USO DE TALCO COMO DECOLORANTE DE EFLUENTES LÍQUIDOS USE OF TALC AS CLARIFIER OF LIQUID EFLUENTS

Jessica Zaupa¹, Ana Grafia^{1,2}, Luciana Castillo^{1,2}, Silvia Barbosa^{1,2}

(1) Universidad Nacional del Sur (UNS), Departamento de Ingeniería Química, Av. Alem 1253, Bahía Blanca - Argentina (2) Planta Piloto de Ingeniería Química (UNS-CONICET), Cno. La Carrindanga km. 7, Bahía Blanca – Argentina (e-mail: zaupajessy@hotmail.com)

Recibido: 30/12/2015 - Evaluado: 08/02/2016 - Aceptado: 08/03/2016

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es analizar el empleo de talco como adsorbente de colorantes para el tratamiento de efluentes líquidos contaminados con pigmentos. Se estudió la adsorción de cristal violeta, como colorante modelo, empleando dos muestras de talco de distinta procedencia (Argentina y Australia) y diferentes características geomorfológicas. Se prepararon suspensiones con la misma relación mineral/solución colorante. La cantidad adsorbida de colorante se determinó empleando los sobrenadantes por Espectroscopía UV y directamente sobre los minerales, utilizando Análisis Termogravimétrico y Espectroscopía Infrarroja. La isoterma de Langmuir ajustó con mayor precisión los datos experimentales obtenidos para el talco australiano, en tanto que el modelo de Freundlich predijo mejor el comportamiento de adsorción para la muestra argentina. Los resultados demostraron que, a pesar del contenido de impurezas, el talco argentino actúa como buen adsorbente del colorante, ofreciendo una alternativa económica frente a los materiales comúnmente empleados para tal fin.

ABSTRACT

The aim of this paper is to analyze the use of talc as dye adsorbent for the treatment of wastewater contaminated with pigments. Crystal violet adsorption was studied as a colorant model, using two samples of talc from different sources (Argentina and Australia) and different geomorphological features. Suspensions having the same mineral/dye solution ratio were prepared. The adsorbed quantity of dye was determined from supernatant by UV Spectroscopy and from mineral, using Thermogravimetrical Analysis and Infrared Spectroscopy. Langmuir isotherm fitted with higher precision the experimental data obtained for the Australian talc, meanwhile Freundlich model predicted better the adsorption behavior for the Argentinean sample. The results showed that, despite the content of impurities, the Argentinean talc acts as a good adsorbent dye, offering an economic alternative to materials commonly used for this purpose.

Palabras clave: remoción de colorantes, adsorción, talco, cristal violeta Keywords: dyes removal, adsorption, talc, violet crystal

INTRODUCCIÓN

Los colorantes sintéticos son compuestos orgánicos altamente solubles en agua y se utilizan en el teñido de textiles, alimentos, flores, medicamentos, impresión, entre otros. En estos procesos se consumen grandes cantidades de agua, generando importantes volúmenes de efluentes que contienen estos colorantes. Particularmente, durante el proceso de teñido, entre un 15-50% del pigmento utilizado se vierte como agua residual, constituyendo uno de los mayores problemas de contaminación ya que interfiere en los procesos de la vida acuática al impedir el paso de la luz y ocasionar deterioro estético de los cuerpos acuíferos. Además, cabe resaltar que aún en concentraciones extremadamente bajas (menores a 1 ppm), la presencia de los colorantes es fácilmente detectable en los efluentes y, a la vez, indeseable (Rafatullah *et al.*, 2010; Forgacs *et al.*, 2004).

Para el tratamiento de efluentes coloreados se utilizan diversos métodos tales como floculación, oxidación química, fotoquímica, ozonización, filtración, intercambio iónico e irradiación, entre otros (Robinson *et al.*, 2001; Srinivasan & Viraraghavan, 2010; Deng *et al.*, 2011). Sin embargo, la mayoría de estos métodos presentan desventajas como elevado costo, eliminación incompleta del contaminante y generación de lodos y/o de especies carcinogénicas y tóxicas (Gupta & Suhas, 2009; Aksu, 2005; Carmona *et al.*, 2005). Los métodos biológicos también han sido evaluados para la decoloración de efluentes, aunque el escalado de este proceso presenta aún grandes desafíos para su aplicación (Nigam *et al.*, 2000).

Entre las técnicas físico-químicas para eliminar colorantes de efluentes contaminados, la adsorción es una alternativa interesante dado que un amplio espectro de materiales puede ser empleado como adsorbente, desde carbón activado, partículas minerales, hasta residuos agroindustriales. En este contexto, se han reportado altas capacidades de remoción de colorantes de interés industrial, lo que se suma a la facilidad de operación y el bajo costo relativo a la aplicación en el proceso de decoloración. En tal sentido, diferentes partículas minerales se han utilizado en el proceso de decoloración de efluentes. Particularmente, el uso de sepiolita ha sido impulsado debido a sus propiedades adsorbentes. Sin embargo, el empleo de este mineral para la adsorción de colorantes se encuentra restringido debido a su precio elevado dado los escasos depósitos en el mundo. Como consecuencia, el sector académico e industrial ha destinado esfuerzos para encontrar alternativas de minerales adsorbentes que puedan sustituir tanto al carbón activado como a las sepiolitas. Entre los minerales de aplicación industrial, el talco es una de las opciones menos estudiadas como material adsorbente. Particularmente, en Argentina existen depósitos de talcos, que debido a su alto contenido de impurezas, no son empleados en el sector industrial, por lo que se importan talcos desde Australia, Francia, Italia, China y Estados Unidos. El talco ha demostrado tener una muy buena adsorción de azul de metileno, tal como se presenta en un trabajo previo del grupo de investigación (Grafia et al., 2014). La capacidad de adsorción para este colorante es muy alta en comparación con los otros minerales anteriormente mencionados. Esta característica, junto con el bajo costo relativo del talco, incentiva el estudio de su empleo como material adsorbente para otros colorantes a fin de cubrir un mayor rango de pigmentos contaminantes.

El objetivo de este trabajo es analizar la adsorción de colorante empleando como adsorbente partículas de talcos. En tal sentido, se utilizó cristal violeta como pigmento y dos muestras de talco de distinta procedencia (Argentina y Australia), con morfologías cristalinas diferentes. Se realizaron experimentos de adsorción, analizando tanto las soluciones sobrenadantes como los talcos, a través de técnicas independientes y complementarias tales como espectroscopía UV, espectroscopia IR y análisis termogravimétrico.

METODOLOGÍA

Materiales

Para las experiencias de adsorción del colorante, se emplearon dos muestras de talco con características geomorfológicas diferenciales, provistas por la empresa Dolomita S.A. (Argentina). En tal sentido, se emplearon un talco australiano (Aus) de elevada pureza (98%) y morfología microcristalina y una muestra macrocristalina

(SJ) proveniente de la provincia de San Juan (Argentina) con 16% de impurezas. Como colorante modelo se utilizó cristal violeta, de carácter catiónico (CV-Biopack, grado microscópico).

Proceso de adsorción

Se prepararon suspensiones con cada uno de los talcos y soluciones de cristal violeta con diferentes concentraciones del pigmento (55, 140 y 600 mg/L) y empleando la misma relación talco/solución colorante (0,2 g/200 mL) a pH 5. Las suspensiones se dejaron reposar a 25 °C y protegidas de la luz hasta alcanzar la condición de equilibrio para estudiar la adsorción del colorante sobre las partículas minerales bajo condiciones estancas. Los ensayos de adsorción se realizaron por duplicado. Posteriormente, para cada suspensión se separó el sobrenadante por centrifugación durante 15 minutos a 5000 rpm. Por otra parte, el talco obtenido por sedimentación se lavó repetidas veces con agua destilada y luego se secó en una estufa bajo vacío a 80°C hasta alcanzar peso constante.

La concentración de cristal violeta en las soluciones sobrenadantes se determinó mediante un método colorimétrico empleando un espectrofotómetro T60 (PG Instruments). Las medidas de absorbancia fueron determinadas a una longitud de onda de 590 nm, que corresponde a la posición del pico de máximo de absorción del cristal violeta. Se realizó una curva de calibración de la concentración del colorante en la solución en función de la absorbancia registrada. Tanto para la construcción de la curva de calibrado así como también para la determinación de la concentración de colorante, se hicieron diluciones de las respectivas soluciones y sobrenadantes para poder obtener una medida en el espectrofotómetro fuera del rango de saturación. Posteriormente, las concentraciones determinadas por el software del equipo fueron corregidas para obtener las concentraciones reales. La cantidad de colorante adsorbido en el equilibrio por unidad de masa de talco (q_e) y el porcentaje de decoloración se determinaron a partir de las ecuaciones 1 y 2, respectivamente:

$$q_e \left(\frac{mg}{g_{talco}}\right) = \frac{(C_o - C_e) V}{m_{talco}} \times 100 \tag{1}$$

Porcentaje de decoloración (%) =
$$\frac{(c_o - c_e)}{c_o} \times 100$$
 (2)

Donde C_o y C_e son la concentración inicial y de equilibrio del colorante en el sobrenadante, respectivamente; V es el volumen de la solución y m_{talco} es la masa del talco.

Los datos experimentales de las isotermas de equilibrio se ajustaron empleando los modelos de Langmuir y de Freundlich. La isoterma de Langmuir predice una monocapa de adsorbato sobre la superficie del adsorbente. Este modelo asume que la adsorción se lleva a cabo en sitios homogéneos específicos y que no existe interacción entre las especies adsorbidas. La expresión de la isoterma de Langmuir es:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q^0 b} + \frac{1}{Q^0} C_e \tag{3}$$

Donde Q^0 es la capacidad teórica de saturación de la monocapa. Los parámetros de este modelo (Q^0 y b) se obtienen de la pendiente y ordenada al origen al graficar los valores experimentales C_e/q_e en función de C_e .

La isoterma de Freundlich describe la adsorción no-ideal que involucra la adsorción heterogénea. La expresión de esta isoterma es representada a partir de la siguiente ecuación:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \tag{4}$$

Las constantes K_F y n están relacionadas a la capacidad e intensidad de adsorción, respectivamente. Particularmente, la magnitud del exponente de la ecuación (4) da un indicio acerca de la favorabilidad de adsorción. Sin embargo, generalmente se emplea la isoterma de Freundlich linealizada que consisten aplicar logaritmo a ambos miembros de la ecuación 4, resultando:

$$log(q_e) = log(K_F) + \frac{1}{n}log(C_e)$$
(5)

Los valores de K_F y n se determinan a partir de la pendiente y ordenada al origen del gráfico log (q_e) en función de log (C_e) a partir de la ecuación (5).

Por otra parte, se estudió la adsorción de cristal violeta a través de la detección de grupos funcionales del colorante en las muestras de talco mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) en un espectrofotómetro Nicolet 520. Las muestras de talco se mezclaron con KBr y luego fueron prensadas para obtener pastillas. Se realizaron 100 barridos con una resolución de 4 cm⁻¹ en el rango 4000 - 400 cm⁻¹. El análisis termogravimétrico (TGA) se llevó a cabo en una balanza Discovery TGA (TA Instruments). Se registró la pérdida de peso de las muestras de talco desde 30 a 800°C a 10°C/min en una atmósfera de nitrógeno.

RESULTADOS Y DISCUSION

La capacidad de los talcos como adsorbentes del cristal violeta se evaluó tanto a partir de las soluciones sobrenadantes como sobre los talcos, empleando técnicas independientes y complementarias. A partir del análisis de los sobrenadantes mediante espectroscopía UV, se determinaron los valores de la cantidad de cristal violeta adsorbido en el equilibrio por unidad de masa de talco (q_e) , la concentración en el equilibrio (C_e) así como también los porcentajes de decoloración para las dos muestras minerales estudiadas en función de la concentración del colorante de la solución inicial $(Tabla\ 1)$.

Tabla 1: Valores de C_e, q_e y porcentaje de decoloración para ambos talcos (Aus y SJ) a las distintas concentraciones.

Talco	C_o [mg/L]	C _e [mg/L]	q _e [mg/g]	Porcentaje de decoloración [%]
Aus	55	4	51	92
	140	13	127	91
	600	271	329	55
SJ	55	4	51	92
	140	24	115	83
	600	241	359	60

Ambos talcos adsorbieron cristal violeta en cantidades similares y los valores de q_e presentaron una tendencia creciente con respecto a la concentración del colorante en la solución inicial. La cantidad adsorbida siguió incrementándose aún para la máxima concentración del colorante analizada, lo que indica que no se alcanzó la saturación de adsorción para ambos talcos en las condiciones estudiadas. La cantidad de cristal violeta adsorbido correspondiente a la concentración de 600 mg/L supera los 300 mg/g tanto para las muestras Aus y SJ. Además, se alcanzaron porcentajes de decoloración superiores al 90% para concentraciones iniciales del colorante de 55 mg/L. Estos valores son comparables o incluso superiores a los correspondientes para materiales propuestos como absorbentes de cristal violeta. En tal sentido, los valores máximos de adsorción de este colorante reportados en bentonitas es de 220 mg/g; 117 mg/g para algas; en paligorskita menos de 100 mg/g y 85,84 mg/g en el caso del carbón activado (Eren & Afsin, 2008; Kumar, 2014; Al-Futaisi *et al.*, 2007; Senthilkumaar *et al.*, 2006). Cabe destacar que todos estos valores de capacidad de adsorción son menores a los determinados en este trabajo, siendo este resultado muy promisorio respecto al desempeño de los talcos como decolorantes. En la literatura, escasos trabajos informan capacidades de adsorción de cristal violeta superiores a 300 mg/g. Wang *et al.* (2006), reportaron valores cercanos a 500 mg/g para zeolitas modificadas como material adsorbente.

Los datos experimentales obtenidos en condiciones de equilibrio para ambos talcos fueron ajustados empleando el modelo de Langmuir y el de Freundlich. La Tabla 2 presenta los valores de los parámetros correspondientes a cada uno de los modelos estudiados, así como también, el coeficiente de correlación (r²) obtenido para cada regresión.

Modelo de Langmuir Modelo de Freundlich Q_{o} K_{F} b 1/n Talco [mg/g] [L/mg]^{1/n} [mg/g][L/mg] 0,033 1 0,4504 0,9702 Aus 400,00 30,23 0,9935 0,4547 SJ 370,37 0,028 27,96 0,9960

Tabla 2: Parámetros de los modelos de Langmuir y de Freundlich para ambos talcos (Aus y SJ).

Si bien los parámetros de los modelos de Langmuir y de Freundlich son mayores en el talco australiano (Aus), las diferencias con los correspondientes al talco argentino (SJ) no son significativas. Particularmente, cabe aclarar que la magnitud del parámetro 1/n de la isoterma de Freundlich, que brinda información acerca del carácter favorable de la adsorción, es similar para las dos muestras de talco. Por lo tanto, ambos adsorbentes representan indistintamente una alternativa interesante para la adsorción de cristal violeta, a pesar de las diferencias geomorfológicas.

Sin embargo, al comparar los coeficientes de correlación reportados en la Tabla 2, se observa que existe un ajuste diferencial, dependiendo del talco. En tal sentido, el modelo de Langmuir logra ajustar con mejor precisión la adsorción del cristal violeta para el talco Aus. De acuerdo a las hipótesis de este modelo, este resultado indica que la adsorción del colorante se lleva a cabo sobre una superficie con un número finito de sitios idénticos, los cuales se consideran que están homogéneamente distribuidos sobre la superficie del adsorbente. Sin embargo, para el talco SJ el mayor valor de r² corresponde a la isoterma de Freundlich, la cual supone que la adsorción ocurre sobre una superficie energéticamente heterogénea donde los sitios de adsorción con la misma energía de interacción adsorbato-adsorbente se encuentran agrupados en pequeñas áreas, haciendo que los sitios de enlace no sean equivalentes. Estos resultados pueden asociarse a las características geomorfológicas que diferencian los dos talcos estudiados, particularmente el contenido de impurezas. En tal sentido, la presencia de minerales asociados en el talco SJ podría influir en el proceso de adsorción del colorante, haciendo que la superficie no sea energéticamente uniforme.

Las partículas de talco presentan una morfología laminar, exhibiendo dos superficies con características diferenciales. Las superficies basales se originan debido al deslizamiento de las láminas y están constituidas por enlaces siloxano (Si-O-Si), en donde los átomos de oxígeno están compensados. Por otra parte, las superficies laterales están compuestas por Mg-OH, Si-OH y cationes sustituidos tales como Al³+ y Fe²+, entre otros (Fuerstenau & Huang, 2003; Liu *et al.*, 2005). Por lo tanto, la superficie basal es considerada una base de Lewis debido a que los átomos de oxígeno pueden donar pares de electrones, en tanto que los grupos hidroxilos de la superficie lateral pueden disociarse, dando protones y convirtiéndose en un ácido de Bronsted (Lobato *et al.*, 2006). Teniendo en cuenta las características superficiales del talco, el mecanismo de adsorción del colorante catiónico podría llevarse a cabo sobre las superficies laterales de las partículas minerales.

Con el fin de corroborar la presencia de cristal violeta en el mineral luego de la adsorción, se analizaron los talcos mediante espectroscopia infrarroja y análisis termogravimétrico. En la Figura 1 se muestran los espectros FTIR de los talcos antes y después del ensayo de adsorción para las tres concentraciones estudiadas. Luego de la adsorción del colorante, todas las muestras exhibieron la aparición de nuevas bandas respecto a sus pares puros. En los espectros se identifican dos bandas de absorción principales que se atribuyen al cristal violeta: 1587 cm⁻¹, asignada a las vibraciones C=C en el anillo aromático y la banda a 1365 cm⁻¹, atribuida a vibraciones de deformación del grupo C-H de los metilos (Kato *et al.*, 2007). La intensidad de estas bandas aumentó notablemente con la concentración del colorante en la solución inicial.

En la Figura 2 se presentan las curvas de la derivada de la pérdida de peso en función de la temperatura (DTG) para el cristal violeta (CV) y los talcos empleados para una concentración inicial de 600 mg/L (Aus-600 y SJ-600). En el rango analizado, las curvas DTG de los talcos puros no presentan ningún mínimo, por lo que todos los picos observados se atribuyen al colorante absorbido o a nuevas especies formadas por una posible asociación con los grupos superficiales de los minerales.

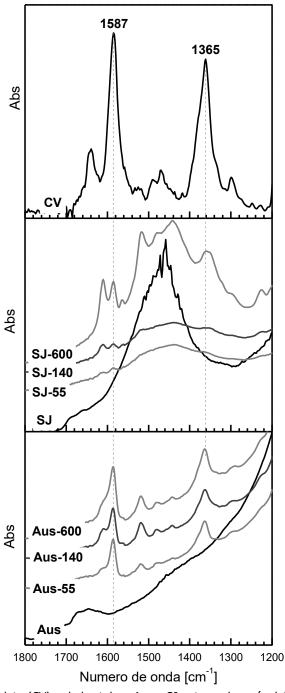


Fig. 1: Espectros FTIR del cristal violeta (CV) y de los talcos Aus y SJ antes y después del ensayo de adsorción para las tres concentraciones estudiadas.

Particularmente, el pico detectado en 93°C es atribuido a la presencia de agua retenida en el cristal violeta (Sarioğlan *et al.*, 2014). Las curvas de los talcos luego de la adsorción presentaron señales a temperaturas cercanas a las correspondientes al cristal violeta, siendo más pronunciadas en SJ-600 que en Aus-600.

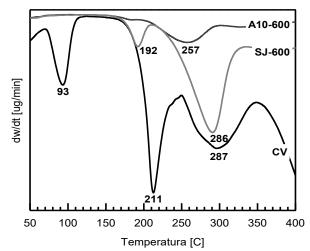


Fig. 2: Curvas DTG para cristal violeta (CV) y las muestras Aus-600 y SJ-600.

CONCLUSIONES

En este trabajo se analizó la adsorción de cristal violeta a partir de soluciones con distintas concentraciones del colorante empleando dos muestras de talco de distinta procedencia (Argentina y Australia). El proceso de adsorción del cristal violeta se estudió de manera complementaria, analizando el sobrenadante de las suspensiones así como también los talcos.

Los talcos analizados demostraron ser muy buenos materiales adsorbentes de cristal violeta a partir de soluciones líquidas. Los resultados obtenidos para este colorante son muy promisorios y comparables con los obtenidos en trabajos previos para azul de metileno respecto de la cantidad adsorbida, pudiendo el talco competir con los materiales que se emplean actualmente para tal fin y pudiendo ser aplicados para más de un tipo de colorante.

REFERENCIAS

- 1. Aksu, Z. (2005). Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochem.*, 40 (3-4), 997-1026.
- 2. Al-Futaisi, A., Jamrah, A. & Al-Hanai, R. (2007). Aspects of cationic dye molecule adsorption to palygorskite. *Desalination*, *214* (1), 327-342.
- 3. Carmona, M.E., Pereira da Silva, M. & Ferreira Leiteb S. (2005). Biosorption of chromium using factorial experimental design. *Process Biochem.*, *40*, 779-788.
- 4. Deng, H., Lua, J., Lib, G., Zhanga, G. & Wanga, X. (2011). Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. *Chem. Eng. J., 172* (1), 326-334.
- 5. Eren, E. & Afsin, B. (2008). Investigation of a basic dye adsorption from aqueous solution onto raw and pre-treated bentonite surfaces. *Dyes Pigments*, *76* (1), 220-225.
- 6. Forgacs, E., Cserháti, T. & Oros, G. (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Int., 30* (7), 953-971.

- 7. Fuerstenau, D.W. & Huang, P. (2003). Interfacial phenomena in talc flotation and depression. Proc. XXII Int. Miner. Process Cong. 2: 1034-1043. Cape Town: South African Institute of Mining and Metallurgy.
- 8. Grafia, A., Castillo, L.A. & Barbosa, S. (2014). Use of talc as low cost clarifier for wastewater. *Water Sci. Technol.*, *69* (3), 640-646.
- 9. Gupta, V.K. & Suhas, P. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal-a review. *J. Environ. Manage.*, *90* (8), 2313-2342.
- 10. Kato, H., Takemura, S., Watanabe, Y., Nara, T., Hayashi, T., Sugiyama, T., *et al.* (2007). Study of dye molecule orientation and configuration in dye molecule doped polythiophene films. *J. Vac. Sci. Technol. A, 25* (6), 1547-1551.
- 11. Kumar, U.K. (2014). Removal of Malachite Green and Crystal Violet Dyes from Aqueous Solution with Bio-Materials: A Review. *Global Journal of Researches in Engineering, 14* (4), 51-60.
- 12. Liu, G., Feng, Q., Ou, L., Lu, Y. & Zhang, G. (2005). Adsorption of polysaccharide onto talc. *Min. Eng.*, *19* (2), 147-153.
- 13. Lobato, E., Zhang, J., Yildirim, I., Yoon, R. & Yordan, J. (2006). Characterization of surface free energies of talc powders using the thing layer wicking technique. En: Functional Fillers and Nanoscale Minerals: New Market/ New Horizons, Kellar, J. (Ed.). SME, USA, 101-114.
- 14. Nigam, P., Armoura, G., Banata, I.M., Singhb, D. & Marchant, R. (2000). Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. *Bioresources, 72* (3), 219-226.
- 15. Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R. & Ahmad, A. (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *J. Hazard. Mater.*, *177* (1-3), 70-80.
- 16. Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. & Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource technol.*, 77 (3), 247-255.
- 17. Sarıoğlan, S., Gürbüz, S., İpeksaç, T., Gürtekin, S.M. & Erol, M. (2014). Pararosaniline and crystal violet tagged montmorillonite for latent fingerprint investigation. *Appl. Clay Sci., 87*, 235-244.
- 18. Senthilkumaar, S., Kalaamani, P. & Subburaam, C. (2006). Liquid phase adsorption of crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree. *J. Hazard. Mater., 136* (3), 800-808.
- 19. Srinivasan, A. & Viraraghavan, T. (2010). Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. *J. Environ. Manage., 91* (10), 1915-1929.
- 20. Wang, S., Li, H. & Xu, L. (2006). Application of zeolite MCM-22 for basic dye removal from wastewater. *J. Colloid Interf. Sci., 295* (1), 71-78.