

Remoción de Rojo Congo utilizando aerogeles biopoliméricos

Removal of Congo Red using biopolymeric aerogels

Presentación: 17/10/2023

Melina Kloster

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA) – CONICET – Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP), Av. Colón 10850, Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina.
melina.kloster@intema.gob.ar

Mirna A. Mosiewicki

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA) – CONICET – Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP), Av. Colón 10850, Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina.
mirna@fi.mdp.edu.ar

Norma E. Marcovich

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA) – CONICET – Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP), Av. Colón 10850, Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina.
marcovic@fi.mdp.edu.ar

Resumen

Se obtuvieron aerogeles a partir de la liofilización de hidrogeles basados en quitosano (Q), entrecruzados con glutaraldehído (GA) y modificados con el agregado de microcristales de celulosa (MCC). Estos aerogeles fueron caracterizados mediante la evaluación de su densidad, porosidad, grado de hinchamiento y estabilidad en medio acuoso, propiedades que resultaron dependientes de la composición. Para evaluar su comportamiento como adsorbentes se realizaron ensayos de cinética empleando el colorante aniónico Rojo Congo (RC). Los datos experimentales se ajustaron mediante el modelo de pseudo-segundo orden (PSO) en ambos aerogeles (con y sin MCC). Los aerogeles modificados presentaron mejor estabilidad en medio acuoso y mayor capacidad de adsorción en las condiciones estudiadas.

Palabras clave: Quitosano, Adsorción, Biopolímero, Rojo Congo, Aerogeles

Abstract

Aerogels were obtained by freeze-drying chitosan (Q)-glutaraldehyde (GA) cross-linked hydrogels that were also modified by the addition of microcrystals of cellulose (MCC). These aerogels were characterized by evaluating their density, porosity, swelling degree, and stability in an aqueous medium, properties that were found to be composition-dependent. To assess their behavior as adsorbents, kinetic tests were performed using the anionic dye Congo Red (CR). The experimental data were fitted using the pseudo-second-order (PSO) model in both aerogels (with and without MCC). The modified aerogels exhibited better stability in aqueous medium and higher adsorption capacity under the studied conditions.

Keywords: Chitosan, Adsorption, Biopolymer, Congo Red, Aerogels

Introducción

A pesar de que la industria textil juega un papel importante para las economías del mundo, acarrea consigo serios problemas medioambientales. De acuerdo a la Organización Mundial de la Salud (OMS), entre el 17 y 20% de la contaminación del agua es causada por los tratamientos de teñido de la industria textil. Los efluentes vertidos contienen colorantes que, entre otros químicos peligrosos, provocan pérdida del balance ambiental, aumento en la demanda química y biológica de oxígeno y alteran el pH del medio. Los colorantes azoicos, entre los que se encuentra el Rojo Congo (RC), son no biodegradables, recalcitrantes y carcinógenos debido a la presencia del enlace $-N=N-$ en su estructura (Sarkar, Banerjee, Halder, Biswas, & Bandopadhyay, 2017). Por estas razones el desarrollo de tecnologías para su remoción es fundamental. Entre ellas, el proceso de adsorción resulta una alternativa sumamente prometedora debido a su facilidad de operación, relativo bajo costo, disponibilidad de tipos de adsorbentes, etc. (Kumar, Dosanjh, & Singh, 2019). Los aerogeles son materiales porosos de muy baja densidad que presentan alta área superficial específica y, al ser monolíticos, no es necesario recurrir a técnicas como la ultracentrifugación y/o filtración para su separación de las soluciones a tratar. Para la síntesis de estos aerogeles por medio de liofilización se utilizaron como materias primas biopolímeros, como son el quitosano (Q) y la celulosa en forma de microcristales (MCC). El Q es un polímero natural, biodegradable y no tóxico que se extrae de exoesqueletos de crustáceos comestibles y posee excelente capacidad de adsorción de especies iónicas debido a los grupos amino ($-NH_2$) presentes en su estructura. Los MCC pueden ser obtenidos de cualquier material con un alto contenido de celulosa a partir de diferentes métodos y son ampliamente utilizados como relleno debido a sus excelentes propiedades como alta cristalinidad, alta resistencia mecánica, baja densidad y biodegradabilidad, entre otras (Ozen, Yildirim, Dalkilic, & Ergun, 2021). Además, poseen en su estructura un gran número de grupos hidroxilos ($-OH$) que pueden interactuar mediante puentes de hidrógeno con otras sustancias.

Desarrollo

El material con MCC (Q-GA-MCC) se obtuvo a partir de 75 mL de solución conteniendo 4 g de Q en ácido acético diluido (2%v/v). Los MCC (4 g) se suspendieron en 25 mL de la solución de ácido acético y se mezclaron con la solución de Q. Para obtener el material sin agregado de MCC (Q-GA), se partió de 100 mL de solución 4%p/v de quitosano en el ácido acético diluido. Ambas soluciones se mezclaron con 25 mL de solución conteniendo 1%p/p de glutaraldehído (GA) en agua. Las mezclas se colaron en moldes cilíndricos de silicona, se dejaron gelar durante 24 h y se liofilizaron por 72 h, obteniéndose los materiales de estudio. La densidad se determinó como el cociente entre la masa y el volumen de muestra, la porosidad accesible se determinó por inmersión en etanol, el grado de hinchamiento por inmersión en diferentes solventes (agua destilada y soluciones de ácido acético e hidróxido de sodio) y, al secar las muestras, fue posible obtener el porcentaje de masa conservado luego del ensayo, que es la forma elegida en este trabajo de evaluar la estabilidad en medio acuoso.

Para probar el desempeño de los materiales como adsorbentes se utilizó el colorante RC. Una fracción de cada cilindro de material adsorbente se puso en contacto con soluciones de RC de concentración inicial, $C_0=100$ mg/L en una relación de $0.06 \text{ g}_{\text{muestra}}:40 \text{ mL}_{\text{solución}}$ durante intervalos de tiempo prefijados. El pH inicial de las soluciones fue de 6.0 ± 0.4 . Cumplido cada intervalo, el adsorbente se removió de las soluciones y se midió la absorbancia de las mismas por medio de espectroscopía UV-visible para determinar la concentración final de colorante en los sobrenadantes (C_t). Se determinó la capacidad de adsorción en función del tiempo q_t mediante la Ec. 1, donde V es el volumen de solución empleado.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m_{\text{adsorbente}}} \text{ (Ec. 1)}$$

Las propiedades de las muestras se presentan en la Tabla 1. La utilización de MCC en las mismas provoca un aumento en la densidad a la vez que mejora notablemente la estabilidad del material en medio acuoso; por otra parte, disminuye su grado de hinchamiento y porosidad accesible. El grado de hinchamiento se encuentra influenciado por la accesibilidad del solvente en la estructura tridimensional, y por la capacidad que tenga esta de expandirse. Se observa que la muestra Q-GA se hincha más que la que contiene MCC, esto podría deberse a que existen interacciones fuertes entre el Q y los MCC, provistas en medio ácido por grupos amino del Q, que se encuentran en su forma protonada ($-\text{NH}_3^+$) y los grupos $-\text{OH}$ presentes en la celulosa. La interacción se debe a la formación de puentes de hidrógeno y/o ion-dipolo, incrementando el entrecruzamiento entre las cadenas de polímero (Yasmeen et al., 2016). Esta forma de entrecruzamiento, sumada al entrecruzamiento químico con GA, sería también la responsable de la mayor estabilidad del material en medio acuoso. Por otro lado, se observa que el grado de hinchamiento y estabilidad de las muestras son dependientes del pH del medio en la que se ensayó. El quitosano posee un $\text{pK}_a \sim 6.3$ (Jahren, Butler, Adams, & Cameron, 2010) por lo que, a pH menores a dicho valor, la superficie del material adquiere carga positiva debido a que los grupos amino del Q se hallan protonados. La carga que adquieren estos grupos provoca que las cadenas de polímero se repelan entre sí, resultando en una mayor penetración de solvente entre ellas y, por lo tanto, en un mayor grado de hinchamiento y menor estabilidad. Cuando el pH del medio es mayor al valor de pK_a , los grupos amino se hallan deprotonados y las cadenas poliméricas se hallan atraídas entre sí por fuerzas secundarias, dificultando la penetración del solvente entre ellas y conduciendo a un menor grado de hinchamiento y, además, mayor estabilidad. Los poros presentes en los aerogeles se constituyen durante la etapa de liofilización, en la cual los cristales de hielo, formados durante el congelamiento, se evaporan dejando vacío el espacio que ocupaban. Si la mezcla de partida es altamente viscosa o posee cargas, como es el caso de la muestra Q-GA-MCC, se dificultará que los cristales de hielo que se formen durante el congelamiento logren unirse formando una estructura de poros interconectada, provocando un menor porcentaje de poros accesibles en la muestra final.

Muestra	Densidad (g/cm^3)	Porosidad (%)	Grado de hinchamiento ($\text{g}_{\text{solvente}}/\text{g}_{\text{muestra}}$)			Estabilidad (% en peso conservado)		
			Agua destilada pH=7	Ácido acético 2%v/v pH=2.7	Hidróxido de sodio 1×10^{-5} mol/L pH=9	Agua destilada pH=7	Ácido acético 2%v/v pH=2.7	Hidróxido de sodio 1×10^{-5} mol/L pH=9
Q-GA	0.059	77	78.2	105.9	65.8	48	46	54
Q-GA-MCC	0.107	44	26.7	38.34	11.41	85	83	80

Tabla 1: Propiedades de los aerogeles sintetizados

A partir de los ensayos de cinética de adsorción es posible determinar cómo evoluciona la capacidad de adsorción en función del tiempo hasta alcanzar el equilibrio. En la Figura 1 se observan los puntos experimentales obtenidos del ensayo de cinética para Q-GA y Q-GA-MCC junto con el ajuste de los mismos mediante el modelo de pseudo-segundo orden (PSO – Ec. 2).

$$q_t = k_2 q_e^2 t / (1 + k_2 q_e t) \quad (\text{Ec. 2})$$

En la Ec. 2, q_t y q_e son las capacidades de adsorción para un tiempo t y en el equilibrio, respectivamente y k_2 es la constante de velocidad del modelo. El producto $k_2 \cdot q_e^2$ representa la velocidad inicial de adsorción. Los parámetros mencionados se reúnen en la Tabla 2. Este modelo asume que la etapa limitante de la velocidad del proceso de adsorción es la quimisorción y no la etapa de transferencia de masa desde el seno de la solución hasta la superficie del material. Esto se evidencia en que la velocidad de adsorción disminuye conforme el adsorbente se satura.

Muestra	Ajuste PSO			
	k_2 (g/(mg _{RC} min))	q_e (mg _{RC} /g)	$k_2 q_e^2$ (mg _{RC} /(g min))	R ²
Q-GA	3.93E-3	17.434	1.1945	0.996
Q-GA-MCC	8.64E-5	59.137	0.3022	0.968

Tabla 2: Parámetros del modelo de PSO obtenidos a partir del ajuste

La forma por la que el material adsorbe colorante es, fundamentalmente, mediante atracción electrostática entre los grupos amino del Q, que a pH bajos se hallan protonados, y los grupos $-SO_3^-$ del RC, aunque también se hallan involucradas fuerzas de atracción secundarias como puentes de hidrógeno o fuerzas de Van der Waals. El pH de los sobrenadantes se encontró entre 4.6 y 5.4 luego del ensayo para ambas muestras, lo que se atribuye a la utilización de ácido acético en la formulación de las mismas. Por lo tanto, el Q presente en el material se halla cargado positivamente durante el experimento, lo que incrementa la atracción electrostática entre el biopolímero y el colorante aniónico, favoreciendo el proceso de adsorción en condiciones ácidas frente a neutras o básicas.

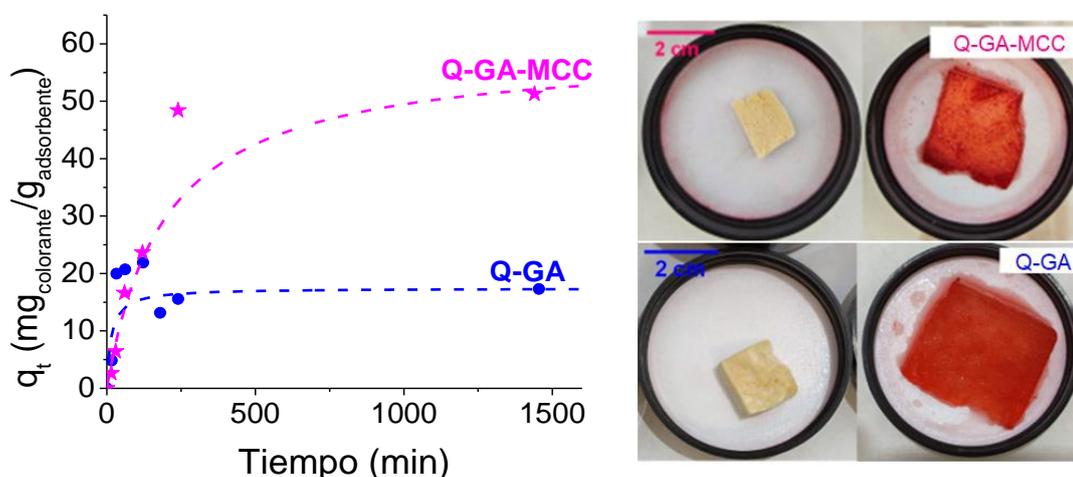


Figura 1: a- Cinética de adsorción; b- Aspecto de las muestras antes y después del proceso de adsorción

La capacidad de adsorción resulta fuertemente dependiente de las propiedades de los materiales, pero, aunque un mayor grado de hinchamiento y porosidad accesible son propiedades deseables para el proceso de adsorción “batch”, los resultados obtenidos a partir de los ensayos con RC demuestran lo contrario. La mayor capacidad de adsorción de las muestras conteniendo MCC podría deberse a una mayor exposición de los grupos amino del quitosano, que actúan como sitios de reacción y coordinación, y de grupos hidroxilo presentes en la celulosa (Yasmeen et al., 2016). Por otra parte, la muestra Q-GA presenta una mayor velocidad inicial de adsorción, lo que estaría asociado a su mayor grado de hinchamiento que permite una más rápida penetración del colorante en la estructura. En la Figura 1-b se observa el aspecto de las muestras antes y después del ensayo para un t=24h, donde se observa claramente el mayor grado de hinchamiento para la muestra Q-GA. La desviación de los datos experimentales con respecto al modelo PSO se puede relacionar con la inestabilidad de dichas muestras en medio acuoso.

Conclusiones

Se lograron sintetizar materiales basados en Q para ser utilizados como adsorbentes que fueron modificados para mejorar sus propiedades mediante el agregado de MCC. Se observó que el agregado de la carga tiene un gran impacto en las propiedades y capacidad de adsorción del colorante RC. Estos materiales serán ensayados como adsorbentes de otros colorantes provenientes de efluentes de la industria textil.

Referencias

Jahren, S. L., Butler, M. F., Adams, S., & Cameron, R. E. (2010). Swelling and Viscoelastic Characterisation of pH-Responsive Chitosan Hydrogels for Targeted Drug Delivery. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 211(6), 644-650.

Kumar, M., Dosanjh, H. S., & Singh, H. (2019). Biopolymer modified transition metal spinel ferrites for removal of fluoride ions from water. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 12, 100237.

Ozen, E., Yildirim, N., Dalkilic, B., & Ergun, M. E. (2021). Effects of microcrystalline cellulose on some performance properties of chitosan aerogels. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 23.

Sarkar, S., Banerjee, A., Halder, U., Biswas, R., & Bandopadhyay, R. (2017). Degradation of synthetic azo dyes of textile industry: a sustainable approach using microbial enzymes. *Water Conservation Science and Engineering*, 2, 121-131.

Yasmeen, S., Kabiraz, M., Saha, B., Qadir, M., Gafur, M., & Masum, S. (2016). Chromium (VI) ions removal from tannery effluent using chitosan-microcrystalline cellulose composite as adsorbent. *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry*, 10(4), 1-14.