

ADSORCIÓN DE BORO SOBRE ZEOLITAS MODIFICADAS

González Rodríguez Verónica Karolina(1), Perez Berrones Ana Rosa(2), Medina Ramírez Adriana (3)

1 [Licenciatura en Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato] | [vkarogr@gmail.com]

2 [Licenciatura en Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero] | [anapberrones@gmail.com]

3 [Departamento de Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | [adriana.medina@ugto.mx]

Resumen

La presencia de boro en aguas superficiales en altas concentraciones ocasiona efectos adversos en la flora, fauna y salud humana. Es por ello que en el presente trabajo se reporta la síntesis y modificación de zeolitas tipo faujasita y sodalita y su evaluación como adsorbentes de especies de boro. Se sintetizaron cuatro zeolitas LSX, X, Y y sodalita mediante el método hidrotérmico. Las zeolitas se modificaron con tres agentes: CaCl_2 , NiCl_2 y amino-propiltrimetoxisilano (APS). El efecto de la modificación de la superficie zeolítica sobre la capacidad de adsorción de boro fue evaluado. Los materiales zeolíticos fueron caracterizados mediante DRX, MEB y análisis de fisisorción de nitrógeno. La concentración residual de boro fue determinada mediante espectroscopía de absorción molecular en el rango de UV-Visible. De acuerdo a los resultados las zeolitas se obtuvieron como fases cristalinas únicas, la modificación de la superficie zeolítica condujo a una disminución en la cristalinidad de los materiales, lo cual depende de la relación Si/Al de la zeolita. La modificación con níquel y APS de la zeolita X condujo a una remoción de boro mayor al 80%, alcanzando una concentración menor a la recomendada por la OMS para el agua de consumo humano.

Abstract

The presence of boron in water in high concentrations triggers adverse effects on ecosystem and human health. For these reasons in the present work we report the synthesis and modification of faujasite and sodalite zeolites and their evaluation as adsorbents for boron species. Four zeolites were synthesized: LSX, X, Y and SOD by hydrothermal method. The zeolites were modified using CaCl_2 , NiCl_2 and amino-propyltrimethoxysilane (APS). The effect of the modification of zeolitic surface on boron adsorption capacity was evaluated. The zeolites were characterized by XRD, SEM and physisorption analysis. The residual boron concentration was determined by molecular absorption spectroscopy in the UV-Vis range. According to the results the zeolites were obtained as unique crystalline phases. As consequence of the modification treatment a decreasing in the crystallinity of the materials was observed which depend of the Si/Al ratio of the zeolite. The modification of the X zeolite with nickel and APS led to boron removal higher than 80% reaching a lower boron concentration than those recommended by the World Health Organization for drinking water.

Palabras Clave

Boro; Zeolita; Adsorción

INTRODUCCIÓN

El agua es uno de los recursos más importantes para la vida en el planeta. Los seres humanos dependemos de su disponibilidad no sólo para el consumo doméstico, sino también para el funcionamiento y la continuidad de las actividades agrícolas e industriales, sin embargo, el desarrollo de estas provoca la contaminación de las aguas de los cuerpos superficiales y subterráneos debido a las descargas sin tratamiento previo, de aguas municipales e industriales, así como por los arrastres que provienen de las zonas que practican actividades agrícolas y pecuarias [1]. Estas actividades son las principales fuentes de contaminantes en aguas superficiales generando presencia de plomo, calcio, magnesio, sodio, cadmio, fósforo, fosfatos y boro, el cual se encuentra ampliamente distribuido en las aguas superficiales y subterráneas en forma de ácido bórico y de iones boratos [2].

El boro es un elemento esencial para las plantas, animales y seres humanos, sin embargo, el rango de concentración entre una deficiencia y toxicidad del mismo es muy estrecho, los efectos de toxicidad causados por el exceso de boro son más comunes que la deficiencia de boro en el medio ambiente [3].

Debido a esto, el contenido de boro en agua para irrigación, para el consumo humano y para las descargas residuales es regulado en diferentes países. Sin embargo, en México las normas no incluyen un límite máximo de boro para el agua de consumo ni para las descargas residuales. La única norma existente en México que considera el boro, es la referente al agua de riego, la cual establece como límite máximo 1.5 mg/L de boro [4] mientras que la Organización Mundial de la Salud recomienda un contenido máximo de 0.75 mg/L para la misma. De igual manera, la OMS establece para el consumo humano 0.5 mg/L

Dentro de los métodos para la eliminación de boro se encuentra el intercambio iónico el cual tiene costos relacionados con la resina específica y su regeneración [5]. Un material que posee una alta capacidad como intercambiador iónico y adsorbente son las zeolitas, aluminosilicatos hidratados que poseen una estructura nanoporosa. De manera natural, estos materiales solo adsorben especies catiónicas, sin embargo con una

modificación química de su superficie es posible cambiar las propiedades químicas facilitando la adsorción de especies catiónicas, aniónicas y neutras [2]. Por esta razón las zeolitas se muestran como una excelente alternativa para la remoción de boro de sistemas acuosos y reducirlos a niveles aceptables para los ecosistemas y seres humanos.

Es por ello que en el presente trabajo se sintetizaron zeolitas del tipo faujasita y sodalita, evaluando el efecto de su estructura porosa, de la relación Si/Al y del agente modificador de la superficie zeolítica sobre la capacidad de adsorción de boro.

MATERIALES Y MÉTODOS

Síntesis de zeolitas

Se sintetizaron cuatro zeolitas: tres del tipo faujasita: X, Y y LSX, y la sodalita (SOD), de acuerdo a metodologías ya establecidas [6-9]. El procedimiento consistió en preparar soluciones como fuente de sílice y alúmina, mismas que se combinaron para generar un gel de composición específica al tipo de zeolita a obtener (Tabla 1). El gel obtenido se transfirió a una autoclave de acero inoxidable para su cristalización. La temperatura y tiempo del tratamiento fueron de 90-105°C y 3-8 h, respectivamente. Transcurrido el tiempo de síntesis las zeolitas se recuperaron, se lavaron con agua destilada hasta un pH de 10. Posteriormente, los productos se secaron 100 °C durante 12h.

Tabla 1: Composición molar de la mezcla reactiva

Zeolita	Composición molar					
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	K ₂ O	H ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂
LSX	0.5	0.1	---	11.4	---	0.2
SOD	0.8	0.1	0.1	11.4	---	0.2
X	1.2	0.1	---	37.7	1.3	1.
Y	0.03	0.004	---	0.6	---	0.04

Modificación de zeolitas

Para la modificación se utilizaron sales de calcio y níquel, así como un agente de acoplamiento de silanos: amino-propiltrimetoxisilano (APS). El procedimiento fue el siguiente: se prepararon soluciones del agente modificador 0.001M, se

tomaron 100 mL de la solución y se agregaron 4 g de la zeolita, la suspensión se mantuvo en agitación constante durante 24 h a 45 °C. Los sólidos se recuperaron y se lavaron con agua destilada, se secaron a 100 °C por 12 h. Las zeolitas modificadas se identificaron con el nombre de la zeolita seguido del símbolo del modificador (ej. SOD-Ca).

Adsorción de boro

Se preparó una solución de boro de 1 ppm, utilizando Ácido bórico (H_3BO_3) y agua destilada. Para las pruebas de adsorción se tomaron 100 mL de la solución de boro y se transfirió a un matraz después se le agregaron 0.5 g de la zeolita modificada y se mantuvo en agitación, se tomaron muestras de la solución a diferentes tiempos.

Determinación de boro

El método de análisis para la determinación de boro fue por espectroscopía de absorción molecular en el rango de UV-Visible usando curcumina como cróforo, de acuerdo a la norma ASTM D3082-03 [10], y registrando la absorbancia a una longitud de onda de 540 nm. Se prepararon soluciones estándar para obtener la curva de calibración para las mediciones de concentración de boro. El equipo utilizado fue un espectrofotómetro UV-visible Perkin-Elmer Lambda 35.

Caracterización de materiales zeolíticos

Las zeolitas experimentales se caracterizaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido (Microscopio Philips XL30 ESEM), Difracción de Rayos X (Difratómetro PANalytical Model Empyrean) y análisis de fisorción de nitrógeno (Quantachrome Autosorb 1C). Las muestras se degasificaron a 300°C previo a su análisis.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Microscopía electrónica de barrido

En la IMAGEN 1 se muestran las micrografías de las zeolitas sin modificar. Se puede observar que la sodalita exhibe cristales muy finos menores a 1 μm . La zeolita X se muestra como agregados

esféricos, mientras la zeolita LSX presenta esferulitas multifacetadas, de 2.5 a 5 μm . La zeolita Y se observó como agregados de cristales octaédricos.

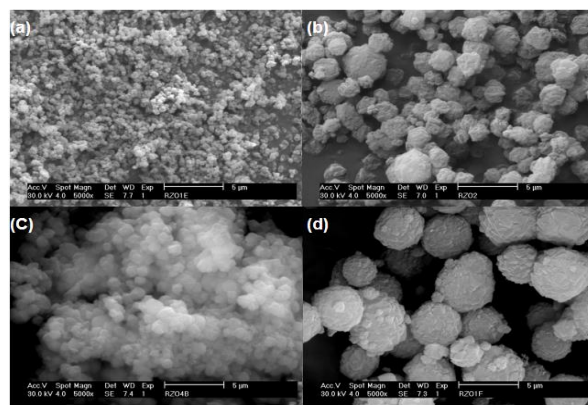


IMAGEN 1: Micrografías de las zeolitas sin modificar, (a) Sodalita (SOD), (b) zeolita X, (c) zeolita Y y (d) zeolita LSX.

En la Tabla 2 se muestran las propiedades texturales de las zeolitas antes de su modificación podemos observar que las zeolitas X, LSX y Y que son pertenecientes a la familia de las faujasitas presentan una mayor área superficial en comparación con la SOD, así mismo se ve que las faujasitas tienen un tamaño de poro alrededor de los 2 nm en cambio la SOD tiene un tamaño mucho mayor que se ve reflejado en el área superficial de ésta.

Tabla 2: Propiedades texturales de las zeolitas

Zeolita	Área (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)	Tamaño promedio de poro (nm)
X	412.73	0.290	2.08
LSX	507.70	0.296	2.33
Y	446.18	0.252	2.26
SOD	12.13	0.155	51.27

Difracción de Rayos X

En la IMAGEN 2 e IMAGEN 3 se muestran los patrones de difracción de las zeolitas antes y después de su modificación, respectivamente. Las zeolitas obtenidas se obtuvieron como fases cristalinas únicas.

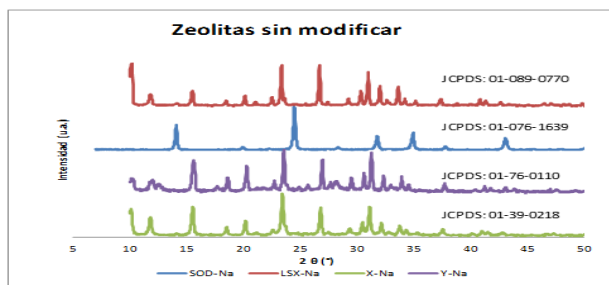


IMAGEN 2: Patrones de difracciones de las zeolitas sin modificar.

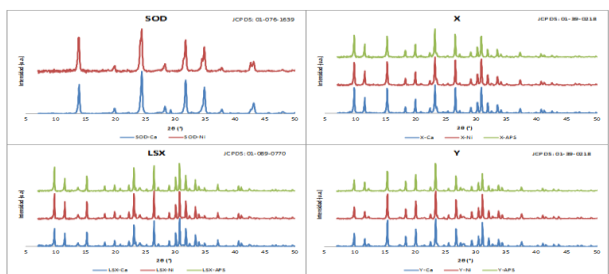


IMAGEN 3: Patrones de difracción de las zeolitas modificadas

Como resultado del intercambio iónico no se observaron cambios de fase en las zeolitas modificadas (IMAGEN 3). Sin embargo, se observó una disminución marcada en la intensidad de los picos en las zeolitas LSX y SOD lo cual se asocia a que tienen una relación Si/Al más baja ($Si/Al=1$) que la Y y la X, siendo 1.4 y 2.15, respectivamente. Lo anterior explicaría una menor estabilidad de la estructura a las condiciones a las que se llevó a cabo el intercambio. Otro factor a considerar es el tamaño de los iones ($Ni^{+2} \ll Ca^{2+}$) a mayor tamaño del ion de intercambio existe una modificación en los parámetros de red.

Adsorción de boro

En la IMAGEN 4 se muestran los resultados obtenidos en la adsorción de boro sobre las zeolitas modificadas. Puede observarse que la modificación con APS en las zeolitas tipo faujasita condujeron a una adsorción mayor al 83%. En el caso de las zeolitas modificadas con níquel se logró remover del 72 al 89% de boro, incluyendo a la sodalita. Las zeolitas modificadas con calcio presentaron menor capacidad de adsorción.

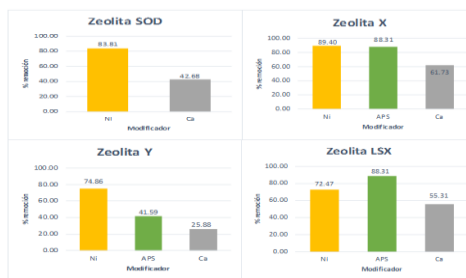


IMAGEN 4. Resultados de adsorción de boro sobre zeolitas modificadas.

Los resultados obtenidos dependieron del tipo de zeolita y del agente modificador empleado lo cual se relaciona con las especies de boro presentes y su afinidad con la superficie del material zeolítico.

La especiación de boro depende del pH del medio, el cual es afectado por la presencia del material zeolítico. En el caso de las zeolitas LSX y X modificadas el pH generado en el sistema zeolita-solución fue de 8, de acuerdo a la literatura en estas condiciones las especies predominantes son los boratos. Por lo que se puede asumir que la modificación con Ca, Ni y APS favorece la creación de sitios activos para la adsorción de boratos. En el caso de la zeolita Y modificada el pH del sistema zeolita-solución fue de 7, por lo que la especie predominante fue el ácido ortobórico, por lo que se puede inferir que a estas condiciones las zeolitas Y-Ni, y Y-APS promueven la adsorción de especies de carga neutra.

La baja capacidad de adsorción e inestabilidad durante las pruebas de la SOD modificada puede asociarse a que el pH generado en el sistema SOD-solución es muy cercano a 10, lo que implicaría un aumento en la concentración de iones hidroxilo que compiten con los iones boratos presentes en la solución por los sitios activos de la zeolita modificada.

En el caso de la zeolita LSX-Ca y Y-Ca se obtuvo un bajo porcentaje de adsorción además de que sus comportamientos fueron inestables durante el tiempo de reacción lo que refleja que estuvo adsorbiendo y desorbiendo durante este periodo, por estos motivos no sería recomendable su uso.

Particularmente, en el caso de los iones metálicos ambos son divalentes, por lo que son específicamente adsorbidos en el material zeolítico

[11], si bien, no son capaces de invertir la carga superficial, disminuyen el potencial superficial mediante la neutralización de la carga y comprimiendo el espesor de la doble capa eléctrica, con una reducción en el potencial zeta. Comparando los iones calcio con los de níquel, éste último condujo a un porcentaje de remoción mayor, lo que se asocia a las diferencias en el radio iónico siendo 0.99 Å y 0.78 Å para el Ca^{2+} y Ni^{2+} , respectivamente. El mayor tamaño del ion calcio limita su difusión en la estructura zeolítica, comparado con la facilidad de movilidad de los iones Ni^{2+} , disminuyendo así su capacidad de adsorción.

En el caso del APS este es un agente de acoplamiento de silanos, que cuando se hidroliza a silanoles $[\text{R}_n\text{Si}(\text{OH})_{4-n}]$ reacciona con los grupos hidroxilo de la superficie zeolítica y entonces los grupos aminos forman parte de la superficie de la zeolita [12]. Estos grupos aminos NH^+ interactúan mediante fuerzas electrostáticas con las especies de boro, favoreciendo su adsorción sobre el material zeolítico modificado.

Por otra parte podemos concluir que los sistemas de canales tridimensionales en las zeolitas, LSX, X y Y favorece no solo el proceso de intercambio iónico sino también el proceso de remoción de las especies de boro.

Los resultados obtenidos son relevantes, no obstante es importante continuar con el estudio de estos materiales a fin de determinar el mecanismo de remoción de boro. Además de evaluar el efecto de la coexistencia de iones, el pH, la temperatura y la concentración en el proceso de adsorción de boro sobre las zeolitas modificadas.

CONCLUSIONES

El tipo de estructura zeolítica y la presencia de canales tridimensionales favorece la modificación de la superficie zeolítica y por lo tanto la adsorción de especies de boro. De manera general se puede concluir que la efectividad del agente modificador fue: $\text{Ni}^{2+} \approx \text{APS} \gg \text{Ca}^{2+}$. Las zeolitas X-Ni y X-APS se perfilan como materiales potencialmente útiles como adsorbentes para el tratamiento de aguas.

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Adriana Medina por su apoyo y asesoría en este proyecto. Al Dr. Zeferino Gamiño Arroyo y al M.C. Moisés Pedro Gutiérrez Valtierra por facilitarnos el acceso a laboratorios y equipos para la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] Semarnat (2013). Agua. En Semarnat (Ed). Informe de la Situación del Medio Ambiente en México. (pp. 257-316). México. Edición 2012.
- [2] Castellanos E.R. (2014). Desarrollo de materiales zeolíticos para la eliminación de boro de sistemas acuosos, Tesis de Ingeniería, Universidad de la Ciénega del Estado de Michoacán. Michoacán.
- [3] Guan, Z., Lv, J., Bai, P., Guo, X. (2016) Boron removal from aqueous solutions by adsorption – A review. *Desalination*. 383(2016), pp. 29-37.
- [4] Límites máximos permisibles de contaminantes en las aguas residuales de origen urbano o municipal para su disposición mediante riego agrícola. NOM-CCA/032-ECOL/1993, Diario oficial de la Federación, 1993.
- [5] De la Fuente G.M., Muñoz C.E. (2006). Boron removal by means of adsorption with magnesium oxide. *Separation and Purification Technology*. 48(2006), pp. 36-44.
- [6] Medina R. A., (2010). Zeolitización de ceniza volante y acondicionamiento químico de la superficie de la zeolita obtenida para adsorber especies de arsénico presentes en agua. Tesis Doctoral. Cinvestav, Mexico.
- [7] Lechert H, Kacirek H., FAU, Linde type X. En *Verified Syntheses of zeolitic materials*, Robson H. 2a Ed. Elsevier, Science, 2001, Holanda. p. 150-151.
- [8] Ginter D.M., Bell A.T., Radke C.J. FAU linde type Y. En *Verified Syntheses of zeolitic materials*, Robson H. 2a Ed. Elsevier, Science, 2001. Holanda. p. 156-157.
- [9] Kühn G.H., Low-silica type X (LSX). En *Verified Syntheses of zeolitic materials*, Robson H. 2a Ed. Elsevier, Science, 2001. Holanda. p. 153-154.
- [10] ASTM D3082-03, Standard Test Method for Boron In Water, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003, Recuperado de: www.astm.org
- [11] Ersoy B., Celik M.S. (2002). Electrokinetic properties of clinoptilolite with mono- and multivalent electrolytes. *Microporous Mesoporous Mater.* 55(2002), pp. 305-312
- [12] H. Sanaeepur, A. Kargaria, B. (2014). Nasernejad, Aminossilane-functionalization of a nanoporous Y type zeolite for application in a cellulose acetate based mixed matrix membrane for CO₂ separation, *RSC Adv.*, 4(2014), pp. 63966-63976