

Remoción de compuestos tóxicos orgánicos mediante microesferas de polidopamina

Nancy Viridiana Limón Navarro (1), Araceli Jacobo Azuara (2)

1 [Lic. Químico, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [nancylimon_109@hotmail.com]

2 [Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [aj.azuara@gmail.com]

Resumen

En la actualidad existe un gran número de contaminantes que afectan la calidad del agua. Los residuos orgánicos producidos principalmente por el hombre en las industrias, demandan un mayor consumo de agua y por tanto una mayor generación de estos residuos. En el presente trabajo se sintetizaron microesferas de polidopaminas, mediante una polimerización oxidativa a partir de clorhidrato de dopamina, comprobándose la obtención con espectroscopia infrarroja. Posteriormente se observó su efecto de adsorción a pH= 6 y T= 25°C, a diferentes concentración de compuestos orgánicos tales como azul de metileno, fenol y naranja de metilo; realizando isotermas de adsorción siguiendo el modelo de Langmuir. Obteniendo como resultados de remoción 0.577 meq/g, 1.607 meq/g y 0.38 meq/g respectivamente, concluyendo así que estas microesferas tienen un mayor efecto en la remoción de azul de metileno.

Abstract

Currently, there are a large number of contaminants that affect water quality. The organic waste produced primarily by man in industries demanding more water consumption and this increased generation of waste. In this paper the polydopamine microspheres were synthesized by oxidative polymerization of dopamine hydrochloride. The reaction was followed by infrared spectroscopy. Subsequently, adsorption isotherm was observed at pH = 6 and T = 25 ° C at different organic compounds concentrations, such as methylene blue, phenol and methyl orange; there was performing adsorption isotherm by Langmuir model. There was Obtained as a result of removal capacity 0.577 meq/g, 1.607 meq/g y 0.38 meq/g respectively, we conclude that these microspheres have a greater effect on the removal of methylene blue.

Palabras Clave

Adsorción; Isotermas; Azul de metileno; Fenol; Naranja de metilo.

INTRODUCCIÓN

A lo largo de la historia, la calidad del agua ha sido un factor determinante del bienestar humano. En la actualidad una de las mayores preocupaciones que altera este bien son los productos químicos orgánicos e inorgánicos y metales pesados, provenientes de fuentes industriales y escorrentía urbana [1]. Existen varios procesos de remoción de compuestos orgánicos como la flotación, biodegradación y oxidación avanzada y de compuestos inorgánicos como la precipitación, intercambio iónico y separación por membranas. La adsorción, es otro proceso de remoción utilizado con éxito en los últimos años para remover o degradar compuestos tóxicos orgánicos e inorgánicos presentes en solución acuosa [2]. Investigadores han prestado atención a nano materiales adsorbentes a base de polímeros, ya que es posible controlar sus tamaños, regular sus morfologías y diseñar sus grupos superficiales funcionales. Se ha demostrado que los materiales recubiertos por PDA son excelentes adsorbentes de p-nitrofenol, Cd^{2+} , Pb^{2+} [3]. Una ventaja de la Dopamina es que se puede someter a una auto-polimerización en condiciones alcalinas u oxidantes en soluciones acuosas, y la polidopamina resultante contiene grupos amino que pueden ser aprovechando para diversas reacciones secundarias [4]. El objetivo de este trabajo es determinar la capacidad de adsorción de microesferas de PDA para remover compuestos orgánicos y tóxicos como azul de metileno, naranja de metilo y fenol, donde se espera que sea un adsorbente eficiente por interacciones $\pi - \pi$ debido a la presencia de anillos aromáticos del adsorbente como adsorbato.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Hidroclorato de Dopamina (Sigma-Aldrich, grado analítico). Tris (hidroximetil) aminometano (Sigma-Aldrich, grado analítico). (0.01M, pH=10), azul de metileno y etanol (50%), hidróxido de amonio (Karal, grado analítico).

Preparación de microesferas de PDA

La síntesis de las microesferas de PDA se realizó por medio de una ruta de polimerización oxidativa modificada [3] en base en la siguiente metodología.

Se preparó una solución buffer: tris (hidroximetil) aminometano (100 mL, 0.01M) el cual fue disuelto con 10 mL de etanol en agitación magnética durante 3 horas. Después 0.15 g de hidrocloreto de dopamina y fue disuelta en 10 mL de la solución del Tris-buffer y se inyectó a la solución antes preparada. La mezcla de soluciones se deja durante 72 horas en agitación magnética a 30°C. Después de la reacción el producto se centrifuga y seca.

Equilibrio de adsorción

Para el estudio del equilibrio de adsorción se utilizó un adsorbente tipo batch a temperatura constante de 25 °C. El material, se puso en contacto 10 mg de microesferas con 20 mL de cada uno de los compuestos orgánicos a diferentes concentraciones (10-500 ppm) durante 5 días para asegurar que se alcanzó el equilibrio de adsorción, agitando manualmente las muestras dos veces al día, el pH se mantuvo constante a 6 utilizando NaOH 0,01N y HCl 0,01N. Las concentraciones inicial y en equilibrio del azul de metileno, naranja de metilo y fenol se determinaron por espectrofotometría UV-Vis, para después calcular la capacidad de remoción (q) y la eficiencia de remoción (R) de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$q = \frac{V(C_o - C_e)}{m} \quad (1)$$

$$\%R = \left(\frac{C_o - C_e}{C_o} \right) 100 \quad (2)$$

Donde m (g) es la masa de las microesferas de polidopamina y V (L) es el volumen de la solución de cada uno de los compuestos orgánicos utilizados, C_o y C_e (mg/L) son la concentración inicial y final después de la adsorción.

Para la caracterización se utilizó espectroscopia Infrarroja (FTIR) para la determinación de los grupos funcionales característicos de la dopamina, posteriormente para observar la polimerización y la adsorción de azul de metileno, fenol y naranja de

metilo. La espectrofotometría UV-Vis nos proporcionó la concentración final del azul de metileno, fenol y naranja de metilo después de la adsorción, con referencia en la curva de calibración de azul de metileno, fenol y naranja de metilo a 660nm, 210 nm y 462 nm respectivamente. La morfología y tamaño fue observada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de microesferas

Los resultados de la morfología de las microesferas se muestran en la Figura 1. Se observa que son esferas casi regulares de superficie no lisa, con un tamaño de aproximadamente 450nm.

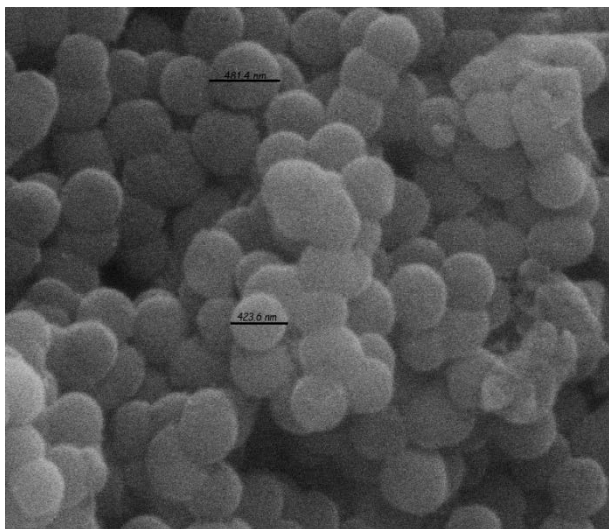


Fig 1: Imagen SEM microesferas de PDA

El espectro (FTIR) de dopamina y de PDA se muestra en la figura 2. El espectro de la dopamina muestra picos estrechos característicos de una molécula pequeña; asociamos el pico de 3344cm^{-1} a la vibración del grupo fenólico O-H y N-H, el pico de 1617 cm^{-1} (vibración del anillo aromático), la vibración del grupo C-O a la banda de 1500 cm^{-1} y las vibraciones del grupo fenólico C-O-H a las banda de absorción de 1321 cm^{-1} y 1286 cm^{-1} y la banda a 1115 cm^{-1} al efecto de vibración y estiramiento del grupo amino N-H. La existencia de la vibración de estiramiento, flexión y cizallamiento del grupo amino demuestra la reordenamiento y

polimerización de la dopamina; en el espectro de la PDA se observan notorios cambios en cuanto a las señales; la señal a 3360 cm^{-1} (vibración del grupo fenol O-H y N-H), la banda de 1340 y 1290 cm^{-1} (vibración del estiramiento y flexión del grupo fenólico C-O-H), la banda de 1120 cm^{-1} (vibración del grupo carboxilo C-O) [6].

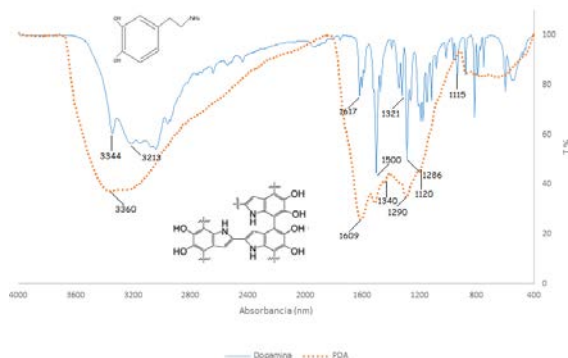


Fig 2: Espectro FTIR de Dopamina y microesferas de PDA.

Isoterma de adsorción

Los datos de equilibrio de adsorción se interpretaron con el modelo de la isoterma de Langmuir; donde se muestra un comportamiento asintótico típico de la isoterma de Langmuir (véase Fig. 3). Esta isoterma se expresa de acuerdo a la ec. (1) El valor de la constante de la isoterma de Langmuir se estimó por el método de mínimos cuadrados.

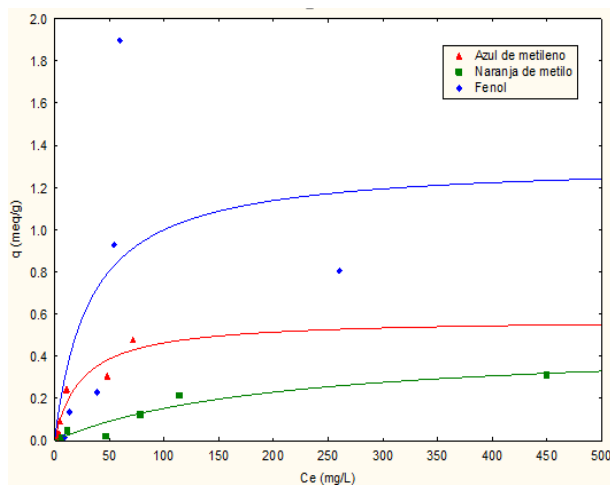


Fig. 3 Isoterma de Langmuir para la adsorción de Azul de metileno, Naranja de metilo y Fenol sobre PDA.

Como se puede observar la isoterma de Langmuir se ajustó satisfactoriamente a los datos experimentales del equilibrio de adsorción. La máxima cantidad de moles del compuesto orgánico adsorbido, la podemos definir como q_m ya que es el valor de q en la isoterma de Langmuir (véase tabla 1). La máxima cantidad de moles de azul de metileno adsorbido fue de 0.577 meq/g, para fenol 1.607 meq/g y para el naranja de metilo 0.38 meq/g comparada con lo reportado por Jianwei Fu (2014) para azul de metileno con un valor de 0.2813 meq/g [3] el cual es menor comparado con el obtenido en el presente trabajo para el azul de metileno.

Solución orgánica	q_m (meq/g)	K (L/mg)
Azul de metileno	0.577	0.040
Naranja de metilo	0.38	0.004
Fenol	1.607	0.030

Tabla 1: Constantes de la isoterma de Langmuir para la adsorción de compuestos tóxicos orgánicos sobre PDA, pH=6

Punto de Carga Cero y Sitios ácidos y básicos

El punto de carga cero (PCC) es el pH al cual el material no tiene carga superficial neta [7]. Para este análisis, se puso en contacto 0,01g de PDA en 0,1, 0,5, 1, 2, 3, 4 y 5 mL de NaOH 0, N y HCl 0,1N según corresponda aforando a 25 mL con NaCl 0,1N, dejando en agitación durante 48 horas; finalmente se determina el pH final de las soluciones haciendo una comparación con el pH de las muestras sin el material adsorbente, se grafica el volumen de NaOH y HCl añadido contra pH para obtener el PCC.

Para el análisis de sitios ácidos y básicos, se pone en contacto durante 5 días 0,01g de material adsorbente en 50 mL de NaOH y HCl 0.1N a $T=25^{\circ}\text{C}$ y agitando la solución suave dos veces al día posteriormente se toman 3 alícuotas de 10 mL y se realiza una titulación ácido-base con NaOH y HCl 0.1N. Siguiendo la ecuación:

$$C_s = \frac{(C_o - C_f)1000}{m} \quad (4)$$

Donde C_o es la concentración inicial de la solución neutralizante, C_f la concentración final de la solución neutralizante, C_s concentración de sitios, V_o volumen inicial de la solución neutralizante y m la masa del material adsorbente [8].

Se observó un punto de carga cero (PCC)= 6.8, cuyo dato indica que por encima de este valor la carga superficial de la PDA será negativa y por debajo predominaran especies protonadas.

Las concentraciones de sitios ácidos y básicos se muestran en la tabla 2.

Adsorbente	Sitios	
	Ácidos (meq/g)	Básicos (meq/g)
Polidopamina (PDA)	166.6	300

Tabla 2: Sitios ácidos y básicos de la PDA

CONCLUSIONES

Se logró satisfactoriamente la síntesis de las microesferas de Polidopamina (PDA), Los resultados muestran que es un material novedoso con buenas propiedades adsorbentes. Podemos decir que la adsorción se da por los grupos O-H que posee la PDA y se de una atracción electrostática entre el compuesto orgánico y el polímero.

Este material sintetizado puede ser otra clase de adsorbente de gran impacto para la remoción de otros compuestos orgánicos e incluso fármacos.

AGRADECIMIENTOS

Principalmente a la Dra. Araceli Jacobo Azuara por su asesoría y confianza en la realización de este proyecto.

Agradecimientos especiales al Dr. Francisco Acevedo por el apoyo a los análisis solicitados además de constante asesoría.

Al comité de veranos UG por la oportunidad y apoyo.

A mis compañeros y amigos de laboratorio por sus consejos y motivación.

REFERENCIAS

[1] Stanley E. Manaham. Introducción a la química ambiental, Reverte 2006.

[2] Jacobo Azuara Araceli., (2007). Adsorción de compuestos tóxicos en solución acuosa sobre organobentonita y zeolita modificada con surfactante. San Luis Potosi, (pp.3-51).

[3] Jianwei Fu., Zhonghui Chen, Wang., Runging Han, Adsorption of methylene blue by high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres). Chemical Engineering Journal, 259(2015), 53-6.

[4] C. Cheng, S. Li, J. Zhao, XX, Li, Z. Y. Liu, L. Ma, X.Z, Zhang, S.D Sun, Zhao. Biomimetic assembly of polydopamine-layer on graphene: mechanisms versatile 2D and 3D architectures and pollutant disposal, Chem Eng.J. 228 (2013) 469-481.

[5] J. Yan, L. P. Yang, M.F. Lin, J. Ma, X.H. Lu, P.S.Lee, Polydopamine spheres as active templates for convenient synthesis of various nanostructures, Samal 9 (2013) 596-603.

[6] A.D. Cross and R.Alan Jone, An Introduction to practical Infra-Red spectroscopy (2nd edn) Plenum publishing corporation, New York 1967, (pp.83-92).

[7][http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias Teneria/capituloviii.pdf](http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias_Teneria/capituloviii.pdf) (15.07.15)

[8] Ramírez Llamas Laura Alicia., (2015). Desarrollo de materiales adsorbentes para la remoción de flúor presente en soluciones acuosas. Guanajuato, Gto