

Adsorción de colorantes azul vegetal y azul acuarela por zeolitas naturales modificadas con surfactantes

Jardón Sánchez Claudia Celina^{1,2}, Olguín Gutiérrez María Teresa^{*1}, Díaz Nava María del Carmen².

¹Departamento de Química, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, A.P. 18-1027, Colonia Escandón, Delegación Miguel Hidalgo, C.P. 11801, México, D. F., México.

²Instituto Tecnológico de Toluca, Av. Instituto Tecnológico S/N, Ex Rancho la Virgen, C. P. 52140. Metepec, Estado de México, México.

Resumen

En el presente trabajo se llevó a cabo la remoción de colorantes azul vegetal y azul acuarela de soluciones acuosas, a 20 °C, a diferentes tiempos y utilizando un mineral zeolítico de Parral (Chihuahua), modificado con bromuro de hexadecil trimetil amonio o bromuro de dodecil trimetil amonio. Los materiales se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido y se llevaron a cabo los microanálisis elementales correspondientes. Se encontró que el tipo de surfactante adsorbido en el material zeolítico influye sobre el proceso de la adsorción del colorante azul. Así mismo, la estructura química entre el colorante azul vegetal y el azul acuarela, determina la eficiencia de la remoción del color del agua, por la zeolitas modificadas con los surfactantes.

Introducción

La necesidad de preservación del recurso agua, ha llevado a la búsqueda de nuevos métodos para la eliminación eficiente de los compuestos químicos y orgánicos que alteran la composición del mismo.

Más de un 80% de los desechos peligrosos del mundo se producen en los países industrializados, mientras que en las naciones en vías de desarrollo, un 70% de los residuos que se generan en las fábricas, se vierten al agua sin ningún tipo de tratamiento previo, contaminando así los recursos hídricos disponibles (Fernández et al., 2006).

La eliminación de color de las aguas residuales de la industria textil, es de suma relevancia, ya que el color interfiere con la penetración de la luz e impide el proceso de la fotosíntesis y para mantener la auto-purificación de los ríos.

La demanda química de oxígeno causa la disminución del oxígeno disuelto, lo cual afecta a la vida marina (Manu, 2007).

Como un ejemplo de colorantes se encuentra el azul brillante ($C_{37}H_{34}O_9N_2S_3Na_2$), el cual es un colorante cancerígeno (Maloney et al., 2000), causa desordenes tanto en el aparato reproductivo como en el neurológico (Maloney et al., 2002; Hansen et al., 1966), provoca varios tipos de alergias (Mortelmans et al., 1986) y problemas de respiración en el ser humano (Metheny, 2002). Mittal en el 2006, utilizó plumas de gallina, como adsorbente del colorante azul brillante contenido en aguas residuales. Este colorante se utiliza comúnmente en la industria textil y del cuero. La adsorción de azul brillante, en xerogeles porosos (Wu et al., 2004) y resinas poliméricas (Daga et al., 2001) se investigó, sin embargo ambos materiales son adsorbentes muy costosos para llevar a

*correspondencia:teresa.olguin@inin.gob.mx

cabo dicha remoción. De aquí deriva la importancia de llevar a cabo investigaciones relacionadas con la remoción de colorantes del agua.

La alta estabilidad y toxicidad, son los mayores problemas en el tratamiento de aguas residuales con colorantes. En adición, los colorantes son resistentes a la luz y agentes oxidantes moderados; de ahí que no puedan ser removidos por procesos convencionales de tratamiento biológico, como los lodos activados y digestiones anaerobias (Vimonses et al., 2009). Es por ello que se buscan alternativas de bajo costo y eficientes para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes.

Las zeolitas contienen tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$, que forman una estructura tridimensional. La sustitución de Si^{+4} por Al^{+3} $[\text{AlO}_4]^{5-}$, da como resultado una diferencia de carga, que es balanceada por un catión extra red, es por ello que las zeolitas tengan propiedades de intercambio iónico y sean utilizadas para tal fin, dentro de proceso de descontaminación del agua (Li, 2008; Curkovic et al., 1997).

La modificación de la zeolita natural con surfactantes cationicos como el bromuro de hexadecil trimetil amonio, esta basada en función de crear un material adsorbente de una variedad de especies químicas (Chutia et al., 2009) o compuestos orgánicos, tales como los colorantes.

Torres en el 2007, realizó la modificación de la zeolita clinoptilolita con HDTMABr para la adsorción de Rojo 40 y Amarillo 5, encontrando que se favorece la remoción de éstos, cuando el material zeolítico se modifica con el surfactante, en comparación con la zeolita en su forma sódica.

Metodología

La zeolita tipo clinoptilolita de Parral, Chihuahua se trituró y tamizó, seleccionando un tamaño de partícula igual a 0.6 mm.

La roca zeolítica se trató con una solución de NaCl, para favorecer el

intercambio de iones Na^+ y partir de un material zeolítico homoiónico.

Al término de la preparación de la zeolita en su forma sódica, se modificó la zeolita con el surfactante (HDTMABr) y (DTMABr). Es importante mencionar que se llevaron a cabo lavados exhaustivos para evitar la desorción del surfactante, durante el proceso de adsorción del color.

La zeolita se caracterizó antes y después de su acondicionamiento con NaCl y posteriormente con HDTMABr y DTMABr. Para ello se utilizaron las técnicas de microscopia de barrido de alto vacío (MEB), microanálisis elemental por espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EDS) y difracción de rayos-X (DRX).

Para evaluar la adsorción de los colorantes por las zeolitas modificadas con surfactantes, considerando al tiempo como parámetro de interés, se pusieron en contacto muestras de ZNa, ZHDTMA y ZDTMA con una solución de colorante azul vegetal de 25 mg/L a una temperatura de 20, desde 5 minutos hasta las 48 horas. Al término del tiempo de contacto, se centrifugaron y separaron las fases. En las soluciones remanentes se determinaron las concentraciones de colorantes.

Se midieron los valores de pH a las soluciones de colorantes, antes y después del tiempo de contacto con la roca zeolítica modificada con HDTMABr o DTMABr.

Resultados y Discusión

En la roca zeolítica (Figura 1), se observan los cristales característicos de la clinoptilolita con formas hexagonales. La composición elemental de la muestra está constituida por: O, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Fe. Después de que el material zeolítico se puso en contacto con la solución de NaCl, aumenta el porcentaje de sodio y disminuyen el Ca, K y Mg.

Al acondicionar la roca zeolítica en su forma sódica, con los surfactantes HDTMABr y DTMABr no se aprecian cambios notables en la composición elemental de la muestra con respecto a aquella en su forma sódica.

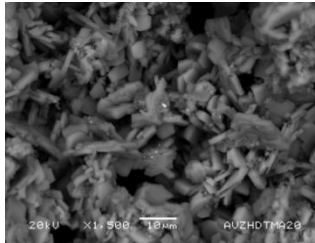


Figura 1. Imagen MEB de roca zeolítica de Parral, Chihuahua.

Los patrones de difracción de rayos-X obtenidos de las muestras zeolíticas, se compararon con aquél de referencia correspondiente al de la clinoptilolita (Tarjeta JCDPS 39-1383) para comprobar la coincidencia entre ambos, encontrando que es el mineral mayoritario de la roca procedente de Parral, Chihuahua.

También se observaron en los difractogramas los incrementos en los picos del material al ser modificado con NaCl y posteriormente con los surfactantes cationicos. Como ejemplo se muestra la figura 2 el cual es el difractograma de la zeolita ZHDTMA después de haber estado en contacto con el colorante azul vegetal durante 48h.

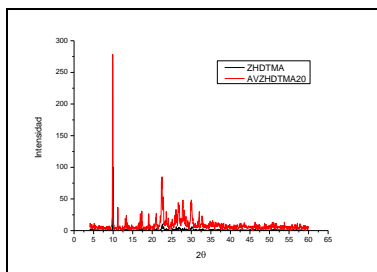


Figura 2. Patrón de difracción de rayo-X de la roca zeolítica modificada con HDTMABr antes y después de haber estado en contacto con el colorante azul vegetal.

En la tabla 1 se observa la remoción de colorante azul vegetal (AV) y azul acuarela (AC), después de las 48 horas de tiempo de contacto entre la fase zeolítica y la soluciones con los colorantes, a 20°C. El color azul vegetal se remueve de manera eficiente de las soluciones acuosas por la roca zeolítica modificada con HDTMA y cuando el surfactante es el DTMA, el AV se adsorbe en una tercera parte, con respecto al anterior. Es importante mencionar que la ZNa no adsorbe a dicho colorante. El AA, se remueve muy poco del agua por la ZHDTMA y ninguna remoción se observa cuando el adsorbente es ZDTMA o ZNa. La estructura del color azul es determinante, para su remoción por las zeolitas modificadas con HDTMA.

MATERIAL	% REMOCIÓN	
	AV	AA
ZDTMA	32.81	0
ZHDTMA	93.45	19.90
ZNa	0	0

Conclusiones

Del tipo de surfactante que modifica las propiedades superficiales de la roca zeolítica, depende la eficiencia de la remoción del colorante azul vegetal en medio acuoso. La estructura del color influye sobre las interacciones que se establecen entre el adsorbente y el adsorbato, por lo que la concentración del surfactante en la superficie de la roca zeolítica es determinante dentro del mecanismo de remoción.

Agradecimientos

Claudia Celina Jardón Sánchez, agradece el apoyo financiero otorgado por el ININ, para la realización de su trabajo de tesis.

Referencias

Chutia, P., Kato, S., Kojima, T., Satokawa, S., (2009), "Adsorption of

As(V) on surfactant-modified natural zeolites”, *Journal of Hazardous Materials* 162, p.p.204–211.

Curkovic L., Cerjan-Stefanovic and Filipan T., (1997), “Metal ion exchange by natural and modified zeolites”. *Water Research*. Vol. 31, No. 36, pp. 1379-1382.

Daga, K., Loonker, S., Rathore, J. S., Katiyal, S., (2001), “Removal of colour from aqueous solution by polymeric resin”, *J. Ind. Pollut. Contr.* 17 (2), p.p. 335–347.

Fernández, A. A., Letón, G. P., Rosal, G. R., Dorado, V. M., Villar, F. S., Sanz, G. J., (2006), “Informe tratamiento avanzados de aguas residuales”, Informe de vigilancia Tecnológica, Madrid.

Hansen, W. H., Fitzhugh, O.G., Nelson, A. A., Davis, K. J., (1966) , “Chronic toxicity of two food colors, brilliant blue FCF and indigotine”, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 8 p.p. 29–36.

Li, Z., Yuansheng, D., Hanlie H., (2008), “Transport of micelles of cationic surfactants through clinoptilolite zeolite”, *Microporous and Mesoporous Materials* 116, p.p. 473–477.

Maloney, J. P., Halbower, A. C., Fouty, B. F., Fagan, K. A., Balasubramaniam V., Pike, A. W., Fennessey, P. V., Moss M. N., (2000), “Systemic absorption of food dye in patients with sepsis”, *N. Engl. J. Med.* 343 (14), p.p.1047–1049.

Maloney, J. P., Ryan, T. A., Brasel, K. J., D. G. Binion, D. R. Johnson, Halbower, A. C., Frankel, E. H., Nyffeler, M., Moss, M., (2002), “Food dye use in enteral feedings: a review and a call for a moratorium”, *Nutr. Clin. Prac.* 17, p.p.169–191.

Manu, B., (2007), “Physico-chemical treatment of indigo dye wastewater”. *Revista Coloration Technology*. Volume 123 Issue 3 p.p. 197-202,. Consultado:

<http://www.blackwell-synergy.com/doi/abs/10.1111/j.1478-4408.2007.00080.x>.

Metheny, N. A., (2002), “Risk factors for aspiration”, *J. Parenteral Enteral Nutr.* 26(6) p.p. S26–S33.

Mittal, A., (2006), “Use of hen feathers as potential adsorbent for the removal of a hazardous dye, Brilliant Blue FCF, from wastewater”, *Journal of Hazardous Materials B128*, p.p. 233–239.

Mortelmans, K., Haworth, S., Lawlor, T., (1986), “Salmonella mutagenicity tests.II. Results from the testing of 270 chemicals, *Environ. Mutagen.* 8 (7), p.p.1–119.

Torres-Pérez Jonathan, (2007), “Evaluación de las propiedades adsorbentes de una roca zeolítica modificada para la remoción de colorantes azoicos como contaminantes del agua”. Tesis de Licenciatura Químico Farmacéutico Biólogo, UAEM.

Vimonses, V., Lei S., Jin, B., Chow, W. K. C., Saint, C., 2009, “Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials”, *Chemical Engineering Journal* 148, p.p. 354–364.

Wu, Z., Ahn, I. S., Lee, C. H., Kim, J. H., Shul, Y. G., Lee, K., (2004) Enhancing the organic dye adsorption on porous xerogels, *Colloids Surf. A: Physico-chem. Eng. Aspects* 240, p.p. 157.