

Caracterización y tratamiento de mineral pumíceo para su empleo como geo-adsorbente de fluor en agua

Characterization and treatment of pumiceous mineral as geo-adsorbent of fluor in water

María J. Gonzalez¹
Mariana Larraburu²
Edgardo Soto³, Vicente Barone²
María E. Canafoglia²
Lía Botto²

¹INREMI-CICPBA, FCNyM, UNLP. 64 y 120, La Plata, 1900, Argentina.

²CEQUINOR- CONICET, FCE, UNLP. Boulevard 120 N° 1465, La Plata, 1900, Argentina.

³CINDECA-CONICET, FCE, UNLP. Calle 47 N° 257, La Plata, 1900, Argentina.
marijogonzalez@quimica.unlp.edu.ar



RESUMEN

En las aguas subterráneas de gran parte de la región Chaco Pampeana se observa la presencia de arsénico y flúor en proporciones superiores a las establecidas por las normativas vigentes. La problemática de la contaminación afecta particularmente a poblaciones pequeñas, viviendas dispersas así como zonas rurales, imposibilitadas de acceder al agua adecuada para consumo. En ese contexto, se está trabajando en el desarrollo de estrategias económicas y sencillas que permitan atender el mejoramiento de la calidad del agua mediante el tratamiento de minerales de amplia distribución regional que, modificados químicamente por procesos simples, puedan actuar como geo-adsorbentes.

En esta comunicación se reportan los resultados de los ensayos realizados utilizando material pumíceo procedente de Catamarca (64-67 % SiO_2 , 15-19 % Al_2O_3 y óxidos minoritarios) modificado con sales de especies trivalentes de Al(III) y Fe(III), logrando un incremento superficial de Al_2O_3 y Fe_2O_3 . Los materiales fueron caracterizados mediante técnicas fisicoquímicas (DRX, FTIR, SEM-EDS y BET) en tanto que la capacidad como geo-adsorbentes fue evaluada mediante ensayos en Jar-Test a temperatura ambiente, mediante agitación y sedimentación. La determinación de F se realizó mediante la norma APHA 4500-F-E. Adicionalmente se analizaron otros parámetros que determinan la calidad del agua tratada (pH y turbidez) mediante técnicas convencionales de laboratorio.

Los resultados de los ensayos de adsorción demostraron que los materiales activados con Al fueron mas eficientes que los activados con Fe. Mediante el uso del material modificado con Al se logró una remoción de F superior al 80% debida al intercambio superficial OH-F.

Palabras Clave: remoción de F, material pumíceo, modificación química, caracterización.

ABSTRACT

The presence of arsenic and fluoride in the groundwater of some sites of the great Chaco Pampeana region of Argentina, exceeding the recommended doses was widely reported in literature. These are associated to serious problems for human health. The pollution particularly affects small populations and rural zones, where other sources for drinking water are not possible. In this context, we are working on the development of simple and economic strategies that allow us to address the improvement of water quality by using mineral species of wide regional distribution that, modified chemically by simple processes, can act as geo-adsorbents. In this communication, results of the tests carried out using pumiceous material from Catamarca province (64-67% SiO_2 , 15-19% Al_2O_3 and minority oxides) modified with salts of Al (III) and Fe (III) trivalent species have been reported. A surface increase of Al_2O_3 and Fe_2O_3 was observed. The materials were characterized by physicochemical techniques (DRX, FTIR, SEM-EDS and BET), while the capacity as geo-adsorbent was evaluated by Jar-Test tests at room temperature, by agitation and sedimentation.

The fluoride determination was made by the APHA 4500-F-E standard method. Additionally, other parameters that determine the quality of the treated water (pH and turbidity) were analyzed by conventional laboratory techniques.

The results of the adsorption tests showed that the materials activated with Al were more efficient than those activated with Fe. By using the material modified with Al, a fluoride removal higher than 80% was achieved. The surface exchange OH-F was suggested as the F-removing mechanism.

Keywords: F-removing, pumiceous material, chemical modification, characterization.

INTRODUCCIÓN

El flúor es un elemento con connotaciones altamente negativas para la salud que dependen tanto del contenido del elemento en las aguas así como de la duración y cantidad de la ingesta [1]. En forma

genérica, el valor guía de flúor según la OMS se ha fijado en un valor máximo de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$.

La planicie Chaco-Pampeana es una de las mayores cuencas sedimentarias del mundo cuyas aguas subterráneas constituyen una de las principales fuentes de agua para beber. Los acuíferos se caracterizan principalmente por sus elevados contenidos de As y F [2,3]. Se ha establecido que los procesos de adsorción-desorción sólo ocurren dentro de ciertas condiciones, en las cuales los contaminantes pueden llegar a liberarse de los sistemas oxídicos conteniendo principalmente elementos como Fe y Al, especies que como minerales constituyen el “loess” sedimentario del acuífero [4,5]. Es así posible establecer que el factor que domina la movilidad de ambos contaminantes resulta en definitiva la litología del acuífero, constituida principalmente por sedimentos aluvionales conteniendo fragmentos de rocas volcánicas, usualmente riolitas, tobas, arcillas y vidrio volcánico [6].

Son bien conocidos los procesos naturales de adsorción que presentan algunas especies minerales, estas propiedades han incentivado su estudio para ser empleadas como adsorbentes en la remoción de F [7]. En tal sentido, adsorbentes conteniendo oxihidróxidos metálicos (en particular Al y Fe) así como aluminosilicatos naturales resultan interesantes para su aplicación como geo-adsorbente de F, actuando mediante un mecanismo de intercambio superficial OH-F [8,9].

En este trabajo se presentan resultados preliminares de las estrategias de remoción del flúor mediante el empleo de material pumíceo modificado químicamente a través de métodos simples con especies de hierro y aluminio, contemplando aspectos técnicos, económicos y ambientales adecuados para su implementación en zonas de aguas subterráneas afectadas.

PARTE EXPERIMENTAL

El material pumíceo (PU) fue tamizado seleccionando la fracción comprendida entre 590-1680 micrones. La modificación química con Fe(III) fue realizada utilizando solución de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en medio de KOH 1M (relación $\text{Fe}^{3+}/\text{OH}^- = 1/3$) y ajustando el pH a 7 [10]. La muestra modificada fue lavada hasta la eliminación de cloruros, seca-

da en estufa a 60°C y tamizada nuevamente (PU-Fe_T). Para la modificación química con Al se siguió un procedimiento similar utilizando solución de Al₂(SO₄)₃.18H₂O. La muestra modificada fue lavada hasta la eliminación de sulfatos, secada a 60°C y tamizada (PU-Al_T). Adicionalmente se trabajó con muestras activadas con Fe y Al sin tamizar (PU-Fe_{ST} y PU-Al_{ST}).

Las muestras fueron caracterizadas mediante las técnicas DRX, SEM-EDS, FTIR y BET.

Los ensayos de adsorción se llevaron a cabo en “batch” a temperatura ambiente (20 ± 2°C), empleando un equipo Jar Test, utilizando las siguientes condiciones operativas: relación sólido/líquido 1:10, agitación 60 min a 200 rpm, tiempo de sedimentación 23 hs, concentración inicial de flúor 3,5 mg L⁻¹ y pH 7,5. La determinación de F se realizó mediante la norma APHA 4500-F-E. Los ensayos se realizaron por duplicado. La cantidad de F adsorbida en el sólido se calculó como porcentaje de remoción de F según la relación:

$$\%Re = (C_o - C_f) / C_o \times 100 \quad (1)$$

donde: C_o y C_f son las concentraciones inicial y final de F en mg L⁻¹, respectivamente.

Adicionalmente se tuvieron en cuenta otros parámetros que determinan la calidad del agua tratada (pH y turbidez) mediante las técnicas convencionales de laboratorio.

RESULTADOS Y DISCUSION

El material pumíceo procedente de Palo Blanco, Catamarca, presenta una composición química con valores de 64-67 % SiO₂, 15-19 % Al₂O₃ y óxidos minoritarios. Se encuentra constituido por una proporción de vitroclastos/cristaloclastos del orden de 1, observándose que la presencia de cristaloclastos predomina en las fracciones más finas [11].

En la caracterización mineralógica por DRX del material pumíceo, mostrada en la Figura 1, se destacan las líneas correspondientes a plagioclasas (anortita, albita y otros feldespatos como ortoclasa y

sanidina) y eventualmente cuarzo, con líneas de mayor intensidad en la zona de 27-28 y 26,5° de 2θ respectivamente (PDF 41-1481, 41-1481, 31-0966, 19-1227 y 33-1161). Es de destacar que los diagramas de DRX correspondientes a las muestras modificadas químicamente no presentaron cambios apreciables respecto a la posición de las señales. Este efecto puede atribuirse tanto a la depositación de fase activa amorfa a los RX, como a la baja concentración de las especies metálicas agregadas. En efecto el análisis químico másico revela un incremento de Fe_2O_3 del orden de 4% y un aumento de Al_2O_3 del orden de 5,5%.

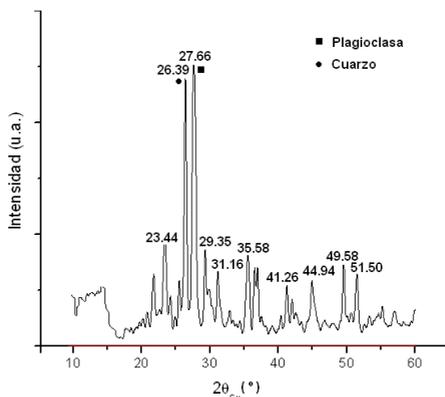


Figura 1. Diagrama de DRX de material pumíceo sin modificar.

Los registros de espectroscopia FTIR de todos los materiales (original y modificados) se caracterizaron por la presencia de una señal intensa y relativamente ancha centrada en la zona de 1040 cm^{-1} , típica de los estiramientos ν_1 de aluminosilicatos, englobando todas las especies relacionadas a los dos elementos mayoritarios Si y Al, ya sea en estado amorfo o cristalino.

La Figura 2 muestra la micrografía de la muestra original donde se aprecia la mezcla de vitroclastos y cristaloclastos. En la Tabla 1 se presentan los datos EDS de dos puntos de morfología diferente, E_1 vitroclasto (relación $SiO_2/Al_2O_3 \sim 5$) y E_2 cristaloclasto (relación $SiO_2/Al_2O_3 \sim 3,6$), este último con una composición química típica del

feldespato potásico.

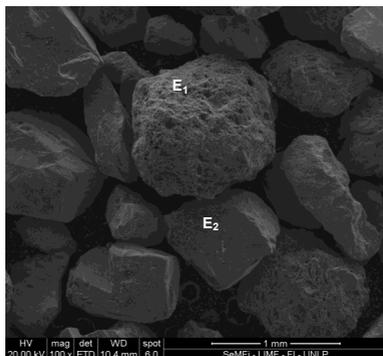


Figura 2. Micrografías de material original (magnificación x100).

Tabla 1. Datos EDS de vitroclasto (E_1) y cristaloclasto (E_2).

% óxido	E_1	E_2
Na ₂ O	2,6	1,6
Al ₂ O ₃	14,6	17,9
SiO ₂	73,6	65,8
K ₂ O	4,5	14,7
CaO	1,2	-
FeO	3,5	-

La Tabla 2 presenta los resultados de las determinaciones de la superficie específica BET (S_{BET}), el tamaño promedio de poro (TPP) y el volumen total de poros (VTP) de los materiales analizados. Resulta interesante señalar el incremento en el valor de la superficie específica de las muestras modificadas químicamente, efecto que se evidencia más claramente en los materiales sin tamizar debido a la presencia de material de granulometría menor procedente de los productos de la activación (fases tipo Keggin, nanoscópicas).

Tabla 2. Resultados de Superficie específica BET, tamaño de poro promedio (TPP) y volumen total de poros (VTP).

Muestra	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	TPP (\AA)	VTP ($cm^3 g^{-1}$)
PU	0,40	82,5	$8,3 \times 10^{-3}$
PU-Fe _T	2,27	39,8	$2,3 \times 10^{-2}$
PU-Fe _{ST}	10,79	31,0	$8,4 \times 10^{-2}$
PU-Al _T	0,86	62,0	$1,3 \times 10^{-2}$
PU-Al _{ST}	1,13	61,1	$1,7 \times 10^{-2}$

El incremento del área superficial se acompaña por un aumento en el volumen total de poros y por una disminución del diámetro medio de poro. Puede observarse que los poros promedio se encuentran localizados en el rango de los mesoporos según lo establecido por la IUPAC (20-500 \AA). El TPP disminuye por el agregado de las fases activas de Fe(III) ó Al(III) que se depositan sobre los poros de la muestra original disminuyendo su diámetro y aumentando la superficie específica.

En la Figura 3 se muestran las micrografías correspondientes a los materiales PU-Fe_T y PU-Al_T respectivamente. En los espectros EDS se hace evidente el recubrimiento heterogéneo de las partículas por las fases oxídicas activas de Fe y Al.

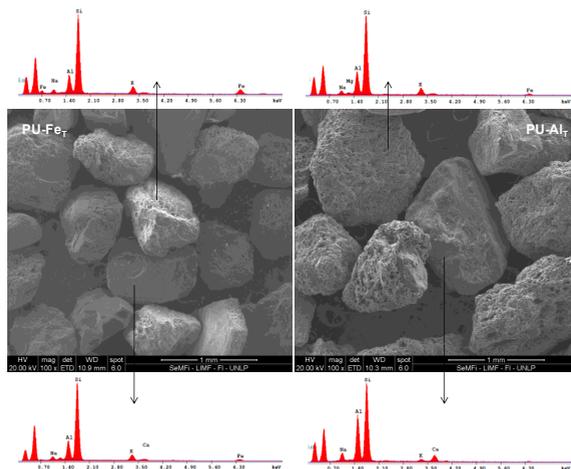


Figura 3. Micrografías de material original modificado con Fe y Al (magnificación x100 mm).

En la Tabla 3 se muestran los resultados de los ensayos de adsorción, expresados en % de remoción de flúor. La muestra original no ha sido incluida dado que no resultó efectiva en la remoción del contaminante. Se observa que los materiales activados con Al fueron más efectivos que los activados con Fe, mostrando en ambos casos una eficiencia mayor cuando los materiales no fueron tamizados. Es de destacar que no se observaron variaciones de pH y que la turbidez se mantuvo dentro de los valores establecidos por la legislación vigente (< 3NTU).

Tabla 3. Resultados de la adsorción de flúor en % de remoción (%Re).

Muestra	PU-Fe _T	PU-Fe _{ST}	PU-Al _T	PU-Al _{ST}
%Re	5,0	8,8	46,9	81,3

Cabe mencionar que si bien ambas especies metálicas empleadas en la activación se comportan como ácidos de Lewis, se observan diferencias en cuanto a la remoción. Las diferencias observadas podrían atribuirse al potencial iónico de las especies (PI Al(III)>PI Fe(III)), efecto que afecta la quimisorción disociativa de la molécula de agua con la respectiva formación de grupos OH sobre la superficie, responsables del mecanismo de intercambio OH-F. El mecanismo, observado en sistemas de óxidos metálicos de elevado PI, así como en arcillas y silicatos amorfos, se produce a través de la formación de complejos de esfera interna (quimisorción) o de esfera externa (fisorción). Si bien el proceso de formación de enlaces M-OH ocurre en rangos de pH prácticamente comparables, resulta mayor en el caso del Al, como se observa claramente en los datos de la Tabla 3.

CONCLUSIONES

La modificación química de un material natural de muy bajo costo, mediante un pequeño incremento en el contenido de aluminio establece la base para el desarrollo de una técnica promisorio para la adsorción de flúor en aguas. Los resultados sustentan el aprovechamiento sostenible de recursos minerales que hasta el presente no son empleados en procesos de interés socio-sanitario. En base a la vasta

investigación en el tema, los resultados sugieren que la eficiencia del proceso global de remoción se relaciona con la teoría de la complejación superficial vía intercambio OH-F y las características del metal activante.

REFERENCIAS

1. V. Preedy. "Fluorine: Chemistry, Analysis, Functions and effects". Royal Society of Chemistry. Chapter 1. <http://pubs.rsc.org>. doi:10.1039/9781782628507-FP001. 2015.
2. P. Smedley, H. Nicolli, D. Macdonald, A. Barros, J. Tullio. "Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina". *Applied Geochemistry*. 17, 259-284. 2002.
3. M. Alarcón Herrera, J. Bundschuh, B. Nath, H. Nicolli, M. Gutierrez, V. Reyes-Gomez, D. Nuñez, I. Martin-Dominguez, O. Sracek. "Co-occurrence of As and F in groundwater of semi-arid regions in Latin American: genesis, mobility and remediation". *Journal of Hazardous Materials*. 262, 960-969. 2012.
4. L. Borgnino, M. Garcia, G. Bia, Y. Stupar, P. Le Coustumer, P. Depetris. "Mechanisms of fluoride release in sediments of Argentina's central region". *Science of the Total Environment*. 443, 245-255. 2013.
5. M. Currel, I. Cartwright, M. Raveggi, D. Han. "Controls on elevated fluoride and arsenic concentrations in groundwater from Yuncheng Basin, China". *Applied Geochemistry*. 26, 540-552. 2011.
6. V. Reyes-Gómez; M. Alarcón-Herrera, M. Gutiérrez, D. Núñez López. "Fluoride and arsenic in an alluvial aquifer system in Mexico, contaminants levels, potential sources and co-occurrence". *Water Air and Soil Pollution*. 224, 1433-1448. 2013.
7. S. Waghmare, T. Arfin. "Fluorine removal from water by various techniques: Review". *Internacional Journal of Innovative Science, Engineering and Technology*. 2, 560-571. 2015.
8. A. Teutli-Sequeira, M. Solache-Ríos, P. Balderas-Hernández. "Modification effects of hematite with aluminum hydroxide on

- the removal of fluoride ions from water”. *Water Air and Soil Pollution*. 223, 319-327. 2012.
9. A. Bhatnagar, E. Kumar, M. Sillanpää. “Fluoride removal from water by adsorption-A review”. *Chemical Engineering Journal*. 171, 811-840. 2011.
 10. U. Schwertmann, R. Cornell. “Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization”. Second, Completely Revised and Extended Edition. Weinheim, Germany, Ed. WILEY-VCH, 2000.
 11. Schalamuk, L.Vence, A. Seoane, O. Valenzuela, J. Otero, H. Svartz. “Pumicitas de Palo Blanco, Catamarca: determinaciones petrográficas y su caracterización como sustrato para plantas. *Ciencia del Suelo*. 34, 185-195. 2016.