

## PURIFICACIÓN DE SISTEMAS EQUIVALENTES A EFLUENTES COLOREADOS DE CURTIEMBRES UTILIZANDO MINERALES ARCILLOSOS

Volzone Cristina<sup>1</sup>, Gallegos Norma G.<sup>2,3</sup>, Stábile Franco M.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica-CETMIC- CCT CONICET La Plata/CICPBA, C.C.49, Cno. Centenario y 506, (1897) M. B. Gonnet, Argentina.

<sup>2</sup> Dpto. de Ing. Química. Facultad de Ingeniería. UNLP, 1y 47, (1900) La Plata, Argentina.

<sup>3</sup> Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas – CINDECA - CCT-CONICET- La Plata, calle 47 N° 257, (1900) La Plata, Argentina. norgal@quimica.unlp.edu.ar

**Palabras claves:** purificación, colorantes, arcillas, curtiembres

### Introducción

En la actualidad existen numerosos problemas ambientales provocados por las actividades industriales, que conducen a efectos nocivos para el ser humano y su entorno. Es necesario poner énfasis en encontrar procedimientos adecuados para disminuir los efectos contaminantes de las diversas actividades industriales.

Efluentes conteniendo colorantes pueden proceder de diferentes industrias, entre las cuales puede mencionarse la industria del curtido. Las concentraciones de los tintes en los mencionados efluentes deben ajustarse a las normativas vigentes antes de su disposición final. Uno de los colorantes más utilizados para el teñido de los cueros es el llamado *negro ácido* (acid black). Si bien, el colorante mencionado está presente en la mayoría de los efluentes de la industria del cuero, ha sido muy poco estudiada su eliminación.

Actualmente, diferentes tipos de materiales son evaluados para ser utilizados como adsorbentes, con el objeto de reducir o eliminar la concentración contaminante. Los minerales arcillosos, se caracterizan por ser de bajo costo y amplia disponibilidad, y suelen ser utilizados como adsorbentes, por sus pequeños tamaños de partícula y capacidades de intercambio (Bailly y col., 2010; Volzone y col., 2012). Estos minerales suelen encontrarse en la naturaleza acompañados por impurezas, las cuales pueden ser removidas.

El objetivo del presente trabajo consiste en analizar la posibilidad de utilizar sólidos arcillosos modificados, para ser considerados como potenciales adsorbentes de colorantes presentes en efluentes de la industria del curtido. En particular se analizará la capacidad de retención del colorante comercial Negro Acido 210, utilizando un mineral arcilloso nacional de la zona de San Juan y otro importado, ambos modificados con una sal cuaternaria.

### Parte experimental

Una bentonita natural proveniente de la región de San Juan, Argentina (J) y otra de origen extranjero de USA (B1) fueron utilizadas en este trabajo. Las mismas están compuestas mayoritariamente por montmorillonita (especie de la familia de las esmectitas) y pequeñas cantidades de impurezas de cuarzo (Volzone y Garrido, 2008).

Las bentonitas fueron modificadas con sal cloruro de hexadeciltrimetilamonio para transformarla en órgano bentonita. La preparación se realizó contactando una solución de la sal orgánica con bentonita en suspensión al 2% p/v, hasta llegar al equilibrio. Posteriormente el sólido fue lavado para remover excedentes. La cantidad agregada del catión hexadeciltrimetilamonio (h) fue una vez la capacidad de intercambio de la bentonita, cuyos

valores fueron 105 y 110 meq/100g para las muestras J y B1, respectivamente. Las bentonitas orgánicas fueron denominadas Jh y B1h.

El colorante comercial Negro Acido 210 fue provisto por el Centro de Investigación y Desarrollo del Cuero (CITEC). Para este estudio se preparó una solución de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ . El rango de relación sólido/solución colorante analizado fue 0,02-0,2 % p/v y los tiempos de contacto entre uno y veintidós días. La capacidad de retención del colorante fue evaluada midiendo valores de absorbancia en un espectrofotómetro UV-visible HP 8354 en el rango de 190 – 1100 nm. La cantidad retenida en % fue calculada por diferencia de concentración entre la solución colorante antes y después del contacto con el sólido, midiendo la banda ubicada a 460 nm, que fue la longitud de onda donde se registró el máximo de absorbancia en el rango de concentraciones de trabajo de colorante cumpliendo la ley de Lambert y Beer.

Los cambios del espaciado interlaminar de las arcillas fueron medidos por difracción de rayos X utilizando un equipo Philips 3020 con radiación  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ), a 40kV y 30 mA y filtro de Ni. Los posibles cambios estructurales también fueron analizados por medio de espectros infrarrojos obtenidos en el equipo Spectrum One Perkin Elmer en el rango de 4000 a  $380 \text{ cm}^{-1}$ , preparando las muestras en pastillas soportadas por KBr.

## Resultados y discusión

### Caracterización de los sólidos

La Figura 1 muestra los difractogramas (espaciados interlaminares) del componente esmectítico de las bentonitas J y B1, cuyos valores fueron 15,1 y 15,6 Å, respectivamente. El tratamiento con el catión orgánico (Jh y B1h) originó un cambio en el espaciado interlaminar de las muestras, aumentando sus valores respectivos a 24,2 y 23,0 Å. Este aumento es atribuido a la intercalación del catión orgánico en el espaciado interlaminar, en donde los cationes naturales de ambas arcillas fueron intercambiados por el catión orgánico. Lagaly (1982) propone que un catión tipo n-alkylpyridinium (similar al utilizado en este trabajo) se dispone en forma de dos capas (bilayer), como se muestra en forma esquemática en la Figura 2.

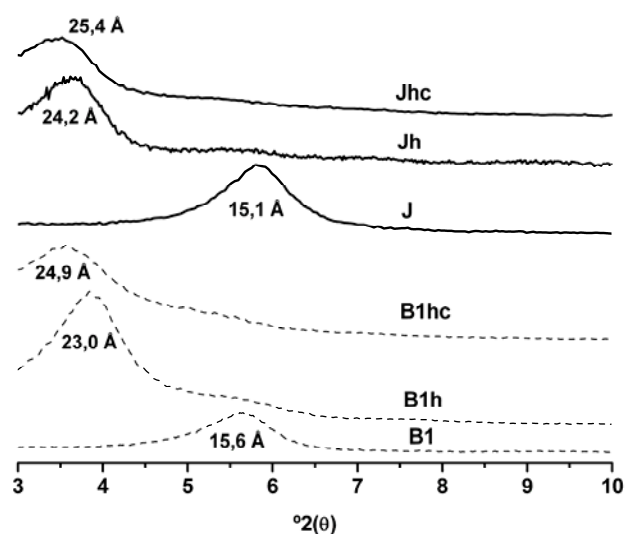


Figura 1. Espaciados interlaminares de los minerales arcillosos por difracción de rayos X: naturales (J, B1); posterior al tratamiento con el orgánico (Jh, B1h) y luego de la retención del colorante (Jhc, B1hc).

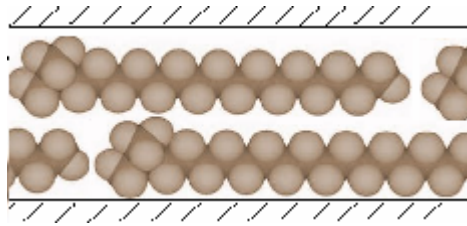
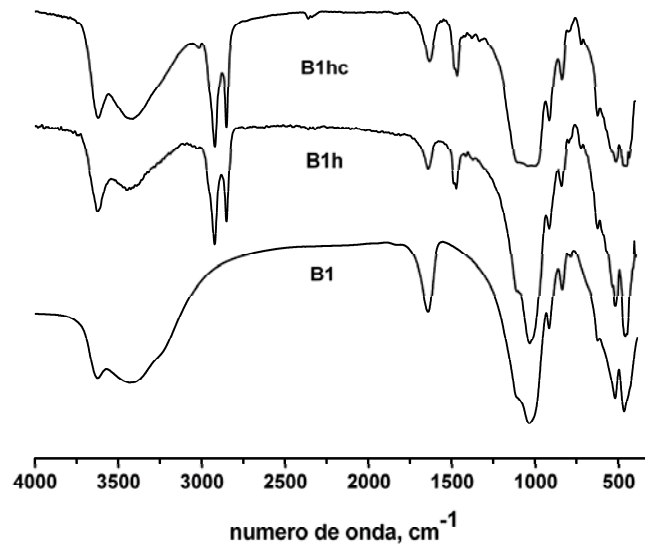
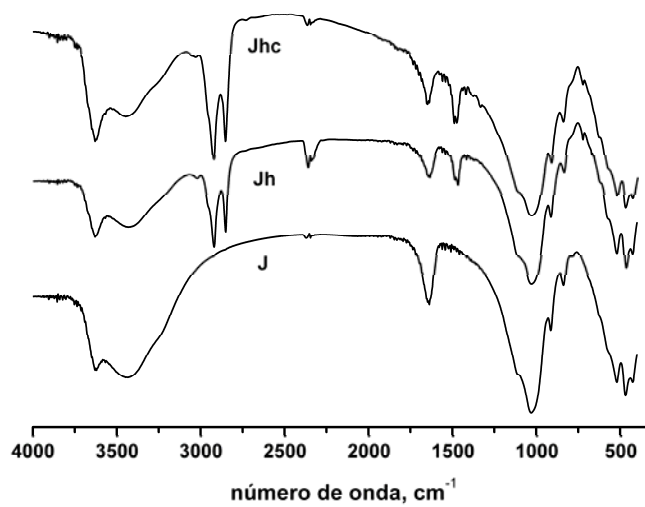


Figura 2. Disposición de los HDTMA<sup>+</sup> entre las láminas de las arcillas.



a



b

Figura 3. Espectros en el infrarrojo de las bentonitas naturales, tratadas con HDTMA y luego del contacto con el colorante negro ácido.

El espectro en el infrarrojo de la muestra J y B1 (Figura 3) presentó bandas a 3623 (Al-Mg-OH estiramiento), 3438 (H-O-H estiramiento), 1110 (Si-O-Si estiramiento), 1025 (Si-O-Si estiramiento), 914 (Al<sub>2</sub>OH flexión), 837 (Al-Mg-OH flexión), 519 (Si-O-Al flexión) y 463 cm<sup>-1</sup> (Si-O-Si flexión), típicas de la especie mineralógica montmorillonita (Farmer, 1974). Luego del tratamiento con el catión HDTMA se han observado nuevas bandas que pertenecen al catión mencionado, ubicadas a 2920 cm.<sup>-1</sup> y 2849 cm.<sup>-1</sup> correspondientes al modo asimétrico y simétrico de la unión metileno, C-H, respectivamente. Las bandas a 1473 y 722 cm.<sup>-1</sup> son asignadas de los modos “tijera” y “balanceo” del metileno, respectivamente (He y col., 2004).

Es importante resaltar que la presencia del orgánico y del colorante no afectaron las bandas correspondientes a las uniones Si-O-Si estiramiento, Al-Al-OH, Mg-Al-OH, Si-O-Al<sup>IV</sup> y Si-O-Si grupos del mineral arcilloso montmorillonita.

La presencia del catión orgánico en la esmectita, mineral arcilloso principal de las bentonitas utilizadas, originó un aumento considerable del espaciado interlamilar y además desplazó parte del agua presente en la arcilla observado por espectroscopia en el infrarrojo.

### Retención del colorante

La capacidad de retención de las bentonitas orgánicas para el colorante en estudio, en función del tiempo de contacto, se muestra en la Figura 4. Se puede observar que el aumento en la relación sólido/solución colorante favorece el mayor porcentaje de retención variando entre un 25 y 98 %, para ambas muestras y para todos los tiempos estudiados.

El espaciado interlamilar de las bentonitas orgánicas luego de la retención del colorante, observado por difracción por rayos X (Figura 1) muestra un desplazamiento en el espaciado, lo cual indicaría que el colorante se ha situado entre las laminas junto con el catión orgánico que posee la bentonita preparada en este estudio.

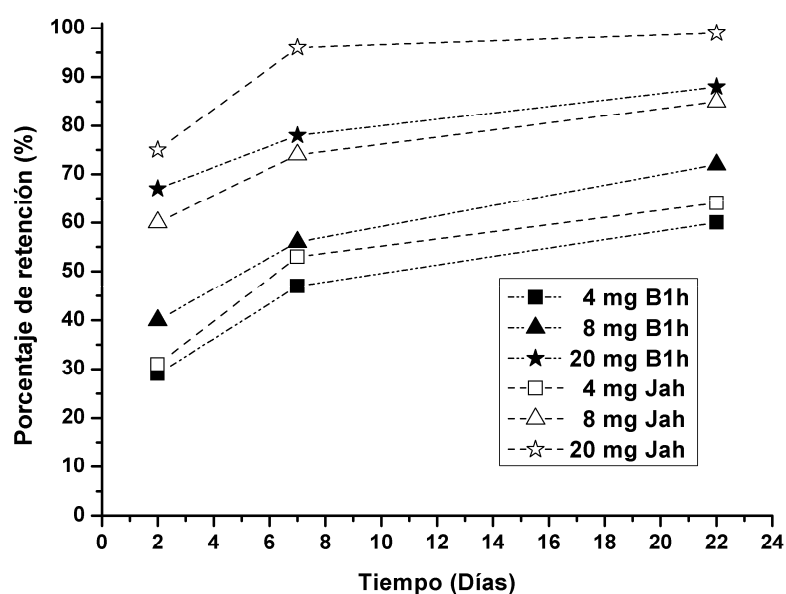


Figura 4. Porcentaje de retención de colorante en función del tiempo de contacto para distintas relaciones sólido/solución.

Por otro lado, los resultados mostrados en la Figura 4 indican que la muestra Jh posee una mayor capacidad de retención respecto a la B1h, probablemente atribuido a un mayor espaciado interlamilar como se muestra en la Figura 1, cuyos valores son 24,2 y 23,0 Å, respectivamente.

Por análisis infrarrojo, el colorante disminuyó la intensidad la banda del agua a  $3430\text{ cm}^{-1}$ , debido a la influencia del catión orgánico.

## Conclusiones

La presencia del catión orgánico en la esmectita, mineral arcilloso principal de las bentonitas, originó: a) un aumento considerable del espaciado interlamilar alcanzando valores de 24,2 y 23,0 Å; y b) desplazó parte del agua presente en la arcilla observado por difracción de rayos X y espectroscopia en el infrarrojo, respectivamente.

El colorante retenido afectó el arreglo del catión orgánico ubicado en el espaciado interlamilar de la bentonita orgánica.

Los sólidos preparados permitieron retener altos contenidos del colorante negro ácido, frecuentemente presente en los efluentes de curtiembres.

Los minerales arcillosos estudiados aumentaron considerablemente su capacidad de retención del colorante, luego de sus modificaciones con una sal de amonio cuaternario.

La arcilla de origen argentino proveniente de la zona de San Juan mostró una mayor retención.

Un análisis global desprende que este tipo de minerales arcillosos podrían ser considerados como un potencial adsorbente de colorantes presentes en efluentes de la industria del curtido.

## Bibliografía

- Bailly, J.; Volzone, C.; Cantera, C. y Greco A. Modified bentonites as adsorbents for retaining anionic dyes used in tanning industry. Proceedings of the XXXI IULTCS Congress, Valencia, Spain, - September 27th-30th, 2011.
- Farmer. V.C. The Infrared Spectra of Minerals. Monograph 4. Mineralogical, 1974.
- He, H.; Frost, L.R.; Zhu, J. Infrared study of HDTMA<sup>+</sup> intercalated montmorillonite. *Spectrochimica Acta, Part A*, 60, 2853-2859, 2004.
- Lagaly, G. *Layer charge heterogeneity in vermiculites*. *Clays Clay Minerals*, 30, 215-222, 1982.
- Volzone, C.; Gallegos, N.; Canteras, C.; Huck, L.; Robledo Candia, L. Retención del colorante negro ácido 210 por una bentonita modificada. Libro XI Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales, Neuquén, Argentina, 409-413, 2012.
- Volzone, C. y Garrido, L.B. Use of modified hydroxy-aluminum bentonites for chromium(III) removal from solutions. *Journal of Environmental Management*, 88, 1640-1648, 2008.