

Remoción de plomo en agua a partir de la síntesis de hidroxiapatita

Tlahuiz Moreno, Emmanuel Jesús

2022-12-02

<https://hdl.handle.net/20.500.11777/5585>

<http://repositorio.iberopuebla.mx/licencia.pdf>

Remoción de plomo en agua a partir de hidroxapatita sintetizada

Jiménez Fernández Daniela (noveno semestre en Ingeniería Química)¹, Morales Hernández Mariana (noveno semestre en Ingeniería Química)², Tlahuiz Moreno Emmanuel Jesús (noveno semestre en Ingeniería Química)³, Vargas Delgado Eduardo (noveno semestre en Ingeniería Química)⁴; Bernal Cuevas Ramiro Antonio (profesor responsable)¹ y Aldave Moreno Ivonee Alondra (profesor responsable)¹

¹Universidad Iberoamericana Puebla, San Andrés Cholula, Puebla, México

Resumen

Debido a que en algunas zonas agrícolas el riego con aguas residuales urbanas es una práctica común, la contaminación por metales pesados llega a los suelos, alimentos y finalmente a los seres humanos afectando su salud. Actualmente más del 90% de las aguas superficiales en Puebla se encuentran contaminadas y las concentraciones de plomo en los suelos agrícolas de las comunidades aledañas al río Atoyac están muy por encima de las concentraciones permitidas por las normas de salud. La hidroxapatita (HAP), que es un biocristal formado por átomos de calcio, fósforo e hidrogeno, promete ser una alternativa efectiva para la remoción de metales pesados en agua. El objetivo de este proyecto es evaluar un método en el que se lleve a cabo un proceso de adsorción de plomo en aguas contaminadas a partir de hidroxapatita sintetizada. Se sintetizó a partir de una reacción de oxidación con hidróxido de calcio y una solución ácido fosfórico, obteniendo HAP de alta pureza caracterizadas por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier y difracción de rayos X. El método de remoción por adsorción involucra una reacción de sustitución simple en muestras de agua contaminada con plomo. La evaluación del método fue realizada por espectroscopia UV-Vis y comprueba que las muestras tratadas con HAP tuvieron una adsorción de plomo de 72% demostrando que este es un método efectivo para la remoción de plomo en aguas contaminadas.

Palabras clave: Adsorción, plomo, hidroxapatita, agua, contaminación

***Autor Corresponsal:** emmanuel.tlahuiz@iberopuebla.mx

Introducción

En algunas zonas agrícolas importantes del país, el riego con aguas residuales urbanas es una práctica común, lo que ocasiona la contaminación de los suelos con agentes patógenos y metales pesados que posteriormente llegan al cuerpo humano por medio de los alimentos provenientes de la agricultura. A pesar de que los agentes patógenos pueden ser eliminados de los alimentos con una buena desinfección y cocción, los metales pesados no se eliminan, estos son bioacumulables y persistentes, de forma que ocasionan diferentes trastornos y enfermedades en la salud de los pobladores.

En México, la distribución geográfica del agua y de la población no coinciden. La mala calidad del agua superficial limita su aprovechamiento, el 22.7% del agua superficial se encuentra contaminada. La cobertura nacional de agua potable es 91.6 %, en zonas urbanas es de 95.4 % y en rurales es de 78.8%. Sólo 47.5% de las aguas residuales recibe tratamiento, y sólo un porcentaje reducido cumple con las normas de calidad de las descargas. En el estado de Puebla el 92% del agua superficial se encuentra contaminada [1]. En suelos agrícolas, la aplicación de agroquímicos y el riego con aguas residuales son dos de las principales fuentes de contaminación por metales pesados [2] donde el flujo de los contaminantes hacia los vegetales representa un riesgo importante para la salud [3].

Diversas comunidades tanto de Puebla como de Tlaxcala utilizan el agua residual como fuente de irrigación; es posible apreciar en la Fig.1 que, como resultado de esta práctica, los suelos en estos municipios contienen niveles de plomo muy por encima de la concentración apta para consumo humano.

Contenido de Pb por municipio en suelos agrícolas irrigados con aguas residuales

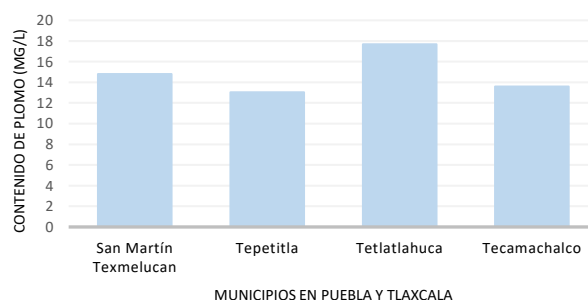


Fig1. Contenido de Pb por municipio en suelos agrícolas irrigados con aguas residuales

Alrededor del 10-20% del plomo es absorbido por los intestinos. Los síntomas de la exposición al plomo incluyen cólicos, pigmentación de la piel, parálisis, vómitos y diarrea. Generalmente los efectos del envenenamiento por plomo son neurológicos o teratógenos, puede causar enfermedades crónicas manifestadas por moteado en los dientes, ablandamientos de huesos y daños neurológicos [4].

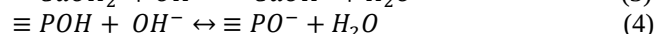
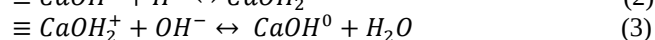
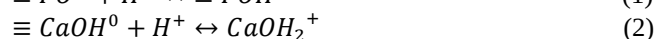
La adsorción de metales pesados de aguas residuales se puede lograr mediante diversas técnicas, siendo la de precipitación química la más utilizada para muchos metales, también empleada para eliminar otros contaminantes como el flúor [5].

Los niveles finales en las concentraciones de plomo se deben encontrar por debajo del límite máximo permisible que marca la NTE-CCA-032/91 (0,5 miligramos de plomo por litro de agua), lo que permite proponer a la hidroxapatita (HAP) como material con un potencial adsorbente para

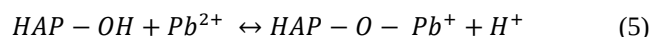
implementarse en sistemas de tratamiento en pequeñas comunidades [6].

La hidroxiapatita es un material biológico formado por fosfato de calcio cristalino siendo el principal material de huesos y dientes que confiere su dureza característica y, acompañado por la colágena, los huesos presentan determinada elasticidad. La HAP es un biocristal, formado por átomos de calcio, fósforo, e hidrógeno, de acuerdo con la fórmula $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, pertenece a la familia de las apatitas, presenta una estructura hexagonal, con el grupo espacial, igual se emplea en procedimientos cromatográficos de separación de biomoléculas y en los últimos años ha sido estudiada para la remoción de metales pesados del agua [7]. La HAP natural es obtenida a partir de fuentes naturales usando métodos térmicos y químicos con el fin de eliminar toda la materia orgánica para prevenir el contagio de enfermedades y reacciones inmunológicas defensivas en caso de ser usado como injerto [8].

Se espera que la HAP presente una mayor capacidad de adsorción a valores altos de pH. Esta última observación puede explicarse asumiendo que la HAP puede comportarse, según las siguientes reacciones [9].



En el caso de la adsorción de plomo, se espera la disminución del pH de la solución inicial, luego de su adsorción [9], propone un par de reacciones para explicar el efecto de la adsorción del plomo por HAP en la disminución del pH, que pueden emplearse para explicar dichas observaciones:

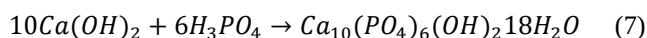


Por lo tanto, el objetivo principal de este proyecto es evaluar un método donde se lleva a cabo un proceso de adsorción del plomo por hidroxiapatita en agua, con los objetivos específicos de sintetizar hidroxiapatita (HAP) a partir de hidróxido de calcio $Ca(OH)_2$ y ácido fosfórico (H_3PO_4), identificar la estructura de la HAP sintetizada a partir de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y difracción de rayos X (XRD), implementar un proceso de adsorción de plomo con HAP en muestras de agua contaminada y evaluar las concentraciones de plomo (Pb) en las muestras tratadas por el método de espectrofotómetro UV-Vis.

Metodología

Obtención de hidroxiapatita

Se mezclan 400 mL de una solución de 0,6 M de ácido fosfórico H_3PO_4 y 400 mL de una suspensión de 1,0 M de hidróxido de calcio $Ca(OH)_2$, a una velocidad de 5 mL/min. Se obtuvo la siguiente reacción:



La mezcla se mantiene en un pH entre 11 y 12 y se somete a calentamiento durante 1 h a 90 °C para activar la reacción química; luego se agita durante otra hora. Transcurrido el tiempo, se procede a dejar en reposo la solución a temperatura ambiente durante 72 h. Posteriormente, la HAP precipitada se lava con agua destilada y el polvo de HAP se lleva a la mufla a 800 °C durante 3 h.

Al finalizar este procedimiento se lograron obtener 38.4 g de polvo de HAP sintetizada, de los cuales 2 g se utilizaron para la caracterización y 14g para las diferentes pruebas realizadas.

El polvo de HAP se caracterizó por difracción de rayos X (XRD) y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Los difractogramas se obtuvieron en un rango de 2θ variando entre 15° y 70°, con un paso de 0,08° y un tiempo de 2 s por paso [6].

Las evaluaciones de los grupos funcionales se realizaron usando un espectrofotómetro de infrarrojo (IR) en un espectro fundamental entre 450 y 4000 cm^{-1} utilizando una pastilla de bromuro de potasio (KBr) [6].

Adsorción de plomo

Se preparan soluciones de 100 mL con las concentraciones necesarias para la construcción de la curva de calibración de los diferentes iones en agua desionizada (Tabla 2).

Tabla 1. Concentraciones de acetato de plomo.

AcPb (mg)	Pb (mg)	Agua desionizada (mL)
3.7037	2	100
3.1481	1.7	100
2.7778	1.5	100
1.6667	0.9	100
1.0000	0.54	100

Enseguida se colocan 25 mL de cada solución en vasos de precipitados de 50 mL. Posteriormente, se realiza la adición de HAP, la solución se coloca en una parrilla de agitación con agitación constante. Los experimentos se realizan a temperatura ambiente entre 18 y 23 °C y después se tapan los vasos con Parafilm.

En el extremo inferior de una bureta de 50 mL, se coloca un trozo semicompacto de algodón de una altura de 2 centímetros como medio de soporte para la HAP.

Se introduce en la bureta 0.1g de este sólido, y se vierte un poco de agua desionizada para bajar el polvo que hubiera quedado adherido a la pared de la bureta [8].

Resultados y Discusión

En la figura 2, puede observarse el difractograma de la muestra del producto de la HAP producida.

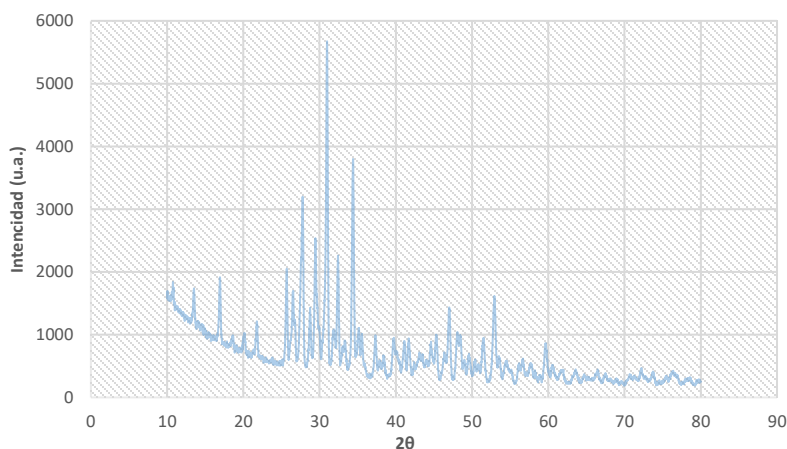


Fig 2. Difractograma del producto de la hidroxiapatita

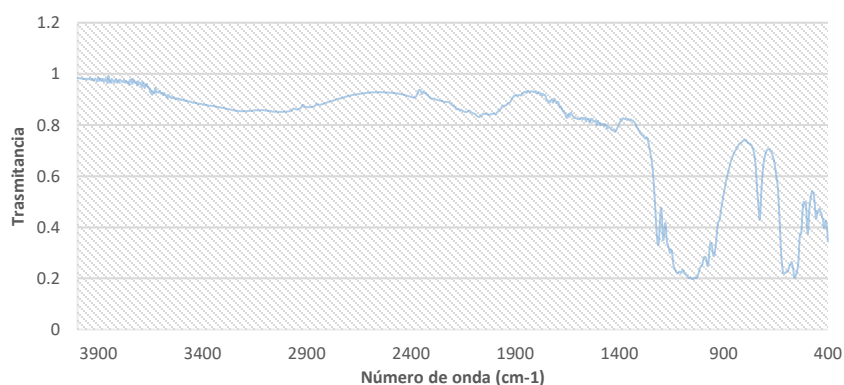


Fig 3. Espectros FTIR del producto de la hidroxiapatita

En la Figura 2 se observa el pico principal de la hidroxiapatita, con la mayor intensidad a $2\theta = 31,5$ correspondiente al plano (211), acompañado por dos de menor intensidad a $2\theta = 32$ y $2\theta = 33$ correspondientes a los planos (112) y (300) respectivamente y algunos picos secundarios a $2\theta = 25,5$ correspondiente al plano (002), $2\theta = 34$ correspondiente al plano (202), $2\theta = 39,5$ correspondiente al plano (310), $2\theta = 41,5$ correspondiente al plano (222) y $2\theta = 49$ correspondiente al plano (213); caracterizando este fosfato como una hidroxiapatita pura. Se observa la presencia de un pico a $2\theta = 30,8$ y picos a $2\theta = 27,6$ y $2\theta = 34$ de menor intensidad, evidenciando la presencia de otro fosfato de calcio [6]. También muestran la presencia de C, que puede sugerir la presencia de carbonatos en la muestra, posiblemente debido a la absorción física a partir de la atmósfera [6].

Los resultados FTIR de las muestras de la HAP se muestran en la figura 3.

Una HAP típica muestra bandas para un espectro FTIR en 3.600 , 3.569 , 3.578 , 3.448 y 633 cm^{-1} correspondientes a grupos OH^- , bandas en 474 , 571 , 601 , 692 , 1032 , 1040 , 1092 cm^{-1} correspondientes a grupos PO_4^{3-} y bandas entre 870 , 1420 y 1480 cm^{-1} si la muestra contiene grupo CO_3^{2-} [7]. De estos picos principales la muestra presenta bandas a 473 , 570 , 601 , 632 , 962 , 1043 y 1090 cm^{-1} . Para evaluar la capacidad de adsorción de plomo en la HAP se parte de la

curva de calibración obtenida del espectrofotómetro UV-Vis. (Fig. 3). Para esta curva de calibración, después de evaluar la absorbancia de las muestras a las concentraciones ya mencionadas, se obtuvieron los siguientes datos de absorbancia.

Tabla 2. Resultados de absorbancia para la curva de calibración

Concentración (mg/mL)	Absorbancia
0.54	0.1532
0.9	0.1931
1.5	0.2717
1.7	0.365
2	0.47

Al realizar la curva de absorbancia se determinó la línea de tendencia donde se identificó que esta se ajusta a una recta con la ecuación (Fig. 4).

$$y = 4.4384x + 0.0382 \quad (8)$$

Posteriormente, los resultados de los análisis para las muestras contaminadas con acetato de plomo a las cuales se les adicionó HAP otorgaron como resultado valores de absorbancia de 0.1178 y 0.1290 . A partir de la ecuación de la curva de calibración Eq(8), se determinó la concentración

correspondiente para estos y se graficaron junto con la curva de calibración. (Fig. 4)

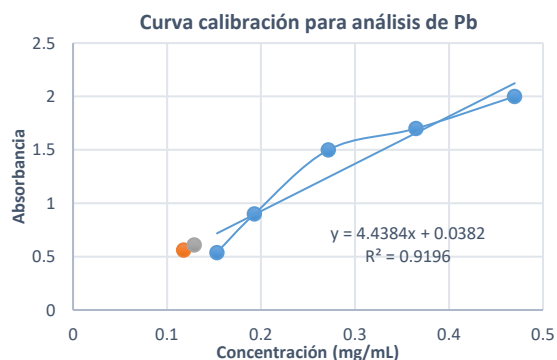


Fig 4. Curva de calibración para análisis de Pb

Por lo tanto, esto representa que las concentraciones finales en las muestras a las que se adicionó HAP son de 0.56 y 0.61 mg/mL las cuales tenían una concentración inicial de 2.1 mg/mL por lo tanto fue adsorbido el 73.3% para la primera muestra y 70.9% para la segunda. Es necesario establecer que estos valores son inferiores a los que se establecen en la literatura que la HAP es capaz de adsorber el 100% del plomo dependiendo de las concentraciones [5].

Que los valores de adsorción obtenidos sean menores a los reportados en la literatura se debe a que la adsorción de plomo de la hidroxiapatita aumenta cuando la concentración de plomo y el volumen de agua también aumentan, hasta alcanzar el máximo rendimiento de 100% de adsorción.

Por último, si se compara el rendimiento de la hidroxiapatita con otros métodos para remover el plomo del agua es posible identificar que a pesar de que el método es efectivo, sigue siendo inferior a otros métodos de remoción, como lo es el caso de las técnicas electrofloculación y nanofiltración, pero

es más efectivo que otros métodos de adsorción como el uso de carbón activado (Fig. 5) [10].

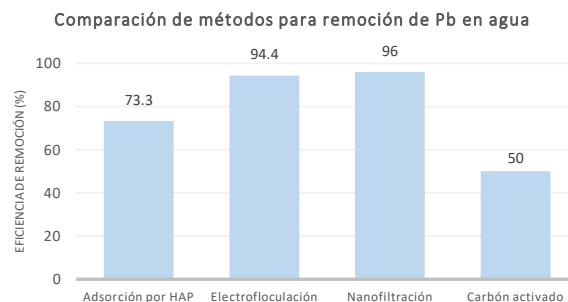


Fig 5. Comparación de métodos de remoción de Pb en agua.

Conclusiones, perspectivas y recomendaciones

Se alcanzó la evaluación del método de adsorción del plomo por la HAP sintetizada, en un sistema ideal, la HAP logra una adsorción de Pb de hasta 100%. A pesar de alcanzar una adsorción menor, se comprueba su capacidad como removedor de plomo en aguas contaminadas, esto depende de las concentraciones iniciales tanto del adsorbente (HAP) como del adsorbtivo. Así mismo, el rendimiento en la adsorción difiere con otros métodos disponibles y con el rendimiento de la HAP reportado en previas investigaciones. El método de obtención de HAP a partir de hidróxido de calcio y ácido fosfórico demuestra ser efectivo para la síntesis de HAP de acuerdo con las gráficas obtenidas por el espectrofotómetro IR y el método de XRD.

Se recomienda modificar las concentraciones de HAP para identificar variaciones en la adsorción de plomo, así mismo evaluar la eficiencia de la adsorción de otros contaminantes con HAP, como el flúor.

Referencias

- [1] CONAGUA, «CONAGUA,» 24 05 2022. [En línea]. Available: <https://www.gob.mx/conagua>. [Último acceso: 30 08 2022].
- [2] M. Mena, «Agua Superficial,» 31 Julio 2017. [En línea]. Available: <https://www.caguasuperficial.mx/local/contaminadael-92-por-ciento-del-agua-superficial-en-el-estado-de-puebla-864921.html>. [Último acceso: 30 agosto 2022].
- [3] J. S. S. Román, «Hidrología superficial y subterránea,» *Univ. Salamanca*, pp. 90-95, 31 julio 2020.
- [4] S. M. y. G. Ramos, «Descontaminación de arsénico, cadmio y plomo en agua por biosorción con *Saccharomyces cerevisiae*,» *TIP. Revista especializada en ciencias químico-biológicas*, vol. 21, n° 2, pp. 90-95, 2020.
- [5] R. B. R. A. S.-V. y. J. A. G. S. E. Pabón, «Contaminación del agua por metales pesados, métodos de análisis y tecnologías de remoción. Una revisión,» *Entre Ciencia e Ingeniería*, vol. 14, n° 27, pp. 9-18, 2020.
- [6] SEGOB, «SEGOB,» 2022. [En línea]. Available: https://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=4794216&fecha=18/10/1993#gsc.tab=0. [Último acceso: septiembre 2022].
- [7] V. M. y. R.-G. J. GARCIA-GARDUNO, «La hidroxiapatita, su importancia en los tejidos mineralizados y su aplicación biomédica,» *TIP. Revista especializada en ciencias químico-biológicas*, vol. 9, n° 2, pp. 90-95, 2006.
- [8] P. Marín, D. Escobar y C. Ossa, ««Síntesis y caracterización de hidroxiapatita microporosa, comparación con un producto comercial.»» *Rev.fac.ing.univ. Antioquia*, n° 43, pp. 67-76, 2008.

-
- [9] . E. M. Rivera-Muñoz, R. Velázquez y J. L. Cabrera, «“Morphological Analysis of Hydroxyapatite Particles Obtained by Different Methods,”» *Sci. Forum*, vol. 638–642, p. 681–686, 2010.
- [10] N. P. Castro-González, «Nivel de Contaminación de Metales y Arsénico en Aguas Residuales y Suelos en la Subcuenca del Alto Balsas en Tlaxcala y Puebla, México,» *Rev. Int. Contam. Ambie.* , vol. 35, n° 2, pp. 335-348, 2019.