

ELIMINACIÓN DE COLORANTES DE DISOLUCIONES ACUOSAS UTILIZANDO SULFATO DE QUITOSANO

Nely Ríos Donato¹, Roxana de Jesús Carranza Marmolejo¹, Raúl Cuauhtémoc García Lemus²,
Alicia Blanco Aquino¹, Beatriz García Gaytán³, Eduardo Mendizábal Mijares^{1*}

1) Departamento de Química, CUCEI, Universidad de Guadalajara, Marcelino García Barragán 1421, C.P. 44.430, Guadalajara, Jalisco, México. Correo electrónico: lalomendizabal@gmail.com

2) Departamento de Farmacobiología, CUCEI, Universidad de Guadalajara, Marcelino García Barragán 1421, C. P. 44.430, Guadalajara, Jalisco, México

3) Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Tecnológico, Ex Rancho la Virgen, C.P. 51.240, Metepec, México.

Recibido: Abril 2013; Aceptado: Julio 2013

RESUMEN

En la actualidad uno de los principales problemas de contaminación de las aguas es la causada por las industrias que utilizan colorantes sintéticos debido a que descargan grandes volúmenes de aguas residuales. El tratamiento de estas aguas residuales son desde hace muchos años tema de estudio debido a la problemática ecológica, ya que los colorantes afectan la actividad biológica de los cuerpos de agua, causan una limitada penetración de la luz y generan aminas tóxicas a partir del rompimiento del grupo azo de los colorantes utilizados. Los colorantes son muy solubles en agua y muy resistentes a la degradación.

En este trabajo se presenta la utilización de un adsorbente derivado del polímero natural quitosano, el sulfato de quitosano, para eliminar los colorantes azoicos (rojo 40, amarillo 6 y amarillo 5) y uno básico (azul) de soluciones acuosas. Este polímero (sulfato de quitosano) es insoluble en un amplio intervalo de pH (2—12). Los resultados indican que el sulfato de quitosano remueve rápidamente y casi completamente los colorantes estudiados.

Palabras claves: colorantes sintéticos, adsorción, sulfato de quitosano

ABSTRACT

Today one of the major problems of water pollution is caused by industries that use chitosan sulfate because they discharge large volumes of contaminated effluents. The treatment of these wastewaters has been subject of study for many years because dyes affect biological activity of bodies of water, cause a limited penetration of light and generate toxic amines from breakout of azo groups. Synthetic dyes are highly soluble in water and very resistant to degradation.

In this paper we report the use of an adsorbent derived from the natural polymer chitosan, chitosan sulfate (SQ), to remove three azo dyes (red 40, yellow 6 and yellow 5) and one basic dye (blue) from aqueous solutions. This polymer (SQ) is insoluble in a wide pH range (2—12). The results show that SQ removes rapidly and almost completely the dyes studied.

Key words: chitosan sulfate, adsorption, chitosan sulfate

INTRODUCCIÓN

Los colorantes sintéticos son compuestos orgánicos altamente solubles en agua, y se utilizan en el teñido de textiles, alimentos, flores, medicinas etc. La mayor parte de estos compuestos tienen como característica un doble enlace nitrógeno—nitrógeno ($N = N$). La generación de efluentes que contienen estos colorantes, constituyen uno de los mayores problemas de contaminación ya que durante el proceso de teñido de un 15—50% del colorante utilizado queda remanente y se vierte como agua residual sobre los cuerpos de agua, con la consiguiente interferencia en los procesos de la vida acuática, ya que impiden el paso de la luz y ocasionan deterioro estético. Además, aun cuando los colorantes como tales no son tóxicos, existe la posibilidad de que el grupo azo se reduzca generando aminas aromáticas las cuales si son dañinas ya que la unión azo puede romperse

fácilmente [1—3].

Existen distintos tratamientos para aguas residuales contaminadas con colorantes, entre los procesos más usados se encuentran: coagulación química, tratamiento biológico, proceso *Fenton*, oxidación electroquímica, ozonización, adsorción con carbón activado, ultrafiltración y electrocoagulación [1, 4].

En el tratamiento de este tipo de efluentes utilizando un solo método pocos casos son reportados como totalmente exitosos, como consecuencia de esto, en el tratamiento de aguas residuales coloreadas se usa una combinación de diferentes procesos para así obtener agua de la calidad deseada a un costo moderado. Además la eliminación de trazas de colorantes es difícil y presentan un alto costo. Entre las técnicas físico—químicas de eliminación de colorantes, la adsorción es un método muy utilizado por su diseño simple, fácil operación y flexibilidad [1, 4].

El proceso de adsorción consiste en colocar en contacto un fluido (líquido o gas) con un sólido. Uno o más de los componentes del fluido son atraídos a la superficie del adsorbente. La sustancia atraída hacia la superficie se llama fase adsorbida o adsorbato, mientras que aquella a la que se adhiere es el adsorbente.

La magnitud de la adsorción depende, en gran parte, de la naturaleza del sólido y de las moléculas que están siendo adsorbidas así como de la concentración y la temperatura. Al aumentar la superficie de adsorbente y la concentración de adsorbato, aumenta la cantidad adsorbida. Dado que los procesos de adsorción son generalmente exotérmicos, debido a que la interacción el enlace físico entre los compuestos a ser adsorbidos y los sitios activos del adsorbente, al aumentar la temperatura la cantidad adsorbida disminuye pero ya que la velocidad de difusión aumenta, se incrementa la velocidad de adsorción [5, 6].

La adsorción se puede realizar por dos vías, una es por contacto a base de mezcla y agitación (por lotes) y la otra es por percolación, en columna. En la primera el adsorbente deberá estar pulverizado para que el área de contacto sea la mayor posible. En la segunda, el adsorbente deberá estar granulado, para que el fluido pueda percolar a través de la columna [7].

El tratamiento con carbón activado es el más utilizado y está considerado por la *Agencia del Protección del Medio Ambiente* como una de las mejores tecnologías disponibles para remoción de contaminación por colorantes. Sin embargo, los altos costos de este material, han llevado a la búsulfato de quitosano de otros materiales adsorbentes [1, 4].

La aplicación de los procesos de adsorción en efluentes resulta en agua tratada de calidad, convirtiéndose en una alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas, sobre todo si se cuenta con un adsorbente de bajo costo [1, 3].

El quitosano (Q) es un derivado del polímero natural quitina, polímero que se encuentra en

grandes cantidades en la naturaleza ya que es el segundo polímero natural más abundante después de la celulosa. El quitosano es biodegradable y está siendo muy estudiada como un bioabsorbente debido a su bajo costo comparado con el carbón activado comercial y su gran capacidad de remoción de colorantes disueltos en disoluciones acuosas [1, 8, 9]. Sin embargo el quitosano es soluble en medio ácido, además los grupos aminos se encuentran completamente protonados cuando el pH es de 3,0 lo que causa la desintegración de las cadenas poliméricas (10). Por esta razón se modifica el quitosano mediante reacciones de entrecruzamiento para evitar su disolución a pH bajos y poder ser utilizada para remover colorantes de aguas de desecho industriales [10—12]. En este trabajo se presenta la preparación de un sulfato de quitosano (SQ) que es insoluble en disoluciones acuosas en un amplio intervalo de pH (2—12) y su utilización para la remoción mediante extracción sólido—líquido de disoluciones diluidas de tres colorantes azoicos (rojo 40, amarillo 6 y amarillo 5) y uno básico (azul básico).

PARTE EXPERIMENTAL

Obtención del sulfato de quitosano

El sulfato de quitosano (SQ) fue sintetizado mediante una modificación al método propuesto por Ríos y colaboradores [13—14]. Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico.

La síntesis del sulfato de quitosano se divide en dos etapas

i) Primera etapa. La Q (grado alimenticio, *América Alimentos S.A de C.V*) se disolvió en ácido acético 0,12 M, enseguida se precipitó en una disolución de NaOH 0,25 M, posteriormente el precipitado fue lavado repetidas veces con agua, hasta que los lavados residuales tuvieron un pH de 7. Entonces se colocó en metanol, realizando lavados varias veces, finalmente el producto se saturó de dimetilformamida, DMF (*Sigma—Aldrich, USA*) hasta su utilización en la segunda etapa.

Segunda etapa. Se agregó ácido clorosulfónico, HClSO_3 (*Sigma—Aldrich, USA*) gota a gota a DFM hasta formación de una sal (complejo clorosulfónico). Enseguida la sal formada fue disuelta en tolueno, entonces se agregó la mezcla de quitosano/DMF y se dejó reaccionar durante 2 horas. El sulfato de quitosano se separa y lava con metanol. Posteriormente el sulfato de quitosano se purificó por medio de una membrana de diálisis de celulosa de $12.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (*Sigma—Aldrich, USA*) en agua bidestilada. Una vez purificado el sulfato de quitosano se seca y pulveriza en un mortero de ágata hasta obtener un tamaño de partícula de 62—149 μm .

Caracterización del sulfato de quitosano. El sulfato de quitosano se caracteriza utilizando espectroscopia infrarroja con transformada de *Fourier* FTIR y análisis elemental. Para la obtención del espectro FTIR se mezclan 100 mg de sulfato de quitosano con 150 mg de KBr (libre de humedad) en un mortero de ágata. La mezcla se pasó a un molde de acero inoxidable y se compactó

hasta obtener una pastilla de aspecto cristalino, la cual se analizó en un espectrómetro de FTIR (*Spectrum 100 FTIR, Perkin Elmer, USA*) para obtener su espectro en el intervalo de 450 a 4.000 cm^{-1} .

El análisis elemental del sulfato de quitosano se realizó en un equipo de Análisis Elemental *Leco TruSpec Micro Series (Missouri, USA)*, para dicho propósito se tomaron muestras de alrededor de 2 mg, mismas que se depositaron en cápsulas. La temperatura del horno de pirólisis se ajustó a 1300°C, las cápsulas fueron colocadas en el equipo y se procedió a su análisis. Se corrió como referencia una muestra estándar de sulfametazina (*Leco, Missouri, USA*). El análisis fue efectuado por triplicado. Con los resultados obtenidos se determina la relación azufre/nitrógeno, que nos indica la cantidad de grupos sulfato insertados por unidad monomérica.

Adsorción en un sistema por lotes de los colorantes. Se prepararon disoluciones de los diferentes colorantes a una concentración de 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, el pH de la disolución fue medido con un potenciómetro *Conductronic pH120 (Conductronic, Puebla, México)*, agregando una disolución de NH_4OH o de disolución de HCl. Los experimentos se realizaron por triplicado para cada colorante colocando una masa de 0,05 g de sulfato de quitosano en un tubo de plástico para centrifuga de 15 mL (*Corning Inc., NY, USA*) y adicionando 10 mL de la disolución del colorante correspondiente por un tiempo de contacto determinado a 25°C y con agitación (150 rpm) en un baño de temperatura controlada y con agitación, *Thermo Scientific Precision 2872 (ThermoScientific, Massachusetts, USA)*. Posteriormente los tubos fueron centrifugados a 1.380 rpm (*Centrifuga K56A, Gerber Instruments, Suiza*) para separar la fase sólida de la fase líquida. El colorante residual en la fase líquida fue determinado por medio de un espectrofotómetro de UV—Visible a de acuerdo con las longitudes de onda correspondientes a cada color (ver Tabla 1).

Tabla 1. Longitudes de onda para los diferentes colorantes utilizados.

Colorante	Longitud de onda nm
Rojo 40	500
Amarillo 6	480
Amarillo 5	450
azul	620

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se obtuvo un producto sólido con un peso molecular mayor a 12.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, valor basado en la membrana de purificación utilizada. En la Figura 1 se muestra en forma esquemática la estructura molecular del sulfato de quitosano, la cual consta de tres tipos de unidades monoméricas; una

representada por RAc que corresponde a las unidades conteniendo los grupos acetamida, la segunda unidad representada por RH^+ muestra las unidades monoméricas desacetiladas y la tercera unidad (RSO) corresponde a las unidades monoméricas desacetiladas y sulfatadas. La proporción de grupos amino protonados depende del pH del medio.

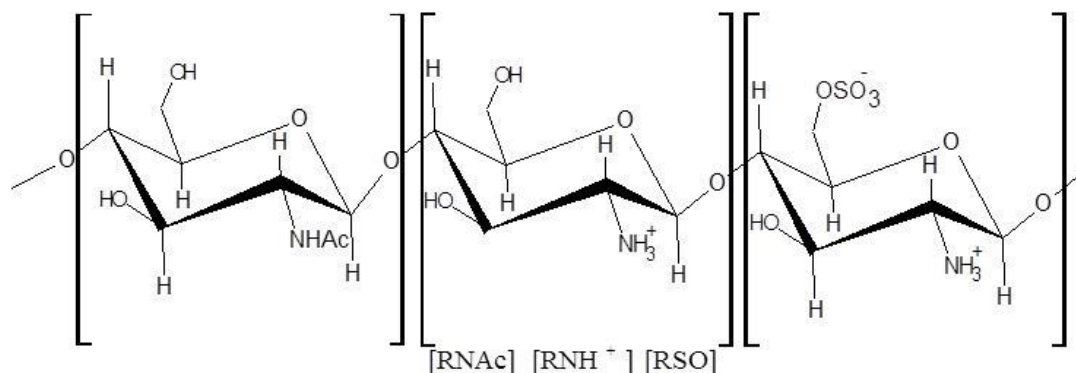


Figura 1. Representación de las unidades monoméricas del sulfato de quitosano.

En el espectro de FTIR obtenido para el sulfato de quitosano (Figura 2) se pueden observar además de las señales características del quitosano, una señal que presenta un doblete en 1.383 cm^{-1} que corresponde al estiramiento asimétrico del enlace de $S=O$, otra en 1.083 cm^{-1} que pertenece al estiramiento simétrico de $S=O$ y una señal de mediana intensidad y bien definida sobre los 800 cm^{-1} debida al enlace $S-O-C$, señales que confirman la adición del grupo sulfato.

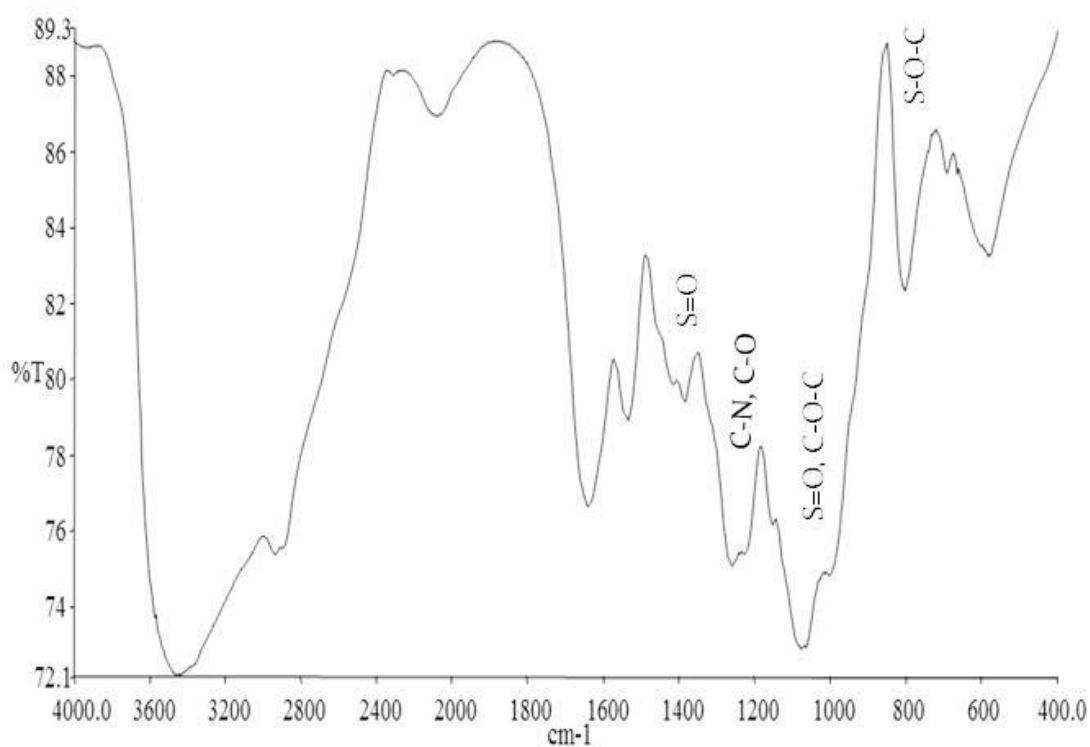


Figura 2. Espectro de FTIR del sulfato de quitosano empleando una pastilla de KBr.

Los resultados del análisis elemental se muestran en la Tabla 2, a partir de los promedios de los resultados se determinó la relación molar azufre (S) nitrógeno (N) resultando un valor de 0,50, lo que indica que se tienen 0,5 grupos sulfato por unidad monomérica de quitosano.

Tabla 2. Resultados del análisis elemental del sulfato de quitosano.

Elemento analizado	Número de análisis			Promedio (%)
	1 (%)	2 (%)	3 (%)	
N	6,02	6,25	5,72	6,00
C	27,25	28,37	27,09	27,57
H	4,01	4,68	4,07	4,25
S	5,32	5,74	5,22	5,43

La Figura 3 muestra los resultados de la adsorción de los diferentes colorantes utilizados (rojo 40, amarillo 6, amarillo 5 y azul básico), a diferentes pH's en función del tiempo.

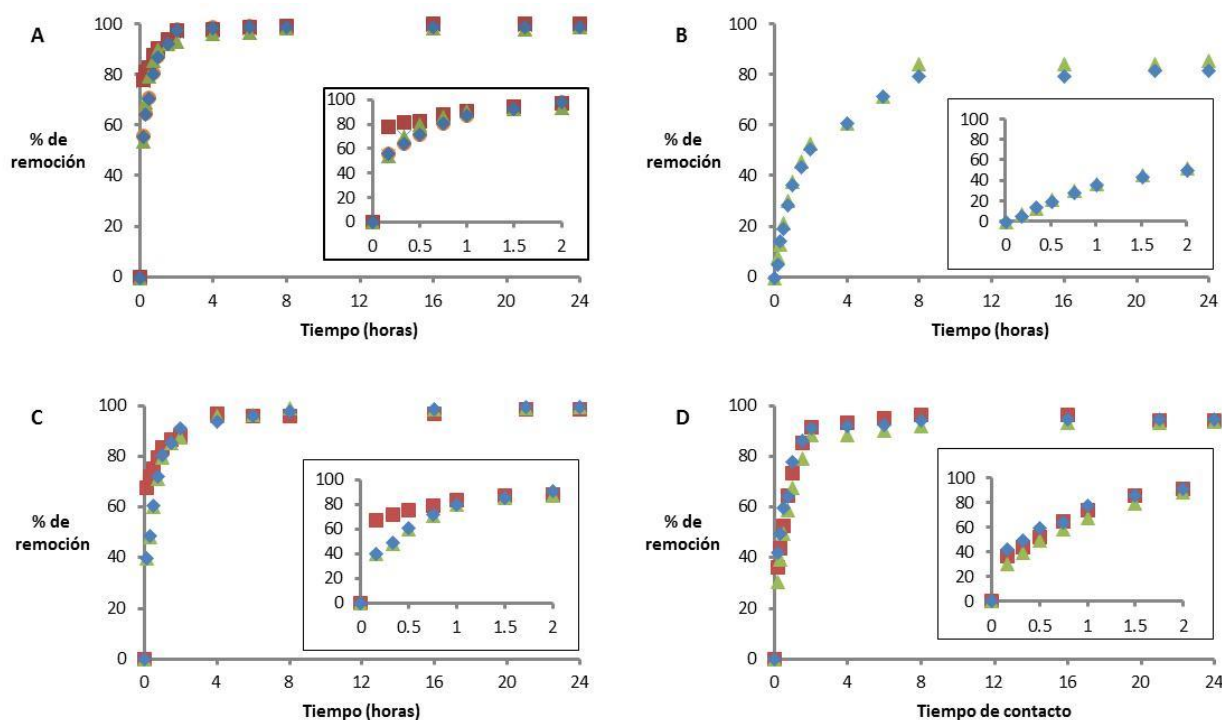


Figura 3. Gráficas de adsorción de colorantes con el sulfato de quitosano a diferentes pHs: A) Colorante rojo, B) Colorante amarillo 6, C) Colorante amarillo 5, y D) Colorante azul básico. ▲ pH 4,0, ◆ pH 5,0, ■ pH 6,2.

Se observa que con la excepción del colorante amarillo 6 la remoción del 80% del colorante se logra en menos de una hora y que después de cuatro horas se adsorbe hasta un 99% del colorante

independientemente del pH al cual se realizó la adsorción. Para el caso del amarillo 6, la adsorción máxima es del 82% la cual se obtiene al cabo de 8 horas, en este caso el pH tampoco afectó la cinética de adsorción. Debido a que el colorante amarillo 6 se descompone a bajo pH no se realizó la adsorción a pH 4,0. Se ha reportado que los mecanismos de adsorción de colorantes por el quitosano son quimisorción, intercambio iónico y atracciones electrostáticas, donde los grupos aminos del quitosano son los principales responsables de la adsorción de los colorantes, aunque también los grupos hidroxilo participan en la adsorción [15—16]. En la presencia de H^+ los grupos aminos del quitosano se encuentran protonados y en disoluciones acuosas los colorantes se encuentran en su forma aniónica. Analizando las estructuras químicas de los colorantes (Figura 4) y del sulfato de quitosano (Figura 1) los mecanismos de adsorción de los colorantes deben ser similares a los reportados para el quitosano por la similitud de su estructura química. Al aumentar el pH se disminuye la proporción de grupos aminos y grupos oxidrilos protonados que son los que intervienen en la adsorción del colorante, sin embargo la casi nula variación de la adsorción de colorantes al aumentar el pH se puede deber a que aún al pH más alto (6,2) existe el número suficiente de grupos protonados para adsorber el colorante presente en la solución acuosa.

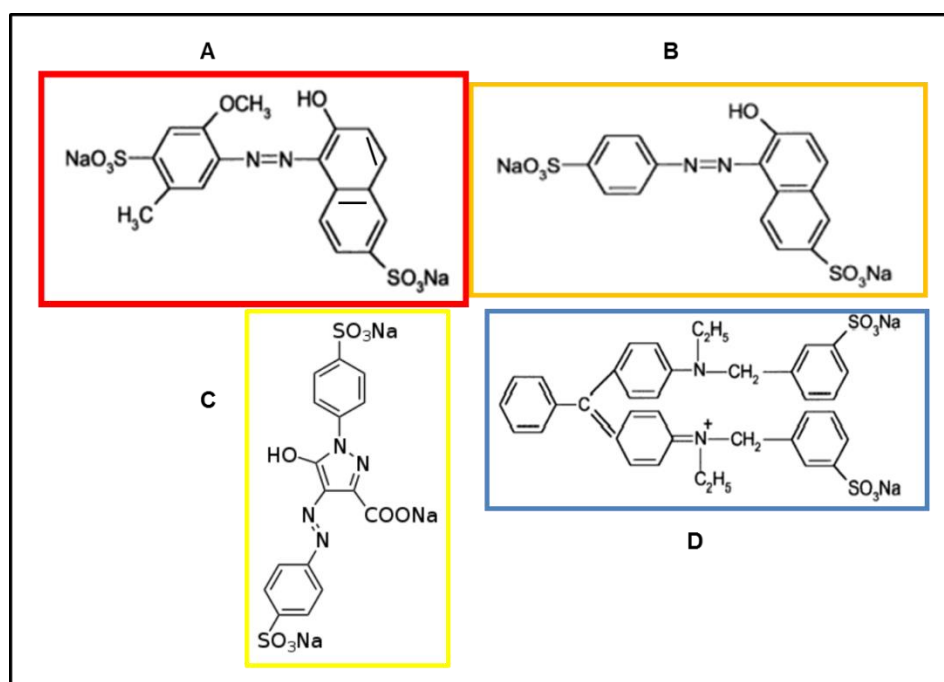


Figura 4. Estructuras moleculares de los colorantes estudiados: A) Rojo 40, B) amarillo 6, C) amarillo 5, D) azul básico.

CONCLUSIONES

El sulfato de quitosano obtenido en este trabajo demostró tener la capacidad de remover rápidamente y casi completamente de disoluciones diluidas, a los pH estudiados, el colorante rojo 40 el colorante amarillo, el azul básico y en menor proporción al amarillo 6 donde sólo se obtuvo

una remoción final del 82%. Además, el sulfato de quitosano puede ser utilizado a pH ácido sin necesidad de entrecruzarlo.

Agradecimientos. Agradecemos a la *Universidad de Guadalajara* y al *Consejo Estatal de Ciencia y Tecnología* por el apoyo económico otorgado en la convocatoria “Fondo COECYTJAL—UDEG 2010 proyecto 5-2010-1-751.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Crini G, Badot PM “Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature”, *Progress in Polymer Science*, **33**, 399 (2008)
- [2] Karadag J, Akgul D, Tok E, Erturk S, Kaya F, Turan M “Basic and reactive dye removal using natural and modified zeolites”, *Chem. Eng. Data*, **52**, 2436 (2007)
- [3] Ruiz M, Szygula A, Rodilla V, Barrón J, Sastre A, Guibal E “Eliminación de los colorantes azoicos de las aguas residuales industriales utilizando el biopolímero Quitosano”, *Revista Toxicología Ambiental. Asociación Española de Toxicología*, **24** (2—3), 101 (2007)
- [4] Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigam P “Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative”, *Bioresour. Technol.*, **77**, 247 (2001)
- [5] Ravi Kumar MNV “A review of chitin and chitosan applications”, *React. Funct. Polym.*, **46**, 1 (2000)
- [6] Harry S “*The theory of coloration of textiles*” en Johnson A (editor) “Thermodynamics of dye adsorption”. 2ª edición. West Yorkshire, UK: Society of Dyers and Colorists; (1989).
- [7] Flores J, Navarro A, Ramos K, Chang L, Ale N, Maldonado LM “Adsorción de Cu (II) por quitosano en polvo y perlas de gel”, *H. Rev. Soc. Química (Perú)*, **71**(1), 20 (2005)
- [8] Guibal E, Touraud E, Roussy J “Chitosan interactions with metal ions and dyes: dissolved—state vs. solid—state application”, *World J. Microbiol. Biotechnol.*, **21**, 913 (2005)
- [9] Guibal E, McCarrick P, Tobin JM “Comparison of the adsorption of anionic dyes on activated carbon and chitosan derivatives from dilute solutions”, *Sep. Sci. Technol.*, **38**, 3049 (2003)
- [10] Chen AH, Chen SM “Biosorption of azo dyes from aqueous solution by glutaraldehyde—crosslinked chitosans”, *J. Hazard. Mater.*, **172**, 1111 (2009)
- [11] Chiou MS, Chuang GS “Competitive adsorption of dye metanil yellow and RB15 in acid solution on chemically cross—linked chitosan beads”, *Chemosphere*, **62**, 731 (2006)
- [12] Du WL, Xu R, Han XY, Xu XL, Miao ZG “Preparation, characterization and adsorption properties of chitosan nanoparticles for eosin Y as a model anionic dye”, *J. Hazard. Mater.*, **153**, 152 (2008)
- [13] Ríos N, Navarro R, Ávila M, Mendizábal E “Obtención de sulfato de quitosano y su aplicación en el proceso de coagulación—floculación de suspensiones coloidales aniónicas de caolinita”, *Rev. Iberoamer. Polímeros*, **7**(3), 1 (2006)
- [14] Ríos N, Navarro R, Ávila M, Mendizábal E “Coagulation—Flocculation of Colloidal Suspensions of Kaolinite, Bentonite, and Alumina by Chitosan Sulfate”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **123**, 2003 (2012)
- [15] Maghami GG, Roberts GA “Studies on the interaction of anionic dyes on chitosan”, *Macromol. Chem.*, **189**, 2239 (1988)
- [16] Seo T, Hagura S, Kanbara T, Iijima T “Interaction of dyes with chitosan derivatives”, *J. Appl Polym. Sci.*, **37**, 3011 (1989)