

Caracterización de la dolomita para su uso en procesos de adsorción de fosfato en aguas

Samudio Legal, Lisa Eliana

lisa_samudio@hotmail.com

Facultad de Ingeniería Agronómica - Universidad Nacional del Este

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en la caracterización de la dolomita como material adsorbente para retener iones fosfato presentes en soluciones acuosas. La dolomita es un mineral que forma rocas sedimentarias comunes; es un material que existe de forma abundante y barata en todo el mundo. La caracterización de la dolomita fue realizada mediante distintas técnicas experimentales que incluyeron: la determinación del área superficial y distribución de tamaño de poro de materiales porosos por el Método Brunauer-Emmett-Teller (BET); el análisis de los grupos funcionales presentes en la superficie de adsorbentes por Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR); la composición química por Espectroscopía de Plasma inducido por Láser (LIBS) y el análisis de impurezas propias del adsorbente por Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total. Las evaluaciones por FTIR y LIBS fueron llevadas a cabo sobre el adsorbente previo y posterior al proceso de adsorción de fosfato. El resultado de BET señala que el material no han desarrollado porosidad accesible al nitrógeno, es decir, podría inferirse que se trata de una muestra no porosa. En el espectro FTIR de la dolomita, antes de pasar por el proceso de adsorción de fosfato se observan las principales bandas que aparecen alrededor de 1410 y 873 cm^{-1} , las cuales indican la presencia del grupo CO_3^{2-} . En el espectro obtenido después de la adsorción de fosfato, se observa que aparecen prácticamente las mismas bandas antes mencionadas, lo cual indica que las muestras analizadas tienen grupos funcionales muy similares. En el espectro obtenido con el LIBS para la muestra de dolomita previo al proceso de adsorción de fosfato, se observó que el constituyente principal es el calcio, seguido de magnesio y sodio. Asimismo, se analizó la composición química de la dolomita luego de la adsorción de fosfato. En el espectro obtenido, se observan los mismos picos mencionados en el espectro antes de pasar por el proceso de adsorción con la dolomita; además, se aprecian los picos correspondientes a los grupos fosfatos. La principal impureza liberada por la muestra de dolomita en contacto con el agua es sílice, seguido de calcio y azufre.

Palabras claves: adsorbente, dolomita, área superficial, composición química, grupos funcionales.

INTRODUCCIÓN

El fosfato es uno de los nutrientes esenciales para el crecimiento de las plantas y los métodos agrícolas modernos (Ogata et al., 2011). El fosfato se descarga al agua por diversas actividades humanas, particularmente aplicaciones industriales y agrícolas. La descarga extensa de fosfato en las aguas superficiales puede causar eutrofización y, por lo tanto, reducir la calidad del agua (Mangwandi et al., 2011).

Los métodos convencionales propuestos para el tratamiento de aguas contaminadas incluyen precipitación, oxidación, reducción, intercambio iónico, filtración, tratamiento electroquímico, tecnologías de membrana y recuperación por evaporación, estos resultan costosos e ineficientes, especialmente cuando la concentración de los contaminantes es del orden de los mg/L (Evangelou, 1998). Los métodos químicos resultan costosos debido a que el agente activo no puede ser recuperado para su posterior reutilización (Bradl, 2005).

Dentro de las nuevas tecnologías, los procesos de adsorción presentan un gran potencial, caracterizándose por el uso de materiales baratos, no tóxicos y biodegradables en algunos casos

(Dabrowski, 2001). En particular, la adsorción es la transferencia de un soluto (adsorbato) presente en un gas o líquido hacia la superficie de un sólido (adsorbente) en donde el soluto es retenido como resultado de atracciones intermoleculares con las moléculas sólidas.

Ventajas adicionales de estos tratamientos son su aceptación pública, la posibilidad de poder ser empleados con buen rendimiento bajo condiciones óptimas y controladas y su bajo costo (Elifanz, 2012). Varios estudios sobre la remoción de fósforo/fosfato de aguas contaminadas utilizando el método de adsorción se han dado en la literatura (Drizo et al., 1999; Taleb et al., 2008). Distintos tipos de aluminosilicatos presentes en suelos como lateritas, dolomitas, caolinitas, zeolitas, etc., han sido propuestas para la adsorción de este oxoanión (Montalvo, 2011; Huang, 2013; Fulazzaky, 2014; Boisvert; 1997).

La Dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), es un material que existe de forma abundante y barata en todo el mundo (Pehlivan et al., 2009), ha sido objeto de atención durante más de seis décadas (Albadarin et al., 2012). A pesar de un área superficial específica relativamente baja ($1,50 \text{ m}^2/\text{g}$) (Duffy et al., 2006), muestra algunas buenas propiedades de adsorción.

Un material adsorbente debe cumplir con varios parámetros químicos, estructurales, morfológicos y superficiales. Entre los más importantes están: una alta área superficial, un alto volumen promedio de poro, debe ser preferiblemente rugoso para incrementar la densidad de sitios activos superficiales. Por lo tanto, un material adsorbente debe ser caracterizado con la intención de conocer todos estos parámetros que ayudan a entender cómo se puede llevar a cabo un proceso de adsorción, los cuales pueden ser de tipo eléctrico, de Van der Waals o de naturaleza química, según la atracción entre el soluto y el adsorbente.

Por consiguiente, el objetivo de este trabajo de investigación es la caracterización de la dolomita, utilizada en el proceso de adsorción de fosfato presente en soluciones acuosas. Con el fin de conocer y determinar la composición estructural, química, morfológica y superficial, este material se estudió por el Método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS) y Fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF).

OBJETIVOS

Objetivo general

Caracterizar muestras de dolomita, utilizada en el proceso de adsorción de fosfato presente en soluciones acuosas.

Objetivos Específicos

- Determinar el área superficial y distribución de tamaño de poro de la dolomita por el Método Brunauer-Emmett-Teller (BET).
- Identificar los grupos funcionales presentes en la superficie del adsorbente por Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), previo y posterior al proceso de adsorción de fosfato.
- Determinar la composición química del adsorbente por Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser (LIBS), previo y posterior al proceso de adsorción de fosfato.
- Analizar impurezas propias del adsorbente por el método de Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación y caracterización del adsorbente

La dolomita usada se obtuvo a partir de piedra partida proveniente de canteras del Partido de Olavarría, Provincia de Buenos Aires. Las muestras de

dolomita fueron lavadas con agua deionizada, secadas, molidas y tamizadas empleando tamices de malla estandarizadas U.S STANDARD SIEVE SERIES. El tamiz que tiene la apertura mayor se colocó arriba, y un recipiente ciego al fondo para contener todas las partículas pequeñas que pasan el tamiz de menor apertura (Figura 1). Fueron separadas partículas de tamaño 37, 44, 53 y 74 μm respectivamente.



Figura 1. Tamices superpuestos utilizados para la separación de partículas de dolomita.

Para los ensayos, se seleccionó la fracción de tamaño de partícula de 53 μm para el adsorbente utilizado, los cuales quedaron retenidos en el tamiz N° 270. Este tamaño de partícula resultó estar presente en mayor proporción. En la Figura 2, se observa el aspecto del material que fue utilizado en los ensayos.



Figura 2. Muestra de dolomita.

Este material fue utilizado para realizar las pruebas requeridas para la eliminación de fosfato. Se evaluó condiciones instrumentales y de trabajo óptimas para la determinación de fosfatos. Se determinaron los parámetros de adsorción, curvas de dosaje y curvas cinéticas. Además, la desorción de fosfato de este adsorbente.

Determinación de propiedades texturales. Método Brunauer-Emmett-Teller

La determinación de las propiedades texturales del adsorbente se obtuvo a partir de la determinación de las isothermas de adsorción de nitrógeno, aplicando el Método BET. Para ello, se utilizó un sortómetro Micromeritics, Gemini 2360.

Previamente, se procedió a secar la muestra en una estufa a 110°C durante 2 horas, se desgasó a 120°C en corriente de helio de alta pureza también durante 2 horas y luego se

Universidad Nacional de Cuyo | Mendoza | Argentina
colocó en la celda del equipo. La isoterma de adsorción de nitrógeno resultante, se obtuvo a la temperatura de 77 K. Este análisis se realizó en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires.

Determinación de grupos funcionales. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Se empleó un espectrofotómetro Nicolet 8700 (perteneciente a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires), en el que se colocaron las muestras en la celda del equipo en forma de polvo, sin tratamiento previo. Para el presente trabajo, los espectros de infrarrojo se obtuvieron en las siguientes condiciones experimentales:

- Accesorio: Smart Orbit, accesorio Smart de ATR (Attenuated Total Reflectance), de única reflexión horizontal con cristal de diamante.
- Detector: DTGS.
- Rango espectral: 4000-400 cm^{-1} .
- Formato final: % Reflexión.
- Número de barridos: 128.
- Resolución: 4 cm^{-1} .
- Apertura: 100.
- Ganancia: 8.
- Software: OMNIC versión 7.3 Thermo Electron Corporation. .

Análisis de la composición multielemental. Espectroscopía de plasma inducido por láser

17, 18 y 19 de octubre de 2018
Para el análisis por LIBS, las muestras se compactaron en forma de pastillas y se colocaron en la celda del equipo sin otro tratamiento previo. Los espectros de LIBS fueron capturados utilizando el Sistema de Ocean Optics LIBS 2500. Se capturaron veinte espectros en diferentes regiones de cada pastilla con el objeto de obtener una información estadísticamente más representativa de la composición. Cada espectro corresponde a 10 pulsos de láser acumulados con un tiempo de integración de 2,1 ms. Este análisis se realizó en el Laboratorio de Química de Sistemas Heterogéneos de la Facultad de Ingeniería de Universidad de Buenos Aires (Sede Av. Paseo Colón).

Liberación de impurezas. Fluorescencia de rayos X por reflexión total

Con el propósito de conocer qué impurezas propias del adsorbente podrían liberarse durante el proceso de adsorción, se puso en contacto con agua deionizada una porción de 1,0 g de muestra. El ensayo se realizó a una temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$, con agitación continua (200 rpm), el tiempo de contacto fue de 24 horas. Luego se filtró y la solución resultante se analizó empleando TXRF. Esta técnica multielemental está especialmente

indicada para el análisis de trazas en medios líquidos (Klockenkamper y Von Bohlen, 2015). El método que se emplea es muy sencillo y consiste en depositar una gota sobre un reflector que luego se seca, se irradia con un haz de rayos X produciéndose la reflexión total que se registra en un detector adecuado. Se alcanzan límites de detección del orden de las partes por billón.

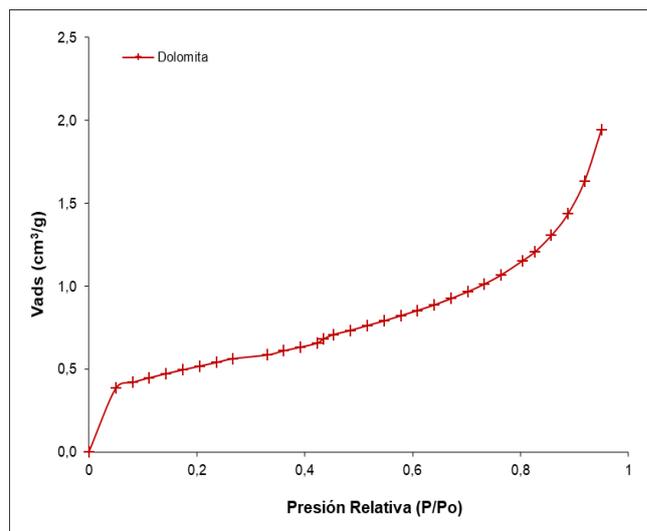
La medición se realizó en un Espectrofotómetro S2 PICOFOX (BRUKER) perteneciente a la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA-Argentina), en las siguientes condiciones experimentales:

- Tiempo de conteo: 200 s.
- Corriente: 600 μ A.
- Frecuencia de conteo: 3217 cps.
- Voltaje: 50 Kv.
- Excitación: la radiación Mo K α .

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Determinación de propiedades texturales. Método Brunauer-Emmett-Teller (BET)

La isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K para la muestra de se presenta en la Figura 3. Se aprecia que la isoterma obtenida posee forma característica de la isoterma tipo II de acuerdo con la clasificación de la IUPAC. Esta clase de isoterma es



característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos.

Figura 3. Isotherma de adsorción de N₂ a 77K para la muestra de dolomita.

La Tabla 1, muestra los parámetros texturales calculados a partir de la isoterma de adsorción para la dolomita

Tabla 1. Parámetros texturales de la dolomita

Adsorbente	S _{BET} (m ² /g)	V _T (cm ³ /g)
Dolomita	1,83	0,0030

De acuerdo con los resultados, se infiere que por la forma, el bajo valor del área superficial específica BET calculado y el volumen total de poros, el material no ha desarrollado porosidad accesible al nitrógeno, es decir, podría inferirse que se trata de una muestra no porosa.

El valor del área superficial de la dolomita, encontrado en este estudio, es relativamente mayor al hallado por *Mangwandi et al.*, (2014) y *Karaca et al.*, (2006) que fue de 0,14 m²/g.

Determinación de grupos funcionales. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros obtenidos para la dolomita se presentan en la Figura 4.

En el espectro FTIR, antes de pasar por el proceso de adsorción de fosfato, se observan las principales bandas que aparecen alrededor de 1410 y 873 cm⁻¹, las cuales indican la presencia del grupo CO₃²⁻. Según la *Dirección General de Desarrollo Minero (2013)*, la dolomita presenta azufre entre sus componentes; por lo cual, los picos que abarcan desde 788 a 712 cm⁻¹ podrían ser atribuidos a impurezas de azufre en la muestra

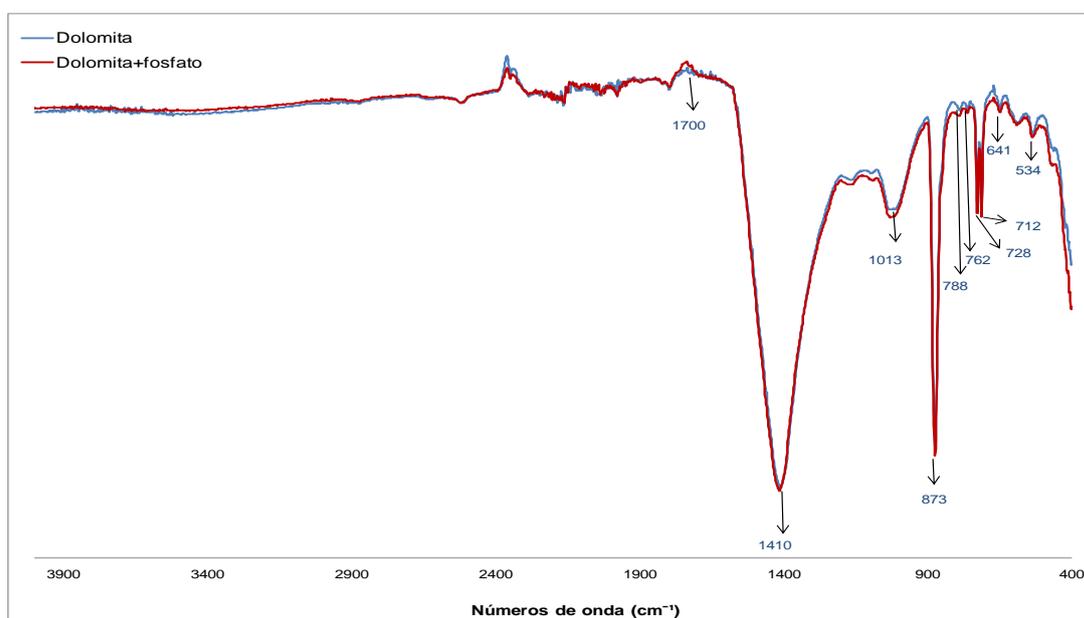


Figura 4. Espectros FTIR obtenidos de dolomita con y sin adsorción de fosfato.

En el espectro obtenido después de la adsorción de fosfato, se observa que aparecen prácticamente las mismas bandas antes mencionadas, lo cual indica que las muestras analizadas tienen grupos funcionales muy similares. La presencia de grupos PO₄³⁻, se aprecia principalmente en el pico que aparece a 1700 cm⁻¹ (perteneciente a O-H vibración de

flexión); este pico podría atribuirse a la atracción entre los grupos O-H e iones fosfato, es decir, atracción electrostática (*Mangwandi et al.*, 2014).

Análisis de la composición multielemental. Espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS)

El espectro obtenido con el LIBS para la muestra de dolomita (analizada

antes y después de la adsorción de dolomita luego de la adsorción de fosfato) se presenta en la Figura 5. Se identifican cualitativamente los elementos presentes en la muestra, observando que el constituyente principal es el calcio, seguido de la dolomita; además se aprecian los

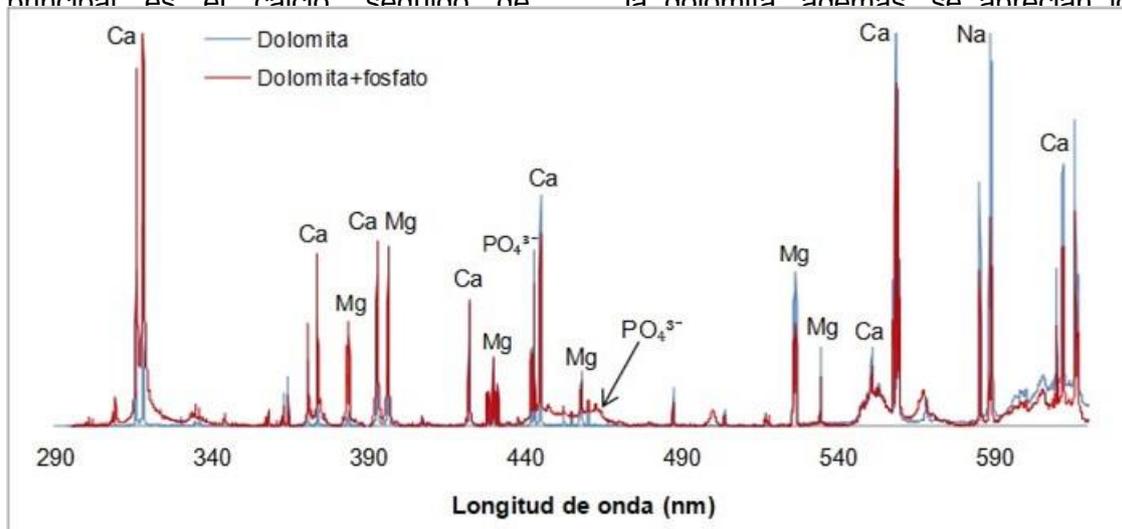


Figura 5. Espectro LIBS de dolomita antes y después de la adsorción de fosfato.

Liberación de impurezas. Fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF)

El análisis cualitativo y cuantitativo de los datos, indican que la principal impureza liberada por la muestra de dolomita en contacto con el agua es sílice (el cual es evidente, ya que este material se compone principalmente de silicatos). La concentración de silicio encontrada fue de 164,6 mg/L, seguido de calcio con 20,2 mg/L y azufre con 6,4 mg/L. Este último elemento coincide con lo encontrado en la determinación de grupos funcionales

presentes en la dolomita a través de FTIR y confirma lo mencionado por la *Dirección General de Desarrollo Minero (2013)*.

CONCLUSIONES

La caracterización de la dolomita se logró mediante métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET), Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopía de Plasma Inducido por Láser (LIBS) y Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF).

De la caracterización de la dolomita por sus propiedades texturales, se obtiene

no ha desarrollado porosidad accesible al nitrógeno, es decir, podría inferirse que se trata de muestra no porosa. Esta conclusión debe ser tomada sólo a título orientativo porque el fosfato tiene características estructurales y de carga muy diferentes a las del nitrógeno.

A través de FTIR, se identificaron, antes de la adsorción de iones fosfato, las bandas características de los principales grupos funcionales presentes en el adsorbente, como el PO_4^{3-} , O-H y CO_3^{2-} . Sin embargo, se observó una disminución en la intensidad de las bandas de los grupos carbonato. Esto indicaría que los grupos CO_3^{2-} presentes en la superficie de la dolomita fueron sustituidos por el fosfato en el proceso de adsorción.

Mediante el análisis con LIBS, se obtuvo la composición química elemental del adsorbente utilizado. Se pudo constatar que la dolomita está constituida principalmente por calcio, magnesio y sodio. Además, pudo corroborarse la presencia de los grupos fosfatos luego de la adsorción de dicho ion.

El análisis cualitativo y cuantitativo por TXRF indicó que las principales impurezas que la dolomita podría liberar durante el proceso de adsorción son silicio y calcio.

Albadarin, A.B.; Mangwandi C.; Al-Muhtaseb, A.H.; Walker, G.M.; Allen, S.J.; Ahmad, M.N.M. Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent, *Chemical Engineering Journal* 179: 193-202. (2012).

Boisvert, J.P.; To, T.C.; Berrak, A.; Jolicoeur, C. Phosphate adsorption in flocculation processes of aluminium sulphate and polyaluminium-silicate-sulphate, *Water Res.* 31: 1939-1946. (1997).

Bradl, H.B. *Heavy Metals in the Environment*. Elsevier. (2005).

Dabrowski, A. *Advances in Colloid and Interface Science* 93. 135. 224 Adsorption from theory to practice. (2001).

Dirección General de Desarrollo Minero, Coordinación General de Minería. Perfil de Mercado de la Dolomita. 51. (2013). http://economia.gob.mx/files/comunidad_negocios/industria_comercio/informacionSectorial/minero/pm_dolomita_1013.pdf

Drizo, A.; Frost, C.A.; Grace, J.; Smith, K.A. Physico-chemical screening of phosphate-removing substrates for use in constructed wetland systems, *Water Res.* 33 (17): 3595-3602. (1999).

- Duffy, A.; Walker, G.M.; Allen, S.J.; Montalvo, S.J.; Guerrero, L.E.; Milán, Z.; Borja, R. Ed. Wiley. ISBN 978-1-118-46027-6. 552 pag. (2015).
- Investigations on the adsorption of acidic gases using activated dolomite, Chemical Engineering Journal. 117: 239-44. (2006).
- Elifanz, H.; Tel-Or, E. Heavy metal biosorption by plant biomass of the macrophyte *Ludwigia stolonifera*. Water Air Soil Pollut. 141: 207-218. (2002).
- Evangelou, V.P. Environmental Soil and water Chemistry. Wiley. (1998).
- Fulazzaky, M.A.; Khamidun, M.H.; FadhilMdDin, M.; MohdYusoff, A.R. Adsorption of phosphate from domestic wastewater treatment plant effluent onto the laterites in a hydrodynamic column. Chemical Engineering Journal 258 10-17. (2014).
- Huang, W.-Y.; Zhu, R.-H.; He, F.; Li, D.; Zhu, Y.; Zhang, Y.-M. Enhanced phosphate removal from aqueous solution by ferric-modified laterites: equilibrium, kinetics and thermodynamic studies, Chem. Eng. J. 228 679-687. (2013).
- Karaca, S.; Gürses, A.; Ejder, M.; Acikyildiz, M. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using raw and calcinated dolomite, Journal of Hazardous Materials 128: 273-9. (2006).
- Klockemkamper, R.; Von Bohlen, A. Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods, 2nd Edition. Ed. Wiley. ISBN 978-1-118-46027-6. 552 pag. (2015).
- Mangwandi, C.; Albadarin, A.B.; Walker, G.M.; Allen, S.J. Nutrient recovery from waste water: optimization of adsorption process, Chemical Engineering Transactions 24 1177-82. (2011).
- Mangwandi, Chirangano; Albadarin, Ahmad B.; Glocheux, Yoann; Walker, Gavin M. Removal of ortho-phosphate from aqueous solution by adsorption onto dolomite. Journal of Environmental Chemical Engineering 2: 1123-1130. (2014).
- Montalvo, S.J.; Guerrero, L.E.; Milán, Z.; Borja, R. Nitrogen and phosphorus removal using a novel integrated system of natural zeolite and lime, J. Environ. Sci. Health. A. Toxic Hazard. Subst. Environ. Eng. 46: 1385-1391. (2011).
- Ogata, T; Morisada, S.; Oinuma, Y.; Seida Y.; Nakano, Y. Preparation of adsorbent for phosphate recovery from aqueous solutions based on condensed tannin gel, Journal of Hazardous Materials 192 698-703. (2011). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.073> , 21676543 .
- Pehlivan, E.; Ozkan, A.M.; Din, S.; Parlayici, S. Adsorption of Cu^{2+} and Pb^{2+} ion on dolomite powder. Journal of Hazardous Materials 167: 1044-9. (2009).

Taleb M.F.; Universidad Nacional de Mar del Plata | Argentina

17, 18 y 19 de octubre de 2018

Abou, G.A.; Mahmoud, S.M.; Elsigeny, E.; Hegazy, S.A.

Adsorption and desorption of phosphate and nitrate ions using quaternary (polypropylene-g- N,N-dimethylamino ethylmethacrylate) graft copolymer, Journal of Hazardous Materials 159 372–9. (2008).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008>

.02.028 , 18367330 .

