

Resumen

Desde el comienzo de la humanidad, el hombre ha utilizado colorantes. Hasta mediados del siglo XIX, todos los colorantes empleados eran de origen natural, tanto orgánicos como inorgánicos. La fabricación de colorantes sintéticos se inició en 1856. Ya a comienzos del siglo XX, los colorantes sintéticos suplantaron casi por completo a los colorantes naturales.

Sobre la base de la estructura química o del cromóforo, se pueden discernir 20-30 grupos diferentes de colorantes. Los colorantes azo (monoazo, disazo, triazo, poliazo), antraquinona, ftalocianina y triarilmetano son los grupos cuantitativamente más importantes.

La principal vía por la que los colorantes se incorporan al ambiente es a través de las aguas residuales. Muchos colorantes son visibles en agua a concentraciones tan bajas como 1 mg/L. Los efluentes textiles típicamente presentan un contenido de colorante en el intervalo 10-200 mg/L y son altamente coloreados. La liberación de estos colorantes supone un peligro ecotóxico. Es así que la descarga de aguas residuales coloreadas provenientes de diversos sectores industriales es actualmente un grave problema de la gestión ambiental.

Se pueden emplear varios pre-tratamientos físicos, químicos y biológicos, previos al tratamiento principal y a las técnicas de post-tratamiento para eliminar el color de las aguas residuales que contienen colorantes.

El objetivo de esta Tesis fue estudiar la eliminación de tres colorantes comerciales: alizarina (colorante antraquinona), azul negro de eriocromo R (colorante azo), y fluoresceína (colorante aril-metano). Los mismos fueron elegidos porque pertenecen a las tres clases de colorantes que representan el mayor porcentaje de color en un efluente textil real.

En primer lugar se detallan las propiedades y la caracterización de los óxidos de hierro utilizados como adsorbentes: goetita, Co-goetita y magnetita, así como también de los tres colorantes seleccionados. Luego, se presentan los resultados obtenidos en el estudio de adsorción de los tres colorantes utilizando a los tres óxidos de hierro. Se muestra el estudio de las isotermas de adsorción, el comportamiento de la adsorción en función del pH, las propiedades ácido-base de los sitios superficiales libres y unidos al colorante, y

los modelados incluyendo reacciones de complejación superficial aplicando un modelo apropiado de doble capa eléctrica. Los tres óxidos de hierro en la secuencia goetita > Co-goetita > magnetita han demostrado ser eficientes para la remoción de los tres colorantes estudiados en medio acuoso. Los valores de las constantes de acidez superficial de los óxidos estudiados al igual que los valores de las constantes de desprotonación de los colorantes afectarán en forma conjunta el comportamiento de la adsorción con el pH.

Puesto que en esta Tesis se utilizó al quitosano como soporte para la eliminación de colorantes por catálisis enzimática heterogénea, se determinó la capacidad adsorbente del quitosano y se compararon los resultados de adsorción con aquellos obtenidos empleando los adsorbentes goetita y magnetita. A partir de las experiencias cinéticas se pudo concluir que la adsorción de todos los colorantes sobre quitosano es rápida y comparable a la de los óxidos de hierro. El quitosano es un adsorbente excelente (mejor que los óxidos de hierro) para alizarina y azul negro de eriocromo R. En el caso de la fluoresceína, la goetita a pH 5 y 9 fue más eficiente como adsorbente que el quitosano.

Se emplearon métodos de mecánica molecular para estudiar las interacciones estéricas entre los colorantes y las superficies de los óxidos. Además, se obtuvieron los correspondientes espectros por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), y en el caso de la fluoresceína también se utilizó espectroscopia Raman. El modelado con MM2 nos permitió considerar estructuras diferentes que pueden explicar las tendencias encontradas en la adsorción de estos tres colorantes sobre los óxidos de hierro estudiados en esta Tesis. Los modelados teóricos y moleculares empleados en esta Tesis concuerdan con nuestros datos de adsorción y con los espectros FTIR obtenidos a diferentes valores de pH.

Se presenta un análisis comparativo de las capacidades de la enzima peroxidasa de rábano picante (HRP) y su biomimético hematin, ambos en forma libre, en reacciones específicas para la eliminación de los tres colorantes seleccionados. Las actividades de la HRP y del hematin son claramente diferentes. No sólo la eficiencia en la eliminación final de los colorantes es

diferente, también existen claras diferencias en las vías de reacción. El hematin demostró ser un biomimético potencial, útil y eficaz de HRP. Finalmente, se muestra el estudio de la inmovilización tanto de HRP como de hematin sobre diferentes soportes para ser utilizados en la remoción de los tres colorantes. Se evalúa la actividad catalítica a través de experiencias que surgen de la aplicación de un diseño experimental utilizando el programa Statgraphics Centurion XVI, y se establece la estabilidad de los sistemas estudiados mediante ensayos de reuso. Se pudo demostrar que la adsorción simple no resulta un método efectivo para inmovilizar HRP al quitosano, mientras que sí se logra inmovilizar a esta enzima en el quitosano a través de la activación con glutaraldehído. Solamente se realizó un diseño factorial para el azul negro de eriocromo R. Las experiencias de reuso mostraron que los catalizadores soportados son más estables que los solubles.

Summary

Since the beginning of humanity, man has used dyes. Until the mid-nineteenth century, all dyes were natural, organic and inorganic. The manufacture of synthetic dyes began in 1856. By the early twentieth century, synthetic dyes almost completely supplanted the natural dyes.

On the basis of the chemical structure or chromophore, one can discern 20-30 different groups of dyes. Azo dyes (monoazo, disazo, triazo, polyazo), anthraquinone, phthalocyanine and triarylmethane are quantitatively the most important groups.

The main route by which dyes enter the environment is through wastewater. Many dyes are visible in water at concentrations as low as 1 mg/L. Textile effluents typically have dye content in the range 10-200 mg/L and are highly coloured. The release of these dyes supposed an ecotoxic danger. Thus the discharge of coloured wastewater from various industrial sectors is now a serious problem of environmental management.

It can be used various physical, chemical and biological pre-treatments, prior to primary treatment and post-treatment techniques to remove colour from wastewater containing dyes.

The goal of this Thesis was to study the elimination of three commercial dyes: alizarin (anthraquinone dye), eriochrome blue black R (azo dye) and fluorescein (aryl-methane dye). They were chosen because they belong to the three kinds of dyes representing the highest percentage of colour in a real textile effluent.

First details the properties and characterization of the iron oxides used as adsorbents: goethite, Co-goethite and magnetite, as well as the three selected dyes. Next, we present the results of the adsorption study of three dyes using the three iron oxides. Shown the study of the adsorption isotherms, the adsorption behaviour as a function of pH, acid-base properties of free surface sites and linked to the dye, and models including surface complexation reactions using an appropriate double layer model. The three iron oxides in the sequence goethite > Co-goethite > magnetite have proved be efficient for the removal of the three dyes studied in aqueous media. The values of the surface

acidity constants of the oxides studied as well as the values of the constants of desprotonation of the dyes jointly affect the behaviour of the adsorption with pH.

Since in this Thesis chitosan was used as a support for the removal of dyes in heterogeneous enzymatic catalysis, we determined the adsorbent capacity of chitosan and compared the results of adsorption with those obtained using the adsorbents goethite and magnetite. From kinetic experiments it was concluded that the adsorption of all dyes on chitosan is rapid and comparable to that of iron oxides. Chitosan is an excellent adsorbent (rather than iron oxides) for alizarin and eriochrome blue black R. In the case of fluorescein, the goethite at pH 5 and 9 was more efficient as an adsorbent than chitosan.

We used molecular mechanics methods to study the steric interactions between the dyes and the surfaces of the oxides. In addition, we obtained the corresponding spectra by Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR), and in the case of fluorescein Raman spectroscopy was also used. The MM2 modelling allowed us to consider different structures that can explain the trends found in the adsorption of these three dyes on the iron oxides studied in this Thesis. The theoretical and molecular modelling used in this Thesis is consistent with our adsorption data and FTIR spectra obtained at different pH values.

We present a comparative analysis of the capabilities of the enzyme horseradish peroxidase (HRP) and its biomimetic hematin, both in free form in specific reactions for the elimination of the three selected dyes. The activities of HRP and hematin are clearly different. Not only the final removal efficiency of the dyes is different, also there are clear differences in reaction pathways. The hematin proved to be a potential HRP biomimetic, useful and effective. Finally, we show the study of both HRP and hematin immobilization on different supports for use in the removal of the three dyes. Catalytic activity is evaluated through experiments that arise from the implementation of an experimental design using the Statgraphics Centurion XVI program, and establishing the stability of the systems studied by tests of reuse. We show that simple adsorption is not an effective method for immobilizing HRP to chitosan, whereas it is achieved to immobilize the enzyme on the chitosan via glutaraldehyde

activation. Only a factorial design for eriochrome blue black R was performed. The reuse experiences showed that supported catalysts are more stable than soluble ones.