

Análisis simultáneo de la remoción de azul brillante y rojo 40 mediante espectrofotometría de derivadas

Simultaneous analysis of the removal of brilliant blue and red 40 through spectrophotometric derivative

Yurany Villada*

Angelina Hormaza**

Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín (Colombia)

* Ingeniera química, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín. Estudiante de Doctorado en Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral Santa Fe, Argentina.

** Dr. rer. nat., M.Sc. en Química Orgánica. Profesora Asociada Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín. Directora Grupo de Investigación SIRYTCOR.

Correspondencia: Angelina Hormaza. ahormaza@unal.edu.co

Origen de subvenciones: Artículo derivado de la Beca-pasantía de Joven Investigador, financiada por Colciencias y la Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín. Vigencia: septiembre 2012 - septiembre de 2013

Resumen

Los efluentes de industrias como la alimentaria y textil contienen indudablemente una mezcla de colorantes. No obstante, la evaluación de estos sistemas multicomponentes ha sido poco explorada debido a la complejidad para su cuantificación. Como una aproximación más cercana a la contaminación de estos vertimientos, se evaluó la adsorción de la mezcla de colorantes rojo 40 (R40) y azul brillante (AB) sobre corteza de coco bajo sistema discontinuo, considerando las variables pH, concentración inicial de los colorantes, dosificación de adsorbente y temperatura. Para su cuantificación se utilizó el modelo de las primeras derivadas, haciendo uso de un espectrofotómetro UV-Vis Lambda 35. Bajo las mejores condiciones, se alcanzó una remoción máxima del 76,5% para la mezcla de R40 y AB a pH ácido (pH = 2.0), dosificación de 20 g/L, concentraciones iniciales de 10 mg/L y temperatura de 55 °C. El porcentaje de error promedio total encontrado para el modelo de cuantificación fue de 1,35% para R40 y 1,10% para AB, lo que señala la validez del método. Además, en la mezcla binaria, el AB experimentó un menor efecto antagonista por la presencia del R40, con un porcentaje de adsorción 3,7 veces mayor que el obtenido para el R40.

Palabras clave: adsorción competitiva, colorantes aniónicos, corteza de coco, espectrofotometría de derivadas, mezcla binaria de colorantes.

Abstract

Effluents from food and textile industries contain dye mixtures. However, the evaluation of these multicomponent systems has been poorly explored due to their complex quantification. As a closer approximation to the contamination caused by these effluents, it was evaluated the adsorption of the dye mixture Red 40 (R40) and Brilliant blue (AB) on the coconut bark under batch system, considering the variables pH, the initial dye concentration, the dosage of the adsorbent and the temperature. For the quantification the model of the first derivative was used, using an UV-Vis Perkin Elmer Lambda 35 spectrophotometer. Under the best conditions for the mixture of R40 and AB, the maximum removal (76.5 %) was achieved to acid pH (pH = 2.0), dosage of 20 g/L, initial dye concentration of 10 mg/L and temperature of 55 °C. The found average percentage error for the model of quantification was 1.35 % for R40 and 1.10 % for AB to indicate the validity of the method. Also, in the binary mixture AB experimented a minor antagonistic effect due to the presence of R40, recording a 3.7 adsorption percentage higher than the obtained for R40.

Keywords: anionic dyes, binary mixture of dyes, coconut bark, competitive adsorption, spectrophotometry of derivatives.

Fecha de recepción: 01 de agosto de 2013
Fecha de aceptación: 31 de octubre de 2014

1. INTRODUCCIÓN

El uso de colorantes orgánicos sintéticos se ha expandido no sólo por el crecimiento de las empresas que utilizan estos tintes en sus procesos productivos, sino también por su empleo en el acabado de múltiples productos, cuyo aspecto colorido impacta favorablemente al consumidor y estimula su mercadeo.

Así, industrias como la textil, alimentaria, cosmética, papelería y farmacéutica precisan de grandes cantidades de este tipo de tintes en sus actividades diarias, por lo que generan efluentes coloreados. En el caso particular de la industria textil, se estima que sus descargas contienen aproximadamente del 8 al 20% de los colorantes sin consumir [1]; esto, junto con otras moléculas orgánicas utilizadas para el proceso de tinción, desengomado, blanqueo y lavado, tales como sales y tensoactivos, ha llevado a catalogar a esta industria como una de las mayores generadoras de contaminación [2].

La presencia de colorantes disueltos no sólo conlleva a un deterioro estético del entorno, sino a una afectación severa de procesos como la fotólisis [3], donde la disminución de la radiación solar impide la disociación de moléculas orgánicas complejas. Así mismo, esta menor incidencia de luz conduce a la ocurrencia parcial del proceso fotosintético, que acarrea una menor disponibilidad de oxígeno en el agua y, por tanto, un detrimento de la biota acuática [4].

Existen muchas variedades estructurales de colorantes, tales como los ácidos, básicos, dispersos, azo, diazo y antraquinonas, entre otros [5]. Para el caso de interés, rojo 40 (R40) y azul brillante (AB), clasificados como aniónicos y con propiedades ácidas, se reporta una amplia utilización en la industria alimentaria, en particular en la coloración de helados, en repostería y en la industria cárnica [6], [7]. Además, el R40 se usa en la industria textil y en la elaboración de tintas de tatuajes. Las características favorables de alta solubilidad en agua, fácil implementación y bajo costo los han convertido en moléculas de interés para estos sectores productivos [7].

La remoción de colorantes disueltos con adsorbentes como el carbón activado [8]-[10] es considerada como una de las metodologías de tratamiento más eficientes para la decoloración de este tipo de efluentes. No

obstante, los elevados costos de operación derivados de su implementación han impulsado la evaluación de diversos materiales, como, por ejemplo, subproductos avícolas [11] y una gran variedad de residuos agroindustriales [12]-[14]. Para estos últimos se ha reportado una remoción eficiente debido a su notable capacidad de adsorción. Además, su mínimo precio y amplia disponibilidad posibilita el diseño de metodologías económicas y de impacto ambiental favorable.

La mayoría de estas investigaciones se han enfocado en la evaluación de las mejores condiciones de adsorción, pero limitadas a un solo colorante, ya sea aniónico o catiónico; donde la mayoría de estos procesos han sido efectuados bajo sistema discontinuo. Sin embargo, es claro que los efluentes procedentes de industrias como la textil, alimentaria y cosmética, entre otras, contienen una mezcla de dichos colorantes. Al respecto, se dispone de un número limitado de trabajos que incluyen la evaluación de las mejores condiciones de remoción para mezclas de colorantes. Esto probablemente obedece en parte a la dificultad metódica para su cuantificación: la determinación del contenido individual de estos contaminantes implica una mayor complejidad analítica debido a la superposición de sus bandas espectrales de absorción [15].

Así, por ejemplo, trabajos como los efectuados por Noroozi *et al.* [1] y Ming-Shen *et al.*, [16] muestran la utilización de métodos de cuantificación inapropiados, pues se ignora la interferencia de las bandas de absorción de los colorantes presentes en la mezcla y se limitan a determinar de forma errada la cantidad de estos contaminantes como si se tratara de sistemas monocomponentes. Así mismo, Khanidtha *et al.* [17] utilizaron para la cuantificación de la mezcla binaria de colorantes dos curvas de calibración y dos ecuaciones lineales, con las mismas longitudes de onda de máxima absorción de los colorantes individuales, pero omitieron el efecto sumativo de sus bandas de absorción cuando hacen parte de una mezcla. También cabe señalar que el análisis cualitativo y cuantitativo de mezclas de colorantes ha sido efectuado mediante métodos como la cromatografía [18], espectrofotometría de masas [19] y electroforesis capilar [20], que usualmente demandan técnicas complejas, prolongados tiempos de análisis o equipos de elevado costo.

Por otro lado, cabe resaltar que el trabajo presentado por Turabik [15] para la cuantificación de la mezcla binaria de los colorantes catiónicos, rojo básico 46 y amarillo básico 26 sobre el adsorbente bentonita es consistente, pues considera la superposición de las bandas espectrales, cuya resolución fue alcanzada haciendo uso de la espectrofotometría derivativa que permitió la determinación confiable de cada uno de los componentes de este sistema multisoluto. En su trabajo se obtuvieron errores del orden de 1,79% y 2,03% para la validez del método matemático implementado.

Así, con el propósito de contribuir al conocimiento relacionado con la remoción de mezclas de colorantes, que representan una aproximación más real a la naturaleza coloreada de la mayoría de efluentes industriales, en la presente investigación se evaluaron las mejores condiciones para alcanzar una remoción eficiente de la mezcla de los colorantes aniónicos R40 y AB sobre el residuo agrícola corteza de coco. En rigor, en el presente trabajo se demuestra que la metodología es adecuada para la cuantificación rápida, eficiente, económica y exacta para la muestra binaria utilizada en este estudio.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación y caracterización del adsorbente

La corteza de coco (CC) se recolectó durante el primer semestre de 2012 en un mercado local de la ciudad de Medellín y posteriormente se sometió a un pretratamiento que incluyó molienda, tamizado, lavado y secado. La reducción del tamaño de partícula de este residuo agroindustrial se efectuó en un molino microfino de aspas, marca IKA, utilizando una rejilla de 1mm de diámetro. Posteriormente, y utilizando tamices entre 500 y 710 μm , específicamente la malla N. 25 y N. 35, según la NTC 32 (ASTME-11-87), se seleccionó un tamaño de partícula entre 0,5 y 0,7 mm. A continuación se efectuó el lavado del material utilizando agua destilada y solución de peróxido de hidrógeno (0,1%) por al menos cuatro veces para remover el material orgánico. Finalmente, el residuo agroindustrial CC fue secado en un horno de convección forzada, marca E&Q, a una temperatura de 80 °C por un tiempo de 48 horas y almacenado herméticamente en recipientes de vidrio para las posteriores evaluaciones.

Preparación de la solución de los colorantes

El R40 es un colorante ácido de la clase de los monoazos, también conocido como rojo allura; su fórmula química es $C_{18}H_{14}N_2Na_2O_8S_2$, con peso molecular de 496.42 g/mol, un Color Index (CI) 16035 y una longitud de onda correspondiente a la máxima absorción igual a $\lambda_{\text{máx}} = 502 \text{ nm}$ [6]. Por su parte, el colorante AB, denominado azul No. 1, tiene una fórmula estructural $C_{37}H_{34}N_2Na_2O_9S_3$, con peso molecular de 792.85 g/mol, un CI 42090 y una longitud de onda correspondiente a la máxima absorción igual a $\lambda_{\text{máx}} = 623 \text{ nm}$ [7].

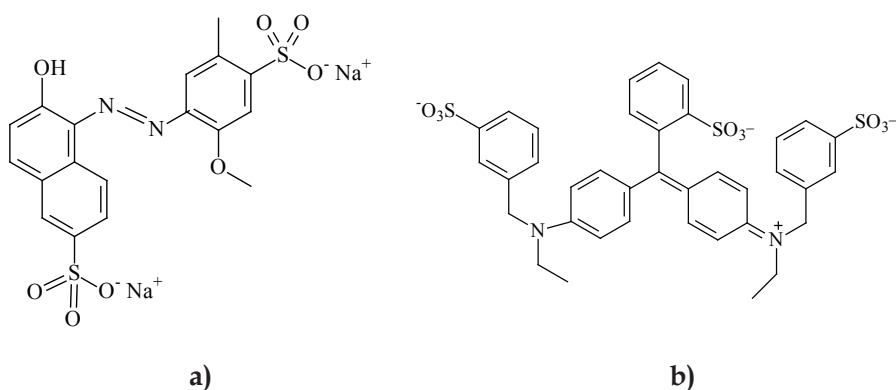


Figura 1. Estructuras químicas de los colorantes R40 (a) y AB (b).

La solución estándar de la mezcla se preparó a una concentración de 200 mg/L, tomando cantidades iguales de los colorantes R40 y AB, con agua desionizada a un pH = 2.0, valor donde se alcanzó la mayor remoción en ensayos previos; este medio fue ajustado mediante la adición de alícuotas de solución de HCl y NaOH 1.0 M. Disoluciones de diferentes concentraciones, entre 5 y 30 mg/L, fueron preparadas mediante las diluciones respectivas y utilizadas para los distintos ensayos. Los colorantes R40 y AB fueron adquiridos en la empresa COLORQUÍMICA S.A y se utilizaron como patrones primarios.

Estudio de adsorción

Los ensayos de remoción se realizaron bajo sistema discontinuo, analizando secuencialmente las principales variables que afectan el porcentaje

de remoción. En particular se evaluaron el pH de la solución (2.0-9.0), la concentración inicial de cada colorante (5-30 mg/L), la dosificación de adsorbente (5-30 g/L) y la temperatura (25-55 °C). Es importante aclarar que ensayos previos permitieron establecer como variables fijas: el volumen de la solución (25 mL), el tamaño de partícula (intervalo entre 0,5 y 0,7 mm), la velocidad de agitación (140 rpm, con un agitador marca Heidolph), y un tiempo de contacto de 4 horas. Por tanto, y manteniendo constantes las variables mencionadas, se determinaron bajo el método univariado las mejores condiciones de remoción para la mezcla de colorantes aniónicos R40 y AB. A fin de establecer la eficiencia en la adsorción de la mezcla binaria, se utilizó la variable de respuesta porcentaje de remoción individual ($\%R_i$) y porcentaje de remoción total ($\%R_T$), las cuales fueron calculadas mediante las ecuaciones 1 y 2.

$$\% R_i = \frac{c_{0,i} - c_{eq,i}}{c_{0,i}} \times 100 \quad (1)$$

$$\% R_T = \frac{\sum(c_{0,i} - c_{eq,i})}{c_{0,i}} \times 100 \quad (2)$$

Donde $C_{0,i}$ y $C_{eq,i}$ son las concentraciones iniciales y en equilibrio de cada colorante.

Análisis de la mezcla de colorantes

Dado que la mezcla de los colorantes R40 y AB presentó una superposición de sus bandas de absorción, un análisis espectrofotométrico sencillo es insuficiente para determinar la cantidad individual de cada colorante. Por ello, y para solucionar este inconveniente, el método de la derivación de primer orden fue implementado. Así, los espectros derivados de primer orden, al igual que los correspondientes al orden cero para cada colorante individual y su mezcla a diferentes concentraciones, fueron obtenidos en un espectrofotómetro de doble haz UV-Vis Lambda 35, marca Perkin Elmer, como base para el análisis y cuantificación de la mezcla.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis simultáneo de R40 y AB en la mezcla binaria

Los resultados del comportamiento individual de cada colorante y de su efecto en la mezcla permitieron establecer los límites de detección adecuados para realizar las curvas de calibración, a partir de cuyos valores se establecieron las constantes para la cuantificación de cada colorante presente en el sistema.

El intervalo de evaluación del colorante R40, donde se observó una linealidad de los datos del modelo, ajustado a la ley de Lambert Beer, fue de 4,0 mg/L-24 mg/L, presentando una correlación ($R = 0,999$), donde la absorbancia máxima es de 1,5 nm. Para el colorante AB, se evaluó el intervalo entre 2,0-7,0 mg/L, con una correlación ($R = 0,989$) y una absorción máxima de 1,5 nm. Finalmente, el límite superior utilizado para realizar la curva de calibración fue de 16 mg/L para el colorante R40 y de 7,0 mg/L para el AB (tabla 1).

A diferencia del estudio realizado por Turabik [15], en este trabajo se tomaron intervalos de concentración distintos, dado que a una misma concentración la intensidad de absorción es diferente para cada colorante. En particular, se observó que la intensidad del AB respecto del R40 es aproximadamente tres veces mayor (figura 2). El espectro de derivada de orden cero, registrado entre 400-700 nm, muestra la longitud de onda de máxima absorción para cada colorante a una concentración de 5,0 mg/L, con un valor de $\lambda_{\text{máx}} = 502$ nm para el R40 y una $\lambda_{\text{máx}} = 624$ nm para el AB.

Tabla 1. Concentración teórica, concentración experimental, porcentajes de recuperación, porcentaje de error y de error promedio total para la mezcla binaria R40 y AB por el método derivativo

C_i (mg/L)		C_m (mg/L)		Recuperación (%)		Error (%)	
CAB	CR40	CAB	CR40	CAB	CR40	CAB	CR40
2	16	1,9	16,0	99,5	100,0	0,5	0,0
3	16	3,0	16,1	100,3	100,6	0,3	0,6
4	16	4,0	16,0	100,0	100,0	0,0	0,0
5	16	5,1	16,1	102,0	100,6	2,0	0,6
6	16	5,9	16,1	98,3	100,6	1,7	0,6
7	16	7,1	16,0	101,4	100,0	1,4	0,0
5	4	5,1	3,9	102,0	97,5	2,0	2,5
5	8	5,1	8,4	102,0	105,0	2,0	5,0
5	12	5,0	12,2	100,0	101,6	0,0	1,7
5	16	5,1	16,1	102,0	100,6	2,0	0,6
5	20	5,0	20,5	100,0	102,5	0,0	2,5
5	24	5,1	24,2	102,0	100,8	2,0	0,8
2	2	1,9	1,9	97,7	98,8	2,3	4,0
3	3	2,9	3,1	98,3	102,1	1,7	2,1
4	4	3,9	4,0	99,5	100,8	0,5	0,8
5	5	5,0	5,0	100,7	100,9	0,7	0,9
6	6	5,9	5,9	99,7	118,9	0,3	0,9
7	7	7,0	7,1	100,5	100,6	0,5	0,6
				% Error	total	1,10	1,35

El análisis simultáneo de los colorantes R40 y AB en la mezcla binaria fue realizado mediante espectrofotometría haciendo uso del método matemático de derivadas de primer orden [15]. En la figura 2 se muestra el espectro de absorción de la mezcla R40-AB a una concentración de 5,0 mg/L para cada colorante, donde se aprecia un solapamiento significativo de sus bandas de absorción, que señala la imposibilidad de cuantificar de manera directa la cantidad individual de R40 y AB presente en la mezcla.

Las variaciones en el espectro de absorción de la derivada de primer orden para los colorante individuales y para la mezcla se muestran en la figura 3, en ella se observa que la concentración de R40 puede ser determinada a una longitud de onda de $\lambda = 505 \text{ nm}$ ($^1D_{505}$), en la presencia de AB, donde la absorbancia de AB es cero. Así mismo, se aprecia que la concentración del

colorante AB se puede alcanzar a una $\lambda = 629 \text{ nm}$ (1^{D}_{629}), en la presencia de R40, donde la absorbancia para este colorante aniónico es nula.

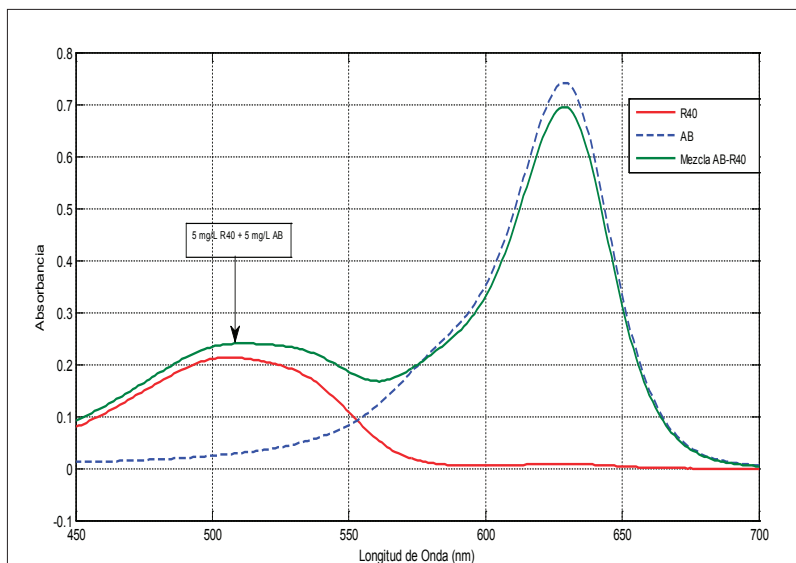


Figura 2. Espectro de absorción de orden cero para R40, AB y la mezcla R40-AB.

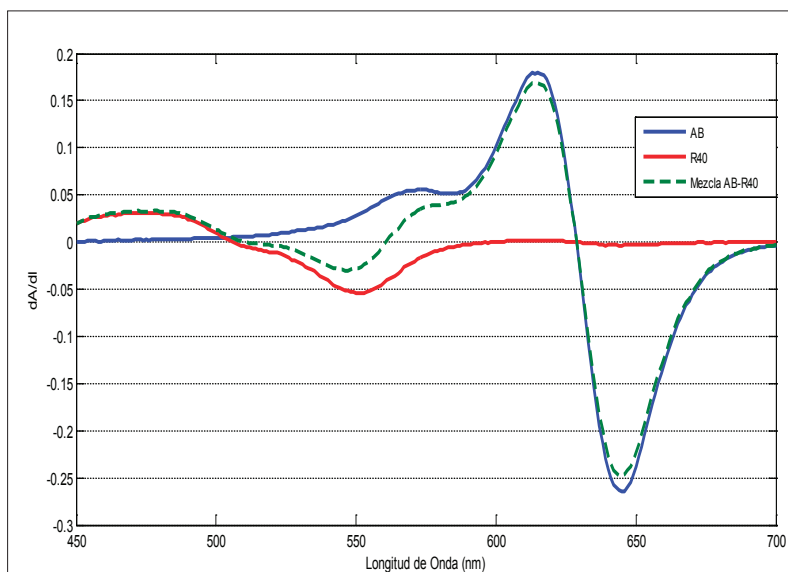


Figura 3. Espectro derivado de primer orden para el R40, AB y la mezcla R40-AB.

Para establecer la validez del modelo usado en la cuantificación de los colorantes del sistema binario R40 y AB, se evaluó el porcentaje de recuperación y el error promedio total en parejas, información presentada en la tabla 1. Para estas determinaciones se llevaron a cabo ensayos a diferentes concentraciones de R40 y AB, tal como se muestra en las figuras 4, 5 y 6, donde se observa que los cambios en la concentración no afectan las longitudes de ondas de máxima absorbancia previamente seleccionadas para la cuantificación.

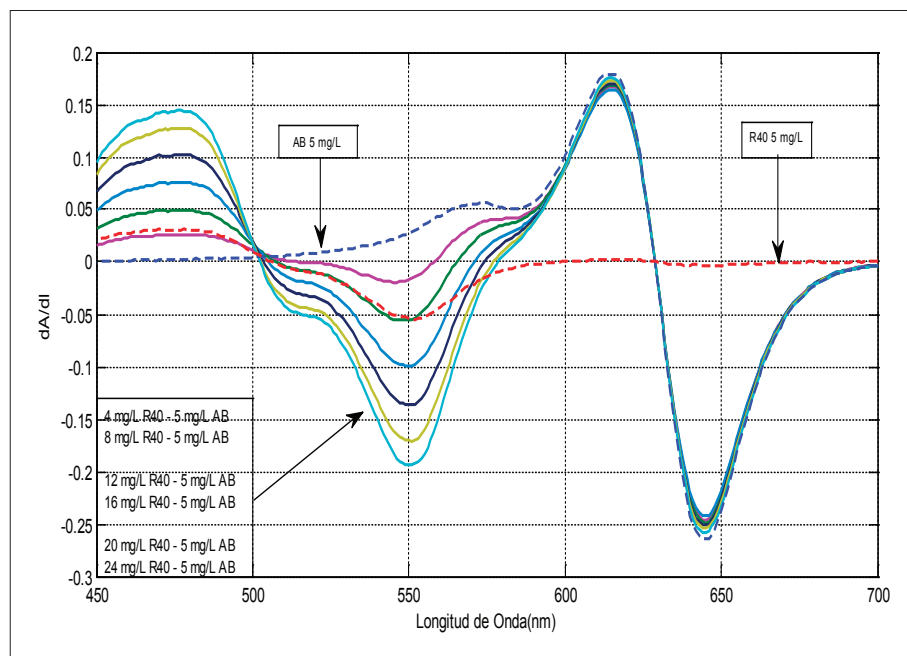


Figura 4. Espectro de la derivada de primer orden para R40-AB, a una concentración constante de 5 mg/L de AB y un intervalo de 4 - 24 mg/L de R40.

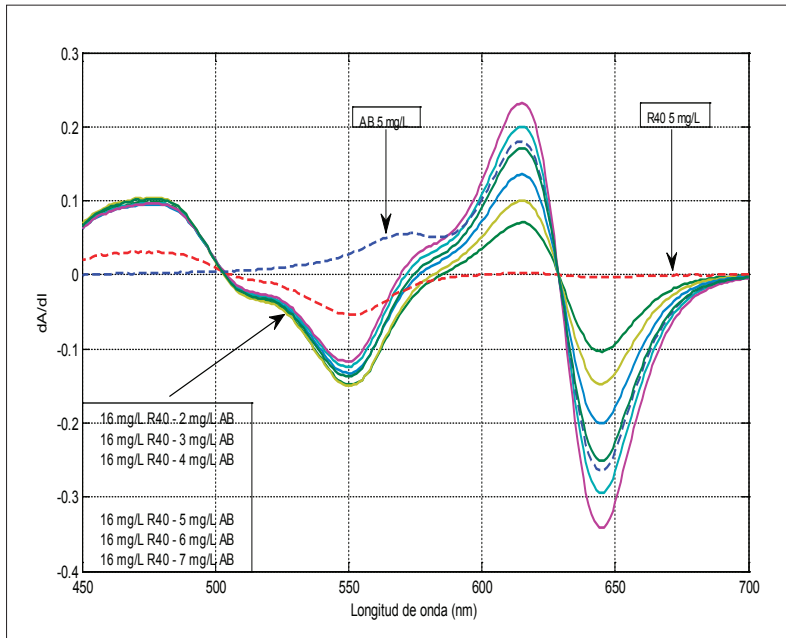


Figura 5. Espectro de la derivada de primer orden para R40-AB, a una concentración constante de 16 mg/L de R40 y un intervalo de 2 - 7 mg/L de AB.

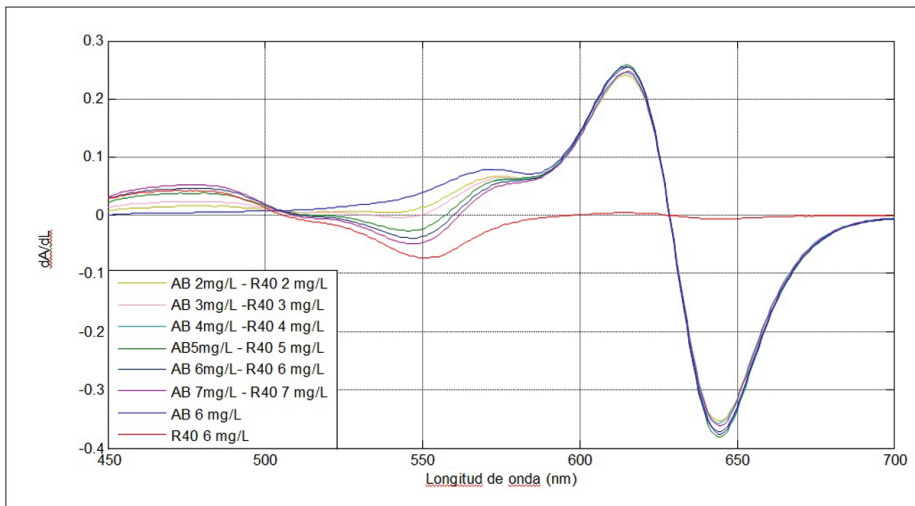


Figura 6. Espectro de la derivada de primer orden para la mezcla R40-AB a una concentración constante R40 y AB.

Los porcentajes de recuperación, los errores y el porcentaje de error promedio entre la concentración teórica C_t y la concentración experimental o medida C_m se calcularon a partir de la ecuaciones 3 - 5, como parámetros estadísticos para validar la eficiencia del método aplicado, y se registran en la tabla 1.

$$\% \text{Recuperación} = \frac{C_m}{C_t} \times 100 \quad (3)$$

$$\% \text{Error} = \frac{C_m - C_t}{C_t} \times 100 \quad (4)$$

$$\text{Error promedio} = \frac{\sum_{i=1}^N |(C_m - C_t)/C_t|}{N} \times 1 \quad (5)$$

En la tabla 1 se presentan los porcentajes de recuperación obtenidos para el R40 y el AB en la mezcla binaria con el método espectrofotométrico de derivadas en un intervalo de 99,5% a 102,0%. Como se aprecia, el porcentaje de error promedio total fue de 1,35% para R40 y 1,10% para AB, valores inferiores a los reportados en una investigación similar [15], y que, por tanto, permiten sugerir que el método utilizado para determinar y cuantificar la presencia de cada colorante en la mezcla es adecuado para el sistema de estudio e incluso puede proponerse como alternativa de medición para otras mezclas de colorantes.

Una vez establecida la validez del método de cuantificación para la mezcla de colorantes de interés, se procedió a evaluar la influencia de las principales variables sobre el proceso de adsorción, cuyos resultados se describen a continuación.

Efecto del pH de la solución en la adsorción de R40, AB y su mezcla

El efecto de la variación del pH inicial en la remoción de los colorantes de la mezcla binaria sobre CC fue evaluado en un intervalo de pH = 2.0 a 9.0. Como se aprecia en la figura 7, dicha adsorción se ve favorecida a pH ácidos, tanto para los colorantes individuales como para su combinación. Específicamente, a un pH = 2.0 se obtuvo un porcentaje de remoción de

63,42% para el R40, del 62,72% para el AB, y del 63,07% para su mezcla. La mayor remoción alcanzada a este pH ácido puede ser explicada por la presencia de sitios activos cargados positivamente sobre la superficie del material adsorbente (CC), que contrastan con la naturaleza aniónica de estos colorantes y favorecen de esta forma la interacción de las cargas electrostáticas opuestas. Por lo anterior, para posteriores evaluaciones se tomó como variable fija un valor de pH = 2.0

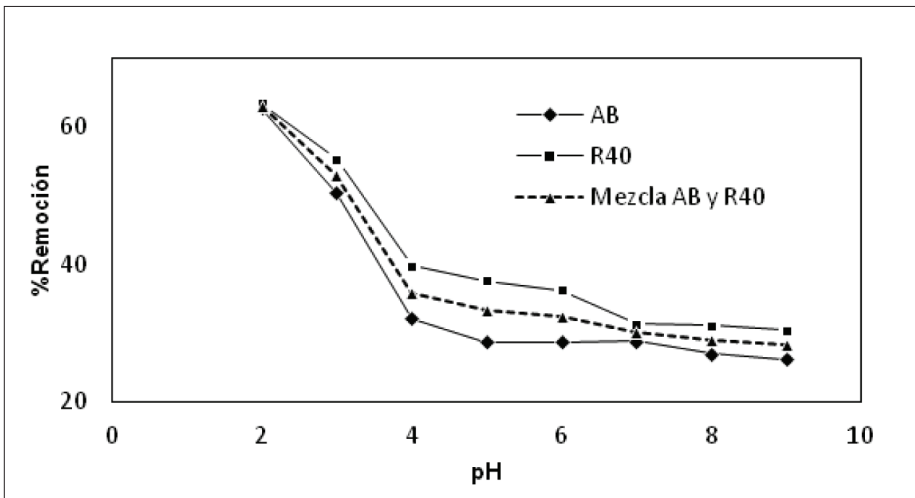


Figura 7. Efecto del pH en la remoción del R40, AB y el sistema binario R40-AB.

Efecto de la temperatura sobre la adsorción de R40, AB y su mezcla

El efecto de la temperatura en la adsorción R40 y AB sobre CC se analizó en el intervalo de 25 a 55 °C con una concentración de 10 mg/L para cada colorante, una dosificación de adsorbente de 20 g/L y pH = 2.0. En la figura 8 se observa un incremento en la remoción tanto del R40 como del AB y su mezcla a partir de los 40 °C. En particular, la adsorción aumentó de 55,6 a 67,4% para el R40 y de 53,1 a 67,3% para el AB. Un comportamiento similar es exhibido por la mezcla binaria, que pasó de una remoción del 54,3 a 67,2% a dicha temperatura. Estos resultados muestran que el proceso de adsorción tanto para la mezcla como para colorantes individuales se ve favorecido a una mayor temperatura, y puede ser explicado debido al aumento de la movilidad de las moléculas cargadas en torno de la super-

ficie del material adsorbente, lo que posibilita una mayor interacción. No obstante, el discernimiento de la naturaleza endotérmica del proceso solo podrá ser establecido tras los estudios correspondientes de termodinámica y cinética. Además, cabe señalar que a cualquier temperatura el R40 presenta una mayor afinidad por el adsorbente y que a 55 °C se alcanza una convergencia en la remoción para los colorantes individuales y su mezcla. El análisis de esta variable permitió seleccionar la temperatura de 55 °C como constante para posteriores pruebas.

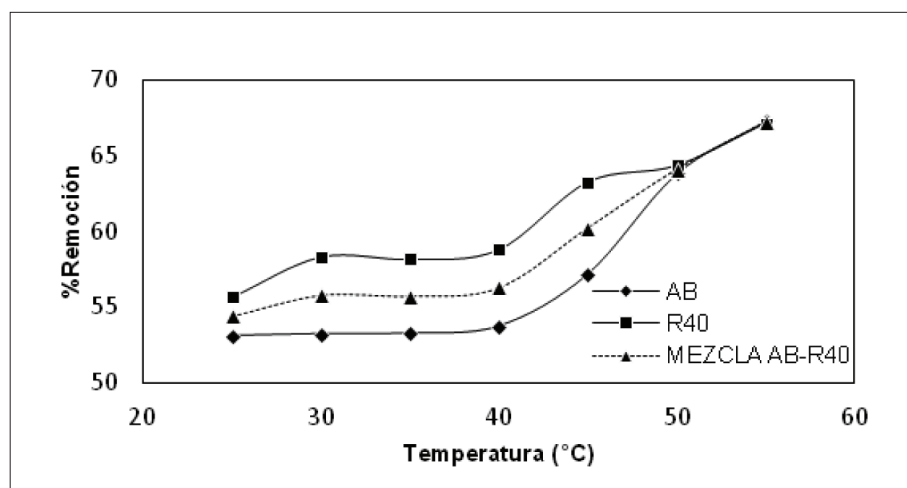


Figura 8. Efecto de la temperatura en el porcentaje de remoción del R40, AB y el sistema binario R40-AB.

Efecto de la dosificación en la adsorción de AB, R40 y su mezcla

La influencia de la dosificación en el porcentaje de remoción tanto de la mezcla como de los colorantes individuales fue evaluada en un intervalo de 5,0 - 30 g/L, una concentración de 10 mg/L para cada colorante, un tamaño de partícula de 0,5 - 0,7 mm, una velocidad de 140 rpm, un tiempo de contacto de 4 horas, una temperatura de 55 °C y un pH = 2.0.

En la figura 9 se aprecia que el porcentaje de adsorción para los colorantes individuales R40 y AB aumenta gradualmente a medida que se incrementa la dosificación del adsorbente, y que alcanza un valor máximo del 77,6% para

el R40 y de 75,4% para el AB a un valor de 20 g/L de CC, lo que muestra que la remoción para el colorante R40 se ve favorecida en un 2,2% con respecto al AB. A partir de esta dosificación, el porcentaje de remoción se mantiene constante. Una tendencia similar es exhibida por la mezcla de colorantes, que alcanza con esta dosificación de adsorbente una remoción del 76,5%. Es claro que, con dosificaciones mayores de adsorbente para una concentración de colorante determinada, aumenta el área específica del material, lo cual posibilita una mayor disponibilidad de sitios activos y, por tanto, la posibilidad de retener más moléculas de colorante sobre el adsorbente.

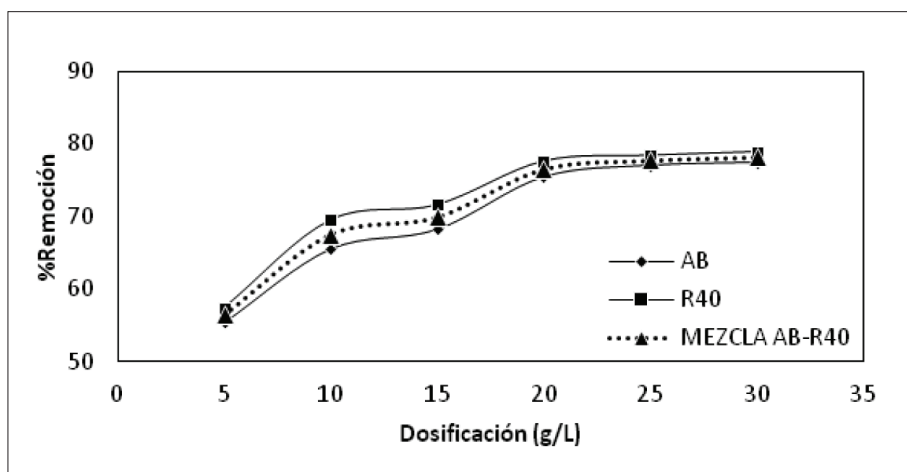


Figura 9. Efecto de la dosificación en el porcentaje de remoción del R40, AB y el sistema binario R40-AB.

Efecto de la concentración inicial de los colorante R40 y AB sobre la adsorción de la mezcla binaria

La influencia de la concentración inicial de cada colorante en el porcentaje de remoción de la mezcla fue evaluada variando la concentración de un colorante y fijando la concentración del otro a ciertos valores específicos. Así, para determinar la influencia del AB sobre el R40, se varió la concentración del R40 en un intervalo de 5,0 - 30 mg/L, manteniendo concentraciones fijas de AB de 0, 10, 15, 20, 25 y 30 mg/L, respectivamente, tal como observa en las figuras 10a y 10b. Para el caso del AB se utilizó un procedimiento similar: se varió su concentración en un intervalo de 5,0 - 30 mg/L y se mantuvieron las mismas concentraciones fijas para R40 (figuras 10c y 10d).

De forma general, puede establecerse tanto para el R40 como para el AB que el incremento en su concentración (5,0 - 30 mg/L y en ausencia del otro colorante) conduce a una disminución en el porcentaje de remoción, pasando, para el caso del R40, de un porcentaje del 77,5% al 63,3% (figura 10a). Además, se puede observar que concentraciones superiores a los 20 mg/L de R40 conducen a remociones poco eficientes (67,0%), por tanto, un valor en el intervalo de 10 - 15 mg/L puede considerarse como adecuado para la evaluación de este colorante. Para el AB, el aumento en su concentración en ausencia de R40 conllevó a una disminución del porcentaje de remoción del orden de 13,4% al pasar de 5 mg/L (76,7%) hasta los 30 mg/L (63,3%). Igualmente, concentraciones superiores a los 20 mg/L de AB condujeron a una baja eficiencia (65,8%), por lo cual un valor en el intervalo de 10-15 mg/L es apropiado para la evaluación de este colorante (figura 10c).

Con respecto a la influencia de la concentración de un colorante sobre la remoción en la mezcla, se confirma un efecto antagonista, dado que la adsorción del colorante evaluado se redujo con el aumento de la concentración de aquél que se mantuvo como fijo. Para el caso del R40, el incremento en la concentración del AB (0, 10, 15, 20, 25 y 30 mg/L) condujo a una disminución del orden de 12,0% (63,3% - 51,3%), considerando una concentración de 30 mg/L de R40. Esta situación se replica para cualquier concentración de R40 que se evalúe (figuras 10a y 10b). De forma análoga, para el colorante AB, el incremento en la concentración del R40 (0, 10, 15, 20, 25 y 30 mg/L), que se mantuvo como fijo, llevó a una disminución en la adsorción del orden de 8,3% (63,3 - 55,0%), considerando una concentración de 30 mg/L de AB. Es decir, en la mezcla binaria, el AB experimenta un menor efecto por la presencia del R40, reflejado en una remoción 3,7% más eficiente que la registrada para el R40 en presencia del AB.

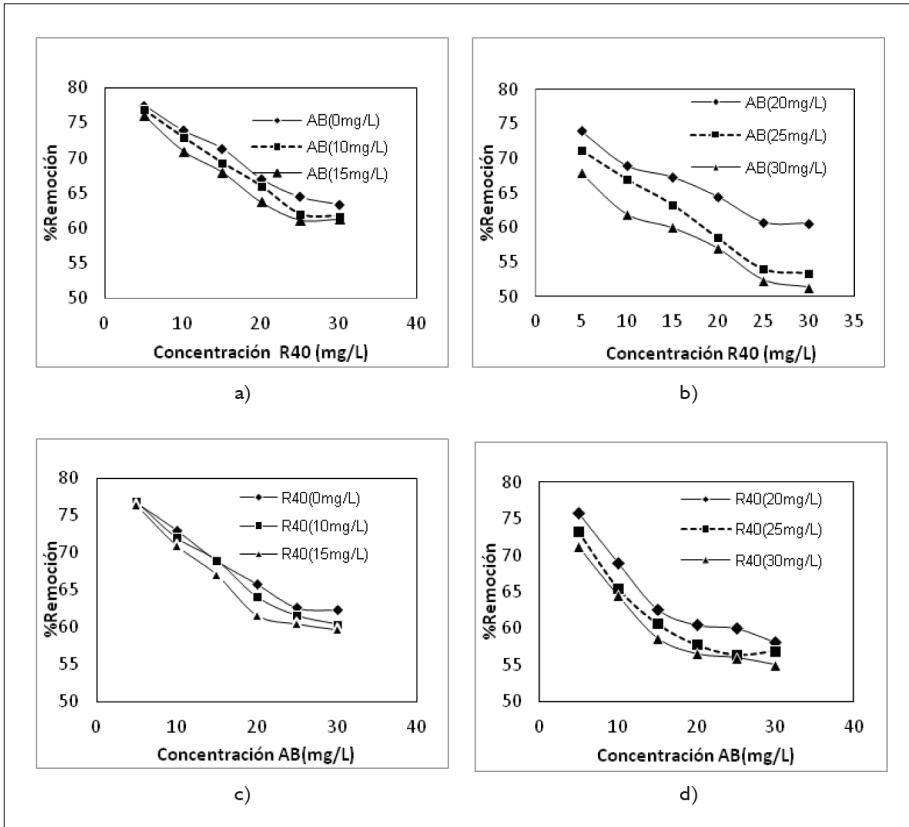


Figura 10. Efecto de la concentración variando R40 y fijando AB (a y b). Efecto de la concentración variando AB y fijando R40 (c y d).

Esta disminución en el porcentaje de remoción debida al incremento de la concentración de los colorantes considerados de forma individual se explica por la saturación de los sitios activos de la superficie del adsorbente. Por otro lado, la reducción en la eficiencia del proceso por la presencia del segundo colorante es atribuida a su competencia por los sitios activos sobre el material adsorbente, en particular a altas concentraciones y debido a que los dos colorantes tienen la misma naturaleza aniónica.

4. CONCLUSIONES

El porcentaje de remoción alcanzado para la mezcla binaria de los colorantes aniónicos R40 y AB fue satisfactorio (76,5%), considerando el fenómeno de antagonismo presente en su combinación, que da lugar a una competencia por los sitios activos sobre la superficie adsorbente.

Con relación a la metodología implementada en esta investigación, se confirmó que el método matemático de las derivadas de primer orden constituye una alternativa económica, rápida y exacta para la cuantificación de los componentes individuales de una mezcla binaria. En este caso particular se obtuvieron porcentajes de error promedio total de 1,35% para R40 y 1,10% para AB, lo que señala la validez del método.

Las mejores condiciones que permitieron alcanzar el mayor porcentaje de remoción en el sistema binario (76,5%) fueron obtenidas a pH ácido (pH = 2.0), dosificación de material adsorbente igual a 20 mg/L, temperatura de 55 °C, velocidad de agitación de 140 rpm, tiempo de contacto de 4 horas y un tamaño de partícula de 0,5 - 0,7 mm.

Esta investigación permitió concluir que al considerar el efecto de la concentración inicial de los colorantes, el AB experimenta una menor influencia debido a la presencia del R40, lo que lleva a una remoción ligeramente mayor, de 3,7%, con respecto a la registrada para el R40 en presencia del AB.

Agradecimientos

Las autoras expresan sinceros agradecimientos a la Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín por el apoyo con la infraestructura del Laboratorio de Química Experimental, y a COLCIENCIAS por el otorgamiento de la Beca-pasantía de Joven Investigador e Innovador año 2011, Virginia Gutierréz de Pineda, mediante resolución de la Facultad de Ciencias número FC-456 del 30 de agosto de 2012.

Referencias

- [1] B. Noroozi *et al.*, "Adsorption of binary mixtures of cationic dyes," *Dyes Pigment*, vol. 76, pp. 784-791, 2008. Doi: 10.1016/j.dyepig.2007.02.003
- [2] F. Yonni *et al.*, "Estudio de la biodegradabilidad y ecotoxicidad sobre colorantes textiles," *Higiene y Sanidad Ambiental*, vol. 8, pp. 331-334, 2008.

- [3] M. Tokumura *et al.*, "Decolorization of dark brown colored coffee effluent by solar photo-Fenton reaction: effect of solar light dose on decolorization kinetic," *Bioresour. Technol*, vol. 85, pp. 43-49, 2002.
- [4] G. E. Walsh *et al.*, "Toxicity of textile mill effluents to freshwater and estuarine algae, crustaceans and fishes," *Environ. pollut*, vol. 21, pp.169-79, 1980.
- [5] P. Tripathi *et al.*, "Optimization of an azo dye batch adsorption parameters using Box-Behnken design," *Desalination*, vol. 249, pp.1273-1279, 2009.
- [6] V. K. Gupta *et al.*, "Adsorption treatment and recovery of the hazardous dye, Brilliant Blue FCF, over bottom ash and de-oiled soya," *J. Colloid Interface Sci*, vol. 29, pp. 16-26, 2006.
- [7] J.S. Piccin *et al.*, "Adsorption of FD & C Red No. 40 by chitosan: Isotherms analysis," *J. Food Eng*, vol. 95, pp. 16-20, Nov. 2009.
- [8] T.Santhi *et al.*, "Kinetics and Isotherm Studies On Cationic Dyes Adsorption onto Annona Squamosa Seed Activated Carbon," *Int. J. End. Sci Technol*, vol. 2, pp. 287-295, 2010.
- [9] M. Mokhtar, "Acid dye removal: comparison of surfactant-modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk," *J. Colloid Interface Sci*, vol. 272, p.p 28-34, 2004. Doi: 10.1016/j.jcis.2003.08.071
- [10] N. Kannan *et al.*, "Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons: a comparative study," *Dyes Pigment*, vol. 51, pp. 25-40, 2001. Doi: 10.1016/S0143-7208(01)00056-0
- [11] E. Suárez y A. Hormaza, "Estudio del proceso de biosorción de dos colorantes estructuralmente diferentes sobre residuos avícolas," *Revista de la Sociedad Química del Perú*, vol. 75, pp. 329-338, July 2009.
- [12] V. K. Gupta y Suhas, "Application of low-cost adsorbents for dye removal a review," *J. environ. Manage*, vol. 90, no. 8, pp. 2313-2342, June 2009. doi:10.1016/j.jenvman.2008.11.017
- [13] G. Crini, "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review," *Bioresour. Technol*, vol. 97, no. 9, pp. 10611-085, June 2006.
- [14] M. Rafatullah *et al.*, "Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review," *J. Hazard. Mater*, vol. 177, no. 1, pp. 70-80, May 2010. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.12.047
- [15] M. Turabik, "Adsorption of basic dyes from single and binary component systems onto bentonite: simultaneous analysis of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 by first order derivative spectrophotometric analysis method," *J. Hazard. Mater*, vol. 158, no. 1, pp. 52-64, Oct. 2008. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.01.033

- [16] Ming-Shen, C. Guo-Syong C, "Competitive adsorption of dye metanil yellow and RB15 in acid solutions on chemically cross-linked chitosan beads," *Chemosphere*, vol 62, pp.731-740, 2006.
- [17] K. Meevasana y P. Pavasant, "Quantitative measurement techniques for binary dye mixtures : A case study in an adsorption system," *Science Asia*, vol. 34, pp. 390-394, 2008. doi: 10.2306/scienceasia1513-1874.2008.34.390
- [18] R. A. Gilhooley *et al.*, "Separation and identification of food colours - IV," *J. Chromatogr*, vol. 72, p.p 325-331, 1972.
- [19] K. Harada *et al.*, "Separation and identification of food dyes by thin-layer chromatography/liquid secondary ion mass spectrometry," *Biological Mass Spectrometry*, vol. 20, pp. 522-528, 1991.
- [20] Suzuki *et al.*, "Determination of synthetic food dyes by capillary electrophoresis," *J. Chromatogr. A.*, pp. 541-547, 1994.