

Hidroxidos dobles laminares como adsorbentes para remover naranja de metilo de soluciones acuosas.

Layered double hydroxides as adsorbents for methyl orange removal from aqueous solutions.

María C. Cangiano²

Mercedes B. Quiroga²

Nora A. Comelli¹

María C. Ávila¹

María L. Ruiz¹

¹INTEQUI (CONICET) – FICA (UNSL). Ruta 55.Ext Norte Campus Universitario. (5730) Villa Mercedes (San Luis), Argentina. Tel 54-02657 531000. Int. 7033. mlruiz@unsl.edu.ar.

²FICA-UNSL. Ruta 55. Ext Norte Campus Universitario. (5730) Villa Mercedes (San Luis), Argentina. Tel 54-02657 531000. Int. 7033



RESUMEN

En los últimos años ha ido en aumento la preocupación por la contaminación de recursos hídricos causada por el vertido de efluentes líquidos provenientes de la industria. El derramado indiscriminado de colorantes sobrantes de los procesos de lavado de la industria textil y tintórea es uno de las principales fuentes de contaminación de ríos, lagos, lagunas y napas subterráneas.

Actualmente se usan diferentes métodos para remover estas sustancias que son tóxicas para cualquier sistema biológico. Dichos métodos pueden ser químicos, físicos y biológicos. Es común la adsorción como técnica simple usando sólidos adsorbentes como los hidróxidos dobles laminares o más comúnmente llamados compuestos tipo hidrotalcita. Estos han sido empleados como adsorbentes o intercambiadores de iones para remover varias especies iónicas en solución acuosa.

El objetivo de este trabajo es evaluar la capacidad de una arcilla aniónica tipo hidrotalcita (HT) para remover un colorante azoderivado. Se estudia la influencia de concentración inicial de los colorantes, el tiempo de contacto y la masa de adsorbente en la adsorción.

La concentración final de Naranja de Metilo (NM) fue analizada en un espectrofotómetro UV. El sólido empleado como adsorbente ha sido diseñado en el laboratorio y caracterizado antes y después del proceso de adsorción. La hidrotalcita es un sólido prometedor para la captura del colorante estudiado.

Palabras Clave: hidróxidos dobles laminares, colorantes iónicos, adsorción.

ABSTRACT

In recent years there has been an increasing concern about the contamination of water resources caused by the discharge of liquid

effluents from the industry. The indiscriminate dumping of leftover dyes from the washing processes of the textile and dye industry is one of the main sources of pollution of rivers, lakes, lagoons and underground layers.

Currently, different methods are used to remove these substances that are toxic to any biological system. These methods can be chemical, physical and biological. Adsorption is common as a simple technique using adsorbent solids such as layered double hydroxides or more commonly called hydrotalcite like compounds. These have been used as adsorbents or ion exchangers to remove several ionic species in aqueous solution.

The objective of this work is to evaluate the capacity of an anionic clay type hydrotalcite (HT) to remove an azoderivative dye. The influence of the initial dyes concentration, the contact time and the adsorbent mass in the adsorption are studied.

The final concentration of Methyl Orange was analyzed in a UV spectrophotometer. The solid used as adsorbent has been designed in the laboratory and characterized before and after the adsorption process. Hydrotalcite is a promising solid for the capture of the dye studied.

Keywords: layered double hydroxides, ionic dyes, adsorption.

INTRODUCCIÓN

El rápido crecimiento de la economía mundial ha causado desordenes medioambientales con grandes problemas de contaminación. La demanda de agua ha aumentado drásticamente en agricultura, industrias y sectores domésticos [1]. Las emisiones de grandes cantidades de colorantes con compuestos orgánicos, blanqueadores o sales en fuentes de agua, afectan las propiedades físicas y químicas de los acuíferos. Los colorantes pueden causar daños a la salud humana y han sido caracterizados como cancerígenos

[2].

Debido a la baja biodegradabilidad de los colorantes, estos son generalmente removidos de las soluciones acuosas por procesos de adsorción utilizando carbón activado. Estos sólidos son costosos, es por eso varios grupos de investigación se han abocado a estudiar distintos de adsorbentes alternativos que sean más económicos. Los hidróxidos dobles laminares, también llamados hidrotalcitas, son buenos removedores de contaminantes debido a su alta capacidad de intercambio aniónico y su elevada densidad de carga de sus capas [1]. Las hidrotalcitas (HTs) están clasificados como arcillas aniónicas, con la fórmula general de $[M(II)_{1-x} M(III)_x (OH)_2] (A^m)_{x/m} \cdot nH_2O$, donde M(II) es un catión divalente, M(III) es un catión trivalente, A es un anión con carga m⁻, y x es la M(III)/(M(III) + M(II)) relación molar [3-4]

El Naranja de metilo es un colorante azoderivado, el nombre del compuesto químico es sal sódica de ácido sulfónico de 4-Dimetilaminoazobenceno. Los colorantes se clasifican de acuerdo a la estructura, grupo funcional y color como así también por la carga iónica en solución acuosa. La carga iónica influye fuertemente en la eficiencia de la adsorción del colorante. En base a esto el NM puede clasificarse como colorante aniónico del tipo reactivo con estructura no planar [5]. La fórmula molecular de esta sal sódica es $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ y su peso molecular es de 327,34 g/mol.

El objetivo de este trabajo es evaluar la capacidad de una arcilla aniónica tipo hidrotalcita (HT) diseñada y sintetizada en el laboratorio para remover naranja de metilo de soluciones acuosas. Se estudia la influencia de concentración inicial del NM, el tiempo de contacto y la masa de HT en el proceso de adsorción.

PARTE EXPERIMENTAL

La hidrotalcita fue preparada con una relación molar 3/1 (Mg^{+2}/Al^{+3}) por coprecipitación mediante la adición gota a gota, de una

solución básica (Na_2CO_3 , NaOH) a la solución que contiene los nitratos de los metales, manteniendo agitación vigorosa, pH constante (9,5-10), y temperatura constante de 70°C . El precipitado obtenido se mantuvo bajo agitación a 70°C durante 30 minutos, se lo dejó en reposo a temperatura ambiente por 3 h y posteriormente se lavó hasta pH 7 y se secó a 110°C por 12 horas.

Para este trabajo se utilizó NM marca UCB. Las soluciones de colorante fueron preparadas utilizando agua tridestilada obtenida en nuestro laboratorio.

La estructura cristalina de los sólidos se estudió por difracción de rayos X, utilizando un equipo marca Rigaku D-Max III equipado con radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5378 \text{ \AA}$, 40 kV, 30 mA).

Los espectros FTIR se realizaron en un equipo Perkin-Elmer Spectrum RX1 con transformada de Fourier. Las muestras son mezcladas con KBr para preparar las pastillas.

Las experiencias de adsorción se realizaron a temperatura ambiente, usando un reactor batch agitado magnéticamente a 350 rpm, con 50 mL de solución coloreada y una masa del sólido adsorbente. Una vez finalizado el tiempo de agitación, las muestras se llevaron a una centrifuga (Cavour VT 3216), por 20 minutos a 2000 rpm para separar la solución coloreada de la hidrotalcita. La concentración del colorante después de la adsorción se midió ópticamente en un espectrofotómetro UV-188 Shimadzu, a la máxima longitud de onda, $\lambda=464 \text{ nm}$ correspondiente a NM.

Se estudió el efecto de la concentración inicial del naranja de metilo sobre la hidrotalcita. Las concentraciones elegidas son 40, 70 y 100 mg/L, con una masa de adsorbente de 30 mg. Debido a que el tiempo de contacto entre adsorbato-adsorbente influye significativamente en la capacidad de adsorción del sólido adsorbente, los procesos de adsorción son analizados 10, 20, 30, 60, 120 y 180 minutos. Manteniendo la concentración inicial de colorante (70 mg/L) se midió la capacidad de adsorción variando la masa de adsorbente,

utilizando 10, 30 y 60 mg de hidrotalcita. La cantidad adsorbida se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$Q_t = (C_i - C_t) \frac{V}{M}$$

donde Q_t (mg/g) es la cantidad de colorante adsorbido por unidad de masa de adsorbente, C_i (mg/L) concentración inicial de colorante, C_t (mg/L) concentración a tiempo t . Donde V (L) es el volumen de la solución y M (g) es la masa de adsorbente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los perfiles de difracción de rayos X del sólido HT, el colorante NM y el sólido luego del proceso de adsorción se presentan en la Figura 1. El DRX de la HT indica la formación de compuestos tipo hidrotalcita, donde se observan los picos característicos de compuestos tipo hidrotalcita con índices de Miller de 003, 006, 009, 015, 018, 110 y 113 con 2θ en $11,6^\circ$; $23,55^\circ$; $35,08^\circ$; $39,5^\circ$; $47,19^\circ$; $61,2^\circ$ y $62,3^\circ$. La distancia interlaminar es de 7.62 \AA y el espaciado es de 22.86 \AA . Estos parámetros corresponden a una brucita cristalizada en el sistema romboédrico con espaciado $c=3c'$ siendo c' la distancia interlaminar.

El difractograma de HT con NM adsorbido no presenta ningún desplazamiento en el ángulo 2θ en el pico máximo de reflexión en comparación con la HT sola, lo cual indicaría que el NM no aumenta el espacio interlaminar del adsorbente. Ramírez Llamas y col. [6] obtuvieron similares resultados, ellos lo atribuyeron a como se orienta el NM entre las capas de la HT.

Para observar los grupos característicos de la HT y el NM, se lleva a cabo la espectroscopia FTIR. En la figura 2 se presentan los resultados. Para el NM se hacen visibles las bandas de adsorción a 1608 y 1420 cm^{-1} para las vibraciones de alargamientos de enlaces aromáticos $C=C$ y $N=N$, respectivamente. A 1120 , 1180 y 1360 cm^{-1} pertenecientes al enlace $C-N$ de amidas y aminas; y a 1031 cm^{-1} que

corresponde a la vibración del grupo SO_3^- . En el caso de la HT la señal a 1360 cm^{-1} corresponde al modo ν_3 del carbonato presente. En el espectro correspondiente al sólido luego del proceso de adsorción, son evidentes señales del NM y la banda a 1360 cm^{-1} se ve claramente intensificada.

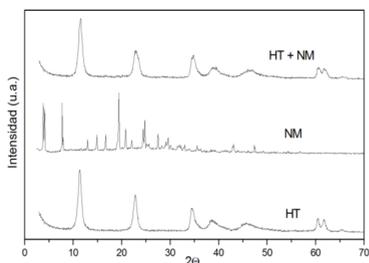


Figura 1. DRX de NM y de HT antes y después del proceso de adsorción

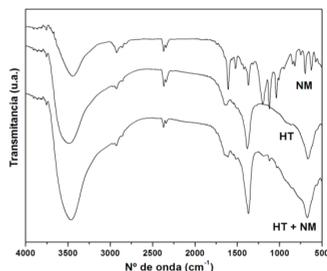


Figura 2. FTIR de NM y de HT antes y después del proceso de adsorción.

La concentración del colorante es un parámetro importante que caracteriza la transferencia de masa de moléculas aniónicas entre la fase acuosa y la sólida. Los resultados se presentan en la figura 3. La capacidad de adsorción aumenta conforme aumenta la C_i (40, 70 y 100 mg/L) debido a que aumentan los iones que compiten por los sitios disponibles en la superficie de las HT, para una masa fija de adsorbente de 30 mg .

Al estudiar la influencia del tiempo, de observar la figura 3 se puede apreciar que en los primeros diez minutos iniciales de reacción la cantidad de NM adsorbido aumenta rápidamente. Luego el proceso de adsorción es más lento hasta alcanzar el equilibrio aproximadamente a los 60 minutos para una concentración de NM de 40 mg/L , y para concentraciones mayores (70 y 100 mg/L) se alcanza a los 120 minutos.

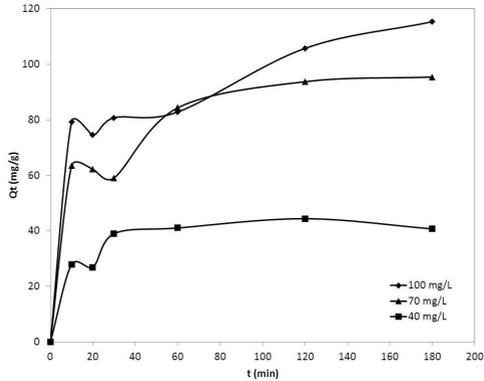


Figura 3: Influencia del tiempo y la C_i de NM.

Desde la figura 4 se puede ver como la cantidad de HTMgAl utilizada afecta significativamente la remoción de NM de la solución, para una concentración fija de 70 mg/L. El porcentaje de remoción de colorante es 33, 82 y 90 % para 10, 30, y 60 mg de adsorbente utilizados respectivamente. Se puede observar que a mayor cantidad de sólido adsorbente la capacidad de adsorción (Q_t) disminuye. Zaghouane-Boudiaf y col. [7] justificaron este comportamiento del siguiente modo, cuando disminuye la cantidad de sólido adsorbente, este logra dispersarse completamente en la solución y de esa manera exponer su superficie adsorbente facilitando que las moléculas de NM puedan acceder, por lo tanto la adsorción en la superficie se satura rápidamente mostrando una elevada capacidad de adsorción. Además a mayor cantidad de adsorbente aumenta la probabilidad de colisión entre las partículas de sólido favoreciendo el aglomerado de las mismas, lo cual causa una disminución en el área superficial total y un incremento de la longitud del camino de difusión.

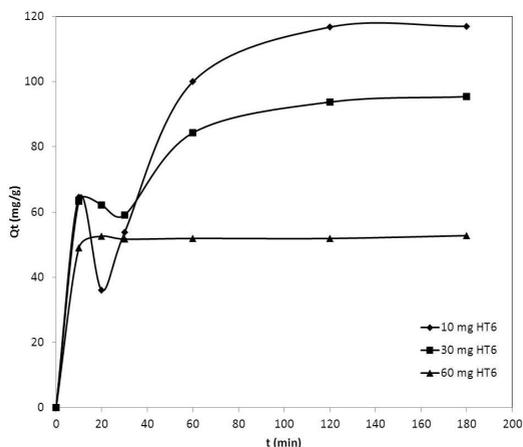


Figura 4: Influencia del tiempo y la masa de adsorbente variable.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este trabajo sugieren que el sólido tipo HT Mg/Al sintetizada por el método de coprecipitación es muy eficiente para la adsorción de un colorante aniónico como es el NM.

El proceso de adsorción se inicia muy rápido en los primeros diez minutos que luego se hace lento hasta alcanzar el equilibrio.

La capacidad de adsorción (Q_t) disminuye con el aumento de la concentración inicial (C_i) debido a la competencia de iones en la solución coloreada.

El proceso de adsorción es influenciado por la masa de adsorbente. Al usar una masa menor de HT la capacidad de adsorción (Q_t) aumenta notablemente ya que su dispersión en la solución mejora.

La cantidad de colorante que se remueve de la solución es función de las condiciones de trabajo. Se encontró que se logran elevados porcentajes de remoción de las soluciones acuosas coloreadas, de hasta el 90%.

REFERENCIAS

1. R. Extremera, I. Pavlovic, M.R. Pérez, C. Barriga. "Removal of acid orange 10 by calcined Mg/Al layered double hydroxides from water and recovery of the adsorbed dye". *Chemical Engineering Journal*. 213, 392-400, 2012.
2. K. Abdellaoui, I. Pavlovic, M. Bouhent, A. Benhamou, C. Barriga. "A comparative study of amaranth azo dye adsorption/desorption from aqueous solutions by layered double hydroxides". *Applied Clay Science*. 143, 142-150, 2017.
3. A. Vaccari. "Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays". *Catalysis Today*. 41, 53-71, 1998.
4. F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari. "Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications". *Catalysis Today*. 11, 173-301, 1991.
5. K. B. Tan, M. Vakili, B. A. Horri, P. E. Poh, A. Z. Abdullah, B. Salamatinia. "Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms". *Separation and Purification Technology*. 150, 229-242, 2015.
6. L. A. Ramires Llamas, A. Jacobo Azuara, & J. M. Martinez Rosales, "Adsorción del naranja de metilo en solución acuosa sobre hidróxidos dobles laminares". *Acta Universitaria*. 25(2) 25-34, 2015.
7. H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, L. Arab. "Removal of methyl Orange from aqueous solution by uncalcined and calcined MgNiAl layered double hydroxides (LDHs)". *Chemical Engineering Journal*. 187, 142-149, 2012.