

Adsorción de colorantes provenientes de los residuos acuosos de la industria textil con hidróxidos dobles laminares de MgFeAl

García Hernández Katia Mariela¹, Sánchez Fuentes Cinthia Erika¹, Salazar Cano Juan Ramón², Jorge Flores Moreno³, Santana Cruz Alejandra^{3*}

¹Departamento de Ingeniería en Sistemas Ambientales, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Wilfrido Massieu s/n U. Profesor Adolfo López Mateos, Gustavo A. Madero, C.P. 07738, Ciudad de México, México.

²Departamento de Biofísica, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Wilfrido Massieu s/n U. Profesor Adolfo López Mateos, Gustavo A. Madero, C.P. 07738, Ciudad de México, México.

³Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, C.P. 02200, Ciudad de México, México.

*Autor para correspondencia: sca@azc.uam.mx

Recibido:

15/marzo/2020

Aceptado:

18/octubre/2020

Palabras clave:

Colorante,
hidróxidos dobles
laminares,
adsorción

Keywords:

Colorant,
layered double hydroxides,
adsorption

RESUMEN

Actualmente, se buscan alternativa para la eliminación de colorantes de las aguas residuales industriales del sector textil y disminuir la contaminación del agua de manera que sea más sencillo reusar el recurso como agua de riego, u otras actividades en las que se requiera. En esta investigación es realiza la adsorción de colorantes típicos (azo) de los residuos acuosos de la industria textil (azul remozol brillantem orange II y negro reactivo 5) por medio de hidróxidos dobles laminares (HDL) a base de MgFeAl modificados con algún porcentaje hierro coordinado octaédricamente con flúor. Se comprobaron las propiedades fisicoquímicas del material sintetizado por las técnicas de caracterización de difracción de rayos X, espectroscopia por transformada de Fourier y análisis termogravimétrico. Finalmente, se logró el proceso de adsorción de los colorantes seguido por espectrometría ultravioleta visible (UV-vis), en diferentes proporciones para cada colorante.

ABSTRACT

At present, they look for alternative for the elimination of colourings of the industrial wastes water of the textile sector and to diminish the water pollution so that it is simpler to re-use the resource like irrigation water, or other activities in which it is needed. In this investigation it is it realizes the adsorción of typical colourings (azo) of the watery residues of the textile industry (blue remozol brillantem orange II and black reagent 5) by means of double hydroxides you will laminate (HDL) by means of MgFeAl modified with some percentage coordinated iron octahedrally with fluorine. The properties were verified physicochemical of the material synthesized by the skills of characterization of diffraction of x-rays, spectroscopy for transformed of Fourier and analysis thermogravimetric. Finally, there was achieved the process of adsorción of the colourings continued by visible ultraviolet spectrometry (UV-vis), in different proportions for every coloring.

Introducción

La contaminación del agua es un problema ambiental mundial, en la actualidad es alarmante debido a que la disponibilidad del recurso ha disminuido para los seres vivos, se estima que a nivel mundial entre 85 y 95% del agua residual se descarga directamente a los ríos, lagos y océanos sin previo tratamiento (Conagua, 2015)

La contaminación del agua por residuos acuosos procedentes de las descargas de aguas de la industria textil es hoy en día el mayor contaminante debido a que en el proceso de fabricación incluye diversas etapas que provocan una seria contaminación al medio ambiente. El impacto ambiental que causa este sector es variado, pero el color es el primer signo contaminante que se observa en sus aguas residuales, provocando reducción de la transparencia y disminución del oxígeno disuelto, lo que dificulta la función fotosintética de las plantas (González, 1996).

La investigación de tratamientos eficaces y prácticos para remover colorantes de aguas residuales industriales ha generado gran interés en los últimos años, dicha área aclama atención debido a que la legislación que regula el vertido de efluentes contaminantes está siendo cada vez más estricta en algunos países. Los métodos empleados para la remoción de colorantes de efluentes provenientes de diversas industrias, se concentran en procedimientos químicos, físicos y biológicos, dicha clasificación se menciona de manera general en la figura 1.

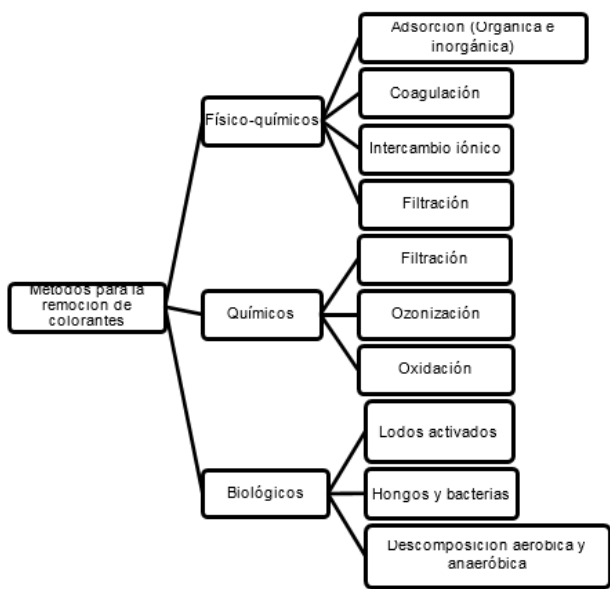


Figura 1. Métodos físico-químicos y químicos principales para la remoción de colorantes. (Dabrowski, 2001).

De acuerdo con la literatura (Garg et al., 2004), los procesos de adsorción son uno de los mejores métodos para la remoción de contaminantes en las aguas residuales, debido a la alta calidad de agua después del tratamiento por el adecuado diseño del proceso de adsorción. Este proceso ofrece una alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas, especialmente si el material adsorbente es barato y no necesita un tratamiento especial después de su aplicación. La adsorción es un proceso de separación conocido y es un método eficaz para la descontaminación del agua. (Dabrowski, 2001).

Los colorantes azoicos empleados para llevar a cabo el proceso de adsorción son los más consumidos y se caracterizan por la presencia de un grupo azo -N=N en la molécula que une, con al menos, dos anillos aromáticos. El grupo azo tiene 6 electrones “móviles” (deslocalizados) en unión sin precisa localización con los anillos aromáticos adyacentes. Todos los compuestos azoicos son coloreados pero no todos son útiles como colorantes.

Los tintes azo son el grupo químico más importante de tintes y colorantes en la industria textil, alcanzando el 70% de los tintes orgánicos en el mercado. Son usados para colorear fibras naturales y sintéticas, alimentos, golosinas, cosméticos y bebidas.

Las arcillas laminares o hidróxidos dobles laminares (HDL) se pueden clasificar en arcillas neutras, catiónicas y aniónicas, tienden a ser adsorbentes, principalmente de colorantes dependiendo del área superficial y el tipo de sitios ácidos o básicos que ésta contenga, los cuales también son utilizados en catálisis heterogénea, este tipo de hidróxidos se pueden degradar térmicamente hasta llegar a sus óxidos mixtos, estos óxidos en contacto con una solución iónica o agua pueden generar las láminas formando HDL. Las arcillas aniónicas son materiales laminares (estructuras sintéticas) formados por laminas cargadas positivamente y una zona interlamina donde coexisten aniones intercambiables unidos a moléculas de agua afirman Martínez y Carbajal, (2012).

En el año 2018 se registró un estudio del proceso de regeneración de HDL en la eliminación de colorantes aniónicos donde Díaz (2018) al constatar previamente sobre las características de los HDL como adsorbentes de colorantes fue estudiado el naranja de metilo como colorante presente en disoluciones acuosas, por lo tanto se llevó a cabo el estudio de su posible regeneración con el objetivo de que estos compuestos pudiesen ser utilizados nuevamente, lo cual presentaría beneficios puesto que la cantidad de reactivos empleados en una misma síntesis para emplear el compuesto más de una sola vez era menos que la empleada en varias síntesis

consecutivas. El procedimiento planteado para la regeneración de los compuestos HDL ha sido un proceso de calcinación, ya que el grupo azoico de la molécula de naranja de metilo se descompone generando nitrógeno gaseoso cuando ésta es sometida a tratamiento térmico a alta temperatura.

Díaz (2018) hace referencia al proceso de adsorción de colorantes llevado a cabo con una metodología diferente a la establecida en éste proyecto de investigación, la investigación siguiente está relacionada con el trabajo experimental desarrollado.

Por otro lado, Correa (2017) presenta la síntesis de HDL a base de magnesio (Mg^{2+}), hierro (Fe) y aluminio (Al^{3+}), estos materiales antes mencionados se sintetizaron con una formulación de $MgAlFe$ - X% de F en el cual un porcentaje de aluminio coordinado octaédricamente con grupos OH fue sustituido por hierro coordinado octaédricamente con iones de flúor. Los materiales fueron evaluados como adsorbentes del colorante azul remazol brillante, los sólidos sintetizados presentaron una capacidad de adsorción de hasta 80 ppm.

Los HDL a base s $MgAlFe$ coordinados con OH^- y F^- , pueden ayudar a la adsorción de colorantes, por las propiedades ácidas y básicas que le genera el flúor, dada la importancia de los colorantes del grupo azo, la siguiente investigación tiene como objetivo trabajar con colorantes importantes de este grupo: azul remazol brillante, negro reactivo 5 y orange II, a partir del proceso de adsorción en el sólido de $MgAlF$ con F al 5%.

Metodología

Síntesis de $MgAlFe$ -F

El material $MgAlFe$, fue sintetizado por el método co-precipitación a baja sobresaturación de sales metálicas a pH constante de 9 reportado en la literatura (Heredia et al., 2013). Para esto, se preparó dos soluciones; una metálica y otra básica. La solución metálica (A) contuvo disueltas las sales precursoras de los iones metálicos, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ con una relación molar $Mg^{2+}/(Al^{3+} + Fe^{3+}) = 3$ y la relación molar Al^{3+}/Fe^{3+} de 0.33. Por otro lado, la solución básica (B) que se utilizaron como precipitante, tenía una concentración 1 M de KOH y K_2CO_3 . Ambas soluciones se añadieron de manera simultánea a 30 mL de agua desionizada bajo agitación. El pH se mantuvo constante regulando las velocidades de adición de ambas soluciones. Al finalizar la adición, la solución obtenida se mantuvo a $60^\circ C$ por 12 h, posteriormente el sólido obtenido se separó por centrifugación y se lavó con agua desionizada varias veces, para finalmente ser secado a $80^\circ C$ por 24 h.

El material $MgAlFe$ - con F, fue sintetizado por el método co-precipitación a baja sobresaturación de sales metálicas a pH constante de 9. Para esto, se preparó tres soluciones; la solución 1 contuvo disueltas las sales precursoras de los iones metálicos, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ con una relación molar $\frac{Mg^{2+}}{Al^{3+} + Fe^{3+}} = 3$; por otro lado, la solución básica (2) que se utilizaron como precipitante, tenía una concentración 1 M de KOH y K_2CO_3 . Ambas soluciones se añadieron de manera simultánea a 50 mL del complejo $K_3[FeF_6]$ (solución 3) elaborado con anterioridad disuelto en agua.

Caracterización de los materiales

Las técnicas de caracterización son realizadas para verificar y comprobar el sólido.

La caracterización estructural del material se llevó a cabo por difracción de rayos-X, con un difractor Philips X'PERT PRO, donde las muestras se analizaron en forma de polvo en un intervalo de 4 a 50 en 2θ , con un tamaño de paso de 0.02 (2θ), un tiempo de barrido/scan de 0.4 s y con longitud de onda $CuK\alpha_1 = 1.5418 \text{ \AA}$,

El estudio de los grupos funcionales de la $MgAlFe$ -F se realizó mediante un análisis por FTIR en un espectrofotómetro NICOLET MAGNA IR 750. La región que se analizó fue de 4000-450 cm^{-1} y se obtuvo en el modo transmitancia.

El análisis termogravimétrico se realizó en un equipo TA Instruments, modelo STD 600, manteniendo control de atmósfera de nitrógeno y variando la temperatura desde 35 hasta $800^\circ C$.

Evaluación de los materiales

Para determinar la cantidad de colorante en solución se realizó previamente una curva de calibración para el colorante a evaluar, mediante un método colorimétrico utilizando un espectrofotómetro UV-visible NanoDrop OneC, utilizando agua desionizada como blanco y un rango de concentraciones de 10 mg/L a 150 mg/L, la longitud de onda utilizada fue la correspondiente al colorante a evaluar.

Resultados y discusión

Síntesis de $MgAlFe$ -F

En la figura 2, se muestran los sólidos con 5% de flúor en su estructura, los picos en la difracción corresponden a HDL los cuales se presentan en los planos de difracción 003, 006 y 009. La distancia entre cationes aumenta al igual que la región interlaminar ya que también se tienen los iones de F^- coordinados octaédricamente con Fe. Los tamaños promedio de partícula para cada uno de los sólidos sintetizados son L_{003} es de 7.98495534 nm y L_{110}

de 17.05105481nm, los cuales corresponden a los reportados en la literatura (Correa, 2017).

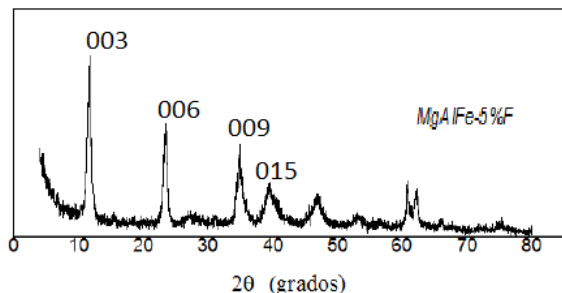


Figura 2. Difractograma del sólido MgAlFe-F 5%

Las siguientes dos técnicas de caracterización muestran el efecto que tiene el MgAlFe-5% después del proceso de adsorción con cada colorante a analizar.

En la figura 3, es posible observar las bandas de vibración de los enlaces en los tres procesos de adsorción que corresponden a cada colorante, donde la vibración de Fe-F entre 470 y 497 cm^{-1} , las bandas en 766 y 664 cm^{-1} pertenecen a la presencia de flúor en el sólido estas cuatro bandas se hacen más notoria conforme se aumenta la cantidad de hierro coordinado octaédricamente con flúor, en las bandas 3400 y 30 cm^{-1} las bandas correspondientes a los grupos OH⁻ van disminuyendo debido a que el sólido MgAlFe no contiene hierro coordinado con flúor todos los cationes metálicos están coordinados con grupos OH⁻ y cuando se comienzan a sustituir un porcentaje de este hierro coordinado con OH⁻ por hierro coordinado con flúor. Entre las bandas 1358 -1361 cm^{-1} tenemos a los grupos carbonatos los cuales conforme aumenta la cantidad de flúor estas bandas se van disminuyendo y esto podría ser debido a que conforme se agrega flúor al sólido el cual es más electronegativo por lo las láminas formadas necesitan menor grupos carbonatos para la estabilidad de cargas.

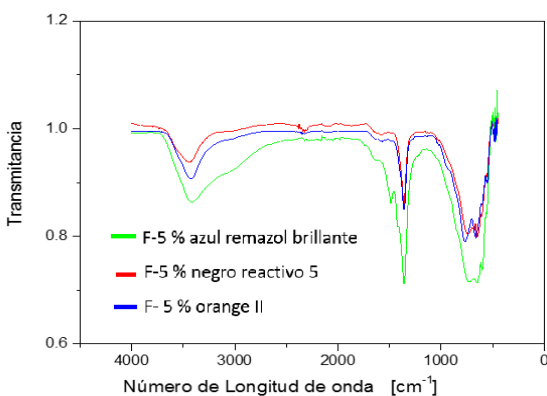


Figura 3. Espectros de los sólidos con distintos procesos de adsorción de colorantes.

En la figura 4 muestra el termograma de los sólidos donde se observa que de 25 a 200 $^{\circ}\text{C}$ se da la primera pérdida de peso debido al agua fisisorbida entre las láminas se elimina posteriormente se tiene una segunda pérdida de peso entre 200 y 400 $^{\circ}\text{C}$ esta es atribuida a la descomposición de los aniones CO_3^{2-} en CO_2 , y al colorante adsorbido en los tres procesos. Se puede observar que al sólido inicial tiene una pérdida de peso menor esto se debe a que el sólido que no contiene flúor de los tres aniones utilizados están coordinados octaédricamente con grupos OH⁻ mientras que en sólido que contiene el mayor porcentaje de flúor existen menos grupos OH⁻ por lo tanto el flúor es más difícil removerlo del sólido provocando una estabilidad termina del material, después de los 400 $^{\circ}\text{C}$ se forman los óxidos mixtos correspondientes a cada sólido. Es evidente ver la diferencia que hay en los termogramas del sólido original MgAlFe-F 5% con los sólidos adsorbidos.

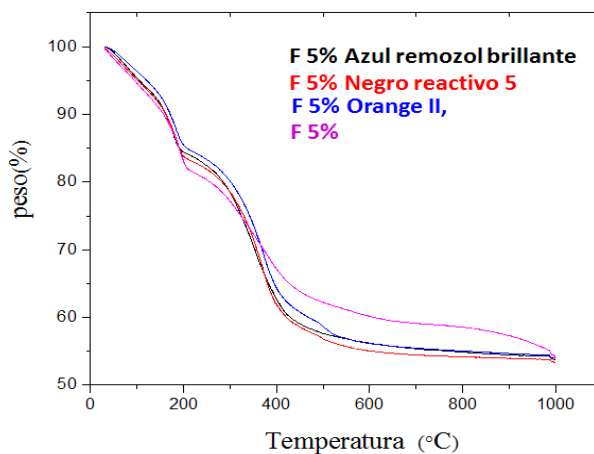


Figura 4. Termograma de sólidos con y proceso de adsorción.

Adsorción de colorante

Para realizar las pruebas de adsorción se realizaron con anterioridad las curvas de calibración correspondientes a cada uno de los colorantes, figura 5.

Tomando la ecuación de la recta obtenida por la curva de calibración se realiza el cálculo para determinar la concentración adsorbida del colorante, de tal manera la Figura 6, muestra el gráfico del proceso de adsorción del colorante azul remazol brillante, que conforme pasa el tiempo el proceso de adsorción del colorante que se llevó a cabo el desarrollo experimental, el cual tuvo un tiempo estimado de 180 minutos.

En cuanto al negro reactivo la figura 7 ilustra el proceso de adsorción del colorante negro reactivo 5, de acuerdo al tiempo que duró el procedimiento aproximado de 720

minutos (12 horas), el tiempo fue mayor para el colorante antes mencionado ya que a los 120 minutos no se reflejó la disminución del color. Sin embargo, al comparar con el gráfico de adsorción de azul remozol brillante, no presenta la misma tendencia que denota la remoción del colorante negro reactivo 5.

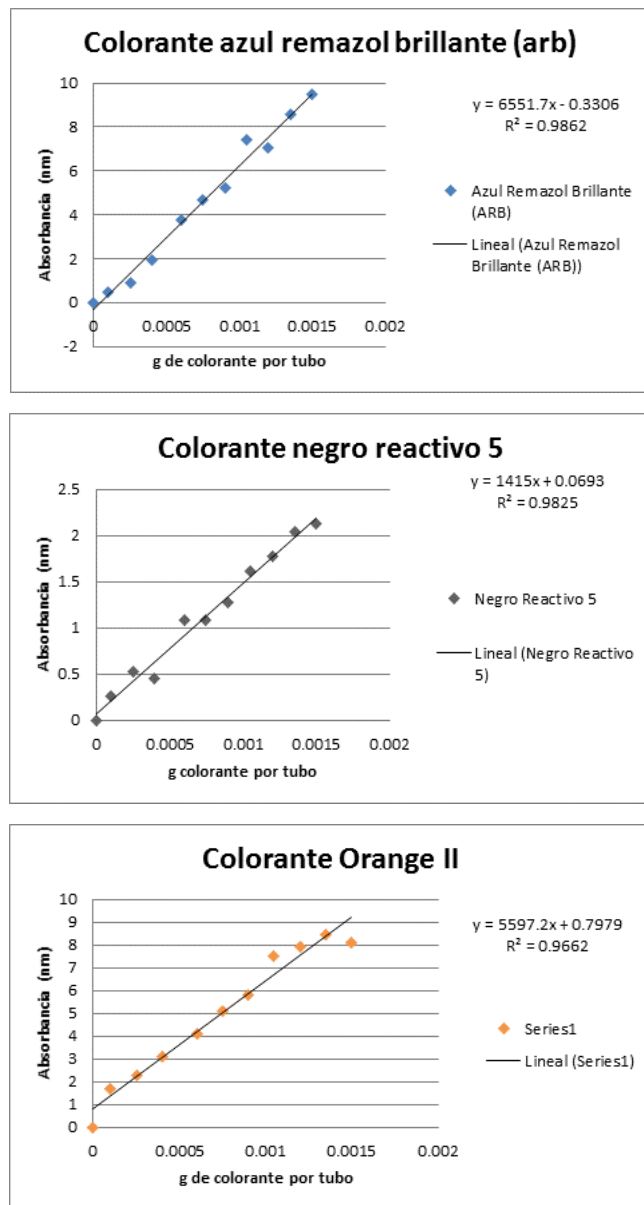


Figura 5. Curvas de calibración para cada colorante

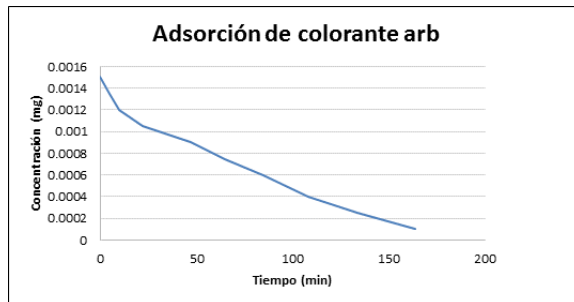


Figura 6. Adsorción de colorante arb relacionando la concentración con el tiempo del proceso

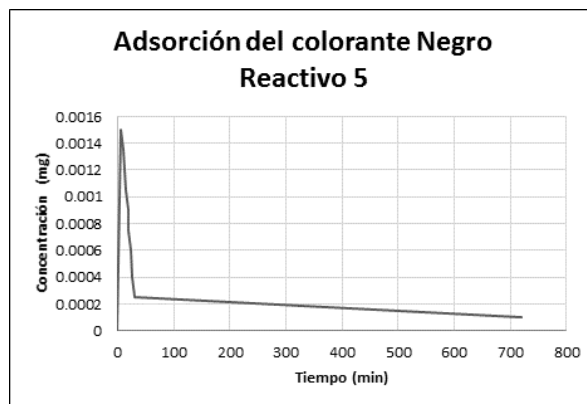


Figura 7. Adsorción de colorante negro reactivo 5 relacionando la concentración con el tiempo del proceso

La figura 8 exhibe el proceso de adsorción del colorante orange II, la adsorción no resulto favorable en poco tiempo, se observa una línea que en un principio asciende demostrando que hay una concentración de color, conforme el tiempo pasa, la recta desciende y es hasta los 720 min (120 h) que se logra la transparencia total de la solución, lo cual indica el proceso de adsorción del colorante en el sólido. A lo anterior se atribuye la variación del tiempo, dejando el proceso de adsorción por más tiempo, ya que no se forjo un cambio de color, y los valores de absorbancia se mantuvieron parecidos y sin disminuir.

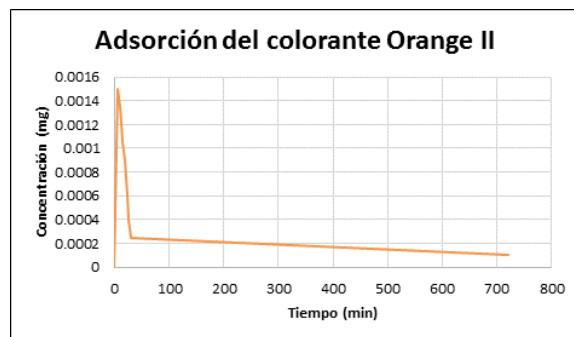


Figura 8. Adsorción de colorante orange II relacionando la concentración con el tiempo del proceso.

Por lo anterior es necesario realizar un estudio mas completo para probar concentraciones diferentes de fluor en el sólido y conseguir un tiempo casi igual o inferior al obtenido en el azul remozol brillante.

Conclusiones

Se logró sintetizar el sólido de MgAlFe con 5% de flúor siguiendo una técnica ya específica.

Se caracterizaron y confirmaron las propiedades fisicoquímicas del sólido sintetizado y de los sólidos después del proceso de adsorción.

El sólido frente al colorante de azul remozol brillante logro adsorberlo en un tiempo de 180 min. Frente al negro reactivo y orange II, se puede observar que la inicio muestra una tendencia inusual en los primero minutos y poco después es evidente el proceso de absorción del colorante y en ambos casos 720 min aproximadamente para alcanzar la mayor remoción, seguramente, es necesario evaluar los colorantes con un porcentaje más alto de flúor en la estructura del HDL para ver tal efecto.

Referencias

Conagua, Semarnat. (2015). Estadísticas del Agua en México. Edición.

Correa M. M., Santana C. A., Flores M. J., Soto P. M., Aduna E. E. (2017). Efectos de la fluoración de las láminas tipo brucita de hidróxidos dobles laminares MgFeAl sobre sus propiedades catalíticas y de adsorción”, Universidad Autónoma Metropolitana; Abril.

Dabrowski A. (2001). Adsorption - from theory to practice, *Advances in Colloid and Interface Science*, 93:135-224.

Díaz M. (2018). Estudio del proceso de regeneración de hidrotalcita en la eliminación de colorantes aniónicos; Universidad Politécnica de Madrid; Junio.

Garg V.K., Moirangthem Amita, R.K., Renuka G. (2004). Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using indian rosewood sawdust: *a timber industry waste*, 243-250.

González A. (1996). Cuotas por descargas de aguas residuales, CONSERVA, Secretaría del Medio Ambiente, Departamento de Distrito Federal.

Heredia A.C., Oliva M.I., Agú U., Zandalazini C.I., Marchetti S.G., Herrero E.R., Crivello M.E., (2013). Synthesis, Characterization and Magnetic Behavior of Mg-Fe-Al Mixed Oxides Based on Layered Double Hydroxide, *J. Magn. Magn. Mater.* 342, 38-46.