

ESTUDIO DE LA REMOCIÓN DE COLORANTES SINTÉTICOS USANDO UNA MATRIZ BIO-COMPUESTA CON MATERIALES CERÁMICOS Y QUITOSANO RETICULADO IONICAMENTE

John F. Pérez-Calderón¹, Alberto Scian², Ducos Martin², Victoria Santos^{1,3}, Noemí Zaritzky^{1,3}.

1. Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CONICET-Facultad de Ciencias Exactas, CIC-PBA, Argentina), Calle 47 y 116 La Plata- Buenos Aires. 2. CETMIC (Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica CIC-CONICET La Plata), La Plata. 3. Depto. de Ingeniería Química- Facultad de Ingeniería (Universidad Nacional de La Plata, Argentina), Calle 1 y 47 La Plata Buenos Aires.
E-mail: lic.john.pecal@gmail.com

INTRODUCCIÓN

Diferentes actividades industriales utilizan colorantes sintéticos. Se estima que entre 10 y 15% de estos son descartados en cuerpos de agua generando problemas ambientales[1]. Dentro de los colorantes sintéticos se encuentran los azoicos, estos son de naturaleza aniónica en solución acuosa por tener un grupo sulfonato. Existen metodologías para remediar esta situación siendo la adsorción una de las más recomendadas. El desarrollo de bio-adsorbentes es un tema novedoso por ser eco-compatibles; un caso particular es el Quitosano (QS) que es un biopolímero obtenido de residuos de los exoesqueletos de crustáceos. Existe una tendencia de inmovilizar QS sobre matrices soporte constituyendo una alternativa tecnológica[2]. Estos materiales se conocen como matrices bio-compuestas y se ha reportado el uso de materiales minerales soporte como la alúmina. La funcionalización del QS por medio de la modificación química, por ejemplo la reticulación iónica, aumenta la performance del proceso. Los objetivos del trabajo son: (a) sintetizar una matriz bio-compuestas usando pellets cerámicos de alúmina y quitosano reticulado iónicamente con ácido oxálico; (b) caracterizar el material usando espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier, microscopía electrónica de barrido acoplada a detector de rayos-X, difracción de rayos X y potencial-Z; (c) determinar el porcentaje de remoción (%RM) de la matriz bio-compuesta para la adsorción del colorante Reactive Red 195 (RR-195) variando condiciones de ensayo; (d) estudiar el equilibrio del proceso de adsorción y modelar las correspondiente isotermas; (e) determinar la cinética de adsorción y modelar los resultados; (f) evaluar el efecto de la presencia de diferentes iones competitivos en solución en la adsorción de colorante; (g) estudiar el proceso de desorción y regeneración del biomaterial.

MATERIALES Y MÉTODOS

Reactivos utilizados

Para la elaboración de la matriz bio-compuesta pelletcerámico-quitosano reticulado con ácido oxálico (PQO) utilizó quitosano (QS) Sigma-Aldrich con un grado de desacetilación de 75.3 ± 1.1 %. Se usó ácido oxálico (AO) marca BioPack. Como adsorbato se usó el colorante sintético azoico Reactive Red 195 (RR195) provisto por la empresa Industrias Chromeco S.A.(Argentina).

Preparación de la solución filmogénica

Las soluciones filmogénicas consistieron en soluciones de Quitosano reticulado (QR) al 2 % y al 1%. Flakes de quitosano se mezclaron con una solución de ácido oxálico al 10 % m/v, sometiéndose a agitación constante durante 10 h a 55°C.

Síntesis del material adsorbente

La matriz bio-compuesta (PQO) consistió en utilizar como material soporte pellets cerámicos (Pellic) formulados con un 75% alúmina, 20% de bauxita, 2% caolín y 2%

talco. Para la elaboración de los Pellic se utilizó un equipo peletizador Eirich de alta energía. Después de formular la mezcla para la elaboración de los Pellic, el material se calcinó obteniendo un corte granulométrico estrecho, con diámetros comprendidos entre mallas 14 y 16 ASTM (diámetros entre 1.40 y 1.18 mm). La matriz PQO se preparó por acción del AO como agente quelante entre la alúmina del Pellic y los grupo amino libres del QS, para esto se usó el método descrito por Boddu y col., [3], el cual consistió en dos recubrimientos filmogénicos consecutivos del Pellic usando QR; las concentraciones de QR fueron 1 y 2 % en cada procedimiento. El proceso finalizó neutralizando la matriz con hidróxido de sodio 1 N y lavando con agua destilada hasta neutralidad. El PQO se secó a 55°C en estufa de convección forzada durante 24 hs.

Caracterización del material

La caracterización estructural del material adsorbente antes y después del proceso de adsorción se realizó por medio de: Difracción de Rayos-X (DRX) usando radiación CuK α y filtro de Ni (Diffractómetro Philips PW-3710); Microscopia Electrónica de Barrido con detector de Energía de Dispersión de Rayos-X (SEM-EDS) (NeoScope Benchtop JEOL JCM-6000 JEOL, U.S.A); Espectroscopía con transformada de Fourier (FTIR espectrómetro Thermo Nicolet iS10 Thermo Scientific, U.S.A); Potencial-Z (Nanoparticle Analyzer SZ-100-Z Horiba Instruments Inc., Japón) y porosimetría de inclusión (Porosímetro Pascal 440 Thermo Fischer Scientific, Belgica). La cantidad de biopolímero adherido a la matriz se determinó por eliminación de materia orgánica por ignición; para esto se calcinó la matriz bio-compuesta en mufla a 750°C durante 10 h. Este dato es importante para expresar la cantidad de adsorbente en términos del material activo en el proceso de adsorción.

Estudios de adsorción en sistemas batch

En los experimentos de adsorción se evaluó el porcentaje de remoción (%RM) y la capacidad de adsorción (Q) de la matriz bio-compuesta en diferentes condiciones de ensayo (dosis del adsorbente y valores de pH). El %RM y la Q fueron determinados por medio de la Ec.1 y 2 en las cuales C_0 es la concentración inicial de la solución ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), C_f es la concentración final ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), C_t es la concentración a un tiempo t ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), V es el volumen de la solución (L) y W es la masa de adsorbente (g) en términos de cantidad de biopolímero.

$$\%RM = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (1) \quad Q = \frac{[(C)_0 - C_t]}{W} \times V \quad (2)$$

Los experimentos tipo batch consistieron en usar como adsorbato 20 mL de solución de RR-195; el pH del medio se ajustó con hidróxido de sodio y ácido clorhídrico 0.1M, la velocidad de agitación se mantuvo constante durante los ensayos usando un agitador shaker con control de temperatura. La concentración final de colorante fue determinada mediante espectrofotometría UV-visible usando espectrofotómetro Hach DR 2800 (Loveland, U.S.A) a una longitud de onda de 538 nm.

Determinación de isoterma de equilibrio y cinética de adsorción

Para estudiar la cinética de adsorción de PQO se determinó la Q durante el tiempo de proceso usando la Ec.2, en esta condición la capacidad de adsorción se nombra como Q_t . Para el caso del estudio de la isoterma de adsorción, Q se calculó cuando se alcanza el equilibrio de adsorción (Q_e). La isoterma de adsorción se modeló matemáticamente utilizando las ecuaciones de Langmuir, Freundlich, Temkin y Redlich-Peterson. Las condiciones experimentales fueron: velocidad de agitación= 125 $\text{rev}\cdot\text{min}^{-1}$ y volumen del adsorbato = 20 mL. La cinética de adsorción fue analizada usando los modelos de Pseudo-primer orden (Ps1), pseudosegundo orden (Ps2), Elovich y modelo mixto de difusión y adsorción (MSR-DK). Las cinéticas se estudiaron variando la C_0 (100 y 200 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Las condiciones experimentales fueron: temperatura del medio= 298K, velocidad de agitación=125 $\text{rev}\cdot\text{min}^{-1}$ y volumen del adsorbato=20 mL.

Desorción y Regeneración del Adsorbente

La desorción y regeneración se llevó a cabo sometiendo la matriz bio-compuesta resultante de las cinéticas en agua destilada a pH=12. Luego del proceso de

regeneración se estudió el efecto de tres ciclos de adsorción donde la C_0 de colorante fue 200 mg.L^{-1} ; cada uno de estos contó con dos ciclos intermedios de desorción.

Efecto de Iones Competitivos

Se evaluó el %RM para identificar el efecto de iones competitivos. Los iones estudiados fueron Cl^{-1} , SO_4^{2-} , NO_3^{-1} . Las concentraciones ensayadas de estos iones fueron: 5, 15, 30 y 60 mmol.L^{-1} . Las condiciones experimentales fueron: temperatura del medio = 298K , velocidad de agitación = 125 rev.min^{-1} , volumen del adsorbato = 20 mL y C_0 de colorante = 200 mg.L^{-1} .

Análisis estadístico

Las regresiones no lineal espara determinar los parámetros de las modelos se analizaron usando el software Origin Pro 8 (Origin Lab Corporation, U.S.A.). La bondad del ajuste fue evaluada teniendo en cuenta: el coeficiente de determinación (R^2), el error porcentual absoluto medio (%e) y la distribución chi-cuadrado (χ^2). El análisis de varianza (ANOVA) se realizó para evaluar las diferencias significativas entre las muestras; las medias se compararon mediante una prueba de LSD-Fisher utilizando un nivel de confianza del 95% (diferencia significativa, $P \leq 0.05$).

RESULTADOS

Caracterización del material antes y después del proceso de adsorción

Las micrografías de la morfología superficial del Pellic y del PQO antes del proceso de adsorción se muestran en la Fig.1a)-b). Según éstas se puede observar en PQO la presencia de biopolímero de color blanco en la superficie del pellet (Fig.1b); la micrografía SEM muestra que la superficie del PQO se presenta menos rugosa que la de Pellic, lo cual puede ser atribuido al quitosano reticulado adherido al Pellic. La cantidad de QR adherido en la PQO fue $1.7 \pm 0.1\%$. Por medio de porosimetría de inclusión de Hg se pudo determinar que el diámetro promedio de poro para Pellic fue de 1165.2 nm y para PQO de 394.5 nm ; por otro lado la superficie específica de estos dos materiales fue para Pellic de $0.496 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y para PQO de $1.42 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Estos resultados evidencian el cambio en la porosidad del soporte cerámico después del recubrimiento con el QR, debido al polímero depositado en la superficie Pellic. En la Fig.1c) se observa el espectro EDS obtenido del microanálisis de la superficie de PQO después de la adsorción; éste se acompaña de una micrografía y en el espectro se evidencia la presencia de azufre (S) siendo este elemento característico del colorante.

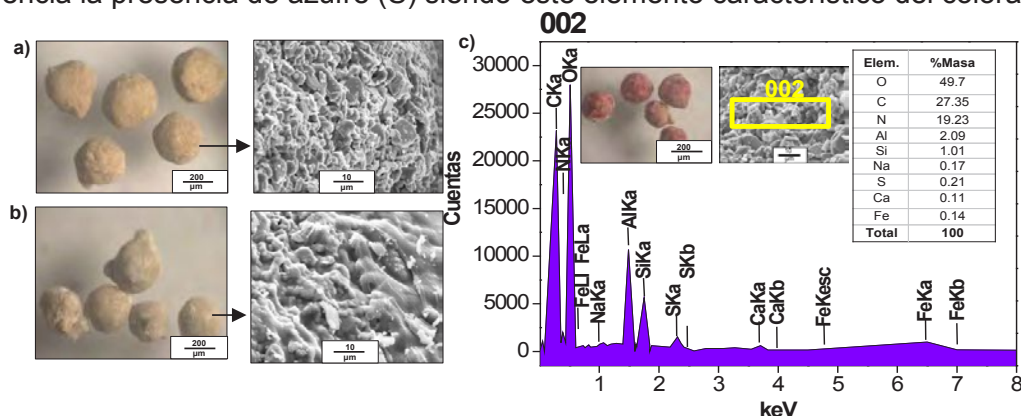


Figura 1. Micrografías obtenidas de: a) Pellet cerámico (Pellic); b) Matriz bio-compuesta de pellet cerámico-quitosano reticulado (PQO); c) PQO después de la adsorción de RR-195 y espectro EDS

La Fig.2a) muestra el espectro FTIR para Pellic; las bandas características se ubican en: a) 653 cm^{-1} flexión de O-Al-O, b) 824 cm^{-1} estiramiento Al-O[4], d) $1625, 1318$ y 1096 cm^{-1} bandas características de la alúmina [4]. El espectro de PQO presenta bandas que demuestran la reticulación iónica del QS por acción del ácido oxálico (AO), éstas son: a) a 1685 cm^{-1} estiramiento simétrico del anión carboxilato ($-\text{COO}^-$) del AO[5]; b) Aparición de la banda del grupo amino del QS presente en 1517 cm^{-1} , esto se

debe por acción iónica del grupo amino protonado con los aniones del carboxilo del AO. El AO es un ácido dicarboxílico que es usado para enlazar la alúmina del Pellic y el QR, esto se debe a que uno de los aniones carboxilatos presentes en la matriz interactúa con la alúmina por medio de una reacción de esterificación [3,6] generando la estructura alúmina(III)oxalato. La presencia del enlace éster se verificó por la aparición de una banda a 1723 cm^{-1} en el espectro de la PQQ; esta banda es característica de la tensión C=O del grupo éster. La parte libre del ión carboxilato crea interacciones electrostáticas con los grupos amino libres del QS [3]. El espectro de PQQ confirmó la presencia de QS; esto se debe a las bandas en: a) 2951 cm^{-1} y 2885 cm^{-1} atribuidas a los estiramientos simétricos del -CH alifático y la vibración de las tensiones del C-H. b) 1065 cm^{-1} y 1027 cm^{-1} bandas correspondientes a las vibraciones que involucran estiramiento del grupo alcohólico C-OH características de los polisacáridos.

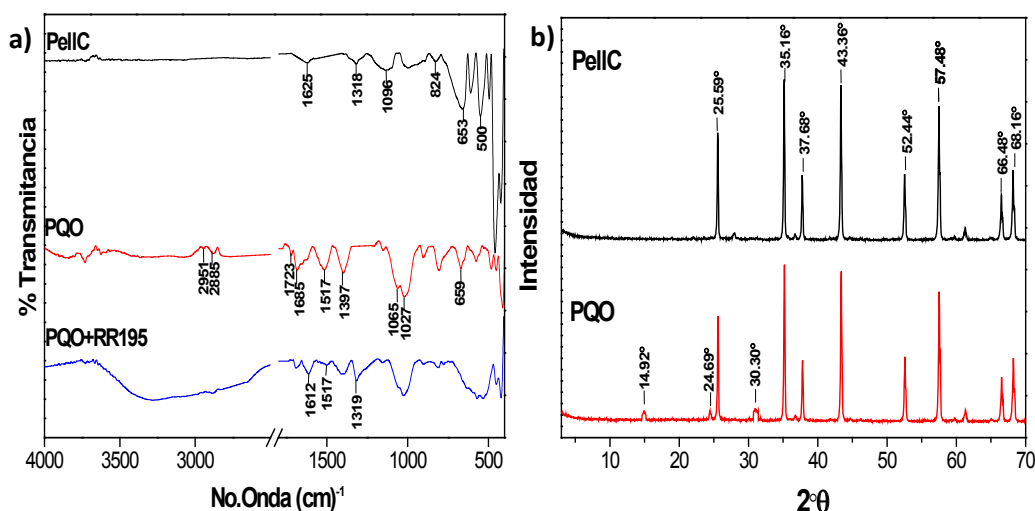


Figura 2.a) Espectros FTIR-ATR para: Pellet (Pellic), matriz bio-compuesta (PQQ), matriz bio-compuesta después de la adsorción (PQQ+RR195). b) Difractogramas de Rayos X obtenidos para Pellic, PQQ

Después del proceso de adsorción se observaron cambios en el espectro de la matriz biocompuesta (PQS+RR195), estos fueron: a) reducción en la intensidad de la banda ubicada en 1517 cm^{-1} atribuido a la interacción electrostática entre los grupos amino libres del Q y los grupos sulfonato del colorante [7]; b) Aparición de la banda en 1319 cm^{-1} debidas a las vibraciones del grupo S=O del SO₂ del colorante; d) banda ubicada en 1612 cm^{-1} correspondiente al estiramiento vibracional del ciclo aromático del colorante, esto confirma que el proceso de adsorción ocurre por medio debido a la presencia de interacciones electrostáticas y/o puentes de hidrógeno [7]. En la Fig.2b se muestran los difractogramas de Rayos X para el Pellic y la PQQ. Para el caso del Pellic se confirmó que la fase mayoritaria en el material corresponde a la α -alúmina [8], esto se confirma con los picos indicados en la figura. Para la PQQ además de los picos del soporte cerámico, se presentaron tres nuevos picos en las posiciones 2 θ de 14.42 , 24.69 y 30.30° , atribuidos al AO [5].

Efecto de la variación de la dosis de adsorbente

En la Fig.3^a se muestra la relación entre el %RM y la Q para 15 h de proceso, en esta se evidencia que la mejor dosis para trabajar es la que corresponde a 0.85 g.L^{-1} debido a que exhibe altos porcentajes de remoción (80.35%) y no compromete la capacidad de adsorción.

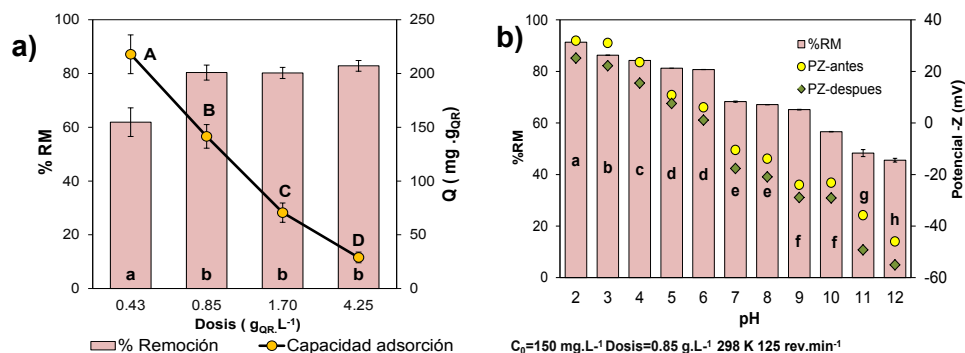


Figura 3.a) Variación del porcentaje de remoción (%RM) y Q con respecto a la dosis de adsorbente a las 15 horas de proceso. Barras con letra minúscula y puntos con letras mayúsculas iguales indican que no existe diferencia significativa ($P>0.05$) usando test de comparación medias LSD-Fisher

En la Fig. 3b se muestra la variación del %RM con respecto al pH, además se estudió el cambio de potencial-Z (PZ) en el material adsorbente antes y después del proceso para conocer el punto isoeléctrico (pH_{IEP}) de PQO. Según los resultados el pH_{IEP} se ubicó entre pH 6 y 7, en este rango la matriz posee una carga superficial cercana a la neutralidad. El pKa de este polímero es 6.5 por lo que a pH inferiores el PZ es positivo, demostrando que la superficie posee una carga positiva, posibilitando la atracción entre el colorante y el Quitosano. A pH 2 el %RM es máximo mostrando el efecto de la reticulación del quitosano con AO debido a que este biopolímero sin modificación química presenta un máximo de remoción de colorante a pH=4[9]. Los PZ de PQO antes de adsorber fueron mayores en comparación con la PQO después de la adsorción, sin embargo el pH_{IEP} no sufrió cambios significativos, lo cual implica que en el proceso de adsorción hay presencia de interacciones de naturaleza electrostática[10].

Isoterma y cinéticas de Adsorción

Según los resultados obtenidos para las isotermas de adsorción y analizando la bondad del ajuste según los parámetros estadísticos el modelo de Langmuir es el que mejor ajuste presenta, este indica que la adsorción se presenta en monocapa completamente homogénea. La Ec.3 describe esta isoterma donde el parámetro Q_m ($mg.g^{-1}$) es la capacidad máxima de adsorción, y la constante K_L ($L.mg^{-1}$) define la afinidad del adsorbato por el adsorbente. En la Fig.4a) se muestra los valores experimentales y el ajuste a estos aplicando dicho modelo, para este caso los parámetros calculados fueron $Q_m=334$ y $K_L=0.08$ ($\chi^2=37.5$, $R^2=0.99$ y $\%e=0.18$). según estos resultados Q_m es la mayor reportada para la remoción del RR195 en comparación con otros adsorbentes[9].

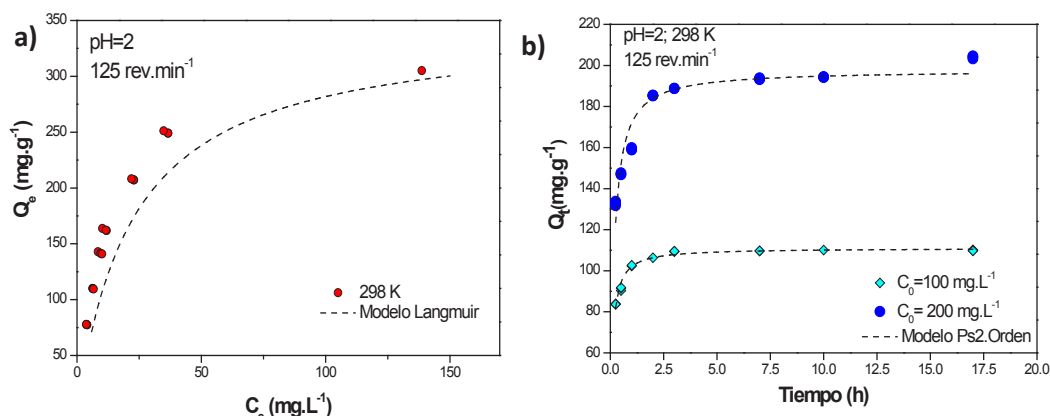


Figura 4.a) Isothermas de adsorción de RR-195 usando matriz pellet cerámico-quitosano (PQO) reticulado a pH=2. b) Cinéticas de adsorción de RR-195 usando PQO pH=2 y concentraciones iniciales (C_0) de colorante diferente: 100 mg.L^{-1} y 200 mg.L^{-1} . En línea punteada se presenta regresión no lineal del modelo que mejor ajustó

Para la cinética de adsorción (Fig.4b) el modelo que mejor ajustó fue el pseudo segundo orden por lo tanto se puede inferir un mecanismo de quimisorción; los parámetros de este modelo se obtuvieron a partir de la Ec.4 donde k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) es la constante cinética de adsorción de segundo orden y Q_e (mg.g^{-1}) es la cantidad de colorante en el equilibrio; para una concentración de 200 mg.L^{-1} , $Q_e = 198 \text{ mg.g}^{-1}$ y $k_2 = 0.03 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ($\chi^2 = 46.1$, $R^2 = 0.92$ y $\%e = 0.03$).

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3) \quad Q_t = \frac{k_2 \cdot Q_e^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot Q_e \cdot t} \quad (4)$$

Proceso de desorción/regeneración del material y efecto de Iones Competitivos en el Proceso de Adsorción

En la Fig. 5a se muestra los resultados obtenidos realizando tres ciclos de adsorción partiendo de una $C_0 = 200 \text{ mg.L}^{-1}$ a pH=2 y dos de desorción a pH=12. Se evidenció que el proceso de desorción es eficiente en las condiciones ensayadas logrando la regeneración de la PQO. En la desorción el pH alcalino produce la desprotonización de los grupos amino generando que las interacciones electrostáticas entre el quitosano y el colorante disminuyan. En el segundo y tercer ciclo de adsorción se alcanzó unacapacidad de adsorción en el equilibrio (Q_e) de 182.7 y 122.5 mg.g^{-1} , respectivamente; esto indica que existió una reducción del 5.5 y 36.6 % en la capacidad de adsorción del material con respecto a la exhibida en el primer ciclo de adsorción; por otro lado el %RM alcanzado después del 3 ciclo de adsorción fue de 52.5%.

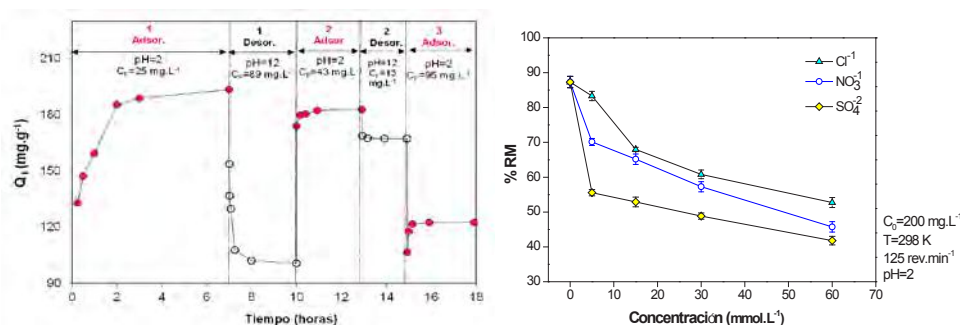


Figura 5.a) Ciclos de Adsorción/desorción de RR-195 usando la matriz bio-compuesta (PQO). b) Efecto de iones competitivos en el proceso de adsorción de RR-195 usando PQO

Estos resultados indican que la matriz bio-compuesta pellet cerámico-quitosano reticulado con ácido oxálico (PQO) es un material que puede ser sometidos a la regeneración y reutilización para la adsorción del RR-195. En la industria textil el uso de sales inorgánicas ayuda a acelerar y/o aumentar la fijación de los colorantes sobre las fibras. Los experimentos se realizaron con cuatro concentraciones diferentes de iones inorgánicos: 5, 15, 30 y 60 mmol.L⁻¹. En la Fig.5b se muestra los resultados obtenidos en el cual se evidencia que la presencia de iones reduce el %RM, el orden creciente de afectación es: Cl⁻¹ > NO₃¹ > SO₄²⁻.

CONCLUSIONES

La matriz bio-compuesta formulada usando un pellet cerámico de alúmina y quitosano reticulado iónicamente con ácido oxálico es un excelente material para la remoción de colorantes, este material exhibió una capacidad máxima de adsorción de 334 mg.g⁻¹ siendo la más alta reportada en bibliografía para este colorante, estos resultados indican que la matriz posee amplias aplicaciones tecnológicas como la utilización en el diseño columnas de adsorción.

BIBLIOGRAFIA

- [1] K. Hunger, Dyes, General Survey, in: Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications, Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, Frankfurt, 2003: pp. 1–10. d.
- [2] W.S. Wan Ngah, L.C. Teong, M.A.K.M. Hanafiah, Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review, Carbohydrate Polymers. 83 (2011) 1446–1456..
- [3] V.M. Boddu, K. Abburi, J.L. Talbott, E.D. Smith, Removal of hexavalent chromium from wastewater using a new composite chitosan biosorbent, Environmental Science and Technology. (2003)..
- [4] S. Jagtap, M.K.N. Yenkie, N. Labhsetwar, S. Rayalu, Defluoridation of drinking water using chitosan based mesoporous alumina, Microporous and Mesoporous Materials. (2011).
- [5] F.-L. Mi, S.-J. Wu, F.-M. Lin, Adsorption of copper(II) ions by a chitosan–oxalate complex biosorbent, International Journal of Biological Macromolecules. 72 (2015) 136–144..
- [6] K.D. Dobson, A.J. McQuillan, In situ infrared spectroscopic analysis of the adsorption of aliphatic carboxylic acids to TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, and Ta₂O₅ from aqueous solutions, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 55 (1999) 1395–1405.
- [7] W. Wang, G. Tian, D. Wang, Z. Zhang, Y. Kang, L. Zong, A. Wang, All-into-one strategy to synthesize mesoporous hybrid silicate microspheres from naturally rich red palygorskite clay as high-efficient adsorbents, Nature: Scientific Reports. 6 (2016).
- [8] F.R. Feret, D. Roy, C. Boulanger, Determination of alpha and beta alumina in ceramic alumina by X-ray diffraction, Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy. 55 (2000) 1051–1061.
- [9] J. Pérez-Calderón, M. V Santos, N. Zaritzky, Reactive RED 195 dye removal using chitosan coacervated particles as bio-sorbent: Analysis of kinetics, equilibrium and adsorption mechanisms, Journal of Environmental Chemical Engineering. 6 (2018) 6749–6760.
- [10] X. Liu, L. Zhang, Removal of phosphate anions using the modified chitosan beads: Adsorption kinetic, isotherm and mechanism studies, Powder Technology. 277 (2015) 112–119.