

REMOCIÓN DE BORO EN AGUA EMPLEANDO ÓXIDOS MIXTOS CON METALES ALCALINOTÉRREOS SINTETIZADOS A PARTIR DE HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES

HEREDIA, ANGÉLICA C.^{1*}; BÁLSAMO, NANCY F.¹; DE LA FUENTE GARCÍA-SOTO, MARÍA D. M.²; NARROS SIERRA, ADOLFO² Y CRIVELLO MÓNICA E.¹

1: Centro de Investigación y Tecnología Química
Facultad Regional Córdoba
Universidad Tecnológica Nacional
Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, Córdoba, Argentina
E-mail: angelicaheredia@gmail.com; web: <http://www.investigacion.frc.utn.edu.ar/citeq/>

2: Departamento de Ingeniería Química Industrial y Medio Ambiente
Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales
Universidad Politécnica de Madrid
José Gutiérrez Abascal 2, 28006 Madrid, España.
E-mail: mmfuente@etsii.upm.es; web: <https://www.etsii.upm.es/>

Resumen. *El Boro y sus compuestos tienen una amplia variedad de aplicaciones en la industria química, la electrónica y la medicina. En la naturaleza se encuentra presente en aguas subterráneas en forma de ácido Bórico H_3BO_3 o disociado como oxianión borato $B(OH)_4^-$. Los Hidróxidos Dobles Laminares poseen la fórmula general $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n}.m H_2O$. Donde $M(II)$ y $M(III)$ representan los cationes di y trivalentes respectivamente y A^{n-} al anión. Los óxidos metálicos mixtos se sintetizaron por co-precipitación. El tercer metal, Ca o Ba, sustituyó el 15% en moles de Mg, la relación de cationes M^{2+}/M^{3+} se mantuvo constante e igual a 3. Por difracción de Rayos X de los óxidos mixtos se observó la fase periclasa de MgO, óxido de Ca y Carbonato de Ba. Las áreas en $m^2 g^{-1}$ de los óxidos de Mg-Al, Mg-Al-Ba y Mg-Al-Ca fueron 242, 213 y 197, respectivamente. Con el tercer metal incorporado, las áreas disminuyeron con respecto al área del óxidos mixtos de Mg-Al, mientras que comparando los resultados de las muestras con el tercer metal incorporado, aquella con Ba fue mayor. La remoción de Boro se llevó a cabo en un reactor Batch bajo agitación magnética durante 0,5h y luego 4h de reposo. La concentración inicial de la solución de ácido bórico fue 50 ppm, al finalizar cada experimento el sólido se separa del medio por filtración. La cuantificación del contenido de Boro en la solución antes y después del contacto con los óxidos se llevó a cabo por espectrofotometría de UV-Vis con Azometina H como reactivo colorimétrico. La muestra de Mg-Al removió el 82% de Boro mientras que las incorporadas con Ba y Ca presentaron el 63% y 44% respectivamente, estos resultados están directamente relacionados con las áreas superficiales de los óxidos y la capacidad de reconstrucción de la estructura laminar. La incorporación de un tercer metal alcalinotérreo, disminuyó el área superficial y la adsorción del oxianión en la intercapa.*

Palabras clave: Óxidos Mixtos, Remoción, Boro, Hidróxidos Dobles Laminares.

1. INTRODUCCIÓN

El Boro se encuentra presente en la naturaleza en aguas subterráneas en áreas asociadas con actividad geotérmica [1]. Este se halla en forma de ácido Bórico, H_3BO_3 , o disociado como oxianión borato $B(OH)_4^-$. También en efluentes industriales dado que este elemento y sus compuestos tienen una amplia variedad de aplicaciones en la industria química, electrónica y en medicina. Con el objetivo de mejorar la calidad de efluentes industriales es importante su remoción [2]. En altas concentraciones puede afectar el plasma de la sangre y el sistema endócrino humano. La Organización Mundial de la Salud recomienda 0,5 ppm de Boro como límite máximo para agua potable [3].

Los Hidróxidos Dobles Laminares (HDL) son una clase de nanoarcilla aniónica bidimensional. Estos materiales cristalizan en una red laminar como consecuencia de la presencia de cationes relativamente pequeños, cargados positivamente en la proximidad de iones OH^- muy polarizables. Para comprender bien la estructura de estos materiales hay que tener presente la estructura de la brucita, $Mg(OH)_2$, en la cual el catión Mg^{2+} se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo. Si alguna fracción de cationes Mg^{2+} se sustituyen por cationes Al^{3+} , se forma la hidrotalcita. A consecuencia de esta sustitución se genera una carga residual positiva, por lo que en la región interlaminar se depositan aniones que compensarán la carga y moléculas de agua que estabilizarán la estructura. Estos materiales al ser calcinados generan los óxidos mixtos de los metales +2 y +3 incorporados en la estructura.

Según bibliografía los óxido de los elementos Mg y Al y los óxidos mixtos de MgAl han demostrado buenos resultados en la remoción de boro en agua [4-6].

Una de las propiedades más interesantes que presentan los óxidos mixtos (OM) es que pueden recuperar su estructura laminar al estar en contacto con una solución acuosa de los aniones de la intercapa en una solución acuosa. Esta propiedad se conoce como efecto memoria, la reconstrucción es posible cuando la temperatura de calcinación está por debajo de los $500^\circ C$, pero también es función del tiempo de rehidratación y de los metales incorporados. Por encima de esta temperatura el proceso deja de ser reversible debido a que las fases formadas presentan gran estabilidad.

2. EXPERIMENTAL

La estructura de las nanoarcillas aniónicas o los HDL pueden adaptarse a una amplia gama de variables para su preparación en laboratorio, tales como: naturaleza y radio de los cationes, tipo y clase de anión compensador de carga, cantidad de agua interlaminar, tamaño y forma del cristal, etc.

Para la preparación de los materiales se utilizó el método de síntesis co-precipitación. El mismo consistió en la precipitación simultánea de una solución conteniendo los cationes metálicos en las proporciones deseadas junto con una solución de carbonatos, que aporta el anión interlaminar de la estructura. Para que se forme la estructura, el medio de reacción debe ser básico por lo que se adicionó una solución de NaOH 2M. Dicha solución mantuvo el pH constante en $10 \pm 0,2$, valores óptimos para lograr la precipitación de los hidróxidos metálicos, constituyentes de las láminas de la estructura. A temperatura

ambiente y bajo vigorosa agitación, las soluciones se gotearin a 60 mL h^{-1} en un vaso de precipitado que contenía 50 mL de agua destilada. Finalizado el goteo, el gel obtenido se mantuvo en agitación por 4 h, luego se dejó envejecer por 18 h. Los precipitados obtenidos se filtraron y lavaron con agua destilada hasta pH 7. Luego del lavado, se secó en estufa a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h, por último se calcinó en atmósfera de aire a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ por 9 h, de esta manera se obtieron los OM de MgAl y MgAl con el tercer metal a incorporar [7].

Para la incorporación del tercer metal (Ca o Ba) por el método de co-precipitación se sustituyó un 15% de los moles totales de Mg por los metales a incorporar, mientras que la relación de cationes $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ se mantuvo constante e igual a 3. El tercer metal se incorporó en la solución de los cationes metálicos, utilizando nitratos como fuente de Ba y cloruros como fuente de Ca.

Los materiales sólidos se caracterizaron por difracción de Rayos X (DRX) en un difractor de polvo Philips PW 3838. El área superficial de los materiales sintetizados se determinó por el método BET, las medidas fueron realizadas en un equipo Micromeritics Pulse Chemisorb 2700.

La remoción de $\text{B}(\text{OH})_4^-$ se llevó a cabo en un reactor Batch por contacto del sólido y una solución de ácido bórico de concentración 50 ppm. Primero bajo agitación magnética durante 0,5 h y reposo durante 4h, al finalizar cada experimento el OM se separó del medio por filtración. La cuantificación del contenido de Boro en la solución antes y después del contacto con los OM se llevó a cabo por espectrofotometría de UV-Vis, con Azometina H como reactivo colorimétrico, en un equipo JASCO 650. El sólido filtrado y secado en estufa a 90°C se analizó por DRX para estudiar su estructura.

3. RESULTADO Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización estructural

La Figura 1 muestra los difractogramas de las muestras precursoras después de la síntesis por co-precipitación. Se observan los picos característicos de la estructura de láminas correspondiente a los compuestos tipo hidrotalcita (HT) como también se suele nombrar a los HDL, independientemente del metal incorporado. Se observan picos típicos de una estructura HDL con picos agudos y simétricos para los planos (003), (006), (110) y (113) y amplia asimetría de los planos (012), (015) y (018). El difractograma del HDL con Ba incorporado presenta un doble pico u hombro junto con un desplazamiento de la reflexión (006) que está asociado a BaCO_3 fuera de la capa tipo brucita. Esto indica que el Ba no se incorpora en su totalidad a la estructura HDL debido posiblemente a la gran diferencia en su radio iónico, precipitando como sal. Una situación semejante se observa en la muestra con Ca incorporado, con la presencia de CaCO_3 .

Los difractogramas de Rayos X de las muestras calcinadas se observa en la Figura 2. La presencia de MgO en fase periclase es evidente en todos los difractogramas. Además, en la muestra con Ba incorporado se observa la presencia de BaCO_3 , esto se atribuye a la estabilidad térmica de la especie con respecto a la descomposición a óxido. El difractograma de la muestra con Ca incorporado presenta la fase CaO.

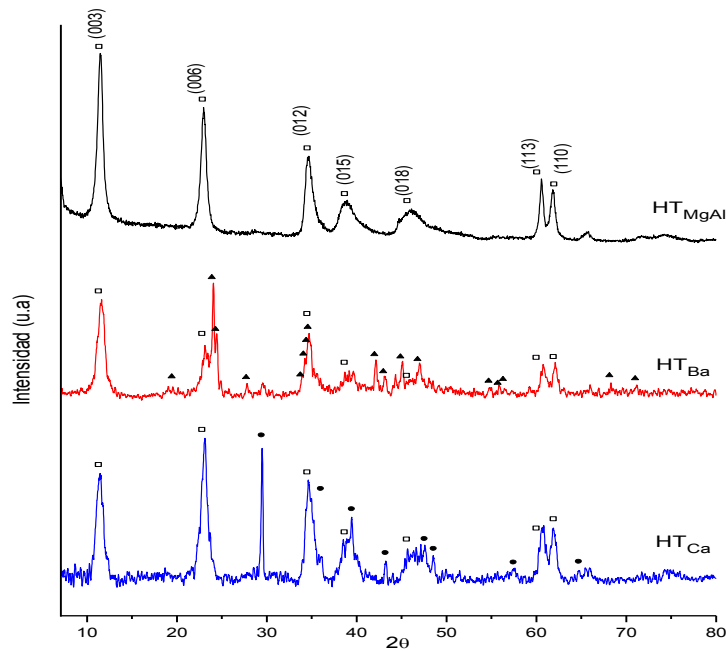


Figura 1. DRX de los Precursores: (□) Fase hidrotalcita (▲) BaCO_3 , (●) CaCO_3

En la tabla 1 se muestran las áreas, en m^2g^{-1} , de las muestras precursoras y los óxidos. En todos los casos, el área de los óxidos fue superior al de los HDL del cual provenían, debido a que en el proceso de calcinación se desprenden de la estructura las moléculas de agua, los aniones carbonatos (en forma de CO_2) y los grupos hidroxilos generando canales y poros irregulares en el sólido, lo que aumenta el área superficial. Se puede observar que las áreas de las muestras calcinadas con el tercer metal incorporado, disminuyeron con respecto al área del OM_{MgAl} , siendo el área del OM_{Ba} mayor que la del OM_{Ca} .

Tabla 1. Área de las muestras precursoras y calcinadas

Muestras	Área	
	Precursores	Calcinados
MgAl	120	242
MgAlBa	109	213
MgAlCa	106	197

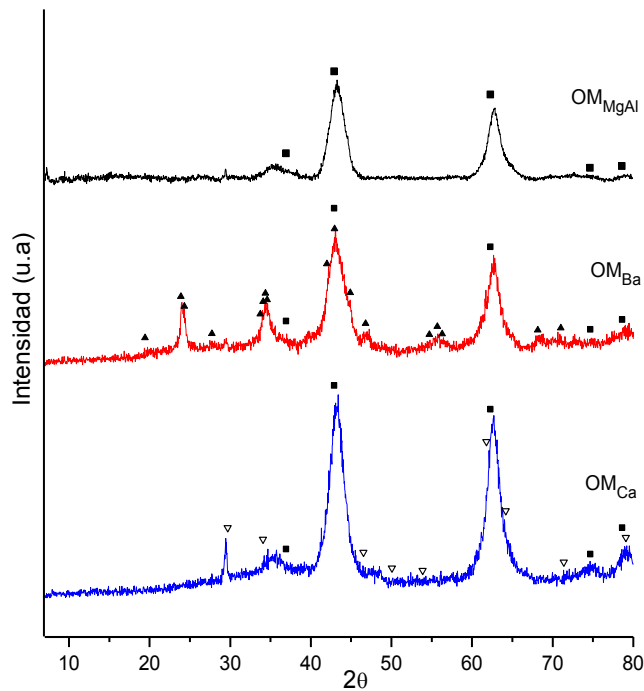


Figura 2. DRX de los OM: (■) MgO, (▲) BaCO₃, (▽) CaO.

3.2. Remoción de Boro

En la tabla 2 se presenta la concentración de Boro pre y post tratamiento con los OM como así también la capacidad de adsorción de los materiales, que se expresa como porcentaje de remoción de B. El OM_{MgAl} presenta la mayor capacidad de remoción seguida por el OM_{Ba} y OM_{Ca}, lo que indica que la incorporación de un tercer metal a los OM_{MgAl} no favorece al proceso de remoción de Boro en soluciones acuosas. El análisis de DRX de los OM evaluados después de 0,5 h de agitación y 4 h de reposo, muestra la reconstrucción de la estructura laminar, persistiendo la presencia de las fases BaCO₃ y CaCO₃ en las muestras respectivas. Esto indica que la remoción se lleva a cabo, principalmente, mediante la incorporación de B(OH)₄⁻ en la intercapa, proceso que ocurre en menor proporción en las muestras con un tercer metal incorporado.

Tabla 2. Datos de la remoción de Boro sobre OM

Muestras	pre-tratamiento [B] / mgL ⁻¹	post- tratamiento [B] / mgL ⁻¹	Remoción %
OM _{MgAl}	50	9	82

OM _{Ba}	50	18,2	63
OM _{Ca}	50	28	44

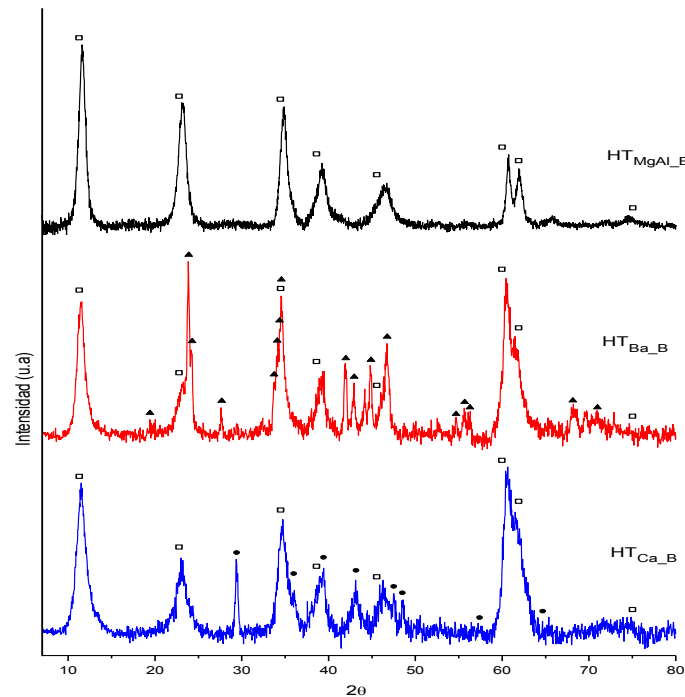


Figura 3. DRX de los OM evaluados: (□) Fase hidrotalcita (▲) BaCO₃, (●) CaCO₃.

4. CONCLUSIONES

- Las muestras precursoras con Ca o Ba incorporado por el método de co-precipitación mostraron la formación parcial de la fase HDL, independientemente del tamaño del catión metálico utilizado y también las fases carbonato de dichos metales.
- Todas las muestras calcinadas mostraron la presencia de la fase periclusa. Las fases CaO y BaCO₃ se encontraron en las muestras con dichos metales incorporados.
- Las áreas superficiales de los OM resultaron mayores que las de los precursores por el proceso de deshidroxilación de la estructura de laminar y la eliminación de agua y los aniones carbonatos de la intercapa.
- La incorporación de un tercer metal alcalinotérreo trajo como resultado la disminución del área superficial.
- La muestra de OM_{MgAl} removió el 82% de Boro mientras que las incorporadas con Ba y Ca presentaron el 63% y 44% respectivamente.
- La remoción se lleva a cabo, principalmente, mediante la incorporación de B(OH)₄⁻ en

la intercapa, proceso que ocurre en menor proporción en las muestras con un tercer metal incorporado.

- La capacidad de reconstrucción y remoción de Boro, están directamente relacionadas con el área superficial de los OM.

REFERENCIAS

- [1] A. N. Ay, B. Zümreoglu-Karan, A. Temel, “Boron removal by hydrotalcite-like, carbonate-free Mg–Al–NO₃-LDH and a rationale on the mechanism”, *Microporous Mesoporous Mater.* Vol. **98**, pp. 1-5, (2007).
- [2] J. Wolska, M. Bryjak, “Methods for boron removal from aqueous solutions-A review” *Desalination* Vol. **310**, pp. 18–24, (2013).
- [3] E.D. Isaacs-Paez, R. Leyva-Ramos, A. Jacobo-Azuara, J.M. Martinez-Rosales, J.V. Flores-Cano, “Adsorption of boron on calcined AlMg layered double hydroxide from aqueous solutions. Mechanism and effect of operating conditions” *Chem. Eng. J.* Vol. **245**, pp. 248-257, (2014).
- [4] M.M. de la Fuente García-Soto, E. Muñoz Camacho, “Boron removal by means of adsorption processes with magnesium oxide-Modelization and mechanism” *Desalination* Vol. **249**, pp. 626-634, (2009).
- [5] T. Kameda, J. Oba, T. Yoshioka, “Use of Mg-Al oxide for boron removal from an aqueous solution in rotation: Kinetics and equilibrium studies” *J. Env. Manage.* Vol. **165**, pp. 280-285, (2016).
- [6] Y. Seki, S. Seyhan, M. Yurdakoc, “Removal of boron from aqueous solution by adsorption on Al₂O₃ based materials using full factorial design” *J. Hazard. Mater.* Vol. **138**, pp. 60-66 (2006).
- [7] N. Bálsamo, M. Oliva, G. Eimer, M. Crivello, “Valoración sustentable de glicerol a monoglicéridos mediante catálisis heterogénea” *Tecnología y Ciencia.* Vol. **24**, pp. 166 -172, (2014).