

ELIMINACIÓN DE COLORANTE RED ALLURA POR BENTONITA Y ORGANOBENTONITA

REMOVAL ALLURA RED DYE BY BENTONITE AND ORGANO-BENTONITE

S.Y. Martinez Stagnaro^a, J. Cornejo^a, A. Fuentes^a, L.A. Muldon^a, N. Gallegos^b, C. Volzone^c

^a *Asentamiento Universitario Zapala, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, 12 de Julio y Rahue, (8340), Zapala, Neuquén, Argentina.*
syms.05@hotmail.com

^b *Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas CINDECA - Facultad de Ingeniería. UNLP, calle 47 N° 257, (1900) La Plata, Argentina.*

^c *Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica, CIC-CONICET La Plata, Argentina. Cno. Centenario y 506, (1897) M.B.Gonnet, Prov.de Buenos Aires, Argentina.*

Resumen

El método de adsorción de diversos contaminantes, empleando minerales arcillosos, es una de las técnicas más factibles de utilizar a la hora de la remediación de efluentes contaminados. La factibilidad del proceso radica principalmente en el bajo costo de los materiales adsorbentes, por ser abundantes en la naturaleza, y sus características naturales: reducido tamaño de partícula, capacidad de intercambio catiónico y elevada superficie específica. Sin embargo, aquellos efluentes contaminados con tintes coloreados orgánicos provenientes de diversas industrias (textil, alimenticia, plásticos, papel, entre otras) suelen no ser retenidos por las arcillas naturales debido a su naturaleza hidrofílica. Ésta problemática podría solucionarse si se realiza un tratamiento de intercambio de iones inorgánicos por orgánicos, que modifiquen las propiedades superficiales naturales de la arcilla, dando origen a lo que se conoce como organoarcilla.

La remoción de tintes de naturaleza orgánica es una problemática que crece día a día debido a la falta de controles ambientales en las aguas de desechos, originadas por industrias cada vez más abundantes debido al creciente consumo de productos manufacturados (papel, plásticos, textiles, cueros, gomas, etc.). Los colorantes orgánicos usados para impartir color a los productos, tienen la particularidad de ser muy solubles en agua y, debido a que, generalmente, tienen estructuras aromáticas complejas, son biológicamente no degradables y presentan alta estabilidad y toxicidad, representando una inminente amenaza ambiental.

Es por lo expuesto que el objetivo del presente trabajo es evaluar el empleo de una bentonita y una organobentonita, en la remoción del tinte orgánico Red Allura, por medio de ensayos de adsorción.

Los sólidos adsorbentes y la solución coloreada a retener fueron estudiados empleando técnicas analíticas instrumentales de Difracción de Rayos X (DRX), Espectrometría Infrarroja (IR), Análisis Térmico Termogravimétrico (TG) y Espectrometría UV-visible.

Se efectuaron experiencias de adsorción del colorante con una concentración inicial de 250mg.L⁻¹, en sistema batch, a temperatura ambiente, durante 24 horas, variando las relaciones sólido/líquido; transcurrido éste tiempo se extrajeron alícuotas del sobrenadante para su cuantificación, recuperando los sólidos previa

eliminación de la solución no retenida, mediante reiterados lavados con agua destilada.

Los datos obtenidos indicarían una adsorción favorable del colorante en estudio por la organobentonita.

Palabras clave: Adsorción, Organobentonita, Red Allura, Remediación.

Introducción

Las industrias que emplean colorantes en sus productos, como es el caso de la industria textil, liberan al ambiente éstas sustancias, que tienen gran persistencia en el ambiente al ser pobremente biodegradables, además pueden generar productos secundarios altamente tóxicos para el ambiente y dañinos para las personas, debido a que la mayoría de ellos poseen grupos azoicos como cromóforos y sustancias aromáticas^{1,2}.

Procesos tales como la oxidación y la fotocátalisis remueven el color de los efluentes textiles, sin embargo, la decoloración en las aguas de desechos no es suficiente, debido a que los componentes más perjudiciales persisten, y al encontrarse en un lecho fluido, éstos son transportados, aumentando aún más sus efectos en los humanos.

La literatura científica consultada propone como método posible de ser empleado la adsorción sobre sustratos pretratados con sustancias orgánicas que impartan características en los materiales adsorbentes, que propicien la remoción de sustancias de origen orgánico^{3,4}.

El presente trabajo tiene como objetivo conocer el comportamiento de un colorante de origen orgánico, empleado en diversas industrias, conocido como Red Allura, frente a un mineral arcilloso sin tratamiento alguno (Z) y ésta misma arcilla modificada orgánicamente (Zo).

Materiales y Métodos

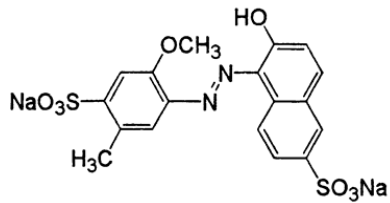
Adsorbente y caracterización.

Se empleó una arcilla natural proveniente de la Provincia de Neuquén, Argentina; denominada Z. Una fracción de la muestra Z fue contactada con una solución acuosa de HDTMA-Br (bromuro de hexadecil-trimetil-amonio) en una concentración igual a una vez la capacidad de intercambio de la arcilla, durante 24 horas, posteriormente la suspensión fue filtrada, el sólido lavado y seco a temperatura ambiente, obteniendo de ésta manera el sustrato denominado Zo. El mineral arcilloso fue caracterizado mineralógica y químicamente en trabajos previos por medio de Difracción de Rayos X (DRX) y Fluorescencia de Rayos X (FRX); indicando que el mismo está constituido por esmectita como única especie arcillosa y como componentes minerales accesorios cuarzo, feldespato y yeso⁵. La técnica de DRX permitió además, en esta oportunidad, conocer la variación en el espaciado interlamilar de la bentonita orgánica respecto a la bentonita natural. Con la finalidad de reconocer las variaciones en las propiedades físicas y/o químicas de la Z respecto a la Zo las mismas fueron analizadas por: DRX, por medidas del espaciado interlamilar en un equipo Phillips PW3010 con radiación de $\text{Cu } \alpha$ y filtro de Ni a 40kV y 35mA; Análisis Térmogravimétrico con un equipo Netzsch 409 a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, y análisis en el Infrarrojo por medio de un equipo Spectrum One Perkin Elmer.

Colorante.

El colorante empleado para el presente estudio es denominado comercialmente Red Allura (R). La Tabla 1 exhibe la molécula Red Allura y sus principales características⁵.

Tabla1. Colorante Red Allura.

Colorante	Red Allura
Molécula	
Formula	$C_{18}H_{14}N_2Na_2O_8S_2$
P.M.	496,42
C.I.	16035
Solubilidad en agua	$2.25 \times 10^{+5}$ mg/L

Ensayo de Adsorción.

El estudio de retención del colorante sobre el adsorbente arcilloso Z, y con posterior tratamiento con el catión orgánico HDTMA⁺, Zo, fue realizado en sistema batch a temperatura ambiente durante 24 horas, contactando una solución acuosa de colorante Red Allura de 250 mg.L⁻¹ con cantidades de sólido en una proporción de 0,02 a 0,5 mg.ml⁻¹. Posteriormente, los sólidos fueron separados por centrifugación, lavados y secos a temperatura ambiente. La cantidad retenida de colorante por los sólidos se evaluó analizando la solución antes y después del contacto utilizando un equipo de UV-visible, HP-8354, analizando la banda situada a 316nm.

Resultados

Caracterización de los Adsorbentes.

Los ensayos de DRX realizados en las muestras orientadas Z y Zo evidencian un aumento en el espaciado interlamilar desde 1,36 nm a 2,14 nm, Figura 1, indicando que el HDTMA⁺ ha sido incorporado en el espacio interlamilar, ubicándose éste catión en forma de parafina de acuerdo al valor diferencia entre ambos valores de espaciados⁶.

Tanto el adsorbente natural Z, como el modificado con la sal orgánica Zo, fueron sometidos a ensayos termogravimétricos. La Figura 2 exhibe las pérdidas de masa de los adsorbentes naturales (Z) y orgánico (Zo). En la muestra Z se obtuvo una pérdida de masa de 10,7% hasta los 200°C, relacionada ésta a la pérdida de agua fisiadsorbida, observándose una segunda pérdida hasta los 700°C de 4,4%, correspondiente ésta,

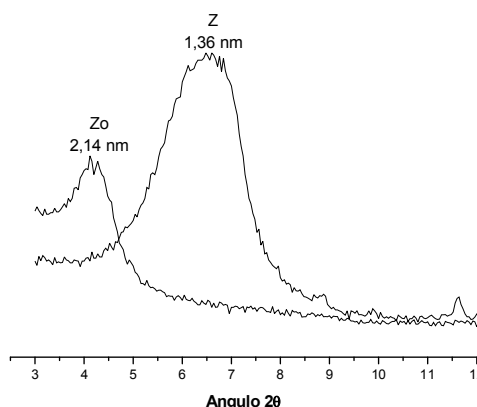


Figura 1. d001 de Z y Zo.

con la deshidroxilación del mineral

arcilloso, montmorillonita, componente principal de la bentonita. Mientras que en la organoarcilla (Zo) las pérdidas fueron de 12% hasta 300°C, relacionada a una pequeña proporción de agua (1,9%) y mayoritariamente a una porción de pérdida del orgánico incorporado (HDTMA⁺). Posteriormente una segunda pérdida de masa, en forma progresiva, de 10,5%, desde los 300°C a 700°C, atribuida a la deshidroxilación del mineral arcilloso y a la eliminación de componentes orgánicos provenientes del HDTMA⁺. La pérdida total en Z fue del 15,1% y para Zo de 24,4%; la diferencia entre ambas, 9,3%, se encuentra relacionada con la pérdida por tratamiento térmico de la sal orgánica utilizada en la modificación del mineral arcilloso.

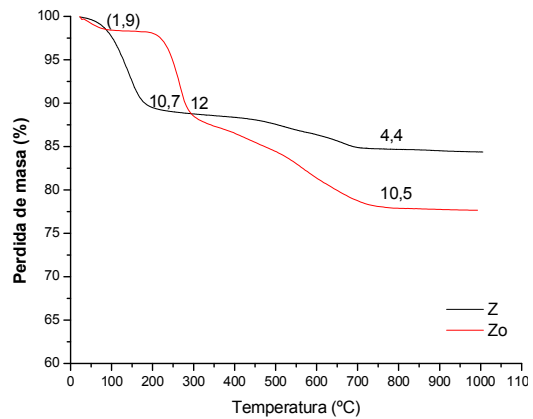


Figura 2. TG Z y Z-R.

Retención de colorante Red Allura

Los resultados de los ensayos de retención del colorante orgánico Red Allura por la bentonita natural y la organobentonita fueron representados en la Figura 3, en la cual en el eje "x" se indican los diferentes agregados de sólidos respecto a la cantidad de solución coloreada ($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) y en el eje "y" los porcentajes de colorante retenido para cada ensayo. La mayor retención fue obtenida para el valor de $0,5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ de ambos sustratos, siendo de 95,3% y 50,8% para la organoarcilla y la arcilla natural, respectivamente.

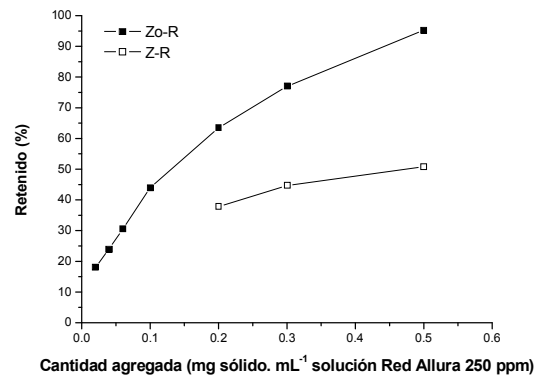


Figura 3. Retención R sobre Z y Zo.

La Figura 4 representa la isoterma de adsorción para las muestras Z y Zo. Las isotermas de las organoarcillas poseen una forma tipo S3 de acuerdo a Giles et. al. (1960)⁷ quienes definen éste tipo de adsorción como cooperativa, debido a que las moléculas adsorbidas se asocian unas a otras ayudándose a mantenerse en la superficie. A valores de C_e muy bajos es posible ver un aumento en la capacidad de retención. Para la adsorción de colorante por la muestra Z-R, no fue posible relacionarla con algún mecanismo de adsorción específico, aunque a concentraciones en equilibrio mayores de 0,25 la cantidad de colorante retenido por gramo de arcilla natural aumenta.

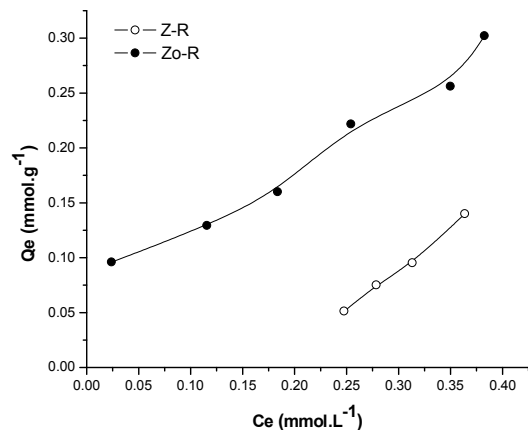


Figura 4. Isotermas Z-R y Zo-R.

Las pérdidas de masa de la organobentonita antes y después del contacto con el colorante se indican en la Figura 5. Para la muestra Zo y Zo-R se observa una diferencia de masa en el tratamiento hasta 200°C de 1,9% y 2,8%

respectivamente, correspondiente con la pérdida de agua libre; de 200°C a 300°C/350°C se obtienen pérdidas de hasta 12% en Zo y 16% en Zo-R, correspondiente con la eliminación del orgánico proveniente del HDTMA⁺ en Zo y de esa misma sal orgánica y el colorante Red Allura en Zo-R. En el rango de temperatura de hasta 700°C los valores en la pérdida de masa se incrementan en 10,5% y 12,5% para Zo y Zo-R, respectivamente, originado por la deshidroxilación de la arcilla y la pérdida del HDTMA⁺ y del colorante Red Allura. Esta diferencia de aproximadamente 6,9% de pérdida de masa total podría entonces atribuirse a la presencia exclusiva del colorante en la estructura de la arcilla orgánica.

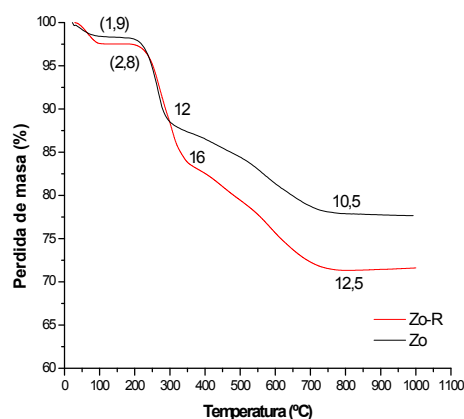


Figura 5. TG Zo y Zo-R.

Los grupos identificados por Infrarrojo, Figura 6, en el rango desde 400cm⁻¹ a 2200cm⁻¹, para la arcilla natural fueron las bandas pertenecientes a las vibraciones stretching de SiO₂ (1), Al-Fe⁺³-OH (2), Si-O-Si (4) y vibraciones bending de Al₂OH (3) y el OH (5). En la organoarcilla (Zo) además de presentarse las bandas identificadas en la arcilla natural, se aprecian las vibraciones de los grupos N-C (6), Si-CH₃ (7) y (CH₃)₃NH⁺ (8). En este rango de estudio de IR, las bandas características del colorante: 1620 cm⁻¹ (C=C stretch), 1500-1620 cm⁻¹ (N-H), 1068-1186 cm⁻¹ (O-C) y 665 cm⁻¹ (N-H secundaria) coinciden o están cercanas a las del HDTMA⁺ por lo que solo podría evaluarse por cambios en las intensidades relativas. Este estudio se realizara en una aproxima etapa. Sin embargo pueden apreciarse cambios en las intensidades.

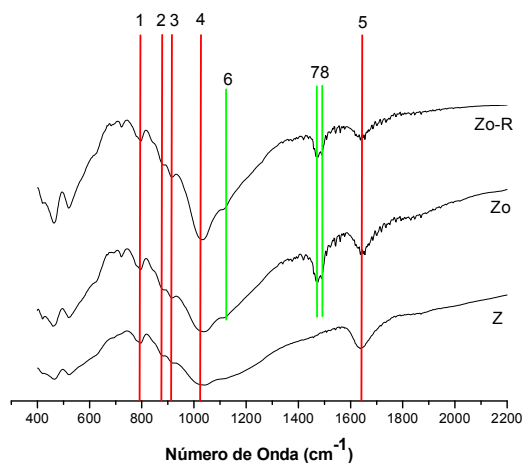


Figura 6. IR Z, Zo y Zo-R.

Conclusiones

El tratamiento de la bentonita con el catión orgánico HDTMA⁺ originó una modificación en el espaciado interlamilar desde 1,36 nm a 2,14 nm, y permitió modificar el carácter del sustrato de hidrofílico a organofílico; generando mayor retención del colorante orgánico Red Allura presente en solución.

La variación en el espaciado interlamilar del mineral arcilloso de la bentonita y análisis termogravimétricos de la arcilla, demostraron la presencia del catión orgánico en la órgano bentonita.

La retención del colorante Red Allura fue de 95,3% al ser contactado con la organobentonita (Zo) a diferencia de la bentonita natural, la cual retuvo un 50,8%; lo que demuestra una mayor retención de la organoarcilla por el colorante.

La isoterma de adsorción del colorante por parte de la bentonita orgánica está asociada al tipo S3 de la clasificación de Giles et. al. (1960), con un a pendiente inicial notable a bajas concentraciones de equilibrio.

El aumento en la pérdida de masa (obtenido por análisis termogravimétrico) del adsorbente organobentonita luego de retener el colorante, permitió comprobar que el colorante Red Allura fue incorporado por el sólido en su estructura.

En trabajos futuros se pretende hacer extensivo el estudio a colorantes de origen azoico con la finalidad de reconocer los grupos funcionales afines con la organoarcilla empleada.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Comahue por el financiamiento por medio del proyecto PIN04 I-206.

Referencias

- 1-Daraei, A., Treatment of Textile Waste Water with Organoclay. *Iran J. Chemistry Engineering*, Vol 32, No 2, (2013).
- 2-Yonni F., Fasoli H., Giai M. y Álvarez H., Estudio de la biodegradabilidad y ecotoxicidad sobre colorantes textiles. *Higiene y Sanidad ambiental*, 8:331-334 (2008).
- 3-Mortland M., Shaobai S. and Boyd S. A., Clay-organic complexes as adsorbents for phenol and chlorophenols. *Clays and clay minerals*, Vol 34, N°5, 581-585, (1986)
- 4-Bailly J., Volzone C., Cantera C. and Greco A., Modified bentonites as adsorbents for Retailing anionic dyes used in tanning industry. XXXI IULTCS Congress. Paper E48, 2011.
- 5-Martinez Stagnaro S.Y., Volzone C. and Huck L. Nanoclay as adsorbent: Evaluation for removing dyes used in textile industry. *Procedia Materials Science*, Vol. 8, 586-591, ISSN: 2211-8128, (2015).
- 6-Lagaly G., Beneke K. and Weiss A. Magadiite and H-magadiite: I. Sodium magadiite and some of its derivatives. *Am mineral* 60. II H-magadiite and its intercalation compounds *Am Mineral* 60:642-658, (1975).
- 7-Giles, MacEwan, Nakhwa, and Smith. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. *Studies in Adsorption. Part XI*, (1960).