

Remoción selectiva de colorantes por una arcilla tratada

Selective removal of dyes by a treated clay

Libardo Rojas Salazar¹
Mercedes Beatriz Quiroga¹
Maria Lucia Ruiz²
Maria Cecilia Avila¹

¹INTEQUI-UNSL. Ruta 55.Ext. Norte Campus Universitario. (5730) Villa Mercedes (San Luis), Argentina. Tel 54 02657 531000. Int. 7033.

²INTEQUI-CONICET-UNSL. Ruta 55. Ext. Norte Campus Universitario. (5730) Villa Mercedes (San Luis), Argentina. Tel 54 02657 531000. Int. 7033
mcavila@unsl.edu.ar



RESUMEN

Los recursos de la tierra han disminuido seriamente o han sido dañados a un grado alarmante. Los colorantes textiles son algunos de los compuestos responsables de este efecto. Estos compuestos orgánicos no son digeridos por la flora microbiana que se desarrolla en los sistemas convencionales de tratamiento biológico pero son parcialmente removidos durante la sedimentación y filtración y son separados o integrados a otros subproductos, pero parte de ellos aún se pueden detectar en el agua residual.

La adsorción se presenta como una opción para eliminar compuestos refractarios presentes en efluentes acuosos. Es un proceso fisicoquímico rápido y versátil, que puede adaptarse fácilmente a diversos tipos de contaminantes en un amplio rango de condiciones de contorno.

Los minerales arcillosos son una alternativa interesante para eliminar los colorantes de las soluciones acuosas coloreadas de los efluentes de las industrias debido a que son materiales baratos, fáciles de extraer y manipular, y no son tóxicos.

El objetivo de este trabajo es comparar la actividad de una arcilla para remover azul de metileno (AM) y naranja de metilo (NM). Se estudia la influencia de concentración inicial de los colorantes, el tiempo de contacto y la masa de adsorbente en la adsorción de ambos colorantes.

La concentración final de AM y NM fue analizada en un espectrofotómetro UV. El sólido adsorbente fue sometido a FTIR y a XRD para su análisis, antes y después de la adsorción. La arcilla tratada demuestra ser un buen adsorbente selectivo para la adsorción de colorantes.

Palabras Clave: Arcillas tratadas, colorantes iónicos, adsorción, espectrometría UV.

ABSTRACT

The resources of the earth have seriously diminished or been damaged to an alarming degree. Textile dyes are some of the compounds responsible for this effect. These organic compounds are not digested by the microbial flora that develops in conventional biological

treatment systems but are partially removed during sedimentation and filtration and are separated or integrated to other byproducts but some of them can still be detected in the wastewater.

Adsorption is presented as an option to eliminate refractory compounds present in aqueous effluents. It is a fast and versatile physico-chemical process, which can easily adapt to various types of contaminants in a wide range of boundary conditions.

Clay minerals are an interesting alternative to remove dyes from colored aqueous solutions from industry effluents because they are cheap, easy to extract and handle, and are non-toxic.

The objective of this work is to compare the activity of a clay to remove methylene blue (AM) and methyl orange (NM). The influence of the initial concentration of the dyes, the contact time and the adsorbent mass in the adsorption of both dyes is studied.

The final concentration of AM and NM was analyzed in a UV spectrophotometer. The solid adsorbent was subjected to FTIR and XRD for analysis, before and after adsorption. The treated clay proves to be a good selective adsorbent for the adsorption of dyes.

Keywords: Treated clays, ionic dyes, adsorption, UV spectrometry

INTRODUCCIÓN

La problemática relacionada con el agua es de gran importancia ya que, el agua es un componente crítico para el apropiado funcionamiento de los ecosistemas en la tierra [1].

Los colorantes son sustancias orgánicas fluorescentes o de color intenso que imparten color a una sustancia incolora, o bien, a un sustrato por medio de una absorción selectiva de la luz [2]. Sus moléculas están constituidas por tres grupos funcionales; el cromóforo, que es el grupo responsable de la absorción de la luz y los auxocromos, que varían la intensidad al color. El grupo cromóforo (del griego portador de color) es un grupo funcional tal como C=C, N=N (grupo azo) y anillos aromáticos con bastantes electrones en orbitales n y/o π que dan origen al color que observamos.

Los tratamientos de aguas coloreadas se pueden clasificar de diversas formas según el criterio de cada autor. En este caso se toma la clasificación realizada por V.K. Gupta et al. [3] que divide las metodologías generales adoptadas para el tratamiento de aguas coloreadas

en cuatro categorías; físicas, química, biológica y electromagnética.

La adsorción es un proceso ampliamente utilizado en la remoción de colorantes. El término adsorción se refiere a un proceso de transferencia de masa en donde un material es concentrado en la superficie de un sólido desde la fase líquida o gaseosa subyacente.

La adsorción surge como el resultado de la presencia de fuerzas moleculares insaturadas y desbalanceadas en la superficie de cada sólido. Cuando la superficie del sólido está en contacto con el soluto, aparecen fuerzas de interacción entre la superficie y el soluto, la superficie del sólido tiende a balancear estas fuerzas residuales mediante la atracción en su superficie de moléculas de soluto. Esto resulta en un aumento de la concentración de soluto en la cercanía de la superficie del sólido. Hay dos tipos de fuerzas involucradas en el proceso de adsorción; fuerzas de tipo físico (momento dipolar, fuerzas de polarización, fuerzas dispersivas o fuerzas repulsivas de rango corto), y fuerzas de tipo químico (involucran reacciones químicas que conllevan a la formación de compuestos) [4].

Las ventajas y limitaciones en el proceso de adsorción están ampliamente definidas por la naturaleza fisicoquímica y el costo del adsorbente. Las arcillas son sólidos que se conocen por su bajo costo, disponible en todo el mundo en rocas como estructura cristalina [5]. Se pueden clasificar en cinco grandes grupos: caolinita, montmorillonita, esmectita, vermiculita, ilita y clorita (no siempre son consideradas como arcillas) [6].

Las arcillas pueden ser modificadas para mejorar sus capacidades de adsorción sometiéndolas a diversos tratamientos como; reemplazar cationes presentes en la arcilla, tratamientos térmicos, o tratamientos ácidos. El desempeño de la adsorción en las arcillas y en sus formas modificadas depende fuertemente de la clase de colorante [7].

En este trabajo se estudiará el efecto de la concentración inicial de azul de metileno y naranja de metilo en el proceso de adsorción con distintas masas de una arcilla tratada con ácido sulfúrico.

PARTE EXPERIMENTAL

El sólido utilizado como adsorbente es una arcilla proveniente de la provincia de San Juan (Argentina). Ésta fue tratada con ácido sulfúrico a 140 °C en un reactor a presión, luego fue lavada para eliminar la acidez y se secó en un secador spray (este tratamiento fue realizado

en el lugar de extracción del material mineral).

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 arcilla tratada.

La concentración del colorante después de la adsorción (C_i) se midió ópticamente en un espectrofotómetro UV-188 Shimadzu, a la máxima longitud de onda, $\lambda_{\max} = 664$ nm para AM y 464 nm para NM.

La influencia del tiempo de adsorción se estudió variando el tiempo de agitación entre 10 y 180 minutos. Las concentraciones de AM y NM utilizadas son 70, 100 y 200 mg/L. La capacidad de adsorción de la arcilla se midió usando 5 mg, 10 mg, 20 mg y 60 mg de adsorbente con una concentración inicial, C_i de AM de 20 mg/L. El pH del sistema es 4,6.

La estructura cristalina de la arcilla natural y la tratada se estudió por difracción de rayos X, utilizando un equipo marca Rigaku D-Max III equipado con radiación Cu K α ($\lambda = 1.5378$ Å, 40 kV, 30 mA).

Se caracterizaron ambos sólidos por FTIR en un equipo Perkin-Elmer Spectrum RX1 con transformada de Fourier. Se prepararon pastillas autosoportadas (12 mg/cm²) a partir del material en polvo finamente molido.

El método BET para la determinación del área superficial, se llevó a cabo en un equipo Micromeritics Instrument Corp. Gemini V2.00.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización de los sólidos adsorbentes es de gran importancia debido a la valiosa información que se obtiene, la cual permite tener un mayor entendimiento del comportamiento del proceso.

El análisis de las isotermas de sorción de nitrógeno se usa para caracterizar los materiales porosos, permitiendo la determinación del área específica, la distribución de los poros y el volumen de poro. De los parámetros obtenidos para la arcilla natural y para la arcilla tratada representados en la Tabla 1, se verificó la efectividad del tratamiento ácido aplicado a la arcilla natural. El área superficial de la arcilla tratada aumentó significativamente de 29,33 a 76,18 m²/g, lo que significa un aumento del 60%. Este incremento del área es el resultado de la

remoción de agua adsorbida, así como también de otras impurezas que pueden estar adicionadas a la superficie de la arcilla natural. La acidificación podría remover impurezas, reemplazando cationes intercambiables por iones hidrógeno [8] El valor de C_{BET} se relaciona con la entalpia de adsorción de la monocapa [9]. Un valor elevado de C_{BET} indica una fuerte interacción adsorbente-adsorbato. Se observa que este valor es mucho mayor para la arcilla tratada que para la arcilla natural, esto probablemente se debe a los cambios químicos originados durante el tratamiento ácido.

Tabla 1. Parámetros de la estructura porosa

Muestra	S_{BET} (m ² /g)	D_p BJH (4V/A) (nm)	V_p (cm ³ /g)	C_{BET}
Arcilla natural	29,3363	6,82	0,0960485	-136,532929
Arcilla tratada	76,1815	10,58	0,1416765	899,545690

En la Figura 1 se presentan los resultados de difracción de Rayos X (DRX), en ambos casos se aprecia que la incorporación de los colorantes orgánicos dentro de los espacios inter-laminares provoca una reducción en la definición e intensidad de las reflexiones. Lo anterior es la consecuencia de que al adicionar el colorante a la estructura de la arcilla la estructura cristalina del sólido se ve degradada, es decir, esta se vuelve levemente amorfa [10].

Para la identificación de los grupos funcionales en las arcillas modificadas es usual el uso de la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) (Figura 2). Las bandas a 3646 cm⁻¹ (H-O-H estiramiento), 3626 cm⁻¹ (Al-Mg-OH estiramiento), 1031 cm⁻¹ (Si-O-Si estiramiento), 463 cm⁻¹ (Si-O-Si flexión), típicas de la especie mineralógica montmorillonita se hacen presentes en este espectro [11]. Para el caso de los colorantes AM y NM se observa la banda de 1180-1360 cm⁻¹ correspondiente a la frecuencia de grupo C-N de las aminas, dicha señal se intensifica en el espectro de la arcilla tratada luego de la adsorción para ambos colorante. Este comportamiento se repite para la banda ubicada entre 690 y 900 cm⁻¹ correspondiente al enlace C-H de los anillos aromáticos del AM.

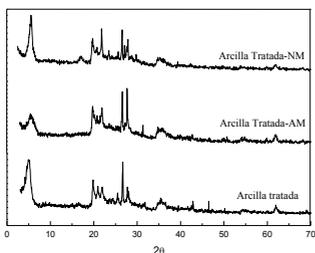


Figura 1. DRX Arcilla Tratada antes y después de la adsorción

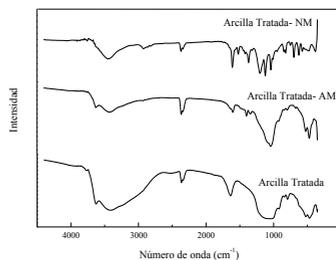


Figura 2. FTIR Arcilla tratada antes y después de la adsorción

El porcentaje de remoción tanto para el colorante AM como NM se presenta en la figura 5 (a) y (b) respectivamente. Para realizar este cálculo se utilizó la ecuación (1):

$$\%R = \frac{(C_i - C_t)}{C_i} \cdot 100 \quad (1)$$

Donde C_i (concentración inicial de colorante) y C_t se expresan en mg/L. El % de Remoción aumenta con la disminución de la C_t de AM. Existe una tendencia general que cuando aumenta la concentración inicial del colorante, este conduce a una disminución del porcentaje de remoción. Estudios previos de Anirudhan y col. [12] han atribuido esto a la saturación de los sitios de adsorción sobre la superficie del adsorbente por la presencia de más cantidad de especies del adsorbato. El porcentaje de adsorción de colorante aumenta con el tiempo de contacto para todas las concentraciones iniciales de colorante. Lo que ocurre es que la concentración inicial de colorante entre la fase acuosa y la sólida proporciona una fuerza motriz para superar la resistencia a la transferencia de masa del colorante.

Gradualmente la ocupación de los sitios de adsorción por el colorante AM ocurre cuando las moléculas de colorante son transportadas desde la fase interior de la solución coloreada a los poros internos de las partículas de la arcilla. En una etapa posterior, el proceso de difusión lento disminuye la velocidad de adsorción y después de 30 minutos de agitación el estado de equilibrio podría considerarse alcanzado. En general, del estudio del tiempo de contacto, se concluye

que la adsorción ocurre rápidamente dentro de los primeros minutos de ocurrido el contacto entre el adsorbato y el adsorbente (agitación) y entonces, procede gradualmente hasta que se alcanza el equilibrio con lo que el porcentaje de remoción permanece constante según se observa en ambas Figuras 3 (a) y (b). Cuando se adsorben colorantes catiónicos y aniónicos en las arcillas donde la fuerza electrostática contribuye a la interacción entre la arcilla y el colorante resulta que la carga neta negativa de la arcilla de bentonita es adecuada para la atracción de un colorante catiónico como el azul de metileno lo que claramente implica que la arcilla de bentonita tiene más afinidad por el colorante AM [13].

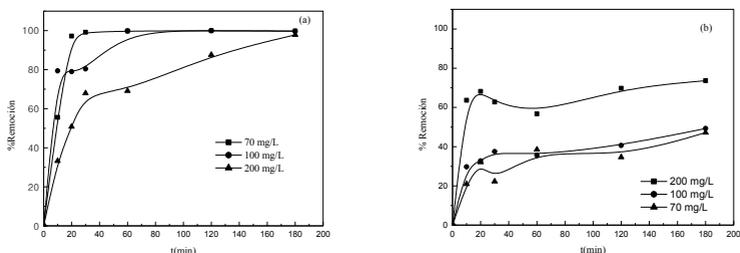


Figura 3. Influencia del tiempo de contacto y la C_1 en el % de Remoción; (a) AM; (b) NM.

Yagub y col. [14] explican que la dosis de adsorbente es un parámetro importante del proceso, para determinar la capacidad de un adsorbente en ciertas condiciones de operación. En la Figura 4 se presentan los resultados obtenidos, observándose que el porcentaje de remoción de AM aumenta cuando la masa de adsorbente se incrementa de 5 mg a 60 mg de arcilla tratada. Este aumento en la remoción de AM se debe a la mayor cantidad de sólido adsorbente. A mayores cantidades de arcilla tratada (>60 mg) el % de Remoción disminuye. Este fenómeno se puede atribuir a que a menor dosis de adsorbente este se dispersaría en la solución exponiendo los sitios activos a la molécula de colorante, al incrementar la masa de adsorbente se produciría una agregación de partículas provocando una disminución en el área superficial. Aunque este aumento en la masa de adsorbente además genera una disminución en la capacidad de adsorción, donde Q_c disminuye de 135,31 mg/g a un mínimo valor de capacidad de adsor-

ción mg/g [15] En la Figura 4 (b) el porcentaje de remoción del NM aumenta de 13,35% a un 78,75% cuando la masa de bentonita tratada aumenta de 20 mg a 100 mg. La Q_e aumenta a medida que aumenta la masa de adsorbente pero luego comienza a decaer, mientras que el porcentaje de remoción aumenta continuamente. Lo anterior puede deberse a un aumento en el número de sitios activos del material adsorbente con una cantidad creciente del adsorbente.

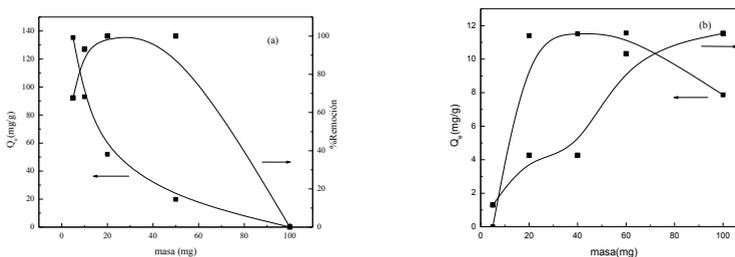


Figura 4. Influencia de la masa de adsorbente en el proceso de adsorción.
(a) AM; (b) NM.

CONCLUSIONES

Los difractogramas muestran que los colorantes se han incorporado a la arcilla tratada.

En los FTIR se observan que los hidróxidos de Al y AlMg desaparecen o se debilitan sugiriendo que durante el tratamiento ácido estos cationes han sido reemplazados por iones hidrogeno. El aumento del S_{BET} , D_p y V_p puede atribuirse a la remoción de agua adsorbida y otras impurezas fueron intercambiadas en el tratamiento ácido.

La arcilla tiene mayor afinidad por el AM cuando aumenta el tiempo de contacto. A medida que la masa de arcilla aumenta disminuye el % de remoción, ocurriendo lo contrario con el NM.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la Dra. Sandra Mosconi por los FTIR y al Dr. Jorge Gonzalez por los DRX.

REFERENCIAS

1. Ali, I., Gupta, V.K.: Advances in water treatment by adsorption technology. Nat. Protoc. 1, 2661-2667 (2006).

2. Moeller, G.E Y Garzón, M.A., 2003. Desarrollo De Tecnologías No Convencionales Para El Tratamiento De Efluentes De La Fabricación De Colorantes Del Tipo Azo. Anuario IMTA (Instituto Mexicano de Tecnología del Agua).
3. V.K. Gupta, Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review, *J. Environ. Manage.* 90 (2009) 2313–2342.
4. Bansal, R.C., Goyal, M., 2005. Activated Carbon Adsorption. Taylor & Francis Group, Boca Raton.
5. Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies. B.K. Nandi, A. Goswami, M.K Purkait *Applied Clay Science* 42 (2009) 583–590.
6. Aderonke Ajibola Adeyemo, Idowu Olatunbosun Adeoye, Olugbenga Solomon Bello. Adsorption of dyes using different types of clay: a review. *Appl. Water Sci.* 2015.
7. Hajjaji, M., El Arfaoui, H.: Adsorption of methylene blue and zinc ions on raw and acid-activated bentonite from Morocco. *Appl. Clay Sci.* 46, 418 – 421 (2009).
8. Manjot Toor, Bo Jin. Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. *Chemical Engineering Journal* 187 (2012) 79-88.
9. (K. Chinoune, K., Bentaleb, Z., Bouberka, A., Nadim, U., Maschke.: Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by dirty bentonite. *Applied Clay Science* 123 (2016) 64 - 75.)
10. Yanwei Guo, Zhiliang Zhu, Yanling Qiu, Jianfu Zhao. Adsorption of arsenate on Cu/Mg/Fe/La layered double hydroxide from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 239-240 (2012) 279-288.
11. V.C. Farmer, *Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society, London, 1974.
12. Anirudhan, T.S., Ramachandran, M., 2015. Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified halloysite clay (organoclay): kinetic and competitive adsorption isotherm. *Process Saf. Environ. Prot.* 95, 215-225
13. Bentonite Clay Adsorption Affinity for Anionic and Cationic Dyes. Elvis Fosso-Kankeu, Frans Waanders, and Corinne Fraser 6th Int'l Conf. on Green Technology, Renewable Energy & Environmental Engg. (ICGTREEE'2014) Nov. 27-28, 2014 Cape Town (SA)

14. Mustafa T. Yagub, Tushar Kanti Sen, Sharmeen Afroze, H. M. Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*: 209(2014)172-184
15. J.H. Huang, Y.F. Liu, X.G. Wang, Selective sorption of tannin from flavonoids by organically modified attapulgite clay, *J. Hazard. Mater.* 160 (2008) 382-387.