

Capacidad de adsorción de un material híbrido en la remoción del ion fluoruro

Rangel-Contreras Verónica¹, Martínez-Pérez Fernanda Tonantzin¹, Gutiérrez-Arzaluz Mirella²,
Torres-Rodríguez Miguel², Mugica-Álvarez Violeta², Santa Cruz Navarro Dalia²

¹Universidad Autónoma Metropolitana, Posgrado en Ciencias e Ingeniería Ambiental, DCBI. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

²Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Área de Química Aplicada, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

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

Recibido:

20/julio/2021

Aceptado:

27/septiembre/2021

Palabras clave:

Ion flúor,
adsorción,
material híbrido

Keywords:

Fluorine ion,
adsorption,
hybrid material

RESUMEN

La contaminación de agua de consumo humano por fluoruros se ha convertido en un problema de salud pública en las últimas décadas, debido a que la ingesta continua de agua contaminada con altas concentraciones de fluoruros ocasiona fluorosis esquelética y dental, las cuales son enfermedades irreversibles y afectan principalmente a niños en etapas de crecimiento. En este trabajo, con el fin de contribuir a la solución de este problema, se preparó un material híbrido constituido por una zeolita natural acondicionada con hierro e hidroxiapatita, y para determinar la capacidad de adsorción del material adsorbente se realizaron isotermas de adsorción y se determinó la cinética de adsorción. El material presentó un buen ajuste tanto al modelo de Freundlich como al de Langmuir y una excelente capacidad de adsorción de 73.53 mg F⁻/g. El estudio cinético demostró un ajuste al modelo de Pseudo-segundo orden, el cual indica que el proceso de adsorción se lleva a cabo mediante el mecanismo de quimisorción.

ABSTRACT

The contamination of water for human consumption by fluorides has become a public health problem in recent decades, because the continuous intake of water contaminated with high concentrations of fluorides causes skeletal and dental fluorosis, which are irreversible diseases and affect mainly to children in stages of growth. In this work, in order to contribute to solving this problem, a hybrid material consisting of a natural zeolite conditioned with iron and hydroxyapatite was prepared, and to determine the adsorption capacity of the adsorbent material, adsorption isotherms were carried out and determined adsorption kinetics. The material presented a good fit to both the Freundlich and Langmuir models and an excellent adsorption capacity of 73.53 mg F⁻/g. The kinetic study demonstrated a fit to the Pseudo-second order model, which indicates that the adsorption process is carried out through the chemisorption mechanism.

Introducción

La presencia del ion fluoruro en las aguas subterráneas se debe principalmente a la interacción que se lleva a cabo entre el agua subterránea y las rocas del subsuelo que contienen minerales ricos en fluoruro (fluorita, criolita, maladrita, fluorapatita, etc.). El proceso de interacción agua-roca da como resultado la descomposición de las rocas y, por lo tanto, la lixiviación de fluoruro en el agua. En las regiones del planeta en donde las rocas del subsuelo contienen un alto contenido de estos minerales, da como resultado una concentración alta de fluoruros en las aguas subterráneas que se utilizan para abastecer de agua potable a la población (Saxena y Ahmed, 2001).

En México se han realizado una gran variedad de investigaciones para conocer los efectos que ocasiona la ingesta de agua contaminada con F^- en las regiones donde los pozos de suministro de agua de consumo presentan altas concentraciones, y han encontrado problemas de salud realmente graves en la población más vulnerable que son los niños. Algunas de estas enfermedades son: lesiones renales y cardíacas (Jiménez-Cordova et al, 2019, Xiong et al., 2007), daño severo en hígado (Xiong et al, 2007), daños neurológicos (Ozsvath, 2009) y daños reproductivos, particularmente el desarrollo de la pubertad en niños (Liu et al, 2019).

Debido a que la contaminación del agua por la presencia de F^- se ha convertido en un problema de salud pública, la Organización Mundial de la Salud (OMS) ha establecido un límite máximo permisible de 1 ppm en agua de consumo humano.

Dado que los acuíferos utilizados para abastecer de agua potable a la población han presentado altas concentraciones de F^- en los últimos años y causan enfermedades irreversibles que deterioran la calidad de vida de la población, en particular de los niños en crecimiento (6 – 12 años) se han desarrollado métodos para remover el F^- del agua de consumo humano. Los métodos que se han desarrollado en los últimos años se clasifican en dos grandes grupos: Métodos de alto costo: Filtración por membrana, Intercambio Iónico, Métodos Electroquímicos, Destilación, entre otros y Métodos de bajo costo: Coagulación–Precipitación, Adsorción, entre otros. Los métodos de remoción de alto costo a pesar de ser muy eficientes no son factibles para utilizarse en los pozos que abastecen de agua a la población de México debido principalmente a los elevados costos, sin embargo, los métodos de remoción de bajo costo si son factibles debido a que son económicamente viables.

El inconveniente que presentan los métodos de remoción de bajo costo es que algunos de los materiales de fácil adquisición (carbón activado, zeolitas, alúmina, hidroxiapatita sintética, fluorapatita, calcita, hidrotalcita, etc.), suelen ser materiales inestables. Dado que las condiciones socioeconómicas de México no permiten que se puedan utilizar de manera masiva los métodos de remoción de alto costo, se han desarrollado investigaciones que permitan la remoción de F^- del agua de los pozos de consumo humano utilizando materiales de fácil adquisición para evitar que sigan aumentando los casos de fluorosis esquelética y dental, así como de otras enfermedades en las regiones de México afectadas por este tipo de contaminación (Trejo y Hernández, 2004).

Dentro de estos métodos el de Adsorción ha sido el más estudiado. Para que el proceso de adsorción de F^- en agua sea eficiente, el adsorbente debe presentar características importantes, como lo son: capacidad de adsorción, selectividad para F^- , tamaño de poro y partícula adecuados, bajo costo y que pueda regenerarse. Por otro lado, también se debe considerar que la eficiencia del proceso de adsorción de F^- depende de otros parámetros que tienen que ver con la calidad del agua a tratar, específicamente: la concentración inicial de F^- , pH, temperatura, tiempo de contacto, dosis del adsorbente y la presencia de otros iones presentes (Habuda-Stanic et al, 2014 y Worch, 2012).

Los adsorbentes son de especial interés dentro de los procesos de tratamiento de aguas, debido a sus características estructurales y su capacidad de remover una extensa gama de especies contaminantes, como lo es el ion fluoruro (Olguín 2010). Y dentro de los materiales de fácil adquisición se tiene a las zeolitas naturales, las cuales son muy abundantes en el suelo mexicano y en particular la clinoptilolita es una de las zeolitas de mayor abundancia en la naturaleza, y sus propiedades únicas y diversos usos y aplicaciones han originado varias investigaciones (Herrera 2014).

Por otra parte, uno de los materiales que se ha investigado para tratamiento de agua es la hidroxiapatita pura (HAp) la cual es un fosfato de calcio, que además de ser utilizado como material de implante en el cuerpo humano, se emplea en procedimientos cromatográficos de separación de biomoléculas y en los últimos años ha sido estudiada para la remoción de iones fluoruro y metales pesados en el agua (Coreño et al. 2010).

En este trabajo se presenta la determinación de las isotermas de adsorción y un estudio cinético en la remoción de iones fluoruro utilizando materiales de bajo costo (zeolitas y hidroxiapatita) para determinar la capacidad de adsorción de éste material híbrido, conformado por zeolita natural, hidroxiapatita y zeolita

aconditionada con hierro, y lograr disminuir la presencia de iones fluoruro en agua potable por debajo del límite establecido por la OMS que es un objetivo vital, para resolver la problemática que se genera al ingerir agua potable con elevadas concentraciones de este ion.

Metodología

Síntesis del material adsorbente

La obtención del material híbrido consistió en dos etapas: primeramente, se acondicionó la zeolita y posteriormente se sintetizó la hidroxiapatita.

La zeolita natural tipo clinoptilolita se adquirió de la mina San Francisco en el estado de Guanajuato. Inicialmente la zeolita se trituró y se tamizó hasta obtener un tamaño de partícula 0.425 mm correspondiente a un Mesh 40. Una vez que la zeolita natural fue triturada y tamizada, se lavó con abundante agua desionizada y posteriormente fue sometida a un proceso de pretratamiento, el cual consistió en un acondicionamiento con sodio, para lo cual se puso en contacto con una solución saturada de cloruro de sodio (NaCl), en una relación de 0.1 g de zeolita por ml de solución a 135 rpm, en un rotavapor a temperatura ambiente durante 24 h, posteriormente la zeolita se separó y se lavó con agua destilada hasta remover los iones cloro. Después del acondicionamiento con sodio, se realizó el tratamiento con Fe^{3+} . Para lo cual, se tomaron 10 ml de una solución de $Fe(NO_3)_3$ 0.5 M y como agente precipitante una solución (1:1) NH_4OH . La solución de hierro y el agente precipitante se mezclaron y se colocaron en el sonicador, hasta que los grumos de la mezcla desaparecieron. Después se tomaron 15 g de zeolita sódica, la cual se humedeció con la mezcla preparada por goteo y se dejó secar a temperatura ambiente durante 24 h. La zeolita acondicionada con Fe^{3+} se lavó con agua desionizada y se dejó secar a 100°C durante 24 h.

La hidroxiapatita deficiente en calcio se preparó utilizando un método sol-gel modificado del método Rojas-Trigos et al., (2018) bajo los principios de la química verde, dicha síntesis fue reportada en trabajos previos (Rangel et al 2020).

Para obtener el material híbrido se mezclaron cantidades fijas en torno al 40% de zeolita natural (ZN), 30% de zeolita natural acondicionada con hierro (ZN_Fe) y 30% de hidroxiapatita tamizada (HApT).

Para caracterizar los materiales antes y después del estudio de adsorción se emplearon las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en un microscopio Supra 55VP de la marca Carl Zeiss y por Difracción de Rayos-X (XRD) en un difractor marca Philips, modelo X'pert.

Proceso de adsorción del ion flúor

Isotermas de adsorción

Para determinar la capacidad de Adsorción del material adsorbente, se realizaron isotermas de adsorción considerando masa constante de 0.5 g de material adsorbente (0.2 g de ZN, 0.15 g ZN_Fe y 0.15 g HApT) y soluciones de 25 ml de F^- con concentración variable (2, 5, 15, 20, 30, 40, 50 y 60 ppm F^-). Las soluciones se colocaron en un agitador orbital a temperatura ambiente y 100 rpm durante un periodo de 72 h, con el fin de garantizar el equilibrio en el proceso de adsorción. Después se retiraron del agitador orbital, se filtraron y se procedió a medir la concentración final de cada una de las soluciones utilizando el método de electrodo selectivo de F^- .

Cinética de adsorción

Para determinar la cinética de adsorción se realizó un estudio en donde se partió de una concentración inicial de iones flúor de 20 ppm, con una masa de material adsorbente de 0.5 g y un volumen de 25 mL, la eliminación de iones flúor se determinó a 60, 120 y 180 min, tras los cuales se midió la cantidad de iones flúor residuales con el electrodo selectivo.

Resultados y discusión

Estudio de adsorción

Isotermas de adsorción

La capacidad de adsorción del material híbrido se determinó experimentalmente hasta alcanzar el equilibrio. En la figura 1 se puede observar dos comportamientos, uno observado a bajas concentraciones iniciales del ion contaminante (2, 5, 15, 20 ppm F^-) y el otro a altas concentraciones (20, 30, 40, 50 y 60 ppm F^-).

A bajas concentraciones se observa un ligero aumento del porcentaje de remoción de iones fluoruro conforme se incrementó la concentración inicial el cual alcanzó un valor máximo de 99.09% y a altas concentraciones se observa una ligera disminución del porcentaje de remoción al incrementarse la concentración inicial. Por otro lado, se puede observar que hay un incremento en el valor del pH de la solución tratada con forme se incrementó la concentración inicial del contaminante. De acuerdo con el estudio realizado por Zendejdel et al., (2017) la HAp presenta un mejor desempeño como adsorbente de iones fluoruro en un rango de pH 4-6, debido a la atracción electrostática entre los iones cargados en la superficie de la ZN_Fe y HApT y F^- .

Por otro lado, los datos obtenidos se ajustaron a los modelos de las isotermas de adsorción de Freundlich y Langmuir. Las ecuaciones linearizadas son las siguientes:

$$\log(q) = \log(k_f) + 1/n * \log(C) \quad \text{Freundlich}$$

$$1/q = 1/q_{max} + 1/kq_{max} * 1/C \quad \text{Langmuir}$$

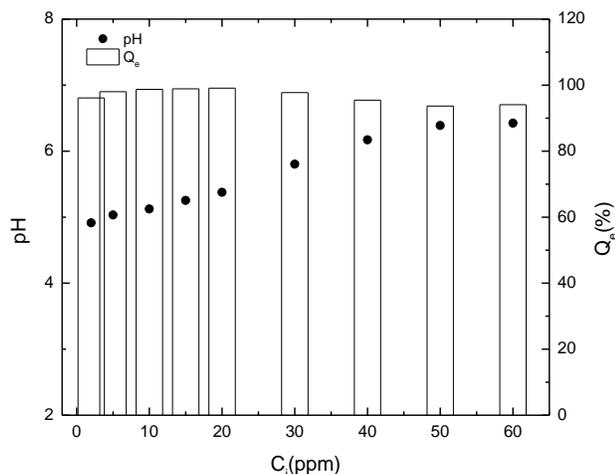


Figura 1. Comportamiento del pH y del porcentaje de adsorción en la eliminación de F- en agua contaminada.

Las isotermas de adsorción (Figura 2) muestran que el proceso de adsorción con este material se ajusta mejor al modelo de Freundlich, en los parámetros de la isoterma de Freundlich (Tabla 1) se obtuvo un valor de R² de 1 el cual indica que la superficie del material es heterogénea y el proceso de adsorción se lleva a cabo mediante un proceso de adsorción en multicapa en donde k_f y 1/n son constantes relacionadas con la afinidad entre el adsorbato y la adsorción y el valor de 1/n indica un proceso de adsorción favorable.

Por otro lado, los parámetros de la isoterma de Langmuir (Tabla 1) el valor de R² fue 0.997, lo que indica que la superficie del material es homogénea y se lleva a cabo un proceso de adsorción en monocapa, presentando una capacidad máxima de adsorción de 73.53 mg F⁻/g de adsorbente. Dado que el material adsorbente está constituido por una mezcla de ZN, ZN_Fe e HApT, en trabajos previos se estudió la ZN y ZN_Fe, y se obtuvo que, la capacidad de adsorción para la zeolita natural fue de 0.025 mg·g⁻¹ y de 3.03 mg·g⁻¹ para la zeolita modificada con Fe (Sampedro, 2018). En trabajos futuros será necesario probar la capacidad de la HApT.

El material híbrido al incorporar los tres materiales ha favorecido en mucho la capacidad de adsorción y se ha demostrado que el material se ajusta tanto a la isoterma de Freundlich, indicando un proceso de adsorción por

fisorción (Velázquez-Peña et al., 2017) como a la isoterma de Langmuir indicando un proceso de adsorción por quimisorción (Zendehdel et al., 2017), dado este comportamiento, se concluye que los iones F⁻ y las moléculas que componen la ZN y ZN_Fe no interactúan entre sí y se adsorben únicamente en la superficie del material y el proceso de adsorción se lleva a cabo mediante fisorción, pero los iones F⁻ y las moléculas que componen a la HApT interactúan entre sí mediante intercambio iónico, por lo que el proceso de adsorción se lleva a cabo mediante quimisorción, dando lugar probablemente a la formación de fluorapatita.

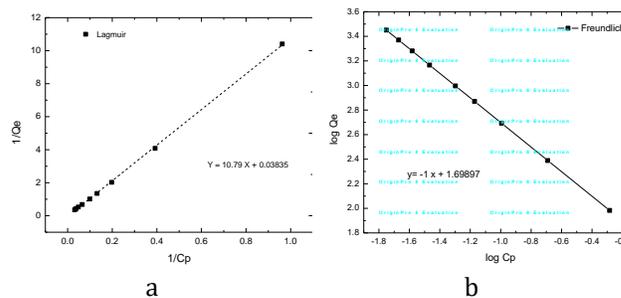


Figura 2. Isotermas de adsorción. A. Langmuir B. Freundlich.

Tabla 1. Parámetros de las Isotermas de Langmuir y Freundlich.

Isoterma de Langmuir		
q _{max}	K _L	R ²
73.53	0.0013	0.9997
Isoterma de Freundlich		
1/n	K _F	R ²
1	0.2722	1

Cinética de adsorción

La cinética de adsorción fue analizada por el Método Cinético de Pseudo-primer orden y el Método Cinético de Pseudo-segundo orden. Los parámetros cinéticos se presentan en la Tabla 2. En el estudio cinético se puede observar el aumento en la concentración de iones fluoruro en las soluciones después de cada cierto tiempo (Figura 3). La cinética de adsorción para la adsorción de iones fluoruro se ajusta al Método de Pseudo-segundo orden (Figura 4, B) indicando que el proceso de adsorción se lleva a cabo mediante el mecanismo de quimisorción por intercambio iónico entre los grupos (OH)⁻ de la HApT y los iones fluoruro.

XRD

En la figura 8, se muestra el difractograma del material híbrido, en donde se observan los picos característicos de la zeolita natural la cual es una mezcla de las fases cristalinas de la clinoptilolita, seguida de la heulandita cálcica y en menor proporción se identifica cuarzo, cabe resaltar que la estructura cristalina concuerda con lo reportado (García y Velázquez, 2004). También se observan los picos de difracción en el ángulo 2θ a: 25.9° , 32.0° , 34.0° , 47.0° y 49.0° correspondientes a los planos cristalinos de la HAp.

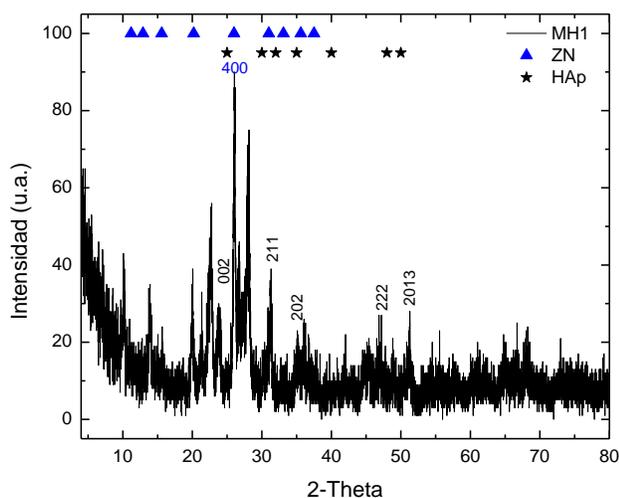


Figura 8. Difractograma de XRD del material híbrido.

Conclusiones

En este estudio se pudo corroborar la capacidad de adsorción de un material híbrido en la remoción del ion fluoruro.

Con base a los parámetros obtenidos de las isotermas de Freundlich y Langmuir se determinó que el proceso de adsorción se ajusta más al modelo de Freundlich con un valor de 1 para R^2 . Sin embargo, el valor de R^2 para la isoterma de Langmuir también tiene un valor favorable de 0.997. De la isoterma de Langmuir se determinó que la capacidad máxima de adsorción fue de 73.53 mg F⁻/g. La razón por la que el material se ajusta a ambas isotermas probablemente se deba a que está constituido por dos tipos de materiales adsorbentes, por un lado, la ZN y ZN_Fe las cuales se ajustan a la isoterma de Freundlich y por lado HApT que se ajusta a la isoterma de Langmuir.

El proceso de adsorción se podría describir de la siguiente manera: los iones flúor y las moléculas que componen la superficie de ZN y ZN_Fe no interactúan

entre si y se adsorben únicamente en la superficie del material, por lo que el proceso de adsorción se lleva a cabo por el mecanismo de fisorción, por otro lado, los iones flúor y las partículas de HApT interactúan mediante intercambio iónico entre los grupos (OH)⁻ de la HApT y los iones flúor (F⁻), por lo que el proceso de adsorción se lleva a cabo mediante el mecanismo de quimisorción dando lugar, presumiblemente, a la formación de fluorapatita.

El estudio cinético del proceso de adsorción se ajusta al modelo de Pseudo-segundo orden, el cual indica que el proceso de adsorción se lleva a cabo mediante el mecanismo de quimisorción mediante intercambio iónico entre los grupos hidroxilo de la HApT y los iones flúor.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Laboratorio de Microscopía de la DCBI de la UAM-A y Rangel-Contreras, Santa Cruz-Navarro y Martínez-Pérez agradecen a CONACyT por la beca otorgada.

Referencias

Coreño, J. A., J. M. C. Mújica, D. C. Hernández, A. M. G. Herrera, and S. García. (2010). Evaluación de Hidroxiapatita Nanoparticulada Como Material Adsorbente de Iones Flúor, Plomo y Arsénico En Soluciones Acuosas. *Superficies y Vacío* 23:161–65.

García, D.M. y Velázquez, M.C. (2004). Zeolitas de Oaxaca: Características Mineralógicas y Morfológicas. Oaxaca.

Habuda-Stanic, M., Ergović, M.R., Flanagan, A. (2014). A review on Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution. *Journal Materials* 7, 6317-6366.

Herrera, K. P. A. (2014). Adsorción De Flúor En Zeolitas Modificadas Con Óxidos De Magnesio. 1–97.

Jiménez-Córdova, M.I., González-Horta, C., Ayllón-Vergara, J.C., Arreola-Mendoza, L., Aguilar-Madrid, G., Villareal-Vega, E.E., Barrera-Hernández, A., Barbier, O.C., Del Razo, L.M. (2019). Evaluation of vascular and kidney injury biomarkers in Mexican children exposed to inorganic fluoride. *Environmental Research* 169, 220-228.

Liu, Y., Téllez-Rojo, M., Hu, H., Sánchez, B.N., Martínez-Mier, E.A., Basu, N., Mercado-García, A., Solano-González, M., Peterson, K.E. (2019). Fluoride exposure and pubertal development in children living in Mexico City. *Environmental Health* <https://doi.org/10.1186/s12940-019-0465-7>.

- Olgún, T. M. (2010). Intercambiadores Iónicos y Adsorbentes de Interés En Procesos Nucleares y Ambientales. *Contribuciones Del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares Al Avance de La Ciencia y La Tecnología En México* 271-88.
- OMS. (2006). Guías para la calidad del agua potable, vol 1.
- Ozsvath, D.L. (2009). Fluoride and environmental health: A review. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, 8, 59-79.
- Rangel-Contreras Verónica, Gutiérrez-Arzaluz Mirella, Torres-Rodríguez Miguel, Mugica-Álvarez Violeta. (2020). Estudio de eliminación de iones fluoruro en agua en un sistema de columna utilizando como adsorbente hidroxiapatita deficiente en calcio. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química* 2020, Año 6.
- Rojas-Trigos, J.B., Jiménez-Flores, Y., Suárez, V., Suárez-Quezada., Nogal, U. (2018). Sol-Gel Synthesis of calcium-deficient Hydroxyapatite: Influence of the pH behaviour during Synthesis on the Structural, Chemical composition and Physical properties. *Powder Technology* 5, 79-96.
- Sampedro, J.D. (2018). Remoción de flúor en agua con zeolitas naturales mexicanas. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, México.
- Saxena, V.K. y Ahmed, S. (2001). Dissolution of fluoride in ground water: A water-rock interaction study. *Environ. Geol.*, 40, 1084-1087.
- Trejo, R.V. y Hernández, V.M. (2004). Estado del arte de la remoción de fluoruros del agua. *Conciencia Tecnológica* 25, Fecha de consulta: 22 de julio de 2020, ISSN: 1405-5597. Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=94402504>.
- Velazquez-Peña, G., Olgún-Gutiérrez, M., Solache-Ríos, M., Fall, CH. (2017). Significance of FeZr-modified natural zeolite networks on Fluoride removal. *Journal of Fluorine Chemistry* 202, 41-53.
- Worch, E. (2012). Adsorption Technology in water treatment. Fundamentals, Processes, and modeling. 1ª ed. *De Gruyter*, 3-8.
- Xiong, X., Liu, J., He, W., Xia, T., He, P., Chen, K., Yang, K., Wang, A. (2007). Dose-effect relationship between drinking water fluoride levels and damage to liver and kidney functions in children. *Environmental Research* 103, 112-116.
- Zendehdel, M., Shoshtari-Yeganeh, B., Khanmohamadi, H., Cruciani, G. (2017). Removal of fluoride from aqueous solution by adsorption on NaP: Hap nanocomposite using response surface methodology. *Process Safety and Environmental Protection* 109, 172-191.