

Evaluación de hidroxiapatita nanoparticulada como material adsorbente de iones flúor, plomo y arsénico en soluciones acuosas

J. Coreño A^a, J. M. Mújica C, D. Hernández C, A. M. Herrera G, J. García S.

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

Carretera Pachuca-Tulancingo, km 4.5. Mineral de la Reforma

Hidalgo. México. CP 42076

(Recibido: 18 de febrero de 2010; Aceptado: 03 de agosto de 2010)

Se reporta la utilización de hidroxiapatita (HAP) nanoparticulada como medio adsorbente de iones flúor, plomo y arsénico, tanto en soluciones acuosas sintéticas como en agua de abastecimiento humano de las comunidades “La Escondidita” y “Rancho Viejo” del municipio de San Luis de la Paz, Gto. En soluciones sintéticas se encontró que la capacidad de adsorción de plomo es mucho mayor y más rápida que la de flúor, mientras que para arsénico, no se observó adsorción. En las fuentes de abastecimiento comunitario, el nivel de reducción de plomo con tratamiento de HAP por filtración en columna fue de 100%, partiendo de concentraciones iniciales de 0.084 mg/L y 0.065 mg/L para volúmenes de 1.5 L de filtrado. En tanto que para el flúor se logró una reducción del 100% solamente para una concentración inicial de 0.097 mg/L y bajos volúmenes de filtrado. Para el arsénico la reducción máxima conseguida fue de 52%, bajando la concentración de 0.043 mg/L hasta 0.022 mg/L. Los niveles finales en las concentraciones de plomo y arsénico se encuentran por debajo del límite máximo permisible que marca la NOM-127-SSA1-1994, lo que permite proponer a este material como un potencial adsorbente para implementarse en sistemas de tratamiento en pequeñas comunidades.

Palabras clave: Hidroxiapatita; Nanopartícula; Adsorción de metales pesados; Flúor

Sorption of fluoride, lead and arsenic ions from aqueous solutions by means of nanosized hydroxylapatite is reported. Both synthetic solutions and groundwater from communities “La Escondidita” and “Rancho Viejo”, Guanajuato, were studied. In the case of synthetic solutions, adsorption isotherms showed that the hydroxylapatite sorption capacity for lead is higher and faster than for fluoride, while arsenic is not immobilized. For groundwater, the hydroxylapatite retention capacity was studied using filtration columns. Lead was fully removed for initial concentrations of 0.084 mg/L and 0.065 mg/L, for volumes up to 1500 mL. In the case of fluoride, a 100% reduction was observed only for an initial concentration of 0.097 mg/L and low filtration volumes. For arsenic, the maximum removal observed was 52%, from 0.043 mg/L to 0.022 mg/L. The final levels of lead and arsenic are below the NOM-127-SSA1-1994 standard, which suggest that this material can be proposed to treat contaminated groundwater in small communities.

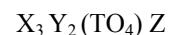
Keywords: Hydroxylapatite; Nanoparticle; Heavy metal adsorption; Fluor

1. Introducción

La disminución de metales pesados de aguas residuales se puede lograr mediante diversas técnicas, siendo la de precipitación química la más utilizada para muchos metales, también empleada para eliminar otros contaminantes como el flúor [1]. Otras técnicas, como el intercambio iónico mediante zeolitas naturales y otros intercambiadores sintéticos, se pueden utilizar para tratar aguas residuales de origen industrial, sin embargo su uso más común se da en el ablandamiento de agua o desmineralización de aguas para calentadores a presión [2]. Por otra parte, la investigación de diversos métodos para tratamientos de aguas es continua con materiales como el gel de sílice, la bauxita, la alúmina activada y algunos tipos de polímeros, entre otros.

La hidroxiapatita (HAP) pura estequiométrica, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, 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 flúor y metales pesados del agua. El término “apatita” se emplea para designar una clase de compuestos con gran variabilidad de composiciones con fórmula general, [3].



Donde: X, Y = Ca, Sr, Ba, Re, Pb, U, Mn y raramente Na, K, Y, y Cu

T = P, As, V, Si, S, y C (como CO_3) y Z = F, Cl, OH, y O

En la última década se han reportado diversos métodos de síntesis de hidroxiapatita nanométrica empleando variantes del proceso de molienda reactiva o mecano-síntesis [4]. Esta técnica consiste en colocar en un molino apropiado los reactivos de partida junto con medio de molienda. Durante el procesamiento, los reactivos son sometidos a altas presiones generadas por los impactos producidos por las colisiones del medio de molienda. Como resultado, se

obtienen productos con características no comunes, como el tamaño nanométrico de los cristales o de las partículas formadas. De esta forma, una fracción significativamente alta de los átomos se encuentra localizada en las superficies de las partículas. Esta característica estructural es responsable de la mayor reactividad de las nanopartículas comparada con las de los materiales convencionales, lo cual ha conducido a investigaciones en aplicaciones promisorias como catálisis y dispositivos para sensores entre otros. El presente trabajo tiene como objetivo evaluar el uso de hidroxiapatita nanoparticulada como adsorbente de iones tóxicos en agua.

2. Parte experimental

2.1. Síntesis y caracterización de hidroxiapatita

La hidroxiapatita empleada se obtuvo por mecano-síntesis, de acuerdo a un procedimiento previamente reportado [5], empleando un molino SPEX 8000D. Como medio de molienda se utilizaron bolas de acero inoxidable con un diámetro de 1.1 cm y peso de 8.3 g por cada bola. Los contenedores empleados fueron igualmente de acero inoxidable. Cada uno de los dos contenedores fue cargado con 5 g de los reactivos iniciales: 2.96 g de CaCO_3 y 2.04 g de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Se empleó una relación de peso polvo-peso bola de 1:10. La molienda se realizó por 9 horas, destapando los contenedores cada 90 minutos para secar a una temperatura de 110 °C por espacio de 1h y así eliminar los gases desprendidos durante la molienda.

La HAP se caracterizó empleando un difractómetro de rayos X modelo Phillips X'Pert empleando radiación $\text{CuK}\alpha_1$. La imagen de microscopía electrónica de transmisión (MET) se obtuvo en un equipo Jeol JEM200FX-II.

2.2. Cinéticas e isotermas de adsorción

Las cinéticas e isotermas de adsorción de los diferentes iones con HAP se realizaron empleando la siguiente metodología general.

Se prepararon soluciones de 250 mL con las concentraciones necesarias para la construcción de las isotermas de los diferentes iones en agua desionizada. Posteriormente, se colocaron 25 mL de cada solución en vasos de precipitados de 50 mL, a los que se agregaron 0.02 g de HAP. A las suspensiones se les midió el pH antes de la adición de HAP, y antes y después de los experimentos de adsorción. Los vasos fueron tapados con parafilm y colocados en una parrilla de multiagitación con capacidad para seis vasos de precipitados con agitación constante. Se tomaron muestras regularmente por un periodo de 24 h. Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente entre 18 y 23 °C. Para observar el efecto del pH sobre la adsorción de flúor se ajustó con soluciones diluidas de HCl o NaOH.

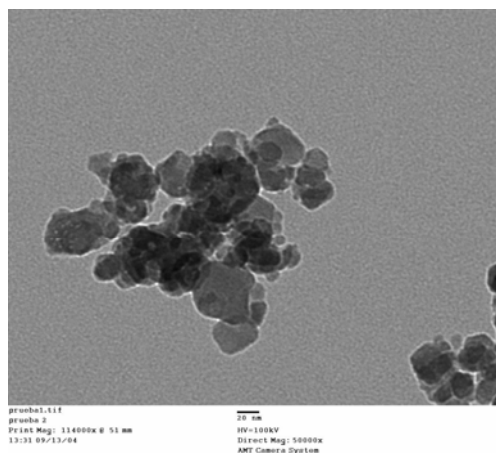


Figura 1. Imagen de microscopía electrónica de transmisión de campo claro de la HAP luego de 9 h de molienda.

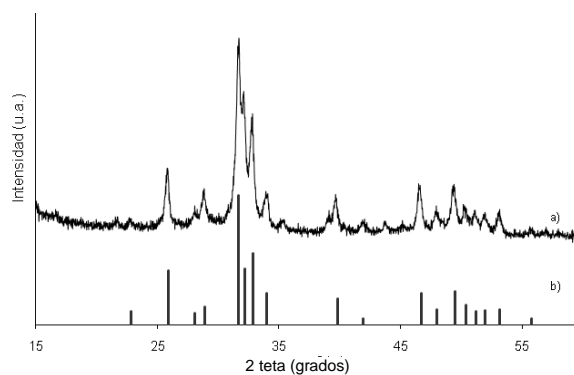


Figura 2. Difractograma de rayos X de a) HAP obtenida y b) patrón reportado para la HAP.

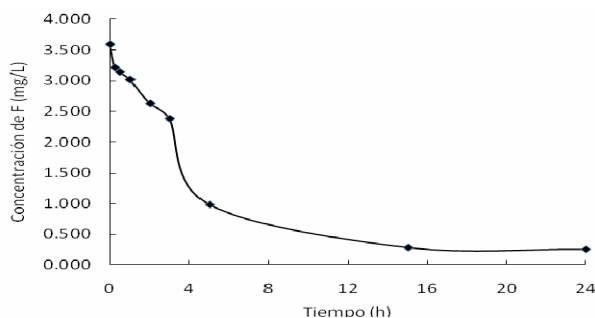


Figura 3. Cinética de adsorción para flúor.

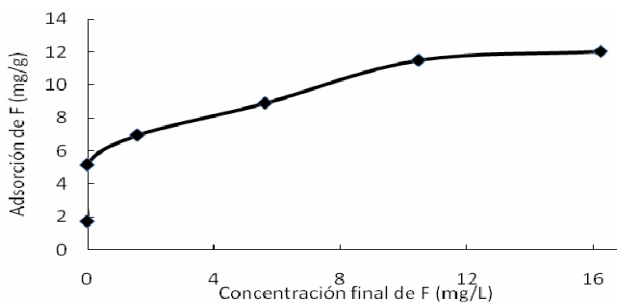


Figura 4. Isotherma de adsorción para flúor.

Tabla 1. Efecto del pH sobre la absorción del flúor.

Muestra	Concentración inicial [ppm]	Concentración final [ppm]	pH inicial	pH final
1	3.586	1.16	6	7,95
2	3.586	0.107	10	7,97
3	3.586	0.250	9.17	8.09

2.3. Aplicación del tratamiento a aguas de abastecimiento

En el extremo inferior de una bureta de 50 ml se colocó un trozo semicompacto de algodón de una altura de 2 centímetros como medio de soporte para la HAP. 0.1g de este sólido se introdujeron en la bureta, y se vertió un poco de agua desionizada para bajar el polvo que hubiera quedado adherido a la pared de la bureta. Las muestras de agua a estudiar se hicieron pasar a flujos de 2.2 mL/min y 18 mL/min en porciones de 30 mL hasta alcanzar un volumen final de 1.5 L. Todas las muestras se guardaron en recipientes de plástico en refrigeración hasta antes de ser analizados. Los análisis para plomo y arsénico se realizaron mediante la técnica de Plasma Acoplado por Inducción en un equipo Perkin-Elmer 3000 XL. Los análisis de flúor se realizaron mediante el método del electrodo selectivo de iones de acuerdo con la norma ASTM D 1179-99.

3. Resultados y discusiones

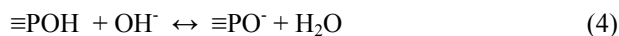
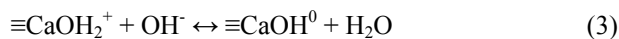
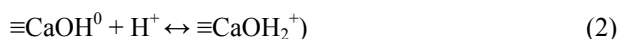
3.1. Síntesis de HAP

La figura 1 muestra una micrografía de transmisión de los polvos de HAP nanoparticulada que fueron sintetizados luego de 9 horas de molienda. Las partículas obtenidas son aproximadamente esféricas con diámetros entre 10 y 50 nm. La figura 2a) muestra el difractograma de rayos X obtenido para la HAP durante 9 h de molienda; como puede observarse, dicho difractograma coincide con el patrón reportado en el fichero JCPDS 24-0033 para la hidroxiapatita, mostrado en la figura 2b).

3.2. Adsorción de flúor

La tabla 1 muestra el efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de flúor de la HAP, para valores iniciales de pH ajustados de 6, 10, y sin ajustar, de 9.17.

Como se puede apreciar, la HAP presenta una mayor capacidad de adsorción a valores altos de pH. Además, el pH final tiende a estabilizarse alrededor de 8. Esta última observación puede explicarse asumiendo que la HAP puede comportarse como anfótero, según las siguientes reacciones:



La figura 3 muestra la cinética de adsorción para el flúor en agua desionizada a pH inicial de 9.17. Se observa una reducción notable de la cantidad inicial de flúor durante las primeras 5 horas, mientras que entre las 15.5 y las 24 la cantidad adsorbida permanece prácticamente constante, por lo que se determinó realizar los experimentos de adsorción solamente por 24 horas.

La figura 4 muestra la isoterma de adsorción de flúor en agua desionizada. La capacidad máxima de adsorción es aproximadamente de 12 mg de flúor por gramo de HAP.

La adsorción de flúor fue seguida midiendo el pH de las soluciones antes de colocarles la HAP. También se midió el pH después de que se les agregó la HAP, antes del periodo de agitación, y después de 24 horas de agitación con la HAP. Estos resultados se muestran en la tabla 2.

El aumento de pH observado luego de agregar la HAP, antes del experimento de adsorción, se atribuye a las reacciones (1) y (2) anteriormente propuestas. El aumento de pH luego de la adsorción de flúor pudiera deberse a la formación de sitios $\equiv\text{CaF}$, en la superficie de la apatita, según la ecuación (5):



3.3. Adsorción de plomo

La cinética de adsorción de plomo mostró que este ion se adsorbe mucho más rápidamente que el flúor para una concentración inicial de 7 ppm. La remoción de plomo es de 100% en menos de dos horas. La figura 5 muestra la isoterma de adsorción para plomo. La máxima capacidad de adsorción de plomo se alcanza aproximadamente a 132 mg de plomo por cada gramo de HAP, que corresponde a 0.63 mmol/g, lo cual es cercano a las máximas remociones de plomo reportadas empleando apatita mineral [6]: 0.729 mmol/g de apatita. Similar capacidad de adsorción molar se obtuvo para la adsorción de flúor, lo cual pudiera indicar que ambos iones se adsorben en los mismos sitios de la HAP. Sin embargo, como se han reportado mecanismos alternativos a los de adsorción para el consumo de plomo, como la precipitación de fases cristalinas [6], tal vez los resultados observados para consumo de F y Pb son solo coincidencias.

En el caso de la adsorción de plomo, se observó la disminución del pH de la solución inicial de plomo, luego de su adsorción. La disminución aumenta conforme la proporción de plomo adsorbido es mayor. Smiciklas y cols. [7] proponen un par de reacciones para explicar el efecto de la adsorción del cobalto por HAP en la disminución del pH, que pueden emplearse para explicar dichas observaciones:

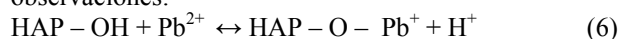


Tabla 2. Variación del pH en los experimentos de adsorción de flúor.

F adsorbido (mg/g de HAP)	Sin HAP	pH	
		Antes del tratamiento	Después del tratamiento
1.72	3.65	6.66	7.13
5.15	3.15	5.51	6.23
6.95	2.97	5.36	5.73
8.9	3.30	5.46	5.81
11.5	3.24	4.89	5.90
12.03	3.12	5.23	5.93

Tabla 3. Uso de HAP en agua de abastecimiento.

Elemento ml	Comunidad "Rancho Viejo"			
	Conc. inicial (ppm)	Volumen filtrado (mL)	Flujo (mL/min)	Conc. final (ppm)
Pb	0.085	30	2.2	0.0
	0.085	30	18	0.0
	0.085	1500	18	0.0
F	0.97	30	2.2	0.0
	0.97	30	18	0.75
	0.97	300	18	0.95

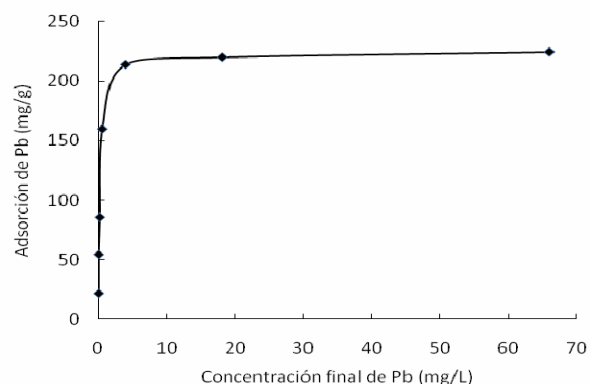
Respecto a la desorción de flúor y de plomo en las muestras empleadas en las cinéticas de adsorción, se observó que para el flúor sólo se libera el 3.4% de la cantidad inicialmente adsorbida, mientras que para plomo no hay liberación, lo que muestra que la HAP tiene una fuerte afinidad por ambos iones.

3.4. Adsorción de arsénico

Los resultados obtenidos en la cinética de adsorción de arsénico con HAP no mostraron adsorción de la especie As^{3+} a pH natural, en las condiciones reportadas empleando soluciones sintéticas luego de 24 horas.

3.5. Aplicación del tratamiento a aguas de abastecimiento

En lo que respecta al empleo de la HAP con muestras de aguas de abastecimiento humano de las localidades "La Escondidita" y "Rancho Viejo" del municipio de San Luis de la Paz, Gto, se encontró una remoción eficaz de plomo empleando filtración a través de una columna. En ambas comunidades se sobrepasan los 0.01 ppm para este catión, que es el límite máximo permisible por la NOM. Se observó que la HAP puede reducir totalmente el plomo presente para las muestras de ambas comunidades. La

**Figura 5.** Isoterma de adsorción para plomo.

remoción fue eficiente empleando hasta 1.5 L de agua pasando a un flujo de 18 mL/min (Tablas 3 y 4)

En el caso del flúor, se observa una disminución significativa solamente para bajos flujos y volúmenes de tratamiento. A partir de 300 mL no se observa disminución de este ion en ninguna de las comunidades.

Para la comunidad de "La Escondidita", la única de las dos con presencia de As (0.043 ppm), se encontró que la filtración en columna podía disminuir esta concentración hasta 0.025 ppm, concentración límite de la norma, empleando un flujo de 18 mL/min para los primeros 60 mL. Sin embargo, esta concentración se elevó hasta 0.033 luego de dejar pasar 300 mL de agua. Es probable que se requieran tiempos de retención hidráulica superiores a los empleados para lograr una mayor adsorción. El hecho de que se haya medido disminución en la concentración de arsénico en las muestras de pozo, pero en las soluciones sintéticas no, puede atribuirse a que el agua de pozo contenga As^{5+} , o bien, a que el pH o algún ion presente favorecieran la adsorción de arsénico. La eliminación de As^{5+} como arseniato se ha propuesto que ocurre tanto por intercambio iónico, reacción (8) [8], como por adsorción, reacciones (9) y (10) [9].

Tabla 4. Uso de HAP en agua de abastecimiento.

Elemento (mL)	Comunidad "La Escondidita"			
	Conc. Inicial (ppm)	Volumen filtrado (mL)	Flujo (mL/min)	Conc. Final (ppm)
Pb	0.025	30	2.2	0.0
	0.025	30	18	0.0
	0.025	1500	18	0.0
F	3.5	30	2.2	3.14
	3.5	30	18	3.11
	3.5	300	18	3.5
As	0.043	30	2.2	0.022
	0.043	30	18	0.025
	0.043	300	18	0.033



4. Conclusiones

La hidroxiapatita nanoparticulada presenta una alta capacidad de adsorción de plomo tanto en soluciones sintéticas como de abastecimiento humano. Aunque la hidroxiapatita presenta una alta afinidad por el flúor en soluciones sintéticas, en aguas de abastecimiento la adsorción es menor y se lleva a cabo más lentamente que para el plomo. En el caso del arsénico, no se observó adsorción para Ar^{3+} en soluciones sintéticas, pero sí para la especie presente en aguas de abastecimiento, probablemente el Ar^{5+} presente como arseniato. Lo anterior permite proponer a la hidroxiapatita como un potencial adsorbente para la eliminación de plomo, así

como para la reducción de arsénico y flúor en aguas de abastecimiento humano.

Referencias

- [1]. W. Wesley Eckenfelder, Jr, Industrial Water Pollution Control". 3ra ed. (Mc Graw-Hill. EE UU, 2000, p. 138-149).
- [2]. T.H.Y. Tebbutt, Fundamentos de Control de la Calidad del Agua. 7ma reimpresión. (Limusa, México, 1999. p. 185-190).
- [3]. P. Brown and B. Constantz, Hydroxyapatite and Related Materials. 1ra ed. (CRC Press Inc.1994. p. 45-57).
- [4]. M. Toriyama, A Ravaglioli, A. Krajewski, G Celotti y A. Piancastgelli. J Eur. Ceram. Soc. **16**. 429(1996).
- [5]. J. Coreño, O. Coreño, J.J. Cruz y C. Rodríguez. Opt. Mater. **27**. 1281(2005).
- [6]. X. Chen, J.V. Wright, J.L. Conca, y L.M.Peurrung Environ. Sci. Technol. **31**. 624(1997).
- [7]. I. Smičiklas, S. Dimović, I. Pečlaš y M. Mitrić. Water Res. **40**. 2267(2006).
- [8]. A. Nakahira, R. Okajima, T. Honna, S. Yoshioka, e I. Tanaka. Chem. Lett. **36**. 856(2006).
- [9]. I. Sneddon, H. Garelick, y E. Valsami-Jones. Mineral Mag. **68**. 769(2005).