

## MODIFICACIÓN QUÍMICA DE ARCILLAS Y SU APLICACIÓN EN LA RETENCIÓN DE COLORANTES

**Erika G. Tuesta<sup>1</sup>, Magali Vivas<sup>2</sup>, Rosario Sun<sup>2</sup> y Abel Gutarra<sup>1</sup>**

### RESUMEN

Se aplicó un tratamiento termoácido a una arcilla natural, proveniente de la región central del Perú, con alto contenido de esmectitas. La arcilla activada en solución ácida de HCl 2N a 90 °C fue probada como material adsorbente de colorantes tipo azoico utilizados en la industria textil. Los efectos de la activación sobre la estructura y composición de la arcilla fueron seguidos por FRX, SEM, DRX, área específica BET y FTIR. Los principales resultados de esta caracterización mostraron que se trataba de un tipo de esmectita llamada montmorillonita con una relación Si/Al de 5,39. Luego de ser sometida a un proceso de termoactivación, el área superficial se incrementó de 66 a 90 m<sup>2</sup>/g, y el espaciado basal (espacio interlamina) aumentó de 11,79 Å hasta 16,06 Å. El estudio del fenómeno de adsorción se realizó con los siguientes colorantes: rojo 80 y azul 71. Los resultados muestran que la arcilla activada puede incrementar su capacidad de adsorción de colorantes textiles en 30 veces respecto a la arcilla natural. Las isotermas tanto para el colorante rojo como el azul son isotermas del tipo L para sistemas líquido-sólido; ambas isotermas muestran adsorciones favorables ya que a bajas concentraciones de equilibrio la tendencia de la curva es creciente. Para un tiempo de equilibrio de 15 min, un gramo de arcilla activada pudo adsorber como máximo 75 mg de colorante azul y 30 mg de colorante rojo.

**Palabras clave:** arcilla, esmectita, bentonita, adsorción, colorantes azoicos, arcillas activadas

### ABSTRACT

A thermoacid treatment was applied to a natural clay, from the central region of Peru, with high content of smectites. The clay activated in acid solution of HCl 2N to 90 °C was proven like adsorbent material of used azo color type in the textile industry. The effects of the activation on the structure and composition of the clay were followed by FRX, SEM, DRX, specific area BET and FTIR. The main results of this characterization showed that it was a type of smectite called montmorillonite with a Si/Al relation of 5,39. After being put under a thermoactivation process, the superficial area was increased from 66 to 90 m<sup>2</sup>/g, and the basal spaced one (interlayer space) increased of 11.79 Å until 16.06 Å. The study of the adsorption phenomenon was made with the following coloring: red 80 and blue 71. The results show that the activated clay can increase its capacity of adsorption of textile coloring in 30 times with respect to the natural clay. The isotherms, as much for the coloring red as the coloring blue, are isothermal of type L for systems liquid-solid; both isotherms show favorable adsorptions since too low concentrations of equilibrium the tendency of the curve is increasing. For a time of balance of 15 min, a gram of activated clay could adsorb 75 mg of coloring blue and 30 mg of coloring red.

**Keywords:** clay, smectite, bentonite, adsorption, azo colors, activated clays

<sup>1</sup> Laboratorio de Catálisis y Medio Ambiente. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Ingeniería. Av. Tupac Amaru 210. Lima 31. PO Box 31139. E-mail: agutarra@uni.edu.pe

<sup>2</sup> Sección Química. Dpto de Ciencias. Universidad Católica del Perú. Av. Universitaria Cuadra 18. San Miguel. Lima 32. E-mail: msun@pucp.edu.pe

### I. INTRODUCCIÓN

Bentonita es el nombre genérico comercial de un grupo de minerales arcillosos cuyo componente principal lo constituyen las esmectitas. Estos minerales son aluminosilicatos laminares bidimensionales. Su estructura básica es del tipo 2:1; está formada por dos capas de tetraedros de  $Si^{4+}$ , y una capa octaédrica de  $M = Al^{3+}, Mg^{2+}$  o  $Fe^{2+,3+}$  como se muestra en la Figura 1. Cuando moléculas polares son insertadas entre las capas, las láminas se abren exponiendo de esta manera su superficie interna. Otra forma de aumentar el área expuesta es modificando la polaridad de la superficie mediante un tratamiento ácido y térmico (activación termoácida), este último permite, además, eliminar carbonatos y otros óxidos que se pueden encontrar como impurezas (que en forma natural contiene la arcilla), y lo más importante, es que genera centros ácidos ( $H^+$  y/o  $H_3O^+$ ) que la convertiría en un potencial material para ser empleado en adsorción<sup>1-4</sup>. Durante el proceso de activación, los protones atacan a los grupos OH de las capas internas de la estructura laminar. Esta deshidroxilación produce, a su vez, la eliminación de los cationes metálicos (aluminios) de los sitios octaédricos generando un nuevo poro, como se puede apreciar de la Figura 2.

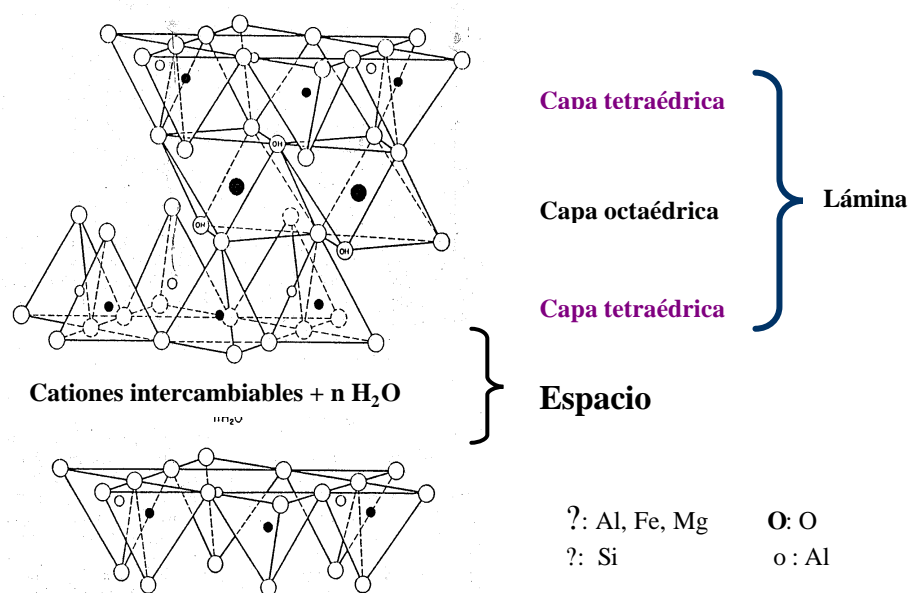
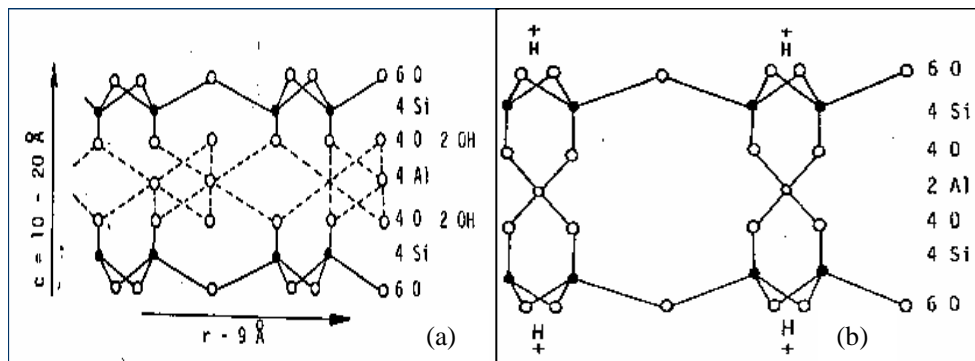


Figura 1. Estructura laminar de la arcilla



**Figura 2.** Estructura de la montmorillonita (a) antes del ataque ácido y (b) después del ataque con  $\text{HCl } 2\text{N}$  y  $90\text{ }^\circ\text{C}$  <sup>3</sup>

Por otro lado, el incremento de industrias que provocan la elevación de los niveles de contaminación ponen en peligro la biodiversidad y en riesgo la salud humana. Para el caso particular de la industria textil, después de un proceso típico de teñido, permanece una gran variedad de sustancias químicas contaminantes, entre ellas los colorantes que no se fijan a las fibras textiles. Existe una gran variedad de colorantes textiles, uno de los más utilizados corresponde al tipo AZO, cuya representación química simplificada es:  $\text{R}_1\text{-N=N-R}_2$  donde  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  representan grupos orgánicos y  $\text{-N=N-}$  es el grupo "AZO". Se ha reportado que algunos de estos colorantes y los subproductos que se derivan de su aplicación son cancerígenos <sup>5</sup>. Debemos indicar que los primeros intentos por descontaminar estos efluentes textiles por la técnica de biodegradación han mostrado resultados negativos.

En los últimos años se ha producido un enorme crecimiento tanto en la puesta a punto de equipos, instalaciones correctoras, así como el desarrollo de tecnologías alternativas respetuosas con el medio ambiente. Muchas de estas tecnologías están basadas en la retención del contaminante en un medio sólido que haga fácil su manipulación y/o posible recuperación del material, como es el caso de la adsorción.

El objetivo que se persigue a través de este trabajo es darle un uso como material adsorbente a la arcilla del tipo montmorillonita, previa purificación y modificación estructural a través de un tratamiento termoácido (evaluado mediante una caracterización físico-química), y estudiar su aplicación en la retención de los colorantes del tipo azoico provenientes de los efluentes textiles.

## II. PARTE EXPERIMENTAL

### 1. Materiales

Para este trabajo se utilizó una arcilla natural procedente de la región central del Perú.

### Colorantes azoicos

Los colorantes empleados fueron del tipo directo, llamados así por su afinidad por las fibras celulósicas, a las que tiñen directamente. La presencia de uno o más grupos azo en la estructura del colorante da origen a la coloración. Estos colorantes se usan frecuentemente en la industria textil para el teñido de productos de gran volumen de ventas como son los jeans.

**Rojo 80** (*Índice de color 35780*). Presenta 6 grupos  $\text{SO}_3^-$ , 4 enlaces azo y 2 grupos hidroxilos, además de dos amidas. Su estructura se muestra en la Fig. 3. Este colorante es soluble en agua, ligeramente soluble en etanol e insoluble en otros solventes orgánicos.

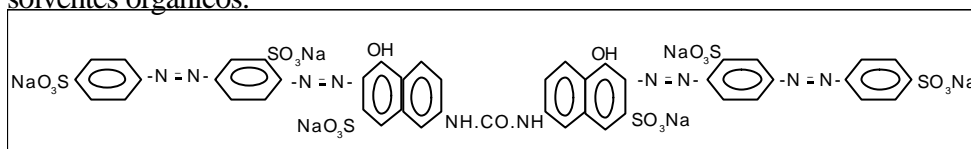


Figura 3. Estructura del colorante Rojo 80

**-Azul 71** (*I.C. 34140*). Presenta 4 grupos  $\text{SO}_3^-$ , 3 enlaces azo, 1 grupo hidroxilo y una amina primaria (Fig. 4). Es soluble en agua, ligeramente soluble en etanol e insoluble en otros solventes orgánicos.

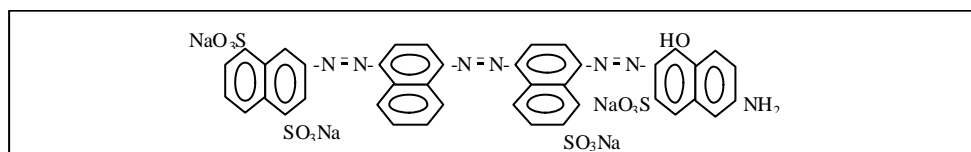


Figura 4. Estructura del colorante Azul 71.

## 2. Métodos

### Obtención de la fracción ? 2 ? m

La arcilla natural fue molida y tamizada en una malla no mayor a 30 U.S. Standard, con el objeto de retirar partículas mayores. Luego, se le aplicó un proceso de sedimentación controlada para separar la fracción montmorillonítica ? 2 ? m, de otras fracciones constituidas por impurezas, usualmente feldespato, cuarzo y mica.

### Termoactivación

En esta etapa la arcilla, ya tratada anteriormente, se puso en contacto con una solución de ácido clorhídrico HCl 2N, en una relación de 10 mL de ácido/g de arcilla, en un reactor con reflujo, manteniendo todo el sistema en agitación y a una temperatura constante de 90 °C por 2 horas. Luego se lavó el material hasta

la eliminación total de cloruros (verificado por medidas de conductividad) y se secó en estufa a 60 °C por 16 horas. Finalmente, se procedió a la molienda hasta un tamaño de partícula de 0.45 mm y se calcinó a 200 °C por 2 horas.

Los diferentes estados por los que pasa la arcilla durante su preparación se analizaron independientemente, y son los que se muestran en la tabla 1.

**Tabla 1. Diferentes estados de la arcilla durante su preparación y su respectivo proceso**

Abreviación	Estado	Proceso
Nat	Arcilla natural	Molienda y tamizado
Pur	Arcilla purificada	Separación de impurezas por decantación. Secado en aire a 90 °C, por 2 h.
Act	Arcilla activada	Activada con HCl 2N, 90 °C con reflujo. Secado en aire a 60°C, por 16 h.
Act+Calc	Arcilla activada y calcinada	La arcilla activada se calcinó en aire a 200 °C por 2h.

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 1. Caracterización físico-química de la muestra de arcilla

##### Análisis elemental

Los análisis de fluorescencia de rayos X (FRX) se realizaron con un equipo PW 1480 Xray Spectrometer PHILLIPS con el cual se determinó la relación de Si/Al en la arcilla.

En la tabla 2 se muestran los porcentajes de abundancia de diferentes elementos en la arcilla natural y activada, siendo predominantes los de aluminio y silicio. La relación de Si/Al de la arcilla natural es de 5,06 y la activada es de 6,75, esta diferencia se debe a que el proceso de activación produce la extracción de aluminio estructural y de cationes de intercambio.

**Tabla 2. Análisis químico por FRX de los elementos encontrados en la arcilla**

Elementos	Arcilla natural (%)	Arcilla activada (%)
Si	67,83	74,32
Al	12,58	11,01
Fe	11,28	10,89
Mg	2,27	1,35
Ca	1,82	0,262
K	1,32	0,728
Cl	1,19	0,478

Las proporciones de Si y Al de la arcilla natural obtenidas en el presente trabajo están de acuerdo con lo reportado en la bibliografía <sup>6</sup> para arcillas del tipo bentonita, donde se señala que la relación Si/Al se encuentra en el rango de 4-6.

### Análisis morfológico

Los estudios morfológicos se llevaron a cabo por microscopía electrónica de barrido en un equipo PHILIPS SEM 505DX 4 PRIME-EDAX PV910, con el objeto de observar los cambios producidos por la termoactivación en la arcilla (Fig. 5).

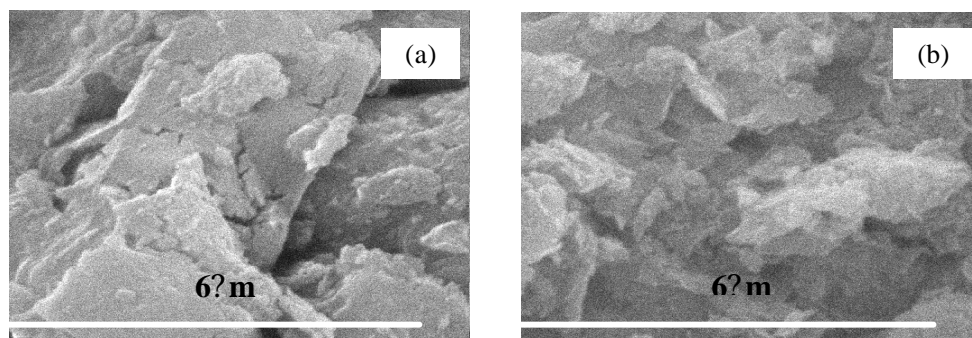


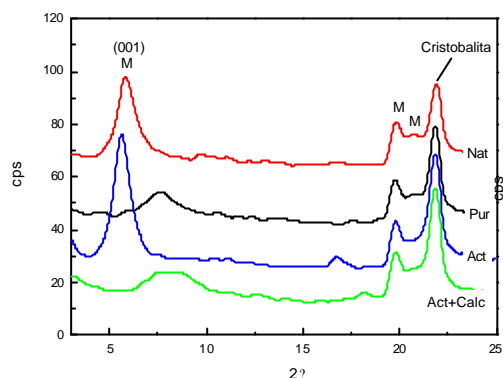
Figura 5. a) Arcilla natural. b) Arcilla activada

Las micrografías fueron tomadas a 10 000 aumentos y con una escala de 6,43 μm (Fig. 5). La comparación de las micrografías revela que la activación uniformiza el tamaño de partícula y que éstas tienen forma de láminas de aproximadamente 2 μm.

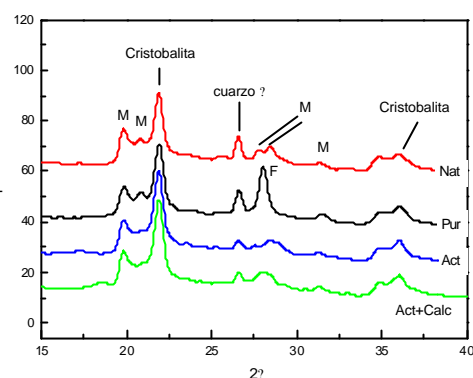
### Difracción de rayos X

Para estos ensayos se utilizó un difractómetro PW 1732 PHILLIPS para muestras en polvo. En la Fig. 6 se aprecian los difractogramas de las diferentes muestras para pequeños ángulos de Bragg. Los picos principales de la arcilla estudiada corresponden al tipo montmorillonita, que denominamos como M, de acuerdo con los patrones de difracción provenientes de la base de datos JPCSD (Joint Committee Powder Diffraction Standard). A partir de la ecuación de Bragg se calculó que el espaciado  $d_{001}$  de la arcilla natural es 15,37 Å y una vez purificada y secada, el valor disminuye a 11,79 Å a consecuencia del secado a 90 °C en aire, por 24 h.

Al activarse, el espaciado se incrementó a 16,06 Å (Fig. 6), lo que sugiere que el tratamiento con ácido a 90 °C produce la intercalación de agua (o hidronio según algunos autores<sup>7</sup>) en el espacio interlamina. Cuando esta muestra es calcinada a 200 °C por 2 h, el agua intercalada es extraída, lo que provoca disminución en la distancia interlamina  $d_{001}$  y el desplazamiento del pico a mayores ángulos ( $2\theta \sim 7,5^\circ$ ).



**Figura 6.** Difractograma de las muestras para ángulos bajos

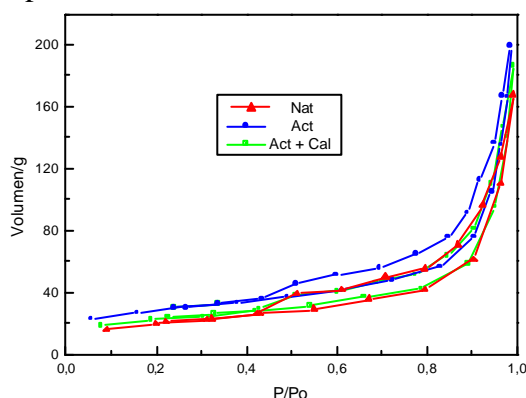


**Figura 7.** Difractogramas para ángulos intermedios. M: montmorillonita, F: feldespato

Los difractogramas de la Fig. 7 muestran que permanecen impurezas como cristobalita ( $21,9^\circ$ ), cuarzo ( $26,6^\circ$ ) y feldespato ( $28^\circ$ ). Los dos primeros picos mantienen su intensidad luego de purificar la arcilla, mientras que se observa la aparición de un pico de feldespato (F). Cuando la arcilla es activada, se produce la disminución de los picos de cuarzo y feldespato debido al ataque del ácido.

### Análisis textural

Se realizó el análisis textural de las muestras a partir de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K obtenidos con un equipo Omnisorb  $N_2$ . Las isothermas corresponden al Tipo IV de la clasificación B.D.D.T.<sup>8</sup>. La parte inicial de las isothermas (a bajas presiones relativas) corresponden a la formación de la monocapa, y la restante a la adsorción en multicapas. De acuerdo a la Fig. 8, la subida poco acentuada de las isothermas a presiones bajas, nos señala la escasa presencia de microporos. La forma de la curvas a presiones mayores indica la presencia de mesoporos.



**Figura 8.** Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de las arcillas natural, activada y calcinada

Según lo establecido por la teoría del área específica BET, a presiones relativas menores que 0,4 se grafica  $(1/V)\{P_o/(P_o - P)\}^{-1}$  vs  $P/P_o$ , de donde se obtiene el volumen molar de la monocapa  $V_m$ ; las otras variables son:  $V$  es el volumen adsorbido a una presión  $P$ ;  $P_o$  la presión de saturación y  $m$ , es la masa adsorbente en gramos.

En la tabla 3 se muestra los valores de las áreas específicas BET de las diferentes muestras.

**Tabla 3. Áreas específicas de las diferentes arcillas**

Arcilla	Area específica BET (m <sup>2</sup> /g)
Nat	66
Act	90
Act + Calc	71

Comparando las isotermas obtenidas para las diferentes muestras (Fig. 8) se observa que los ciclos de histéresis corresponden al tipo H3 originados por porosidades de tipo laminar<sup>8,9</sup>. En este caso se observa que el proceso de activación incrementa el área específica de la arcilla.

#### **Espectroscopía infrarroja**

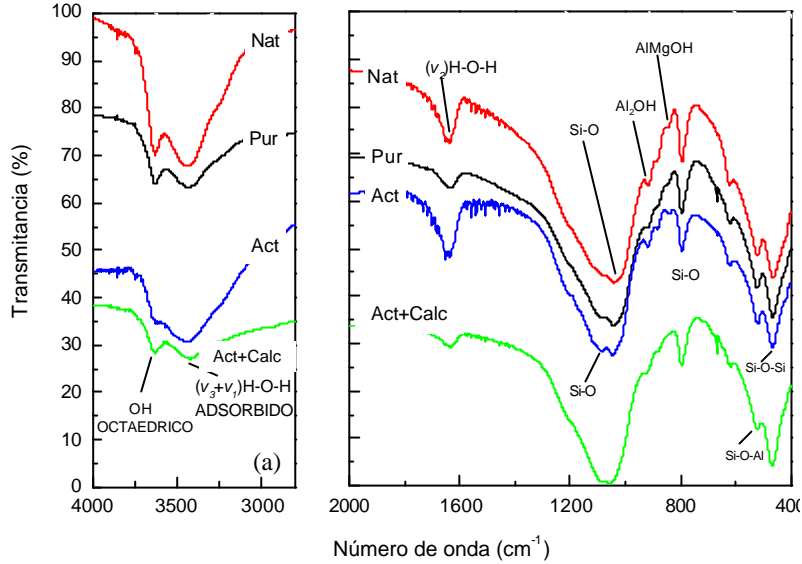
Los espectros infrarrojos fueron obtenidos en un equipo IFS 66 BRUKER ASPECT 1000 por transmitancia, diluyendo la muestra en KBr<sub>(s)</sub>.

En la Fig. 9 (a) se aprecia la banda de vibración a 3 620 cm<sup>-1</sup> que corresponde a los enlaces de hidrógeno del agua interlaminar con los oxígenos superficiales. Esta banda se puede solapar con la vibración de tensión producida por los hidroxilos en la capa octaédrica<sup>10,11</sup>. Además, presenta variaciones en su anchura debido a las sustituciones isomórficas del catión metálico.

La banda en 3 430 cm<sup>-1</sup> corresponde a los enlaces H-O-H y a la superposición de los modos stretching asimétrico  $\nu_3$  y stretching simétrico  $\nu_1$  del agua adsorbida, el cual podría ubicarse en las zonas externas o entre los espacios interlaminares de la arcilla<sup>9,10</sup>. La intensidad de esta banda aumenta con la activación ácida.

En la Fig. 9 (b) se observa la vibración H-O-H (1 628 cm<sup>-1</sup>) del modo bending  $\nu_2$  de agua adsorbida. Su intensidad disminuye al purificar la arcilla natural debido a que en la etapa final del proceso la muestra se seca a 90 °C durante 24 horas. Luego de la activación esta banda se incrementa, probablemente debido a la fuerte adsorción del agua en espacios interlaminares y al calcinarla a 200 °C por 2 horas, esta banda disminuye por la pérdida de agua.

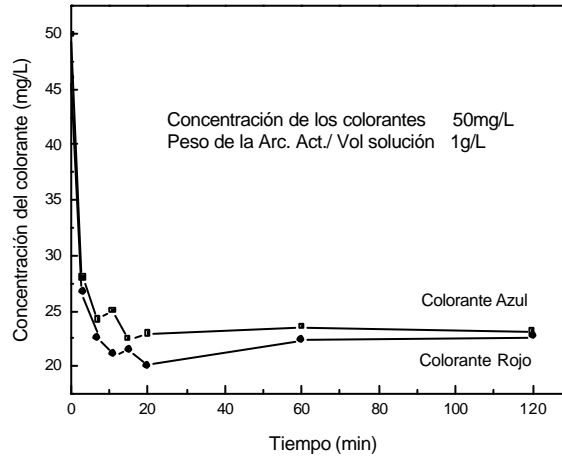




**Figura 9.** Espectro IR de las cuatro muestras de arcilla. (a) Zona de absorción de OH intralaminar y agua adsorbida. (b) Zona de absorción de agua adsorbida y vibraciones Si-O

Las vibraciones del enlace de Si-O en 1030 cm<sup>-1</sup> corresponden al modo stretching; las bandas Si-O en 805 cm<sup>-1</sup>, 470 cm<sup>-1</sup> y 1100 cm<sup>-1</sup> corresponden al óxido de silicio amorfo. Esta última banda aumenta con la activación ácida<sup>12,13</sup>. Según Farmer<sup>11</sup> en la región por debajo de los 500 cm<sup>-1</sup> las vibraciones de deformación del Si-O son sensibles a la naturaleza y al número de cationes octaédricos presentes; en este caso Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>. Las vibraciones intralaminares Al<sub>2</sub>OH (916 cm<sup>-1</sup>) y AlMgOH (844 cm<sup>-1</sup>) no presentan modificaciones notables durante la activación.

## 2. Cinética e isothermas de adsorción



**Figura 10.** Cinética de adsorción de los colorantes azul y rojo

La relación de la concentración del colorante con el tiempo de adsorción permitió determinar el tiempo de equilibrio, es decir el tiempo a partir del cual la arcilla activada no adsorbe más colorante, en este caso, este tiempo fue de 15 minutos para ambos colorantes. La concentración inicial de los dos colorantes fue de 50 ppm tal como se muestra en la Fig. 10.

Teniendo en cuenta el tiempo de equilibrio se determinaron las isotermas de adsorción de cada colorante. Para efectos comparativos se realizaron las pruebas de adsorción tanto sobre arcilla activada como natural. La capacidad de adsorción de un adsorbente se determina por su tipo de isoterma. Cuanto mayor sea el peso de colorante adsorbido por peso de adsorbente ( $q_e$ ) para una misma concentración de colorante, mayor será su capacidad de adsorción.

En la Fig. 11 se aprecian las isotermas de adsorción de la arcilla activada y natural para los colorantes rojo (a) y azul (b). Para ambos colorantes se aprecia un incremento notable de la capacidad de adsorción de las arcillas activadas respecto a las naturales. El colorante azul se adsorbe cinco veces más que el rojo para concentraciones de equilibrio de 6 mg/L.

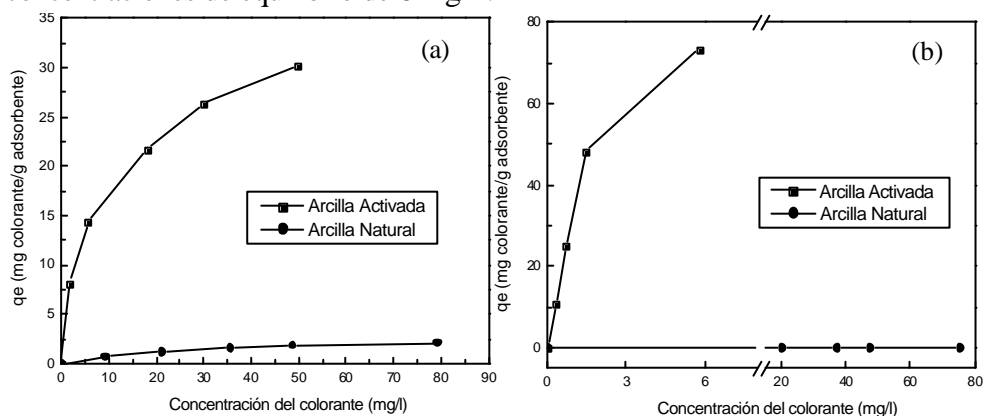


Figura 11. Isotermas de adsorción de los colorantes rojo (a) y azul (b)

#### IV. CONCLUSIONES

Las pruebas realizadas por DRX y FRX indican que la arcilla es una montmorillonita con una relación Si/Al = 5,39. Durante el proceso de activación se extrae aluminio de la capa octaédrica de la arcilla, de manera que la relación de Si/Al en la arcilla activada fue de 6,8. Este proceso también produce un incremento del área superficial de 66 a 90 m<sup>2</sup>/g, y del espaciado basal (espacio interlamilar), el cual aumentó de 11,79 Å hasta 16,06 Å.

Los resultados demuestran claramente que la termoactivación ácida incrementa la capacidad de adsorción de las arcillas naturales. Para el colorante rojo el aumento es de 15 veces y en el caso del colorante azul la arcilla natural tiene

adsorción casi nula. Sin embargo, una vez activada puede retener aproximadamente 70 mg de colorante/g de arcilla a una concentración de equilibrio del colorante de 5 mg/L.

### V. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Instituto de Investigación de la Facultad de Ciencias de la UNI, al Departamento de Ciencias -Sección Química de la PUCP, a la Red Temática VF CYTED, al Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas CINDECA (Argentina) y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONCYTEC) por su apoyo para la realización del presente trabajo.

### VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Cornelis Klein y Cornelius S. Hurbult, Manual of Minerology, Jhon Wiley & Sons, INC., Canadá, 1999.
2. José Manuel Domínguez e Isaac Schifter. "Las arcillas: El barro noble". Fondo de Cultura Económica, México, 1992.
3. M. Vivas, M.R. Sun Kou, A. Gutarra, A. y E.T. Gabriel. "Eliminación de colorantes tipo azoico de efluentes textiles mediante adsorción y fotocatalisis". Actas de la Reunión de la Sociedad Española de Catálisis SECAT, Málaga-España, 2003.
4. Erika G. Tuesta, Magali Vivas, Rosario Sun Kou y Abel Gutarra. "Estudio de la adsorción de colorantes textiles sobre arcillas termoactivadas". IV Curso Taller Iberoamericano sobre Adsorbentes para la Protección Ambiental, Lima, 2003.
5. H.N. Ince, M.I. Stefan, J.R. Boldon. *Journal Adv. Oxid. Technol.* 1977. **2 (3)** 442-448.
6. Hasem Fayad. "Evaluación de arcillas activadas como adsorbentes de efluentes industriales con contenido de cromo". Tesis de Grado. Facultad de Ingeniería Química. Universidad Nacional de Ingeniería. Lima -Perú. 1998.
7. D.M. Moore, R.C. Reynolds. "J. X-Ray Diffraction and Identification. Analysis of Clay Minerals". Oxford University Press. 1997.
8. S.J. Gregg and K.S. Sing. "Adsorption Surface Area and Porosity". Academic Press. Londres. 1982. pp.1-10.
9. M.R. Sun Kou. "Catalizadores de Cobre Soportados sobre Silicatos Naturales y Pilarados para la transformación de Metanol a Formiato de Metilo e Hidrocarburos". Tesis Doctoral. Universidad Complutense. Madrid-España, 1994.
10. P. Fenoll Hach -Alf and J.L. Martin Vivaldi. Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química. 1970. **Vol LXVI. N° 2** 141.
11. V.C. Farmer "The infrared Spectra of Minerals", Ed. Miner. Soc. London 1974.
12. K. Nakamoto "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination compounds". Ed. John Wiley & Sons. Inc. 1997.
13. J. Madejová. *Vibrational Spectroscopy*. 2003, **31**, 1-10.
14. T. Fernandez. *Boletín de la Sociedad Española CERM*. 1972, **11(6)** 366.