

## Adsorción y fotólisis de verde de malaquita sobre arcilla caolinítica Adsorption and photolysis of malachite green on kaolinite clay

M. I. Mejía-Guerrero <sup>a</sup>, B. Ildelfonso-Ojeda <sup>b</sup>, J. R. Contreras-Bárbara <sup>c</sup>, D. A. Fábila-Bustos <sup>b</sup>  
M. P. Falcón-León <sup>d</sup>, M. Hernández-Chávez <sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

<sup>b</sup> Distrito de Educación, Salud, Ciencia, Tecnología e Innovación, Instituto Politécnico Nacional, San Agustín Tlaxiaca, 42162, Hidalgo, México.

<sup>c</sup> Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería Campus Palenque, Instituto Politécnico Nacional, 29960, Palenque, Chiapas, México.

<sup>d</sup> Departamento de Ingeniería en Biotecnología, Universidad Politécnica de Pachuca, 43830, Zempoala, Hidalgo, México.

### Resumen

En este trabajo se investigó la adsorción y fotólisis del colorante verde de malaquita sobre una arcilla caolinítica de la región de Agua Blanca, Hidalgo. El estudio exploró el impacto de diversas variables del proceso, como la concentración de la arcilla, la concentración de verde de malaquita, la radiación solar, la velocidad de agitación y la combinación de adsorción con luz UV. Los resultados mostraron que cada variable afecta de manera significativa la eficiencia de la degradación del colorante. Se llevaron a cabo experimentos con 100 mg de arcilla los cuales fueron expuestos a 100 mL de soluciones de verde de malaquita a diferentes concentraciones en un reactor de vidrio. Cabe mencionar que con la irradiación solar se alcanza una eficiencia del 42% en la remoción del verde de malaquita, además de que existe una relación directa entre la velocidad de agitación y la eficiencia de remoción del colorante. La combinación de adsorción con la arcilla caolinítica y luz UV se identificó como un método más eficiente para la eliminación del verde de malaquita en solución.

**Palabras Clave:** Verde de malaquita, adsorción, fotólisis, caolín.

### Abstract

This work investigated the adsorption and photolysis of malachite green dye on kaolinitic clay from the region of Agua Blanca, Hidalgo. The study explored the impact of several process variables, such as clay concentration, malachite green concentration, solar radiation, agitation speed, and the combination of adsorption with UV light. The results show that each variable significantly affects the dye degradation efficiency. Experiments were carried out with 100 mg of the clay exposed to 100 mL of malachite green solutions at different concentrations in a glass reactor. It is worth mentioning that with solar irradiation 42% efficiency in the removal of malachite green is achieved, in addition to the fact that there is a direct relationship between the agitation speed and the removal efficiency of the dye. The combination of adsorption with kaolinitic clay and UV light was identified as a more efficient method for the removal of malachite green in solution.

**Keywords:** Malachite green, adsorption, photolysis, kaolin.

## 1. Introducción

El verde de malaquita (VM) (Figura 1) se considera una sal, como cloruro u oxalato, se usa para teñir seda, lana, papel y algodón, así como para tratar infecciones fúngicas en huevos de peces. De igual manera, funciona como fluorocromo, fármaco antifúngico, agente teratogénico y colorante histológico (Mendez et al., 2007). En la Unión Europea,

Estados Unidos de Norteamérica, Reino Unido, Australia, Canadá y Vietnam, se ha prohibido el uso de VM en animales para la producción de alimentos, dado su potencial tóxico y los efectos adversos que puede tener en la salud humana (Oplatowska et al., 2011).

En el año 1978, el uso de VM fue restringido en criaderos de peces en Estados Unidos de Norteamérica y en la Unión

\*Autor para la correspondencia: mhernandezch@ipn.mx

**Correo electrónico:** me440407@uaeh.edu.mx (María Isabel Mejía-Guerrero), mhernandezch@ipn.mx (Macaria Hernández-Chávez)\*, bildefonso1601@alumno.ipn.mx (Betsabé Ildelfonso-Ojeda), jcontrerasb@ipn.mx (José Roberto Contreras-Bárbara), dfabilab@ipn.mx (Diego Adrián Fábila-Bustos), marthafalcon@upp.edu.mx (Martha Patricia Falcón-León)

Europea, en este último porque no se encuentra registrado como medicamento veterinario (Bergwerff & Scherpenisse, 2003). El límite mínimo de rendimiento requerido (MRPL) establecido por la Unión Europea es de 2 µg/kg en alimentos de origen animal (Bilandžić et al., 2012).

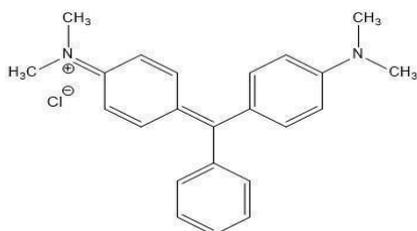


Figura 1. Estructura del verde de malaquita.

El tratamiento de efluentes coloreados sigue siendo un desafío ambiental que no se ha resuelto para obtener un alto rendimiento mediante un proceso estable, sostenible y económico. Actualmente existen métodos utilizados para tratar aguas residuales, entre ellos destacan la adsorción, coagulación, oxidación avanzada y separación por membranas. La adsorción es un proceso fisicoquímico por el cual una sustancia presente en una fase móvil, líquida o gas se retiene en la superficie de un material sólido. Así, cuando un sólido se pone en contacto con un gas o un líquido, se produce una interacción con su superficie que compensa las fuerzas residuales, provocadas por la atracción y retención sobre su superficie de las moléculas del gas o líquido (Volzone, 2017). La especie que se adsorbe se llama adsorbato y la especie que adsorbe se denomina adsorbente (Arias et al., 2009). La adsorción es un método efectivo para eliminar contaminantes tóxicos de soluciones acuosas. Se han estudiado materiales de bajo costo, como zeolitas, arcillas, talcos, diatomitas, óxidos inorgánicos, turbas, ligninas de carbón activado y polisacáridos, para adsorber contaminantes en aguas residuales (Budnyak et al., 2018).

Una de las arcillas más utilizadas es el caolín, debido a su gran área superficial específica (Secretaría de Economía, 2018), es un silicato de aluminio hidratado que se forma a partir de feldespatos mediante procesos de alteraciones hidrotermales y meteóricas, la arcilla con un alto porcentaje de mineral caolinita tiene la fórmula química  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  (Maresch y Medenbach, 1990).

Debido a que Hidalgo es un estado que cuenta con minas ricas en arcillas caoliníticas es importante explorar su potencial para su uso como adsorbente y así abatir la contaminación, para ello se propuso realizar el estudio de adsorción de VM, y uso de la radiación UV para analizar su efecto en la fotodegradación del VM.

## 2. Desarrollo experimental

Para todas las pruebas de fotólisis se utilizó VM grado reactivo (Reasol). Con dicho reactivo se prepararon soluciones de 20, 40, 60, 80, 100, 150 y 200 ppm para la obtención de la

curva de calibración. La arcilla caolinítica utilizada se obtuvo de las minas de Agua Blanca, Hgo., fue reportada previamente (Hernández et al., 2020). Antes de realizar las pruebas de adsorción, se secaron 2 g de caolín a 100 °C durante 3 h. Para evaluar el efecto de la arcilla en la adsorción del VM se realizaron pruebas en un reactor de vidrio, donde en un vaso de precipitado se añadió 100 mL de la solución de VM a 100 mg de la arcilla tipo caolinítica, manteniendo un pH de 8.8 y una temperatura de 24°C. La adsorción se llevó a cabo a diferentes condiciones experimentales. El efecto de la arcilla caolinítica se determinó variando la cantidad añadida de caolín al sistema, utilizando una solución de 150 ppm de VM. La evaluación de la concentración del VM se realizó agregando 100 mg de arcilla a diferentes concentraciones del colorante (50 ppm, 100 ppm, 150 ppm y en algunos casos hasta 200 ppm). El efecto de la agitación de la solución se evaluó utilizando 100 mg de arcilla y una concentración de 150 ppm de colorante, aplicando tres velocidades de agitación distintas: 300, 400 y 500 rpm. La evaluación del efecto de la radiación se realizó empleando luz artificial con una longitud de onda de 365 nm y luz solar. Los experimentos llevados a cabo usando radiación solar natural se realizaron en un horario de 9:00-12:00 h donde los valores de irradiancia reportados eran más altos. Para todos los análisis, los sistemas se agitaron a 500 rpm a temperatura ambiente, y se tomaron muestras cada 15 minutos durante 75 minutos, hasta estabilizar las mediciones. Se tomaron alícuotas de 5 mL, las cuales se centrifugaron a 4000 rpm durante 15 minutos, y posteriormente se midieron las absorbancias en celdas de cuarzo utilizando un espectrofotómetro JENWAY 6850 UV/Vis.

La eficiencia de la remoción del colorante se calculó con la ecuación 1, donde  $C_0$  y  $C_t$  son las concentraciones de colorante en solución (ppm) en los tiempos de adsorción 0 y  $t$ , respectivamente (Moumen et al., 2022).

$$\text{Remoción de colorante (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

## 3. Discusión de resultados

La longitud de onda utilizada como referencia para determinar el cambio de absorbancia en el VM es de 615-618 nm y 425 nm (Sabnis, 2008). En la figura 2 se muestra el espectro típico UV-Vis del VM a diferentes concentraciones. Para realizar la cuantificación del VM se siguió la banda de absorción de 617 nm y con ella se construyó una curva de calibración.

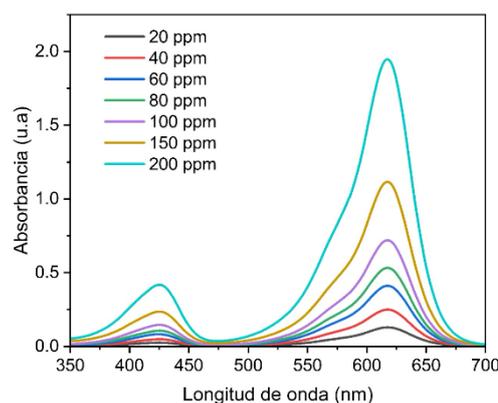


Figura 2. Espectro de absorción UV-Vis del verde de malaquita a diferentes concentraciones.

### 3.1 Efecto de la cantidad de arcilla tipo caolinítica.

El efecto de la cantidad de arcilla tipo caolinítica añadida sobre la adsorción de VM es un factor clave en la eficiencia del proceso de remoción. Los resultados mostraron una tendencia clara: a medida que se incrementa la cantidad de caolín en la solución, la eficiencia de adsorción aumenta de manera notable (Figura 3). Al incrementar la cantidad de caolín, se observó una mejora sustancial en la eficiencia del proceso de adsorción. Esta mejora se ve favorecida por el aumento de la superficie disponible y el número de sitios activos, lo que permite una mayor captación de moléculas de colorante (Castellar et al., 2013). Según Hernández y colaboradores, la caracterización del área de superficie específica para la arcilla caolinítica utilizada es de 22.019 m<sup>2</sup>/g, lo que aumenta la probabilidad de interacción entre las moléculas adsorbidas y los sitios activos del material. En estos casos, el sistema no alcanza la saturación tan rápidamente, lo que resulta en una mayor eliminación del colorante de la solución. Este comportamiento es consistente con lo esperado, ya que añadir más adsorbente suele aumentar la capacidad total de adsorción en sistemas de este tipo.

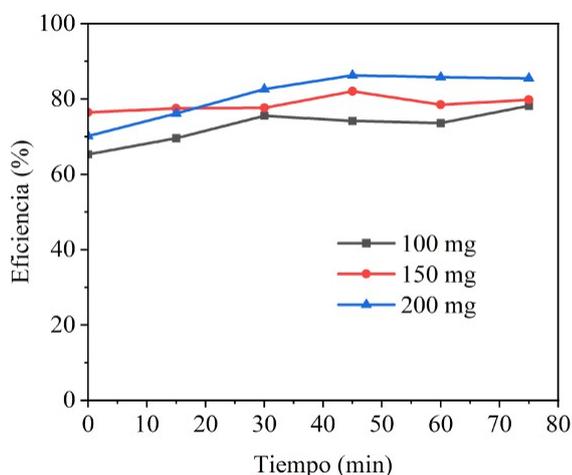


Figura 3. Efecto del peso de la arcilla en la adsorción de VM a 150 ppm.

### 3.2 Efecto de la concentración de VM.

El estudio sobre la adsorción de colorante en solución acuosa mediante el uso de una arcilla caolinítica muestra que, al variar la concentración de VM y manteniendo constante el peso de la arcilla las soluciones con concentraciones menores de VM presentaron una mayor eficiencia de remoción en comparación con las soluciones más concentradas, figura 4. Este comportamiento sugiere que se alcanza el equilibrio de adsorción-desorción entre la cantidad de colorante y el número de sitios activos en la superficie del caolín, este fenómeno juega un papel crucial en la eficiencia del proceso. En la figura 5 se muestra el color que adquiere la arcilla después de terminar el proceso de adsorción.

En soluciones con bajas concentraciones de colorante permite que la mayoría de estas interactúen directamente con los sitios activos disponibles en la superficie de la arcilla caolinítica. En soluciones de concentraciones más altas, la búsqueda de sitios activos disponibles aumenta debido a una mayor cantidad de moléculas de colorantes en la solución, lo que provoca una menor eficiencia de adsorción.

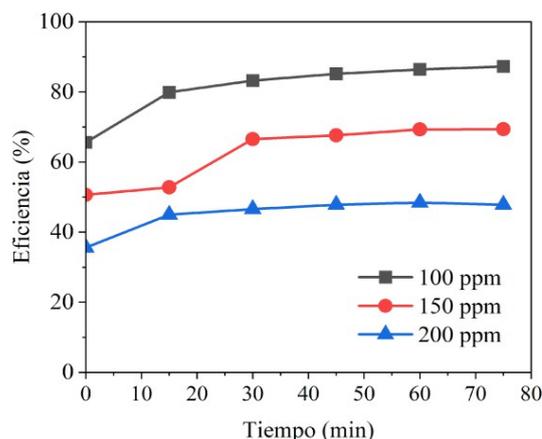


Figura 4. Efecto de las concentraciones del VM en la adsorción en 100 mg de caolín.

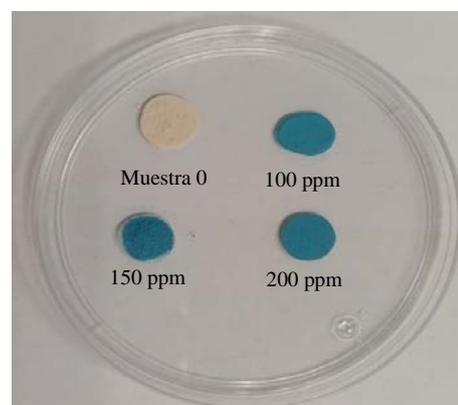


Figura 5. Muestras de arcillas al finalizar el proceso de adsorción del VM a diferentes concentraciones.

### 3.3 Efecto de la agitación.

La agitación disminuye la capa límite de la partícula del adsorbato y mejora la transferencia de masa externa (Singh, 2016) que se manifiesta en un aumento de la eficiencia de la adsorción del verde de malaquita, de 58.86 % a 300 rpm; 65.84 % a 400 rpm; 87.28 % a 500 rpm.

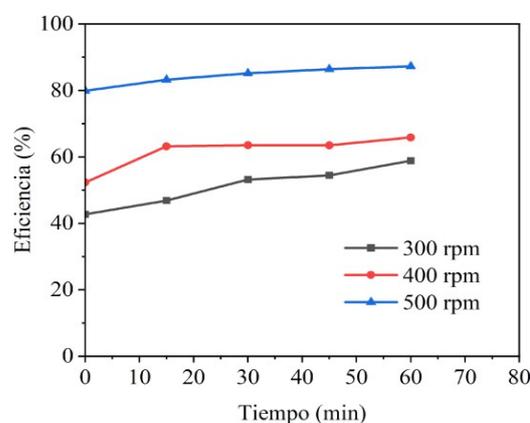


Figura 6. Efecto de la agitación en la adsorción de una solución de 150 ppm de VM sobre 100 mg de arcilla caolinítica.

### 3.4 Efecto de la luz ultravioleta.

En la figura 7 se presenta la eficiencia de la fotodegradación del VM a diferentes concentraciones: 50 ppm, 100 ppm y 150 ppm, al someter la muestra a una radiación UV con longitud de onda de 365 nm. Los resultados indican que, a menor concentración, el efecto de fotólisis es más pronunciado, alcanzando un equilibrio del 35% de forma similar con una concentración de 100 ppm de 32%. En contraste, a la mayor concentración, la eficiencia de degradación se reduce significativamente, quedando en solo un 5%. Esta comparación resalta la importancia de la concentración en el proceso de degradación del colorante.

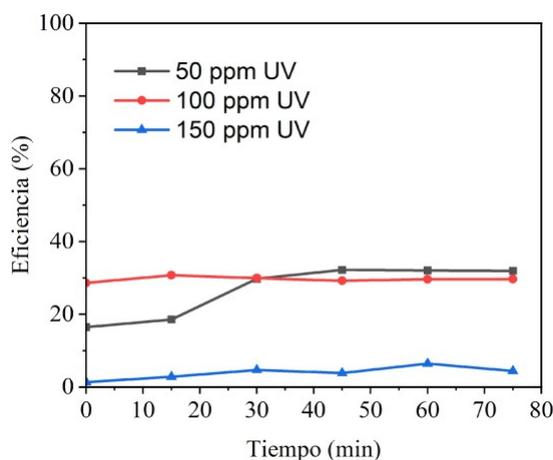


Figura 7. Efecto de la irradiación con luz UV artificial sobre el VM.

La intensidad de la luz y la longitud de onda de la radiación modifican la tasa de degradación de contaminantes el cual es inversamente proporcional a la concentración del colorante (Sen et al., 2022).

### 3.5 Efecto de la irradiancia solar.

El uso de reactores con sistemas de luz UV para el tratamiento de aguas son costosos, por esta razón se optó por explorar la posibilidad de realizar el experimento haciendo uso de la irradiancia solar, aprovechando que Pachuca de Soto cuenta con aproximadamente 7 meses de días soleados. En este estudio, se realizaron pruebas con el colorante verde de malaquita a una sola concentración de 150 ppm, utilizando 100 mg de arcilla caolinítica. En la figura 8 se muestran los valores de irradiancia reportados entre las 9:00 y 12:00 h, horas en las que se realizaron las pruebas ya mencionadas. Se observaron variaciones considerables en el tiempo de prueba debido a cambios climatológicos. En la figura 9 se muestra la eficiencia de adsorción del colorante alcanzada durante 3 h, lo que indica que el uso de 100 mg de arcilla caolinítica en combinación con la irradiancia solar puede ser efectivo en el tratamiento de colorantes. Esta estrategia permite aprovechar la variedad de longitudes de onda disponibles para mejorar la capacidad de adsorción de los contaminantes en la solución.

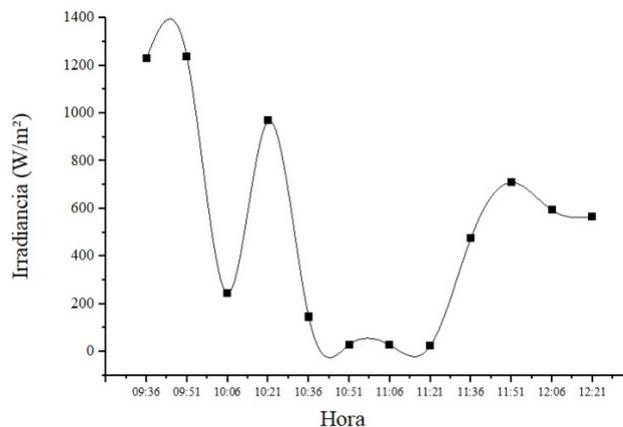


Figura 8. Valores de irradiancia solar reportados de 9:00 a 12:00 h.

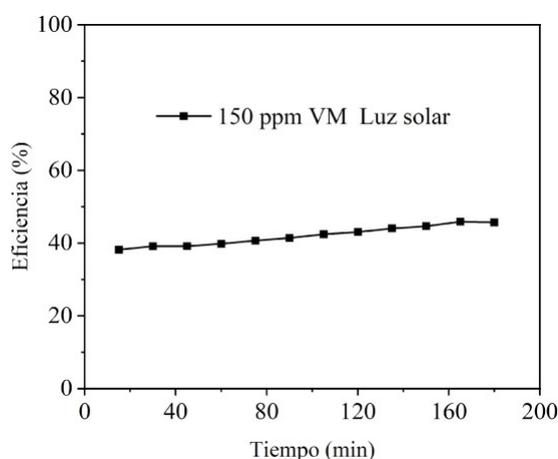


Figura 9. Efecto de la irradiación solar sobre una solución de VM a 150 ppm.

### 3.6 Efecto de la remoción del VM con adsorción y fotodegradación simultánea.

Para evaluar el efecto de la remoción del colorante verde de malaquita por adsorción con arcilla caolinítica y fotodegradación asistida con una lámpara UV a una longitud de onda 365 nm, se utilizó una solución de VM a 150 ppm, agitándose a 500 rpm. Como se puede observar en la figura 10 la eficiencia en la remoción del VM aumenta en el proceso simultáneo de adsorción y fotodegradación comparado a la adsorción simple alcanzando un valor de 52% a 150 ppm; 75% a 100 ppm; 69% a 50 ppm. Esto indica que existe un efecto aditivo entre la adsorción y fotodegradación. El equilibrio entre la adsorción, desorción y fotólisis se alcanza después de los 30 min como se muestra en la figura antes mencionada.

Hay un efecto entre la adsorción y la irradiación con luz UV al VM, es decir, existe un aumento de la eficiencia de la remoción del VM se debe a que la luz UV con longitud de onda de 365 nm fue suficiente para provocar una desestabilización en la estructura del VM y así promover la ruptura de los enlaces para obtener moléculas más pequeñas, otra posible respuesta es que pudieron haberse generado radicales libres que son especies químicas muy reactivas que a su vez son capaces de interactuar con el VM para degradarlo.

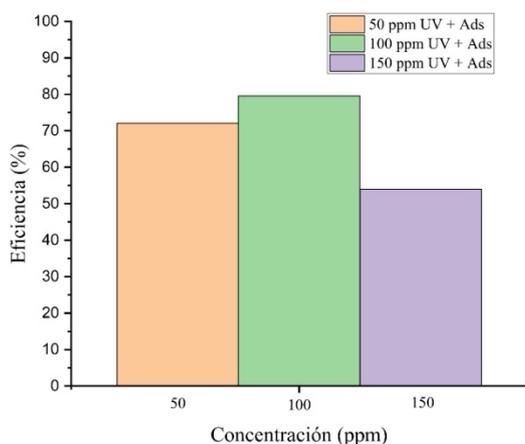


Figura 10. Efecto de la adsorción del VM sobre caolín y la irradiación con luz UV.

#### 4. Conclusiones

Este estudio evidenció que la adsorción del verde de malaquita a través de los procesos previamente evaluados está notablemente afectada por diferentes variables del procedimiento. La cantidad de arcilla caolinítica resultó ser crucial, ya que, al aumentar la cantidad de adsorbente, mejora la capacidad de adsorción en su superficie. Así mismo, la concentración del colorante demostró ser un factor importante, ya que, en niveles bajos, tanto la adsorción como la fotólisis bajo luz UV mostraron una mayor eficiencia gracias a una mejor penetración de la luz. Por otro lado, la velocidad de agitación juega un papel significativo al asegurar una adecuada dispersión del verde de malaquita y el adsorbente, lo que facilitó una mejor interacción entre las moléculas del colorante y los sitios activos del adsorbente.

La combinación de adsorción del verde de malaquita sobre la arcilla caolinítica junto con la irradiación con luz UV representa la condición más efectiva para alcanzar una mayor eficiencia en la adsorción de VM.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen a la Secretaría de Investigación y Posgrado (SIP) del Instituto Politécnico Nacional (IPN) por el apoyo económico recibido a través del Proyecto SIP-20242780. Así mismo, Betsabé Ildelfonso Ojeda agradece por la Beca de Estudio de Posgrado en el Programa de Maestría en Ingeniería y Diseño de Sistemas Sostenibles del IPN y la Beca de Estímulo Institucional de Formación de Investigadores (BEIFI) del IPN.

#### Conflicto de intereses

Los autores declaran que no existen conflictos de intereses.

#### Referencias

- Arias J. M., Paternina E. y Barragán D. (2009). Adsorción física sobre sólidos: Aspectos termodinámicos. *Quim. Nova*, Vol. 32(5), 1350-1355. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000500046>
- Bergwerff, A. A., & Scherpenisse, P. (2003). Determination of residues of malachite green in aquatic animals. *Journal of Chromatography. B, Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 788(2), 351–359. [https://doi.org/10.1016/s1570-0232\(03\)00042-4](https://doi.org/10.1016/s1570-0232(03)00042-4)
- Bilandžić, N., Varenina, I., Kolanović, B. S., Oraić, D., & Zrnčić, S. (2012). Malachite green residues in farmed fish in Croatia. *Food Control*, 26(2), 393–396. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2012.02.001>
- Budnyak, T. M., Aminzadeh, S., Pylypchuk, I. V., Sternik, D., Tertykh, V. A., Lindström, M. E., & Sevastyanova, O. (2018). Methylene Blue dye sorption by hybrid materials from technical lignins. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 4997–5007. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.041>
- Castellar, Grey, Angulo, Edgardo, Zambrano, Alejandra, & Charris, Dianis. (2013). Equilibrio de adsorción del colorante azul de metileno sobre carbón activado. *Revista U.D.C.A Actualidad & Divulgación Científica*, 16(1), 263-271. Retrieved September 09, 2024, from [http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0123-42262013000100030&lng=en&tlng=es](http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0123-42262013000100030&lng=en&tlng=es).
- Chávez, M. H., Ramírez, M. V., González, A. H., Serrano, J. G., Ramírez, A. C., Serrano, J. R., & Alvarado, R. S. (2020). Thermodynamic analysis of the influence of potassium on the thermal behavior of kaolin raw material. *Physicochemical Problems Of Mineral Processing*, 57(1), 39-52. <https://doi.org/10.37190/ppmp/128393>
- Moumen, A., Belhocine, Y., Sbei, N., Rahali, S., Ali, F. A. M., Mechati, F., Hamdaoui, F., & Seydou, M. (2022). Removal of malachite green dye from aqueous solution by catalytic wet oxidation technique using Ni/kaolin as catalyst. *Molecules* (Basel, Switzerland), 27(21), 7528. <https://doi.org/10.3390/molecules27217528>
- Oplatowska, M., Donnelly, R. F., Majithiya, R. J., Glenn Kennedy, D., & Elliott, C. T. (2011). The potential for human exposure, direct and indirect, to the suspected carcinogenic triphenylmethane dye Brilliant Green from green paper towels. *Food and Chemical Toxicology: An International Journal Published for the British Industrial Biological Research Association*, 49(8), 1870–1876.
- Sabnis, R. W. (2008). *Handbook of acid-base indicators*. CRC Press. Secretaría de Economía. (2018). *Perfil de mercado de caolín*. [https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/419264/Perfil\\_Caol\\_n\\_2018\\_T\\_.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/419264/Perfil_Caol_n_2018_T_.pdf)
- Sen, S., Das, C., Ghosh, N. N., Baildya, N., Bhattacharya, S., Khan, M. A., Sillanpää, M., & Biswas, G. (2022). Is degradation of dyes even possible without using photocatalysts? – a detailed comparative study. *RSC Advances*, 12(53), 34335–34345. <https://doi.org/10.1039/d2ra05779d>
- Singh, G., Nakade, P. G., Chetia, D., Jha, P., Mondal, U., Kumari, S., & Sen, S. (2016). Kinetics and mechanism of phase transfer catalyzed synthesis of aromatic thioethers by H<sub>2</sub>S-rich methyldiethanolamine. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 37, 190-197. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.03.022>
- Volzone Cristina (2017) Evaluación sobre el uso de arcillas para la adsorción de colorantes utilizados en la industria textil. (2017). [Tesis de Doctorado de la Universidad Nacional de La Plata]. [https://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/59441/Documento\\_completo.Y.Martinez%20Stagnaro%20versi%C3%B3n%20final.pdf?sequence=3&isAllowed](https://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/59441/Documento_completo.Y.Martinez%20Stagnaro%20versi%C3%B3n%20final.pdf?sequence=3&isAllowed)