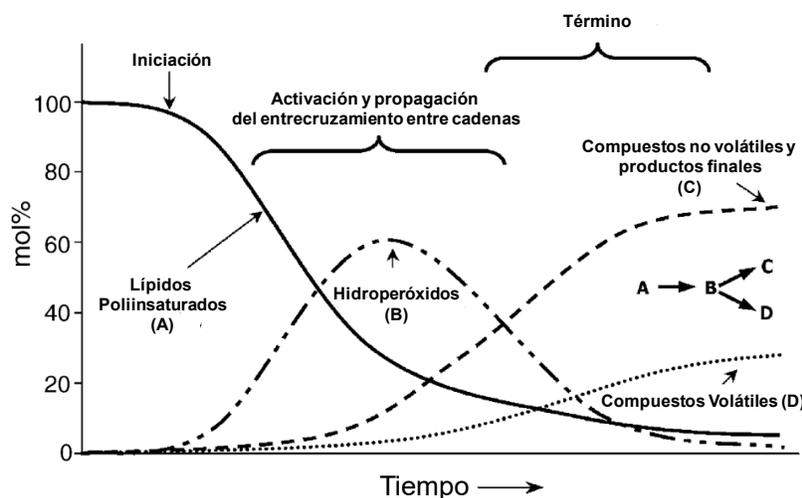


Figura 108. Esquema sobre la producción de especies asociadas con el secado de matrices olefínicas por auto-oxidación <sup>141</sup>.

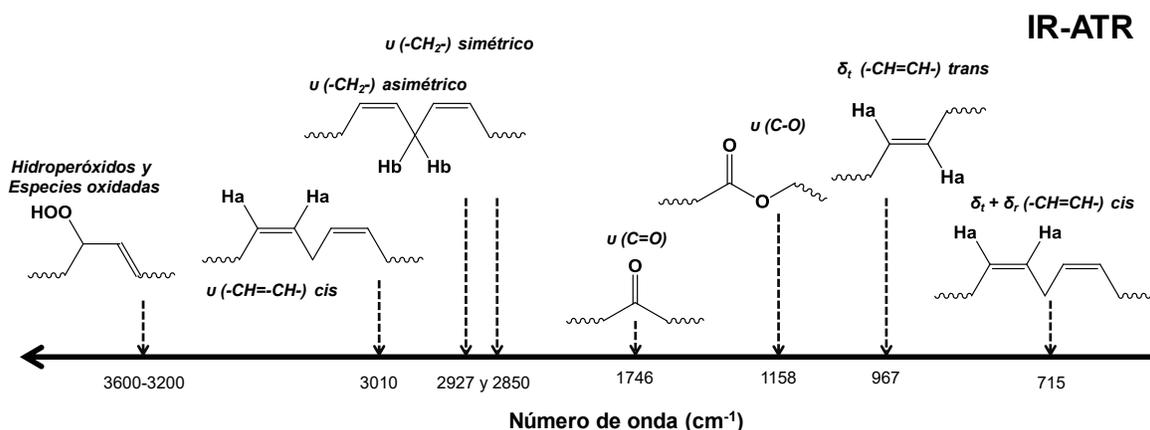


Figura 109. Frecuencias seleccionadas para el registro de la polimerización y entrecruzamiento de la matriz de aceite de lianza por efecto de los pigmentos híbridos.

### 5.5.2. Blanco y grupos de control

Debido a que los pigmentos híbridos se encontraron incluidos en una matriz orgánica, el primer experimento control consistió en advertir el efecto de la variación de color debido a la inclusión del aceite de linaza y polvo de mármol presente en las formulaciones. Para realizar éste análisis se prepararon tres tipos de probetas blanco:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (17.3% m/m de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 2p97, sepiolita y cerusita (albayalde) preparada en el laboratorio.

Los registros de color de estas probetas (**Tabla 26**) mostraron un cambio en estos tres materiales debido a su inclusión en las formulaciones de laca y óleo. La diferencia en los registros de color en los soportes de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y sepiolita fue mayor respecto al blanco de cerusita, este comportamiento también se confirmó mediante los espectros de absorbancia y reflectancia (**Figura 110**). Este comportamiento se explicó debido a la disminución en el índice de refracción que experimentan los soportes inorgánicos al humectarse con el aceite de linaza, un comportamiento no esperado en los blancos pictóricos como lo muestran las probetas de cerusita. Por otro lado la adicionar de polvo de mármol para la formación del óleo confirió opacidad a la formulación, sin embargo éste fenómeno fue diferente al efecto de dilución de color con TiO<sub>2</sub>. La adición del carbonato de calcio y magnesio disminuyó la brillantez de los colores. Los resultados anteriores permitieron advertir el efecto de transparencia de las matrices inorgánicas de los pigmentos híbridos de betalainas en ambas formulaciones.

Por otra parte, el análisis de las probetas de cerusita también permitió registrar el comportamiento de un pigmento que participa activamente en el proceso de secado del aceite de linaza. El efecto del carbonato de plomo ha sido ampliamente estudiado debido a su efecto como catalizador de los procesos de polimerización y entrecruzamiento de las redes olefínicas<sup>142, 143</sup>. De esta forma, los espectros de infrarrojo de estas probetas permitieron ilustrar el efecto de un pigmento catalíticamente activo sobre el proceso de secado (polimerización y entrecruzamiento) del aceite de linaza (**Figura 111**).



En ambas formulaciones se observó la extinción de la banda debido a la tensión por deformación fuera del plano  $\nu$  ( $-CH=CH-$ ) con geometría *cis* en  $3010\text{ cm}^{-1}$ , un indicador del avance del proceso de secado, que se confirmó con la disminución progresiva de la banda en  $715\text{ cm}^{-1}$  debido al balanceo fuera del plano  $\delta$  ( $-CH=CH-$ ) *cis*, visible solo en las probetas de la formulación laca sin tratamiento y en atmósfera acética, ausentes en las probetas de formulación óleo.

En el caso de la hidrólisis de los ácidos grasos, esta se registró debido a la disminución de la banda en  $1158\text{ cm}^{-1}$  por la deformación fuera del plano de  $\nu$  ( $C-O$ ) del grupo éster. La presencia de una banda muy ancha entre  $3600-3200\text{ cm}^{-1}$  a causa de las especies hidropéroxido y sus derivados oxidados, también permitió advertir el avance del proceso del secado del aceite de linaza. La confirmación de este proceso se observó a través de la banda debida a la deformación fuera del plano  $\nu$  ( $C=O$ ) en  $1743\text{ cm}^{-1}$ , que sufrió un ensanchamiento y disminución de intensidad después de los procesos de envejecimiento a causa del aumento de especies oxidadas con grupos carbonilo (aldehídos, ácidos y cetonas).

Los espectros de infrarrojo también permitieron discernir entre ambas formulaciones; mientras la formulación de laca solo presentó las deformaciones fuera del plano del sistema carbonato  $\nu$  ( $O=C(O)-O'$ ) en  $1049$ ,  $830$  y  $675\text{ cm}^{-1}$  de cerusita ( $PbCO_3$ ), los carbonatos de calcio y magnesio presentes en el polvo de mármol mostraron otro par de bandas en  $873$  y  $711\text{ cm}^{-1}$ . Una diferencia aún más importante entre ambas formulaciones fue la reducción progresiva de las bandas debidas a la deformación simétrica y asimétrica fuera del plano del sistema  $\nu$  ( $-CH_2-$ ) en  $2923$  y  $2852\text{ cm}^{-1}$ , a causa de los procesos de envejecimiento.

Esta disminución progresiva permitió advertir dos patrones distintos de secado; por un lado la mezcla de cerusita en presencia de aceite de linaza presentó la polimerización gradual de la matriz olefínica, como lo confirmó la disminución de la banda en  $966\text{ cm}^{-1}$  debido a la deformación por balanceo fuera del plano  $\delta_t$  ( $-CH=CH-$ ), en atmósfera con oxígeno y con ácido acético. Por otra parte en presencia del polvo de mármol la formulación de óleo se vio sensiblemente afectada en las cámaras de atmósfera acética y de envejecimiento acelerado. Como lo mostraron los patrones de las bandas  $\nu$  ( $-CH_2-$ ) y la rápida disminución de los sistemas conjugados *cis* y *trans* en las bandas por  $\delta_t$  ( $-CH=CH-$ ). Las características anteriores permitieron establecer dos perfiles de secado en las formulaciones.

El análisis anterior de las probetas de cerusita permitió comprender los procesos de envejecimiento de las muestras blanco de  $\gamma-Al_2O_3$  y sepiolita (**Figura 112**). Los espectros de infrarrojo de las formulaciones laca advirtieron comportamientos diferentes para ambos soportes inorgánicos. Aun cuando en las dos matrices se observó la extinción de la banda en  $3010\text{ cm}^{-1}$  debido a la frecuencia de deformación por estiramiento fuera del plano de  $\nu$  ( $-CH=CH-$ ) *cis*, el blanco de  $\gamma-Al_2O_3$  exhibió un perfil de secado rápido, que incluyó la reducción de las bandas a causa de la deformación de  $\nu$  ( $-CH_2-$ ) simétrica y asimétrica en  $2923$  y  $2852\text{ cm}^{-1}$  y la disminución progresiva de la banda  $\delta_t$  ( $-CH=CH-$ ) por la conjugación de los enlaces olefínicos de geometría *cis* y *trans* en  $720\text{ cm}^{-1}$ . A estos registros se sumó el incremento de la banda entre  $3600-3200\text{ cm}^{-1}$  de hidropéroxidos, aunque esta banda se sobrepuso a la banda de estiramiento por deformación fuera del plano de  $\nu$  ( $O-H$ ) en  $3425\text{ cm}^{-1}$  de  $\gamma-Al_2O_3$ . Mientras que la producción de los aductos del aceite de linaza se confirmó con el ensanchamiento de la banda en  $1743\text{ cm}^{-1}$  a causa de la deformación fuera del plano  $\nu$  ( $C=O$ ) y la hidrólisis progresiva de los



ácidos grasos, indicada por el abatimiento de la banda debida a la deformación fuera del plano de  $\nu$  (C-O) del grupo éster en  $1158\text{ cm}^{-1}$ .

Cabe decir que los registros de la matriz de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en  $1632\text{ cm}^{-1}$  por la vibración debida a  $\delta$  (R-HO) y la frecuencia de vibración por estiramiento de  $\nu$  (Al-O) en  $580\text{ cm}^{-1}$  no fueron visibles en el rango de estudio. Al igual que de las probetas de cerusita, los blancos de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  presentaron la extinción total de la frecuencia debida a la deformación fuera del plano  $\delta_t$  (-CH=CH-) por la conjugación de los enlaces olefínicos de geometría *cis* y *trans* en  $720\text{ cm}^{-1}$  después de un mes de envejecimiento acelerado. Esta observación permitió afirmar que bajo estas condiciones de trabajo la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (17.3% m/m,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 2p97, fue un agente de secado semejante a cerusita, pero sin la intervención de plomo como agente catalizador.

A diferencia de los perfiles de secado para cerusita y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , los registros de infrarrojo de las probetas blanco de sepiolita presentaron mayor información sobre este soporte inorgánico. El análisis inicial de los espectros de estas probetas permitió identificar un abatimiento parcial de las frecuencias a causa de la deformación  $\nu$  (-CH<sub>2</sub>-) simétrica y asimétrica en  $2923$  y  $2852\text{ cm}^{-1}$  como resultado de un proceso de secado parcial, esta observación se confirmó con la reducción incompleta de la banda en  $720\text{ cm}^{-1}$  debida a la deformación fuera del plano  $\delta_t$  (-CH=CH-) por la conjugación de los enlaces olefínicos con geometría *cis* y *trans*. El secado parcial de estas probetas se confirmó también a través de una banda ancha entre  $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  debida a la formación de hidroperóxidos. Aun cuando ésta banda nuevamente se sobrepone a la frecuencia debida a la deformación fuera del plano  $\nu$  (O-H) de sepiolita, el ensanchamiento de las bandas en  $1737$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$  por la deformación fuera del plano  $\nu$  (C=O), confirmó el incremento progresivo de las especies oxidadas.

A partir de la información anterior se pudo señalar que a diferencia de cerusita y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , sepiolita presentó un proceso en apariencia más lento de polimerización y entrecruzamiento. Este fenómeno logró explicar debido al parentesco que mantienen Al y Pb como agentes catalizadores de segundo tipo para el entrecruzamiento de las matrices olefínicas<sup>144</sup>. Además de la posible participación de Ca debido a la inclusión de polvo de mármol en las probetas de óleo, un agente auxiliar de la catálisis de matrices olefínicas de tercer tipo.

Por otra parte la participación de sepiolita en el proceso de secado del aceite de linaza fue distinto ya que los elementos Si y Mg no actúan como catalizadores, sin embargo la matriz misma de sepiolita es un soporte de captura de pequeños materiales orgánicos que podría tener este mismo efecto aún al interior de ambas formulaciones, como lo presentaron sus registros de infrarrojo. La captura de pequeñas especies orgánicas preferentemente polares en los surcos de superficie de sepiolita podría explicar el ensanchamiento gradual de las bandas en  $1015$  y  $975\text{ cm}^{-1}$ , la primera debida a la frecuencia de estiramiento asimétrico  $\nu$  (Si-O-Si) para los  $\text{SiO}_4$  en el borde y la segunda a causa del estiramiento asimétrico  $\nu$  (Si-O-Mg) debido a la unión con magnesio en los bordes de la red.



Tabla 26. Registros de color en la escala CIE L\*a\*b\*, para los blancos y controles.

Pigmento	L*	a*	b*	L*	a*	b*	$\Delta E^*_{Laca}$	L*	a*	b*	$\Delta E^*_{Óleo}$	$\Delta E^*_{L-O}$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2p97)	92.7	2.8	-3.4	116.9	-21.1	-53.3	60.4	74.4	1.8	5.7	20.5	60.4
Sepiolita	103.8	4.1	20.0	117.1	-21.1	-55.3	80.5	65.2	1.4	2.5	42.4	80.5
Cerusita	97.7	-0.1	-1.7	62.6	-0.7	-2.5	35.1	59.0	3.1	7.3	39.9	35.1
Quinacridina	15.2	32.2	8.0	46.1	6.8	-4.4	41.9	38.6	22.8	0.7	26.3	41.9
Amarillo de Cadmio	54.3	10.7	65.1	34.8	13.4	38.2	33.3	62.8	16.6	54.6	14.8	33.3
Verde Phtalo	3.7	3.2	-25.5	18.5	-12.2	-9.6	26.6	3.2	-1.2	-19.7	7.3	26.6
Laca Carmín	22.3	37.2	24.4	37.4	30.2	3.4	26.8	18.1	33.1	1.7	23.4	26.8

Pigmento	L*	a*	b*	$\Delta E^*_{Laca}$ (1mes)	L*	a*	b*	$\Delta E^*_{Óleo}$ (1mes)	L*	a*	b*	$\Delta E^*_{Laca}$ (AcA)	L*	a*	b*	$\Delta E^*_{Óleo}$ (AcA)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2p97)	113.5	-16.6	-25.1	28.8	86.5	0.8	-3.8	6.5	116.5	-19.8	-58.3	5.2	61.6	0.9	-1.2	31.2
Sepiolita	110.0	-8.9	-1.1	56.0	65.2	3.2	2.3	42.5	115.8	-20.7	-41.9	13.5	64.1	2.1	6.9	41.8
Cerusita	68.4	1.7	-6.0	7.2	58.4	3.1	-3.5	39.5	83.3	1.7	-1.1	20.9	65.7	2.3	4.8	32.7
Quinacridina	42.1	7.2	-12.7	9.3	29.7	24.3	-14.1	27.6	49.9	7.8	-3.9	4.0	37.1	20.6	-1.1	26.4
Amarillo de Cadmio	62.6	3.4	24.1	32.8	61.7	8.8	43.3	23.1	64.5	2.6	29.5	32.8	58.9	11.0	57.3	9.1
Verde Phtalo	45.4	1.6	-13.7	30.5	16.1	-8.6	-30.6	17.9	45.3	-30.7	-3.0	33.2	14.6	-12.8	-16.8	21.3
Laca Carmín	38.4	23.9	-9.7	14.6	20.6	34.1	-17.9	42.5	49.0	31.3	5.6	11.9	17.1	34.3	0.8	24.4

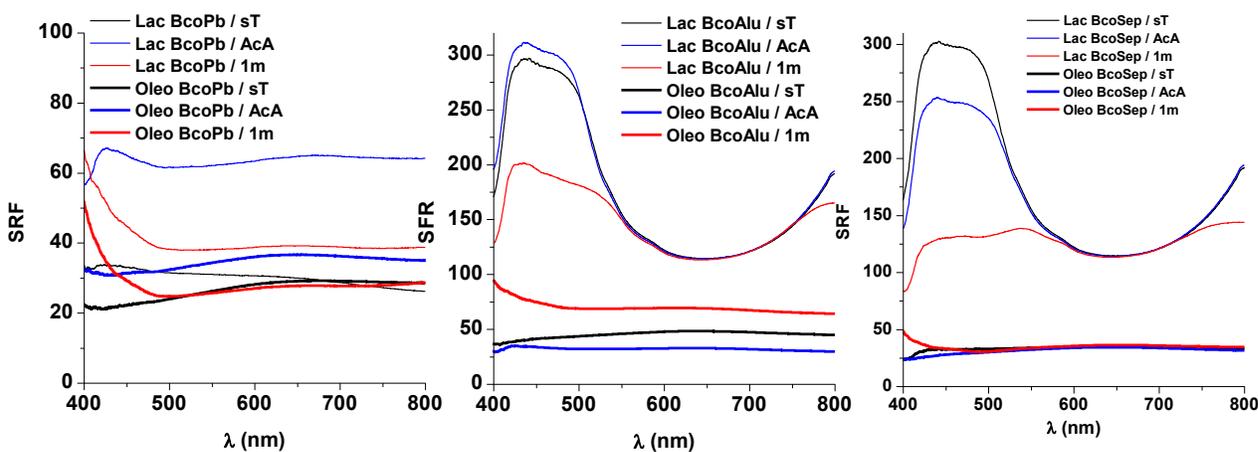


Figura 110. Espectros de reflectancia de las muestras blanco: cerusita (BcoPb),  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (BcoAlu) y sepiolita (BcoSep).



Figura 111. Espectros de infrarrojo (IR-ATR) de los blancos de cerusita (BcoPb) almacenados sin tratamiento (sT), en cámara de ácido acético (ACA) y en cámara de envejecimiento acelerado (1m).

Figura 112. Espectros de infrarrojo (IR-ATR) de los blancos de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (17.3% m/m de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 2p97 (BcoAlu) y sepiolita (0c) (BcoSep) almacenados sin tratamiento (sT), en cámara de ácido acético (ACA) y en cámara de envejecimiento acelerado (1m).

Con la finalidad de verificar el efecto intrínseco de los blancos sobre la matriz olefínica, se obtuvieron los termogramas de descomposición para estas muestras (**Figura 113**) y se realizó la interpretación en relación al proceso de auto-oxidación de matrices olefínicas como aceite el aceite de linaza<sup>145</sup>. La ausencia de un registro previo a 50 °C advirtió que el proceso de pérdida de disolvente terminó en las tres probetas. A continuación se observó en los tres casos un registro centrado en 150 °C debido a la pérdida de peso por algunos residuos de aguarrás (*trementina*), tales como el terpeno  $\alpha$ -pineno y sus derivados de oxidación<sup>146</sup>. Sin embargo este registro también correspondió a la descomposición de las especies peróxido e hidroperóxido. Solo en la probeta óleo de cerusita se lograron resolver ambas pérdidas, por un lado en 152 °C la pérdida de los residuos de trementina y más adelante en 219 °C la pérdida por la descomposición de los peróxidos. Esta separación se logró debido a la formación de la llamada sopa de plomo, que logró generar derivados hidroperóxido de mayor complejidad y peso molecular, por esta razón la pérdida de peso debido a la descomposición de estas especies se ubicó a mayor temperatura. La formación de esta matriz compleja de plomo se confirmó por los registros en 260 y 286 °C, el primero debido a la pérdida de agua y el segundo a la pérdida de bióxido de carbono, ambos registros característicos de la descomposición de cerusita ( $\text{PbCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

El registro siguiente identificado en las probetas *Oleo-BcoAlu* y *Oleo-BcoSep*, se originó debido al llamado primer estado de oxidación del aceite de linaza, este registro entre 356 a 357 °C correspondió a la pérdida de peso por la descomposición oxidativa de los ácidos grasos libres. La revisión de los termogramas advirtió una pérdida más significativa de estas especies en la probeta *Oleo BcoAlu*. Este comportamiento fue de esperarse debido a la actividad que posee aluminio como agente catalizador de segundo tipo. La siguiente pérdida de peso en estas probetas fue entre 437 y 438 °C debido al llamado segundo estado de oxidación, caracterizado por la descomposición por combustión de la red orgánica polimérica. Este registro permitió advertir la producción de una red mayor de entrecruzamientos en presencia de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , respecto a la pérdida de peso en sepiolita. Sin embargo el registro de la probeta de óleo de cerusita fue aún mayor. La pérdida de peso debida a esta etapa fue identificada en 459 °C, este comportamiento confirmó la presencia de una red más compleja y estable en presencia de plomo, como era de esperarse. Finalmente también fue observada la pérdida de peso a causa de la descomposición de carbonato de calcio magnesio entre 678 y 699 °C.

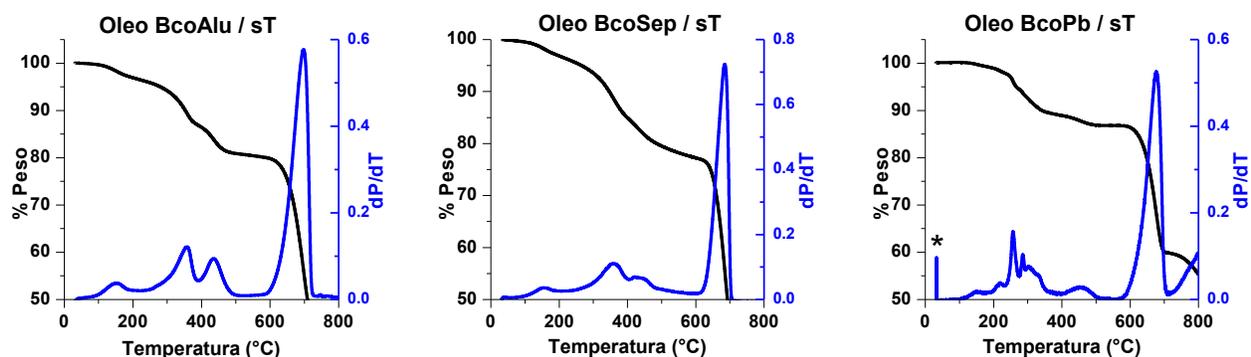


Figura 113. Termogramas de descomposición para las probetas blanco de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Oleo BcoAlu), sepiolita (Oleo BcoSep / sT) y cerusita (Oleo BcoPb / sT).



Mientras los blancos aportaron información sobre los perfiles de compatibilidad y envejecimiento de los soportes inorgánicos, los controles de color revelaron el comportamiento de tres pigmentos al interior de ambas formulaciones pictóricas. El análisis de color permitió advertir una mayor diferencia de color en las formulaciones laca de los pigmentos, respecto a sus formulaciones en óleo. El comportamiento anterior fue acorde con la tendencia presentada por los blancos de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y sepiolita. Esta información confirmó la disminución en el índice de refracción de los pigmentos una vez que se humectaron con el aceite de linaza; así como la reducción de la brillantez de las probetas debido a la adición de polvo de mármol, como se observó también en los espectros de reflectancia.

Los patrones característicos de cada pigmento observados en los espectros de reflectancia permitieron advertir dos tendencias en el envejecimiento de los pigmentos incluidos en las formulaciones pictóricas (**Figura 114**). Por una parte las probetas de amarillo cadmio y verde de ftalocianina presentaron un patrón de pérdida de color debido a los procesos de envejecimiento, siendo mayor esta diferencia en las formulaciones laca. Como se observó en estos espectros, el efecto de la temperatura y la luz ultravioleta contribuyó al envejecimiento de los pigmentos. Esta diferencia no parece tan notoria en el amarillo cadmio, un pigmento inorgánico. El verde de ftalocianina se presentó aun más sensible a estas transformaciones. La naturaleza órgano metálica de este pigmento se mostró más susceptible a la formación de radicales libres. Por otra parte el comportamiento anterior abrió el paso al análisis del pigmento magenta, cuya diferencia de color y espectros de reflectancia presentaron un patrón distinto de los pigmentos anteriores.

La variación en el color de las probetas de quinacridona advirtió un probable obscurecimiento de éste pigmento en ambas formulaciones, siendo más notorio este comportamiento durante el envejecimiento acelerado; esta información mostró que en presencia de radicales libres la quinacridona puede mantener algún tipo de reacción adversa. Con la finalidad de verificar este comportamiento en los pigmentos de naturaleza orgánica, se evaluó una probeta más con carmín comercial bajo las formulaciones óleo y laca, el resultado (**Tabla 26**) confirmó el comportamiento de interacción entre la matriz olefínica y el pigmento orgánico en presencia de ambientes propicios para la formación de radicales libre.

El análisis en atmósfera acética también aportó información importante. Debido a que se reduce la cantidad de oxígeno, su primer efecto es retrasar los procesos formadores de radicales libres, lo cual conduce a un proceso lento de envejecimiento de las probetas (**Figura 115**).

El análisis de los espectros de infrarrojo de las probetas control complementó la información anterior (**Figura 116**). Las probetas laca mostraron un patrón de secado escalonado para los tres pigmentos: mayor para quinacridona, luego verde de ftalocianina y finalmente amarillo cadmio, como lo muestra la reducción las bandas para la frecuencia de deformación simétrica y asimétrica de  $\nu$  ( $-\text{CH}_2-$ ) en 2923 y 2852  $\text{cm}^{-1}$ , además de la reducción gradual de la banda en 720  $\text{cm}^{-1}$  debida a la conjugación de los enlaces olefínicos de geometría *cis* y *trans*  $\delta_t$  ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ).

La producción de los aductos derivados del proceso de oxidación también mostró un patrón escalonado debido al ensanchamiento progresivo de la banda en 3600-3200  $\text{cm}^{-1}$  debida a la formación de especies de hidroperóxidos, así como la banda en 1743  $\text{cm}^{-1}$  por  $\nu$  ( $\text{C}=\text{O}$ ). Estos resultados permitieron confirmar la

interacción entre el pigmento y la matriz pictórica; así mientras las probetas de laca amarillo cadmio presentaron un reducción moderada en las bandas de muestreo, los pigmentos verde de ftalocianina y magenta de quinacridona presentaron la mayor reducción de estas bandas. Es decir que el proceso de secado del aceite de linaza interactuó por sí mismo con los pigmentos, debido a su mecanismo por radicales libre. Esta observación se confirmó mediante la reducción de las frecuencias olefínicas de los espectros de infrarrojo de las probetas que sufrieron un proceso acelerado de envejecimiento en presencia de luz ultravioleta.

Otro punto clave en el sustento de esta observación corresponde a los espectros de infrarrojo de las probetas de óleo; en estos casos los espectros de infrarrojo advirtieron un proceso de secado lento para las probetas de magenta quinacridona; en otras palabras la adición de polvo de mármol parece actuar como un componente retardador del proceso de secado.

Como ya comenté previamente, el proceso de polimerización y entrecruzamiento de las matrices olefínicas se puede catalizar en presencia de ciertos compontes, en el caso del polvo de mármol, su contenido en magnesio y calcio es un agente catalizador, pero su actividad es dependiente de la presencia de otros elementos como Al, Pd, Cd, Zr, etc. En otras palabras la adición del carbonato de calcio y magnesio en estas probetas parece retardar la formación de radicales libres, como consecuencia se observó una menor formación de especies oxidadas, este fenómeno se observó debido al breve incremento de la banda entre  $3600-3200\text{ cm}^{-1}$  y el ensanchamiento incompleto de la banda en  $1743\text{ cm}^{-1}$  debida a la deformación fuera del plano de  $\nu(C=O)$ .

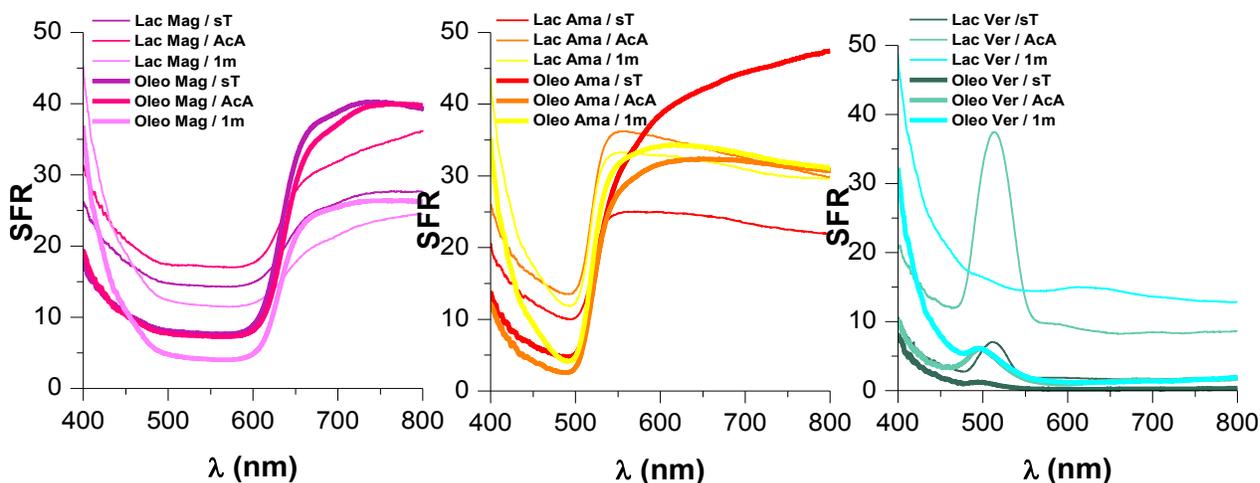


Figura 114. Espectros de reflectancia de las probetas de control: magenta de quinacridona (Mag), amarillo cadmio (Ama) y verde de ftalocianina (Ver).

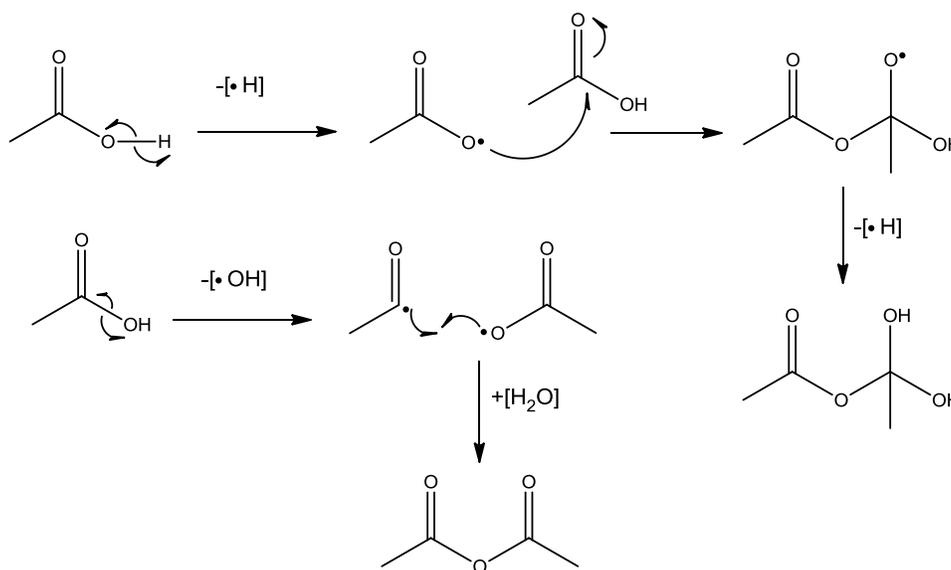


Figura 115. Posibles reacciones de abatimiento de peróxidos por radicales libres en atmósfera acética.

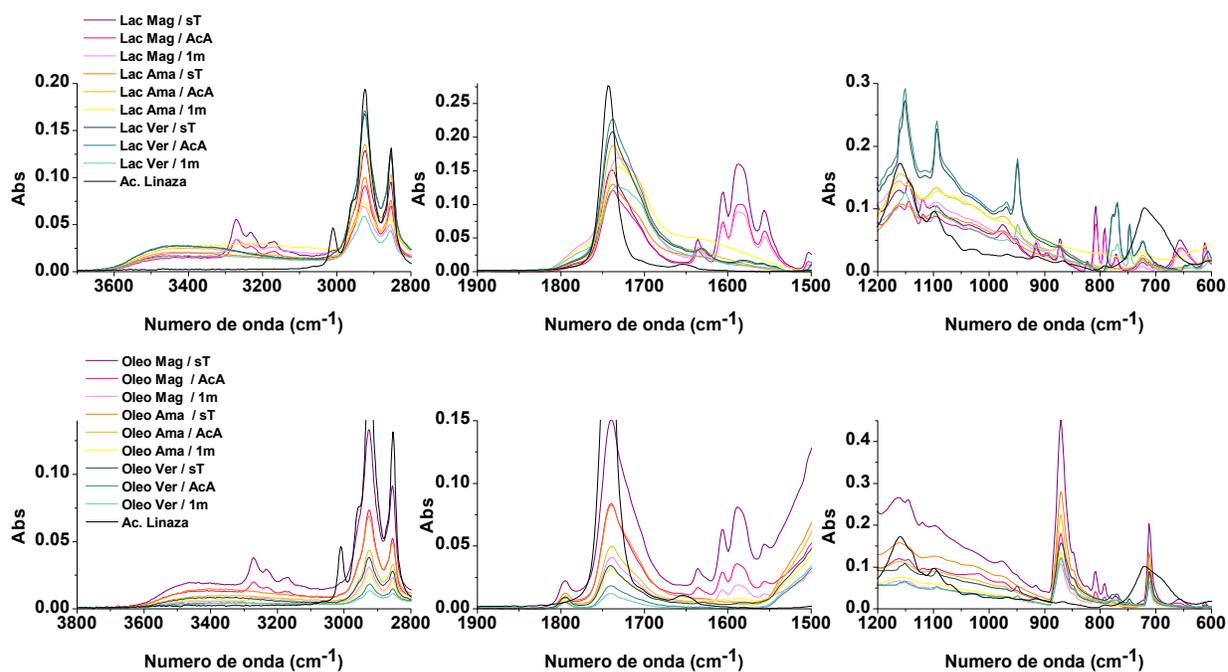


Figura 116. Espectros de infrarrojo (IR-ATR) de las probetas control de magenta quinacridona (Mag), amarillo cadmio (Ama) y verde de ftalocianina (Ver).

## 5.6. Evaluación de pigmentos híbridos de betalaínas de origen natural en matrices de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ : lacas y óleo

### 5.6.1. Pigmentos híbridos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Como resultado del trabajo de experimentación se construyó una paleta de diferentes pigmentos híbridos, la presente sección tiene por objetivo presentar el resultado de los trabajos de evaluación en dos grandes secciones: pigmentos híbridos de betalaínas naturales con soportes de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (grupos I, II, III, IV y V) y soportes de sepiolita (grupo VI). En todos los casos la captura de betalaínas naturales partió de la confrontación de los soportes inorgánicos con los extractos enriquecidos de betalaínas, obtenidos a partir del proceso de semi-purificación por cromatografía de fase reversa del extracto crudo de *Bougainvillea glabra*. La evaluación de estos materiales incluyó su análisis de estabilidad y compatibilidad al interior de dos formulaciones pictóricas (laca y óleo), bajo tres condiciones de almacenamiento: envejecimiento acelerado (ciclos de 8 h a 50 °C a  $A_w=40\%$ , y 4 h con U.V.-B a 45 °C con  $A_w=80\%$ ; en ambos casos con presencia de oxígeno), envejecimiento en cámara acética (ambiente satura de ácido acético con reducción de oxígeno) y almacenamiento control (cámaras con poca luz en presencia de oxígeno). Bajo estas condiciones de almacenamiento se pudieron verificar algunos de los procesos de degradación de los cromóforos de betalaínas a partir de sus registros de color (**Figura 117**).

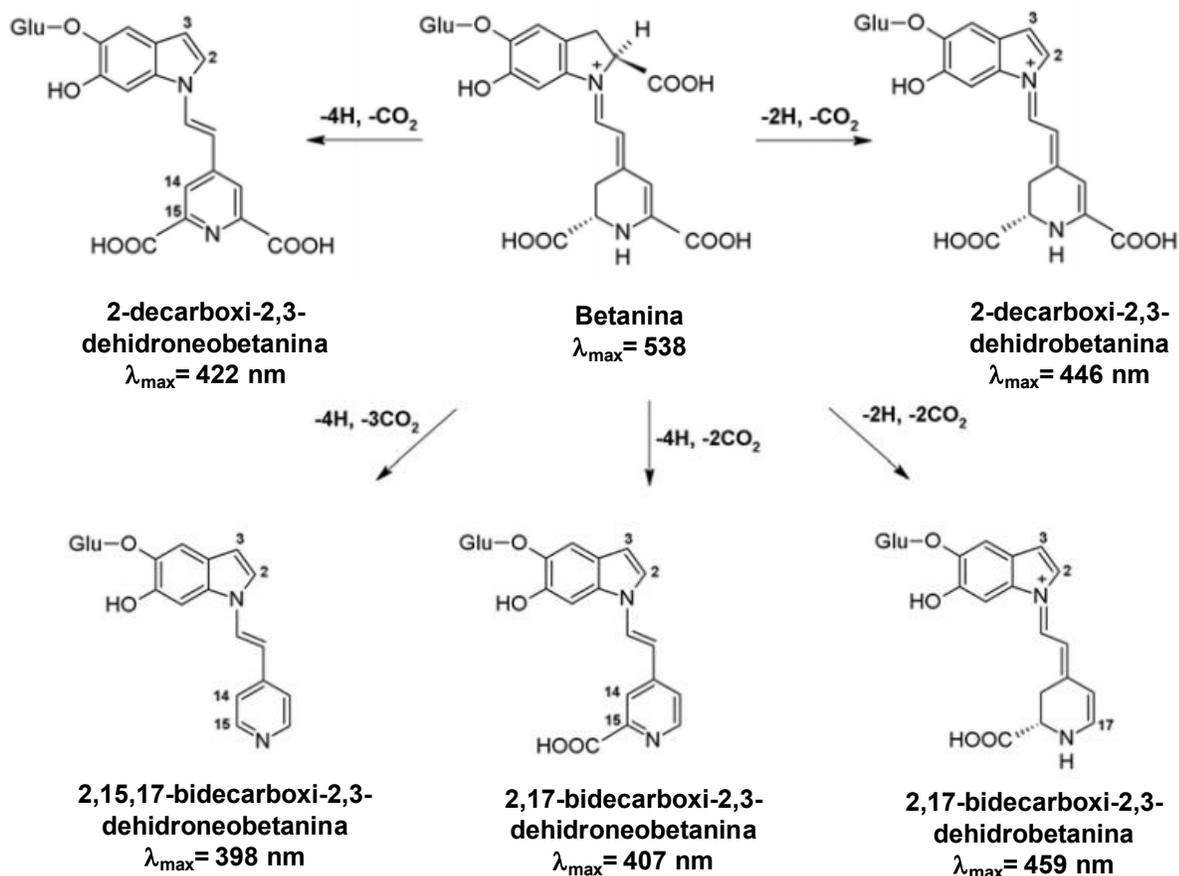


Figura 117. Diagrama de los procesos de degradación de betalaínas y sus cambios de color<sup>147</sup>.



El análisis de los pigmentos híbridos de  $\gamma$ -alúmina inició con el estudio de las probetas del grupo I, esta paleta de pigmentos se integró con los materiales pictóricos obtenidos a partir de la captura de los cromóforos betalaínas de origen natural (*Bougainvillea glabra*), en los diferentes soportes de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El método de sol gel empleado para la síntesis de éstas matrices permitió modificar las propiedades reactivas de los soportes inorgánicos mediante el control de los sitios insaturados de coordinación de aluminio. Como se presentó en las secciones anteriores, ésta propiedad permitió modificar la afinidad de los soportes inorgánicos por las betalaínas y establecer patrones de estabilidad para los pigmentos híbridos. Las propiedades de textura de las matrices inorgánicas también fueron controladas a partir de éste método de síntesis, como resultado las  $\gamma$ -alúminas obtenidas mostraron diferentes áreas de superficie, tamaño de poro y compactación; propiedades que también impactaron directamente sobre la captura de los grupos cromóforos debido a la producción de efectos estéricos y de encapsulación. Para esta familia de pigmentos se empleó la fracción F2m (fracción 2 del extracto morado de *Bougainvillea glabra*) para realizar los procesos de tinción.

Los registros de color para este primer grupo de pigmentos híbridos (**Tabla 27**) presentaron una clara diferencia de color entre la formulación laca y óleo, parte de esta comportamiento se debió a la disminución en el índice de refracción de los soportes  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  después de humectarse con aceite de linaza, sin embargo también existe un efecto de oxidación. El comportamiento anterior se pudo deducir partiendo del análisis de los espectros de reflectancia de estas probetas (**Figura 118**). Las probetas laca de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  2p971M30d-F2m y  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  2p97-F2m mostraron un espectro de reflectancia de brillantez similar entre el lote control de almacenamiento y el lote de envejecimiento acelerado, diferente a la respuesta del lote conservado en atmósfera acética. La forma de los espectros de reflectancia de estas dos formulaciones laca almacenadas en presencia de oxígeno mostró un comportamiento muy similar al correspondiente blanco de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (**Figura 119**). Este comportamiento subrayó la sensibilidad de las formulaciones laca bajo condiciones de envejecimiento acelerado e incluso en condiciones normales, ambas con presencia de oxígeno. Contrario al proceso de almacenamiento en atmósfera de ácido acético, donde el patrón de reflectancia permitió observar el espectro de color del pigmento híbrido, es decir que la cámara saturada de ácido acético logró retardar el envejecimiento de estos materiales. Este efecto se pudo observar en todas probetas laca de almacenamiento en atmósfera acética, como se apreció en las probetas  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Et1M F2m y  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Et97 F2m.

Sin embargo estas dos últimas probetas también mostraron dos patrones de reflectancia muy valiosos, por una parte las probetas recuperadas del proceso de envejecimiento acelerado llevaron los mismos espectros de los lotes  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  2p971M30d-F2m y  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  2p97-F2m. Este resultado permitió definir el patrón de envejecimiento general, donde sobresalió el registro de la matriz inorgánica, acompañada de una meseta debida al resto de los componentes en la matriz pictórica. Sin embargo en las probetas  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Et1M F2m y  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Et97 F2m también se pudo advertir nuevamente el patrón de reflectancia del pigmento híbrido resultado de su combinación con aceite de linaza, éste patrón se confirmó a través de los lotes almacenados en atmósfera acética.

La comparación entre los espectros de reflectancia de estas cuatro probetas permitió advertir el efecto de estabilidad intrínseco a los pigmentos híbridos en las formulaciones laca de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Et1M F2m y  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Et97 F2m. Inicialmente los pigmentos:  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  2p971M30d F2m y  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  2p97 F2m mostraron un registro



favorecedor de color ( $\Delta E^* = 89.4$  y  $40.3$ ) debido al área específica de superficie que mostraron sus soportes ( $SSA = 365.9$  y  $472.0$   $m^2/g$ ), respecto a los pigmentos  $\gamma-Al_2O_3$  Et1M F2m y  $\gamma-Al_2O_3$  Et97 ( $\Delta E^* = 73.6-30.1$  y  $SSA = 340.8-130.7$   $m^2/g$ ). Sin embargo a diferencia del resto de los soportes obtenidos por el método sol-gel, estas dos últimas matices de  $\gamma-Al_2O_3$  pertenecen al grupo de soportes que presentó un efecto de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente, caracterizado por el ciclo de histéresis clásico de la isoterma de tipo V, junto con el impedimento estérico marcado por la reducción del diámetro de poro menor ( $D_p = 6.18$  y  $7.04$  nm), respecto al resto de las matrices ( $D_p > 10$  nm). Es decir que si bien las matrices como  $\gamma-Al_2O_3$  2p971M30d y  $\gamma-Al_2O_3$  2p97 lograron hacer una captura eficiente de los cromóforos de betalaínas en la superficie del soporte, los pigmentos  $\gamma-Al_2O_3$  Et1M F2m y  $\gamma-Al_2O_3$  Et97 presentan el ejemplo de una encapsulación de betalaínas dentro de una matriz de  $\gamma-Al_2O_3$ . Este hecho explicó porque las formulaciones laca de estos dos materiales se mostraron más estables respecto a las demás probetas. También permitió predecir una mayor estabilidad de las probetas de laca respecto a óleo para los pigmentos encapsulados, como se pudo confirmar mediante las lecturas de color.

El análisis de las interacciones entre los pigmentos híbridos de betalaínas en  $\gamma-Al_2O_3$  con la matriz de aceite de linaza, a través de los espectros de infrarrojo (**Figuras 119 y 120**) nuevamente advirtió la importancia del área específica de superficie. En los espectros de las probetas laca de los pigmentos  $\gamma-Al_2O_3$  Et1M F2m y  $\gamma-Al_2O_3$  2p1M30d F2m para el envejecimiento a corto plazo en una atmósfera reducida y completa de oxígeno se observó un efecto similar de secado sobre la matriz olefínica, como lo reveló la breve disminución de las bandas debidas a la frecuencia por deformación de estiramiento  $\nu$  ( $-CH_2-$ ) *cis* y *trans* en  $2927$  y  $2850$   $cm^{-1}$ , así como la disminución en  $720$   $cm^{-1}$  debido a la deformación fuera de plano  $\delta$  ( $-CH=CH-$ ) *cis*.

Por otra parte los  $\gamma-Al_2O_3$  Et1M F2m y  $\gamma-Al_2O_3$  2p1M30d F2m, registraron una ganancia de color sobresaliente ( $\Delta E^* = 73.6$  y  $89.4$ ) debido a sus registros de SSA y aun cuando se ha detallado la hipótesis de que ambos pigmentos poseen mecanismos de diferentes de estabilización, es cierto de ambos posee una mayor carga de betalaínas. Por otra parte la estructura general de las betacianinas corresponde a un sistema de dobles enlaces conjugados que pueden servir como reservorio de los hidroperóxidos llevándolos a la rápida formación de los aductos oxidados como alcoholes y cetonas. Esta última reflexión explicaría el ensanchamiento de la banda  $1746$   $cm^{-1}$  debida a la deformación por estiramiento  $\nu$  ( $C=O$ ) acompañada de un hombro en  $1626$   $cm^{-1}$ , así como el incremento de la banda entre  $3600-3200$   $cm^{-1}$ . Esta suposición también explica el efecto de secado rápido en el caso del envejecimiento acelerado, ya que en presencia de luz ultravioleta, temperaturas entre  $40-50$  °C y atmósfera oxidante, los grupos betacianina no encapsulados o capturados adecuadamente desaparecen, llevando a un rápido proceso de oxidación de la matriz olefínica.

El análisis de la probeta laca del pigmento  $\gamma-Al_2O_3$  Et97 F2m, permitió respaldar esta hipótesis; debido a que la captura de betalaínas de la fracción F2m fue menor ( $\Delta E^* = 30.1$ ) a causa del bajo registro de área específica de superficie ( $SSA = 130.7$   $m^2/g$ ), la protección ofrecida por la presencia de las betalaínas en el pigmento es también reducida, como consecuencia esta probeta sufrió un proceso de oxidación más rápido de la matriz olefínica.

La adición del polvo de mármol como agente retardador de las reacciones de oxidación, no solo permitió separar con mayor precisión los procesos anteriores, también verificó la hipótesis formulada en el párrafo



anterior. Así en los espectros de infrarrojo del pigmento óleo de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  *Et1M F2m*, con betalaínas presuntamente encapsuladas, se observó una estrecha similitud entre las bandas debidas al estiramiento de  $\nu$  ( $-\text{CH}_2-$ ) *cis* y *trans* en 2927 y 2850  $\text{cm}^{-1}$ , así como el ensanchamiento de la banda debida al estiramiento  $\nu$  ( $\text{C}=\text{O}$ ) a causa de las especies oxidadas en 1746  $\text{cm}^{-1}$  y la reducción del enlace éster debido a la hidrólisis de los ácidos grasos en 1158  $\text{cm}^{-1}$ .

Por el contrario el pigmento  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  *2p1M30d F2m* con betalaínas capturas en los poros de la superficie, se observó una disminución gradual de las bandas anteriores, indicando así un proceso de degradación paulatino. Finalmente en el pigmento  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  *Et97 F2m* con soporte de encapsulamiento pero de pobre captación de betalaínas, se observó un efecto estabilizador dependiente de oxígeno, siendo el almacenamiento en la cámara de atmósfera acética la de menor oxidación, seguida de la degradación en la cámara de almacenamiento normal y terminando con el proceso de envejecimiento acelerado.

El análisis de los procesos anteriores logró evidencia la existencia de ciertas interacciones de afinidad debías al ambiente químico de los pigmentos híbridos. La revisión de los espectros RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  de los pigmentos puros mostró una mayor proporciones de las especies de coordinación insaturadas de aluminio:  $\text{Al}^{\text{IV}}$  y  $\text{Al}^{\text{V}}$  antes y después del proceso de tinción del pigmento. Esta evidencia sugirió que dichas especies de aluminio permitieron estabilizar a las moléculas de betalaínas, aportando interacciones de afinidad que pueden ser las responsables del encapsulamiento eficiente de los cromóforos, como ocurrió en la matriz  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  *Et1M*.

En este caso la cantidad de estas especies de aluminio presentes en este material se relacionaron no solo con el encapsulamiento de los cromóforos, también mostraron un efecto con el secado de la matriz olefínica. Por otra parte cuando estas interacciones disminuyeron después del proceso de tinción, fueron suficientes solo para captura las betalaínas de la fracción *F2m*, como se presentó en el pigmento  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  *2p1M30d F2m*. Es decir que la presencia de las especies de coordinación insaturadas de aluminio están jugando un papel importante en el proceso de secado, si bien Al no está relacionado con la catálisis de formación de hidroperóxidos, sí está registrada su participación como agente entrecruzante favoreciendo el proceso de polimerización del aceite de linaza.

Tabla 27 A. Registros de color en la escala CIE  $L^*a^*b^*$  por FORS, para las lacas y óleos de los pigmentos de betalaínas naturales en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (grupos I y II).

Pigmento	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E^*_{\text{Pig}}$	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E^*_{\text{Laca}}$	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E^*_{\text{Óleo}}$	$\Delta E^*_{\text{L-O}}$
<i>Et1M F2m</i>	64.1	35.8	22.2	73.6	86.5	17.5	33.6	31.1	64.7	18.6	25.7	17.6	23.2
<i>Et197 F2m</i>	63.6	18.2	2.0	30.1	84.5	22.4	26.4	32.4	43.9	16.1	14.4	23.4	42.8
<i>2p1M30d F2m</i>	60.1	37.5	2.3	89.4	113.3	-13.2	7.5	73.7	59.9	15.7	23.3	30.3	62.8
<i>2p97 F2m</i>	70.8	35.4	5.6	40.3	116.1	-20.1	-17.5	75.3	84.8	5.7	10.8	33.2	49.5
<i>2p9730d F2m</i>	59.0	33.9	-4.2	62.2	108.8	-2.3	11.5	63.5	65.2	9.1	13.1	30.8	45.1
<i>2b1M30d F2m</i>	64.0	44.6	9.6	96.4	110.5	-7.3	20.1	70.5	86.1	5.1	10.6	45.3	28.9
<i>2b97 F2m</i>	61.2	27.9	-1.4	43.5	110.5	-6.1	9.1	60.8	72.5	8.0	13.2	27.1	40.7
<i>2p97 H3PO4 F2m</i>	72.6	37.4	26.8	98.9	103.6	4.1	41.1	47.7	57.5	4.9	22.1	36.1	49.9
<i>2p97 HNO3</i>	72.9	29.2	30.0	44.4	105.8	2.1	38.6	43.5	60.9	5.5	19.6	28.5	48.9
<i>2p97 HCl F2m</i>	75.1	33.4	32.5	101.3	99.5	6.3	29.3	36.6	57.6	8.4	27.0	31.0	42.0



Tabla 27 B. Registros de color en la escala CIE L\*a\*b\* por FORS, para las lacas y óleos de los pigmentos de betalaínas naturales en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (grupos I y II).

Pigmento	$\Delta E^*$ Laca (1mes)			$\Delta E^*$ Óleo (1mes)			$\Delta E^*$ Laca (AcA)			$\Delta E^*$ Óleo (AcA)						
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*				
Et1M F2m	90.8	1.4	6.3	32.0	64.7	18.6	25.7	17.6	72.6	19.7	33.1	14.1	57.6	21.2	28.9	8.2
Et197 F2m	92.4	3.0	4.5	30.3	43.9	16.1	14.4	23.4	57.7	21.0	16.4	28.6	40.4	15.7	15.8	3.8
2p1M30d F2m	112.4	-10.4	-11.2	18.9	59.9	15.7	23.3	30.3	84.7	26.0	45.3	61.5	59.8	17.7	23.5	2.0
2p97 F2m	111.9	-9.3	-9.3	14.2	84.8	5.7	10.8	33.2	89.3	3.3	-2.4	38.7	70.0	5.3	7.6	15.2
2p9730d F2m	113.2	-12.6	-10.0	24.2	65.2	9.1	13.1	30.8	84.9	35.5	41.8	54.0	62.1	7.6	8.4	5.8
2b1M30d F2m	118.4	-18.4	-72.9	94.0	86.1	5.1	10.6	45.3	84.2	24.2	40.9	46.0	52.4	32.4	36.7	50.6
2b97 F2m	103.0	7.9	31.3	27.3	72.5	8.0	13.2	27.1	89.1	24.0	32.5	43.7	67.2	9.0	12.1	5.5
2p97 H3PO4 F2m	116.7	-21.7	-27.6	74.5	57.5	4.9	22.1	36.1	90.4	17.9	58.3	25.7	54.6	7.8	23.8	4.5
2p97 HNO3	104.4	0.1	15.9	22.8	60.9	5.5	19.6	28.5	98.2	9.0	42.2	10.9	52.7	9.8	28.6	12.9
2p97 HCl F2m	83.1	16.0	47.6	26.4	57.6	8.4	27.0	31.0	71.6	13.2	32.7	28.9	66.1	25.6	41.6	24.1

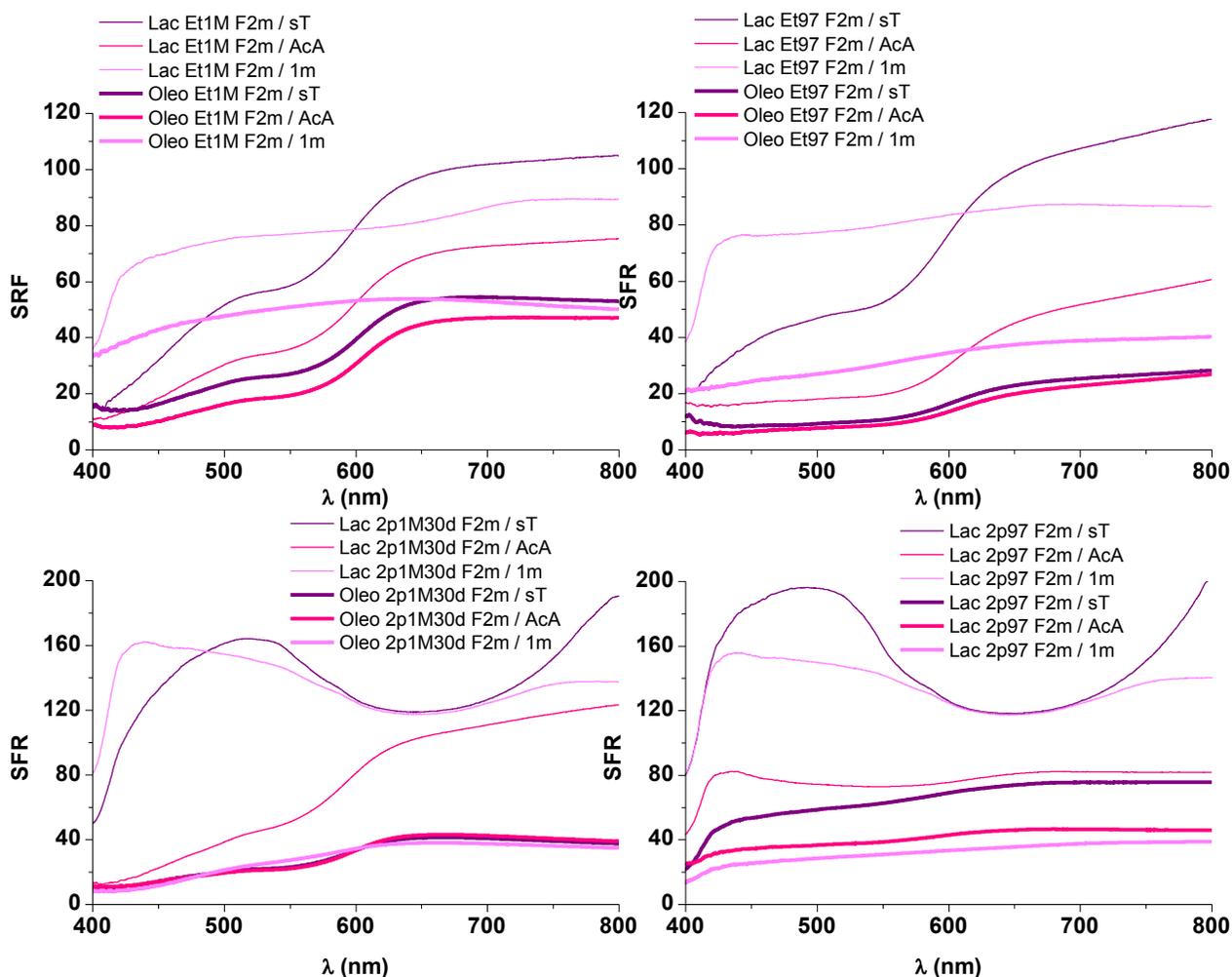


Figura 118. Espectros de reflectancia (FORS) de las probetas del grupo I: pigmentos híbridos derivados de la captura de las betalaínas de origen natural en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; la tinción se aplicó con la fracción enriquecida F2m de *Bougainvillea glabra* morada.



Figura 119. Espectros de infrarrojo (IR-ATR) de las probetas laca del grupo I: pigmentos híbridos derivados de la captura de las betalaínas de origen natural en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; la tinción se aplicó con la fracción enriquecida F2m de *Bougainvillea glabra* morada.

Figura 120. Espectros de infrarrojo (IR-ATR) de las probetas óleos del grupo I: pigmentos híbridos derivados de la captura de las betalaínas de origen natural en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; la tinción se aplicó con la fracción enriquecida F2m de *Bougainvillea glabra* morada.



Figura 121. Espectros de infrarrojo (IR-ATR) de las probetas lacas y óleos del grupo I: pigmentos híbridos derivados de la captura de las betalaínas de origen natural en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; la tinción se aplicó con la fracción enriquecida F2m de *Bougainvillea glabra* morada.

Otra variable que se evaluó en los soportes de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  fue el efecto de los diferentes catalizadores ácidos ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  y  $\text{HCl}$ ) durante la síntesis por sol-gel; los registros de color y reflectancia medidos en los pigmentos híbridos de betalaínas naturales de estas matrices al interior de las matrices pictóricas advirtieron algunos patrones sobre los procesos de captura y estabilidad de estos materiales (**Tabla 27 y figura 122**).

Estos registros demostraron que todas las probetas laca de este grupo presentaron cierta sensibilidad al deterioro por presencia de oxígeno, solo el almacenamiento en atmósfera acética fue aquel que obtuvo el mayor control sobre la estabilidad de estos materiales; esta evidencia sugirió la estabilización de algunas betalaínas en la superficie del soporte. Por otro lado la presencia de oxígeno en los lotes sin tratamiento reveló un proceso muy similar de degradación en las tres probetas, donde sobre sale un patrón común a los tres lotes laca, la similitud de este con los registros observados en las probetas del *grupo I* de pigmentos híbridos lo confirmó como un patrón de identidad de estos materiales pictóricos.

Las observaciones anteriores sumadas al registro de almacenamiento en presencia de oxígeno y luz ultravioleta entre 40 y 50 °C permitieron definir tres tendencias de degradación. El primer caso corresponde a la probeta laca del pigmento  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97  $\text{H}_3\text{PO}_4$  F2m, donde el efecto de deterioro en presencia de luz ultravioleta resultó similar al presentado por la probeta laca del pigmento  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p1M30d  $\text{H}_2\text{SO}_4$  F2m, ambos pigmentos comparten un registro de área específica de superficie similar ( $\text{SSA} = 333.07$  y  $365.98 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y una curva de adsorción-desorción de tipo IV con ciclo de histéresis H1, con ello no solo fue confirmada la naturaleza porosa



del soporte, también se identificó su mecanismo de llenado por condensación capilar; es decir que en este par de materiales se confirmó una captura de betalaínas principalmente en los poros de los soportes.

El segundo caso correspondió a la probeta laca del pigmento  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97  $\text{HNO}_3$  F2m, el cual logró abatir el efecto debido al proceso de descomposición por radicales libres, siendo la principal diferencia con la probeta anterior el empleo de ácido nítrico en el síntesis por sol-gel. La matriz  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97  $\text{HNO}_3$  también presentó un área de superficie específica general ( $\text{SSA} = 305.19 \text{ m}^2/\text{g}$ ) con una isoterma de adsorción-desorción de tipo IV con ciclo de histéresis tipo H1 al igual de los pigmentos  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97  $\text{H}_3\text{PO}_4$  F2m y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p1M30d  $\text{H}_2\text{SO}_4$  F2m. Sin embargo debido al empleo de  $\text{HNO}_3$  se observó un efecto distinto en los patrones de reflectancia. Por otro lado los registros de los sitios de coordinación insaturados de aluminio  $\text{Al}^{\text{IV}}$  y  $\text{Al}^{\text{V}}$  de los pigmentos puros, mostraron que el pigmentos  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97  $\text{HNO}_3$  presentó especies reactivas de aluminio aún después del proceso de tinción, es posible que estas especies se hayan relacionado con el proceso amortiguador de la pérdida de color en las betalaínas. Esta suposición se puede verificar con los registros de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  del pigmento  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Et97 F2m. Este material también presentó especies reactivas de aluminio después del proceso de tinción, como consecuencia los espectros de reflectancia de ambas probetas lacas exhibieron grandes similitudes.

La última probeta de este grupo fue la matriz laca de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97  $\text{HCl}$  F2m, cuyos registros de color permitieron advertir una similitud con los patrones de degradación vistos en las probetas  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p1M30d F2m y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 F2m (**Tabla 27**). En este caso el espectro de reflectancia reveló un proceso de pérdida de color relacionado con la presencia de oxígeno en condiciones normales y de envejecimiento acelerado, sin embargo ambos procesos ocurrieron en menor grado respecto a los pigmentos  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97  $\text{H}_2\text{SO}_4$  F2m,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97  $\text{H}_3\text{PO}_4$  F2m y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97  $\text{HNO}_3$  F2m. La notable ganancia de color del soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97  $\text{HCl}$  ( $\Delta E^* = 101.3$ ) confirmó la eficiencia del proceso de captura en este soporte a través de un mecanismo de llenado de los mesoporos.

Sin embargo a diferencia de las otras matrices cuya ganancia de color se relacionó de manera proporcional a su registro de área específica de superficie, el soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97  $\text{HCl}$  no posee el mayor registro área ( $\text{SSA} = 322.01 \text{ m}^2/\text{g}$ ), es decir que aún cuando los mesoporos presentes en la superficie fueron responsables de la captura de las betalaínas, es posible que exista otro fenómeno más que aumente la afinidad de los grupos cromóforos por la superficie de este material. Por su parte la curva de adsorción-desorción mostró una isoterma de tipo V, una evidencia más sobre el incremento de la afinidad del adsorbato en este material. Este comportamiento fue similar al de los pigmentos:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Et1M F2m y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Et97 F2m, donde el proceso de encapsulación resultó eficiente. Al observar cuidadosamente las propiedades del pigmento  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97  $\text{HCl}$  F2m, se advirtió un material cuyas interacciones de superficie le permitieron la captura eficiente de las betalaínas en su superficie, principalmente a través de los mesoporos de éste material ( $D_p = 9.22 \text{ nm}$ ), pero la captura también ocurrió encapsulando algunos de los cromóforos en la superficie, debido a ello se observó un registro de color en este soporte.

El incremento de afinidad en la matriz  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97  $\text{HCl}$  se observó también a través de los registros de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$ , en ellos se pudo advertir el empleo del ácido clorhídrico como catalizador de la hidrólisis en el procesos de síntesis por sol-gel de ésta matriz generó algunas diferencias, la primera de ellas estuvo



relacionada con una menor producción de especies de coordinación insaturadas de aluminio:  $Al^{IV}$  y  $Al^V$ , esta disminución de especies reactivas de aluminio tuvo su origen en el incremento de afinidad de superficie. Este fenómeno explicó la extinción casi total de estas especies después del proceso de tinción, donde no solo se consumieron casi por completo las especies  $Al^V$ , en el pigmento  $\gamma-Al_2O_3$  2p97 HCl F2m también se observó un corrimiento de color por parte de las betalainas. Un cambio electrónico de este tipo en el grupo cromóforo es un indicador del incremento de las interacciones inductivas del soporte hacia las moléculas capturadas.

Al igual que en las probetas anteriores, la adición del polvo de mármol permitió observar variaciones menores de color respecto a las probetas laca. Por su parte los espectros de reflectancia permitieron advertir el patrón característico de la fracción F2m con un buen estado de conservación y un breve corrimiento de color hacia mayores longitudes de onda (**Figura 123**).

Respecto a la interacción de estos pigmentos con la matriz olefínica de aceite de linaza se advirtió en todos los registros de infrarrojo un mayor efecto de envejecimiento durante el almacenamiento entre 40 y 50 °C con presencia de luz ultravioleta (**Figuras 123 y 124**). Sin embargo se observó un mayor efecto en la probeta del pigmento  $\gamma-Al_2O_3$  2p97  $HNO_3$  F2m, respecto a las probetas laca de  $\gamma-Al_2O_3$  2p97  $H_3PO_4$  F2m y  $\gamma-Al_2O_3$  2p97 HCl F2m donde el registro en  $1097\text{ cm}^{-1}$  por la frecuencia de estiramiento  $\nu$  (C-O) debida al enlace éster, indicó un retraso en el proceso de hidrólisis de los ácidos grasos. Este registro se acompañó de una disminución de la banda en  $970\text{ cm}^{-1}$  debido a la deformación de estiramiento olefínico fuera del plano  $\delta_t$  (-CH=CH-)trans, junto con una reducción parcial de la deformación de estiramiento fuera del plano  $\delta_r$  (-CH=CH-) cis en  $720\text{ cm}^{-1}$ . Ambos registros permitieron advertir un efecto protector parcial de la oxidación de los dobles enlaces en la matriz olefínica. Esta suposición se confirmó a través del ensanchamiento parcial de la banda en  $1742\text{ cm}^{-1}$  debida a la formación de especies oxidadas, principalmente en las probetas  $\gamma-Al_2O_3$  2p97  $H_3PO_4$  F2m y  $\gamma-Al_2O_3$  2p97 HCl F2m donde el registro de color fue alto ( $\Delta E^*=98.9$  y  $101.3$ ) debido la captura eficiente de betalainas en los soportes inorgánicos  $\gamma-Al_2O_3$  2p97  $H_3PO_4$  y  $\gamma-Al_2O_3$  2p97 HCl.

Al adicionar el carbonato de calcio y magnesio en las probetas, se observó una reducción aún menor de la banda a  $1097\text{ cm}^{-1}$  debido al estiramiento  $\nu$  (C-O), acompañado de una reducción pequeña de la banda debida a  $\delta_t$  (-CH=CH-)trans por la deformación fuera del plano del enlace olefínico.

Esta información permitió establecer que en las probetas hasta ahora analizadas de los pigmentos híbridos sí poseen un efecto sobre la matriz olefínica, por un lado éstos materiales retrasaron el proceso de oxidación de los enlaces olefínicos. Sin embargo el proceso de secado no se detiene y es posible que la presencia de ciertas especies de aluminio hayan favorecido el proceso de entrecruzamiento sin llegar necesariamente a la oxidación total de los dobles enlaces de la matriz orgánica. Los resultados mostrados por estas probetas también permitieron advertir que el efecto de los pigmentos híbridos sobre las formulaciones laca y óleo, depende del incremento de color inicial del pigmento, es decir de la cantidad de betalainas que la matriz de  $\gamma-Al_2O_3$  logró capturar eficientemente, como se pudo observar en las probetas de los pigmentos  $\gamma-Al_2O_3$  2p97  $H_3PO_4$  F2m y  $\gamma-Al_2O_3$  2p97 HCl F2m.

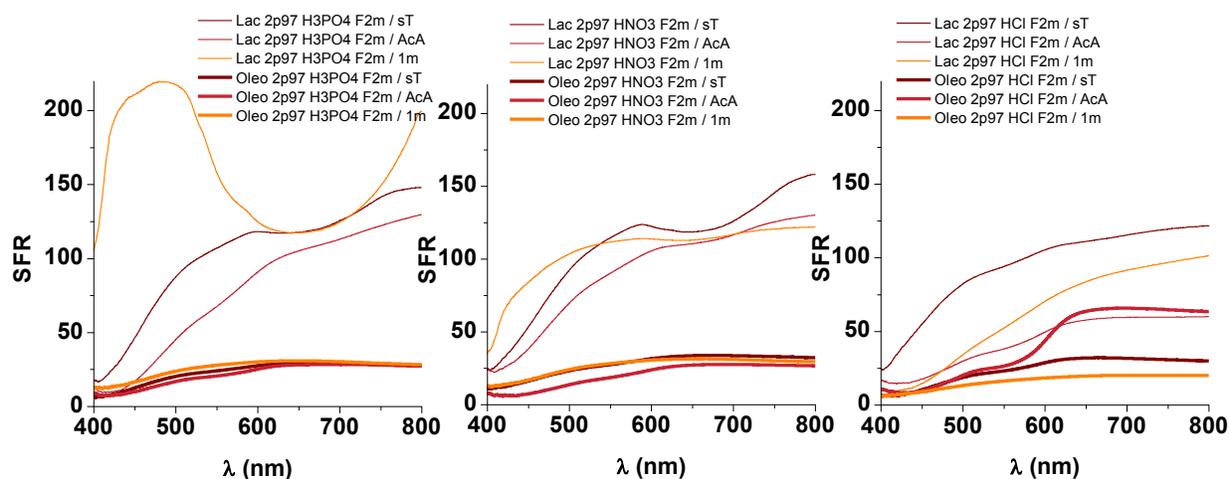


Figura 122. Espectros de reflectancia (FORS) de las probetas laca y óleo del grupo II: pigmentos híbridos de betalainas naturales teñidas con F2m, derivadas de las matrices  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con diferentes catalizadores ácidos ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  y  $\text{HCl}$ ).

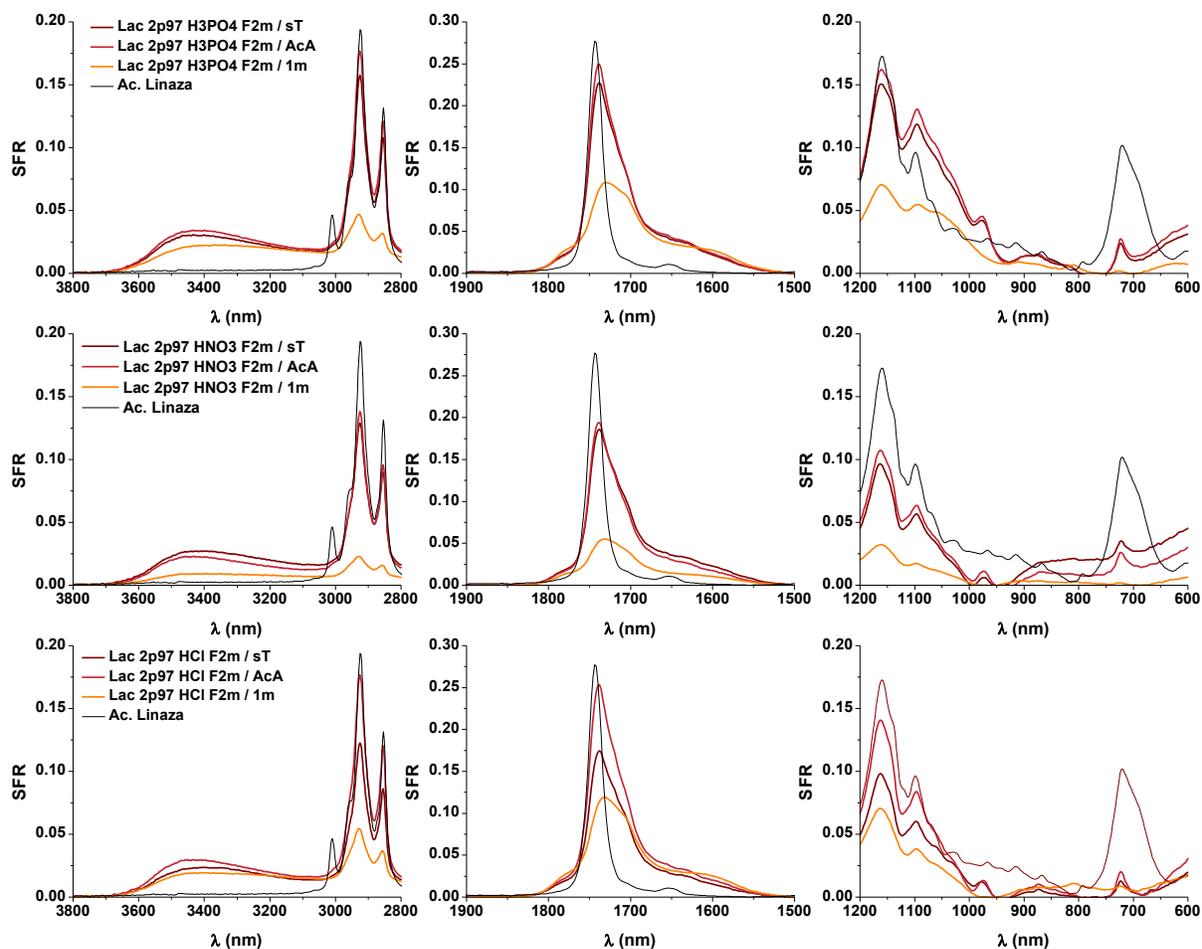


Figura 123. Espectros de infrarrojo (IR-ATR) de las probetas lacas del grupo II: pigmentos híbridos derivados de la captura de las betalainas de origen natural en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; la tinción se aplicó con la fracción enriquecida F2m de *Bougainvillea glabra* morada.

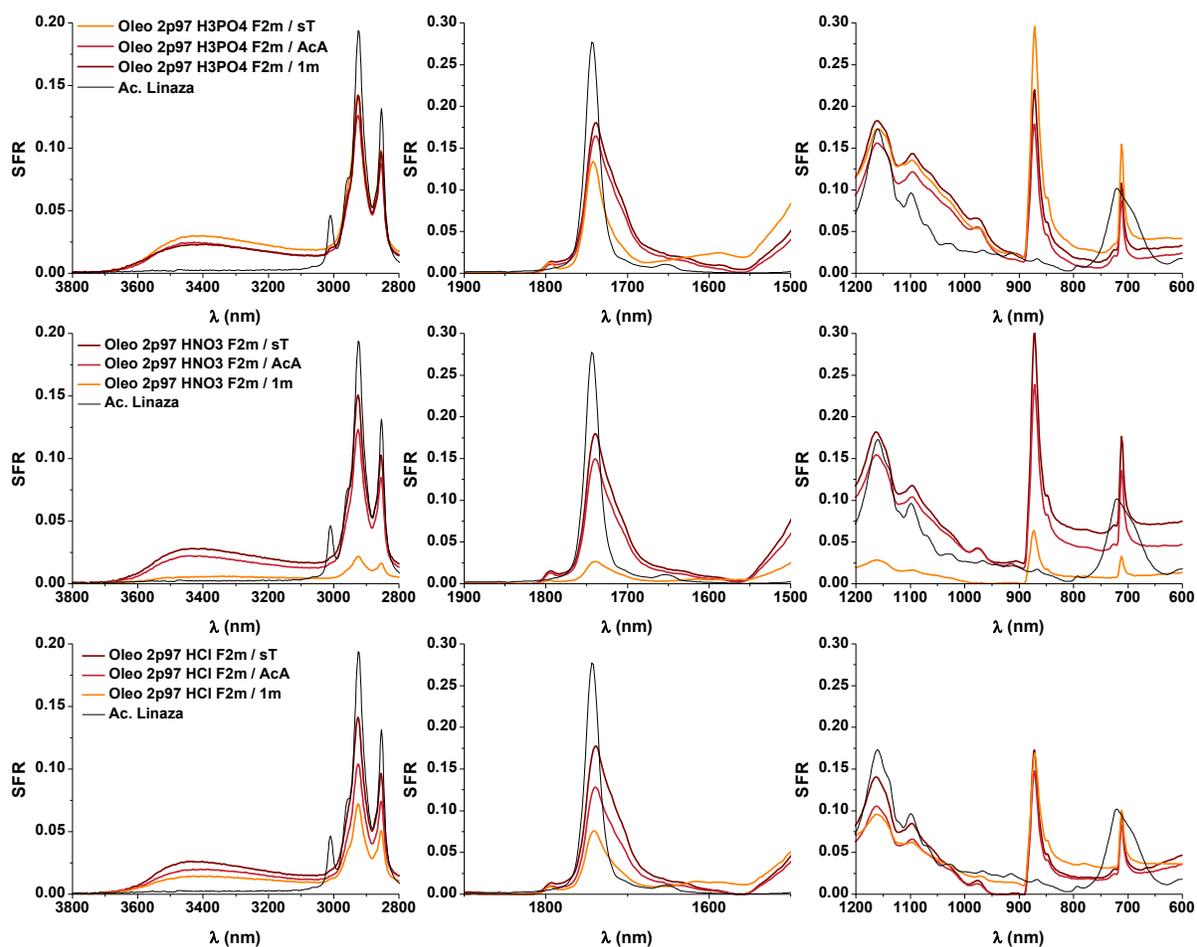


Figura 124. Espectros de infrarrojo (IR-ATR) de las probetas óleo del grupo II: pigmentos híbridos derivados de la captura de las betaínas de origen natural en  $\gamma$ - $Al_2O_3$ ; la tinción se aplicó con la fracción enriquecida F2m de *Bougainvillea glabra* morada.

Una vez demostrados los efectos que mantuvieron las propiedades de afinidad ( $Al^V$  y  $Al^IV$ ) y textura ( $SSA$ ,  $D_p$  y  $V_T$ ) intrínsecas de las  $\gamma$ - $Al_2O_3$  sobre el proceso de captura de betaínas, así como su relación respecto a la estabilidad de los pigmentos híbridos en ambas formulaciones de prueba (*laca* y *óleo*), fue momento de abordar la mejoría del proceso de captura desde la otra parte de los pigmentos híbridos, es decir el grupo cromóforo. Hasta este momento las dimensiones del grupo cromóforo, así como la disponibilidad de grupos funcionales dentro de él, quedaron delimitadas a la llamada fracción dos “F2m” del extracto morado de *Bougainvillea glabra*, una porción del extracto enriquecida en betacianinas del tipo betanina y betanidina. Con la finalidad optimizar el proceso de captura de betaínas naturales, fueron exploradas dos estrategias: la primera de ellas consistió en realizar la tinción de algunas matrices de  $\gamma$ - $Al_2O_3$  con F2m, pero en esta ocasión la tinta fue acidificada con unas gotas de  $H_2SO_4$  (Grupo III). La segunda estrategia consistió en generar los pigmentos híbridos derivados de la tinción de  $\gamma$ - $Al_2O_3$  2p97 con las distintas fracciones recuperadas del proceso parcial de separación por cromatografía aplicado sobre los extractos de *Bougainvillea glabra* morada, roja y amarilla (Grupo IV).



Como se comentó en los apartados anteriores, la presencia de un medio ácido durante el proceso de tinción fue una estrategia que buscó el incremento de la afinidad de la matriz de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  por los cromóforos del tipo betanina en la fracción *F2m*, debido a la formación de las estructuras resonantes de mayor densidad electrónica. El efecto de incremento de color debido al desplazamiento de densidad electrónica dentro de la tinta fue inmediato, generando una tinta con un tono sólido y vivo. Sin embargo la captura de las betalaínas en las matrices de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  no mostró un incremento notable de color respecto a las probetas anteriores (**Tabla 28**).

Cabe distinguir que en este lote de pigmentos todas las probetas laca presentaron una mayor variación de color respecto a los lotes de probetas óleo; como se observó también a través de los espectros de reflectancia de estos materiales (**Figura 125**). Esta información permitió inferir que aun cuando las moléculas de betalaínas poseen una coloración brillante debido a sus formas resonantes, estas estructuras ofrecen resistencia a su captura en la superficie de los soportes de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Es decir que las pocas betalaínas en este lote de pigmentos híbridos se encuentran adsorbidas en la superficie del soporte, pero no fueron capturadas eficientemente por los mesoporos; debido a ello todas las probetas laca de este grupo sufrieron rápidamente la pérdida de color, ya que las betalaínas no están estabilizadas en los mesoporos de los soportes.

Bajo las condiciones de éste experimento los registros de mayor captura ( $\Delta E^* = 80.9, 76.4$  y  $77.3$ ) fueron aquellos que corresponden a los pigmentos híbridos  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 HCl *F2m* [H+],  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97  $\text{H}_3\text{PO}_4$  *F2m* [H+] y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2b1M30d *F2m* [H+]; una colección de materiales derivados de tres matrices de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  cuyo tratamiento de síntesis por sol-gel sobresalió debido a la formación de una cantidad limitada de especies de coordinación insaturadas de aluminio ( $\text{Al}^{\text{IV}}$  y  $\text{Al}^{\text{V}}$ ), que se consumieron casi en su totalidad después del proceso de tinción, como se observó en los registros de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$ .

Finalmente de este experimento se pudo concluir que el efecto observado con las probetas de los pigmentos  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97  $\text{H}_3\text{PO}_4$  *F2m*,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97  $\text{HNO}_3$  *F2m* y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 HCl *F2m*, correspondió a la formación de algunos sitios que inducen interacciones electrostáticas positivas, éstos sitios de interacción incrementaron la captura de betalaínas en la superficie y además permitieron una nueva distribución de densidad electrónica en los cromóforos tal que los pigmentos híbridos presentaron un colores entre las longitudes de onda del rojo y naranja. Estos mismos sitios de interacción electrostática en los pigmentos híbridos:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 HCl *F2m* [H+],  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97  $\text{H}_3\text{PO}_4$  *F2m* [H+] y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2b1M30d *F2m* [H+] son los responsables de la captura de las especies betalaínas de mayor densidad electrónica, contrario al resto de las matrices de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  donde la reducción o restricción de estos sitios lleva siempre a un efecto de captura en un ambiente de interacciones electrostáticas parcialmente negativas que siempre lleva a la producción de pigmentos híbridos con colores entre las longitudes de onda del violeta al púrpura.

Por otra parte los espectros de infrarrojo nuevamente permitieron identificar la interacción de las probetas con el proceso de secado de la matriz olefínica (**Figura 126**). Todos los espectros advirtieron un cierto avance en el proceso de oxidación de la matriz olefínica, marcado por el ensanchamiento de la banda en  $1742\text{ cm}^{-1}$  debida a la frecuencia de estiramiento  $\nu$  (C=O) y el incremento de la banda entre  $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  debido a las especies hidroperóxido. Sin embargo el proceso solo fue parcial como lo mostró la probeta laca del pigmento  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97  $\text{HNO}_3$  *F2m*. Este espectro de infrarrojo confirmó la protección de los enlaces olefínicos durante el secado



del aceite de linaza, como se confirmó por la reducción parcial de la frecuencia debida a la deformación fuera del plano en  $970\text{ cm}^{-1}$  de  $\delta_t (-CH=CH-)_{trans}$ , junto con una reducción parcial de la deformación de estiramiento fuera del plano  $\delta_r (-CH=CH-)_{cis}$  en  $720\text{ cm}^{-1}$ . Los espectros de infrarrojo también mostraron la hidrólisis parcial de los ácidos grasos, debido a la reducción gradual de la banda en  $1096\text{ cm}^{-1}$ , debido a la deformación por estiramiento del enlace  $\nu (C-O)$ . En el caso de las probetas óleo se observó un efecto similar debido a la oxidación parcial de la matriz olefínica.

Tanto las probetas laca como óleo de estos pigmentos híbridos permitieron observar el incremento de la oxidación del aceite de linaza durante el envejecimiento en presencia de luz ultravioleta. Estos registros confirman la suposición sobre la captura deficiente de betalaínas en la superficie de estos materiales; debido a ello la radiación ultravioleta degradó fácilmente a los grupos cromóforos y se restableció el proceso de oxidación de la matriz olefínica, como se observó en los espectros de infrarrojo.

Tabla 28. Registros de color en la escala CIE L\*a\*b\* por FORS, para las laca y óleos de los pigmentos de betalaínas naturales en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (grupos III).

Pigmento	L*	a*	b*	$\Delta E^*_{Pig}$	L*	a*	b*	$\Delta E^*_{Laca}$	L*	a*	b*	$\Delta E^*_{\text{Óleo}}$	$\Delta E^*_{L-O}$
2p1M30d F2m [H+]	73.9	21.0	-9.4	65.0	113.2	-11.8	-4.7	51.4	62.1	3.4	6.7	26.6	54.5
2p97 F2m [H+]	56.7	8.9	-2.4	36.5	117.7	-22.4	-34.6	75.7	72.3	5.3	8.5	19.4	68.5
2p9730d F2m [H+]	61.6	17.5	-3.6	51.5	118.6	-21.1	-57.3	87.3	87.2	3.7	7.2	31.0	75.9
2b1M30d F2m [H+]	63.7	25.6	-5.6	77.3	118.1	-22.0	-43.8	81.7	67.4	3.4	6.9	25.7	76.0
2b97 F2m [H+]	58.5	11.2	-2.5	40.0	119.1	-17.5	-79.9	102.4	66.5	2.8	4.1	13.3	101.2
2p97 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> F2m [H+]	65.2	24.6	-5.8	76.4	118.0	-22.0	-41.6	79.0	70.2	2.4	3.7	24.1	70.2
2p97 HNO <sub>3</sub> F2m [H+]	56.4	15.1	-1.5	52.3	113.5	-12.6	-2.7	63.5	50.9	5.9	8.3	14.5	66.2
2p97 HCl F2m [H+]	70.3	14.6	13.9	80.9	117.0	-21.6	-23.7	70.0	57.7	2.9	7.9	18.2	71.5

Pigmento	L*	a*	b*	$\Delta E^*_{Laca}$ (1mes)	L*	a*	b*	$\Delta E^*_{\text{Óleo}}$ (1mes)	L*	a*	b*	$\Delta E^*_{Laca}$ (AcA)	L*	a*	b*	$\Delta E^*_{\text{Óleo}}$ (AcA)
2p1M30d F2m [H+]	118.5	-17.8	-76.3	72.1	60.5	2.6	10.8	4.5	115.0	-19.7	-30.6	27.2	73.4	7.9	20.7	18.5
2p97 F2m [H+]	103.4	2.5	10.8	53.7	52.0	4.3	7.8	20.3	96.0	14.6	25.8	74.1	75.8	5.3	8.5	3.5
2p9730d F2m [H+]	105.4	2.0	20.8	82.5	76.2	3.1	6.5	11.0	111.9	-14.3	3.5	61.5	70.2	2.9	6.5	17.0
2b1M30d F2m [H+]	111.2	-8.3	-5.3	41.4	83.8	5.7	25.6	25.0	88.3	7.9	-11.0	53.5	65.7	3.3	5.1	2.5
2b97 F2m [H+]	111.1	-7.9	-8.4	72.6	68.6	3.3	10.2	6.5	115.3	-20.4	-31.9	48.2	50.7	3.6	6.5	16.0
2p97 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> F2m [H+]	99.3	2.0	5.6	56.2	85.0	2.3	4.3	14.8	116.4	-20.3	-53.7	12.3	75.9	3.9	6.0	6.3
2p97 HNO <sub>3</sub> F2m [H+]	90.4	11.2	15.8	38.0	52.5	6.5	11.3	3.5	111.6	-11.4	-10.0	7.6	53.2	4.7	5.4	3.9
2p97 HCl F2m [H+]	86.8	8.5	28.7	67.6	63.0	2.8	7.3	5.3	110.0	-8.7	4.2	31.6	65.2	5.1	18.8	13.5

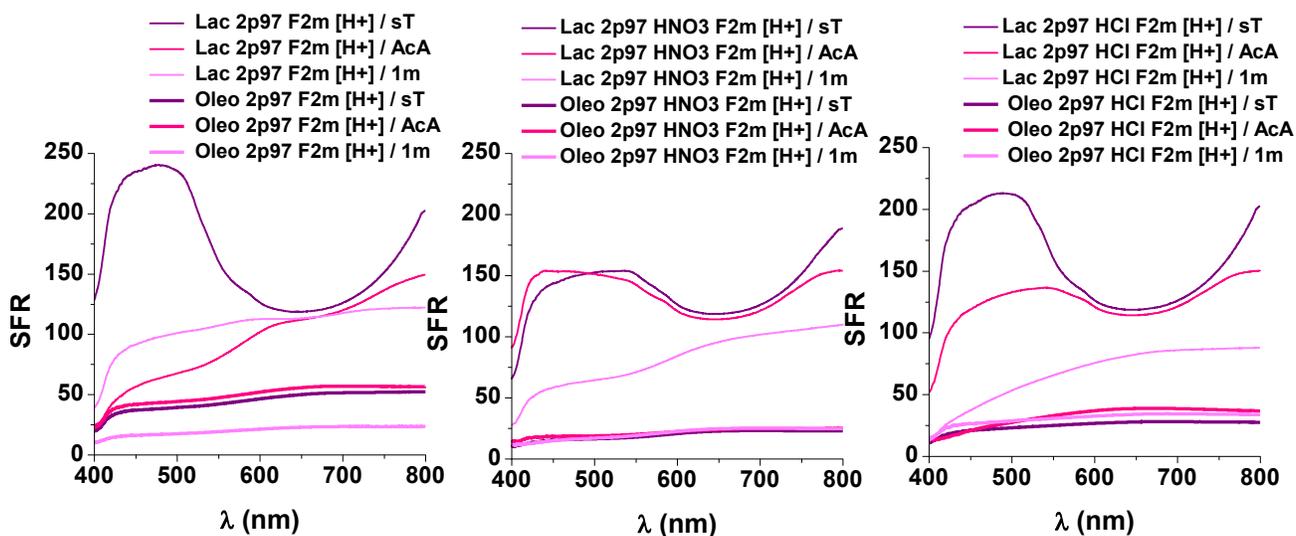


Figura 125. Espectros de reflectancia (FORS) de las probetas laca y óleo del grupo III: pigmentos híbridos de betalaínas naturales teñidas con F2m [H+], derivadas de la matriz  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97.

Figura 126. Espectros de infrarrojo (IR-ATR) de las probetas laca y óleo del grupo III: pigmentos híbridos derivados de la captura de las betalaínas de origen natural en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; la tinción se aplicó con la fracción enriquecida F2m [H+] de *Bougainvillea glabra* morada.

Respecto a los pigmentos híbridos producidos a partir de las betalaínas derivadas de las distintas fracciones de *Bougainvillea glabra* (morada, roja y amarilla), los registros de color permitieron advertir una tendencia en la captura de las fracciones (**Tabla 29**). Por una parte las fracciones finales (F3) que poseen una menor cantidad



de betalaínas de mayor peso molecular y mayor polaridad, registraron la menor captura ( $\Delta E^* = 19.9$  a  $37.0$ ), mientras que las fracciones intermedias (F2) con betacianinas polares de peso molecular pequeño como betanina y betanidina, lograron incrementar la ganancia de color ( $\Delta E^* = 44.2$  a  $48.0$ ). Finalmente el proceso de captura de betalaínas mejoró al introducir las primeras fracciones (F1) donde podemos encontrar betaxantinas de menor peso molecular y polaridad respecto a las betacianinas ( $\Delta E^* = 36.1$  a  $56.1$ ).

Las probetas de los pigmentos  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 F1m,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 F1r y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 F1a, resultaron de sumo interés debido a su marcada estabilidad, los espectros de reflectancia de estos materiales (**Figura 127**) permitieron confirmar los patrones debidos a las fracciones F1 debidas a la presencia de betaxantinas con un corrimiento del espectro a menor longitud de onda, una prueba más del efecto inductivo que tiene el soporte por los grupos cromóforos. Los registros también lograron advertir un mejor proceso de captura por adsorción y mesoporos en la superficie, como podemos inferir debido a la sensibilidad de las probetas laca de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 F1m y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 F1r por las atmósferas en presencia de oxígeno. Mientras que la probeta  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 F1a presentó un patrón de degradación relacionado con los materiales que lograron encapsular las betalaínas. Estos experimentos permitieron establecer que el tamaño del grupo cromóforo es un punto importante bajo consideración en el diseño de pigmentos híbridos estables con soportes de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , a menor tamaño del grupo cromóforo mayor eficiencia de captura, como se observó en la probeta laca de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 F1a, donde los grupos cromóforos fueron encapsulados.

El efecto de captura de las betalaínas en las probetas de este grupo, también guardó una relación con el proceso de secado de la matriz de aceite de lianza (**Figura 127**), en este grupo se observó mayor efecto amortiguador del secado por parte de los pigmentos  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 F1m,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 F1r y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 F1a, respecto al pigmento  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 F1m.

En este grupo nuevamente se observó un proceso de secado parcial marcado por el ensanchamiento parcial de la banda en  $1742\text{ cm}^{-1}$  debido a la frecuencia de estiramiento  $\nu$  (C=O) y el incremento de la banda entre  $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$  por la formación de las especies hidropéroxido. Por otra parte las bandas en  $720\text{ cm}^{-1}$  debido a la deformación de estiramiento fuera del plano  $\delta_r$  (-CH=CH-) *cis*, en  $970\text{ cm}^{-1}$  por la deformación fuera del plano en  $\delta_t$  (-CH=CH-) *trans* y en  $1096\text{ cm}^{-1}$  debido a la deformación por estiramiento del enlace  $\nu$  (C-O), confirmaron la protección de los enlaces olefínicos durante el proceso de secado.

Esta tendencia de degradación también se pudo apreciar también en las probetas de óleo de los pigmentos híbridos de este grupo (**Figuras 128 y 129**), donde fue posible confirmar que estabilidad de los pigmentos híbridos guardó una relación directa con los procesos de secado de ambas probetas. Es decir que aún cuando la fracción de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  de los pigmentos tiene relación con el proceso de secado, la presencia de los grupos cromóforos mejoró el proceso de secado. Recordemos que aluminio se considera un agente catalizador de segundo tipo, cuya función es ayudar en el proceso de secado, mejorando los procesos de entrecruzamiento en las matrices olefínicas; sin embargo hasta ahora su actividad siempre se ha relacionado con la presencia de otros agentes como: Pb (II), Co (II) y Zr(II) que actúan como catalizadores en la polimerización de grupos hidropéroxidos. Por otra parte existen algunos grupos orgánicos como derivados de piridina y anilina que se han relacionado con ésta función, al igual que algunas moléculas con funciones orgánicas como ácidos



carboxílicos. El caso de la betalainas corresponde a una molécula orgánica que posee dos heterociclos: un ciclo 1,2,3,4-dehidropiridina y un ciclo indolina, ambos ciclos no se encuentran del todo insaturados, pero forman parte del sistema de dobles enlaces cianina. Además las moléculas de betalainas pueden presentar dos a tres ácido carboxílicos, según sea el sistema: betaxantina o betacianina.

Tabla 29. Registros de color en la escala CIE L\*a\*b\* por FORS, para las laca y óleos de los pigmentos de betalainas naturales en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (grupos IV).

Pigmento	L*	a*	b*	$\Delta E^*_{Pig}$	L*	a*	b*	$\Delta E^*_{Laca}$	L*	a*	b*	$\Delta E^*_{Óleo}$	$\Delta E^*_{L-O}$
2p97 F1m	81.9	13.0	29.5	36.1	100.3	11.0	81.9	55.5	59.4	8.6	45.1	27.7	55.1
2p97 F1r	78.7	18.5	48.0	55.5	112.9	-17.0	65.0	52.2	48.0	16.0	52.7	31.2	73.8
2p97 F1a	79.6	23.9	47.1	56.2	102.6	8.6	82.6	45.0	60.5	10.5	45.4	23.4	56.2
2p97 F2m	70.8	35.4	5.6	40.3	116.1	-20.1	-17.5	75.3	84.8	5.7	10.8	33.2	49.5
2p97 F2r	77.3	26.9	35.1	48.0	110.7	-9.0	41.5	49.5	70.4	7.7	26.5	22.1	46.1
2p97 F2a	84.6	25.3	33.8	44.2	116.0	-22.2	-26.7	83.1	71.0	7.0	18.3	27.5	70.0
2p97 F3m	82.7	17.3	5.8	19.9	117.4	-23.2	-25.3	61.7	53.1	6.1	12.8	32.4	80.3
2p97 F3r	76.9	19.6	25.9	37.3	113.3	-13.3	6.2	52.9	55.6	8.3	21.3	24.6	63.4
2p97 F3a	75.0	13.2	10.9	25.0	111.4	-11.0	7.0	43.9	82.4	4.8	10.2	11.2	33.2

Pigmento	Laca			$\Delta E^*$ (1mes)	Óleo			$\Delta E^*$ (1mes)	Laca (AcA)			$\Delta E^*$ (AcA)	Óleo (AcA)			$\Delta E^*$ (AcA)
	L*	a*	b*		L*	a*	b*		L*	a*	b*		L*	a*	b*	
2p97 F1m	91.0	23.1	83.9	15.4	57.4	7.2	33.9	11.4	80.4	22.4	63.5	29.4	58.8	3.7	26.2	19.5
2p97 F1r	100.9	14.0	93.8	44.0	66.1	5.7	30.6	30.4	79.1	30.8	86.5	62.4	50.5	12.6	43.7	10.0
2p97 F1a	65.3	30.6	61.7	48.1	67.1	5.8	24.6	22.3	107.2	-2.7	59.5	26.1	61.8	8.7	25.5	20.0
2p97 F2m	111.9	-9.3	-9.3	14.2	63.4	3.8	9.2	21.5	89.3	3.3	-2.4	38.7	70.0	5.3	7.6	15.2
2p97 F2r	104.5	5.1	58.9	23.2	51.6	6.9	32.8	19.8	61.8	23.3	40.3	58.6	57.3	29.8	47.5	33.2
2p97 F2a	100.1	11.3	47.7	83.1	62.8	7.0	19.6	8.3	111.3	-13.4	19.7	47.5	82.8	5.1	11.2	13.9
2p97 F3m	93.8	17.4	50.2	88.9	82.5	3.2	6.2	30.3	80.1	23.9	44.4	92.0	50.8	7.7	13.9	3.0
2p97 F3r	99.8	9.6	39.8	42.8	52.7	7.7	24.2	4.1	107.0	-2.4	24.8	22.5	50.8	8.6	18.5	5.6
2p97 F3a	103.4	3.0	14.4	17.7	44.9	9.1	23.1	39.9	96.4	15.2	37.4	42.8	61.0	8.4	15.5	22.3

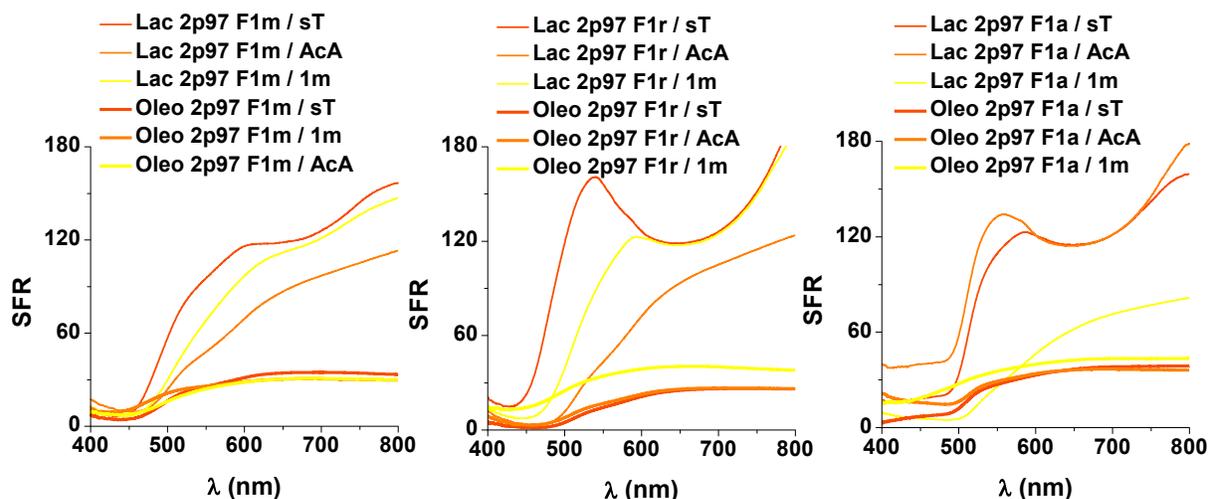


Figura 127. Espectros de reflectancia (FORS) de las probetas laca y óleo del grupo IV: pigmentos híbridos de betalainas naturales teñidas con las fracciones de *Bougainvillea glabra* morada, roja y amarilla, derivadas de la matriz  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2p97.

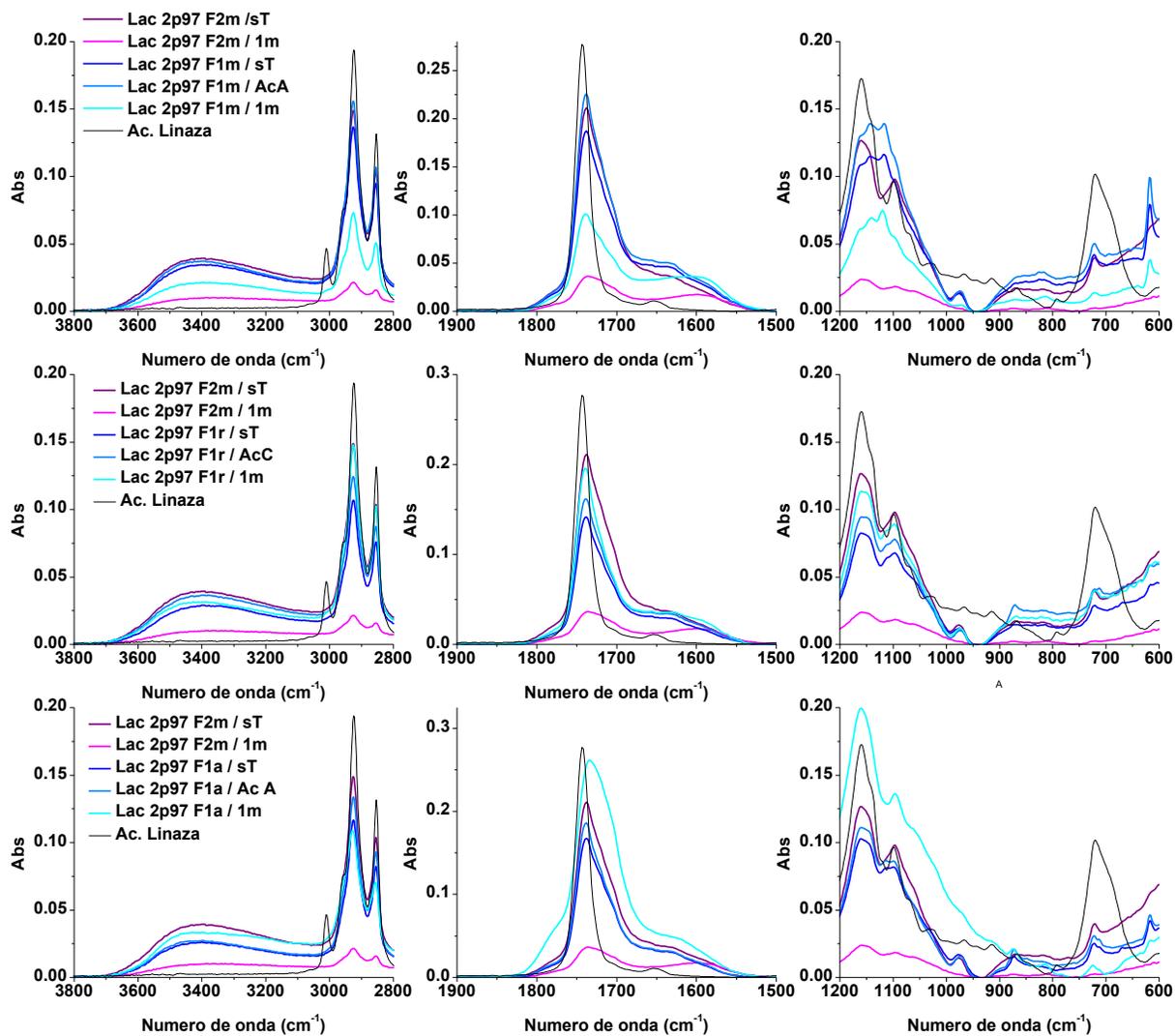


Figura 128. Espectros de infrarrojo (IR-ATR) de las probetas laca del grupo IV: pigmentos híbridos de betalainas naturales teñidas con las fracciones de *Bougainvillea glabra* morada, roja y amarilla, derivadas de la matriz  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  2p97.



Figura 129. Espectros de infrarrojo (IR-ATR) de las probetas óleo del grupo IV: pigmentos híbridos de betalaínas naturales teñidas con las fracciones de *Bougainvillea glabra* morada, roja y amarilla, derivadas de la matriz  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  2p97.

Las características anteriores permitieron señalar la combinación de betalaínas naturales con los soportes de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , como un nuevo agente que permite la polimerización y sobre todo el entrecruzamiento de las matrices olefínicas, sin agotar por completo los dobles enlaces de la matriz oleosa. Una aplicación directa de este comportamiento fue la reducción de los aductos que causan el amarillamiento de las matrices olefínicas empleadas en la preparación de lacas y óleos.

Respecto a este grupo de pigmentos híbridos surgió un último cuestionamiento respecto al efecto que podría producir otro tipo de grupos cromóforos y si estos también tendrían la capacidad de interaccionar con la matriz olefínica de aceite de linaza en las formulaciones de laca y óleo. Como resultado se desarrolló el grupo V, sus registros de color se presentan a continuación (**Tabla 30**).



Como se observó en los registros de color y reflectancia, los pigmentos híbridos de este grupo presentaron las variaciones más significativas en las probetas de tipo laca. Sin embargo todos los pigmentos presentaron registros superiores de captura ( $\Delta E^*=57.4$  a  $72.4$ ) respecto al pigmento  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 F2m. A diferencia de éste último pigmento híbrido, los registros de reflectancia del resto de los pigmentos híbridos de este grupo indicaron un efecto de pérdida de color en presencia de oxígeno, sin embargo en general estos materiales mostraron buena estabilidad, como se observó en los diferentes registros de reflectancia (**Figura 130**).

Los patrones en estos espectros presentaron una mayor diferenciación de las regiones de transición electrónica de cada sistema, a diferencia de los patrones estándar de dilución en  $\text{TiO}_2$ . Esta información señaló que bajo las condiciones de este experimento, las películas formadas de los materiales laca permitieron la excitación de los estados de transición característicos de cada sistema debido al paso adecuado de luz. Al igual que en las probetas de betalaínas, se advirtió un corrimiento de las bandas del espectro, en este caso a regiones de mayor longitud de onda, esta observación fue aún más evidente en los pigmentos híbridos amarillos:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 Curc y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 Flu. Este desplazamiento en el registro de reflectancia fue una evidencia que nuevamente confirmó el efecto que posee el soporte inorgánico sobre el grupo cromóforo. Los registros de las probetas óleo del grupo V permitieron establecer un efecto de estabilidad mayor en los pigmentos amarillos:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 Curc y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 Flu, luego en los pigmentos rojo-morados:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 AcC,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 Purp y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 Aliza, por último el registro de menor estabilidad fue la probeta  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 F2m.

Como lo indicaron los espectros de infrarrojo, los pigmentos de este grupo presentaron dos tendencias respecto a su interacción con la matriz olefínica (**Figuras 131 y 132**). Por un lado las probetas laca de los pigmentos  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 AcC,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 Purp y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 Aliza mostraron un proceso de oxidación parcial de los dobles enlaces después del tratamiento con luz ultravioleta, como lo mostraron las bandas en  $720\text{ cm}^{-1}$  debidas a la frecuencia de estiramiento fuera del plano  $\delta_r$  ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ) *cis*, además de la banda en  $970\text{ cm}^{-1}$  por la deformación fuera del plano  $\delta_t$  ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ) *trans* y la banda en  $1096\text{ cm}^{-1}$  debida a la deformación por estiramiento del enlace  $\nu$  ( $\text{C}=\text{O}$ ). Caso contrario a las probetas laca de los pigmentos:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 Curc y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 Flu, donde estas mismas bandas sufrieron una reducción significativa después del proceso de envejecimiento. Los registros de producción de especies hidropéroxido entre  $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  y la banda debida a los derivados oxidados a causa de la deformación por estiramiento de  $\nu$  ( $\text{C}=\text{O}$ ) en  $1724\text{ cm}^{-1}$ , también son testigos del proceso de oxidación gradual en las probetas de los pigmentos híbridos de ácido carmínico, purpurina y alizarina; al mismo tiempo que apuntan a la oxidación casi total de las especies olefínicas en los pigmentos híbridos de curcumina y fluoresceína tratados con luz ultravioleta.

De las probetas anteriores sobresale el comportamiento del pigmento  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 Purp que mostró el mayor efecto protector sobre los dobles enlaces de la matriz olefínica. Aun cuando la adición de polvo de mármol tiende a retrasar el proceso de oxidación en el aceite de linaza, los espectros de infrarrojo de las probetas óleo para este mismo grupo de pigmentos híbridos mostraron resultados que se encuentran acordes a las tendencias presentadas por los pigmentos en las probetas laca. Las especies amarillas sufrieron oxidación, pero en este caso es un efecto deseado ya que la formación de los aductos cetona, aldehídos y ácidos amarillentos se suman al color del pigmento. Comportamiento distinto de los materiales rojo y púrpura de las betacianinas.



Tabla 30. Registros de color en la escala CIE L\*a\*b\* por FORS, para las laca y óleos de los pigmentos de betalainas naturales en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (grupos IV).

Pigmento	L*	a*	b*	$\Delta E^*_{Pig}$	L*	a*	b*	$\Delta E^*_{Laca}$	L*	a*	b*	$\Delta E^*_{Óleo}$	$\Delta E^*_{L-O}$
2p97 Flu	79.0	17.9	66.1	72.4	110.1	-8.7	47.5	44.9	40.7	6.7	24.6	57.5	74.7
2p97 Cur	74.6	24.2	58.5	68.0	108.3	-5.9	81.6	50.7	48.7	15.8	47.0	29.6	72.2
2p97 Aliz	42.5	27.7	9.2	57.4	91.0	37.8	36.2	56.4	36.2	21.1	15.3	11.0	61.0
2p97 Pur	36.6	25.6	2.8	60.8	92.4	40.2	15.4	59.0	35.0	32.1	19.7	18.2	58.1
2p97 AcC	25.6	25.8	-13.6	71.7	86.9	28.7	-14.2	61.4	55.0	14.5	-1.0	33.9	37.3
2p97 F2m	70.8	35.4	5.6	40.3	116.1	-20.1	-17.5	75.3	84.8	5.7	10.8	33.2	49.5

Pigmento	Laca			$\Delta E^*$ (1mes)	Óleo			$\Delta E^*$ (1mes)	Laca (AcA)			$\Delta E^*$ (AcA)	Óleo (AcA)			$\Delta E^*$ (AcA)
	L*	a*	b*		L*	a*	b*		L*	a*	b*		L*	a*	b*	
2p97 Flu	110.1	-8.7	47.5	44.9	55.2	3.5	6.3	23.6	109.2	-8.8	63.7	16.2	52.9	4.8	24.5	12.4
2p97 Cur	108.3	-5.9	81.6	50.7	55.0	4.4	7.3	41.8	107.8	-5.4	71.8	9.8	50.5	9.2	33.4	15.2
2p97 Aliz	91.0	37.8	36.2	56.4	50.4	18.8	16.7	14.4	85.7	46.1	42.3	11.6	49.6	26.9	14.9	14.6
2p97 Pur	92.4	40.2	15.4	59.0	49.2	23.8	14.3	17.3	70.7	63.8	40.2	40.5	52.2	30.8	14.1	18.1
2p97 AcC	86.9	28.7	-14.2	61.4	46.9	19.5	6.1	11.9	65.9	26.2	-4.6	23.2	47.7	17.8	-2.2	8.1
2p97 F2m	116.1	-20.1	-17.5	75.3	63.4	3.8	9.2	21.5	89.3	3.3	-2.4	38.7	70.0	5.3	7.6	15.2

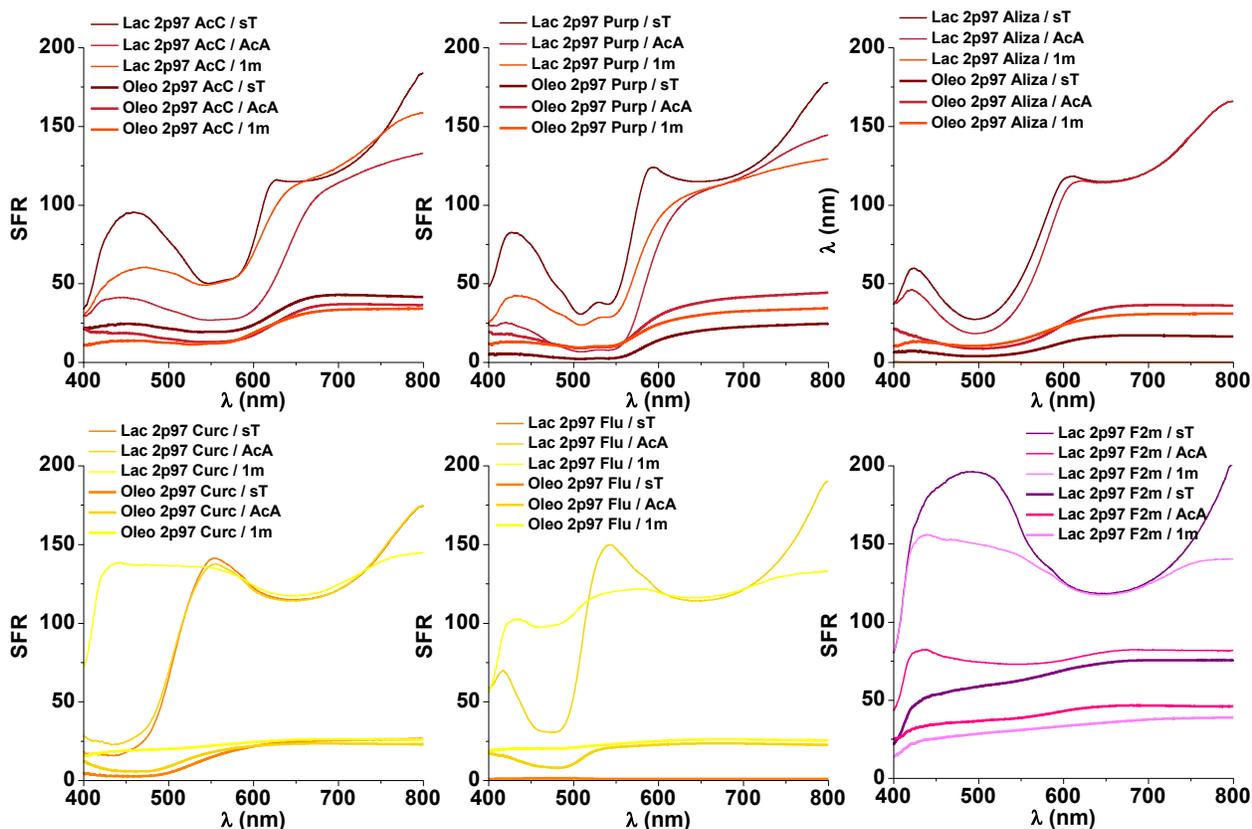


Figura 130. Espectros de reflectancia (FORS) de las probetas laca y óleo del grupo V: pigmentos híbridos derivados de la matriz  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2p97 con ácido carmínico (AcC), purpura (Purp), alizarina (Aliz), curcumina (Curc), fluoresceína (Flu) y betacianinas (F2m).



Figura 131. Espectros de infrarrojo (IR-ATR) de las probetas laca del grupo V: pigmentos híbridos derivados de la matriz  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 con ácido carmínico (AcC), purpurina (Purp), alizarina (Aliza), curcumina (Curc), fluoresceína (Flu) y betacianinas (F2m).

Figura 132. Espectros de infrarrojo (IR-ATR) de las probetas óleo del grupo V: pigmentos híbridos derivados de la matriz  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2p97 con ácido carmínico (AcC), purpurina (Purp), alizarina (Aliza), curcumina (Curc), fluoresceína (Flu) y betacianinas (F2m).



Finalmente la estabilidad de las matrices olefínicas en conjunto con los pigmentos híbridos se evaluó por medio de los termogramas de descomposición (**Figura 133**). Estos registros permitieron observar las cuatro pérdidas de peso características del proceso de auto-oxidación olefínica (**Tabla 31**), la primer de ellas centrada en 150 °C correspondió a la pérdida de peso por la residuos de trementina por compuestos volátiles de peso molecular intermedio como el  $\alpha$ -pineno.

Tabla 31. Registros de la pérdida de pesos en los termogramas para el grupo V de pigmentos híbridos.

Probeta	Pérdida por residuos de disolvente (°C)	Pérdida por primera etapa de oxidación (°C)	Pérdida por segunda etapa de oxidación (°C)	Pérdida por descomposición de carbonato de Ca y Mg (°C)
Oleo 2p97 AcC / sT	150	369	435	670
Oleo 2p97 Purp / sT	140	354	436	679
Oleo 2p97 Aliza / sT	143	357	434	696
Oleo 2p97 Curc / sT	143	355	437	687
Oleo 2p97 Flu / sT	156	359	436	700
Oleo 2p97 F2m / sT	149	363	436	674

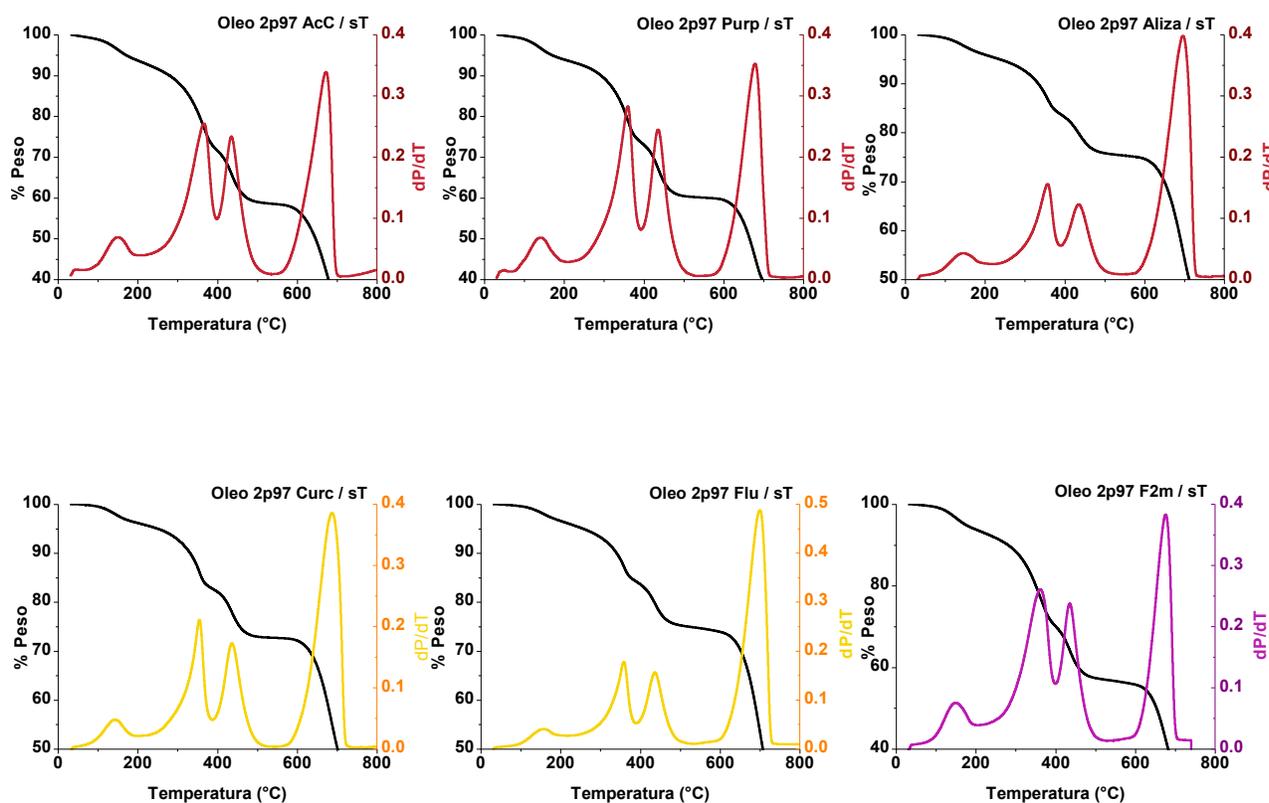


Figura 133. Termogramas de las probetas óleo del grupo V: pigmentos híbridos derivados de la matriz  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2p97 con ácido carmínico (AcC), purpurina (Purp), alizarina (Aliza), curcumina (Curc), fluoresceína (Flu) y betacianinas (F2m).



El siguiente registro de esta serie lo ocupó la pérdida de especies oxidadas a consecuencia de la primera etapa de oxidación, cabe decir que los efectos debido a la interacción del pigmento híbrido con el aceite de linaza se encontraron en esta etapa. El registro de pérdidas permitió advertir un registro de pérdida de peso importante en 357 °C para la probeta de *Oleo 2p97 Aliza / sT*, un registro similar a la probeta de referencia *Oleo BcoAlu / sT* (356 °C). Por debajo de esta pérdida de peso se observaron los registros de las probetas *Oleo 2p97 Purp / sT* y *Oleo 2p97 Curc / sT* (354 y 355 °C), mientras que las probetas *Oleo 2p97 Flu /sT*, *Oleo 2p97 F2m /sT* y *Oleo 2p97 AcA / sT* mantuvieron sus registros de pérdida de peso por encima del registros de referencia (359, 363 y 369 °C).

Este comportamiento está relacionado con la interacción de los pigmentos híbridos y su capacidad de contribuir o amortiguar la producción de especies oxidadas de peso molecular bajo e intermedio. Cabe resaltar el comportamiento de las probetas con los pigmentos híbridos derivados de betalaínas y ácido carmínico ya que ambos registros son superiores, pero también corresponden a dos pigmentos que poseen residuos glucósidos, es posible que la presencia de estos residuos de mayor peso molecular y ricos sistemas electrónicos (betacianina y hidroxiantraquinona) hayan permitido la formación de aductos de mayor estabilidad o complejidad que el resto de los cromóforos orgánicos.

El siguiente registro en la serie de descomposiciones correspondió a la pérdida de peso por la segunda etapa de oxidación olefínica, debido a la combustión total de la red polimérica. Estos registros estuvieron centrados entre 436-437 °C y permitieron advertir pocos cambios significativos en la descomposición de la red olefínica. Finalmente el último cambio registrado fue debido a la pérdida de peso a causa de la descomposición de carbonato de calcio y magnesio en el rango de 670 a 700 °C.



### 5.7. Evaluación de pigmentos híbridos de betalaínas de origen natural en matrices de sepiolita: lacas y óleo

Los pigmentos híbridos derivados de la captura de betalaínas naturales en soportes de sepiolita también fueron evaluados al interior de las matrices de óleo y laca (**Tabla 32**). Como se detalló en los apartados anteriores, los registros de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  y  $^{29}\text{Si}$ , así como p-DRX permitieron advertir como los tratamientos ácidos y térmicos modifican la estructura de las matrices de sepiolita, debido a ello la captura de betalaínas disminuyó conforme aumentó el número de ciclos de tratamiento, tal como lo mostraron los registros de color.

Una vez preparadas las diferentes probetas laca y óleo de este grupo de pigmentos, se confirmó de igual manera la tendencia de pérdida de color conforme aumentó el número de ciclos de tratamiento; es decir que al reducir las proporciones de los surcos en la superficie del soporte, disminuyó también la captura de las betalaínas; en consecuencia aquellos grupos cromóforos que permanecen en la superficie quedaron expuestos a los procesos de degradación. Debido a ello las probetas del pigmento *Sep(Oc) F2m* fueron aquellas que mostraron un mejor proceso de captura ( $\Delta E^*=76.4$ ) y estabilidad, ya que el soporte *Sep(Oc)* mantiene las dimensiones estructurales de los surcos y canales.

Una evidencia más que sustenta la hipótesis de la captura de las betalaínas en los surcos de superficie del soporte de sepiolita, se obtuvo a partir del análisis de las probetas control de índigo: *Sep(Oc)AM* y *Sep(Oc)AMTT*. En el primer caso el espectro de reflectancia de este pigmento control (**Figura 134**), mostró el patrón correspondiente a una captura de índigo principalmente en la superficie del soporte, como lo mostró su análisis de superficie (SSA= 166.36 m<sup>2</sup>/g) y RMN CP MAS de  $^{13}\text{C}$ . Este patrón exhibió el deterioro de los grupos cromóforos capturados y apenas unas cuantas transiciones electrónicas debidas la reducida captura de índigo en los canales, como lo presentó el patrón de reflectancia de la probeta laca de este material después del proceso de envejecimiento en presencia de luz U.V. En el segundo caso, la probeta laca del pigmento *Sep(Oc)AMTT* presentó un patrón de reflectancia distinto, en este espectro se observó una secuencia más definida debido a las transiciones electrónicas de las moléculas de índigo; esta secuencia apareció prácticamente igual en las probetas sin tratamiento y con envejecimiento en presencia de luz ultravioleta. La estabilidad que presentó este espectro en ambos tratamientos se debió a la protección de los grupos cromóforos al interior de los canales de sepiolita, debido a ello los patrones de reflectancia guardaron también gran similitud.

Con estas dos figuras en mente se analizaron los registros de las probetas del pigmento *Sep(Oc) F2m*, en esta se identificó como los procesos de almacenamiento en atmosfera de oxígeno y atmósfera acética mantuvieron registros similares en sus patrones de reflectancia, debido a las transiciones electrónicas de betalaína y betanina. Sin embargo en presencia de luz ultravioleta el registro cambió y presentó el patrón del ácido betalámico, un producto de la hidrólisis de las betacianinas. Esta fue otra evidencia que apuntó nuevamente hacia la captura de las betacianinas en los surcos de la superficie, ya que dentro de los canales la estructura de los cromóforos debió sufrir menor deterioro.

Con el objetivo de verificar la disponibilidad de las betalaínas después de su captura en el soporte de sepiolita y advertir la posibilidad de una captura preferencial en la superficie, se hidrolizó la fracción *F2m* hasta llegar a ácido betalámico y después esta fracción se capturo en el soporte *Sep(Oc)*. A continuación esta matriz se hizo



reaccionar con 2,4-dinitrofenil hidracina, de esta forma si el ácido betalámico era capturado a través de sus grupos carboxilatos, el grupo aldehído en la posición opuesta de la estructura, estaría disponible para formar la hidrazona correspondiente. Como se observó en el espectro de reflectancia de la probeta laca del pigmento *Sep(0c) Achz* sin tratamiento, el patrón inicial de reflectancia de la probeta sin tratamiento correspondió a una banda ancha en 530 nm que después del tratamiento con luz U.V. desapareció y dio paso al patrón de degradación debido al ácido betalámico, presente también en el pigmento *Sep(0c) F2m* degradado bajo estas mismas condiciones. Es decir que la formación de la hidrazona si ocurrió en la probeta *Sep(0c) Achz*, esta evidencia sustentó la hipótesis sobre la captura regioselectiva de las betacianinas en el soporte de sepiolita.

Una última evidencia sobre la disponibilidad de las betalaínas capturadas por sepiolita, se advirtió en los patrones de reflectancia de las probetas de los pigmentos *Sep(0c) F2m* y *Sep(0c) Achz*, donde el almacenamiento en atmósfera acética no solo permitió conservar los pigmentos, también ocurrió una ganancia de color. Este fenómeno se pudo atribuir a la presencia de las especies: 1,1-dihidroxietil acetato y anhídrido acético en la atmosfera de almacenamiento, existe la posibilidad de que estas especies sean responsables de la formación de ciertos aductos debido a su interacción con las betalaínas capturadas en la superficie de este soporte.

Por otra parte el análisis infrarrojo de las probetas (**figura 135 y 136**) mostró en todos los casos la oxidación parcial de la matriz olefínica, marcada por la reducción parcial de las bandas debidas a los estiramientos  $\nu$  (-CH<sub>2</sub>-) *cis* y *trans* en 2927 y 2850 cm<sup>-1</sup>, que a su vez se confirmó por la frecuencia de deformación fuera del plano  $\delta$  (-CH=CH-) *cis* en 720 cm<sup>-1</sup>. Cabe decir que incluso en el caso de las probetas óleo y laca de los pigmentos *Sep(1c) F2m* y *Sep(2c) F2m* se observó la banda un hombro en 3100 cm<sup>-1</sup> debido a deformación por estiramiento  $\delta$  (-CH=CH-) *cis*, a causa del proceso de oxidación inconcluso de los dobles enlaces olefínicos en estas muestras. Sin embargo no fue posible afirmar el alto total del proceso de oxidación, como lo mostraron los ensanchamientos de las bandas en 3600-3200 cm<sup>-1</sup> debida a las especies hidroperóxido y la frecuencia a causa del estiramiento  $\nu$  (C=O) en 1746 cm<sup>-1</sup>.

Estos registros son una evidencia inicial que apuntó hacia un posible efecto en el número de tratamientos químicos y térmicos de sepiolita, sobre el proceso de secado del aceite de linaza; con el fin de verificar esta información se revisaron los registros de los espectros infrarrojos de la serie *Sep(0c) F2m*, *Sep(1c) F2m*, *Sep(2c) F2m* y *Sep(3c) F2m* en la región entre 1200 y 600 cm<sup>-1</sup> (**Figura 135**). En esta serie de espectros se incluyó el registro del pigmento control: *Sep(0c)AMTT*, un material que capturó índigo preferentemente al interior de los canales como lo demostraron los análisis previos (*DRX*, *RMN MAS de <sup>29</sup>Si* y *RMN CP MAS de <sup>13</sup>C*, *SSA* y *FORS*).

El análisis del pigmento control en las probetas laca y óleo, presentó las bandas típicas debidas a la frecuencia de deformación por estiramiento  $\nu$  (Si-O) de SiO<sub>4</sub> en 1070 cm<sup>-1</sup>, acompañada por el registro en 975 cm<sup>-1</sup> a causa de la frecuencia de deformación por estiramiento asimétrico  $\nu$  (Si-O-Mg) en los bordes y la banda de 1015 cm<sup>-1</sup> por la frecuencia de deformación por el estiramiento asimétrico de  $\nu$  (Si-O-Si) también en los bordes. Sin embargo respecto a los registros de sepiolita en su estado puro, las bandas en el pigmento control presentaron un ensanchamiento, aún más notorio para la banda 1015 cm<sup>-1</sup>, un comportamiento que fue de esperarse debido a la interacción que mantuvieron algunas estructuras de índigo en los surcos de sepiolita. La interacción



de índigo con la superficie del soporte se observó también a través de la reducción parcial de la banda en 973  $\text{cm}^{-1}$  a causa de la frecuencia de deformación por estiramiento asimétrico  $\nu$  (*Si-O-Mg*).

Por otra parte el análisis de la secuencia de probetas laca y óleo de los pigmentos de sepiolita presentaron registros de infrarrojo similares, con excepción del pigmento *Sep(0c) F2m* que guardó estrecha similitud con el registro de sepiolita pura. El resto de las probetas de ésta serie de pigmentos híbridos presentó el ensanchamiento parcial de la banda en 1015  $\text{cm}^{-1}$  por el estiramiento asimétrico de  $\nu$  (*Si-O-Si*) en los bordes, a causa de la interacción con los grupos cromóforos. Esta lectura se acompañó de la reducción parcial de las frecuencias por estiramiento asimétrico  $\nu$  (*Si-O-Mg*) en 973  $\text{cm}^{-1}$  y la banda en 1070  $\text{cm}^{-1}$  a causa de la frecuencia de deformación por estiramiento  $\nu$  (*SiO4*); ambos registros producidos a partir de la serie de ciclos químicos y térmicos aplicados sobre la matriz se sepiolita. Esta observación se confirmó con la aparición una banda en 897  $\text{cm}^{-1}$  a causa de la frecuencia de deformación por estiramiento  $\nu$  ( $\text{CO}_3^{-2}$ ) por la aparición de carbonato cristalino.

Tabla 32. Registros de color en la escala CIE  $L^*a^*b^*$  por FORS, para las lacas y óleos de los pigmentos de betalaínas naturales en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (grupo VI).

Pigmento	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E^*Pig$	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E^*Laca$	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E^*\text{Óleo}$	$\Delta E^*L-O$
<i>Sep(0c) F2m</i>	36.8	30.4	-5.6	76.4	80.7	44.4	7.6	47.9	55.6	16.6	6.5	26.2	37.5
<i>Sep(0c) AM</i>	24.0	-8.0	-26.1	93.0	112.2	-22.2	-20.6	89.5	47.6	-10.3	-7.6	30.1	67.0
<i>Sep(0c) AMTT</i>	29.2	-14.7	-24.9	89.0	109.6	-46.1	-40.7	87.7	37.2	-20.6	-17.3	12.4	80.3
<i>Sep(0c) AcBet</i>	59.0	4.3	12.6	45.4	115.1	-20.5	-21.0	70.0	55.9	3.1	11.3	3.6	71.4
<i>Sep(0c) AcHz</i>	61.4	21.3	46.0	52.6	113.9	-24.1	42.4	69.5	58.1	2.3	15.7	35.9	67.2
<i>Sep(1c) F2m</i>	49.6	27.5	-1.0	62.6	115.1	-22.0	-11.6	82.8	54.5	4.0	7.2	25.3	68.6
<i>Sep(2c) F2m</i>	60.0	23.7	2.0	51.3	116.2	-23.1	-30.1	79.8	55.2	4.1	8.7	21.2	77.2
<i>Sep(3c) F2m</i>	60.0	23.7	2.0	18.6	115.5	-21.9	-21.7	63.5	57.1	2.9	6.6	30.1	69.5
<i>Sep(3c) AM</i>	35.9	-8.9	-21.0	74.3	116.6	-21.6	-44.9	85.1	53.6	0.0	-1.0	28.1	79.8
<i>Sep(3c) AMTT</i>	40.3	-6.0	-7.2	62.0	113.9	-18.5	-4.4	74.7	52.4	1.1	4.1	18.0	65.1

Pigmento	$\Delta E^*$ Laca (1mes)			$\Delta E^*$ Óleo (1mes)			$\Delta E^*$ Laca (AcA)			$\Delta E^*$ Óleo (AcA)						
	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$L^*$	$a^*$	$b^*$				
<i>Sep(0c) F2m</i>	101.2	10.8	44.5	54.0	62.3	6.7	9.3	12.3	61.9	63.9	14.9	28.1	40.3	24.0	9.4	17.2
<i>Sep(0c) AM</i>	98.5	-22.4	8.1	31.8	38.3	-6.3	-7.4	10.1	112.8	-22.2	-22.0	1.5	37.1	-11.2	-10.0	10.8
<i>Sep(0c) AMTT</i>	103.5	-43.0	-32.8	10.5	41.1	-20.4	-22.6	6.6	86.9	-60.3	-38.3	26.9	29.9	-21.7	-19.0	7.6
<i>Sep(0c) AcBet</i>	113.5	-18.4	-14.1	7.4	65.4	3.6	3.7	12.2	114.3	-20.1	-13.2	7.9	56.7	2.3	6.4	5.1
<i>Sep(0c) AcHz</i>	103.1	5.6	62.8	37.6	76.9	16.7	46.3	38.6	82.6	12.6	75.6	58.5	56.0	2.9	32.9	17.3
<i>Sep(1c) F2m</i>	112.8	-15.4	-17.8	9.3	76.1	11.6	26.1	29.7	87.7	24.6	43.8	77.4	60.4	4.1	9.0	6.2
<i>Sep(2c) F2m</i>	110.7	-10.2	15.3	47.5	57.8	4.8	20.6	12.2	115.3	-22.5	-25.6	4.6	52.9	3.4	10.8	3.2
<i>Sep(3c) F2m</i>	88.3	16.0	53.0	88.0	47.6	3.9	10.3	10.2	115.7	-22.0	-35.5	13.8	59.2	6.8	21.6	15.6
<i>Sep(3c) AM</i>	106.9	-4.1	1.5	50.5	64.5	1.2	17.1	21.2	116.1	-21.2	-47.9	3.1	62.7	0.6	3.7	10.3
<i>Sep(3c) AMTT</i>	113.9	-18.5	-4.4	SD	52.4	1.1	4.1	SD	115.0	-22.5	-17.1	13.4	55.0	-1.0	7.7	4.9

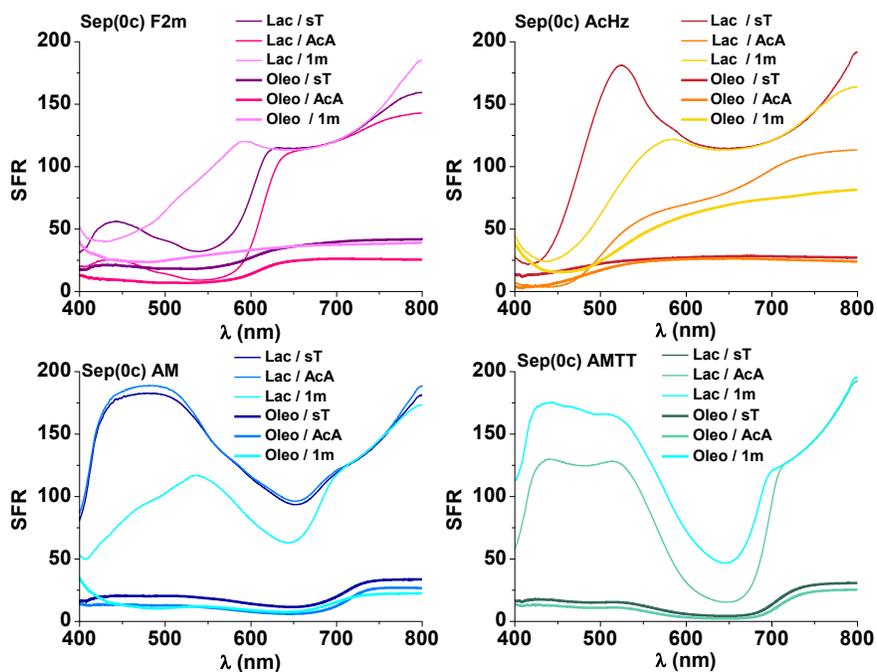


Figura 134. Espectros de reflectancia (FORS) de las probetas laca y óleo del grupo VI: pigmentos híbridos derivados de la matriz sepiolita (0c) con betacianinas (F2m), ácido betalámico y 2,4-dinitrofenilhidrazina (AcHz), índigo (AM) e índigo con tratamiento térmico (AMTT).

Figura 135. Espectros de infrarrojo (IR-ATR) de las probetas laca y óleo del grupo VI: pigmentos híbridos derivados de la matriz sepiolita (0c) con betacianinas (F2m), ácido betalámico y 2,4-dinitrofenilhidrazina (AcHz), índigo (AM) e índigo con tratamiento térmico (AMTT).

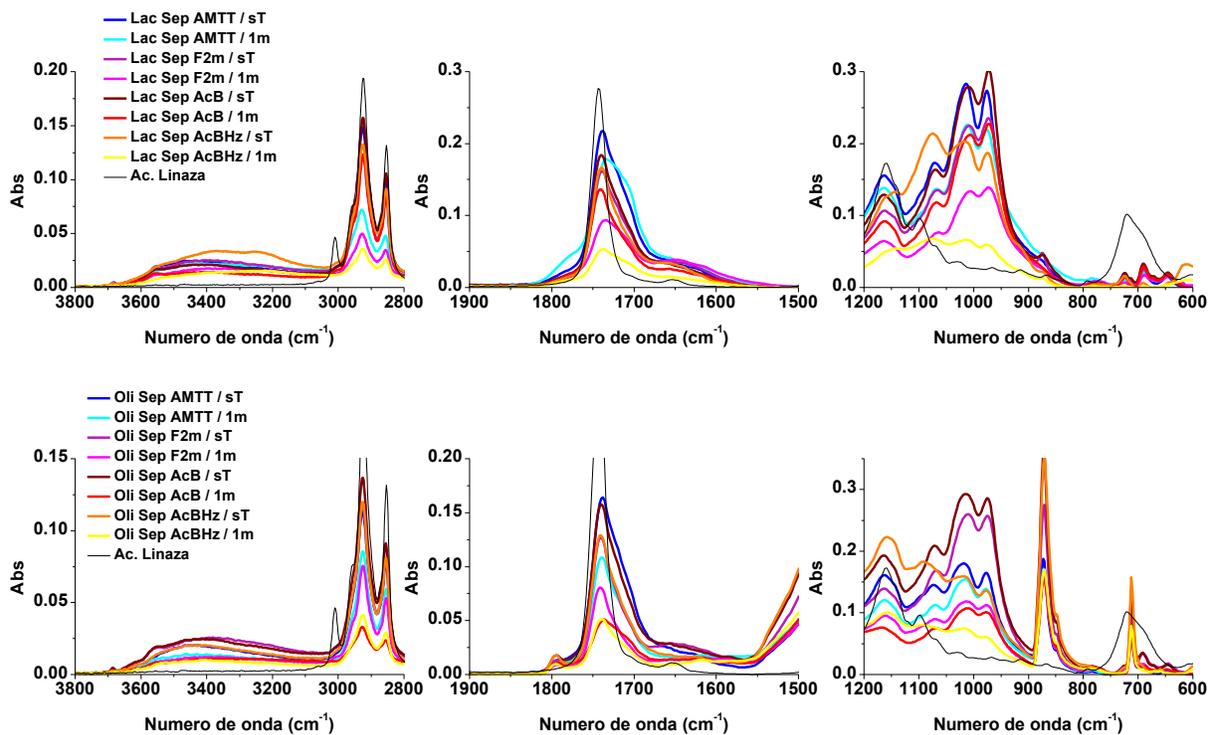


Figura 136. Espectros de infrarrojo (IR-ATR) de las probetas laca y óleo del grupo VI: pigmentos híbridos derivados de la matriz sepiolita (Oc) con betacianinas (F2m), ácido betalámico y 2,4-dinitrofenilhidrazina (AcHz), índigo (AM) e índigo con tratamiento térmico (AMTT).



## 6. Conclusiones

Como se ha mostrado en el desarrollo de la presente tesis, la síntesis y análisis de un grupo de pigmentos híbridos derivados de betalaínas naturales soportadas en matrices de aluminio y silicio ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y sepiolita), permitió producir un nuevo grupo de materiales con potencial uso pictórico y tecnológico. Como se planteó inicialmente, la eficiencia y estabilidad de dichos pigmentos residió en la identificación de las propiedades fisicoquímicas de los soportes inorgánicos, las propiedades de su fase dispersa y las interacciones de afinidad entre ambos. Esta información permitió construir los perfiles fisicoquímicos de cada grupo de pigmentos y trazar un modelo de interacción entre los soportes inorgánicos y las moléculas de betalaínas de origen natural.

Cabe apuntar que la obtención de las matrices mesoporosas de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  usadas como soportes en la producción de los pigmentos híbridos partió de la síntesis por sol-gel. Un proceso exitoso que ayudó a controlar las propiedades fisicoquímicas de superficie relacionadas con la captura y estabilización de las betalaínas naturales. Tales propiedades de superficie en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  incluyeron la formación de sitios insaturados de coordinación de aluminio ( $\text{Al}^{\text{IV}}$  y  $\text{Al}^{\text{V}}$ ), la acidez del soporte y las propiedades de textura relacionadas con los procesos de adsorción en la superficie del soporte ( $SSA$ ,  $V_T$  y  $D_p$ ).

Durante el presente trabajo también se analizó la relación entre el proceso de captura de las betalaínas y su estabilización en el soporte, respecto a la disminución de las especies  $\text{Al}^{\text{IV}}$  y  $\text{Al}^{\text{V}}$  mediante RMN-MAS  $^{27}\text{Al}$ . Este comportamiento también guardó relación con las interacciones de afinidad entre las moléculas de betalaínas y la superficie de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Tal fue el caso del efecto de acidez, documentado mediante el análisis de infrarrojo (FT-IR) y los efectos batocrómicos e hipsocrómico en los cromóforos (FORS).

El análisis de las isothermas de nitrógeno de los soportes y los pigmentos híbridos, permitió demostrar la relación entre las propiedades de textura de los soportes ( $SSA$ ,  $D_p$  y  $V_T$ ) y el proceso de captura de las betalaínas. Estos resultados mostraron que la captura de los grupos orgánicos ocurre tanto en el interior de los mesoporos como en el exterior. El análisis TG de estos pigmentos híbridos permitió confirmar esta observación. De esta forma, el sitio de captura de las betalaínas en los soportes de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  depende del efecto estérico de los mesoporos y las propiedades de estructura de los cromóforos (peso molecular, geometría y polaridad). Esta observación también se confirmó mediante la captura de varios subgrupos de betacianinas y betaxantinas de distinto peso molecular ( $F1$ ,  $F2$  y  $F3$ ) e incluso con la captura de otros cromóforos (ácido carmínico, purpurina, alizarina, curcumina y alizarina).

Conviene señalar que el conjunto de betalaínas empleadas fueron siempre de origen natural en todos los experimentos, ello probó la utilidad que pueden tener ciertos productos naturales considerados de baja estabilidad, en la preparación de este tipo materiales híbridos perdurables. A su vez, la biblioteca de betalaínas naturales obtenida mediante la semi-purificación por cromatografía en fase reversa  $C_{18}$  de los distintos extractos de *Bougainvillea glabra*, generó una extensa base de datos de esta familia de cromóforos, con registros de IR-ATR, RMN  $^1\text{H}$  y FORS.



Por su parte el análisis de los pigmentos híbridos de betacianinas soportadas en la matriz de sepiolita, permitió confirmar la relación entre la eficiencia de captura y las propiedades fisicoquímicas de superficie, debido a la formación de las interacciones de interfase.

En este sentido, fue posible demostrar que la modulación del proceso de captura de las betacianinas en este soporte, está en función de la integridad de su estructura. Los análisis de textura de este material permitieron diferenciar los dos tipos de cavidades o sitios de captura presentes en este material: microcanales y surcos de superficie. Como se documentó durante el presente trabajo, la aplicación de tratamientos químicos y térmicos en la matriz de sepiolita, trae consigo la modificación de su sistema cristalino ortorrómbico al monoclinico, según se confirmó mediante p-DRX y RMN MAS  $^{27}\text{Al}$ . En consecuencia los sitios de captura de este soporte también sufren modificaciones, como lo demostraron los análisis de RMN MAS  $^{29}\text{Si}$ , IR-ATR y los análisis de textura y TG.

Debido a que las betacianinas presentaron un perfil de captura relacionado con los surcos de superficie de este soporte, la transformación de su red cristalina modifica también la interacción que se establece con los grupos cromóforos. Como lo demostraron las mediciones del desplazamiento hipsocrómico de las betacianinas en los pigmentos de sepiolita a través del análisis por FORS.

Una aplicación de la captura de betalaínas en la superficie de sepiolita, fue la síntesis de un nuevo pigmento en la superficie de este soporte. Para la síntesis de este nuevo material se soportó ácido betalámico en sepiolita y luego se hizo reaccionar con 2,4-dinitrofenil hidrazina. La síntesis de este nuevo material se confirmó a través de los análisis de infrarrojo, RMN MAS de  $^{29}\text{Si}$  y RMN CP MAS de  $^{13}\text{C}$ .

Por su parte, los registros cromáticos de los diferentes grupos y subgrupos de pigmentos híbridos de betalaínas en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y sepiolita, permitieron vincular el comportamiento las betalaínas con su sistema cianina intramolecular. De esta forma fue posible plantear un modelo donde la densidad electrónica del sistema cianina, se relacionó directamente con las características fisicoquímicas de la interfase entre el soporte y las betalaínas. Debido a que la capacidad del grupo aceptor iminio de la cianina es sensible a la densidad electrónica y ésta promueve la transición de  $\pi \rightarrow \pi^*$ , el incremento o disminución en la densidad electrónica del sistema permitió advertir variaciones cromáticas de la cianina en función ciertas propiedades de superficie. Como lo demostraron los registros hipsocrómicos y batocrómicos de las betalaínas expuestas en distintos entornos de acidez en la superficie de las matrices.

Finalmente, la evaluación los pigmentos híbridos incluyó la valoración de su estabilidad y compatibilidad como parte de dos formulaciones pictóricas: óleo y laca. Como resultado se estableció una relación directa entre la estabilidad de los pigmentos híbridos y sus perfiles de captura. En el caso de los pigmentos híbridos de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , su perfil estableció que la ganancia de color está relacionada con la eficiencia de captura de los cromóforos en la superficie. Mientras que la captura de cromóforos en los mesoporos, se relacionó con el incremento de estabilidad. De esta forma, a mayor área específica de superficie se encontró mayor ganancia de color. Sin embargo, las dimensiones de los poros establecieron patrones de captura específicos que fueron vinculados con la estabilidad de los materiales pictóricos.



Por otra parte, la asociación de las moléculas de betacianina en los sitios insaturados de coordinación de aluminio ( $Al^{IV}$  y  $Al^V$ ), no solo fue responsable de la formación eficiente de interacciones entre la matriz de  $\gamma$ - $Al_3O_2$  y la fase orgánica dispersa. También se demostró su actividad en el proceso de secado de la matriz olefínica, según se observó en los espectros de infrarrojo de estas probetas. Cabe decir que la participación de aluminio en los procesos de entrecruzamiento como agente secundario, mostró efectos favorables relacionados con un proceso de oxidación parcial.

En el caso de las probetas de los pigmentos híbridos de betacianinas y sepiolita, los experimentos permitieron confirmar la presencia de los grupos cromóforos en la superficie de este filosilicato, con ello se comprobó el efecto estérico que se mantiene en el perfil de captura de estos grupos cromóforos. Mientras que las interacciones de sepiolita con la matriz olefínica, mostraron un proceso de oxidación parcial, en este caso debido a la presencia de betacianinas, además de la posible captura de pequeños aductos en la red de sepiolita.

Finalmente, los pigmentos híbridos de betalaínas naturales con soportes de  $\gamma$ - $Al_2O_3$  y sepiolita, son materiales estables y compatibles con las formulaciones pictóricas olefínicas. Además se demostró que estos materiales favorecen el entrecruzamiento de la matriz olefínica e inhiben parcialmente los procesos de oxidación. Un proceso deseado debido a la disminución de compuestos amarillentos no deseados.



## 7. Referencias

1. Vázquez de Ágredos M.L.; Doménech M.T. y Doménech A.; *Journal of Cultural Heritage*; 12; 140-148; 2011.
2. Magaloni D.; *Colección Pintura Mural Prehispánica en México – Área Maya: Bonampak*; Ed. IIE-UNAM; Tomo II-Estudios; 49-80; 1998.
3. Lima E.; Guzmán A.; Vera M.A; Rivera J.R. y Fraissard J.; *Journal of Physical Chemistry C*; 116; 4556-4563; 2012.
4. Laguna H.; Loera S.; Ibarra I.A.; Lima E.; Vera M. y Lara V.; *Microporous and Mesoporous Materials*; 98; 234-241; 2007.
5. Ramírez A.; Sifuentes C.; Manciu F.; Komarmeni S.; Pannell K. y Chianelli R.; *Applied Clay Science*; 51; 61-67; 2011.
6. Raha S.; Quazi N.; Ivanov I. y Bhattacharya S.; *Dyes and Pigments*; 93; 1512-1518; 2012.
7. Rondao R. y Seixas de Melo S.; *Journal of Physical Chemistry*; 117; 603-614; 2013.
8. Narayan M.R.; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 16; 208-215; 2012.
9. Sommer A.; Romero A.; Fetter G.; Palomares E. y Bosch P.; *Catalysis Today*; 212; 186-193; 2013.
10. Kohno Y.; Kinoshita R.; Ikoma S.; Yoda K.; Shibata M.; Matsushima; Tomita Y.; Maeda Y. y Kobayashi K.; *Applied Clay Science*; 42; 519-523; 2009.
11. Kohno Y.; Haga E.; Yoda K.; Shibata M.; Fukuhara C.; Tomita Y.; Maeda Y. y Kobayashi K; *Journal of Physics and Chemistry of Solids*; 72; 48-51; 2014.
12. Sadquist C. y McHale J.; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*; 221; 90-97; 2011.
13. Hernandez-Martínez A.; Estevez M.; Vargas S.; Quintanilla F. y Rodríguez R.; *Molecular Sciences*; 12; 5565-5576; 2011.
14. Lima E.; Bosch P.; Loera S.; Ibarra I.; Laguna H. y Lara V.; *Applied Clay Science*; 42; 478-482; 2009.
15. Valente J.; López-Salinas E.; Bokhimi X.; Flores J.; Maubert A. y Lima E.; *Journal of Physical Chemistry C*; 113; 16476-16484; 2009.
16. Callister D.W. y Rethwisch D.G.; *Material Science and Engineering an Introduction*; John Wiley and Son Inc.; 8a ed.; Cap. 16; 629-671; 2010.
17. *Ibid.*, p. 629.
18. Raman N.; Surdhasan S. y Pothirat K.; *Journal of Saudi Chemical Society*; 16; 339-352; 2012.
19. *Ibid.*, p.342-343.
20. Ruiz-Hitzly E.; Aranda P.; Darder M. y Rytwo G.; *Journal of Materials Chemistry*; 20; 9306-9321; 2010.
21. *Ibid.*, p.9308.
22. *Ibid.*, p.9309.



23. Raman N. *et al. Op. cit.*, p. 343-347.
24. Ruiz-Hitzly E. *et al. Op. cit.*, p. 9312-9318.
25. Zamboulis A.; Moitra M.; Moureo J.; Cattoën X. y Wong M.; *Journal of Materials Chemistry*; 20; 9322-9338; 2010.
26. *Ibid.*, p.9323-9324.
27. Judeinstein P. y Sanchez C.; *Journal of Materials Chemistry*; 6; 4; 511-525; 1996.
28. Zamboulis A. *et al. Op. cit.*, p. 9323.
29. Judeinstein P. *et al. Op. cit.*, p. 512-520.
30. Cotton A.F. y Wilkinson G.; *Química Inorgánica Avanzada*; Ed. Limusa; Cap.18; 462-465; 1980.
31. Maglia F. y Gennari S.; *Journal of American Ceramics Society*; 91; 283-290; 2008.
32. *Ibid.*, p. 286.
33. *Ibid.*, p. 283-284.
34. Santos P.S.; Santos H.S. y Toledo S.P.; *Materials Research*; 3; 4; 104-114; 2000.
35. Vinogradov V.V.; Agafonov A.V. y Vonogradov A.V.; *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*; 5; 582-586; 2010.
36. Paglia G.; Buckley C.E.; Udovic T.J.; Rohl A.; Jones F.; Maitland C.F. y Connolly J.; *Chemistry Materials*; 16; 1914-1923; 2004.
37. Bokhimi X.; Lima E. y Valente J.; *Journal of Physical Chemistry B*; 109; 22222-22227; 2005.
38. Valente J.S.; Falcón S.; Lima E.; Vera M.A.; Bosch P. y López-Salinas E.; *Microporous and Mesoporous Materials*; 94; 277-282; 2006.
39. Valente J.S.; Bokhimi X. y Toledo J.A.; *Applied Catalysis A: General*; 268; 175-181; 2004.
40. Valente J.S.; López-Salinas E.; Bokhimi X.; Flores J.; Maubert A.M. y Lima E.; *Journal of Physical Chemistry B*; 113; 16476-16484; 2009.
41. *Ibid.*, p. 16477.
42. Escudero A.; *Anales de la Real Sociedad Española de Química*; 2; 27-36; 2004.
43. Valente J.S. *et al.* 2009. *Op. cit.*, p. 16479.
44. Linchtenberg R. y Schubert U.; *Journal of Material Chemistry*; 20; 9287-9296; 2010.
45. Rashidi F.; Kharat A.N.; Rashidi A.M.; Lima E.; Lara V. y Valente J.S.; *European Journal Inorganic Chemistry*; 1544-1551; 2010.
46. *Ibid.*, p. 1547.
47. *Ibid.*, p. 1546 y 1549.
48. Giustetto R.; Wahyudi O.; Corazzari I. y Turci F.; *Applied Clay Science*; 52; 41-50; 2011.



49. Giustetto R.; Seenivasan K.; Bonino F.; Ricchiardi; Bordiga S.; Chierotti M. y Gobetto R.; *Journal of Physical Chemistry C*; 115; 16764-16776; 2011.
50. Post J.E.; Bish D.L. y Heany P.; *American Mineralogist*; 92; 91-97; 2007.
51. Post J.E. y Heany P.; *American Mineralogist*; 93; 667-675; 2008.
52. Giustetto R. *et al. Op. cit.*, p. 42.
53. Post J.E. *et al. Op. cit.*, p. 93.
54. Giustetto R. *et al. Op. cit.*, p. 16766-16770.
55. Yan W.; Liu D.; Tan D.; Yuan P. y Chen M.; *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*; 97; 1052-1057; 2012.
56. Giustetto R. *et al. Op. cit.*, p. 16766-16770.
57. Valentín J.L.; Machado M.A.; Posadas P.; Rodríguez A.; Marcos-Fernández A. e Ibarra L.; *Journal of Colloid and Interface Science*; 298; 794-804; 2006.
58. Valentín J.L.; Machado M.A.; Posadas P.; Rodríguez A. e Ibarra L.; *Applied Clay Science*; 36; 245-255; 2007.
59. *Ibid.*, p. 248.
60. Hubbard B.; Kuang W.; Moser A.; Facey G.A. y Detellier Ch.; *Clays and Clay Minerals*; 51; 3; 318-326; 2003.
61. Giustetto R. *et al. Op. cit.*, p. 42.
62. *Ibid.*, p. 47.
63. Hubbard B. *et al. Op. cit.*, p. 324.
64. Lee S.; Kim H. y Choi M.; *Journal of Materials A*; 1; 12096-12102; 2013.
65. *Ibid.*, p. 12098.
66. Tanaka Y.; Sasaki N.; y Ohmiya A; *The Plant Journal*; 54; 733-749; 2008.
67. Gandía-Herrero F. y García-Carmona; *Trends in Plant Science*; 18; 334-343; 2013.
68. Tanaka Y. *et al. Op. cit.*, p. 740.
69. Guesmi A.; Ladhari N.; Hamadi N.B. y Salki F.; *Industrial Crops and Products*; 37; 342– 346; 2012.
70. Gandía-Herrero F. *et al. Op. cit.*, p. 334-337.
71. Cai Y.; Sun. M.; Wu H.; Huang R. y Corke H.; *Journal of Agricultural Food Chemistry*; 46; 2063-2070; 1998.
72. Piatelli M. e Imperiato F.; *Phytochemistry*; 9; 455-458; 1970.
73. Stintzing F.C.; Conrad J.; Klaiber I.; Beifuss U. y Carle R.; *Phytochemistry*; 65; 415-422; 2004.
74. Stintzing F.C.; Kugler F.; Carle R. y Conrad J.; *Helvetica Chimica Acta*; 89; 1008-1016; 2006.
75. Kugler F.; Stintzing F. y Carle R.; *Analytical and Bioanalytical Chemistry*; 387; 637-648; 2007.
76. Jerz G.; Skotzi T.; Fiege K.; Winterhalter P. y Wybraniec S.; *Journal of Chromatography A*; 1190; 63-73; 2008.



77. Pires L.C.; Souza N.A.; Barbosa N.; Dörr F.A.; Texeira M.; Baader W.J.; Oliviera V.X. y Bastos E.L.; *Food Chemistry*; 131; 231-238; 2012.
78. Wybraniec S.; Jerz G.; Gebers N. y Winterhalter P.; *Journal of Chromatography B*; 878; 538-550; 2010.
79. Kugler F. *et al. Op. cit.*, p. 639.
80. Narayan M.R. *et al. Op. cit.*, p. 211-212.
81. Sadquist C. *et al. Op. cit.*, p. 90-97.
82. Hernandez-Martínez A. *et al. Op. cit.*, p. 5565-5576.
83. Calogero G.; Yum J.H.; Sinopoli A.; Di Marco G.; Grätzel M. y Khaja M.; *Solar Energy*; 86; 1563-1575; 2012.
84. *Ibid.*, P. 1564.
85. Gómez M.L.; *La restauración, examen científico aplicado a la conservación de obras de arte*; Ed. Instituto del Patrimonio Histórico Español, Serie: Cátedra – Cuadernos de arte; 5ª ed.; Madrid; 51-86; 2008.
86. Arroyo O.L.; *Tintes naturales mexicanos, su aplicación en algodón, henequén y lana*; Ed. CONABIO-ENAP UNAM; 1ª ed.; México; 19-25; 2008.
87. Casanova-González E.; García-Bucio A.; Ruvalcaba-Sil J.L.; Santos-Vázquez V.; Baldomero E.; Falcón T.; Arroyo E.; Zetina S.; Roldán M.L. y Domingo C.; *Journal of Raman Spectroscopy*; 43; 1551-1559; 2012.
88. López-Chávez F.J.; Chávez P.R. y Oyama K.; *Dyes and Pigments*; 83; 7–13; 2009.
89. Mantzouris D.; Karapanagiotis I.; Valianou L. y Panayiotou C.; *Analytical and Bioanalytical Chemistry*; 399; 3065–3079; 2011.
90. Rembert D.H.; *Economic botany*; 33; 2; 128-134; 1979.
91. Chanayath N.; Lhieochaiphant S. y Phutrakull S.; *Chiang Mai University Journal*; 1; 2; 149-160; 2002.
92. Laitonjam W.S. y Wangkheirakpam S.D; *International Journal of Plant Physiology and Biochemistry*; 3; 7; 108-116; 2011.
93. Kruk J. y Szymanska R.; *Acta Biochimica Polonica*; 55 ; 1; 183–190; 2008.
94. Del Villar-Martínez A.A.; Serrano-Cruz M.A.; Solano-Navarro A.; Arenas-Ocampo M.L.; Quintero-Gutiérrez A.G.; Sánchez-Millán J.L.; Evangelista-Lozano S.; Jiménez-Aparicio A.; García-Jiménez F.A. y Vanegas-Espinoza, P.E.; *Revista Fitotecnia Mexicana*; 30; 2; 109-118; 2007.
95. Howell M.G.E.; Oliveira L.F.C y Nesbitt M; *Analyst*; 128; 82–87; 2003.
96. Borges M.E.; Tejera R.L.; Díaz L.; Esparza P. e Ibañez E.; *Food Chemistry*; 132; 1855–1860; 2012.
97. Doménech A,M Ciménech-Carbó M.T.; Sánchez M.; Vázquez M.L.; Lima E.; *New Journal of Chemistry*; 33; 2371-2379; 2009.
98. Staines-Cicero L.; *Colección Pintura Mural Prehispánica en México – Área Maya: Bonampak*; Ed. IIE-UNAM; Tomo I - Catálogo; 105-108; 1998.



99. Giustetto R.; Seenivasan K.; Pellerej D.; Ricchiardi G. y Bordiga S.; *Microporous and Mesoporous Materials*; 155; 167-176; 2012.
100. Doménech-Carbó A.; Doménech-Carbó M.T.; Osete-Cortina L.; Valle Algarra F.M. y Buti D.; *Microporous and Mesoporous Materials*; 194; 135-145; 2014.
101. Rondao R. y Seixas J.S.; *Journal and Physical Chemistry C*; 117; 603-614; 2013.
102. Raha S.; Quazi N.; Ivanov I. y Bhattacharya S.; *Dyes and Pigments*; 93; 1512-1518; 2012.
103. Kohno Y. *et al. Op. cit.*, p. 519-523.
104. Teixeira A.M.; Izumi C.M.S.; Temperini M.A.; Ferreira A.M y Constantino V.; *European Journal of Inorganic Chemistry*; 5411-5420; 2012.
105. Lima E. *et al. Op. cit.*, p. 478-482.
106. *Ibid.*, p. 482.
107. Bokhimi X. *et al. Op. cit.*, p. 22222-22227.
108. Pires L.C. *et al. Op. cit.*, p. 231-238.
109. Wybraniec S. *et al. Op. cit.*, p. 538-550.
110. Brunauer S.; Emmett P.H. y Teller E.; *Journal of American Chemistry Society*; 60; 309-319; 1938.
111. Barret E.P.; Joyner L.G. y Halenda PP.; *Journal of American Chemistry Society*; 73; 373-380; 1951.
112. Linchtenberg R. *et al. Op. cit.*, p. 9287-9296.
113. Vinogradov V.V. *et al. Op. cit.*, p. 582-586.
114. Judeinstein P. *et al. Op. cit.*, p. 512-520.
115. Linchtenberg R. *et al. Op. cit.*, p. 9287-9296.
116. Lima E. *et al. Op. cit.*, p. 478-482.
117. Kaisoon O.; Konczak I. y Siriamornpun S.; *Food Research International*; 46; 563-571; 2012.
118. Tesoriere L.; Gentile C.; Angileri F.; Anttanzio A.; Tutone M.; Allegra M. y Livrea M.A.; *European Journal of Nutrition*; 52; 1077-1087; 2013.
119. Gliszczynska-Swiglo A.; Szymusiak H y Malonowska P.; *Food Additives and Contaminants*; 23; 1079-1087; 2006.
120. Frank T.; Stintzing F.C.; Carle R.; Bitsch I.; Quaas D.; Straß G.; Bitsch R. y Netzel M.; *Pharmacological Research*; 52; 290-297; 2005.
121. Zhang D.; Lanier S.M.; Downing J.A.; Avent J.L.; Lum J. y McHale J.L.; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*; 195; 72-80; 2008.
122. Kuhn H.; *Journal of Chemical Physics*; 17; 12; 1198-1212; 1949.
123. Zhang D. *et al. Op. cit.*, p. 73.



124. Kuhn H. *et al. Op. cit.*, p. 1200.
125. Butera D.; Tesoriere L.; Di Claudio F.; Bongiorno A.; Alegra A.; Pintaudi A.M.; Kohen R. y Livrea M.A.; *Journal of Agricultural and Food Chemistry*; 50; 6895-6901; 2002.
126. Wybraniec S.; Starzak K.; Skopinska A.; Szaleniec M.; Slupski J.; Mitka K.; Kowalski P. y Michalowski T.; *Food Science and Biotechnology*; 22; 2; 353-363; 2013.
127. Le Person A.; Conrad J.P. y Say-Liang-Fat S.; *Chemical Physics Letters*; 517; 41-45.
128. Soubayrol P.; Gilbert D. y Man P.P.; *Magnetic Resonance in Chemistry*; 34; 638-645; 1996.
129. Lee S. *et al. Op. cit.*, p. 12096-12102.
130. Ovarlez S.; Giulieri F.; Chaze A.M.; Delamare F.; Raya J. y Hirschinger J.; *Chemistry A – European Journal*; 15; 11326-11332; 2009.
131. Post J.E. *et al. Op. cit.*, p. 93.
132. Valentín J.L. *et al. Op. cit.*, p. 252.
133. Post J.E. *et al. Op. cit.*, p. 93.
134. Post J.E. *et al. Op. cit.*, p. CIF.
135. Giustetto R. *et al. Op. cit.*, p. 41-50.
136. Belitz H.D. y Grosch W.; *“Química de los alimentos”*; 2ed.; Ed. Acribia-Zaragoza (España); 697-703. 1997.
137. Guillen M.D. y Ruíz A.; *“European Journal of Lipid Science and Technology”*; 105; 688-696; 2003.
138. Guillen M.D. y Cabo N.; *“Journal of American Oil Chemistry”*; 74; 10; 1281-1286; 1997.
139. Van Gorkum R.; *Manganese Complex as Drying Catalysts for Alkyd Paints*; Universiteit-Leiden; Capítulo 1; 9-39; 2005.
140. Bouwman E. y Van Gorkum R.; *Journal of Coating and Technology Research*; 4; 491-503; 2007.
141. Gardette J.L.; Lemaire J. y Mallégol J.; *“Progress in Organic Coatings”*; 39; 107-113; 2000.
142. Duce C.; Bernazzani L.; Bramanti E.; Spepi A.; Colombini M.P. y Tiné M.R.; *Polymer Degradation and Stability*; 105; 48-58; 2014.
143. Bonaduce I.; Carlyle L.; Colombini M.P.; Duce C.; Ferrari C.; Ribechini E.; Selleri P. y Tiné M.R.; *Lipid Binders in Oil Paintings – PlosOne*; 11; e49333; 2012.
144. Duce C. *et al. Op. cit.*, p.50.
145. Ploeger R.; Scalarone D. y Chiantore O.; *Polymer Degradation and Stability*; 94; 2036-2041; 2009.
146. Neueschwander U.; Guignard F. y Hermans I.; *Chemistry and Sustainability*; 3; 75-84; 2010.
147. Wybraniec S. *et al. Op. cit.*, p. 356.



## Anexos

## Índice de Figuras

<b>Figuras</b>	<b>Página</b>
<b>Figura 1.</b> Esquema sobre las partes de un composito: por un lado la fase continua ó matriz (M) y por otro soportada en ella la fase dispersa (FD).	4
<b>Figura 2.</b> Representación de la estructura de las matrices esmectita (A), sepiolita (B) e hidrotalcita (C)	5
<b>Figura 3.</b> Representación de la súper celda de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> orientada en los planos: bc (a) y ab (b).	7
<b>Figura 4.</b> Caracterización de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> producidas con distintos disolventes durante la síntesis por sol-gel. A la izquierda se observa el análisis por RMN MAS <sup>27</sup> Al, en el extremo derecho una micrografía de TEM mostrando los arreglos	9
<b>Figura 5.</b> Representación del entramado del filosilicato sepiolita. La proyección de la celda unitaria sobre el plano z explica la presencia de los microcanales al centro y los surcos de superficie en las orillas	10
<b>Figura 6.</b> Espectro de FT-IR de sepiolita (1), sepiolita con 2% m/m de índigo (2) e índigo (3). Representación de sepiolita + índigo. El espectro presenta el reconocimiento de índigo en sepiolita (azul) y su interacción con la matriz (rojo)	11
<b>Figura 7.</b> Espectro de RMN CP-MAS de <sup>29</sup> Si de sepiolita con los desplazamientos químicos ABCD asociados a las hojas de silicio presentes en la estructura de sepiolita	11
<b>Figura 8.</b> Representación de sepiolita + índigo. ( <i>Abajo</i> ) Termograma comparativo de la descomposición de sepiolita (gris) y sepiolita + índigo al 2% m/m (negro). La transformación en el patrón de pérdida de peso advierte diferentes procesos de captura en los compartimentos de sepiolita	12
<b>Figura 9.</b> Efecto del la concentración molar de NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (X = 0.09, 0.36, 0.51 y 0.68 M) sobre la pérdida de cationes en la zeolita NaX, visto a partir de los análisis por DRXp (a), RMN MAS de <sup>27</sup> Al (b) y RMN MAS de <sup>29</sup> Si	13
<b>Figura 10.</b> Diagrama de la biosíntesis betaláinas a partir de tirosina. La biosíntesis de los compuestos de betaxantinas (amarillos) parte de la condensación de ácido betalámico con algunos aminoácidos. Las betacianinas (púrpuras) tienen dos rutas de biosíntesis, por un lado la condensación del ácido betalámico con el residuo cDOPA y la posterior adición del residuo glucósido (Ruta A). Por otro lado la adición de los residuos glucósido sobre cDOPA y la posterior condensación con ácido betalámico (Ruta B)	14
<b>Figura 11.</b> Estructura química de betanidina y betanina, un par de betacianinas	15



<b>Figuras</b>	<b>Página</b>
<b>Figura 12.</b> Especies <i>Mirabilis jalapa</i> (A), <i>Portulaca grandiflora</i> (B), <i>Phylolacca americana</i> (C), <i>Bougainvillea glabra</i> (D), <i>Schulumbergera buckleyi</i> (E) y <i>Opuntia ficus-indica</i>	15
<b>Figura 13.</b> Representación esquemática de una celda solar tipo DSSC	17
<b>Figura. 14.</b> Pintura mural Maya que corresponde a la parte norte en el cuarto 1 del templo de las pinturas de Bonampak, fechado alrededor del 790 d.C. durante el clásico tardío. Además de su compleja iconografía, la manufactura de los murales destaca por el uso de diferentes materiales pictóricos entre ellos el azul Maya	19
<b>Figura 15.</b> Maya (b), un material híbrido compuesto de índigo (a) soportado en el filosilicato paligorskita (c)	19
<b>Figura 16.</b> Dos vías para el uso de betanidinas, como tinta en disolución acuosa y como pigmento híbrido inmovilizado/disperso en una matriz de alúmina (a). También se muestra la posible interacción de la betanidina con la matriz inorgánica	20
<b>Figura 17.</b> Diagrama de flujo sobre las etapas que componen la síntesis de los pigmentos híbridos de betalaínas naturales en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , primera generación	24
<b>Figura 18.</b> Diagramas de flujo sobre los procesos de preparación y semi-purificación de las tintas de <i>Bougainvillea glabra</i> (A) y la preparación de las tintas de otros grupos cromóforos	25
<b>Figura 19.</b> Diagrama de flujo sobre las etapas que componen la síntesis de los pigmentos híbridos de betalaínas naturales en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , segunda generación	26
<b>Figura 20.</b> Diagrama de flujo sobre las etapas que componen la síntesis de los pigmentos híbridos de betalaínas naturales en sepiolita	27
<b>Figura 21.</b> Cinta testigo para el registro fotográfico de los pigmentos híbridos y sus formulaciones pictóricas	
<b>Figura 22.</b> Diagrama de flujo sobre los procesos de evaluación de compatibilidad y estabilidad de los pigmentos híbridos de betalaínas en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y sepiolita, de segunda generación, al interior de las formas pictóricas óleo y laca	28
<b>Figura 23.</b> Estrategia de síntesis de $\gamma$ -alúminas, primera generación	29
<b>Figura 24.</b> Etapas de la reacción de síntesis sol-gel empleando ATB ó $[\text{Al}(\text{O-sec-But})_3]$ . (A) Reacción de hidrólisis del alcóxido, donde R= <i>sec</i> -butil. (B.1.) Reacciones de polimerización por formación de puentes de oxígeno, donde R'= H ó <i>sec</i> -butil. (B.2.) Formación de compuestos de coordinación con hidroxilo. (C) Representación del compuesto de coordinación formado por el metal alcóxido	30
<b>Figura 25.</b> Espectros de RMN MAS $^{27}\text{Al}$ para los grupos I y II de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (A) y pigmentos híbridos con extracto acuoso de <i>Bougainvillea glabra</i> (B)	30
<b>Figura 26.</b> Representación de las especies $\text{Al}^{\text{V}}$ y $\text{Al}^{\text{VI}}$ en la superficie de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y una de sus posibles interacciones con los cromóforos de betacianina	31



<b>Figuras</b>	<b>Página</b>
<b>Figura 27.</b> Isotermas de N <sub>2</sub> del proceso de adsorción-desorción y distribución de porosidad para las $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Et1M (A) y 2p1M30d (C); así como sus pigmentos híbridos Et1M+ExBg (B) y 2p1M30d+ExBg (D).	32
<b>Figura 28.</b> Micrográficas obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) con x = 5,000 y 10 kV, para los pigmentos híbridos Et1M+ExBg (A), 2p1M30d+ExBg (B) y 2p97+ExBg (C)	33
<b>Figura 29.</b> Espectros de IR-ATR de las matrices de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A) y sus pigmentos híbridos con <i>Bougainvillea glabra</i> (B)	34
<b>Figura 30.</b> Espectros de RMN CP-MAS <sup>13</sup> C de los pigmentos de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2p97+ExBg (A), 2p1M+ExBg (B) y Et1M+ExBg (C)	36
<b>Figura 31.</b> Primera generación de pigmentos híbridos de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con extracto acuoso de <i>Bougainvillea glabra</i> (morada)	36
<b>Figura 32.</b> Registro de cambio de color $\Delta E^*$ en función del tiempo (A) y desplazamiento de la tonalidad cromática en los pigmentos híbridos de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con extracto de <i>Bougainvillea glabra</i> (B)	38
<b>Figura 33.</b> Separación parcial de algunos componentes del extracto de <i>Bougainvillea glabra</i> , mediante cromatografía en fase reversa C <sub>18</sub>	39
<b>Figura 34.</b> Grupo de cromóforos derivados de betalaínas naturales (A) y cromóforos de referencia (B), abarcando la gama cromática del púrpura al amarillo	40
<b>Figura 35.</b> Fracciones recuperadas de las variantes polimórficas de <i>Bougainvillea glabra</i> (morada, roja y púrpura), obtenidas mediante la extracción y separación parcial por cromatografía C <sub>18</sub> en fase reversa	40
<b>Figura 36 A.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H de la fracción F1m-amarilla del extracto de <i>Bougainvillea glabra</i> en CD <sub>3</sub> OD y D <sub>2</sub> O [1:1] a 400 MHz. Espectro adquirido con la secuencia de pulsos para supresión de H <sub>2</sub> O	42
<b>Figura 36 B.</b> Desplazamientos químicos de algunos posibles componentes en la fracción F1m-amarilla	42
<b>Figura 37 A.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H de la fracción F2m-púrpura del extracto de <i>Bougainvillea glabra</i> en CD <sub>3</sub> OD y D <sub>2</sub> O [1:1] a 400 MHz. Espectro adquirido con la secuencia de pulsos para supresión de H <sub>2</sub> O	44
<b>Figura 37 B.</b> Desplazamientos químicos de algunos posibles componentes en la fracción F2m-púrpura	44



<b>Figuras</b>		<b>Página</b>
<b>Figura 37 C.</b>	Detalle del espectro de RMN $^1\text{H}$ para la fracción F2m-púrpura de <i>Bougainvillea glabra</i> , el espectro se adquirió sin la secuencia de pulsos de supresión de agua	45
<b>Figura 38.</b>	Espectros de infrarrojo (IR-ATR) para los cromóforos de ácido carmínico (A), alizarina (B), purpurina (C), curcumina (D), fluoresceína (E) y la fracción F2-púrpura	46
<b>Figura 39.</b>	Disco cromático de colores complementarios, representación esquemática de la relación entre absorbancia y reflectancia	48
<b>Figura 40.</b>	Espectros de absorbancia para los cromóforos: ácido carmínico (A), alizarina (B), purpurina (C), curcumina (D), fluoresceína (E) y la fracción enriquecida de betacianinas F2m-pupura (F)	48
<b>Figura 41</b>	Espectros de reflectancia ( <i>línea negra</i> ) de los cromóforos: ácido carmínico (A), alizarina (B), purpurina (C), curcumina (D), fluoresceína (E) y la fracción enriquecida de betacianinas F2m-púrpura (F) y primera derivada ( <i>color</i> )	49
<b>Figura 42.</b>	Apertura del anillo lactona de fluoresceína en un medio básico	50
<b>Figura 43 A.</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ de purpurina en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ a 300 MHz	51
<b>Figura 43 B.</b>	Desplazamientos químicos de purpurina derivados de los experimentos de RMN $^1\text{H}$	51
<b>Figura 44 A.</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ de alizarina en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ a 300 MHz	52
<b>Figura 44 B.</b>	Desplazamientos químicos de alizarina derivados de los experimentos de RMN $^1\text{H}$	52
<b>Figura 45 A.</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ de ácido carmínico en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ a 300 MHz	53
<b>Figura 45 B.</b>	Desplazamientos químicos del ácido carmínico derivados de los experimentos de RMN $^1\text{H}$	53
<b>Figura 46 A.</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ de curcumina en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ a 300 MHz	54
<b>Figura 46 B.</b>	Desplazamientos químicos de curcumina derivados de los experimentos de RMN $^1\text{H}$	54
<b>Figura 47 A.</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ de fluoresceína en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ a 300 MHz	55
<b>Figura 47 B.</b>	Desplazamientos químicos de fluoresceína derivados de los experimentos de RMN $^1\text{H}$	55
<b>Figura 48.</b>	Soportes de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ empleados para la síntesis de los pigmentos de segunda generación. Una vez obtenidas las matrices de alúmina éstas se tiñeron con la fracción F2m-púrpura obtenida de <i>Bougainvillea glabra</i>	56



<b>Figuras</b>	<b>Página</b>
<b>Figuras 49.</b> Soportes de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ empleados para la síntesis de los pigmentos de segunda generación. Una vez obtenidas las matrices de alúmina éstas se tiñeron con la fracción F2m-púrpura obtenida de <i>Bougainvillea glabra</i> en medio ácido	56
<b>Figura 50.</b> Segunda generación de pigmentos, efecto de diferentes betalaínas de origen natural sobre el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 2p97 [17.3% $\text{H}_2\text{SO}_4$ m/m] y pigmentos formados con los cromóforos de referencia sobre el mismo soporte de alúmina	57
<b>Figura 51.</b> Fotografía de los pigmentos híbridos de los grupos I y II: 1) Et1M F2m, 2) Et97 F2m, 3) 2p1M30d F2m, 4) 2b1M30d F2m, 5) 2p97 F2m, 6) 2b97 F2m, 7) 2p9730d F2m, 8) 2p97 $\text{H}_3\text{PO}_4$ F2m, 9) 2p97 $\text{HNO}_3$ F2m y 10) 2p97 HCl F2m	58
<b>Figura 52.</b> Fotografía de los pigmentos híbridos del grupo III: 1) 2p1M30d F2m[H+], 2) 2b1M30d F2m[H+], 3) 2p97 F2m[H+], 4) 2b97 F2m[H+], 5) 2p9730d F2m[H+], 6) 2p97 $\text{H}_3\text{PO}_4$ F2m[H+], 7) 2p97 HCl F2m[H+] y 8) 2p97 $\text{HNO}_3$ F2m[H+]	58
<b>Figura 53.</b> Fotografía de los pigmentos híbridos del grupo IV: 1) 2p97 F1a, 2) 2p97 F1r, 3) 2p97 F1a, 4) 2p97 F2a, 5) 2p97 F2r, 6) 2p97 F2m, 7) 2p97 F3a, 8) 2p97 F3r, 9) 2p97 F3m y 10) 2p97	59
<b>Figura 54.</b> Fotografía de los pigmentos híbridos del grupo V: 1) cúrcuma, 2) 2p97 Curc, 3) alizarina, 4) 2p97 Aliza, 5) purpurina, 6) 2p97 Purp, 7) fluoresceína, 8) 2p97 Fluo, 9) ácido carmínico y 10) 2p97 AcC	59
<b>Figura 55.</b> Equilibrio ácido-base de las betacianinas, donde $\text{R}_1 = \text{H}$ (betanidina) ó $5'\text{-O-}\beta\text{-D-glucosa}$ (betanina). Mientras que la hidrólisis del grupo iminio ocurre a $\text{pH}=10$ , la adición de ácido en el medio de disolución produce estructuras protonadas con poca disponibilidad de los pares de electrones de los grupos carboxilato	60
<b>Figuras 56-57.</b> Estructura general de las betacianinas [ $\text{R}_1 = \text{H}$ (betanidina) y $5'\text{-O-}\beta\text{-D-glucosa}$ (betanina)] y representación del sistema polimetínico catiónico de tipo cianina intramolecular, donde $j =$ número de dobles enlaces ( <i>izquierda</i> ). Representación de la transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$ , marcada por la promoción de un electrón del orbital molecular de mayor energía HOMO (N/2), al orbital molecular de menor energía desocupado LUMO [(N/2)+1], donde $N=8$ ( <i>derecha</i> )	61
<b>Figura 58.</b> A. Espectros de RMN MAS $^{27}\text{Al}$ de las matrices de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . B. Pigmentos de segunda generación grupos I y II, teñidos con la fracción F2m-púrpura obtenida de <i>Bougainvillea glabra</i>	66
<b>Figura 59.</b> A. Espectros de RMN MAS $^{27}\text{Al}$ de los pigmentos de segunda generación teñidos con las diferentes fracciones obtenidas de <i>Bougainvillea glabra</i> (amarilla, roja y morada) grupo IV. B. Pigmentos de referencia teñidos del grupo V	66
<b>Figura 60 A-D.</b> Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y distribución de porosidad para los materiales: A. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 2p1M30d, B. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 2p1M30d F2m, C. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Et1M y D. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Et1M F2m. ( <i>primera parte</i> )	70



<b>Figuras</b>		<b>Página</b>
<b>Figura 60 E-L</b>	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y distribución de porosidad para los materiales: E. $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2p97, F. $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2p97 F2m, G. $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2p97 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , H. $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 2p97 F2m, I. $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2p97 HCl, J. $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2p97 HCl F2m, K. $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2p97 F1m y L. $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2p97 F3m	71
<b>Figura 60 M-Q.</b>	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y distribución de porosidad para los materiales: M. $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2p97 AcC, N. $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2p97 Fluo, O. $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2p97 Purp y P. $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2p97 Curc	72
<b>Figura 61.</b>	Análisis por microscopia electrónica de barrido a 500X de las matrices $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2p97 ( <i>izquierda</i> ) y $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2p1M30d ( <i>derecha</i> ). Ambas micrografías presentan sólidos de bordes poco definidos en forma de conglomerados que agrupan partículas cercanas a 3 $\mu$ m	72
<b>Figura 62.</b>	Análisis por microscopia electrónica de barrido a 250X de las matrices $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2p97 HCl ( <i>izquierda</i> ) y $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2p97 HCl F2m ( <i>derecha</i> ). Ambas micrografías presentan granos de bordes bien definidos (10 a 100 $\mu$ m)	73
<b>Figura 63.</b>	Análisis por microscopia electrónica de barrido a 25,000X ( <i>arriba</i> ) y 50,000X ( <i>abajo</i> ) de las matrices A. $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2b1M30d, B. $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2b1M30d F2m, C. $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2p97 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> F2m y D. $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Et1M	73
<b>Figura 64.</b>	Espectros de infrarrojo (IR-ATR) de la colección de soportes de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de segunda generación	76
<b>Figura 65.</b>	Espectros de infrarrojo (IR-ATR) de la colección de pigmentos híbridos de los grupos I y II teñidos con la fracción F2m-púrpura de <i>Bougainvillea glabra</i> .	77
<b>Figura 66.</b>	Espectros de infrarrojo (IR-ATR) del soporte $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2p97 teñido con las fracciones de los extractos de <i>Bougainvillea glabra</i> morada (F1m, F2m y F3m), roja (F1r, F2r y F3r) y amarilla (F1a, F2a y F3a)	77
<b>Figura 67.</b>	Espectros de infrarrojo (IR-ATR) del soporte $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2p97 teñido con los cromóforos de referencia: ácido carmínico, purpurina, alizarina, curcumina y fluoresceína	79
<b>Figura 68.</b>	Espectros de absorbancia de los pigmentos híbridos de 2ª generación, teñidos con F2m de <i>Bougainvillea glabra</i> , grupos I, II y III. También se presentan las referencias F2m y Std-F2m (10% m/m)	
<b>Figura 69.</b>	Espectros de reflectancia ( <i>arriba</i> ) y primera derivada ( <i>abajo</i> ) de los pigmentos híbridos de 2ª generación, teñidos con F2m de <i>Bougainvillea glabra</i> , grupos I, II y III. También se presentan las referencias F2m y Std-F2m (10% m/m)	85
<b>Figura 70.</b>	A. Modelo de interacción molecular de la interfase entre los grupos carboxilato de las betacianinas y soporte $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , donde R' = H (betanina) ó 5'-O- $\beta$ -glucosa (betaláina). Conforme aumenta la acidez en la superficie del soporte, incrementa el efecto hipsocrómico de los cromóforos. B. La distribución de los carboxilatos en las estructuras de betacianina permiten su interacción con el soporte de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	86



<b>Figuras</b>	<b>Página</b>
<b>Figura 71.</b> Espectros de absorbancia de los pigmentos híbridos de 2ª generación del grupo IV teñidos las fracciones F1 (A), F2 (B) y F3 (C) de <i>Bougainvillea glabra</i> y sus estándares al 10% en TiO <sub>2</sub>	91
<b>Figura 72.</b> Espectros de reflectancia ( <i>arriba</i> ) y primera derivada ( <i>abajo</i> ) de los pigmentos híbridos de 2ª generación, teñidos las fracciones F1 (A), F2 (B) y F3 (C) de <i>Bougainvillea glabra</i> , grupo IV. También se presentan los estándares Std1 al 10% en TiO <sub>2</sub>	92
<b>Figura 73.</b> Espectros de absorbancia de los pigmentos híbridos de 2ª generación grupo V y sus referencias en TiO <sub>2</sub> . Los cromóforos incluidos fueron: ácido carmínico (A), purpurina (B), alizarina (C), curcumina (D), fluoresceína (E) y betaninas (F).	92
<b>Figura 74.</b> Espectros de reflectancia ( <i>arriba</i> ) y primera derivada ( <i>abajo</i> ) de los pigmentos híbridos de 2ª generación grupo V y sus referencias en TiO <sub>2</sub> . Los cromóforos incluidos fueron: ácido carmínico (A), purpurina (B), alizarina (C), curcumina (D), fluoresceína (E) y betaninas (F)	93
<b>Figura 75.</b> A. Esquema del equilibrio entre los tautómeros de alizarina debido al intercambio del protón del sistema intramolecular β-ceto-enol <sup>127</sup> . B. Esquema de la posible interacción entre los sistemas de tipo hidroxiantraquinona como alizarina y γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	94
<b>Figura 76.</b> Termogramas ( <i>negro</i> ) y su análisis diferencial ( <i>azul</i> ) para algunos de los pigmentos híbridos teñidos con las tintas derivadas de <i>Bougainvillea glabra</i>	95
<b>Figura 77.</b> Termogramas ( <i>negro</i> ) y su análisis diferencial ( <i>azul</i> ) para algunos de los pigmentos del grupo V, teñidos con ácido carmínico (G), purpurina (H), alizarina (I), curcumina (J), fluoresceína (K) y la fracción F2m (L)	96
<b>Figura 78.</b> Esquema de las matrices de sepiolita y sus pigmentos híbridos con extracto acuoso de <i>Bougainvillea glabra</i> , fracción F2m, índigo y el derivado de ácido betalámico	98
<b>Figura 79.</b> Fotografía de los pigmentos híbridos obtenidos a partir de sepiolita: 1) Sep(0c) F2m, 2) Sep(0c) AM, 3) Sep(0c) AMTT, 4) Sep(0c) AcBt, 5) Sep(0c) AcBtHz, 6) Sep(1c) F2m, 7) Sep(2c) F2m, 8) Sep(3c) F2m, 9) Sep(3c) AM y 10) Sep(3c) AMTT	99
<b>Figura 80.</b> Difractogramas de sepiolita son tratamiento y matrices derivas de los tres ciclos de tratamiento. La figura muestra algunos de los planos de difracción del sistema ortorrómbico ( <i>negro</i> ) y monoclinico ( <i>azul</i> )	101
<b>Figura 81.</b> Difractogramas de sepiolita <i>Sep (0c)</i> y su derivado <i>Sep (3c)</i> , teñidos con F2m e índigo. La figura indica algunos de los planos del sistema ortorrómbico ( <i>negro</i> ), monoclinico ( <i>azul</i> ) y los planos sensibles al proceso de tinción en <i>Sep (0c) AMTT</i> (*).	101



<b>Figuras</b>		<b>Página</b>
<b>Figura 82.</b>	Representación esquemática del plegamiento de los canales de sepiolita debido al tratamiento térmico a 550 °C	102
<b>Figura 83.</b>	Esquema de la estructura TOT de sepiolita	104
<b>Figura 84.</b>	Espectros de RMN MAS <sup>29</sup> Si (A) y RMN MAS <sup>27</sup> Al (B) para las matrices y pigmentos híbridos de sepiolita	104
<b>Figura 85.</b>	Espectros de infrarrojo (IR-ATR) de los soportes de sepiolita y sus pigmentos híbridos con betalaínas e índigo	107
<b>Figura 86.</b>	Espectros de RMN CP-MAS de <sup>13</sup> C (sólidos) para algunos de los pigmentos de sepiolita, teñidos con betalaínas e índigo	108
<b>Figura 87.</b>	Isotermas de nitrógeno del proceso de adsorción-desorción y distribución de porosidad para las sepiolita: Sep(0c), Sep(3c), Sep(0c)F2m y Sep(3c)F2m	110
<b>Figura 88.</b>	Isotermas de nitrógeno del proceso de adsorción-desorción y distribución de porosidad para las sepiolita: Sep(0c)AM, Sep(3c)AM, Sep(0c)AMTT, Sep(3c)AMTT, Sep(0c)ExBg y Sep(0c)AcBtHz	111
<b>Figura 89.</b>	Micrografías de SEM con 50,000 aumentos y 2.5kV de potencial de trabajo para las muestras A) Sep(0c), B) Sep(0c)F2m, C) Sep(3c) y D) Sep(3c)AMTT	112
<b>Figura 90.</b>	Espectros de absorbancia de los pigmentos híbridos de sepiolita con betaninas naturales, índigo y patrones de referencia	113
<b>Figura 91.</b>	Espectros de reflectancia de los pigmentos híbridos de sepiolita con betaninas naturales, índigo y patrones de referencia	114
<b>Figura 92.</b>	Termogramas del proceso térmico de descomposición para: Sep(0c), Sep(0c)MeOH, Sep(0c)AMTT, Sep(0c)ExBg, Sep(0c)F2m y Sep(0c)AcBetHz	116
<b>Figura 93.</b>	Reacción para la formación del derivado hidrazona entre el residuo aldehído del ácido betalámico y la 2,4-dinitrofenil hidrazina	118
<b>Figura 94.</b>	Esquema de la captura de betalaínas en la superficie de sepiolita mediante los grupos carboxilato (púrpura), la figura también muestra la oportunidad de ataque sobre el grupo imina (azul). Este tipo de captura se verificó mediante la reacción del grupo aldehído del ácido betalámico (rojo) y la formación de la hidrazona correspondiente (verde)	118
<b>Figura 95.</b>	Espectro de RMN <sup>1</sup> H de aceite de linaza purificado a 400 MHz en CDCl <sub>3</sub>	121
<b>Figura 96.</b>	Ácidos grasos presentes en la matriz de aceite de linaza	122
<b>Figura 97.</b>	Espectro de infrarrojo (IR-ATR) del aceite de linaza	124



<b>Figuras</b>	<b>Página</b>
<b>Figura 98.</b> Ecuaciones del modelo de regresión sobre la frecuencia de $\nu$ ( $-\text{CH}_2-$ ) asimétrico y $\nu$ (C-O) éster	124
<b>Figura 99.</b> Difractograma de p-DRX de polvo de mármol	125
<b>Figura 100.</b> Análisis de textura de polvo de mármol, por un lado la isoterma de nitrógeno del proceso de adsorción-desorción, junto con la distribución <i>BJH</i> ( <i>izquierda</i> ), por otro lado la micrografía de SEM bajo una ampliación de 200,000X del mismo material ( <i>derecha</i> )	125
<b>Figura 101.</b> Colección de pigmentos híbridos y controles evaluados en las formulaciones lacaveladura y óleo, bajo los tres tipos de tratamiento	126
<b>Figura 102.</b> Grupo de pigmentos empleados para la preparación de las probetas de control	126
<b>Figura 103.</b> Serie de ensayos aplicados sobre las diferentes probetas ( <i>izquierda</i> ) y registros colectados para el análisis de cambio de color y evolución en el proceso de polimerización del aceite secante	127
<b>Figura 104.</b> Fotografía de las probetas con el tratamiento de referencia	127
<b>Figura 105.</b> Fotografía de las probetas bajo envejecimiento acelerado	128
<b>Figura 106.</b> Fotografía de las probetas almacenadas por dos meses en atmósfera de ácido acético	128
<b>Figura 107.</b> Esquema de las reacciones de polimerización y entrecruzamiento de las matrices olefinicas, vía radicales libres por producción de hidroperóxidos	129
<b>Figura 108.</b> Esquema sobre la producción de especies asociadas con el secado de matrices olefinicas por auto-oxidación	129
<b>Figura 109.</b> Frecuencias seleccionadas para el registro de la polimerización y entrecruzamiento de la matriz de aceite de lianza por efecto de los pigmentos híbridos	130
<b>Figura 110.</b> Espectros de reflectancia de las muestras blanco: cerusita (BcoPb), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (BcoAlu) y sepiolita (BcoSep)	133
<b>Figura 111.</b> Espectros de infrarrojo (IR-ATR) de los blancos de cerusita (BcoPb) almacenados sin tratamiento (sT), en cámara de ácido acético (AcA) y en cámara de envejecimiento acelerado (1m).	134



<b>Figuras</b>		<b>Página</b>
<b>Figura 112.</b>	Espectros de infrarrojo (IR-ATR) de los blancos de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (17.3% m/m de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) 2p97 (BcoAlu) y sepiolita (0c) (BcoSep) almacenados sin tratamiento (sT), en cámara de ácido acético (AcA) y en cámara de envejecimiento acelerado (1m).	134
<b>Figura 113.</b>	Termogramas de descomposición para las probetas blanco de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Oleo BcoAlu), sepiolita (Oleo BcoSep / sT) y cerusita (Oleo BcoPb / sT).	135
<b>Figura 114.</b>	Espectros de reflectancia de las probetas de control: magenta de quinacridona (Mag), amarillo cadmio (Ama) y verde de ftalocianina (Ver)	137
<b>Figura 115.</b>	Posibles reacciones de abatimiento de peróxidos por radicales libres en atmósfera acética	138
<b>Figura 116.</b>	Espectros de infrarrojo (IR-ATR) de las probetas control de magenta quinacridona (Mag), amarillo cadmio (Ama) y verde de ftalocianina (Ver)	138
<b>Figura 117.</b>	Diagrama de los procesos de degradación de betalaínas y sus cambios de color	139
<b>Figura 118.</b>	Espectros de reflectancia (FORS) de las probetas del grupo I: pigmentos híbridos derivados de la captura de las betalaínas de origen natural en $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; la tinción se aplicó con la fracción enriquecida F2m de <i>Bougainvillea glabra</i> morada	143
<b>Figura 119.</b>	Espectros de infrarrojo (IR-ATR) de las probetas laca del grupo I: pigmentos híbridos derivados de la captura de las betalaínas de origen natural en $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; la tinción se aplicó con la fracción enriquecida F2m de <i>Bougainvillea glabra</i> morada	144
<b>Figura 120.</b>	Espectros de infrarrojo (IR-ATR) de las probetas óleos del grupo I: pigmentos híbridos derivados de la captura de las betalaínas de origen natural en $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; la tinción se aplicó con la fracción enriquecida F2m de <i>Bougainvillea glabra</i> morada	144
<b>Figura 121.</b>	Espectros de infrarrojo (IR-ATR) de las probetas lacas y óleos del grupo I: pigmentos híbridos derivados de la captura de las betalaínas de origen natural en $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; la tinción se aplicó con la fracción enriquecida F2m de <i>Bougainvillea glabra</i> morada	145
<b>Figura 122.</b>	Espectros de reflectancia (FORS) de las probetas laca y óleo del grupo II: pigmentos híbridos de betalaínas naturales teñidas con F2m, derivadas de las matrices $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con diferentes catalizadores ácidos (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> y HCl)	148
<b>Figura 123.</b>	Espectros de infrarrojo (IR-ATR) de las probetas lacas del grupo II: pigmentos híbridos derivados de la captura de las betalaínas de origen natural en $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; la tinción se aplicó con la fracción enriquecida F2m de <i>Bougainvillea glabra</i> morada	148
<b>Figura 124.</b>	Espectros de infrarrojo (IR-ATR) de las probetas óleo del grupo II: pigmentos híbridos derivados de la captura de las betalaínas de origen natural en $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; la tinción se aplicó con la fracción enriquecida F2m de <i>Bougainvillea glabra</i> morada	149



<b>Figuras</b>	<b>Página</b>
<b>Figura 125.</b> Espectros de reflectancia (FORS) de las probetas laca y óleo del grupo III: pigmentos híbridos de betalaínas naturales teñidas con F2m [H+], derivadas de la matriz $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2p97	152
<b>Figura 126.</b> Espectros de infrarrojo (IR-ATR) de las probetas laca y óleo del grupo III: pigmentos híbridos derivados de la captura de las betalaínas de origen natural en $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; la tinción se aplicó con la fracción enriquecida F2m [H+] de <i>Bougainvillea glabra</i> morada	152
<b>Figura 127.</b> Espectros de reflectancia (FORS) de las probetas laca y óleo del grupo IV: pigmentos híbridos de betalaínas naturales teñidas con las fracciones de <i>Bougainvillea glabra</i> morada, roja y amarilla, derivadas de la matriz $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2p97	154
<b>Figura 128.</b> Espectros de infrarrojo (IR-ATR) de las probetas laca del grupo IV: pigmentos híbridos de betalaínas naturales teñidas con las fracciones de <i>Bougainvillea glabra</i> morada, roja y amarilla, derivadas de la matriz $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2p97	155
<b>Figura 129.</b> Espectros de infrarrojo (IR-ATR) de las probetas óleo del grupo IV: pigmentos híbridos de betalaínas naturales teñidas con las fracciones de <i>Bougainvillea glabra</i> morada, roja y amarilla, derivadas de la matriz $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2p97	156
<b>Figura 130.</b> Espectros de reflectancia (FORS) de las probetas laca y óleo del grupo V: pigmentos híbridos derivados de la matriz $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2p97 con ácido carmínico (AcC), purpurina (Purp), alizarina (Aliza), curcumina (Curc), fluoresceína (Flu) y betacianinas (F2m)	158
<b>Figura 131.</b> Espectros de infrarrojo (IR-ATR) de las probetas laca del grupo V: pigmentos híbridos derivados de la matriz $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2p97 con ácido carmínico (AcC), purpurina (Purp), alizarina (Aliza), curcumina (Curc), fluoresceína (Flu) y betacianinas (F2m)	132
<b>Figura 132.</b> Espectros de infrarrojo (IR-ATR) de las probetas óleo del grupo V: pigmentos híbridos derivados de la matriz $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2p97 con ácido carmínico (AcC), purpurina (Purp), alizarina (Aliza), curcumina (Curc), fluoresceína (Flu) y betacianinas (F2m)	159
<b>Figura 133.</b> Termogramas de las probetas óleo del grupo V: pigmentos híbridos derivados de la matriz $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2p97 con ácido carmínico (AcC), purpurina (Purp), alizarina (Aliza), curcumina (Curc), fluoresceína (Flu) y betacianinas (F2m)	133
<b>Figura 134.</b> Espectros de reflectancia (FORS) de las probetas laca y óleo del grupo VI: pigmentos híbridos derivados de la matriz sepiolita (0c) con betacianinas (F2m), ácido betalámico y 2,4-dinitrofenilhidrazina (AChz), índigo (AM) e índigo con tratamiento térmico (AMTT)	165
<b>Figura 135.</b> Espectros de infrarrojo (IR-ATR) de las probetas laca y óleo del grupo VI: pigmentos híbridos derivados de la matriz sepiolita (0c) con betacianinas (F2m), ácido betalámico y 2,4-dinitrofenilhidrazina (AChz), índigo (AM) e índigo con tratamiento térmico (AMTT)	165



<b>Figuras</b>		<b>Página</b>
<b>Figura 136.</b>	Espectros de infrarrojo (IR-ATR) de las probetas laca y óleo del grupo VI: pigmentos híbridos derivados de la matriz sepiolita (0c) con betacianinas (F2m), ácido betalámico y 2,4-dinitrofenilhidrazina (AChz), índigo (AM) e índigo con tratamiento térmico (AMTT)	166

## Índice de Tablas

<b>Tabla</b>		<b>Página</b>
<b>Tabla 1.</b>	Registros de espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) sobre los sitios ácidos de Lewis y Brönsted en $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8
<b>Tabla 2.</b>	Propiedades de textura de las matrices de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> empleando distintos disolventes durante la síntesis por sol-gel	8
<b>Tabla 3.</b>	Contenido de betalainas en las brácteas <i>Bougainvillea glabra</i> y registros de color en la escala CIE L*a*b*	16
<b>Tabla 4.</b>	Siete de los principales materiales tintóreos empleados en nuestro país de forma tradicional	18
<b>Tabla 5.</b>	Desplazamientos químicos (ppm) e intensidades relativas de los espectros de RMN MAS <sup>27</sup> Al para $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y pigmentos	31
<b>Tabla 6.</b>	Parámetros de textura para las matrices de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y los pigmentos híbridos con <i>Bougainvillea glabra</i> de los grupos I y II	32
<b>Tabla 7.</b>	Mediciones de color por FORS en la escala de CIE L*a*b* de la primer generación de pigmentos híbridos	37
<b>Tabla 8 A.</b>	Frecuencias por espectroscopia infrarroja de los cromóforos: ácido carmínico, alizarina y purpurina	45
<b>Tabla 8 B.</b>	Frecuencias por espectroscopia infrarroja de los cromóforos: curcumina, fluoresceína y la fracción F2m-púrpura	46
<b>Tabla 9.</b>	Medición de color en las coordenadas del espacio CIE L*a*b* para los cromóforos: ácido carmínico, alizarina, purpurina, curcumina, fluoresceína y la fracción enriquecida de betacianinas (F2m-púrpura) de <i>Bougainvillea glabra</i>	48
<b>Tabla 10.</b>	Desplazamientos químicos e intensidad relativa del grupo V de pigmentos híbridos.	67
<b>Tabla 11.</b>	Parámetros de textura para las $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y los pigmentos híbridos los grupos I y I	69
<b>Tabla 12.</b>	Parámetros de textura para las $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y los pigmentos híbridos los grupos IV y V	70



<b>Tabla</b>	<b>Página</b>
<b>Tabla 13.</b> Asignación de frecuencias de los espectros de infrarrojo del grupo V de pigmentos híbridos de segunda generación en el rango de 2500 a 1000 $\text{cm}^{-1}$	78
<b>Tabla 14.</b> Mediciones de color (FORS) en la escala de CIE $L^*a^*b^*$ de la 2ª generación de pigmentos híbridos de los grupos I y II, teñidos con F2m de <i>Bougainvillea glabra</i>	83
<b>Tabla 15.</b> Mediciones de color (FORS) en la escala de CIE $L^*a^*b^*$ de la 2ª generación de pigmentos híbridos del grupo III, teñidos con F2m de <i>Bougainvillea glabra</i> en medio ácido	84
<b>Tabla 16.</b> Mediciones de color (FORS) en la escala de CIE $L^*a^*b^*$ de la 2ª generación de pigmentos híbridos del grupo IV y sus referencias en $\text{TiO}_2$ . Las tinciones de este grupo fueron con las fracciones F1, F2 y F3 de <i>Bougainvillea glabra</i> (morada, roja y amarilla)	90
<b>Tabla 17.</b> Mediciones de color (FORS) en la escala de CIE $L^*a^*b^*$ de los pigmentos híbridos del grupo V. Los cromóforos incluidos fueron: fluoresceína, curcumina, alizarina, purpurina y ácido carmínico	90
<b>Tabla 18.</b> Mediciones de color (FORS) en la escala de CIE $L^*a^*b^*$ de referencias en $\text{TiO}_2$ del grupo V. Los cromóforos incluidos fueron: fluoresceína, curcumina, alizarina, purpurina y ácido carmínico	91
<b>Tabla 19.</b> Resumen de los perfiles de captura de los pigmentos de segunda generación	97
<b>Tabla 20.</b> Parámetros de textura para las sepiolitas y sus pigmentos híbridos	110
<b>Tabla 21.</b> Mediciones de color por FORS en la escala de CIE $L^*a^*b^*$ de sepiolita y sus pigmentos híbridos	113
<b>Tabla 22.</b> Resumen de los perfiles de captura de los pigmentos híbridos de betalainas naturales en sepiolita	119
<b>Tabla 23.</b> Desplazamientos químicos de los sistemas de protones presentes en la mezcla de ácidos grasos del aceite de linaza	121
<b>Tabla 24.</b> Análisis de áreas relativas para la identificación de aceite de linaza	122
<b>Tabla 25.</b> Asignación de frecuencias de aceite de linaza en IR-ATR	123
<b>Tabla 26.</b> Registros de color en la escala CIE $L^*a^*b^*$ , para los blancos y controles	133
<b>Tabla 27 A.</b> Registros de color en la escala CIE $L^*a^*b^*$ por FORS, para las lacas y óleos de los pigmentos de betalainas naturales en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (grupos I y II).	142
<b>Tabla 27 B.</b> Registros de color en la escala CIE $L^*a^*b^*$ por FORS, para las lacas y óleos de los pigmentos de betalainas naturales en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (grupos I y II)	143



<b>Tabla</b>		<b>Página</b>
<b>Tabla 28.</b>	Registros de color en la escala CIE L*a*b* por FORS, para las lacas y óleos de los pigmentos de betalaínas naturales en $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (grupos III)	151
<b>Tabla 29.</b>	Registros de color en la escala CIE L*a*b* por FORS, para las lacas y óleos de los pigmentos de betalaínas naturales en $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (grupos IV)	154
<b>Tabla 30.</b>	Registros de color en la escala CIE L*a*b* por FORS, para las lacas y óleos de los pigmentos de betalaínas naturales en $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (grupos IV)	158
<b>Tabla 31.</b>	Registros de la pérdida de pesos en los termogramas para el grupo V de pigmentos híbridos	160
<b>Tabla 32.</b>	Registros de color en la escala CIE L*a*b* por FORS, para las lacas y óleos de los pigmentos de betalaínas naturales en $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (grupo VI)	164



# Natural betalains supported on $\gamma$ -alumina: A wide family of stable pigments



Erik Pérez-Ramírez<sup>a</sup>, Enrique Lima<sup>a,\*</sup>, Ariel Guzmán<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Circuito Exterior, AP 70-360, 04510 México, DF, Mexico

<sup>b</sup> Instituto Politécnico Nacional – ESIQJE, Avenida IPN UPALM Edificio 7, Zacatenco, 07738 México DF, Mexico

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 13 February 2015

Received in revised form

23 March 2015

Accepted 26 March 2015

Available online 16 April 2015

### Keywords:

Purple pigments

Betalain

Alumina

Adsorption

Hybrid materials

Porous

## ABSTRACT

Natural betalain chromophores, extracted from bougainvillea flowers, were stabilised on different surfaces of  $\gamma$ -alumina matrices. This strategy was used to produce a family of hybrid pigments including one yellow and several purple hues. Both textural and structural parameters of  $\gamma$ -alumina were identified as important factors to stabilise the chromophores. Particularly, a high amount of coordinative unsaturated sites of aluminium, high surface specific areas and pore diameters as high as 15 nm are suitable to stabilise the purple chromophores.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Pigments are chemical compounds which reflect selective wavelengths of visible light, they are then colourful. Since each pigment is responsive only to a narrow range of the spectrum, there is usually a need to produce several kinds of pigments, each of a different colour, to capture more of the sun's energy.

Recently the synthesis of new-generation hybrid organic-inorganic pigments has become of great importance to scientific development, especially in fields such as environmental protection, materials engineering and food [1,2]. Actually, colourants free of toxic elements, particularly nature colourants are leaving synthetic colourants behind as they are safe and eco-friendly. However, a major problem of many nature colourants is their poor stabilization [3,4]. In this sense, stabilisation of natural chromophores can be possible by immobilization in inorganic matrices [5].

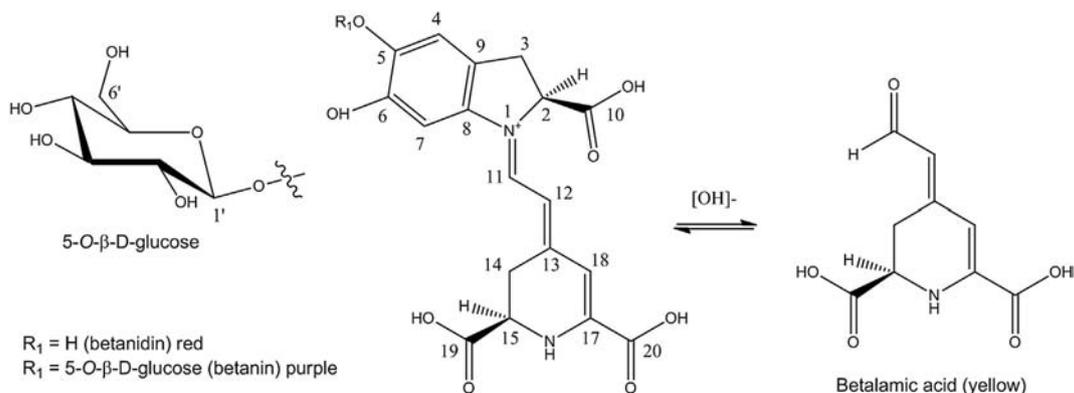
A well known organic chromophore–inorganic matrix system is the Maya blue pigment where the indigo is incorporated in the pores of palygorskite clay [6,7]. Inspired by the Maya technique, many others hybrid pigments could be prepared and the beautiful nature colours can be sequestered in inorganic supports. Incorporation of dyes and pigments in inorganic matrices has been achieved

by several methods, e.g. sorption and covalent grafting [8,9]. Several factors are crucial in the properties of the dye–inorganic compound. It is clear that, on the one hand, chemical properties such as polarity and acidity of the inorganic hosts, and on the other hand, the arrangement of the guest organic molecules, are key parameters in the stabilization of chromophores in inorganic matrices.

Betalains are chromophores present in nature with attractive colours; they are indeed present in different natural sources [10] such as *Opuntia ficus-indica*, *Mirabilis jalapa*, *Beta vulgaris* and *Bougainvillea glabra*. These compounds are employed as food dyes. The betalains, as many natural dyes, have poor stability and their decomposition processes are very fast [11]. Lima et al. [12] reported a new hybrid pigment containing natural betalains, this material showed good stability and was the first hybrid material with betalains. Nevertheless, the betalains can react at surface of an acid-base support such as alumina and then enlarge the colours and tones of pigments resulting from betalain-alumina compound system. Actually, chemically, betanidin can be described by the immonium condensation between betalamic acid and cyclo dihydroxyphenylalanine (cDOPA); this system contains a pair of nitrogen atoms that improve the electronic resonance on these chromophores called betacianins. In some cases we can find the 5-*O*-glucosides or 6-*O*-glucosides; betanin is the compound where we have a 5-*O*- $\beta$ -*D*-glucose (Scheme 1). The glucosides groups are related with shift absorption and stability of betacianins [13].

\* Corresponding author. Tel.: +52 (55) 5622 4640; fax: +52 (55) 5616 1371.

E-mail address: [lima@iim.unam.mx](mailto:lima@iim.unam.mx) (E. Lima).



**Scheme 1.** Betanidin is the smaller betacyanin, their colour is red; if a 5-O- $\beta$ -D-glucose is present the betanin molecule is formed, a purple chromophore. The betalamic acid is the yellow compound resulting from the base hydrolysis reaction of betanidin.

Thus, this work was started with the goal of prepare a new family of hybrid pigments potentially applied as restoration materials, art pigments or maybe as compounds of solar cells [14]. In this paper we report a new group of hybrid pigment with betalains supported on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and some of their physicochemical properties.

## 2. Materials and methods

### 2.1. $\gamma$ -Alumina synthesis

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  was prepared by sol–gel procedure as earlier reported [15], using two aluminium sources, aluminium tri-sec-butoxide (ATB-1M) dissolution 1.0 M at  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  or reagent at 97% w/w (ATB-97); the aluminum source was dissolved in anhydrous organic solvent and refluxed at 85 °C for 1 h. Then sulphuric acid was slowly added into the solution while stirring and refluxing for 1 h. The water was added into de solution and refluxed at 80 °C for 3 h. In some cases the gel was aged for 30 days. Finally, solvent was evaporated at 120 °C. At this step the boehmite phase was formed as confirmed by X-ray diffraction. Boehmite precursors were calcined at 550 °C for 4 h. Organic solvents employed were ethanol (Et), 2-propanol (2p) and 2-butanol (2b). The ratios of reactants were ROH: ATB = 60:1;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : ATB = 0.09:1 and  $\text{H}_2\text{O}$ : ATB = 1:1. It

is worth mentioning that as a consequence of use of sulphuric acid, sulphate species remained at surface of alumina but there was not a phase identified by X-ray diffraction because its low amount. The  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  produced was labelled as Et1M, 2p1M30d, 2p1M, 2b1M30d, 2b1M, 2p97 and 2b97. Table 1 summarises the alumina series considered as adsorbents in this work.

### 2.2. Pigments preparation

4.0 g of fresh bougainvillea (*Bougainvillea glabra*) purple bracts, Fig. 1, was slightly ground with 40 ml of water; the mixture was separated by centrifugation (20,000 rpm at 4 °C for 30 min); 10 ml of supernatant was mixed with 100 mg of  $\gamma$ -alumina sample by 30 min. The hybrid pigment was recovered by filtration with Milipore<sup>(R)</sup> filters membranes PVDF (0.1  $\mu\text{m}$ ), finally the samples were stored on amber flasks at room temperature.

### 2.3. Characterisation

#### 2.3.1. Structure

X-Ray Diffraction (XRD) patterns were obtained with a D8-Advance Bruker ( $K\alpha$  radiation) diffractometer. The diffraction intensity was measured in the  $2\theta$  range between 1 and 70°, with a  $2\theta$  step of 0.016° and 0.02 s per point.

**Table 1**  
Conditions for sol–gel synthesis of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  materials.

	Solvent (carbon number) →		
	ethanol	2-propanol	2-buthanol
<b>Group I:</b> ATB (1.0 M)			
17.3% w/w $\text{H}_2\text{SO}_4$ (aging 30 days).	×	2p1M30d	2b1M30d
17.3% w/w $\text{H}_2\text{SO}_4$ (without aging)	et1M	2p1M	2b1M
<b>Group II:</b> ATB (97%)			
17.3% w/w $\text{H}_2\text{SO}_4$ (without aging)		2p97	2b97

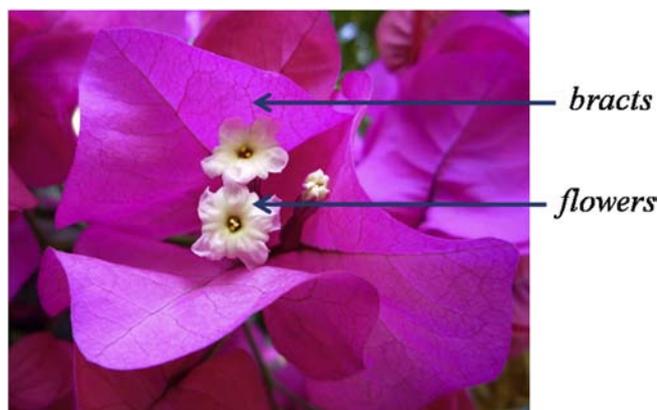


Fig. 1. Inflorescence on *Bougainvillea glabra*.

Solid state Nuclear Magnetic Resonance (MAS NMR) measurements were performed in an Avance-400 Bruker (9.39 T) spectrometer operating at a resonance frequency of 104.3 MHz for  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR. Spectra were acquired using short single excitation pulse ( $\pi/12$ ) with repetition times of 500 ms. Samples were spun at 10 kHz; the chemical shifts were referenced to 1.0 N aqueous solution of  $\text{AlCl}_3$ .  $^{13}\text{C}$  CP MAS NMR spectra were acquired when the spectrometer was operated at a resonance frequency of 100.2 MHz. In this case, spectra was acquired with contact time of 1 ms, at 5 kHz spinning rate, and  $90^\circ$  pulses of 4  $\mu\text{s}$ , at least 20,000 scans were made. Chemical shifts were referenced to solid  $\text{CH}_2$  adamantane shift at 38.2 ppm relative to TMS.

The attenuated total reflectance Fourier infrared (ATR-FTIR) spectra were recorded within spectral window from 400 to  $4000\text{ cm}^{-1}$  using an Alpha FT-IR Bruker with a  $2\text{ cm}^{-1}$  resolution.

### 2.3.2. Texture

The specific surface area (SSA), pore volume and pore-size distribution of the samples were obtained from nitrogen adsorption–desorption isotherms, acquired at  $-196^\circ\text{C}$  using equipment Belsorp-Mini BelSorp-Japan. Previous to  $\text{N}_2$  adsorption the alumina samples were outgassed at  $400^\circ$  for 4 h under residual pressure of  $10^{-4}$  Torr. SSA and the pore-size distributions were calculated through the Brunauer–Emmett–Teller (BET) and Barrett–Joyner–Hallenda (BJH) methods, respectively [16,17].

### 2.3.3. Colour measurement

Colour of pigments samples (powders) was measured using an Ocean-optics Spectrometer equipped with a halogen HL-2000 source. The reflected light was perpendicular to the surface of the sample (d/0). Measurement are done as  $L^*$ ,  $a^*$   $y$   $b^*$  coordinates according to “Commission Internationale de l’Eclairage” scale (CIE). The colour differences between white samples and hybrid pigments were calculated by  $\Delta E^*$ . Every 72 h the colour parameters were measure in order to determine the evolution of colour.

### 2.4. Accelerated ageing

Hybrid pigments were treated to simulate natural ageing. Treatment consisted of 8 h with exposition of radiation UV-B (310 nm) at  $50^\circ\text{C}$  and 40% of relative humidity and 4 h without radiation UV-B at  $45^\circ\text{C}$  and 80% of relative humidity; this treatment is equivalent to 3.6 months in the real time [18].

## 3. Results

### 3.1. $\gamma$ -Alumina

XRD patterns (not shown) of all alumina samples corresponded to that of  $\gamma$ -alumina. No significant differences were observed as a function of the solvent or aluminium source used in the synthesis.

Fig. 2a displays the  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra of alumina samples, where three isotropic peaks were observed close to 3, 33 and 60 ppm, which were assigned to six-fold ( $\text{Al}^{\text{VI}}$ ), five-fold ( $\text{Al}^{\text{V}}$ ) and four-fold ( $\text{Al}^{\text{IV}}$ ) coordinated aluminium species, respectively [19,20]. Both variables, source of aluminium and organic solvent used during synthesis, modified the relative intensity of resonance peaks. It is interesting to describe the evolution of peak labelled  $\text{Al}^{\text{V}}$ , as these aluminium species has been proposed to be present selectively at surface of the alumina and acting the role of adsorption sites. Actually,  $\text{Al}^{\text{V}}$  are considered as aluminium’s coordinative unsaturated sites (CUS) and should have been created during the cross-linking reactions involved in the condensation process of the octahedral units [21].

Independently of aluminium source, when 2-butanol was used as solvent the highest amount of  $\text{Al}^{\text{V}}$  species was obtained. Ageing of gel during synthesis induces a progressive aggregation of structural elements, *i.e.* polymerisation diminishes significantly the relative amount of  $\text{Al}^{\text{V}}$  species. In the same manner, the alumina with the highest amount of  $\text{Al}^{\text{V}}$  was obtained when the synthesis went on using ATB97 as aluminium source and 2-butanol as organic solvent. Alumina in this series of samples differs in the amount of presumably adsorption sites where betalain chromophores can be stabilised.

The infrared spectra included in Fig. 3a correspond to those of white alumina. No significant differences were observed for this alumina series. The broad absorption band assigned to OH stretching ( $\nu$ ) was observed between  $3700$  and  $3000\text{ cm}^{-1}$ . A low intensity band due to  $\text{H}_2\text{O}$  deformation ( $\delta$ ) was observed at  $1630\text{ cm}^{-1}$ . Lastly, close to  $1100\text{ cm}^{-1}$  the Al–O stretching bands were observed.

Regarding the textural properties, excepting the sample Et1M, all  $\text{N}_2$  adsorption–desorption isotherms of alumina samples, Fig. 4, were of type IV and hysteresis loops were type H1, according to IUPAC classification [22]. The sample Et1M exhibited a isotherm type V suggesting weak interactions adsorbat-adorbent. SSA values varied as a function of source of aluminium and organic solvent used in the synthesis, Table 2. The highest SSA values were obtained when 2-propanol was used,  $340\text{ m}^2/\text{g}$  when the aluminium source was ATB 1 M and  $470\text{ m}^2/\text{g}$  when ATB97 was used. On the contrary, use of 2-butanol leads to the sample with the lowest SSA (2b97). Interesting, an increase in the SSA value was accompanied with an increase in average pore size. Therefore increase of SSA is attributed to increase in total pore volume, Table 2. Ageing of gel during the synthesis increased slightly the SSA values.

### 3.2. Fresh pigments

In Fig. 5 are shown the hybrid pigments resulting from adsorption of betalain onto different gamma aluminas. The solution containing betalain was the same for all pigments prepared. Thus, the variation in colour is attributed to variation in the physico-chemical properties of the support. Pigments that sequestered closest the colour of bougainvillea flowers were that where support was synthesised in the presence of solvent 2-propanol. It was surprising that betalain adsorbed in the alumina Et1M led to a stable yellow pigment.

With the CIEL\*a\*b\* parameters, the colour of pigments was measured precisely. Table 3 reveals that all aluminas presented a

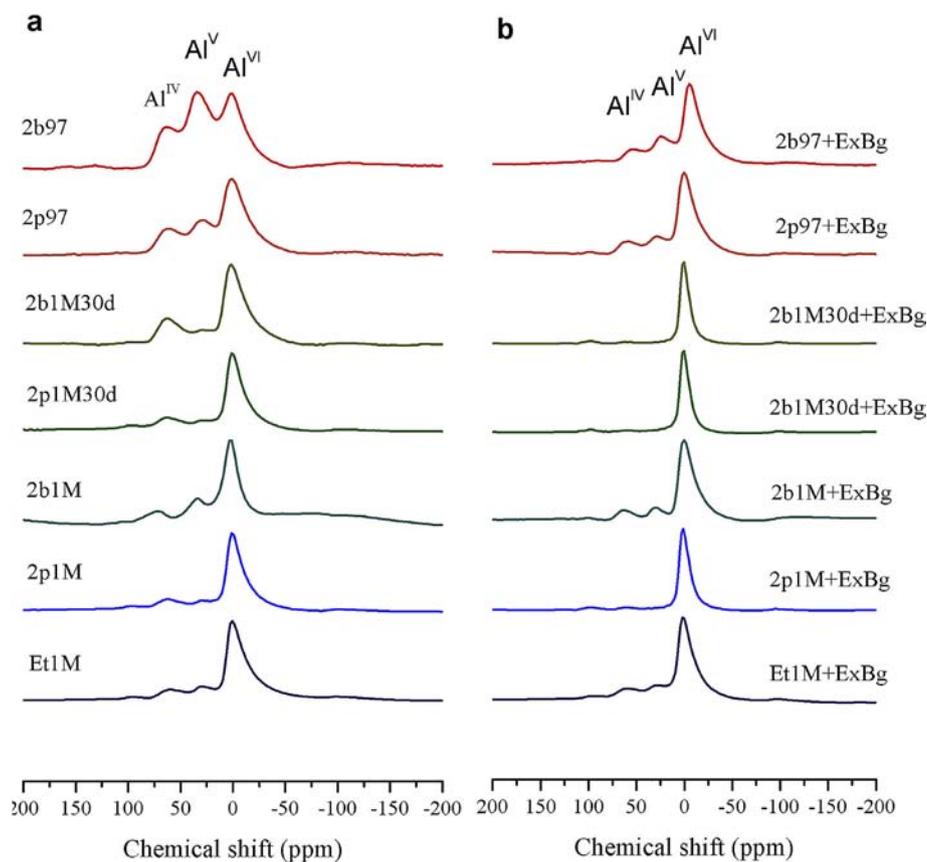


Fig. 2. Spectra  $^{27}\text{Al}$  NMR MAS of white  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  matrices (a) and the corresponding fresh pigments (b) emerged from the combination of white alumina and comparative *Bougainvillea glabra* extract.

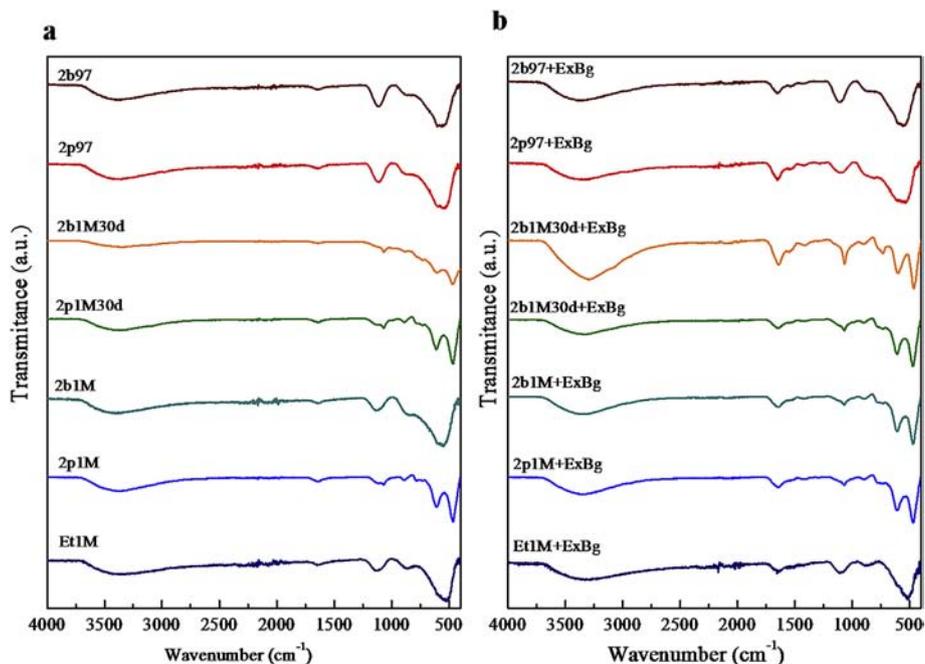


Fig. 3. ATR-FTIR spectra of white  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  matrices (a) and the corresponding fresh pigments (b) emerged from the combination of white  $\gamma\text{-alumina}$  and comparative *Bougainvillea glabra* extract.

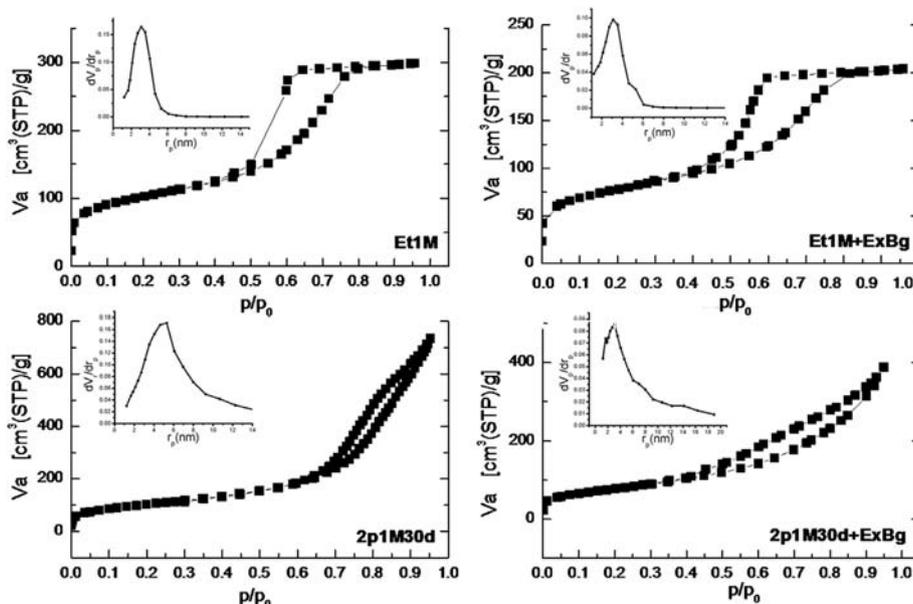


Fig. 4. Nitrogen adsorption–desorption isotherms and pore size distribution (insets) of white  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (et1M and 2p1M30d) and their hybrid pigments.

significant gain of colour ( $\Delta E^* > 25.0$ ) and they are close to purple ( $a^* = 14\text{--}36$  y  $b^* = -4\text{--}32$ ) with certain bright ( $L^* = 62\text{--}80$ ). The highest  $\Delta E^*$  values were observed when the hosts  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  materials were aged for 30 days during the synthesis, 2b1M30d ( $\Delta E^* = 61.27$ ) and 2p1M30d ( $\Delta E^* = 55.67$ ).

The  $^{27}\text{Al}$  NMR spectra included in Fig. 2b correspond to coloured alumina containing betalain. Clearly, the relative intensities of resonance peaks changed with the adsorption of betalain, if compared with the betalain-free samples (Fig. 2a). As expected the intensity of resonance due to  $\text{Al}^{\text{V}}$  species decreased significantly with the presence of betalain. A significant decrease of this resonance peak was observed for all purple pigments but the yellow sample (Et1M + ExBg) exhibited very close relative intensity before and after dying process.

The infrared spectra of pigments, Fig. 3b, additionally to absorption bands due to alumina matrix, presented some absorption bands of chromophore. Particularly, the band due to C=O stretching was observed at  $1700\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  and a low intensity band at  $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  was assigned to deformation (torsion) of  $\text{NH}(\text{R})_2^+$ . The observation of these two absorption bands confirms the presence of betanin chromophore in the pigments [23,24].

Table 2

Textural data of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and their hybrid pigments.

$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	SSA ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) <sup>a</sup>	$V_T$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) <sup>a</sup>	$D_p$ (nm) <sup>b</sup>
Et1M	340.88	0.4612	6.1
2p1M30d	365.98	1.1328	10.5
2p1M	234.23 <sup>a</sup>	0.2502	3.2
2b1M30d	439.66	1.6868	12.1
2b1M	428.29	1.3521	9.2
2p97	470.68	1.2896	7
2b97	260.75 <sup>a</sup>	0.6789	5.4
et1M + ExBg	257.17	0.3151	6.1
2p1M30d + ExBg	277.17	0.6007	6.1
2p97 + ExBg	218.61	0.6723	7

Samples labelled with suffix + ExBg are the final pigments.

<sup>a</sup> Specific Surface area (SSA) and total volume ( $V_T$ ) were calculated from  $\text{N}_2$  adsorption isotherms applying the Brunauer, Emmett and Teller (BET) method.

<sup>b</sup> The average porous diameter ( $D_p$ ) was determined by the Barrett, Joyner y Halenda (BJH) method.

Fig. 6 displays  $^{13}\text{C}$  CP MAS NMR spectra of some representative pigments, two purples (2p1M + ExBg and 2p97 + ExBg) and the yellow one (Et1M + ExBg). In all cases the signals for aliphatic carbons were resolved (peaks between 20 and 80 ppm) and that due to aromatic carbons were observed between 110 and 140 ppm. It is hard to discuss on possible interactions between aliphatic and aromatic carbons with the alumina matrix as the signals correspond close to that of the betalain chromophore. It is worth mention that apparently some resonances of aliphatic carbon does not appear in the spectrum of the yellow pigment, suggesting that betanin chromophore lost the glucoside and the yellow chromophore stabilised in this pigment was the betalamic acid. Lastly, the resonance due to carbonyl group appears as a single isotropic peak in two spectra of purple pigments but two peaks were observed on the spectrum of yellow pigment suggesting a certain dipolar interaction between C=O groups of chromophore and surface of alumina.

In the same manner that  $^{27}\text{Al}$  NMR MAS results showed a decrease of  $\text{Al}^{\text{V}}$  species as a consequence of the betalain adsorption, the SSA of pigments were also lower than those of white samples, Table 2. The production of purple pigments involved a decrease of SSA as high as 30–50% but, in the case of yellow pigment, SSA only decreased 15%.

### 3.3. Aged pigments

Fig. 7 shows how the colour is faded in different pigments as a function of the time under the severe conditions of ageing. All purple pigments decoloured faster than the yellow one. The decrease in  $\Delta E^*$  is not the same for all purple pigments *i.e.* some ones decoloured faster. Particularly, the purple pigments that showed the slower decolouration were Et1M + ExBg and 2b97 + ExBg.

In Fig. 8 are plotted the colour parameters  $a^*$  versus  $b^*$  of aged pigments. The parameter  $a^*$  can be seen as a shift from green to red and the parameter  $b^*$  as an evolution from blue to yellow. Thus, one can confirm that yellow pigment is the more resistant to change its colour. Nevertheless, the purple pigments changed their colour and some of them significantly. For instance, pigment 2p97 + ExBg, a

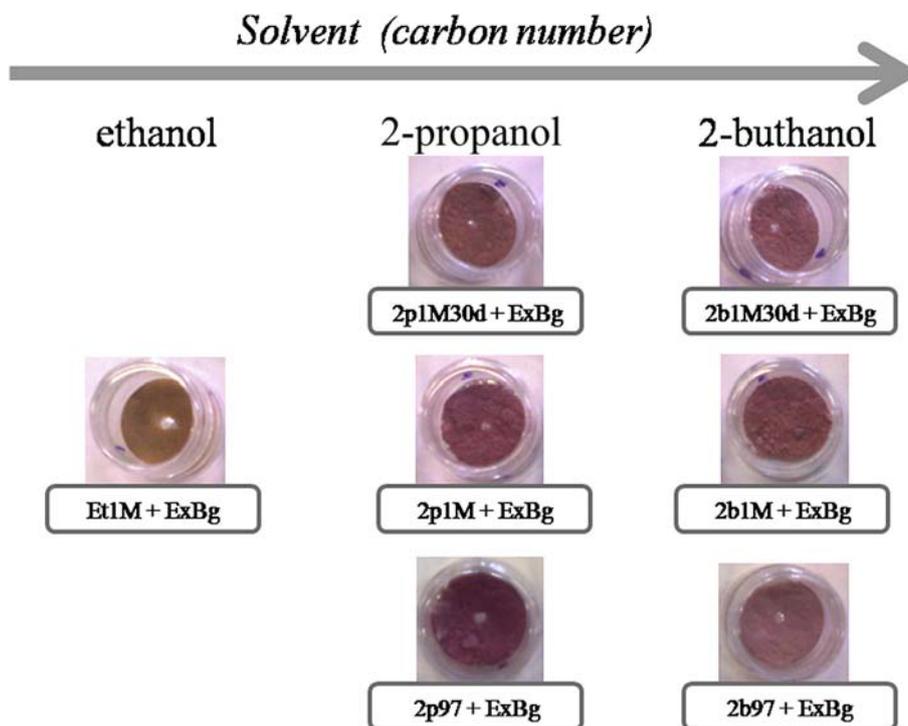


Fig. 5. Hybrid pigments prepared from the combination of white  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and *Bougainvillea glabra* extract.

fresh pigment with a colour enhanced purple, changes firstly the parameter “a”, i.e. shifts from the redness component to yellowness one, in other words the pigment trend towards a stable yellowish pigment.

#### 4. Discussion

Variations during synthesis sol–gel allowed to have available a series of alumina with different physicochemical and textural properties and then explore the stabilisation of betalain as a function of these properties. The first crucial parameter for a transfer of colour from flowers to alumina hosts is the presence of coordinated unsaturated sites of aluminium at surface of  $\gamma$ -alumina. It is clear that  $\text{Al}^{\text{V}}$  species of alumina play the role of adsorption sites to betalain chromophores. The higher the amount of  $\text{Al}^{\text{V}}$  species the enhanced the purple colour of pigments. Even though the presence of betalain chromophores, responsible of

purple colours was confirmed in the pigments, we have to mention that the purple chromophores are not selectively adsorbed at alumina surface but also other chromophores present in extract of bougainvillea stabilises onto the alumina and leads to a yellow pigment and several purple-hues pigments. The aqueous extracts of bougainvillea are chemically very complex and many other compounds such as ferulic acid, miricetine and cafeic acid have been identified [25]. Furthermore, the purple bougainvillea contains not only betalain chromophore which is that makes purple that bougainvillea, but also contains a minor proportion of yellow chromophores as betaxhantines [24]. As above mentioned, in general a host alumina matrix with a high amount of  $\text{Al}^{\text{V}}$  species leads to a enhanced purple pigment. However,  $\text{Al}^{\text{V}}$  sites are not the only parameter that assures the sequestering of the bougainvillea colour in an  $\gamma$ -alumina. For instance, matrix 2b97 has a high amount of  $\text{Al}^{\text{V}}$  species but its corresponding pigment, 2b97+ExBg, has an increase in colour ( $\Delta E^*$ ) not very high. Actually, the textural

Table 3  
Colour parameters (CIE  $L^*a^*b^*$ ) for the hybrid pigments containing *Bougainvillea glabra* extract.

CIE	Et1M	Et1M + ExBg	$\Delta E^*$	CIE	2b1M	2b1M + ExBg	$\Delta E^*$
$L^*$	73.30	66.87	31.06	$L^*$	105.70	76.97	47.65
$a^*$	5.10	23.83		$a^*$	-3.60	33.03	
$b^*$	8.53	32.47		$b^*$	-4.20	5.97	
CIE	<b>2p1M30d</b>	<b>2p1M30d + ExBg</b>	$\Delta E^*$	CIE	<b>2p97</b>	<b>2p97 + ExBg</b>	$\Delta E^*$
$L^*$	105.80	62.10	55.67	$L^*$	108.10	62.90	57.3
$a^*$	-3.50	30.87		$a^*$	-0.10	34.70	
$b^*$	-1.73	1.20		$b^*$	1.30	-4.13	
CIE	<b>2p1M</b>	<b>2p1M + ExBg</b>	$\Delta E^*$	CIE	<b>2b97</b>	<b>2b97 + ExBg</b>	$\Delta E^*$
$L^*$	104.30	70.80	47.04	$L^*$	99.00	79.30	26.98
$a^*$	-2.10	30.43		$a^*$	1.80	20.17	
$b^*$	-0.40	5.27		$b^*$	1.00	-0.63	
CIE	<b>2b1M30d</b>	<b>2b1M30d + ExBg</b>	$\Delta E^*$				
$L^*$	105.07	59.03	61.27				
$a^*$	-3.00	35.77					
$b^*$	-2.97	8.53					

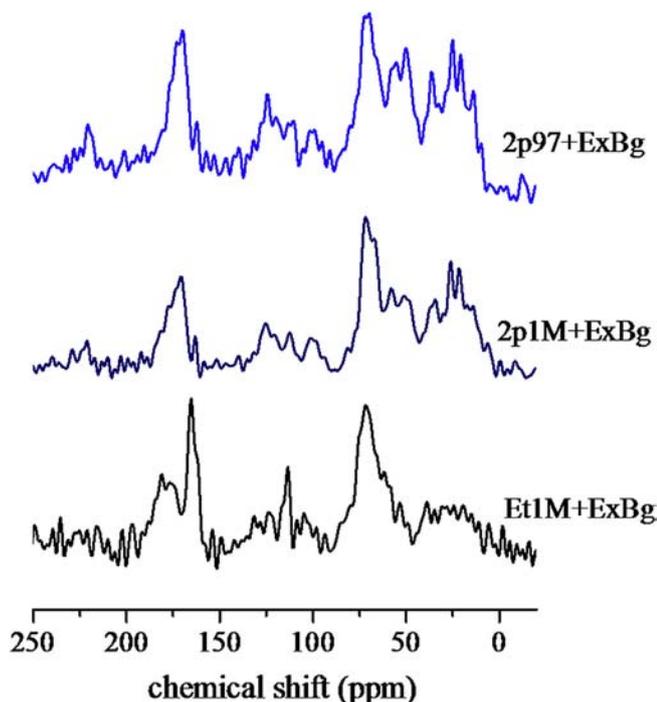


Fig. 6. Spectra  $^{13}\text{C}$  CP MAS NMR of hybrid pigments containing *Bougainvillea glabra* extract.

parameters seem to be very important to produce purple stable pigments. In this sense, the pigments 2b1M30d + ExBg and 2p1M30d + ExBg exhibit a high  $\Delta E^*$  and suitable  $a^*$  and  $b^*$  colour parameters to produce purple pigments; both  $\gamma$ -alumina matrices were aged during their synthesis, and both diminished the amount of  $\text{Al}^{\text{V}}$  species as a consequence of chromophore adsorption. The

success of these two  $\gamma$ -alumina to retain closest the colour of bougainvillea could be due to textural parameters as the corresponding supports had a very high specific surface area (439 and 365  $\text{m}^2/\text{g}$  for 2b1M30d and 2p1M30d, respectively) and these values significantly decreased with betalain adsorption, suggesting then that porous surface is used to encapsulate at least partially the organic chromophores. In these two samples this fact is reasonable as the average pore diameter is big (12.1 for 2b1M30d and 10.6 nm for 2p1M30d), consequently it is possible that chromophores enter to avoid spaces. Thus, stabilisation inside pores leads to luminous purple pigments. On the contrary, the alumina host labelled as et1M presented the smallest average pore size (diameter 5.4 nm) which is apparently insufficient to stabilise the big betalain chromophore but the surface seems to be attractive to stabilise the chromophores responsible of yellow colour. Thus, it is not sufficient the presence of  $\text{Al}^{\text{V}}$  species at surface but also high specific surfaces and pores with a diameter as big as 10–15 nm. In the case of hybrid pigments considered in this report, fading of colour as time goes on should be associated to degree of stabilisation of chromophore, in other words chromophore stabilised inside pores leads to stable pigments and those where the organic molecules are mainly at surface are easily removed or react to produce yellow pigments.

## 5. Conclusion

Adsorption of betalain chromophores, extracted from bougainvillea (*Bougainvillea glabra*) flowers, onto surface of gamma-alumina leads to obtain stable pigments. This strategy can be used to produce a wide family of hues-pigments as subtle changes at surface of alumina changes significantly the interactions adsorbate-adsorbent. In order to obtain a stable pigment it is required that alumina surface contains coordinated unsaturated sites of aluminium and also a high specific surface are preferably with pores diameters ranged between 10 and 15 nm. Thus, the stabilisation proceed by immobilisation of chromophores inside the

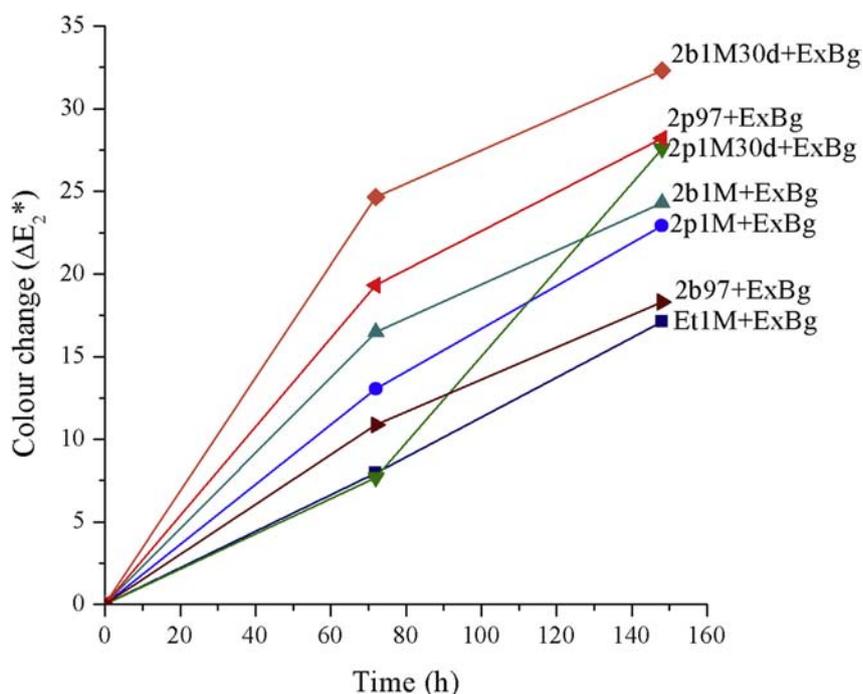


Fig. 7. Colour change of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  hybrid pigments. The  $\Delta E_2^*$  values was calculated between fresh hybrid pigments and the pigments after different aging time. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

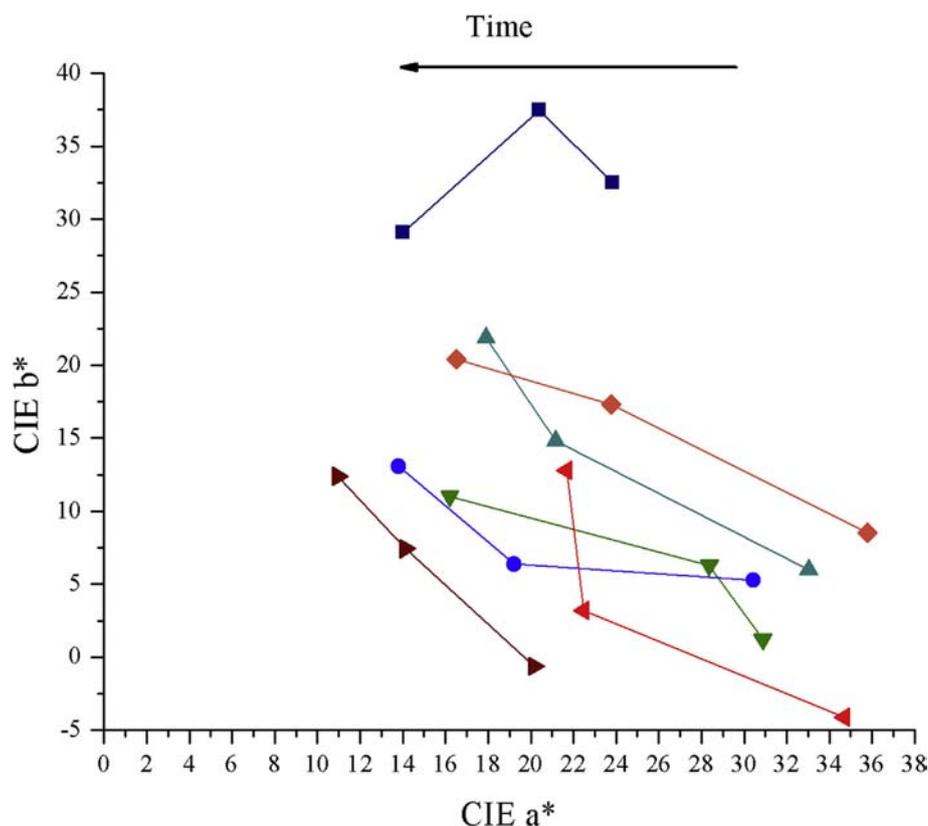


Fig. 8. Chromatic change of hybrid pigments as time went on; Pigments fresh correspond to that with the highest  $a^*$  values. 2b1M30d + ExBg (◆), 2p97+ExBg (+), 2p1M30d + ExBg (▼), 2b1M + ExBg (▲), 2p1M + ExBg (●), 2b97+ExBg (►), Et1M + ExBg (■).

pores, otherwise the chromophores responsible of the yellow colour are preferentially stabilised, leading to production of stable yellow pigments.

### Acknowledgements

The authors would like to acknowledge CONACYT for Grant 220436. E. Pérez wishes to express its gratitude to CONACYT for a doctorate scholarship. We gratefully acknowledge A. Tejada, M. Canseco, O. Novelo and G. Cedillo for the technical assistance.

### References

- [1] Lim SJ, Carling CJ, Warford CC, Hsiao D, Gates BD, Branda NR. Multifunctional photo- and thermo-responsive copolymer nanoparticles. *Dyes Pigments* 2011;89:230–5.
- [2] Murata S, Furukawa H, Kuroda K. Effective inclusion of chlorophyllous pigments into mesoporous silica modified with  $\alpha,\omega$ -Diols. *Chem Mater* 2001;13:2722–9.
- [3] Bonerz D, Würth K, Will F, Patz C, Quast P, Hillebrand S. Alterungsvorgänge in Säften und Konzentraten der Erdbeere: Abbaukinetik der monomeren Anthocyane und Neubildung von Alterungspigmenten. *Deutsche Lebensmittel Rundschau* 2011;107:24–32.
- [4] Holzwarth M, Korhummel S, Kammerer DR, Carle R. Thermal inactivation of strawberry polyphenoloxidase and its impact on anthocyanin and color retention in strawberry (*Fragaria x ananassa* Duch.) purées. *Eur Food Res Technol* 2012;235:1171–80.
- [5] Lima E, Martínez-Ortiz MJ, Fregoso E, Méndez-Vivar J. Capturing natural chromophores on natural and synthetic aluminosilicates. *Stud Surf Sci Catal* 2007;170:2110–5.
- [6] Van Olphen H. Maya Blue: a clay-organic pigment? *Science* 1966;154:645–6.
- [7] Doménech A, Doménech-Carbó MT, Sánchez Del Río M, Vázquez De Agredos Pascual ML, Lima E. Maya Blue as a nanostructured polyfunctional hybrid organic-inorganic material: the need to change paradigms. *New J Chem* 2009;33:2371–9.
- [8] Gómez-Romero P, Sanchez C. Hybrid materials. Functional properties. From Maya Blue to 21st century materials. *New J Chem* 2005;29:57–8.
- [9] Ibarra IA, Loera S, Laguna H, Lima E, Lara V. Irreversible adsorption of an aztec dye on fractal surfaces. *Chem Mater* 2005;17:5763–9.
- [10] Gandía-Herrero F, García-Carmona F. *Trends Plant Sci* 2013;18:334–43.
- [11] Herbach K, Stintzing F, Carle R. *J Food Sci* 2006;71:R41–50.
- [12] Lima E, Bosch P, Loera S, Ibarra I, Laguna H, Lara V. *Appl Clay Sci* 2009;42:478–82.
- [13] Aceredo H. Betalains: properties, sources, applications, and stability – a review. *Int J Food Sci Technol* 2009;44:2365–76.
- [14] Huga H, Badera M, Maira P, Glatzel T. Biophotovoltaics: natural pigments in dye-sensitized solar cells. *Dyes Pigments* 2014;115:216–25.
- [15] Rashidi F, Kharat A, Rashidi A, Lima E, Lara V, Valente J. Fractal geometry approach to describe mesostructured boehmite and gamma-alumina nanorods. *Eur J Inorg Chem* 2010;10:1544–51.
- [16] Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J Am Chem Soc* 1938;60:309–19.
- [17] Barrett EP, Joyner LG, Halenda PP. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J Am Chem Soc* 1951;73:373–80.
- [18] Lima E, Guzmán A, Vera M, Rivera J, Fraissard J. Aged natural and synthetic Maya Blue-like pigments: what difference does it make? *J Phys Chem C* 2012;116:4556–63.
- [19] Lippmaa E, Samoson A, Magi M. High-resolution aluminum-27 NMR of Aluminosilicates. *J Am Chem Soc* 1986;108:1730–5.
- [20] Coster D, Blumenfeld AL, Fripiat JJ. Lewis acid sites and surface aluminum in aluminas and zeolites: a high-resolution NMR study. *J Phys Chem* 1994;98:6201–11.
- [21] Valente JS, Falcón S, Lima E, Vera MA, Bosch P, López-Salinas E. Phosphating alumina: a way to tailor its surface properties. *Microporous Mesoporous Mater* 2006;94:277–82.
- [22] Sing KSW, Everett DH, Haul RA, Moscou L, Pieorotti RA, Rouquerol J, et al. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units. *Pure Appl Chem* 1985;57:603–19.
- [23] Cai Y, Huanixiang M, Huang W, Corke H. Characterization and quantification of betacyanin pigments from diverse *Amaranthus* species. *J Agric Food Chem* 1998;46:2063–70.
- [24] Kugler F, Stintzing F, Carle R. Characterisation of betalain patterns of differently coloured inflorescences from *Gomphrena globosa* L. and *Bougainvillea* sp. by HPLC-DAD-ESI-MS<sup>n</sup>. *Anal Bioanal Chem* 2007;387:637–48.
- [25] Kaisoon O, Konczak I, Siriamornpun S. Potential health enhancing properties of edible flowers from Thailand. *Food Res Int* 2012;46:563–71.



Contents lists available at ScienceDirect

# Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/saa](http://www.elsevier.com/locate/saa)

## Hybrid pigments resulting from several guest dyes onto $\gamma$ -alumina host: A spectroscopic analysis

Erik Pérez<sup>a</sup>, Ilich A. Ibarra<sup>a</sup>, Ariel Guzmán<sup>b</sup>, Enrique Lima<sup>a,\*</sup><sup>a</sup> Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n Ciudad Universitaria, Coyoacán, México, DF 04510, Mexico<sup>b</sup> Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE-SEPI-DIQI, Laboratorio de Investigación en Materiales Porosos, Catálisis Ambiental y Química Fina (LiMpCa-QuF), UPALM Edif. 7 P.B. Zacatenco, GAM, México, DF 07738, Mexico

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 15 November 2015

Received in revised form 1 February 2016

Accepted 8 April 2016

Available online xxxxx

## Keywords:

Dyes

Alumina

Chromophore

Colour

MAS NMR

Pigments

## ABSTRACT

The synthesis of hybrid pigments was made from combination of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and some organic chromophores such as carminic acid, alizarin, purpurin, curcumin, fluorescein and betacyanins. The  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was obtained through sol-gel synthesis with 2-propanol and aluminium tri-*sec*-butoxide (ATB). This article presents some spectroscopic evidences related to the formation of aluminium complexes between coordinative unsaturated sites (CUS) of aluminium and some organic groups (carboxylic acid, quaternary ammonium and  $\beta$ -keto enol) present in the chromophores structure. The physicochemical properties upcoming from a spectroscopic analysis point out that these materials can be applied in the design of new materials with potential uses in artworks and in the field of cultural heritage.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

In art there is a need of coloured materials, in order to use them as the source of colour to create paintings and in general art works. However, the pigment efficiency clearly depends of the surface where it is applied; in other words, the chemistry of interactions pigment surface should determine the perfection of art work. Evidently the artist plays the most important role, but the tools such as the pigments are also crucial to create, for example, a painting. In this context, the Tuscan painter Cennino Cennini [1] prepared his own pigments for painting on fresco and on panel. He proposed pigments highly specific for a determined surface and described the preparations of pigments from a variety of sources. At present, there is a great variety of sources but even today there is a necessity to find combinations of raw materials, both synthetic and natural, and use them as colourants not only to create art works but to apply them in many other fields such as sensitisation of solar cells and lasers. Thus, a growing application of dye doped materials was established [2]. Several synthesis strategies for the stabilization of chromophores onto surfaces of inorganic materials are established [3]. Composites derived from organic dyes–inorganic compounds combinations have found applications in the fields of optics, art (picture conservation) and food processing, among others [4,5].

A number of factors have been reported to be decisive in the properties of the hybrid dye–inorganic compound. It is comprehensible that, on the one hand, chemical properties such as polarity and acidity of the inorganic receptors, and on the other hand, the arrangement of the attached organic molecules, are key parameters in the stabilization of chromophores in inorganic matrices [6].

Recently the synthesis of new-generation hybrid organic–inorganic pigments has become of great importance to scientific development [7,8]. A major problem of many organic colourants is their poor stabilization against acids, light or temperature [9,10]. In this context, stabilization of organic chromophores is possible by immobilise them in inorganic matrices [11].

The combinations organic chromophore and inorganic matrix are numerous and the final application is decisive to design a hybrid pigment [12,13]. For instance, a famous organic–inorganic pigment is the Maya blue, which is the molecule indigo incorporated into the channels of palygorskite clay [14–15]. In this case the palygorskite structure shields the indigo molecule against acid attacks.

In this work we have stabilised several dyes, which are attractive from a view of their chromatic properties, onto a same matrix, a gamma alumina. The choice of alumina as the host material is based on a previous work [8] where already is shown the importance of acidity and coordinative unsaturated sites of aluminium to stabilise some organic molecules. In this paper, we focus again on alumina to stabilise different organic dyes in order to elucidate the importance of inorganic host to produce a wide family of hybrid pigments.

\* Corresponding author at: Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Circuito Exterior s/n Ciudad Universitaria, Coyoacán, México, DF 04510, Mexico.

E-mail address: [lima@iim.unam.mx](mailto:lima@iim.unam.mx) (E. Lima).

## 2. Experimental

### 2.1. $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

The  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was prepared through sol-gel synthesis with tri-*sec*-butoxide (ATB-97%), 2-propanol anhydrous like organic dissolvent and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as the acid catalyst, the molar ratio of every reagent was 2-propanol:ATB = 60:1; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:ATB = 0.09:1 and H<sub>2</sub>O:ATB = 1:1. The ATB was dissolved in 2-propanol anhydrous, previously heated to 80 °C, after that the mixture was refluxed at 85 °C; after 1 h the water was added into the dissolution, then the mixture was refluxed at 80 °C for 3 h. The solvent was removed by evaporation at 120 °C, the dried solid was thermal treated at 550 °C for 4 h with a heated rate of 4 °C by minute. The final product was characterised by X-ray diffraction. Finally the sample was labelled like 2p97.

### 2.2. Dyes

#### 2.2.1. Synthetic chromophores

Carminic acid, alizarin, purpurin, curcumin and fluorescein were purchased from Aldrich and used without any further purification. These dyes were labelled as Cac, Aliz, Purp, Curc and Fluo, respectively. The chemical structure of the dyes is drawn in Fig. 1.

#### 2.2.2. Natural chromophore

Betacyanin fraction was obtained as follows: 50 g of dry bracts of purple *Bougainvillea glabra* flowers were ground with 200 mL of deionized water, the mixture was filtered and the aqueous extract was centrifuged at 20,000 rpm for 30 min at 4 °C, the recovered supernatant was stored. In order to obtain a betacyanin fraction, the extract was separated by chromatographic column (40 × 3 cm) packed with silica-gel C<sub>18</sub>, where the eluent was a mixture of methanol and water

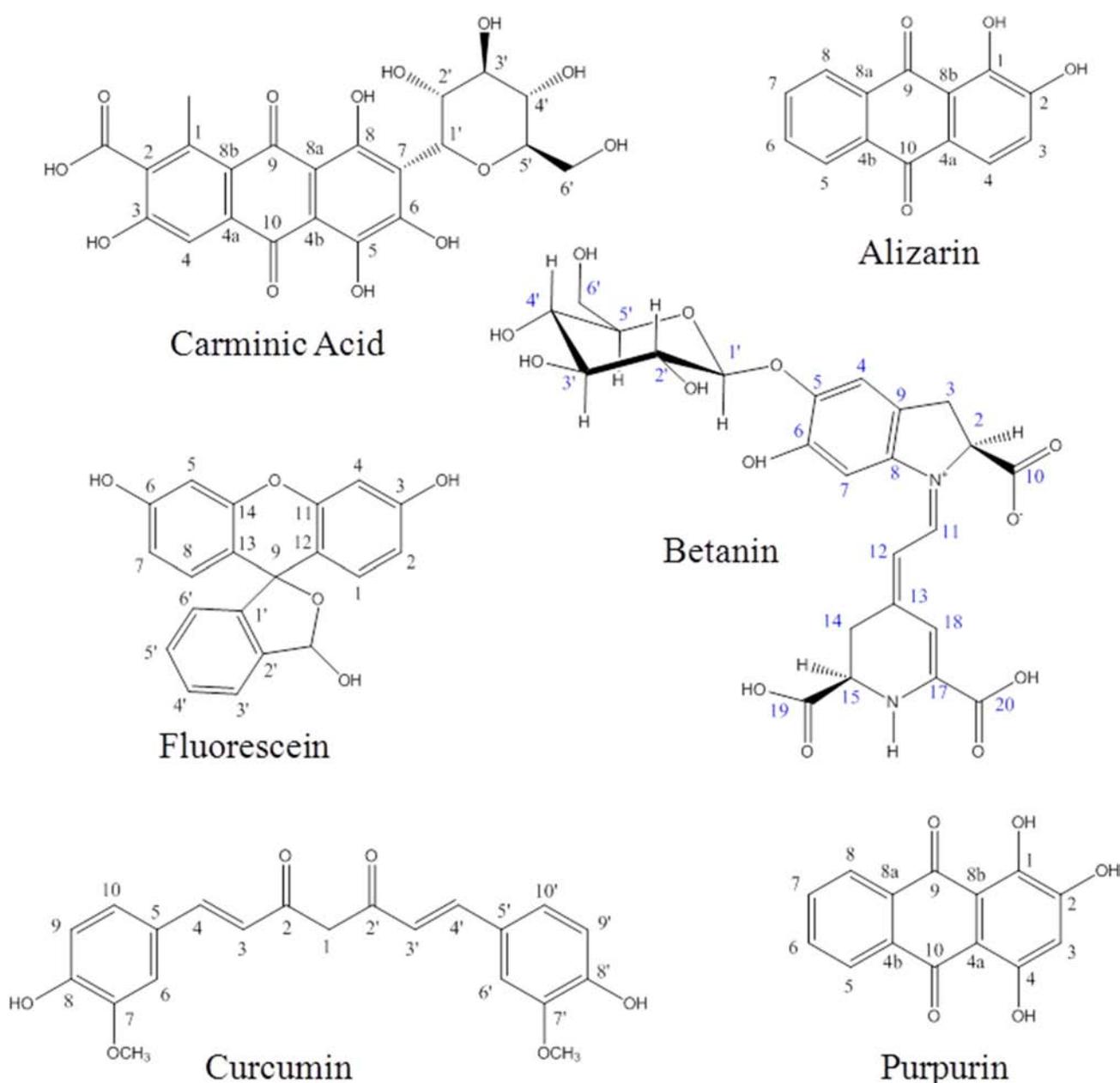


Fig. 1. Chromophore structure of different dyes used as a source of colour in this work.

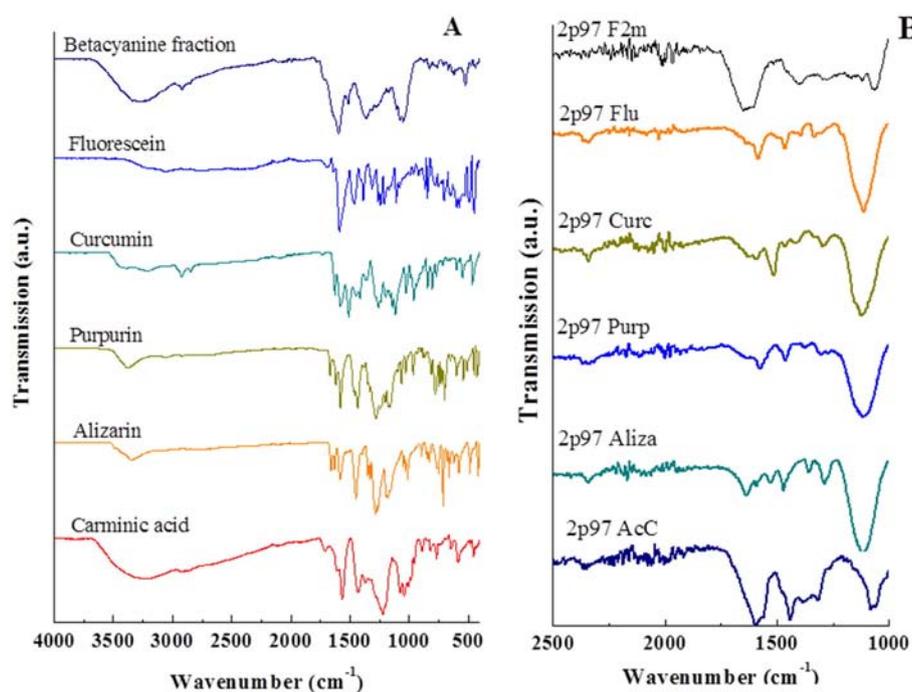


Fig. 2. ATR-FTIR spectra of dyes (A) and powdered hybrid pigments (B).

[90:10]. The second fraction obtained (F2m) was the one containing the highest concentration of betacyanins as supported by NMR  $^1\text{H}$  (spectra not shown).

### 2.3. Pigments preparation

Every one pigment was prepared using 100 mg of  $\gamma$ -alumina 2p97. Dye dissolutions were prepared dissolving all dyes in anhydrous methanol, excepting for fluorescein where acetone was used instead

methanol. The concentration of each dissolution was 1.0 mM, except in betacyanine fraction, in this case the concentration was 2% w/w. The inorganic support was mixed with 10 mL of dye dissolution. The suspension was maintained under sonication for 1 h, and then refluxed at 30 °C for 48 h. The pigments were recovered by filtration using PVDF (0.1  $\mu\text{m}$ ) Millipore® membranes. The dried pigments were storage in amber flask at room temperature. Pigments were labelled 2p97-X, with X being the dye used in preparation of pigment.

Table 1

Vibration mode assigned to bands observed in FTIR spectra.

Wave number ( $\text{cm}^{-1}$ )	Assignment <sup>a</sup>	Wave number ( $\text{cm}^{-1}$ )	Assignment	Wave number ( $\text{cm}^{-1}$ )	Assignment
Carmine acid		Alizarin		Purpurin	
3236	$\nu$ (COO–H), $\nu$ (O–H)	3349	$\nu$ (O–H)	3377	$\nu$ (O–H)
2925	$\nu$ (C=O) <sub>quinone</sub>	1664	$\nu$ (C=O) <sub>quinone</sub>	2916	$\nu$ (C–H) <sub>aromatic</sub>
1718	$\nu$ (COO–H) <sub>arm</sub>	1582	$\nu$ (C=C) <sub>aromatic</sub>	1716	$\nu$ (C=C) <sub>asy</sub> + $\omega$ (C–H)
1611	$\nu$ (C=O) <sub>quinone</sub>	1447	$\delta$ (O–H)	1620	$\nu$ (C=O) <sub>quinone</sub>
1562	$\nu$ (C=C) <sub>aromatic</sub> , $\nu$ (C=O), $\nu$ (COH)	1348	$\delta$ (C=C)	1584	$\nu$ (C=C) <sub>asy</sub> + $\omega$ (C–H)
1428	$\delta$ (OH)	1282	$\nu$ (C–OH) <sub>aromatic</sub>	1436	$\nu$ (C=C) <sub>asy</sub> + $\omega$ (C–H), $\delta$ (O–H)
1221	$\nu$ (C–OH) <sub>aromatic</sub>	1176	$\nu$ (C=C) <sub>asy</sub> + $\omega$ (C–H)	1283	$\omega$ (CH), $\nu$ (C–OH) <sub>aromatic</sub>
1074	$\omega$ (OH), $\nu$ Gluc(C–O)	1048	$\nu$ (C–OH) <sub>aromatic</sub>	1160	$\nu$ (C=C) <sub>asy</sub> + $\omega$ (C–H)
1039	$\nu$ (C–OH) <sub>aromatic</sub>	1032	$\delta$ (C–C)	1061	$\omega$ (CH <sub>2</sub> ), $\nu$ (C–OH) <sub>aromatic</sub>
953	$\nu$ (OC–OH) <sub>dimeric</sub>	822	$\delta$ (C=C) + $\gamma$ (C=C)	815	$\delta$ (C–C) + $\gamma$ (C–H)
883	$\omega$ (CH) <sub>aromatic/aliphatic</sub>				
819	$\omega$ (OH)				
Curcumin		Fluorescein		Betacyanine fraction	
3386	$\nu$ (O–H) <sub>aromatic</sub>	3059	$\nu$ (O–H)	3281	$\nu$ (COO–H), $\nu$ (N–H)
3219	$\nu$ (O–H)	1687	$\nu$ (C=O) <sub>quinone</sub>	2914	$\nu$ (C–H) <sub>aromatic</sub>
2920	$\nu$ (CH <sub>3</sub> )	1588	$\nu$ (C=C) <sub>aromatic</sub>	1781	$\nu$ (C=O)
2854	$\nu$ (C–H) <sub>aromatic</sub>	1467	$\nu$ (C=C) <sub>aromatic</sub>	1564	$\delta$ (N–H)
1625	$\nu$ (Ar–C=C), $\nu$ (C=O)	1384	$\nu$ (C=C) <sub>aromatic</sub>	1517	$\nu$ (COO–)
1510	$\nu$ (C=C) <sub>aromatic</sub>	1314	$\delta$ (O–H)	1362	$\nu$ (C–N)
1415	$\omega$ (CH <sub>3</sub> ) <sub>asy</sub>	1244	$\nu$ (C–OH) <sub>aromatic</sub>	1272	$\nu$ (C–OH) <sub>aromatic</sub>
1362	$\gamma$ (C–H)	1205	$\nu$ (C–O) <sub>aromatic</sub>	1040	$\nu$ (C–O), $\nu$ (C–OH) <sub>aromatic</sub>
1256	$\nu$ (C–O–C)	1110	$\nu$ (C=C) <sub>asy</sub>	880	$\nu$ (OC–OH)
1137	C–O–H	848	$\omega$ (OH)	821	$\delta$ (C=C)
1030	$\nu$ (C–OH)				

<sup>a</sup> Assignment made according to references [16–20].

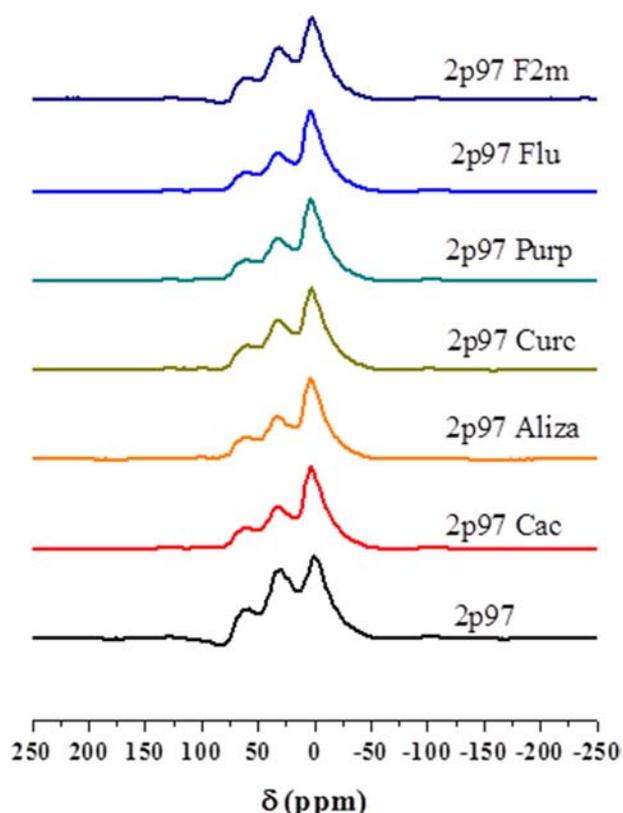


Fig. 3.  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra of hybrid pigments with different chromophores and  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (support labelled 2p97).

Table 2

Approximate population of Al(V) species relative to Al(IV) and Al(VI) as calculated from integration of intensity of  $^{27}\text{Al}$  NMR peak of Al(V) divided by the sum of the intensities of Al(IV) and Al(VI).

Sample	Al(V)/(Al(IV) + Al(VI))
2p97	44
2p97 Fluo	31
2p97 Curc	36
2p97 Aliz	28
2p97 Purp	34
2p97 Cac	30
2p97 F2m	38

#### 2.4. Oil paints formulation

In order to evaluate the compatibility for each pigment in the painting formulation, six oil painting samples were prepared. A first formulation was obtained when 36 mg of hybrid pigment was mixed with

200  $\mu\text{L}$  of linseed oil and 200  $\mu\text{L}$  of turpentine, the mixtures were applied over a slice glass. A second formulation was emerged from mixing of 36 mg of hybrid pigment, 300  $\mu\text{L}$  of linseed oil, 300  $\mu\text{L}$  of turpentine oil and 0.170 g of marble dust; the oil paintings were applied over slice glasses.

#### 2.5. Characterisation

The attenuated total reflectance Fourier infrared (ATR/FTIR) spectra were acquired in an Alpha FT-IR Bruker spectrometer at  $2\text{ cm}^{-1}$  resolution. Nuclear magnetic resonance (NMR) measurements were performed in a Bruker ASX300 Spectrometer. The spectrometer was operated at a resonance frequency of 78.2 MHz for  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectroscopy. Spectra were acquired using short single excitation pulses ( $\pi/12$ ) with repetition times of 500 ms. Samples were spun at 10 kHz and the chemical shifts were referenced to 1 N aqueous solution of  $\text{AlCl}_3$ .

Colour, absorbance and reflectance of samples were measured using an Ocean-Optics Fibber Optic Reflectance Spectrometer (FORS) equipped with a halogen HL-2000 source. The reflected light was perpendicular to the surface of the sample (d/0). Measurement are done as  $L^*$ ,  $a^*$  and  $b^*$  coordinates according to "Commission Internationale de l'Eclairage" scale (CIE). The colour differences between white sample ( $\gamma$ -alumina 2p97), and hybrid pigments were calculated by  $\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$ . The reflectance measurement was analyzed by the spectral reflectance factors (SRF) and their first derivative ( $d\text{SRF}/d\lambda$ ).

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Powdered pigments

##### 3.1.1. Interactions guest (dye)-host (inorganic support)

The ATR-FTIR spectra of dyes before their adsorption onto  $\gamma$ -alumina are displayed in Fig. 2A and the assignation of absorption bands is reported in Table 1. Several bands are common for carminic acid, alizarin and purpurin; this fact, of course, is related to the structure of these chromophores: all three dyes contain an anthraquinone, in this system two benzene rings are joined through a third cycle to two ketones (Fig. 1). In the infrared spectra of carminic acid, alizarin and purpurin one can see the signals related to the stretching vibration mode of aromatic rings  $\nu(\text{C}=\text{C})$  and  $\nu(\text{C}-\text{H})$  and that if the stretching of the group  $\text{C}=\text{O}$  present in the quinone. In the three cases the aromatic rings may contain at least one alcohol group, with the signals  $\nu(\text{C}-\text{OH})$  related with the aromatic system; however the signals have a specific shift due the formation of the keto-enol tautomer, which is indeed similar to the chelated compounds.

The band due to stretching  $\text{O}-\text{H}$  bond in carminic acid is significantly broad in carminic acid than in other dyes. This is due mainly to the presence of glucose, a carbohydrate containing hydroxyl groups that contribute significantly to enlarge the  $\text{O}-\text{H}$  stretching band.

In the curcumin chromophore two substituted benzene rings are joined through an unsaturated chain, this chain have a double ketone that is related with the system  $\beta$  keto-enol. For these reasons

Table 3

Colour measurement of pure chromophores and hybrid pigments oil paints containing linseed oil over CIE  $L^*a^*b^*$  scale.

Sample	CIE $L^*$	CIE $a^*$	CIE $b^*$	CIELAB $H^\circ$	CIELAB $C^*$	Sample	CIE $L^*$	CIE $a^*$	CIE $b^*$	CIELAB $H^\circ$	CIELAB $C^*$	$\Delta E^*$
Fluorescein	17.5	22.2	-17.9	-38.8	28.5	2p97	92.7	2.8	-3.4	-50.3	4.4	
Curcumin	40.5	44.0	31.5	35.5	54.1	2p97 Fluo	92.7	14.6	80.5	79.7	81.8	124.1
Alizarin	49.1	22.2	45.5	64.0	50.6	2p97 Curc	95	18.3	80.5	77.2	82.5	77.7
Purpurine	31.4	28.8	27.2	43.3	39.6	2p97 Aliz	74	37.4	23.7	32.4	44.3	36.4
Carminic acid	23.8	23.5	11.1	25.3	26.0	2p97 Purp	64.6	36.9	12.5	18.8	39	37.2
Betacyanin <sup>a</sup>	27.3	16.2	-14.5	-41.9	21.8	2p97 Cac	48.5	29.7	-11.5	-21.2	31.9	34.0
						2p97 F2m	44.4	33.8	-4.3	-7.3	34.1	26.6

<sup>a</sup> Betacyanin fraction (F2m) isolated from *Bougainvillea glabra* bracts.



Fig. 4. Hybrid pigments based on chromophores stabilised onto gamma-alumina, from left to right: carminic acid, betacyanin extract, alizarin, purpurin, curcumin and fluorescein.

the curcumin spectrum presents intense absorption bands due to  $\nu$  (C–H),  $\nu$  (C=C),  $\nu$  (C–OH) and  $\nu$  (C=O). The range of frequency by the  $\nu$  (C=O) in the curcumin is very close to the anthraquinone one, due the keto-enol system, that is a potential chelate group. Fluorescein shares some characteristics in relation with the phenolic groups, but it is different because the alcohol group suffers the transformation to ketone in presence of water. For this reason the moisture in the sample can change some intensities in the spectra, the most important signals in this case are  $\nu$  (C=C),  $\nu$  (C–OH) and  $\nu$  (C=O).

The most complex spectrum was that of the betacyanin fraction (F2m), this sample is very hygroscopic and contains a cocktail of betacyanins with a common functional group: the betanin structure. The variation in each structure in this complex mixture of betacyanins is related to the type and number of carbohydrate which is joined to

the position 6'. All betacyanin contain betalamic acid, and the ATR FTIR spectrum confirmed its presence identifying the characteristics bands due to carbonyl and amino groups. The multiple carbohydrates can be also confirmed because of the observation of band due to  $\nu$  (C–O) of glucose units.

Fig. 2B displays the IR-ATR spectra of dyes stabilised onto  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The spectra were collected using the 2p97 as the reference sample (i.e., background) and in Fig. 2B the spectra are presented from 2500 to 1000  $\text{cm}^{-1}$  in order to observe better the absorption bands due to chromophores. Even if 2p97 was the reference sample, the bands of gamma alumina are observed in the spectra of pigments; close to 1100  $\text{cm}^{-1}$  it is evident the broad absorption band due to vibration modes of O–Al–O groups. The position of some bands of some functional groups differs when the chromophore is pure or as a part of the hybrid

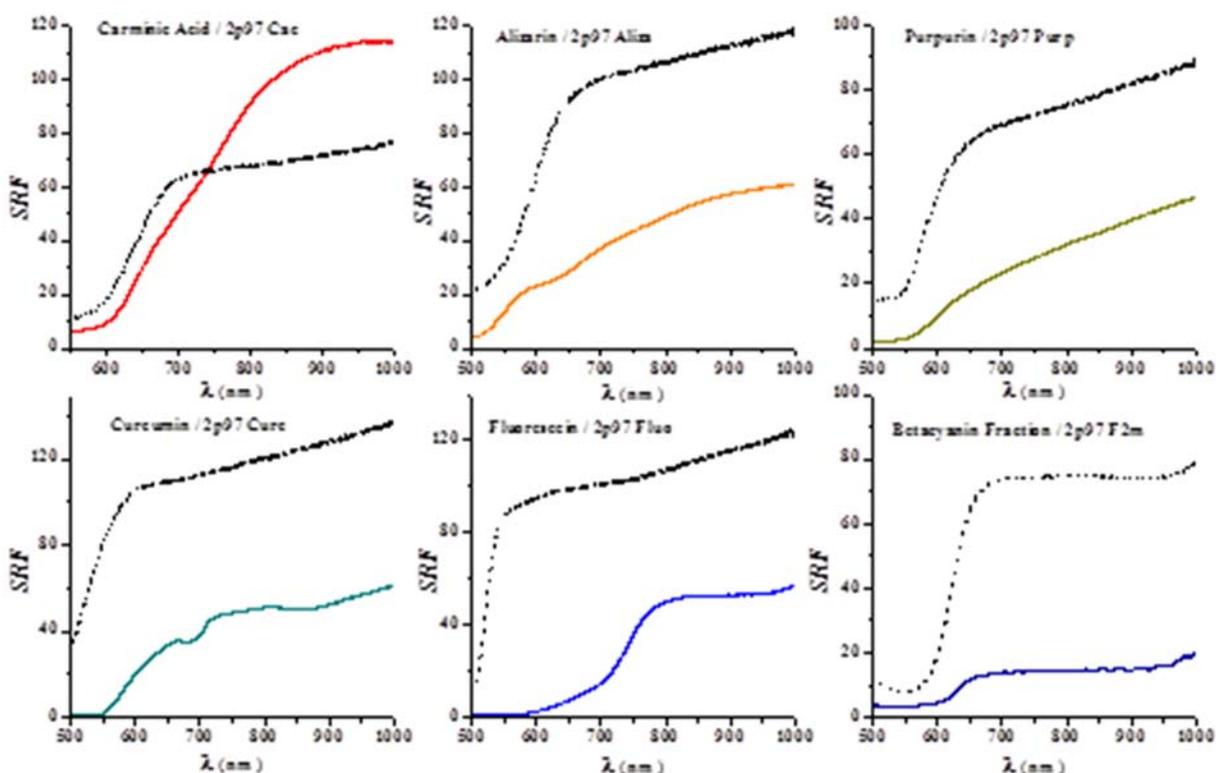
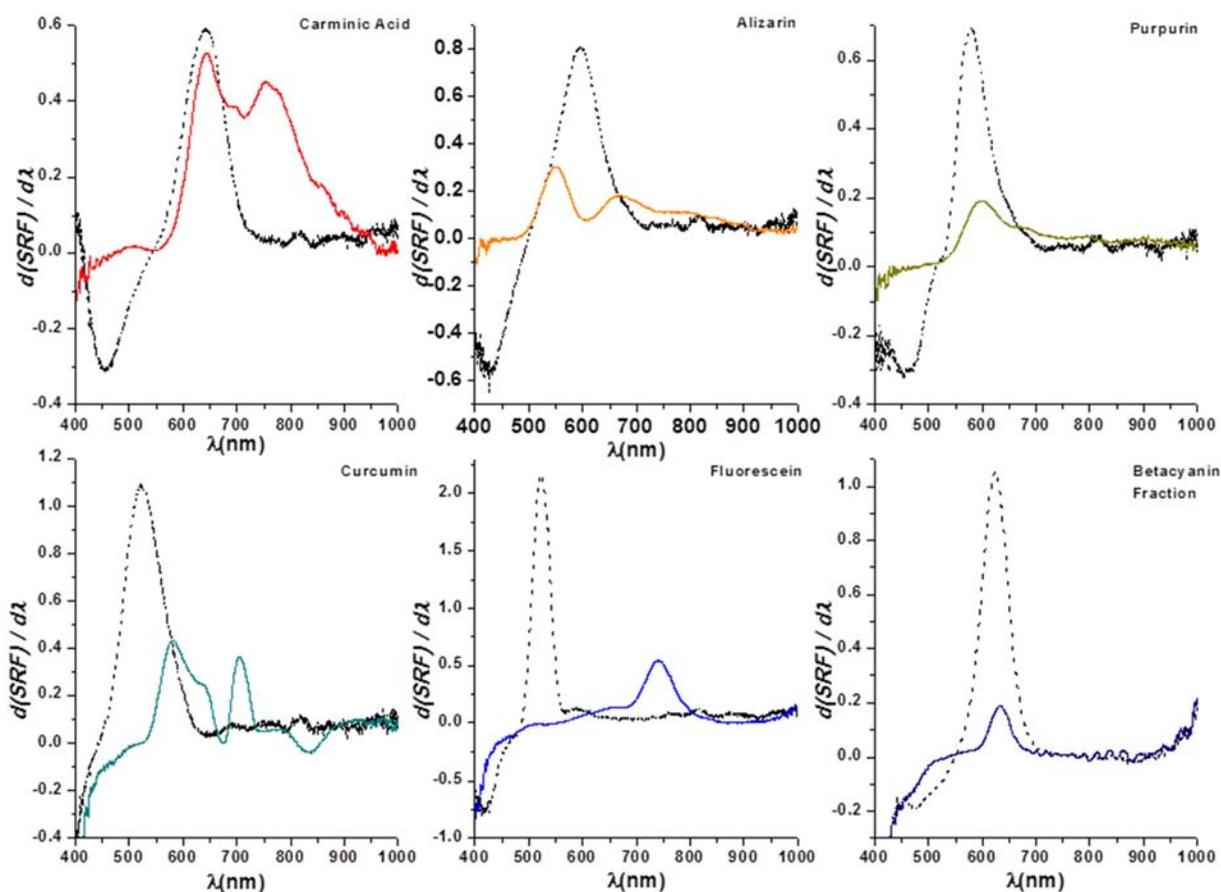


Fig. 5. SRFs of dyes (coloured solid lines) and pigments (black dashed lines). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)



**Fig. 6.** First derivative plots of SRF of dyes (coloured solid lines) and pigments (black dashed lines). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

pigment. For instance, the band due to  $\nu$  (C=O) in pure alizarin is observed at  $1664\text{ cm}^{-1}$  but shifts to  $1644\text{ cm}^{-1}$  when incorporated to gamma-alumina, on the contrary the band due to  $\nu$  (C-OH) shifts to higher wave numbers in the hybrid pigment. This tendency of bands related to  $\nu$  (C=O) and  $\nu$  (C=O) seems to be generalised to chromophores containing quinone groups suggesting an interaction between the polar groups from chromophore and the alumina support.

In this context, NMR results (Fig. 3) are complementary. Actually, the  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR of white support (sample 2p97) as well as those corresponding to coloured alumina (chromophore-2p97) are composed by three resonance peaks, the first one at 0 ppm is assigned to

aluminium six-fold coordinated, Al(VI), in an oxygen environment, the second one at 32 ppm corresponds to aluminium five-fold coordinated to oxygens (Al(V)), and the third one is due to aluminium coordinated to 4 oxygens, Al(IV) [21]. The presence of the dye onto support modified the relative intensity of resonance peaks. Particularly, for all pigments it is interesting to see a decrease of NMR peak labelled Al(V), as these aluminium species has been proposed to be found selectively at surface of the alumina [22,23] and acting the role of adsorption sites. Actually, Al(V) are considered as coordinative unsaturated sites (CUS) of aluminium and should have been created during the cross-linking reactions involved in the sol-gel synthesis. Thus it is confirmed



**Fig. 7.** Oil paintings emerged containing hybrid pigments and linseed oil (top) and marble dust (bottom).

**Table 4**  
Colour measurement of oil paints containing linseed oil over CIE L\*a\*b\* scale.

Sample	CIE L*	CIE a*	CIE b*	CIELAB H°	CIELAB C*	Sample	CIE L*	CIE a*	CIE b*	CIELAB H°	CIELAB C*	ΔE*
2p97	92.7	2.8	−3.4	−50.3	4.4	2p97-Oli	119.0	−17.5	−91.0	−100.9	92.7	93.7
2p97 Fluo	92.7	14.6	80.5	79.7	81.8	2p97 Fluo-Oli	109.0	−4.8	99.7	92.8	99.9	31.8
2p97 Curc	95	18.3	80.5	77.2	82.5	2p97 Curc-Oli	111.9	−16.7	91.9	100.3	93.4	40.5
2p97 Aliz	74	37.4	23.7	32.4	44.3	2p97 Aliz-Oli	89.2	46.5	42.8	42.6	63.2	26.1
2p97 Purp	64.6	36.9	12.5	18.8	39	2p97 Purp-Oli	74.7	71.9	48.4	33.9	86.7	51.1
2p97	48.5	29.7	−11.5	−21.2	31.9	2p97 Cac-Oli	55.0	73.8	−5.2	−4.0	74.0	45.0
2p97 F2m <sup>a</sup>	44.4	33.8	−4.3	−7.3	34.1	2p97 F2m-Oli	88.3	35.2	2.0	3.2	35.3	44.4

<sup>a</sup> Betacyanin fraction (2m) isolated from *Bougainvillea glabra* bracts.

that Al(V) sites is a determinant parameter for a stabilise chromophores onto alumina hosts. The percentage of Al(V) species relative to Al(IV) and Al(VI) is reported in Table 2. The presence of all dyes onto gamma-alumina decrease the population of Al(V). The major decrease of Al(V) was observed in pigments containing alizarine and carminic acid whereas the minor decrease was observed in samples containing betanin and curcumin. The fact that the adsorption of big molecules decrease slightly the population of Al(V) species in alumina support evidences that size of molecule has an important role to reach the adsorption sites, assuming that this adsorption sites are the CUS of aluminium.

### 3.1.2. Colour and hue

The measurement over CIE L\*a\*b\* scale notices a quantitative change over the dyes and pigments (Table 3). A significant gain of colour ( $\Delta E^* > 26.0$ ) was observed as a consequence of the adsorption of chromophore onto white gamma-alumina. The highest  $\Delta E$  values were observed for pigments containing the Fluo and Curc chromophores. The values of L, a and b parameters evidences that luminosity and colour of pigments varies depending of the structure of chromophore. For instance, the pigments where Aliz and Purp are present were close to red (Fig. 4); on the contrary, the pigments containing Cac and the extract from bougainvillea flowers (F2m) were close to purple, lastly, the pigments where the highest change of colour was recorded, that containing, Fluo and curc, were yellow. From Table 3, is evident that a and b colourimetric parameters of dye (pure chromophore) do not match exactly with those of pigment (adsorbed chromophore), which is a confirmation that pigments are not only a physical mixture dye-support but there is an interaction which is strong enough to stabilise the chromophore onto gamma-alumina, as suggested by FTIR and NMR results.

Optical behaviour of materials is explored by the spectral reflectance factors of dyes and pigments, Fig. 5. The dyes are mutually well distinguished through their spectra. Pigments, on the contrary, have close spectra among them but very different to that of the corresponding dye. Thus, there is evidence of enhanced reflectance for each pigment with respect to the corresponding dye, mainly in the visible range; this feature could be ascribed to the interactions chromophore-support. In this context, reflectance spectroscopy is helpful to discriminate among different coloured substances through their spectral and chromatic properties. First derivatives of FORS SRFs are presented in Fig. 6 to highlight characteristic spectral features of each pigment sample.

**Table 5**  
Colour measurement of oil paints containing marble dust over CIE L\*a\*b\* scale.

Sample	CIE L*	CIE a*	CIE b*	CIELAB H°	CIELAB C*	Sample	CIE L*	CIE a*	CIE b*	CIELAB H°	CIELAB C*	ΔE*
2p97	92.7	2.8	−3.4	−50.3	4.4	2p97-Oli-MD	119.0	−17.5	−91.0	−100.9	92.7	93.7
2p97 Fluo	92.7	14.6	80.5	79.7	81.8	2p97 Fluo-Oli-MD	49.1	14.1	49.2	74.0	51.2	53.7
2p97 Curc	95	18.3	80.5	77.2	82.5	2p97 Curc-Oli-MD	57.0	9.3	41.4	77.4	42.4	55.3
2p97 Aliz	74	37.4	23.7	32.4	44.3	2p97 Aliz-Oli-MD	38.1	32.9	17.8	28.4	37.4	36.6
2p97 Purp	64.6	36.9	12.5	18.8	39	2p97 Purp-Oli-MD	38.1	40.8	22.5	28.9	46.6	28.6
2p97 Cac	48.5	29.7	−11.5	−21.2	31.9	2p97 Cac-Oli-MD	28.0	41.6	3.7	5.1	41.7	28.2
2p97 F2m <sup>a</sup>	44.4	33.8	−4.3	−7.3	34.1	2p97 F2m-Oli-MD	51.3	27.9	2.5	5.3	28.1	11.3

<sup>a</sup> Betacyanin fraction (2m) isolated from *Bougainvillea glabra* bracts.

As a rule, it is accepted that peak wavelengths locate the inflection points, while the bandwidths characterise the steepness of the SRF curves.

It is worthwhile mentioning that three couples of pigments are easily discriminated through SRF and the derivative plots, even though having almost the same hue. The purple pigments (2p97 Cac and 2p97 F2m) exhibit their main absorption band close to 630 nm; the red pigments (2p97 Aliz and 2p97 Purp) present an absorption band close to 585 nm and finally, the yellow pigments (2p97 Fluo and 2p97 Curc) exhibit an absorption band near to 520 nm.

In the majority of cases SRFs and their first derivatives qualify as able to distinguish among different colour substance. Actually, in the yellow pigments, compared with corresponding dyes (chromophores), a significant peak wavelength shifting to blue was observed, while in the purple pigments the peak is also shifted to blue but only slightly. An atypical behaviour was observed in the first derivative plots of FORS SRFs for redness pigments, on the one hand in plot of the pigment containing purpurin the peak is slightly shifted to blue but in the plot corresponding to pigment containing alizarin the peak was shifted to red and also it was the most broad. All this changes observed in optical behaviour should be related to chemical structure and size of chromophores that determine the interactions with surface of support. The high stabilization observed of this pigments support the interaction through CUS of aluminium as suggested by NMR results.

### 3.2. Oil paint materials

All pigments were homogeneously incorporated in oil painting formulations, Fig. 7. No leaching of chromophore was observed when pigment was mixed with oil. No significant differences were observed, through human eye, between the colour of pigment and that of oil paints. However, colour parameters (Tables 4 and 5) point out interesting properties of two sets of oil paints. In both oil paint sets is observed a decrease in change of colour ( $\Delta E^*$ ) if compared with pigments, which was expected because during formulation the pigment is diluted by bound it in a sticky and transparent medium. The most interesting evolution is that observed for the L parameter: in oil paints prepared with linseed oil this parameter clearly increased if compared with pigments, i.e. the luminosity augmented. On the contrary, the luminosity clearly decreased in all oil paints formulated with marble dust. Spectra displayed in Fig. 8 confirm that optical properties change significantly

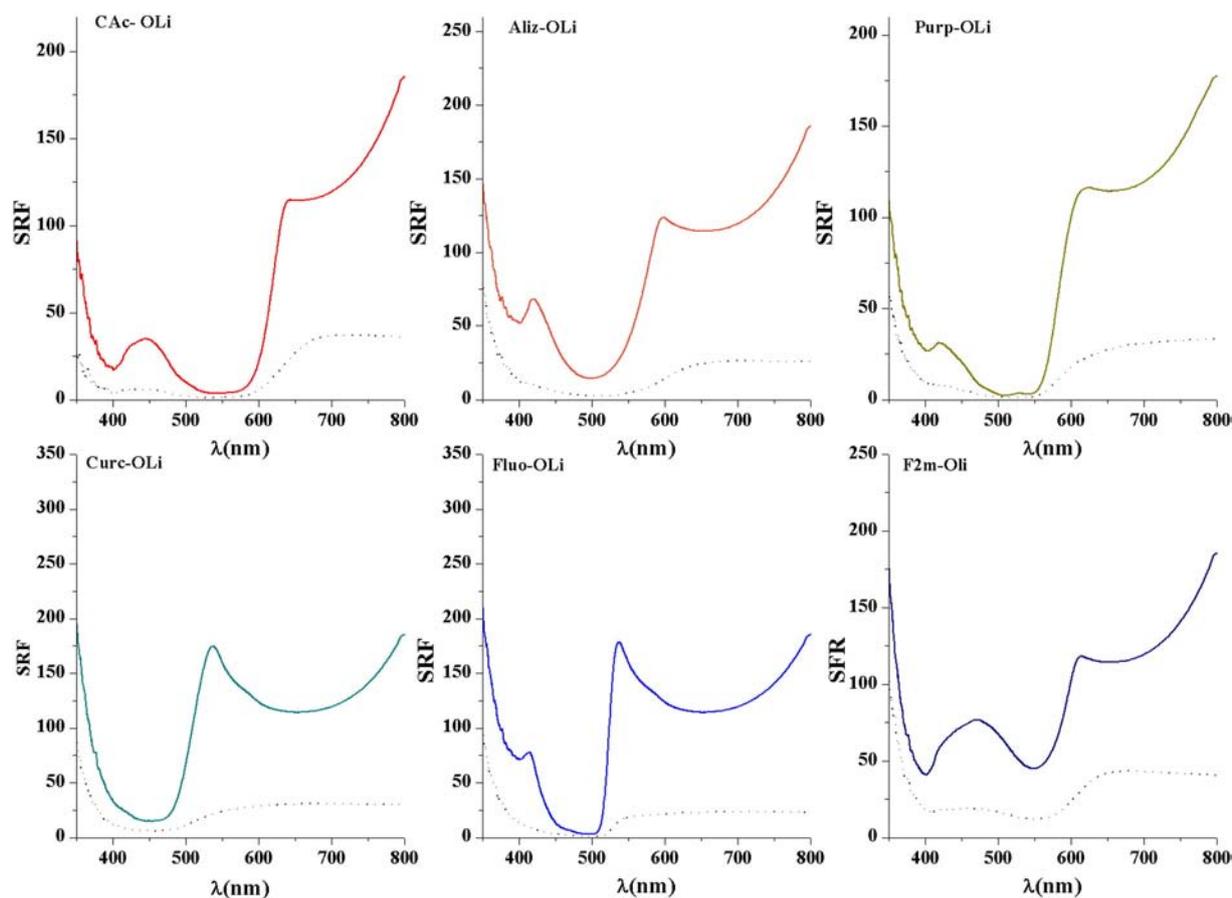


Fig. 8. SRFs of two oil paint formulations. Black dashed lines correspond to preparations marble dust and the coloured solid lines correspond to formulations with linseed oil. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

with the presence of marble dust as a component in formulation. Particularly, the spectral reflectance factors of linseed oil formulations are significantly higher than those observed for marble dust formulations in agreement with the high transparency and luminosity of the formulations with linseed oil and certain opacity of the marble dust formulations.

#### 4. Conclusions

A family of hybrid pigments was created from stabilization of dyes onto the acid surface of gamma alumina. The interactions of alumina with the organic chromophore determine the colour and hue of pigment. The stability of the pigment is greatly favoured by the presence of coordinative unsaturated sites at surface of gamma-alumina. The hybrid pigments were used in oil paint formulations emerging real materials to be used in artwork. The luminosity is the main parameter that modifies when pigment is used as a component of oil paintings. High luminous materials are obtained if linseed oil is used in formulation but, on the contrary, opaque materials emerge if marble dust is included in the formulation.

#### Acknowledgements

The authors would like to acknowledge CONACYT for Grant 220436. E. Pérez wishes to express its gratitude to CONACYT for a doctorate scholarship. We gratefully acknowledge A. Tejada, M. Canseco, D. Cabrero and G. Cedillo for the technical assistance.

#### References

- [1] Late Gothic Florentine painter, Encyclopaedia Britannica 2005, p. 1370.
- [2] S. Remy, S. Mujtaba Shah, C. Martini, G. Poize, O. Margeat, A. Heynderickx, J. Ackermann, F. Fages, *Dyes Pigments* 89 (2011) 193–336.
- [3] S.H. Furukawa, K. Kuroda, *Chem. Mater.* 13 (2001) 2722–2729.
- [4] O.S. Wolfbeis, L.J. Weis, M.J.P. Leiner, W.E. Ziegler, *Anal. Chem.* 60 (1988) 2028.
- [5] N.A.J.M. Sommerdijk, A. Poppe, C.A. Gibson, J.D. Wright, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 565.
- [6] E. Lima, P. Bosch, S. Loera, I.A. Ibarra, H. Laguna, V. Lara, *Appl. Clay Sci.* 42 (2009) 478–482.
- [7] S.J. Lim, C.J. Carling, C.C. Warford, D. Hsiao, B.D. Gates, N.R. Branda, *Dyes Pigments* 89 (2011) 230–235.
- [8] E. Pérez-Ramírez, E. Lima, A. Guzmán, *Dyes Pigments* 120 (2015) 161–168.
- [9] D. Bonerz, K. Würth, F. Will, C. Patz, P. Quast, S. Hillebrand, *Dtsch. Lebensmitt. Rundsch.* 107 (2011) 24–32.
- [10] M. Holzwarth, S. Korhummel, D.R.R. Kammerer, R. Carle, *Eur. Food Res. Technol.* 235 (2012) 1171–1180.
- [11] E. Lima, M.J. Martínez-Ortiz, E.M. Fregoso, J. Méndez-Vivar, *Stud. Surf. Sci. Catal.* (2007) 2110–2115.
- [12] H. Aceredo, *Int. J. Food Sci. Technol.* 44 (2009) 2365–2376.
- [13] H. Huga, M. Badera, P. Maira, T. Glatzel, *Dyes Pigments* 115 (2014) 216–225.
- [14] A. Doménech, M.T. Doménech-Carbó, M. Sánchez Del Río, M.L. Vázquez De Agredos Pascual, E. Lima, *New J. Chem.* 33 (2009) 2371–2379.
- [15] E. Lima, A. Guzmán, M. Vera, J.L. Rivera, J. Fraissard, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 4556–4563.
- [16] M. Kopeska, T. Lojewski, J. Lojewska, *Anal. Bioanal. Chem.* 399 (2011) 3271–3283.
- [17] S. Rangitha, G. Rajarajan, T.S. Gnanendra, P.M. Anbarasan, V. Aroulmoji, *Spectrochim. Acta A* 149 (2015) (2015) 997–1008.
- [18] E. Prestsch, P. Bühlmann, M. Badertscher, *Structure Determination of Organic Compounds*, fourth ed. Springer, 2009.
- [19] L. Wang, A. Roitberg, C. Meuse, A.K. Gaigalas, *Spectrochim. Acta A* 57 (2001) 1781–1791.
- [20] Y. Cai, M. Sun, H. Wu, R. Huang, H. Corke, *J. Agric. Food Chem.* 46 (1998) 2063–2070.
- [21] E. Lippmaa, A. Samoson, M. Magi, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1730–1735.
- [22] D. Coster, A. Blumenfeld, J.J. Fripiat, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 6201–6211.
- [23] J.S. Valente, S. Falcón, E. Lima, M.A. Vera, P. Bosch, E. López-Salinas, *Microporous Mesoporous Materials* 94 (2006) 277–282.