

# SÍNTESIS DE HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES PARA LA REMOCIÓN DE SULFATOS EN AGUA

Méndez de León, Ana Paola (1), Jacobo Azuara, Araceli (2)

1 [Ingeniería Ambiental, Universidad de San Carlos de Guatemala] | Dirección de correo electrónico: [aloapanamdl@gmail.com]

2 [Departamento Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | Dirección de correo electrónico: [azuara@ugtomx.onmicrosoft.com]

## Resumen

En este trabajo se sintetizó un Hidróxido Doble Laminar por el método de coprecipitación para la remoción de sulfatos en agua. Se realizó la caracterización del material por medio de DRX, Fisisorción de  $N_2$ , composición química, infrarrojo y adsorción. Obteniendo un material mesoporoso con un área superficial de  $138.2961 \text{ (m}^2/\text{g)}$  y un diámetro de poro de  $8.9988 \text{ nm}$ , asimismo al realizar el cálculo de la distancia interlaminar se obtuvo el valor de  $7.79 \text{ \AA}$  el cual al compararlos con los resultados teóricos se determinó que corresponde a una hidrotalcita. Los resultados del equilibrio de adsorción mostraron una remoción del 99.10% de los iones sulfatos ( $SO_4$ )<sup>-2</sup> en agua para un pH = 7 y T = 25 °C.

## Abstract

In this investigation a Double Laminar Hydroxide was synthesized by the coprecipitation method for the removal of sulphates in water. The characterization of the material was carried out by means of: DRX, Fisisorción of  $N_2$ , chemical composition, infrared and adsorption. Obtaining a mesoporous material with a surface area of  $138.2961 \text{ (m}^2/\text{g)}$  and a pore diameter of  $8.9988 \text{ nm}$ . Likewise, when calculating the interlaminar distance, the value of  $7.79 \text{ \AA}$  was obtained which correspond to a hydrotalcite. The results of the adsorption equilibrium showed a 99.10% removal of sulfate ( $SO_4$ )<sup>-2</sup> ions in water for a pH = 7 and T = 25 °C.

### Palabras Clave

HDL; Sulfatos; adsorción.

## INTRODUCCIÓN

### Contaminación de sulfatos en el agua

Las principales fuentes de azufre para las aguas naturales son la solubilización de minerales, fertilizantes, precipitación atmosférica y deposición seca. Las actividades mineras son significativas fuentes puntuales de azufre acuoso antropogénico como sulfato ( $\text{SO}_4$ )<sup>-2</sup> concentraciones en aguas de mina puede exceder explícitamente 10,000 mg/L. El sulfato en el agua de mina proviene principalmente de la erosión geoquímica de las rocas y, a una menor medida de productos químicos de proceso que contienen azufre. [4]

### Efectos en la salud

El sulfato no se considera tóxico como tal, pero puede causar diarrea, problemas gastrointestinales, deshidratación, catarsis y cambios en los niveles de metahemoglobina en seres humanos y animales cuando se ingieren grandes cantidades. Asimismo, el sulfato causa el deterioro del concreto (es decir, sulfato ataque) y aumenta la tasa de corrosión del concreto refuerzo. El sulfato también mejora liberación de metales de escalas de corrosión en tuberías de agua y cambian el sabor al agua, lo que también incrementa la cantidad de plomo disuelto, proveniente de las tuberías de plomo. [4]

### Hidróxidos dobles laminares

Las hidrotalcitas (HTL), también conocidas como Hidróxidos Dobles Laminares ofrecen propiedades que permiten su uso para diferentes actividades. Este tipo de materiales son fáciles de sintetizar y sus propiedades pueden variar en función de su composición y de los procesos que pueden conducir a la obtención de nuevos materiales usando las hidrotalcitas como material de partida. [5]

Actualmente estos materiales son aplicados en la remoción de contaminantes aniónicos, en la adsorción de gases como NOx, como estabilizantes de PVC, en trampas para halógenos y de óxidos de azufre, en la descontaminación de aguas residuales, entre otros. [5]

A nivel estructural las hidrotalcitas se pueden visualizar a partir de la estructura de la brucita [(Mg(OH)<sub>2</sub>], la cual cristaliza en un sistema hexagonal compacto, en el cual los cationes Mg<sub>2+</sub> están coordinados a seis grupos OH<sup>-</sup> en una estructura octaédrica en la que se comparten los grupos hidroxilo, formando láminas bidimensionales que interactúan a través de puentes de hidrogeno de los grupos hidroxilo. Cuando algunos átomos de magnesio son reemplazados por cationes trivalentes se generan cargas positivas que deben ser compensadas con la presencia de aniones que se ubican entre las láminas del tipo brucita, dando origen a los compuestos del tipo hidrotalcita [5].

La norma oficial mexicana (NOM-127-SSA1-1994) indica los valores máximos y mínimos permisibles y aceptables de los aspectos físicos, químicos y microbiológicos del agua destinada para consumo humano y establece como valor máximo admisible 400mg/L para el ion sulfato. [6]

En los últimos años nuestras fuentes de agua están siendo contaminadas con diferentes químicos, minerales entre otros, para el caso específico de los sulfatos podemos encontrarlos de manera natural o antropogénica como consecuencia de descarga de aguas industriales y por utilización de fertilizantes agrícolas o descargas de agua de uso doméstico. En consecuencia, es necesario que se realicen investigaciones de métodos para la eliminación de sulfato disponibles en las fuentes de agua y reducir el sulfato a niveles inferiores para este caso en particular utilizando materiales de Hidróxido Doble Laminar (HDL).

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Síntesis del HDL:

La síntesis del Hidróxido Doble Laminar (HDL) se hizo mediante el método de coprecipitación, que consistió en preparar soluciones catiónicas e aniónicas donde se agregaron lentamente las soluciones y constantemente se monitoreaba la temperatura y debía mantener en constante monitoreo el pH y estabilizarlo en 10-11, luego debe dejarse envejecer la muestra por 18 horas para filtrarla y poner a secar el sólido a 80 °C en el horno. Posteriormente se molió en un mortero de ágata para obtener una partícula uniforme.

### Caracterización del HDL:

- *Difracción de rayos X (DRX):*

Se realizó el análisis DRX para la identificación de las fases cristalinas del HDL, se utilizó el difractómetro INEL, modelo Equinoz System serie EQUI22102003, usando una longitud de onda de  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ , operado con una radiación de 20 mA y 30 KV, con un barrido de  $2\theta$  de 10°C – 80°C.

- *Infrarrojo (IR):*

Se realizó un análisis de adsorción de infrarrojo donde se obtiene la clasificación de los grupos funcionales, vibraciones y tipos de enlace, para este se utilizó el equipo Infrarrojo FTIR, Bruker modelo Tensor 27, donde primero se debía realizar una pastilla de Bromuro de Potasio (KBr) que se elaboró con la ayuda de una prensa manual, para luego analizarla en el equipo y obtener el espectro del gas CO<sub>2</sub> y asimismo eliminarlos del análisis de las muestras, luego se procede a leer la muestra que se prepara por dilución en Bromuro de Potasio con una concentración del 1- 3% en peso de la muestra, utilizando un rango de onda de 400 cm<sup>-1</sup> a 4000 cm<sup>-1</sup> por transmitancia. [1]

- *Fisisorción de nitrógeno (N<sub>2</sub>):*

Para la obtención de las propiedades de textura del HDL (área específica, volumen, diámetro de poro) fueron determinadas por el método BET-N<sub>2</sub>, utilizando el equipo Micromeritics TriStar II Plus. Las muestras fueron desgasificadas a 200 °C durante dos horas garantizando la eliminación de agua en la muestra.

- *Composición química*

Se miden 0.3 gramos de la muestra de HDL esta previamente se secó a 110°C, 24 horas logrando la deshidratación de la muestra, se le agregó la mezcla fundente para calentar a 950°C. Posteriormente se agrega ácido bórico y carbonato de litio a la mezcla para fundir y romper la matriz, está debe disolverse tomando una alícuota de ácido nítrico al 10% y luego aforar a 200 ml con agua desionizada. El análisis se realizó por absorción atómica, con un espectrofotómetro de masas AAnalyst 700, marca Perkin Elmer.

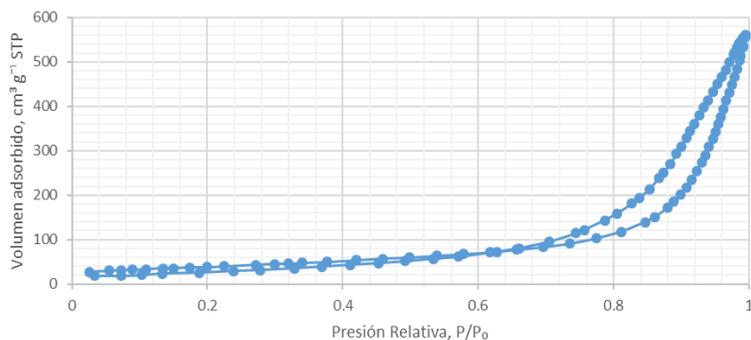
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se muestran los resultados de las propiedades de la textura del material HDL.

Tabla No. 1 Propiedades de textura de HDL

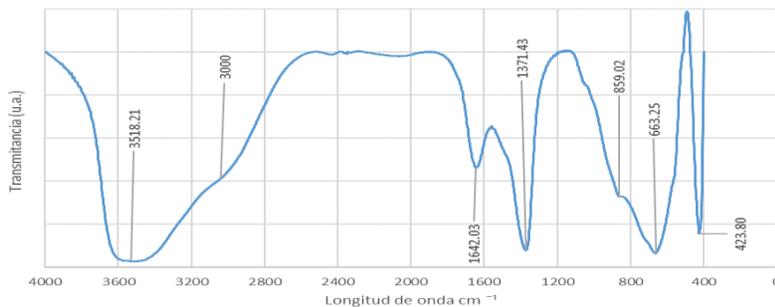
Material	Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro de poro (nm)
MgAl - CO <sub>3</sub> (HDL)	138.2961	0.3309	8.9988

En la Figura 1 se observa la isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> sobre el HDL, la misma fue calculada por el método de BET, el comportamiento de la isoterma para el material es de tipo IV según la clasificación de la IUPAC y presenta un lazo de histéresis del tipo H<sub>3</sub>. Este comportamiento se asocia a la presencia de mesoporos formado por el acomodo estructural de materiales laminares con un diámetro de 8.9988nm. [2]



**Figura 1. Isotermas de adsorción de nitrógeno de HDL MgAl-CO<sub>3</sub>**

En la Figura 2 se muestran los resultados de infrarrojo para los grupos funcionales, se observa la primera banda a 3518.21  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde a la vibración de estiramiento OH de grupos estructurales del tipo hidróxido, un hombro en 3000  $\text{cm}^{-1}$  producto de la formación de puentes de hidrógeno entre el grupo hidroxilo y los carbonatos laminares. El modo vibracional producido por la deformación del ángulo O-H de las moléculas de agua fisisorbida o libres produjo una banda a 1642.03  $\text{cm}^{-1}$ . Asimismo, para la banda de 1371.43  $\text{cm}^{-1}$  se identificó al anión carbonato, y para las bandas de 423.80  $\text{cm}^{-1}$ ; 663.25  $\text{cm}^{-1}$  y 859.02  $\text{cm}^{-1}$  se identificó la característica de las láminas formadas por la brucita en los HDL. [1] [3]



**Figura 2. Espectro de Infrarrojos del HDL**

En la Tabla 2 se detallan los porcentajes de la composición química en óxidos para el HDL, obteniendo un porcentaje de Al de 19.37%, Mg 48.18 % y para  $\text{MgCO}_3$  un porcentaje de 62.9% entre laminas del material. Utilizando una relación 3:1 para la realización del material  $\text{MgAl-CO}_3$ .

**Tabla 2. Composición química del HDL expresada como óxidos**

Componente%	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{CaCO}_3$	$\text{MgCO}_3$
HDL	0	0	19.37	0	0	0.36	48.18	0	62.9

Los resultados de Difracción de Rayos X se muestran en la Figura 3, se obtuvo la intensidad vs  $2\theta$  donde se obtuvieron los patrones de difracción característicos para estructuras con alta cristalinidad con picos agudos los cuales ayudaron a obtener la distancia interlamina. En la Tabla 3 se presentan los cálculos del espacio basal entre laminas, la distancia se obtuvo mediante la ley de Bragg, sustituyendo los valores de  $n=1$ ,  $\lambda=$

1.5406 Å y  $2\theta=11.349$ . Obteniendo una distancia interlamina del HDL para el primer pico de 7.79 Å. Asimismo, podemos realizar la comparación de la distancia interlamina teórica con un espacio basal de 7.84 Å. [1] [2]

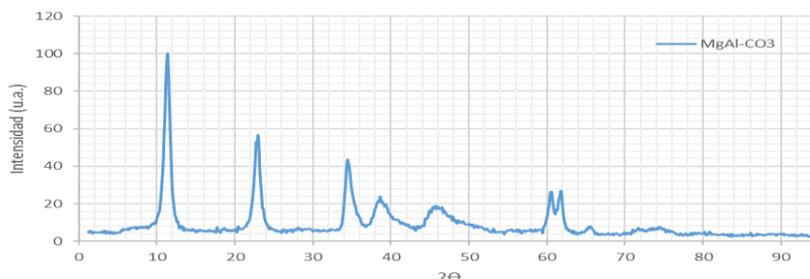


Figura 3. Difractograma de Rayos X del HDL MgAL-CO<sub>3</sub>

Tabla 3. Parámetros cristalinicos del HDL MgAl-CO<sub>3</sub>

d ref <sup>a</sup>	7.84	3.9	2.6	2.33	1.95	1.54	1.5
d cal (Å)	7.79	3.88	2.61	2.33	1.98	1.53	1.5

ref<sup>a</sup> = referencia teórica; cal= referencia calculada

En la Tabla 3 se presentan los cálculos del espacio basal entre laminas, la distancia se obtuvo mediante la ley de Bragg, sustituyendo los valores de  $n=1$ ,  $\lambda=1.5406$  Å y  $2\theta=11.349$ . Obteniendo una distancia interlamina del HDL para el primer pico de 7.79 Å. Asimismo, podemos realizar la comparación de la distancia interlamina teórica con un espacio basal de 7.84 Å. [2]

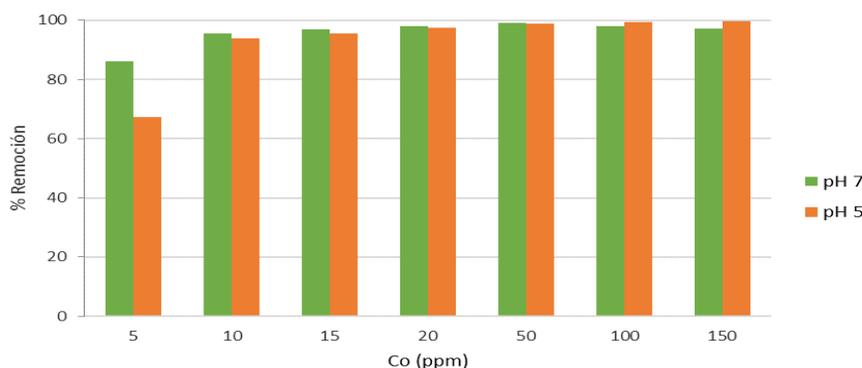


Figura 11. Remoción de sulfatos en el agua pH = 7 y pH = 5

En la Figura 4 se pueden observar los resultados del experimento de adsorción donde se tuvieron 14 muestras a diferentes concentraciones en el cual se estabilizaron 7 muestras a pH 5 y 7 muestras a pH 7 con soluciones de HCl y NaOH, dependiendo el caso, las cuales llegaron al equilibrio al 5to día a una temperatura controlada entre 25 a 30 °C. Concluyendo que donde se obtuvo mayor porcentaje de remoción fue en la muestra a un pH 7 con un 99.10 %.

## CONCLUSIONES

1. Se realizó la síntesis del material HDL, donde se determinó que los espacios basales corresponden a las de una hidrotalcita, el material es mesoporoso y tienen un área superficial de 138.30 m<sup>2</sup>/g y un diámetro de poro de 8.9988 nm.
2. Se obtuvo un porcentaje de remoción de sulfatos en agua del 99.10 % a pH 7 y T=25 °C.
3. En los difractogramas de rayos X se realizó el cálculo de la distancia interlaminar de 7.79 Å, comparando contra los resultados teóricos de la hidrotalcita, obteniendo el material HDL.

## AGRADECIMIENTOS

1. Universidad de Guanajuato: por brindar apoyo económico, espacio físico para la elaboración de la parte experimental de la investigación; a la Dirección de Apoyo a la Investigación y Profesores (DAIP); a la Doctora Araceli Jacobo Azuara: Por la asesoría y conocimientos compartidos brindados durante la elaboración de la investigación; Por la capacitación brindada en el uso adecuado de los diferentes equipos a Doctora Rebeca Yasmín Pérez Rodríguez y M.c. Svetlana Karshina; Por la realización de los diferentes análisis complementarios en la investigación a Maestra Iris Violeta Hernández Cervantes y Química Isela.

## REFERENCIAS

- [1] Cavani, F., Trifiro, F. and Vaccari, A., Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and application. *Catalysis Today*, 11, pp. 173-301, 1991. DOI: 10.1016/0920-5861(91)80068-K
- [2] Gandara Loe, J, Jacobo Azuara, A. Silvestre Albero, J, Síntesis y Caracterización de Hidróxidos Dobles Laminares Funcionalizados y su Aplicación como Catalizadores Básicos en la Producción de Carbonato de Dimetilo. 21-42.
- [3] Goh, K., Lim, T. and Dong Z., Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water Research*, 42, pp. 1343-1368, 2008. DOI: 10.1016/j.watres.2007.10.043
- [4] Hanna Runtti, E.T. Tolonen, S. T., Tero L., Ulla L., How to tackle the stringent sulfate removal requirements in mine water treatment *Environmental Research*, 2-13.
- [5] Ilich Ríos, L., Solano Poloa, C., Rodríguez Ruíz, J., Espinosa Fuentes, E., Meza Fuentes, E., Study by infrared spectroscopy and thermogravimetry of the effect of temperature on nickel-aluminum hydrotalcites, *DYNA* 84 (201) pp.9-16,2017, 9-11.
- [6] norma oficial mexicana nom-127-ssa1-1994, "salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización"