

DEGRADACIÓN DEL COLORANTE NARANJA DE METILO UTILIZANDO COMPOSITOS DE TIO2/QUITOSANO.

Edith Madai Castillo Silva
Mario Alberto Morales Rodríguez
Gabriela Cervantes Zubirias

RESUMEN.

En el presente trabajo de investigación se prepararon compositos de dióxido de titanio y quitosano (TiO₂/QS) en forma de perlas. Las cuales se utilizaron para experimentos de remoción del colorante naranja de metilo a 30ppm en solución acuosa utilizando como radiación una lámpara de luz UV.

Se realizaron varios experimentos bajo diferentes condiciones para la remoción del colorante y el que mejor resultado obtuvo fue en el que se utilizó 200ml de naranja de metilo a un pH=5.5, con 1 g de composito TiO₂/QS, bajo luz UV durante 4 horas, dando un 97.7% de remoción del colorante, la cual se estuvo siguiendo en un espectrofotómetro de luz UV-VIS cada media hora.

INTRODUCCION.

El sector industrial ha tenido un crecimiento considerable en México, principalmente por que el país tiene frontera con Estados Unidos. El estado de Tamaulipas se encuentra en la 5° posición a nivel nacional en el establecimiento de industrias maquiladoras y manufactureras. Tamaulipas cuenta con 480 establecimientos registrados en la Industria Manufacturera, Maquiladora y de servicios de Exportación (IMMEX) los cuales el 85% son de manufactura y el resto son actividades primarias y terciarias ⁽¹⁾

Uno de los mayores problemas que existe hoy en día es la contaminación ambiental. Se denomina contaminación ambiental a la presencia en el ambiente de cualquier agente (físico, químico o biológico) o bien de una combinación de varios de ellos en concentraciones tales que sean o puedan ser nocivos para la salud, la seguridad o para el bienestar de la población, la vida animal y vegetal ⁽²⁾ y puede ser clasificada como contaminación del aire, del agua, del suelo. La contaminación antropogénica es causada por las actividades humanas, principalmente el sector industrial que hoy en día ha tenido un gran auge en todo el mundo. Las industrias no suelen tener un tratamiento o almacenamiento adecuado para sus residuos o desechos, por lo cual suelen verterlos al medio ambiente sin preocuparse por los daños que le puedan causar a este y a los seres vivos.

Uno de los mayores problemas que enfrentamos hoy en día es la contaminación del agua. Esta es muy importante para los seres vivos ya que es fundamental para la vida y sin ella no podríamos sobrevivir. Del total de agua en el planeta el 97.5% es agua salada, mientras que solo el 2.5% es agua dulce. Pero de este 2.5% de agua dulce, el 79% se encuentra congelado y no se puede utilizar, el 20% se encuentra en acuíferos, el cual tampoco se puede usar por su nivel de profundidad. El 1% restante es agua dulce disponible para consumo humano. Por lo tanto, el agua potable representa solo el 0.025% del total del agua existente en el planeta, razón de más para ser responsables para su consumo. ⁽³⁾

Las fábricas y empresas que procesan productos químicos, productos nocivos o que usen el agua para cualquier proceso industrial a menudo permiten que el agua contaminada fluya de vuelta a los ríos y arroyos y estas causan su contaminación.

Son diversos los tipos y grados de contaminación presentes en los efluentes acuosos. Uno de los principales contaminantes del agua son los colorantes. Estos se han convertido en una preocupación importante en todo el mundo, ya que se utilizan en una amplia gama de industrias, como por ejemplo la industria textil, del papel, cosméticos, pinturas y de los alimentos, las cuales no suelen contar con un tratamiento adecuado para la descontaminación de sus aguas residuales.⁽⁴⁻⁵⁾

Los colorantes tipos azoicos son una fuente abundante de compuestos orgánicos que por lo general tienen una estructura molecular aromática compleja que hace que sean más estables y difíciles de biodegradar. Las aguas residuales que contienen colorantes son una amenaza grave debido a su alto color característico, afectan el valor estético de las aguas superficiales y reduce la penetración de la luz, poniendo en peligro la vida acuática y dificultando la fotosíntesis, tiene un pH fluctuante, mal olor y una alta demanda biológica de oxígeno y demanda química de oxígeno. Los colorantes también pueden causar dermatitis alérgica y la irritación de la piel. Algunos de ellos se han notificado a ser carcinogénicos y mutagénicos⁽⁶⁻⁷⁾ Estos colorantes contienen un grupo funcional -N=N- dos átomos de nitrógeno unidos por un doble enlace. Este enlace es el que le da color al colorante, por ello al lograr el rompimiento de este enlace por medio de diversos métodos se logra su decoloración.

JUSTIFICACION.

En el presente trabajo se preparó un composito de dióxido de titanio con quitosano (TiO₂/QS) en forma de perlas, para degradar el colorante naranja de metilo en solución acuosa, utilizando como fuente de radiación una lámpara de luz UV. Se optó por preparar el catalizador en forma de perlas para poder quitar este catalizador del agua de una manera más fácil y rápida. El problema que conlleva utilizar solamente TiO₂ es que por su forma de nanopartículas es muy difícil removerlo del agua después de haber terminado el tratamiento de fotocatalisis, este se tiene que pasar por muchas horas o días hasta que el TiO₂ se asiente para poder removerlo. Por esta razón fue que se decidió preparar el catalizador en forma de perlas. Ya que se ahorraría tiempo en poder remover el catalizador del agua una vez finalizado el tratamiento.

METODOLOGÍA.

Preparación de los compositos de TiO₂/Quitosano.

A 100 ml de ácido acético se le agregó 2g de quitosano y se dejó en agitación toda la noche. A esta solución se le agregó 1g de dióxido de titanio TiO₂ e igualmente se dejó en agitación toda la noche hasta conseguir una solución homogénea. Las perlas se formaron dispersando la solución con ayuda de una jeringa en 100 ml de NaOH a 0.5M y se dejaron reposando en la solución toda la noche. Las perlas se lavaron con agua destilada hasta obtener un pH neutro, una vez conseguido, las perlas húmedas se colocaron una solución de 2.5% de glutaraldehído, para lograr el entrecruzamiento y se dejaron reposando en la solución durante 48 horas. Después se lavaron con agua destilada para eliminar cualquier glutaraldehído libre y posteriormente se dejaron secar a temperatura ambiente. Esta metodología para la preparación de las perlas fue sacada de un artículo de Farzana et.al. (2015)

Para realizar experimentos de comparación se prepararon perlas de Quitosano de la misma manera que el procedimiento para las perlas de TiO₂/QS pero sin agregarle TiO₂ y sin entrecruzar.

Pruebas de catalizador.

Se prepararon dos tipos de catalizador, uno entrecruzado y otro no entrecruzado. El catalizador no entrecruzado se preparó sin el glutaraldehído, ya que al momento de realizarlo no se contaba con este reactivo y se optó por usarlo de esta forma para observar su actividad fotocatalítica. El catalizador entrecruzado se preparó tiempo después al contar con este reactivo entre cruzante.

Curva de calibración.

Se realizó un barrido de 200 a 600nm del colorante naranja de metilo a 50ppm en un espectrofotómetro Hach UV-VIS DR 6000, el cual nos dio un máximo de absorción en 464nm. Y este se utilizó como base para hacer una curva de calibración de 0 a 30ppm a partir de una solución de NM de 50ppm.

Remoción de Naranja de Metilo.

Para evaluar la capacidad de remoción de los catalizadores TiO₂/QS entrecruzado, TiO₂/QS no entrecruzado, QS en forma de perla y TiO₂ en polvo, se llevaron a cabo experimentos a escala laboratorio en un reactor tipo batch. Los experimentos se llevaron a cabo por duplicado, se utilizaron dos vasos de precipitado de 250ml, cada uno con 200ml de solución de NM a 30ppm y 1g de catalizador, dejándolos en agitación en una plancha de agitación magnética 30 min en oscuridad y 4 horas bajo luz UV. A excepción de la fotólisis la que solo se irradió por 4 horas y la adsorción que estuvo 4 horas en oscuridad sin catalizador.

Los experimentos utilizando TiO₂/QS entrecruzado se llevaron a cabo bajo diferentes condiciones de pH. El pH original de 5.5, así como 3.5 y 7.5. Se ajustó la solución a pH 3.5 con HCl y a 7.5 con NaOH. Para las perlas de QS, TiO₂ en polvo y TiO₂/QS sin entrecruzar se utilizó un pH de 5.5, pH original de la solución. Para el experimento de adsorción se utilizó el composito TiO₂/QS entrecruzado.

Se tomaron muestras de aproximadamente 5ml en tubos de ensayo de cada una de las soluciones para analizarlas en un espectrofotómetro de UV-Vis y se tomaron muestras de aproximadamente 9ml en tubos de ensayo cada hora para analizar el carbono orgánico total.

Tabla 5. Experimentos realizados

Experimento	Proceso
1	Fotólisis
2	Adsorción
3	Remoción con TiO ₂ /QS sin entrecruzar
4	Remoción con TiO ₂ /QS entrecruzado a pH 5.5
5	Remoción con TiO ₂ /QS entrecruzado a pH 3.5
6	Remoción con TiO ₂ /QS entrecruzado a pH 7.5
7	Remoción usando TiO ₂ en polvo
8	Remoción usando QS en perlas

Prueba del catalizador sin entrecruzar con diferentes tratamientos.

Para evaluar la liberación de COT se le hicieron tres tratamientos al catalizador sin entrecruzar. En el primer tratamiento, se colocaron 0.0838g de perlas en un vial con poca agua destilada y se colocó en un baño de ultrasonido durante 10 min y se dejaron secar a temperatura ambiente.

Para el segundo tratamiento 0.0835g de perlas se secaron a 150°C durante 15min, después igualmente se pusieron en un vial para darles un baño de ultrasonido, y se dejaron secar a temperatura ambiente.

La tercera muestra de 0.0836g de catalizador se dejó calcinar en el horno a 230°C durante 4 horas y después se le dio un baño de ultrasonido.

Para la degradación de colorante se utilizaron 3 vasos de precipitado, a cada uno se le agregó 50ml de naranja de metilo a 30ppm y se agregó una muestra de catalizador a cada vaso. Los tres vasos

se dejaron agitando sobre un agitador magnético bajo luz solar por 3 horas, se sacaron muestras cada hora de cada uno de los vasos para medir el carbono orgánico total.

Porcentaje de degradación y mineralización del contaminante.

Para calcular el porcentaje de degradación y del contaminante en la solución se utilizó la siguiente formula:

$$D(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} (100)$$

En donde C₀ es la concentración inicial del colorante y C_t es la concentración del colorante al momento. Para calcular el porcentaje de mineralización se utilizó la siguiente formula:

$$COT(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} (100)$$

En donde C₀ es el carbono orgánico total inicial de la solución y C_t es el carbono orgánico total de la solución al momento.

DISCUSION DE RESULTADOS.

Preparación de compositos.

Los compositos preparados se observaron en un estereoscopio. Las perlas de TiO₂/QS entrecruzado tienen una forma casi circular y su superficie es brillante, midiendo aproximadamente 2mm y tomaron un color café claro. En las perlas de TiO₂/QS sin entrecruzar se puede observar que algunas no se formaron bien, algunas están muy alargadas, muy pocas tienen la forma circular, su superficie es más opaca a comparación de las perlas entrecruzadas y tienen un color blanco. Las perlas de quitosano, a las cuales no se les agregó TiO₂ y por tanto no entrecruzadas, tienen una forma variada, muy pocas tienen forma circular y son cristalinas.



Figura 1 a) compositos de TiO₂/QS entrecruzado, b) compositos de TiO₂/QS sin entrecruzar, c) perlas de quitosano

Se volvieron a observar las perlas después de usarlas en los experimentos. Como se puede ver en la figura 2a las perlas adsorbieron el colorante y conservaron su forma original. En la figura 2b las perlas adsorbieron muy poco colorante probablemente a que estas no fueron entrecruzadas y no tuvieron una buena actividad fotocatalítica. Las perlas de la figura 2c también adsorbieron mucho colorante y conservaron su forma cristalina.

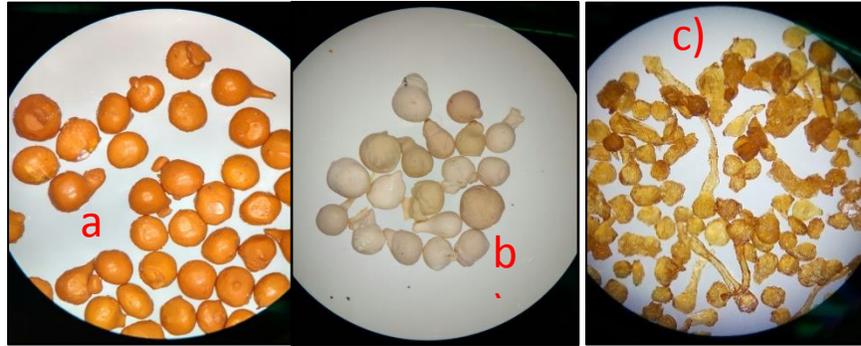


Figura 2. Compositos después de ser usados en solución de NM.

Se quebró una de las perlas de TiO₂/QS entrecruzada para observarla en el estereoscopio. En la figura 5 se observa que el colorante se quedó solo en la superficie de las perlas. Esto quiere decir que las perlas hacen un proceso de adsorción.



Figura 3. Compositos después de ser usados en solución de NM.

CONCLUSIONES.

Se prepararon perlas de dióxido de titanio con quitosano TiO₂/QS mediante la metodología sacada del artículo de Farzana (2015), las cuales se lograron obtener desde el momento en que se consiguió el reactivo entrecruzante, el glutaraldehído.

En los experimentos se pudo observar que el naranja de metilo es capaz de obtener una degradación del 30% por medio de luz UV (fotólisis) y lograra una adsorción igualmente del 30% con las perlas en oscuridad.

Las perlas sin entrecruzar no funcionaron, obtuvieron un porcentaje muy bajo de remoción y soltaron demasiado carbono orgánico total, esto se debió a la falta de entrecruzamiento del composito ya que faltaba el reactivo entrecruzante. Al comparar los resultados obtenidos con estas perlas y con los resultados de las perlas de quitosano, efectivamente nos dimos cuenta que esta fue la razón por la cual soltaron demasiado COT.

Las perlas de TiO₂/QS entrecruzadas si funcionaron muy bien, lograron remover hasta un 97.7% del colorante NM de la solución acuosa con un pH=5.5 durante 4 horas de irradiación de luz UV

BIBLIOGRAFÍA.

- ¹ Ocupa Tamaulipas 5to lugar nacional en industria maquiladora y manufacturera <https://laregiontam.com.mx/2014/01/24/ocupa-tamaulipas-5to-lugar-nacional-en-industria-maquiladora-y-manufacturera/> Consulta en línea: 3 de octubre del 2016
- ² Contaminación Ambiental: Que es la contaminación ambiental <http://contaminacion-ambiente.blogspot.mx/2006/10/que-es-la-contaminacion-ambiental.html> Consulta en línea: 4 de octubre del 2016
- ³ GreenPeace Colombia: Agua <http://www.greenpeace.org/colombia/es/campanas/contaminacion/agua/> Consulta en línea: 25 de octubre del 2016
- ⁴ Limin Yang, Lei Jiang, Di Hu, Qingyun Yan, ZhiWang, Sisi Li, Cheng Chen, Qi Xue. 2016. Swelling induced regeneration of TiO₂ -impregnated chitosan adsorbents under visible light. Carbohydrate Polymers 140 433-441
- ⁵ Gil-Pavas, E.; Bayer, D.; Pérez, A. 2007. Degradación de colorantes de aguas residuales de un floricultivo mediante Uv/TiO₂/H₂O₂. ION 20 44-50
- ⁶ M. Hasmath Farzana, Sankaran Meenakshi. 2015. Exploitation of zinc oxide impregnated chitosan beads for the photocatalytic decolorization of an azo dye. International Journal of Biological Macromolecules 72 900-910
- ⁷ Mphilisi M. Mahambi, Catherine J. Ngila, Bhekle B. Mamba. 2015. Recent developments in environmental photocatalytic degradation of organic pollutants: The case of titanium dioxide nanoparticles. Journal of Nanomaterials 2015 1-29