

SÍNTESIS DE MATERIALES DE ALTO IMPACTO Y BAJO COSTO PARA REMOCIÓN DE [F⁻] DE AGUA PARA CONSUMO

Vargas Zamarripa Dulce Marlene¹, Peñafior Galindo Tania Guadalupe², Martínez Rosales J. Merced³

¹ [Licenciatura Química, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [dm.vargaszamarripa@ugto.mx]

² [Laboratorio de Síntesis y Caracterización de Materiales, Centro de Investigaciones Químicas Inorgánicas, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [tania20087@hotmail.com]

³ [Laboratorio de Síntesis y Caracterización de Materiales, Centro de Investigaciones Químicas Inorgánicas, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [mercedj@ugto.mx]

Resumen

La presencia de fluoruros en efluentes acuosos puede ser debido a efectos naturales o actividades antropogénicas, y representa un grave problema de contaminación, que afecta directamente la calidad del agua para consumo humano. En este trabajo se realizó la síntesis de hidróxido doble laminar Al/Mg X= 0.20 y alúmina activada preparada a partir del precursor pseudo-boehmita. Estos materiales fueron sintetizados por un método de precipitación de hidrólisis basado en la adición lenta de las soluciones preparadas a partir de los reactivos de grado industrial y luego los materiales obtenidos se calcinaron a 550 °C. Se analizó la concentración de flúor en una solución de concentración conocida (10 mg/L) preparada a partir de un estándar, además se analizaron también dos muestras de agua de dos comunidades donde se han reportado altos niveles de contaminación por flúor en el estado de Guanajuato mediante un método potenciométrico utilizando un electrodo selectivo de flúor. La composición química elemental en las superficies de la alúmina y la mezcla de óxidos se determinó mediante espectroscopia IR y para la determinación de estructuras amorfas o cristalinas se utilizó el equipo de DRX, resultando Al-Mg X=0.20 un material de carácter cristalino y γ -Al₂O₃ un material amorfo. Mediante curvas de decaimiento de concentración, γ -Al₂O₃ presentó una mayor capacidad de adsorción de [F⁻], resultado esperado debido a las características del material.

Abstract

The presence of fluoride in aqueous effluents can be due to natural effects or anthropogenic activities, and represents a serious pollution problem, which directly affects the quality of water for human consumption. In this paper the synthesis was performed calcined laminar double hydroxide Al/Mg X = 0.20, and activated alumina prepared by the pseudo-boehmite precursor. These materials were synthesized by a precipitation hydrolysis method based on the slow addition of solutions prepared from industrial-grade reagents and then the materials obtained were calcined at 550 °C. A solution of 10 ppm from a standard was prepared and also two samples corresponding waters of communities that have reported high levels of contamination by fluoride in the state of Guanajuato were analyzed. Fluoride concentration was analyzed in a solution of known concentration (10 mg / L) prepared from a standard addition also two water samples from two communities reported high levels of contamination by fluorine in the state of Guanajuato were analyzed using a potentiometric method using a fluoride selective electrode. The elemental chemical composition at surface of the alumina and the oxide mixture was determined by means of IR spectroscopy and for to determine these materials are crystalline or amorphous the equipment of XRD was used, resulting Al-Mg X=0.20 crystalline material character and γ -Al₂O₃ amorphous material. By concentration decay curves, γ -Al₂O₃ has a higher adsorption capacity [F⁻], result expected due to material characteristics.

INTRODUCCIÓN

El flúor es un elemento común que frecuentemente puede ser encontrado en aguas subterráneas. En un estrecho rango de concentración de 0.5-1.5 mg/L, el flúor contenido en agua debería ser bueno para la salud humana, sin embargo, cuando la ingesta de flúor es mayor a la concentración de 1.5 mg/L, se presentan enfermedades óseas, osteoporosis, artritis, cáncer y manchas en los dientes [1].

La presencia de flúor en efluentes acuosos puede ser debido a efectos naturales o actividades humanas, y representa un grave problema de contaminación, que afecta directamente a la calidad del agua para consumo humano [2].

En México, millones de personas padecen los efectos en salud provocados por agua de consumo de mala calidad. Concentraciones arriba de las establecidas por la Modificación a la NOM-127-SSA han sido reportadas en comunidades de la mayoría de los estados de nuestro país: Baja California Norte, Durango, Aguascalientes, Zacatecas Guanajuato, Sonora, Chihuahua, Chiapas, Coahuila, Nuevo León, Sinaloa, San Luis Potosí, Jalisco, Michoacán, Querétaro, México, Hidalgo, Chiapas, Puebla [3]. Por lo tanto, es necesario conocer los métodos adecuados para eliminar el exceso de iones de fluoruro en agua. Las técnicas tradicionales para eliminar fluoruro incluyen precipitación química, electrodiálisis, ósmosis inversa, intercambio iónico y adsorción [4,5].

Entre estos métodos, la adsorción se ha utilizado ampliamente para la eliminación de fluoruro en términos de coste, simplicidad de diseño y operación [6].

Adsorbentes basados en metales de tierras raras han sido ampliamente estudiados como potenciales adsorbentes de fluoruro debido a la alta capacidad de adsorción [7].

Sin embargo, el alto precio y el mal desempeño de adsorción en condiciones neutras o alcalinas limitan en gran medida su uso. Por lo tanto, es el deseo de desarrollar adsorbentes de bajo costo que pueden trabajar eficientemente bajo un amplio rango de pH. [8]

Se ha señalado que la pseudo-boehmita, la cual exhibe pobre cristalinidad en comparación con la fase de boehmita, es el precursor que requiere menos energía para la síntesis de γ -alúmina, por lo tanto, sería una materia prima útil durante la preparación de γ -alúmina.

La síntesis de pseudo-boehmita se puede llevar a cabo usando sulfato de aluminio e hidróxido de amonio, en un sistema de reacción en fase acuosa. Las condiciones de reacción tales como el pH, concentración de los reactivos y temperatura pueden inducir la formación de γ -AlO(OH)₃ (gibbsite) y α -Al(OH)₃ (bayerita); temperaturas más altas favorecen la formación de formas deshidratadas tales como α -AlO(OH) (diáspora) y γ -AlOOH (boehmita), el producto deseado [9].

Entre otros diversos absorbentes, periclase MgO, la cual se obtiene a partir de la brucita Mg(OH)₂, se considera que es un atractivo adsorbente para el fluoruro debido a su fuerte afinidad y alta capacidad de adsorción, no es tóxico y su solubilidad en agua es limitada [10]. Debido al alto punto isoeléctrico de 12.1- 12.7, MgO tiene una fuerte atracción electrostática hacia los iones de fluoruro en un amplio rango de pH. A partir de la mezcla de estos precursores de óxidos, se puede obtener otro tipo de materiales con alta capacidad de adsorción para eliminar aniones de soluciones acuosas llamados hidróxidos de doble capa (LDHs), los cuáles están cargados positivamente con una estructura de capas compuesta de cationes metálicos divalentes (Mg²⁺) y trivalentes (Al³⁺) que están coordinados octaédricamente por seis grupos hidroxilo [11].

La carga positiva puede ser equilibrada por aniones, tales como moléculas de carbonato y de agua situados entre los espacios de las capas. Después de la calcinación, los LDHs se transforman en una mezcla de óxidos mixtos, pero la estructura de LDH se destruye durante la calcinación. Los (LDHs) pueden recuperar su estructura después de una rehidratación, a este comportamiento se le conoce como 'efecto memoria'. [12].

MATERIALES Y MÉTODOS

Las materia primas de partida es una sal de aluminio $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ y una sal de magnesio (MgSO_4) grado industrial con bajo contenido de impurezas en el nivel de trazas (Fe), las cuales se disuelven en una proporción definida de agua destilada (I). Posteriormente se filtran para eliminar impurezas (II).

Para la preparación de HDL, la fracción molar es de Al/Mg $X=0.20$.

La preparación de síntesis de pseudo-boehmita (AlOOH) e Hidróxidos de Doble Capa (HDL) Al-Mg (Figura 1) comienza con la adición de 400 mL de agua destilada al matraz bola de fondo plano de tres bocas, el cual a su vez está equipado con un agitador magnético para mantener la solución en agitación constante, un termómetro para controlar la temperatura, entrada para flujo de gas amoníaco lo cual favorece la presencia de una fuente de hidroxilos ($\text{OH}'\text{s}$) que inducen a la hidrólisis-precipitación, entrada de manguera para el flujo de disolución de sulfato de aluminio $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ o la mezcla con sulfato de magnesio (MgSO_4) (IV) mediante una bomba peristáltica a una velocidad de goteo de 10 mL/min (III).

Los correspondientes precipitados se separan por filtración y se realizan lavados con abundante agua amoniacal y agua destilada (V).

La muestra se deja secar durante 24 h a una temperatura ambiente (VI). Se realiza la triturración de la muestra y posteriormente se introduce a horno durante 24 h a una temperatura de 60°C . Por último se calcina (511°C) la muestra en mufla (VII).

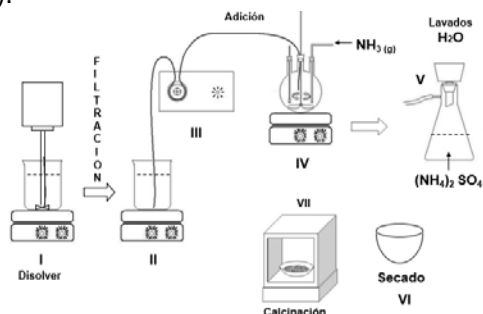


Figura 1: Diagrama generalizado para la síntesis de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con precursor pseudo-boehmita y el óxido mixto con HDL.

Caracterización de Materiales

Espectroscopía Infrarroja. Se empleó un Espectrómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier marca Bruker modelo Tensor 27 con óptica sellada y desecada, operado a temperatura ambiente y controlado por el paquete de computadora OPUS versión 6.5. Las muestras fueron analizadas en forma de pastilla, para ello se mezcló una porción de la muestra con KBr de pureza $\geq 99\%$.

La recolección de los espectros FTIR fue a los 32 scans, con una resolución de 4 cm^{-1} , en el rango de frecuencia de 4000 a 400 cm^{-1} . Para cada espectro obtenido, se restó el efecto de fondo del aire (background).

Difracción de Rayos-X. El análisis se realizó en un Difractómetro Siemens con un tubo de rayos-X con ánodo de cobre, operado a 30Kv y 20mA .

Determinación de concentración de Flúor en medio acuoso

La concentración de flúor en agua se determinó usando un potenciómetro (Orion 4 Star), equipado con un electrodo selectivo de fluoruro.

Datos decaimiento de concentración

Se preparó una solución de concentración conocida de $[\text{F}^-]$ 10 mg/L a partir de una solución estándar. Además se analizaron dos muestras de aguas de las comunidades de Hda. San Diego y Ciudad de los Niños situadas en San Luis de La Paz, Guanajuato.

El método de adsorción en lecho fijo o Batch (Figura 2) consta de un sistema con tubos de centrifuga de 50 mL (1) donde se coloca la solución previamente preparada y las dos muestras de agua con 0.1g del material adsorbente (4), manteniendo el sistema a temperatura constante en un baño de agua a 25°C (3) provisto de un recirculador (2) durante 1 día. El muestreo se realizó filtrando el material adsorbente en tiempos de 0.5h , 1h , 3h , 5h y 24h .

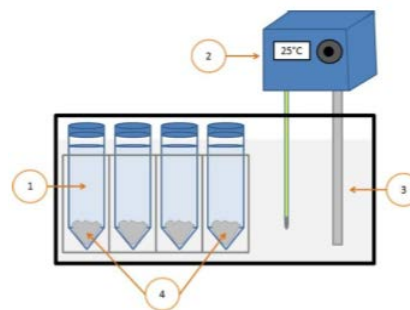


Figura 2: Esquema de un adsorbedor en lote.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Espectroscopia Infrarrojo

A continuación se muestra el espectro de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 3). Los picos principales que se observan en el espectro a una frecuencia de 3455 cm^{-1} , que corresponden a una banda de alargamiento para los grupos hidroxilos superficiales, son debido al precursor pseudo-boehmita secado solamente, es decir, no hubo una deshidroxilación completa. A la vez, se tiene la banda a 1635 cm^{-1} correspondiente a grupos -OH que hacen referencia a las moléculas de agua presente en la muestra. En la frecuencia 722 y 620 cm^{-1} , se observan los picos que corresponden a los enlaces O-Al-O .

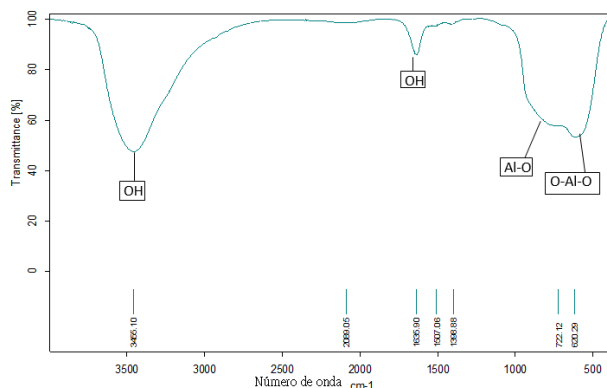


Figura 3: Espectro de IR de $\gamma\text{-Alúmina}$

En el espectro de HDL calcinado a $550\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 4), se pueden apreciar la banda de 3454 cm^{-1} , que corresponde al hidroxilo de la brucita y del agua molecular en 1631 cm^{-1} . Además las bandas que son características de los carbonatos en 1137 cm^{-1} casi desaparece y también en 678 cm^{-1} son debidas al alargamiento simétrico y asimétrico en la molécula. Además se observa una pequeña señal a 2906 cm^{-1} , ésta corresponde al enlace entre el Oxígeno y Magnesio.

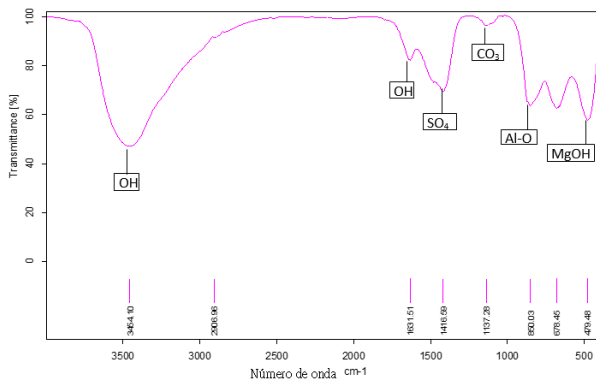


Figura 4: Espectro IR del óxido mixto Al/ Mg

Difracción de rayos-X

En base al patrón DRX mostrado (Figura 5) se puede concluir que el material es amorfo. También se muestran los índices de Miller reportados y los cuales concuerdan con los obtenidos en la caracterización y son típicos de una fase tipo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, a 37° (311), 39° (222), 45° (400) y 67° (440).

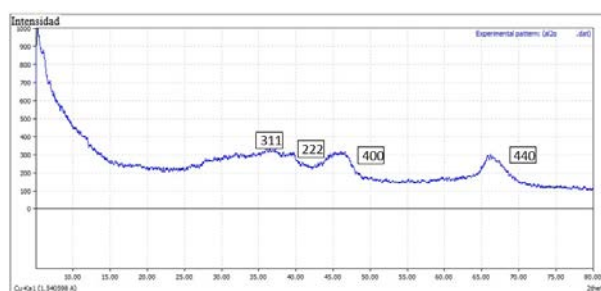


Figura 5: Patrón DRX de $\gamma\text{-Alúmina}$

En la (Figura 6) se tiene el difractograma del HDL calcinado a $550\text{ }^\circ\text{C}$. La calcinación ocasiona la transición a la fase cristalina del material original debido a la pérdida de carbonatos y moléculas de agua interlamina. Esta transformación se corrobora por la ausencia de picos característicos de la estructura de HDL, los cuales de acuerdo a la literatura reportada aparecen con los siguientes índices de Miller (003) en $2\theta=11.8^\circ$, (006) en $2\theta=23.66^\circ$. (JCPPS 22-0.700) (International Center OF Diffraction Data 2002). Se percibe entonces que el material tiene cristalinidad debido a la intensidad de los picos a $2\theta=44^\circ$ y $2\theta=63^\circ$, los cuales son característicos del MgO .

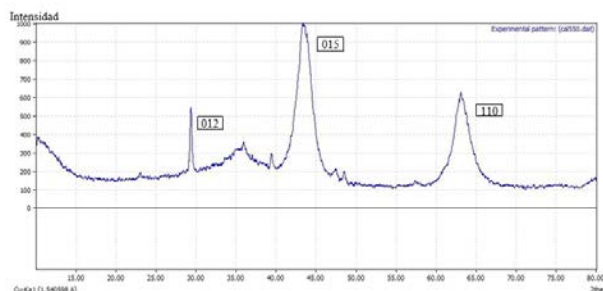


Figura 6: Patrón DRX del HDL calcinado a 550°C

Curva de decaimiento de concentración

Las curvas de decaimiento de concentración de $[F^-]$ vs Tiempo (h) fueron graficadas en el programa Excel® (Figura 7). Se observa que utilizando la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, la concentración de flúor en las tres muestras disminuye de manera más eficiente en comparación al HDL calcinado a $550\text{ }^\circ\text{C}$.

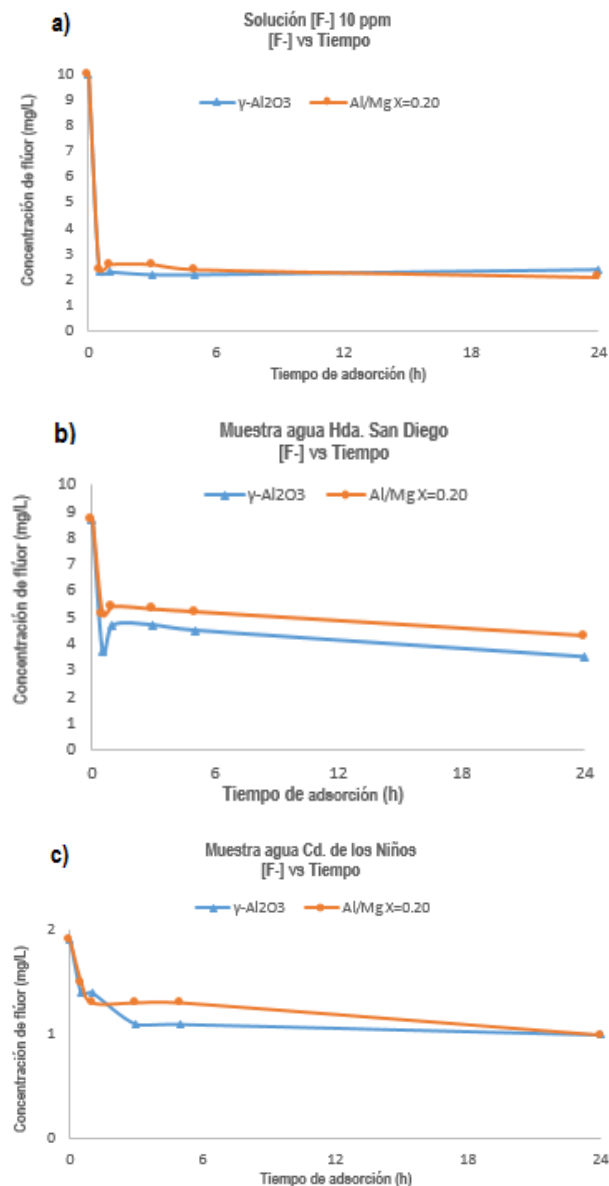


Figura 7: Curvas de decaimiento de concentración a) Solución de $[F^-]$ 10 ppm; b) Muestra agua Hda. San Diego; c) Muestra agua Cd. de los niños.

CONCLUSIONES

Los materiales sintetizados son eficientes para remover iones de flúor presentes en soluciones acuosas.

De acuerdo a los patrones de DRX, el HDL calcinado a $550\text{ }^\circ\text{C}$ muestra un mejor acomodo estructural ya que presenta señales de picos más definidos, intensos y agudos en comparación con el patrón de DRX de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, por lo que se esperaría mediante técnicas complementarias como microscopía electrónica de barrido (SEM) y fisiorción de nitrógeno que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tenga propiedades texturales como un área superficial (m^2/g), volumen de poro (cm^3/g) y un diámetro de poro (nm) mayores que las que podría presentar el HDL calcinado a 550°C . Por estas razones la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sintetizada es un material amorfo y por tanto tiene una mayor capacidad de adsorción.

REFERENCIAS

- [1] V. Ganvir, K. Das, Removal of fluoride from drinking water using aluminium hydroxide coated rice husk ash, *J. Hazard Mater* 185 (2011) 1287-1294.
- [2] Ayoob, S. and Gupta, A.K. (2006) *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36, 433.
- [3] Ortiz, Perez María Deogracias. El agua para el consumo humano en México. Julio 2016. Recuperado de http://www.colsan.edu.mx/investigacion/pays/archivo/EI_agua_para_consumo_humano_Mexico-2015-07.pdf.
- [4] A. Bhatnagar, E. Kumar, M. Sillanpaa, Fluoride removal from water by adsorption—a review, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 811–840.
- [5] N. Azbar, A. Turkman, Defluoridation in drinking waters, *Water Sci. Technol.* 42 (2000) 403–407.
- [6] W.X. Gong, J.H. Qu, R.P. Liu, H.C. Lan, Adsorption of fluoride onto different types of aluminas, *Chem. Eng. J.* 189 (2012) 126-133.
- [7] J.W. Wang, L.C. Zhang, D.Y. Chen, E.H. Jordan, M. Gell, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO-ZrO}_2$ infrared transparent ceramic nanocomposites, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 12643-12649.
- [8] A. Bhatnagar, E. Kumar, M. Sillanpaa, Fluoride removal from water by adsorption-A review, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 811-840.
- [9] F.H. Scott, *Elements of Chemical Reactions Engineering*, 4th ed., Prentice Hall, New York, 2007.
- [10] A. Bhatnagar, E. Kumar, M. Sillanpaa, Fluoride removal from water by adsorption-A review, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 811-840.
- [11] Cavani, F., Trifiro, F. and Vaccari, A. (1991) *Catal. Today.* 11, 173.
- [12] Lin, Y., Fang, Q. and Chen, B. (2014) *Chem. Eng. J.* 237, 38.