

SÍNTESIS DE COMPOSITOS LAMINARES MEDIANTE EL PROCESO DE EXFOLIACIÓN USANDO UN SURFACTANTE CATIÓNICO PARA LA REMOCIÓN DE COLORANTES TEXTILES EN AGUA

Diego Alberto Ramírez Ornelas (1), Dra. Araceli Jacobo Azuara (2)

1 [Lic. en Ingeniería Ambiental, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [ing.amb.diegormzo@gmail.com]

2 [Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [aj.azuara@gmail.com]

Resumen

La industria textil es una de las más importantes de nuestro país. Sin embargo, es una de las industrias con mayor consumo de agua y las aguas residuales que se generan contienen un gran número de contaminantes de diferente naturaleza. Entre los contaminantes se destacan los colorantes. En este trabajo se sintetizaron dos materiales híbridos con características adsorbentes, arcillas del tipo bentonita con porcentaje de pureza distintos a través de una modificación con surfactante (HDTMA) para remover compuestos tóxicos; a los cuales se le realizaron las pruebas requeridas de un material adsorbente para su caracterización, dichos resultados muestran evidencias que la modificación fue satisfactoria obteniendo 16.31% y 20.23% de exfoliación así como disminución en la área específica y volumen de poros en las organoarcillas. Así mismo, se realizaron experimentos para determinar la cinética de adsorción frente a colorantes del tipo Brilliant Yellow (BY), Reactive Black – 5 (RB5) y Reactive Orange – 16 (RO16) en los materiales obteniendo resultados de que se ajustan al modelo de adsorción de Langmuir presentando una cinética de segundo orden, además de que los porcentajes de remoción fueron favorables solo para el caso de una de las organoarcillas que van de 94%, 76% y 87% para los colorantes BY, RB5 y RO16 respectivamente.

Abstract

The textile industry is one of the most important in our country. However, it is one of the industries with the highest water consumption and the wastewater that is generated contains a large number of pollutants of different nature. Among the pollutants, dyes stand out. In this work, two hybrid materials with adsorbent characteristics were synthesized, bentonite type clays with different percentage of purity through a modification with surfactant (HDTMA) to remove toxic compounds; to which the required tests of an adsorbent material were made for its characterization, said results show evidence that the modification was satisfactory obtaining 16.31% and 20.23% of exfoliation as well as decrease in the specific area and volume of pores in the organoclays. Likewise, experiments were carried out to determine the kinetics of adsorption against Brilliant Yellow (BY), Reactive Black - 5 (RB5) and Reactive Orange - 16 (RO16) type dyes in the materials obtaining results that conform to the model of Langmuir adsorption presenting a second order kinetics, in addition to that the percentages of removal were favorable only for the case of one of the organoclays that go of 94%, 76% and 87% for the dyes BY, RB5 and RO16 respectively.

Palabras Clave

Bentonita, organoarcilla, surfactante (HDTMA), colorantes, adsorción.

INTRODUCCIÓN

Colorantes

Los colorantes o sustancias coloreadas son aquellas que absorben luz en la región visible del espectro (380 a 750 nm) que además se encuentran distribuidos en compuestos orgánicos basados en grupos funcionales como el grupo cromóforo (NR_2 , NHR , NH_2 , COOH y OH) y auxocromos (N_2 , NO y NO_2) [1].

Actualmente, hay más 100,000 colorantes comercialmente existentes (los colorantes azo, son casi 70% en peso de estos colorantes) y más de 1 millón de toneladas de colorantes fabricados por año, de los cuales el 50% son colorantes textiles [2]. Según una estimación estos colorantes producidos son el 2% que se descargan directamente en materia de residuos acuosos, el 10% se pierde en el procedimiento de coloración posteriormente, 20% de estos compuestos coloreados entran en el medio ambiente a través de los residuos generados por ellos [3].

Toxicidad

Las estructuras químicas de las moléculas de colorantes resisten la exposición solar o el ataque químico, por lo que, en la mayoría de los casos, resultan también resistentes a la degradación. Se ha demostrado que ciertos colorantes azo pueden ser carcinogénicos y mutagénicos, además de que sus productos de degradación pueden resultar más tóxicos (Brown y De Vito, 1993; Ramsay y Nguyen, 2002 y Gavril y Hodson, 2007). Por otra parte, en los efluentes textiles se pueden encontrar metales como: arsénico, cadmio, cromo, cobalto, cobre, manganeso, mercurio, níquel, plata, titanio, zinc, estaño y plomo. Muchos de esos metales se generan durante el proceso de teñido [4].

Arcillas y organoarcillas

Los materiales arcillosos cobraron relevancia en el campo de la adsorción debido a sus bajos costos, su disponibilidad, no son tóxicos y tienen potencial para el intercambio iónico, además son interesantes por su variedad estructural, por sus propiedades superficiales, estabilidad química y alta capacidad de adsorción [5]. Al mismo tiempo, la adsorción es un proceso que también se considera técnicamente como una mejor alternativa en tratamiento de aguas residuales por conveniencia, facilidad de operación y simplicidad de diseño ya que en ella se introduce una gran variedad de contaminantes orgánicos (colorantes residuales) de diferentes fuentes como la industria farmacéutica, industrias de papel, curtiduría, industrias textiles y otras actividades antropogénicas [6].

La superficie de las arcillas puede ser modificada por medio de la adsorción de surfactantes catiónicos, gracias a la atracción electrostática entre la superficie negativa de la arcilla y el grupo funcional del surfactante con carga positiva. De esta forma el carácter de la superficie de la arcilla se cambia de hidrofílica a hidrofóbica.

Gracias a esta característica se pueden adsorber compuestos hidrofóbicos tales como compuestos orgánicos poco solubles y no ionizables.

MATERIALES Y MÉTODOS

Síntesis de Organoarcilla

La organoarcilla utilizada en este trabajo se obtuvo mediante la técnica de modificación por intercambio catiónico con una sal de amonio cuaternario en este caso bromuro de hexadeciltrimetil amonio (HDTMA) dicha modificación se efectúa en un matraz Erlenmeyer de 250 mL en donde se puso en contacto 10.0 g de arcilla natural tipo bentonita obtenida de las formaciones geológicas del estado de Guanajuato (A1) con 100 mL de una solución de HDTMA (60 mmol/L) por 7 días con agitación moderada, de manera simultánea se montó otra modificación pero en este caso con arcilla tipo bentonita Sigma-Aldrich (A2); una vez interrumpida la agitación y precipitada la suspensión se decanta lavando con agua desionizada. El secado se llevó a cabo en la estufa a 60 °C por un lapso de 6 horas. Finalizado el secado se trituro en un mortero de ágata para proceder al tamizado del material haciendo uso de tamices malla No. 100 con un tamaño de apertura de 150 μm dejando para su uso la arcilla modificada u organoarcilla OA1 y OA2 para pruebas fisicoquímicas posteriores.

La caracterización fisicoquímica de la arcilla y organoarcilla se realizó utilizando las técnicas requerida para un material adsorbente como: difracción de rayos-X (DRX), espectroscopia de infrarrojo (FT – IR), composición química y fisisorción de nitrógeno.

Cinética de adsorción

La determinación de la cinética de adsorción se llevó a cabo en tres distintos colorantes: Brilliant Yellow (BY), Reactive Black 5 (RB5) y Reactive Orange 16 (RO16) todos procedentes de la marca Sigma-Aldrich. El experimento realizó en un reactor Batch de 1 L donde se puso en contacto 1.50 g de organoarcilla con 250 mL de una solución del colorante a 50 ppm, puesto en contacto dichos componentes del reactor se tomaron alícuotas de 5 mL a los 0,1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 90 y 120 minutos de tiempo transcurrido, teniendo una solución reconstituyente a una concentración de 5 ppm agregados después de la toma de cada alícuota. Este procedimiento fue repetido para cada uno de los colorantes e intercambiando el tipo de arcilla modificada

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Difracción de rayos-X (DRX)

En las Figuras 1 y 2 se muestran los difractogramas correspondientes a la arcilla y a la modificación que estas tuvieron con el HDTMA, como se puede observar existe un aumento de la distancia interplanar de las láminas de la arcilla después de su modificación; este espacio interlaminar es calculado con la Ley de Bragg para cada una de ellas y se obtiene que para la arcilla A1 hay un 16.31% de exfoliación, mientras que para la arcilla A2 es de 20.23% con lo cual se comprueba que la modificación a una organoarcilla es satisfactoria.

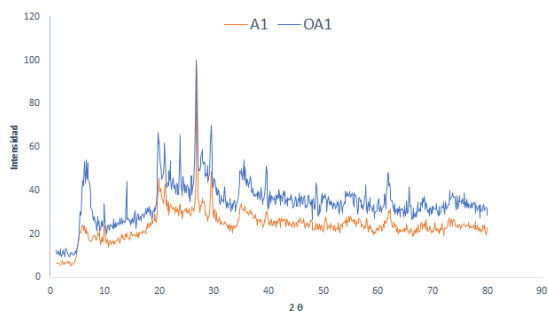


Figura 1. Difractograma de rayos-X de la bentonita natural (A1) y su modificación (OA1).

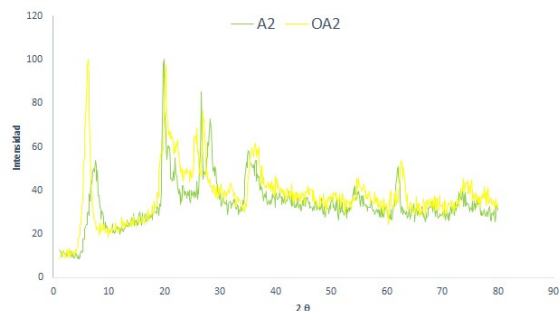


Figura 2. Difractograma de rayos-X de la bentonita Sigma-Aldrich (A2) y su modificación (OA2).

Espectroscopia de infrarrojo

En las Figuras 3 y 4 se presentan los espectros de infrarrojo de la bentonita natural y la organoarcilla, así como la bentonita Sigma-Aldrich y la organoarcilla, respectivamente.

En el espectro de ambas bentonitas A1 y A2 muestra bandas en la región entre 3600 y 3400 cm^{-1} corresponden a -OH estiramiento. Los picos que surgen en la región de 1600 cm^{-1} corresponden a la deformación de la capa intermedia y al agua adsorbida. Las bandas a 1029 y 790 cm^{-1} se refieren a Si-O-Si y Si-O , respectivamente, y atestiguadas a la presencia de una capa de sílice tetraédrica lo cual es característico de las arcillas minerales según lo mencionado por Xubiao y cols. (2010) en estudios con materiales arcillosos. Para el caso de las organoarcillas OA1 y OA2 están presentes las mismas bandas antes mencionadas para A1 y A2 pero aparecen dos bandas en el rango de los 2900 y 2700 cm^{-1} estas señales se deben a la vibraciones y desplazamientos simétricos y no simétricos de los metilos (CH_3) y metilenos (CH_2) de la cadena alquílica y al enlace $(\text{N-CH}_3)_2$ que son característicos de la estructura de la molécula del HDTMA con lo cual se indica que dicha molécula se encuentra unida a la superficie laminar de las bentonitas en estudio.

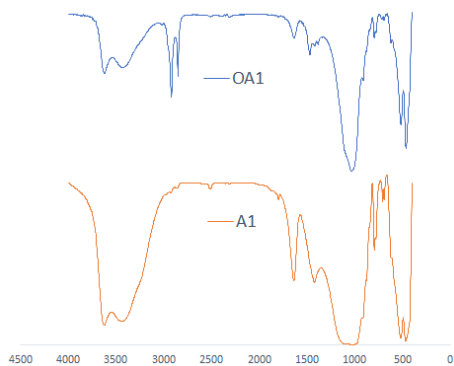


Figura 3. Espectros de infrarrojo de bentonita natural (A1) y su modificación (OA1).

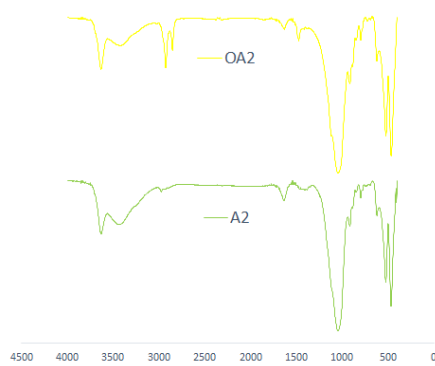


Figura 4. Espectros de infrarrojo de bentonita Sigma-Aldrich (A2) y su modificación (OA2).

Composición química

Los resultados de los análisis químicos se muestran en la Tabla 1. expresándose como óxido de cada elemento cuantificado, como se puede observar la bentonita utilizada está formada principalmente por silicio, y de algunos otros elementos como fierro, aluminio, potasio, sodio, calcio y magnesio. Se considera que una bentonita es sódica o cálcica dependiendo del material que se encuentra en mayor abundancia. En este caso podemos

observar para A1 que tenemos un 8.71 % de CaO y un 2.39 % de Na₂O por lo que podemos se trata de una bentonita cálcica y para el caso de A2 tenemos un 2.02 % de CaO y un 3.67 % de Na₂O que nos indica que se trata de una bentonita sódica.

Tabla 1: Estudio químico elemental de las arcillas y organoarcillas.

Componente %	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	TOTAL
A1	59.57	6.39	14.61	2.65	2.39	8.71	2.80	97.12
OA1	50.60	3.88	11.32	2.11	0.85	5.70	3.01	77.47
A2	48.60	4.23	16.59	0.69	3.67	2.02	2.89	78.69
OA2	49.63	3.34	14.89	0.56	0.98	1.32	2.34	73.06

Fisorción de nitrógeno

Las propiedades de textura obtenidas mediante la prueba de fisorción de nitrógeno de la bentonita A1 y organoarcilla OA1 solo fueron aplicadas a esta por su mayor % de remoción de los colorantes y se muestran en la Tabla 2.

Según lo observado en la Tabla 2 existe una disminución en el área específica y el volumen de poros al modificar la bentonita, así como el aumento en el diámetro promedio de los poros; confirmando que los grupos orgánicos del surfactante se encuentran alojados dentro de los poros de la bentonita.

Tabla 2: Resultados de análisis por fisorción de nitrógeno.

Absorbente	Área específica (m ² /g)	Volumen de poros (cm ³ /g)	Diámetro promedio de los poros (nm)
Bentonita (A1)	41.47	0.0459	5.35
Organoarcilla (OA1)	7.39	0.0210	6.44

Cinética de adsorción

En la Figura 5 se presentan las curvas de decaimiento de la concentración de los tres colorantes utilizados para este estudio al estar en contacto con las organoarcillas (OA1 y OA2) en un adsorbedor en lote y podemos observar que la caída de concentración o la velocidad de adsorción es más rápida al inicio esto debido a que los sitios de adsorción están más disponibles y la concentración del colorante es más alta, mientras que al pasar el tiempo la concentración decrece y los sitios son de más difícil acceso. Obteniendo a partir de ellos índices de porcentaje de remoción mayores para la OA1 que van del 94%, 76% y 87% para los colorantes BY, RB5 y RO16, respectivamente. En el caso de la OA2 estos van de 75%, 74% y 82% dejando como resultado que la OA1 es más efectiva para la remoción.

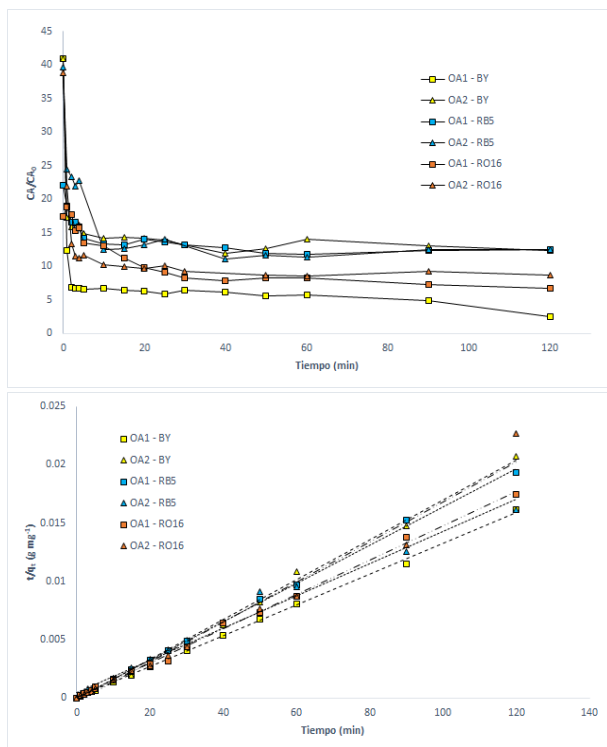


Figura 5. Curvas de decaimiento de concentración de los colorantes (BY, RB5 y RO16) sobre las organoarcillas (OA1 y OA2), T = 25 °C.

Figura 7. Cinética de segundo orden para los colorantes (BY, RB5 y RO16) sobre las organoarcillas (OA1 y OA2), T = 25 °C.

En la Figura 7 se observa que las curvas de cinética de adsorción muestran una tendencia lineal para una cinética de segundo orden en la adsorción de los colorantes utilizados en sobre las organoarcillas (OA1 y OA2). Los coeficientes de correlación obtenidos con el modelo cinético de segundo orden son superiores a 0.99 en la mayoría de los casos. Estos resultados sugieren que la adsorción de los colorantes depende de la concentración del colorante y de la fase orgánica de la organoarcilla, la cual es dependiente de la concentración del surfactante.

CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos en este proyecto se logra concluir: que las organoarcillas sintetizadas presentan ambas capacidad de adsorción sobre los colorantes con distintos porcentaje de remoción esto debido a la estructura química de cada uno de ellos dejando en claro que la afinidad de la organoarcilla sobre el colorante dependerá de los grupos funcionales de estos, así como también el arreglo o acomodo que tiene la molécula del surfactante sobre la superficie laminar de la bentonita.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi familia, a mis compañeros de laboratorio, a los técnicos del CIQI, a DAIP y a todas aquellas personas que de alguna u otra forma hicieron posible mi estancia en el 24° Verano de Investigación Científica celebrado en la Universidad de Guanajuato. También agradezco a la Dra. Araceli Jacobo Azuara por su dedicación y asesoramiento en el Proyecto, ya que, sin la aportación de sus conocimientos, no hubiese sido posible el desarrollo del mismo.

REFERENCIAS

- [1] V.K. Gupta, Suhas. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal-a review. *J. Environ. Manag.*, 90(8), 2313–2342.
- [2] Y. Anjaneyulu, N.S. Chary, D.S.S. Raj. (2005). Decolourization of industrial effluents–available methods and emerging technologies–a review. *Environ. Sci. Biotechnol.* 4 245–273.
- [3] S. Aorora., (2014). Textile dyes: it's impact on environment and its treatment, *J. Bioremediat. Biodegradat.* 5 Recuperado de <https://doi.org/10.4172/2155-6199.1000e146>.
- [4] Cortazar Martínez, A., Coronel Olivares, C., Escalante Lozada, A., González Ramírez, C. (2014). Contaminación generada por colorantes de la industria textil. *Boletín Científico de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.* 2(3)
- [5] Romero Montero, A. (2013). Cinética de adsorción del colorante azul de metileno sobre pellet de arcillas aniónicas. Guanajuato. (pp. 17–20).
- [6] Anum Javed, Kiran Aftab, Zill-i-Huma Nazli, Haq Nawaz Bhatti, Shazai Nouren. (2018). Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. *J. of Molecular Liquids.*, 256 395-407.