

DOI: <https://doi.org/10.47300/actasidi-unicyt-2025-75>

# ADSORCIÓN DE COLORANTES TEXTILES AZOICOS (REACTIVE BLACK 5 Y 8) SOBRE HIDROGEL DE QUITOSANO ENTRECruzADO: ESTUDIO COMPUTACIONAL

**Yupa-Contreras, Wilfredo Ángel**

Instituto Tecnológico de Aguascalientes  
Aguascalientes, México

R24153081@aguascalientes.tecnm.mx

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9922-093X>

**Rangel-Vázquez, Norma Aurea**

Instituto Tecnológico de Aguascalientes  
Aguascalientes, México

norma.rv@aguascalientes.tecnm.mx

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8371-0352>

## RESUMEN

Los colorantes textiles *Reactive Black 5* (RB5) y *Reactive Black 8* (RB8) son ampliamente utilizados en la industria textil a pesar de su impacto negativo al medio ambiente. Una solución eficaz, a este problema, es la adsorción mediante el uso de polímeros naturales basados en quitosano. Sin embargo, es necesario conocer en profundidad los mecanismos involucrados a nivel atómico y/o molecular. El presente estudio pretende identificar los mecanismos de adsorción de los colorantes RB5 y RB8 sobre el hidrogel de quitosano entrecruzado con glutaraldehído (Q/G) mediante el método semiempírico PM3. Los resultados indican que la adsorción se lleva a cabo espontánea y exotérmicamente, con  $\Delta G_{Ads}$  de -33.47 y -43.98 Kcal/mol para RB5 y RB8, donde el hidrogel muestra mayor afinidad por RB8. La adsorción es del tipo químico; sin embargo, los  $\Delta G_{Ads}$  difieren ampliamente de los valores experimentales, ya que la simulación no considera el efecto de la temperatura y el solvente. Se concluyó que los colorantes se ubican en paralelo a la superficie del adsorbente y que el mecanismo de adsorción involucra posibles interacciones, puentes de hidrogeno y del tipo n- $\pi$ , que son afectados por las dimensiones y carácter hidrofóbico de los colorantes.

**Palabras clave:** Colorantes, Mecanismo de adsorción, Propiedades QSAR, Semiempírico PM3, Simulación molecular.

## ABSTRACT

The textile dyes *Reactive Black 5* (RB5) and *Reactive Black 8* (RB8) are widely used in the textile industry despite their negative environmental impact. An effective solution to this problem is adsorption using natural polymers based on chitosan. However, it's necessary to know in depth the involved mechanism adsorption at the atomic/molecular level. The study aims to identify the mechanism adsorption of RB5 and RB8 dyes on the glutaraldehyde cross-linked chitosan hydrogel (Q/G) using the semi-empirical method PM3. The results show that adsorption takes place spontaneously and exothermically with  $\Delta G_{Ads}$  values of -33.47 y -43.98 Kcal/mol for RB5 and RB8, where the hydrogel shows greater affinity for RB8. Adsorption is of the chemical type, however, the  $\Delta G_{ads}$  differ widely from the experimental values since the simulation doesn't consider the effect of temperature and solvent media. It was concluded that the dyes are aligned parallel to the adsorbent's surface and that adsorption mechanism involves possible interactions,

hydrogen and n- $\pi$  type bonds which are affected by the dimensions and hydrophobic character of the dyes.

**Keywords:** Adsorption mechanism, Dyes, Molecular simulation, QSAR properties, Semiempirical PM3.

## 1. INTRODUCCIÓN

La química computacional permite determinar mecanismos de adsorción a nivel atómico y molecular de diversos materiales. La estructura y grupos funcionales del quitosano permiten su interacción con diversos colorantes a través de diversos mecanismos de adsorción, cuya identificación es crucial para el diseño y desarrollo de nuevos adsorbentes con mayor capacidad de adsorción (Aramesh et al., 2021). Por lo tanto, el presente estudio tiene como objetivo identificar los mecanismos de adsorción de los colorantes RB5 y RN8 en el hidrogel Q/G mediante la química computacional.

## 2. MARCO CONCEPTUAL

En los últimos años, se han publicado diversos estudios sobre la remoción del colorante RB5, mediante el uso de la química computacional; El Idrissi et al. (2024) identificaron, mediante cálculos DFT (Density functional theory), el coagulante más efectivo para la remoción de RB5; El Nemr et al. (2014) estudiaron la relación entre la estructura molecular de RB5 y su eficiencia como inhibidor de la corrosión, mediante cálculos DFT y Flores López et al. (2018) estudiaron el mecanismo de adsorción de RB5 mediante el cálculo de las propiedades QSAR y los mapas de potencial electrostático (MPE). Sin embargo, se ha identificado la falta de estudios computacionales relacionados con el hidrogel Q/G y el colorante RN8.

Los estudios previos hacen énfasis en el uso de descriptores moleculares del colorante omitiendo al adsorbente. Un enfoque alternativo se basa en el cálculo de la energía de adsorción ( $E_{Ads.}$ ) que toma en consideración el adsorbente; sin embargo, su alto costo computacional para explorar diversas configuraciones óptimas es una limitación (Malloum et al., 2023). Una alternativa al cálculo DFT, para sistemas de grandes, es el uso de un cálculo secuencial de mecánica molecular (MM) y métodos semiempíricos, que aprovechan la rapidez en el cálculo del primero, y la precisión en los resultados del segundo.

La MM basada en las leyes de la física clásica, y que representa las moléculas como un conjunto de esferas (átomos) unidas por resortes (enlaces), es rápida y permite modelar sistemas extensos; sin embargo, no proporciona información electrónica del sistema y para su aplicación requiere del uso de campos de fuerza, como el modelo CHARMM (Cuevas & Córtes, 2003). Por otra parte, los métodos semiempíricos son adecuadas para moléculas medianas y grandes. Estos métodos incorporan de parámetros basados en datos teóricos y/o experimentales, a fin de acelerar los cálculos y reducir el error introducido por las simplificaciones. El modelo semiempírico PM3 (Parametric Method 3) representa exactamente los enlaces puente de hidrógeno y predice con mayor precisión los calores de formación, a través de una mejora en el método de optimización.

## 3. MATERIALES Y MÉTODOS

Las optimizaciones se realizaron utilizando el software Hyperchem® con el modelo semiempírico PM3; mediante el algoritmo de Polak-Ribiere, con un criterio de convergencia de 0.01 Kcal/(Å.mol) y 10000 ciclos.

Las geometrías moleculares óptimas de los colorantes se obtuvieron mediante una pre-optimización inicial, utilizando el comando *Configurational Search* con el campo de fuerza CHARMM; seguida de una optimización.

El hidrogel Q/G se representó mediante su oligómero, considerando un porcentaje de desacetilación del 75%. La estructura se construyó utilizando el comando *Sugar Builder*, que comprende de dos cadenas de quitosano unidas por una molécula de glutaraldehído; las cadenas

de quitosano se conformaron de tres anillos de GlcN (Glucosamina) y un anillo de GlcNAc (N-acetil-glucosamina) en sus formas isoméricas β-D, unidas mediante un enlace glucosídico 1→4; posteriormente, se optimizó la estructura molecular.

Las propiedades reportadas para los sistemas Hidrogel-Colorante fueron: las energías moleculares ( $\Delta G$  y  $\Delta H_{\text{form.}}$ ), mapas de potencial electrostático (MPE's) y las propiedades QSAR (área superficial, volumen y coeficiente de reparto (Log P)); los  $\Delta G_{\text{Ads.}}$  de los sistemas Hidrogel-colorante se calcularon mediante la ecuación (1).

$$\Delta G_{\text{Ads.}} = \Delta G_{\text{Sistema}} - (\Delta G_{\text{Hidrogel}} + \Delta G_{\text{Colorante}}) \quad (1)$$

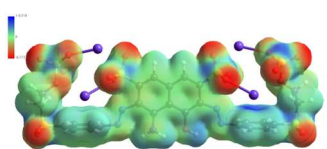
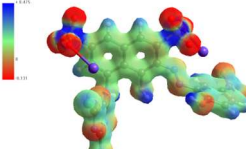
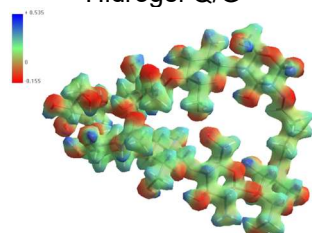
## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. Caracterización de los compuestos

Las energías moleculares negativas, reportadas en la Tabla 1, determinaron que estos compuestos se producen espontánea y exotérmicamente; con el siguiente orden de estabilidad: hidrogel Q/G > RB5 > RB8. El hidrogel debe su estabilidad a sus múltiples interacciones puentes de hidrógeno intramolecular. El RB5 es más estable que RB8 debido a que posee un sistema conjugado más extenso, mayor cantidad de anillos aromáticos y dos grupos etilsulfona (-S(=O)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) muy estables.

**Tabla 1**

*Parámetros energéticos y geométricos de los compuestos en estudio*

	RB5	RB8	Hidrogel Q/G
Estructuras moleculares			
	Energías moleculares		
	$\Delta G$ (Kcal/mol)	-275276.6	-189465.3
$\Delta H_{\text{form.}}$ (Kcal/mol)	-787.2	-228.1	-1666.7 (-1470.4)
Propiedades QSAR			
Área superficial (Å <sup>2</sup> )	977.0 (1127.0)	764.1	1514.1 (1320.4)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	1852.1 (1997.23)	1336.2	3276.8 (3450.2)
Log P	3.78 (-6.55)	5.29	-12.69

*Nota.* Los valores en paréntesis son los reportados por Ávila-Camacho & Rangel-Vázquez (2024) y El Nemr et al. (2014).

La Tabla 1 mostró que el hidrogel, al ser una macromolécula, posee una mayor área superficial que favoreció a la adsorción; y el colorante RB8 tiene el menor volumen, lo que facilitó su difusión hacía más sitios activos, resultando en una mayor capacidad de adsorción, a diferencia del colorante RB5. Los colorantes son hidrofóbicos (Log P > 0), aunque son solubles en agua; estos resultados podrían indicar una tendencia en la solubilidad de estos compuestos, ya que RB5 es más soluble que RB8, según sus solubilidades 617.0 y ~ 90.0 g/L, respectivamente. El Nemr et al. (2014) reportaron un Log P de -6.55 para RB5; debido a la presencia de grupos -SO<sub>3</sub>H con capacidad de formar enlaces puente de hidrógeno a diferencia de los grupos -SO<sub>3</sub>Na.

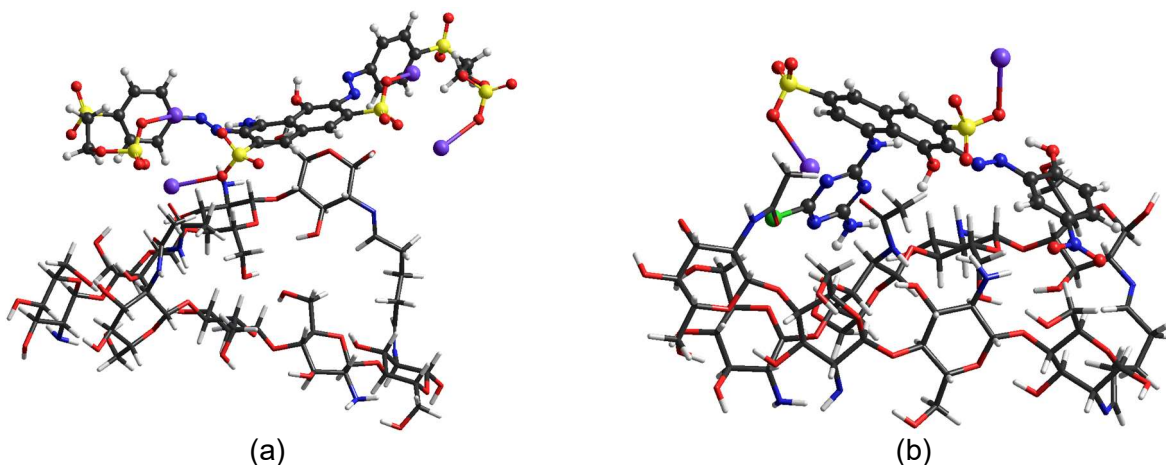
#### 4.2. Caracterización de los sistemas Hidrogel-Colorante

La Figura 1 muestra que el arreglo óptimo de los colorantes RB5 y RB8 es aquella donde el colorante se ubica paralela a la superficie del adsorbente. Esto se podría deber a que una mayor área de contacto entre el colorante e hidrogel favorece a las interacciones entre ambas. Los valores de  $\Delta G$  (-779832 y -694031 kcal/mol) y  $\Delta H_{\text{form.}}$  (-2487 y -1938 kcal/mol) para los sistemas hidrogel-RB5 e hidrogel-RB8, respectivamente; indicaron que estas estructuras se formaron exotérmica y espontáneamente; por lo tanto, son estables. Además, los valores de  $\Delta G_{\text{Ads.}}$  para los colorantes RB5 (-33.47 kcal/mol) y RB8 (-43.98 kcal/mol) indicaron una mayor afinidad del hidrogel por el colorante RB8.

Sin embargo, Filipkowska (2006) reportó que el colorante RB5 fue más afín al adsorbente de quitosano que el colorante RB8, debido a que posee mayor número de anillos bencénicos y grupos  $-\text{SO}_3\text{Na}$ . Esta diferencia fue atribuida al arreglo que posee RB5 en el adsorbente (Figura 1(a)), donde 2 grupos  $-\text{SO}_3\text{Na}$  y  $-\text{S}(\text{O})_2-$  no interactúan con el hidrogel debido a las dimensiones del colorante, reduciendo las interacciones, como reportó Freire et al. (2020). Por otro lado, los grupos p-nitrofenol y s-triazina disustituido de RB8 interactúan favorablemente con el hidrogel (Figura 1(b)); además, su menor volumen le permite penetrar la estructura del hidrogel y, por último, su carácter hidrofóbico aumenta su afinidad por el adsorbente.

**Figura 1**

Adsorción de los colorantes (a) RB5 y (b) RB8 sobre el adsorbente hidrogel Q/G



Razmi et al. (2019) indicaron que el principal mecanismo de adsorción involucra interacciones electrostáticas entre los grupos  $-\text{NH}_4^+$  del adsorbente y los grupos  $-\text{SO}_3^-$ ; sin embargo, los grupos  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$  y  $-\text{NO}_2$  de los colorantes pueden originar posibles interacciones puentes de hidrógeno; y los anillos de naftaleno de los colorantes pueden interactuar con los grupos  $-\text{OH}$  y/o  $\text{C}=\text{O}$  del adsorbente mediante interacciones del tipo  $n-\pi$  (Mallakpour et al., 2022).

Según Bazan-Wozniak et al. (2022), la adsorción de ambos colorantes es del tipo química (-95 a -19 Kcal/mol); sin embargo, múltiples estudios experimentales, a 25 °C, como los de Razmi et al. (2019) para adsorbentes basados en quitosano como los compuestos de Quitosano/GO, Quitosano modificado y quitosano; reportaron valores de  $\Delta G_{\text{Ads}}$  que variaron entre -7.65 y -1.73 kcal/mol, que difieren de los valores teóricos reportados. Malloum et al. (2023) atribuyen esta diferencia a la sobreestimación de los  $\Delta G_{\text{Ads}}$  teóricos, ya que se basan en energías electrónicas que no consideran la presión y temperatura del sistema. Además, la simulación realizada en fase gaseosa y a 0 K, sin considerar el efecto del solvente y la temperatura, aleja los valores calculados de los valores experimentales, dado que la polaridad del medio puede alterar la

estructura electrónica del soluto. También, señalaron la importancia de los efectos anarmónicos en sistemas con interacciones no covalentes, como la adsorción; que surgen de las asunciones realizadas en el tratamiento teórico de la química cuántica, como el uso de un modelo armónico simple con una energía potencial de series de Taylor truncado al segundo orden.

## 5. CONCLUSIONES

El presente estudio demostró que la adsorción de RB5 y RB8 se lleva a cabo exotérmica y espontáneamente, con los colorantes ubicados en paralelo a la superficie del adsorbente; con valores de  $\Delta G_{\text{Ads}}$  de -33.47 y -43.98 Kcal/mol para los colorantes RB5 y RB8, respectivamente; donde el hidrogel muestra una preferencia hacia RB8. Los mecanismos de adsorción involucran posibles interacciones puentes de hidrógeno de los grupos  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$  y  $-\text{NO}_2$  e interacciones del tipo  $n-\pi$  entre los anillos de naftaleno de los colorantes con los grupos  $-\text{OH}$  y/o  $\text{C}=\text{O}$  del adsorbente; además, el tamaño y volumen de los colorantes también tienen efecto en el mecanismo. Las adsorciones son del tipo químico, que difieren de los resultados experimentales, ya que no se consideró el efecto de la temperatura y la solvatación del sistema.

## REFERENCIAS

Aramesh, N., Bagheri, A. R., & Bilal, M. (2021). Chitosan-based hybrid materials for adsorptive removal of dyes and underlying interaction mechanisms. *International Journal of Biological Macromolecules*, 183, 399–422. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.04.158>

Ávila-Camacho, B. A., & Rangel-Vázquez, N. A. (2024). Analysis of the adsorption of  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  on chitosan hydrogels. *Polímeros*, 34(3), e20240035. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.20240053>

Bazan-Wozniak, A., Cielecka-Piontek, J., Nosal-Wiercińska, A., & Pietrzak, R. (2022). Adsorption of Organic Compounds on Adsorbents Obtained with the Use of Microwave Heating. *Materials*, 15(16), 5664. <https://doi.org/10.3390/ma15165664>

Cuevas, G., & Córtes, F. (2003). *Introducción a la Química Computacional* (1a ed.). Fondo de Cultura Económica.

El Idrissi, M., Elharfaoui, slimane, zmirli, Z., mouhssine, A., Dani, adil, salle, B., Tounsi, A., digua, K., & chaair, hassan. (2024). Theoretical and Experimental Study of the Orientation to the Most Effective Coagulant for Removing Reactive Black-5 Dye from Industrial Effluents. *Physical Chemistry Research*, 12(1). <https://doi.org/10.22036/pcr.2023.386259.2294>

El Nemr, A., Moneer, A. A., Khaled, A., El Sikaily, A., & El-Said, G. F. (2014). Modeling of synergistic halide additives' effect on the corrosion of aluminum in basic solution containing dye. *Materials Chemistry and Physics*, 144(1–2), 139–154. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.12.034>

Filipkowska, U. (2006). Adsorption and Desorption of Reactive Dyes onto Chitin and Chitosan Flakes and Beads. *Adsorption Science & Technology*, 24(9), 781–795. <https://doi.org/10.1260/026361706781388932>

Flores López, S. L., Moreno Virgen, M. R., Hernández Montoya, V., Montes Morán, M. A., Tovar Gómez, R., Rangel Vázquez, N. A., Pérez Cruz, M. A., & Esparza González, M. S. (2018). Effect of an external magnetic field applied in batch adsorption systems: Removal of dyes and heavy metals in binary solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 269, 450–460. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.063>

Freire, T. M., Fachine, L. M. U. D., Queiroz, D. C., Freire, R. M., Denardin, J. C., Ricardo, N. M. P. S., Rodrigues, T. N. B., Gondim, D. R., Junior, I. J. S., & Fachine, P. B. A. (2020). Magnetic

Porous Controlled Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–Chitosan Nanostructure: An Ecofriendly Adsorbent for Efficient Removal of Azo Dyes. *Nanomaterials*, 10(6), 1194. <https://doi.org/10.3390/nano10061194>

Mallakpour, S., Radfar, Z., & Feiz, M. (2022). Optimization of chitosan/tannic acid@ ZnFe layered double hydroxide bionanocomposite film for removal of reactive blue 4 using a response surface methodology. *International Journal of Biological Macromolecules*, 209, 747–762. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.04.020>

Malloum, A., Adegoke, K. A., Ighalo, J. O., Conradie, J., Ohoro, C. R., Amaku, J. F., Oyedotun, K. O., Maxakato, N. W., Akpomie, K. G., Okeke, E. S., & Olisah, C. (2023). Computational methods for adsorption study in wastewater treatment. *Journal of Molecular Liquids*, 390, 123008. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123008>

Razmi, F. A., Ngadi, N., Wong, S., Inuwa, I. M., & Opotu, L. A. (2019). Kinetics, thermodynamics, isotherm and regeneration analysis of chitosan modified *pandan* adsorbent. *Journal of Cleaner Production*, 231, 98–109. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.228>

---

Los autores del trabajo autorizan a la Universidad Internacional de Ciencia y Tecnología (UNICYT) a publicar este resumen en extenso en las Actas del Congreso IDI-UNICYT 2025 en Acceso Abierto (Open Access) en formato digital (PDF) e integrarlos en diversas plataformas online bajo la licencia CC: Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International (CC BY-NC-SA 4.0) <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>.

La Universidad Internacional de Ciencia y Tecnología y los miembros del Comité Organizador del Congreso IDI-UNICYT 2025 no son responsables del contenido ni de las implicaciones de lo expresado en este artículo.