

REMOCIÓN DE AZUL DE METILENO EN MEDIO ACUOSO MEDIANTE EL USO DE BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR Y RASTROJO DE MAÍZ MODIFICADOS CON IONES SO_4^{-2} Y PO_4^{-3}

REMOTION OF METHYLENE BLUE IN AQUEOUS MEDIUM BY USE OF BAGASSE OF SUGAR CANE AND STUBBLE OF MAIZE MODIFIED WITH SO_4^{-2} AND PO_4^{-3} IONS

Raúl E. Contreras^{1,2}, Israel Hernández^{1*}, Ranulfo O. González¹, Alfonso García¹, María Arriaga¹

(1) Universidad Veracruzana, Facultad de Ciencias Químicas, Prolongación de la Ave. Venustiano Carranza, C.P. 552, Zona Poza Rica, Tuxpan, Veracruz - México

(2) Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, División de Estudios de Posgrado, J. Rosas y J. Urueta s/n, Col. Los mangos, Cd. Madero, Tamaulipas - México

*autor de contacto (e-mail: huejutal@hotmail.com)

Recibido: 10/04/2012 - Evaluado: 28/06/2012 - Aceptado: 11/09/2012

RESUMEN

Este trabajo presenta la modificación química del bagazo de caña de azúcar (B.C.) y el rastrojo de maíz (R.M.) mediante el uso de H_2SO_4 , HCl y H_3PO_4 . Estos materiales fueron probados en la remoción de azul de metileno en un medio acuoso, a una concentración de 10 ppm en un reactor batch con agitación continua y 1 g/L de material absorbente. Se tomaron muestras cada 10 minutos durante 1 hora y se midió su absorbancia en un espectrofotómetro UV-Vis Cary 50 Varian a 665 nm. En los resultados se observa que el R.M. y el B.C. son absorbentes utilizándolos con H_3PO_4 al 80 %, ya que remueven un 98.6 % en comparación con materiales sin modificar que tienen un 92 %. Los materiales modificados poseen una absorción de 98.6 % comparado con 60.8 % del carbón activado. Estos materiales son una nueva alternativa para la remoción de colorantes en un medio acuoso.

ABSTRACT

This paper presents the chemical modification of the bagasse of sugar cane (BC) and stubble of maize (MRI) using H_2SO_4 , H_3PO_4 and HCl . These materials were tested in the removal of methylene blue in an aqueous medium at a concentration of 10 ppm in a batch reactor with continuous stirring and 1 g/L of absorbent material. Samples were taken every 10 min during 1 hour and measured for absorbance in a UV-Vis spectrophotometer Varian Cary 50 to 665 nm. The results show that the R.M. and B.C. are absorbent using them at 80% H_3PO_4 , because they remove a 98.6% compared to unmodified materials, with 92%. The modified materials have an absorption of 98.6% compared with 60.8% of activated carbon. These materials are a new alternative for the removal of dyes in an aqueous medium.

Palabras clave: reactor batch; material absorbente; modificación química; colorantes

Keywords: batch reactor; absorbent material; chemical modification; dyes

INTRODUCCIÓN

Uno de los retos más importantes para la ciencia consiste en desarrollar métodos eficientes de control de la contaminación ambiental. En un futuro no se podrá abastecer de agua potable natural a la humanidad, si se continúan con las emisiones de residuos industriales contaminan al medio ambiente. Por lo tanto, si en última instancia se tiene que utilizar el agua residual tratada para nuestras necesidades básicas, se tendrá que mejorar y optimizar los tratamientos de las mismas, además de buscar nuevas tecnologías que sean más económicas y eficientes, que puedan solucionar las demandas de agua potable.

Las aguas residuales generadas por la industria textil contienen considerables cantidades de colorantes. Grzechulska y Morawski (2002), han reportado que la presencia de algunos colorantes en concentraciones de alrededor de 1 ppm o en menor concentración son claramente visibles, de forma que remover el color al agua es en ocasiones más importante que la remoción de otro tipo de compuestos. La descarga de este tipo de efluentes en los mantos freáticos ha traído considerables daños a la flora y la fauna silvestre debido a la toxicidad y gran resistencia a la biodegradabilidad (Garcés & Peñuela, 2005). Entre los métodos que se han empleado para remover colorantes se tienen los procesos químicos convencionales, como la coagulación-floculación, así como procesos biológicos, aunque realmente no son completamente efectivos para la destrucción de estos compuestos (Arslan-Alaton *et al.*, 2007). La mayoría de las aguas residuales contienen generalmente colorantes industriales empleados en: papel, industrias textiles, destiladoras, entre otras, las cuales causan serios problemas en la vida acuática y cambios drásticos en el medio ambiente. (Singh & Mohan, 2008). Principalmente la textil que contiene grandes cantidades de sustancias que proporcionan un fuerte color a sus aguas de desecho (Salleh *et al.*, 2011)

Los colorantes son empleados en las industrias cosmética, de papel, textil, etc. Los colorantes sintéticos con mayor importancia industrial son nitrados, azoicos, indigos, azufrados, fosforados y de antraquinona (Comber & Haveland-Smith, 1982). Aproximadamente, 700,000 toneladas de 10,000 tipos de colorantes y pigmentos se producen anualmente en el mundo (Carneiro *et al.*, 2007).

Lachheb *et al.* (2002), han reportado la degradación y mineralización total de soluciones acuosas de azul de metileno (5 a 30 ppm), rojo congo, alizarin S, naranja G, y rojo de metilo empleando 0.5 g/L de TiO₂ degussa P25 como fotocatalizador y luz ultravioleta (1 lámpara de 125 W), en todos los casos se observó la transformación de la parte orgánica de las moléculas colorantes en CO₂, en el caso del azul de metileno, el azufre ligado a su estructura se eliminó como sulfato y el nitrógeno se transformó lentamente en un nitrato. La mineralización (CO₂) total del azul de metileno se obtuvo en 6 horas de iluminación con luz UV. Kim *et al.* (2007), reportaron la degradación total de una solución acuosa con 0.05 mM de azul de metileno en 6 horas de iluminación con luz UV usando como catalizador nanopartículas de TiO₂ preparado a partir de TiCl₄ las cuales fueron más activas que un TiO₂ comercial.

Pérez *et al.* (2002), reportaron la degradación hasta el 90% de azul de metileno (AM) en 30 min de radiación mediante el proceso foto-fenton utilizando energía solar, utilizando 40 mg/L de Fe (II) y 100 mg/L de catalizador, se generó una degradación tan rápida que no fue posible seguirla terminando con el colorante por completo en 15 min de irradiación.

La descarga de este tipo de efluentes en los mantos freáticos ha traído considerables daños a la flora y la fauna silvestre debido a la toxicidad y gran resistencia a la biodegradabilidad (Garcés & Peñuela, 2005). Entre los métodos que se han empleado para remover colorantes se tienen los procesos químicos convencionales como la coagulación-floculación, así como procesos biológicos aunque realmente no son completamente efectivos en la destrucción de estos compuestos (Arslan-Alaton *et al.*, 2007)

El presente trabajo estudia la modificación química del bagazo de caña (B.C.) de azúcar y el rastrojo de maíz (R.M.) mediante el uso de H₂SO₄, HCl y H₃PO₄ en la remoción de azul de metileno en un medio acuoso, ya que estos materiales son una alternativa para la remoción de colorantes en un medio acuoso.

MATERIALES Y METODOS

Preparación de los absorbentes

En la Figura 1 se muestran las etapas fundamentales del proceso de preparación de los materiales a partir del R.M. y B.C y la etapa de la remoción del colorante.

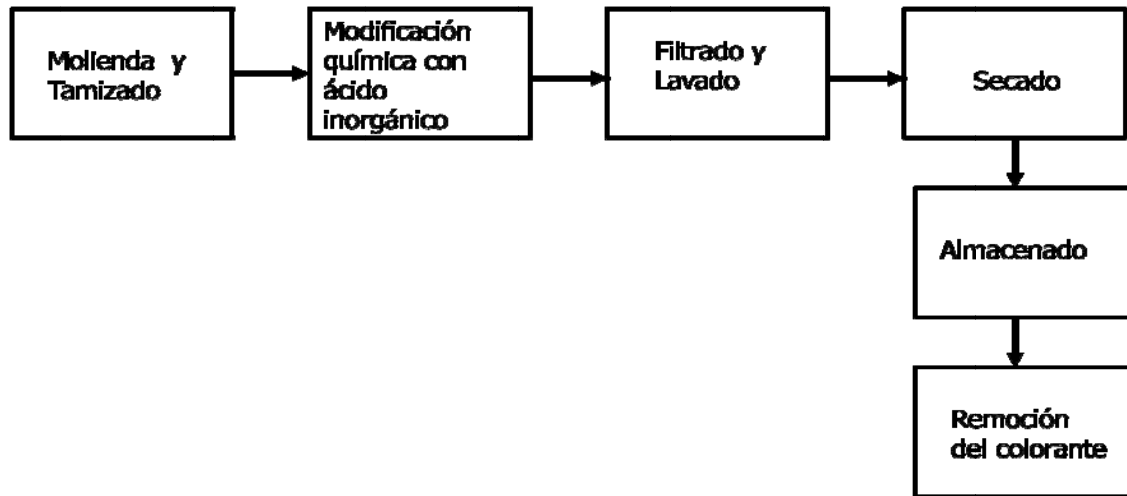


Fig. 1: Etapas fundamentales para la obtención de los absorbentes modificados químicamente

Las etapas fundamentales del proceso de preparación de los materiales a partir del R.M. y B.C son las siguientes:

1. Molienda y tamizado.- El R.M. y el B.C. se colocan en la estufa para ser secados durante 8 h a 110 °C, posteriormente son retirados y se dejan enfriar para ser molidos, hasta obtener un polvo de 0.59 mm de diámetro.
2. Modificación química con ácido inorgánico.- Es la impregnación de los materiales secados con diferentes ácidos con un porcentaje de 0.1 a 1%, los cuales se presentan en la Tabla 1; los absorbentes se dejan reposar con el ácido durante 1 h para su impregnación.
3. Filtrado y lavado.- En esta etapa pasada la hora se lavan las muestras con agua destilada y son filtradas con papel filtro hasta que el exceso de ácido se elimina.
4. Secado.- Se secan las muestras en la estufa para eliminar la humedad durante 1 h a 110 °C, para evitar que se quemen los absorbentes.
5. Almacenado.- Los absorbentes ya secos son almacenados en contenedores de plástico para su posterior implementación.
6. Remoción.- En esta etapa son utilizados los absorbentes (en cantidades de 0,5 g) en los estudios para la remoción del colorante a temperatura y presión atmosférica con una concentración de 10 ppm de A.M. en solución acuosa, se utilizó un reactor batch de 500 mL, previsto de agitación continua, se tomaron muestras cada 10 min de la reacción durante 1 h, se analizaron en un espectrofotómetro UV-Vis Cary 50 a 665 nm de longitud, obteniendo las ppm de A.M. removido.

Para realizar las pruebas se requiere conocer la técnica espectrofotométrica y los principios de la misma basada en la norma NMX-K-303-1982 la cual ayudará a determinar la absorción del colorante Azul de metileno (A.M.), así como el procedimiento de operación del espectrofotómetro UV-Vis Cary 50 para un adecuado análisis de las muestras. Los absorbentes empleados para la absorción son el Rastrojo de Maíz (R.M.) y el Bagazo de Caña de Azúcar (B.C.), modificados químicamente con H_2SO_4 , HCl y H_3PO_4 .

Para poder determinar la cantidad de colorante (AM) adsorbido por los absorbentes limpios y modificados se realizó primero una curva de calibración de la solución de azul de metileno.

Curva de calibración de una solución de A.M.

La curva de calibración, se prepara siguiendo el procedimiento que a continuación se indica:

- Se prepara un blanco de agua de 50 mL y una serie de estándares de A.M. de 500 mL que contengan 0, 2, 4, 6, 8 y 10 ppm de dicho colorante.
- Se enciende el espectrofotómetro 15 min antes de ser usado, posteriormente se selecciona el modo, la longitud de onda y se lee el blanco.
- Se transfiere la muestra a la celda y se lee la absorbancia a 665 nm (en base a la norma NMX-K-303-1982), y se repite este paso hasta terminar las muestras.
- Hacer una gráfica con los valores de la curva de calibración.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las claves de los materiales modificados químicamente y las condiciones de obtención se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1: Materiales modificados químicamente

Absorbente	Ácido	Clave
Rastrojo de Maíz (R.M.)	HCl	RM-HC
	H_2SO_4	RM-HS
	H_3PO_4	RM-HP
Bagazo de Caña de Azúcar (B.C.)	HCl	BC-HC
	H_2SO_4	BC-HS
	H_3PO_4	BC-HP

Los materiales modificados químicamente presentados en la Tabla 1, se probaron en la absorción de azul de metileno (10 ppm). Los resultados obtenidos de estos materiales se muestran en los gráficos 2-7. En la Figura 2 se observan los porcentajes de absorbancia del azul de metileno para el rastrojo de maíz (R.M.) sin modificar, utilizando como material absorbente el rastrojo de maíz modificado con ácido sulfúrico a diferentes concentraciones, se puede apreciar claramente que a los 10 min casi todos los materiales modificados rebasan el 90% de absorbancia; sólo el rastrojo de maíz sin modificar alcanza arriba del 75 %, siendo el de 0.60% de material modificado, que alcanza un 98.4% de absorbancia.

En la Figura 3 se muestran los porcentajes de absorbancia del azul de metileno con el bagazo de caña con ácido sulfúrico a diferentes concentraciones. Como se puede apreciar a los 10 min de trabajo la mayoría de los materiales modificados alcanzaron cerca del 100% de remoción, resultados similares obtuvieron Campos *et al.* (2011), empleando la misma concentración de colorante en un tiempo de 30 minutos con la biomasa de la *Morinda Citrocifolia* L., el material sin modificar sólo alcanzó cerca del 75%, sucediendo lo mismo con el rastrojo de maíz, presentando el mejor porcentaje de absorción del material modificado con 0.60%; esto indica que los materiales preparados son muy similares en cuanto al porcentaje de absorción.

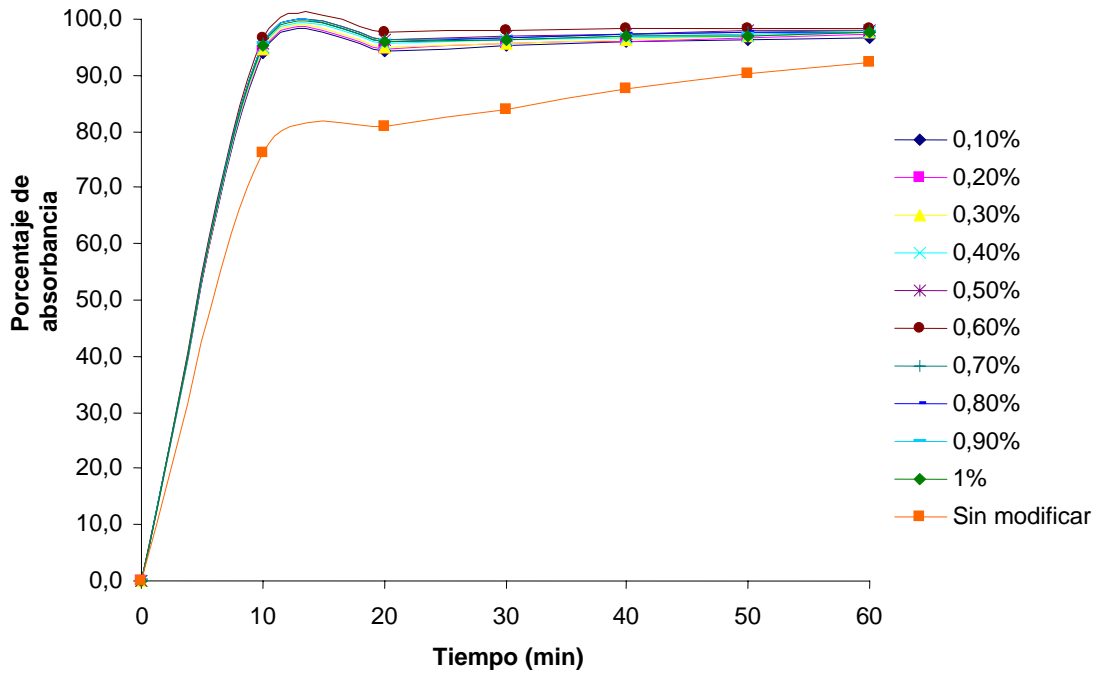


Fig. 2: Comportamiento del R.M. en la absorción de A.M. (10 ppm) sin y con impregnación de ácido sulfúrico.

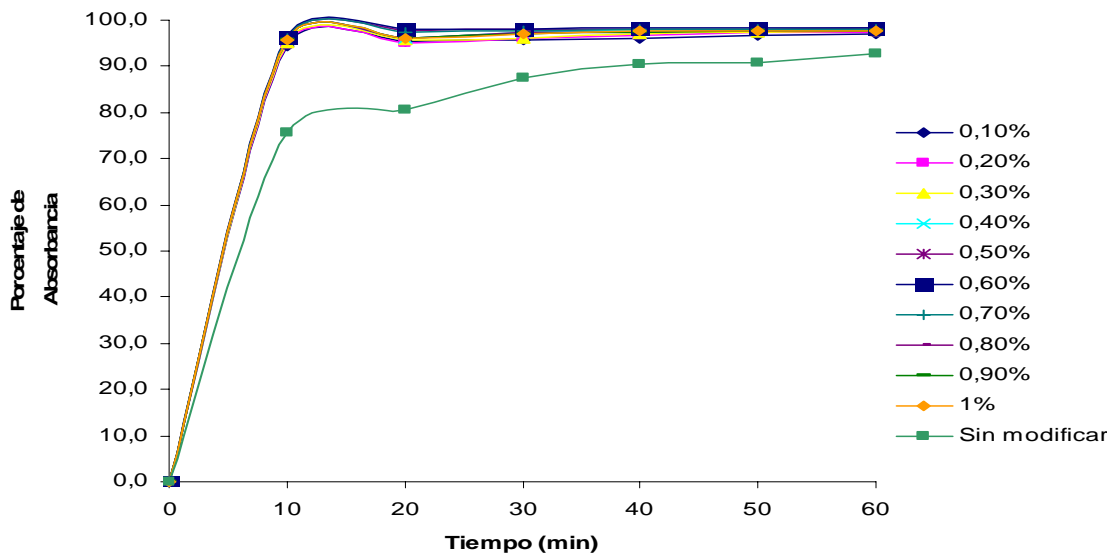


Fig. 3: Comportamiento del B.C. en la adsorción de A.M. (10 ppm) sin y con impregnación de ácido sulfúrico.

El B.C. impregnado con ácido sulfúrico presenta la mayor adsorción con el mismo porcentaje de ácido sulfúrico empleado para el R.M. Vargas *et al.* (2006), estuvieron resultados similares empleando 90 minutos para este proceso. En la Figura 4 se muestra el R.M. impregnado con ácido clorhídrico. Los mejores resultados se obtienen con 0.4% de ácido debido a que se obtiene un 98% de adsorción de A.M. a los 20 minutos.

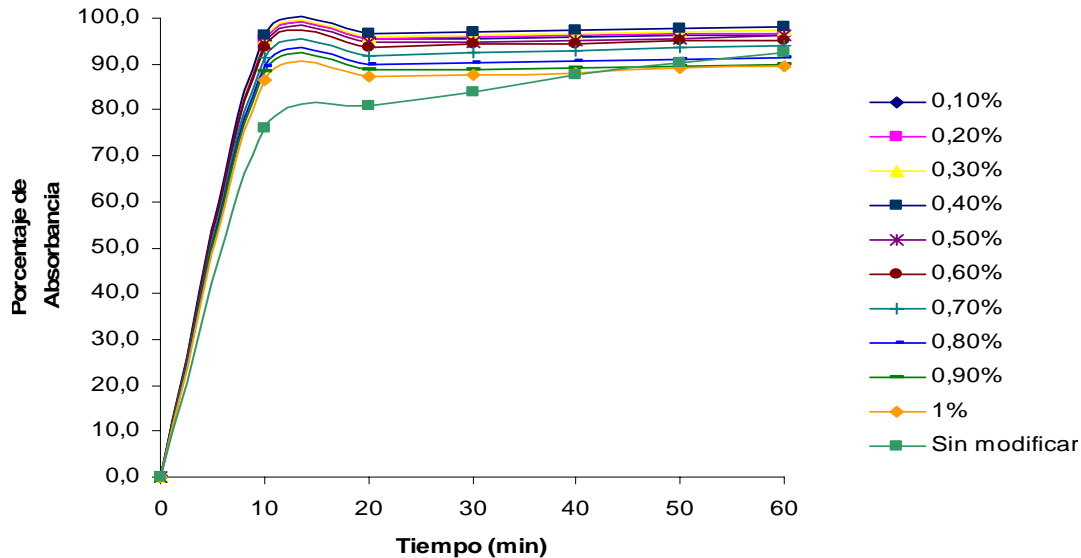


Fig. 4: Comportamiento del R.M. en la adsorción de A.M. (10 ppm) sin y con impregnación de ácido clorhídrico.

Se observa que prácticamente que a los 20 minutos se obtiene la mayor absorción y que aumenta de manera poco significativa debido a la saturación del material por el colorante, estos resultados son muy cercanos a lo reportado por Campos *et al.* (2011), sólo que en esta investigación se trabajó con materiales de desecho y que no tienen ningún costo adicional. En la Figura 5 se muestra el comportamiento de B.C. con ácido clorhídrico.

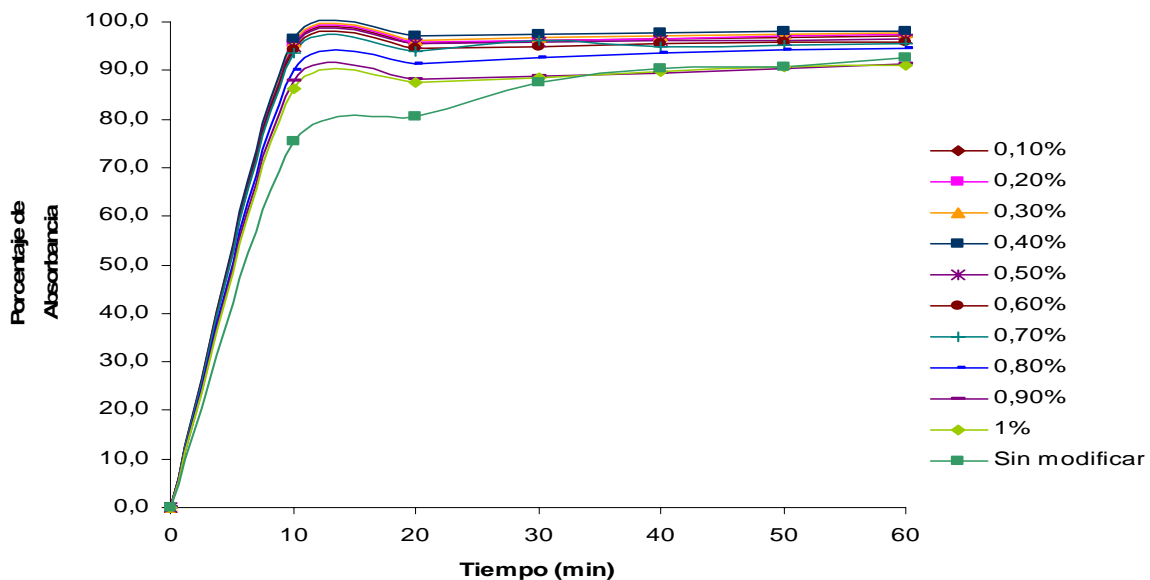


Fig. 5: Comportamiento del B.C. en la adsorción de A.M. sin y con impregnación de ácido clorhídrico.

Se observa que el 0.40 % de ácido clorhídrico empleado en la impregnación da una mejor adsorbancia es decir un 98%. En la Figura 6 se muestra el R.M. impregnado con ácido fosfórico.

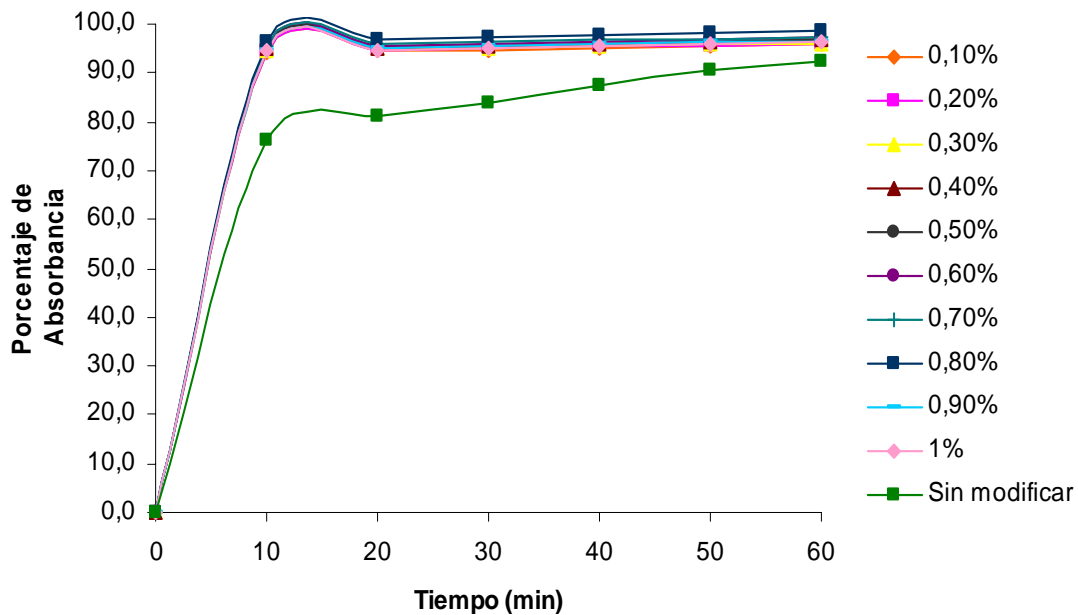


Fig. 6: Comportamiento del R.M. en la adsorción de A.M. sin y con impregnación de ácido fosfórico

Los mejores resultados se obtienen con un 0.80 % de ácido fosfórico (98.65 de adsorción). En la Figura 7 se muestra el B.C. con este mismo ácido.

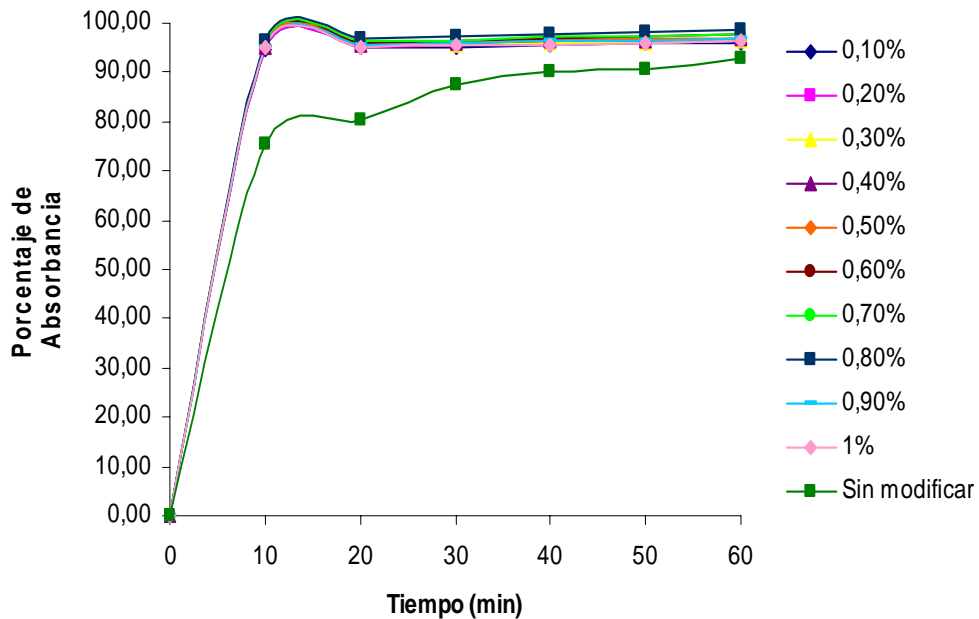


Fig. 7: Comportamiento del B.C. en la adsorción de A.M. sin y con impregnación de ácido fosfórico

El mejor resultado obtenido fue con el 0.80% de ácido fosfórico es decir presenta un comportamiento similar al del R.M. impregnado con este mismo ácido. En la Figura 8 se muestra el comparativo de todos los materiales empleados para la adsorción de azul de metileno, así como la adsorción con carbón activado (CA).

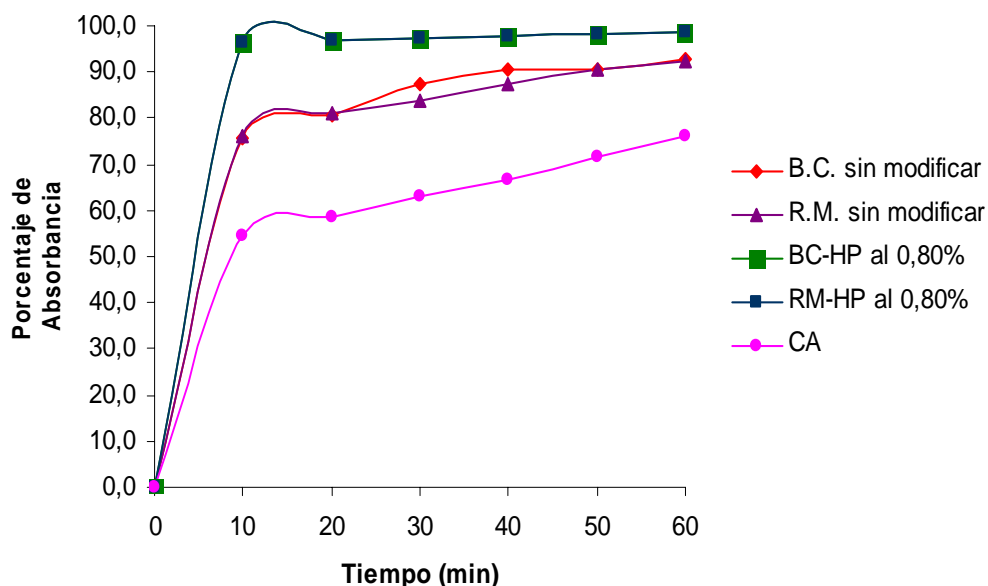


Fig. 8: Eficacia de los materiales adsorbentes

En la Figura 8 se observa que el R.M. y el B.C. son los adsorbentes de mayor remoción de colorante utilizándolos con H_3PO_4 al 0.8%, ya que logran remover un 98.6% comparado con los demás que es mucho menor, el porcentaje de absorción del CA es del 75%, por lo cual es mejor la adsorción con los materiales modificados químicamente.

CONCLUSIONES

Se logró absorber un colorante (azul de metileno) en una muestra modelo de agua, en una concentración de 10 ppm, mediante materiales modificados químicamente como el rastrojo de maíz y el bagazo de caña de azúcar que son considerados materiales de desecho. Mediante el empleo de varios adsorbentes (diferentes porcentajes de H_2SO_4 , HCl y H_3PO_4) preparados con el rastrojo de maíz y el bagazo de caña de azúcar, se logró obtener las cantidades adecuadas para absorber completamente el colorante, cuya masa fue de 0.5 g con una concentración de ácido de 0.8% en comparación con el adsorbente universal (carbón activado), se obtiene que este material posee mejores cualidades de absorber en un porcentaje del 98.6% comparado con el 60.8% del carbón activado.

REFERENCIAS

1. Arslan-Alaton, I., Hande Gursoy, B. & Schmidt, J. (2007). Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. *Dyes and Pigments*, 78 (2), 117-130.
2. Campos Medina, E., Gómez Hinojos, A.M. & Velázquez Rodríguez, A. (2011). Estudio de la remoción del colorante azul de metileno empleando la biomasa de la *Morinda Citrocifolia* L. *Quivera*, 13 (2), 52-62. Julio-diciembre. Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, México.
3. Carneiro, P.A., Pupo Nogueira, R.F. & Zanoni, M.V.B. (2007). Homogeneous photodegradation of C.I. Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiance. *Dyes and Pigments*, 74,127-132.
4. Comber, R.D. & Haveland-Smith, R.B. (1982). A review of the genotoxicity of food, drug, and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane, and xanthene dyes. *Mutation Res.*, 98, 101-248.

5. Garcés Giraldo, L.F. & Peñuela Mesa, G.A. (2005). Cinética de degradación y mineralización del colorante naranja reactivo 84 en aguas. *Revista Lasillista de investigación*, 2 (2), 21-25.
6. Grzechulska, J. & Morawski, A.W. (2002). Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 36 (1), 45-51.
7. Kim, S-Y., Lim, T., Chang, T. & Shin, Ch-H. (2007). Photocatalysis of methylene blue on titanium dioxide nanoparticles synthesized by modified sol-hydrothermal process of $TiCl_4$. *Catalysis Letters*, 117 (3-4), 112-118.
8. Lachheb, H., Puzenat, E., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., *et al.* (2002). Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UVirradiated titania. *Applied Catalysis B: Environmental*, 39 (1), 75-90.
9. Pérez Estrada, L.A., Sánchez, M., Leal, M.T. & Bandala, E.R. (2002). Degradación de desechos de laboratorio mediante fotocatalisis solar. XXVIII Congreso Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Cancún, México, del 27 al 31 de octubre, FEMISCA pp. 1 – 6.
10. Salleh, M.A.M., Amran, M., Mahmoud, D.K., Karim, W.A.W.A. & Idris, A. (2011). Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination*, 280 (1-3), 1-13.
11. Singh, K.P. & Mohan, D. (2003). Color Removal from Wastewater Using Low-Cost Activated Carbon Derived from Agricultural Waste Material. National Botanical Research Institute, Rana Pratap Marg, Lucknow 226 001 (U.P.), India.
12. Vargas, M.J., Morán, A., García, A.I. & Rozada, F. (2006). Producción de adsorbentes a partir de bagazo de caña de azúcar para la eliminación de colorantes en fase acuosa. *Revista Ambiental. Agua, Aire y Suelo*, 1 (1), 48-53. Universidad de Pamplona.

