

Bone Char: Adsorbent Manufactured from Animal Bones Waste. Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution

Carbonizado de Hueso: Adsorbente Preparado a partir de Residuos de Huesos de Animales. Adsorción de Fluoruro en Solución Acuosa

R. Leyva Ramos^{1*}, N.A. Medellín Castillo², J.V. Flores Cano³

¹ Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Dr. M. Nava 6, San Luis Potosí, SLP 78210, México. Phone: +52(444)826-2440 Fax: +52(444)826-2372 E-mail: rlr@uaslp.mx

² Centro de Investigación y Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México.

³ Departamento de Ingeniería Química, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingeniería, Universidad de Guadalajara.

* Corresponding author: rlr@uaslp.mx

Abstract

The bone char (BC) is an adsorbent material, which is manufactured from the waste of bones of animals that are carbonized at certain conditions of temperature, time and oxygen level. The properties of BC depend upon the preparation conditions and the precursor material. The BC is mainly composed of hydroxyapatite, calcium carbonate and carbon. The adsorption capacity of BC has been attributed to the hydroxyapatite content. The BC is one of the best materials for adsorbing fluoride present in drinking water and the adsorption capacity of BC towards fluoride is twice the capacity of the activated alumina. This last material has been extensively used for removing fluoride from drinking water.

Resumen

El carbonizado de hueso (CH) es un material adsorbente, el cual se prepara a partir de los residuos de huesos de animales que se carbonizan a ciertas condiciones de temperatura, tiempo y nivel de oxígeno. Las propiedades del CH dependen de las condiciones de preparación y del material precursor. El CH está principalmente constituido por hidroxiapatita, carbonato de calcio y carbón. La capacidad de adsorción del CH se ha atribuido al contenido de hidroxiapatita. El CH es uno de los mejores materiales para adsorber fluoruro presente en agua potable y la capacidad del CH para adsorber fluoruro es el doble de la capacidad de la alúmina activada. Este último material es uno de los adsorbentes más usados para eliminar fluoruro en agua potable.

1. Introducción

El carbonizado de hueso (CH) es un material granular que se fabrica carbonizando huesos de animales, principalmente de ganado vacuno. Los huesos se calientan a temperaturas en el intervalo de 300-600 °C y atmósfera limitada de oxígeno. El color del CH depende de la temperatura y tiempo de duración de la carbonización, y también, del nivel de oxígeno en la carbonización, y el color puede ser negro, gris y blanco [1]. El CH negro todavía contiene impurezas de materia orgánica que no se quemó en la carbonización, y esta materia orgánica se disuelve al contacto con agua impartiendo mal sabor y color amarillento al agua. El CH blanco está sobre carbonizado y tiene baja capacidad para adsorber fluoruro. El CH gris es el carbonizado que presenta la mejor capacidad para adsorber fluoruro.

El CH se emplea frecuentemente como material

adsorbente del fluoruro presente en el agua potable [2], material decolorante en la refinación de azúcar de caña, refinación de crudo de petróleo y pigmento negro. El CH se ha usado tradicionalmente y extensamente en la refinación del azúcar de caña.

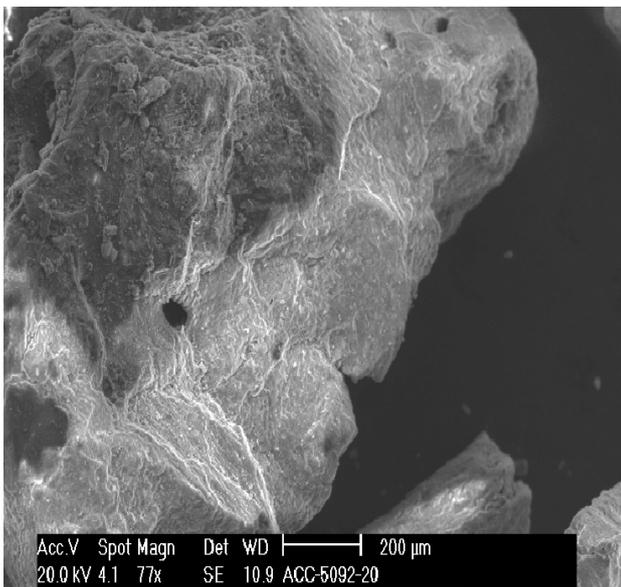
En varios trabajos, se ha demostrado que el CH presenta elevada capacidad para adsorber tanto aniones como cationes en solución acuosa. Los principales aniones que se adsorben considerablemente son fluoruro [2], cromato y dicromato. Asimismo, el CH tiene una alta capacidad para adsorber los cationes de metales pesados tales como Cd²⁺, Co²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Sr²⁺ y Zn²⁺ de soluciones acuosas [3,4]. La elevada capacidad del CH para adsorber aniones y cationes ha sido atribuida al alto contenido de hidroxiapatita.

En este trabajo se presenta información general sobre las características generales del CH, y algunos de los aspectos más importantes de la adsorción de fluoruro en solución acuosa sobre CH. Además, se argumentan los mecanismos de adsorción de estos aniones sobre el CH.

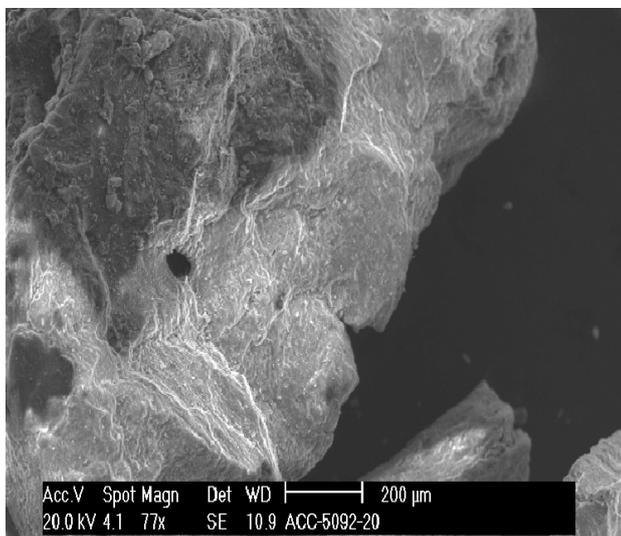
2. Caracterización del Carbonizado de Hueso

Las propiedades fisicoquímicas y de textura del CH dependen de la materia prima que se utiliza para producirlo, así como del proceso, tiempo y temperatura de carbonización. Las propiedades de textura que incluyen el área específica, el volumen de poros y el diámetro promedio de los poros, se determinan por el método de fisisorción de nitrógeno a bajas temperaturas (método de BET). Varios autores [2,3,5] han determinado el área específica, volumen de los poros y diámetro promedio de los poros del CH, y los valores reportados se encuentran en los intervalos de 69 a 117 m²/g, de 0.225 a 0.64 cm³/g y de 11.1 a 11.2 nm, respectivamente. Además, los mesoporos (2 nm < diámetro de poro < 50 nm) representan aproximadamente 80 % del volumen total de los poros del CH, mientras que los macroporos representan 20% [6]. Por lo tanto, el CH es un material mesoporoso.

La superficie, morfología y distribución de tamaños de las partículas de CH se pueden observar por medio de un Microscopio Electrónico de Barrido. En la Figura 1 se exhibe las fotomicrografías de las partículas del CH y se aprecia que las partículas presentan una superficie fracturada, rugosa y porosa. La forma de las partículas es muy irregular y la distribución de los tamaños de las partículas no es uniforme.



(a)



(b)

Figura 1. Imágenes SEM de partículas del CH. (a) Factor de magnificación de 77 y (b) Factor de magnificación de 25.

Figure 1. SEM images of BC particles. (a) Magnification factor of 77 y (b) Magnification factor of 25.

El análisis elemental de la composición química de la superficie de las partículas del CH se muestra en la Figura 2 y se realizó por medio de Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X por energía dispersa (EDS) acoplada al MEB. El análisis reveló que el CH está constituido por los elementos P, Ca, C, O, Si, Al, Na y Mg. Esto se debe a que los principales componentes del CH son minerales del grupo de las apatitas $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})_2]$ entre ellos la hidroxiapatita $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$. Además, contiene carbón y calcita (CaCO_3) [5]. Otros componentes del CH en mucha menor cantidad son el silicato (SiO_4^{4-}) y la magnesia (MgO).

El difractograma de rayos X del CH se exhibe en la Figura 3 y se notan los picos característicos que corresponden a la hidroxiapatita y algunas impurezas como la calcita (CaCO_3), anhidrita (CaSO_4) y cuarzo (SiO_2). Los picos máximos característicos de la hidroxiapatita se encuentran en los valores de 2θ de 25.9° , 31.7° , 46.7° y 49.5° y concuerdan con los reportados por Cheung y cols. [3]. Además, en la Figura 3 se presentan los difractogramas del CH y la hidroxiapatita sintética. Comparando

estos difractogramas es evidente que los picos característicos de los difractogramas de ambos materiales coinciden, pero sus intensidades difieren levemente. Esto corrobora que el CH está constituido esencialmente por hidroxiapatita.

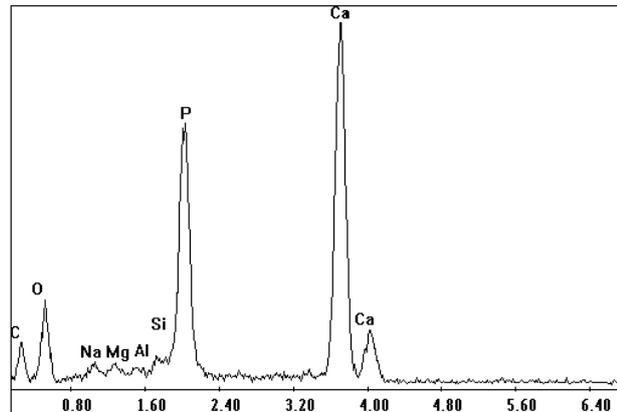


Figura 2. Espectro de fluorescencia de rayos X de la superficie de una partícula de CH.

Figure 2. X-ray fluorescence spectrum for the surface of a BC particle.

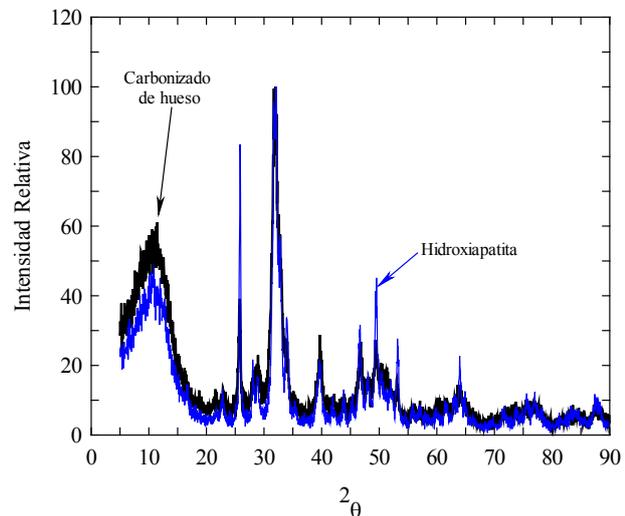


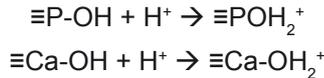
Figura 3. Difractogramas de rayos X del CH e hidroxiapatita sintética.

Figure 3. X-ray diffraction patterns of BC and synthetic hydroxyapatite.

Al contactar el CH con una solución acuosa se genera una carga en la superficie del CH como resultado de las interacciones entre los iones presentes en la solución y los grupos funcionales de la superficie del CH. La distribución de la carga superficial con respecto al pH de la solución es una información que permite explicar la capacidad para adsorber iones y elucidar el mecanismo de adsorción. El PCC se ha definido como el valor del pH, al cual la carga neta de la superficie de un adsorbente en solución acuosa es neutra. La carga superficial del adsorbente es positiva para pH menores al PCC, neutra cuando el pH es igual al PCC y negativa para pH mayores del PCC. Esto significa que la adsorción de aniones se favorece a pH menores del PCC, mientras que la de cationes a pH mayores del PCC. La distribución de la carga superficial y el PCC del CH se muestran en la Figura 4.

Medellín-Castillo y cols. [6] notaron que cuando el CH se contacta con una solución acuosa, el pH de la solución aumenta para pH menores del PCC, mientras que el pH disminuye para pH mayores del

PCC. A pH < PCC, la superficie del CH está cargada positivamente y el aumento del pH indican que en la superficie del CH ocurrieron las reacciones de aceptación de protones siguientes:



Donde \equiv representa la superficie del CH. Por otro lado, a pH > PCC, la superficie del CH está cargada negativamente y la disminución del pH revela que el CH libero los protones H^+ de acuerdo a las reacciones de donación de protones siguientes:

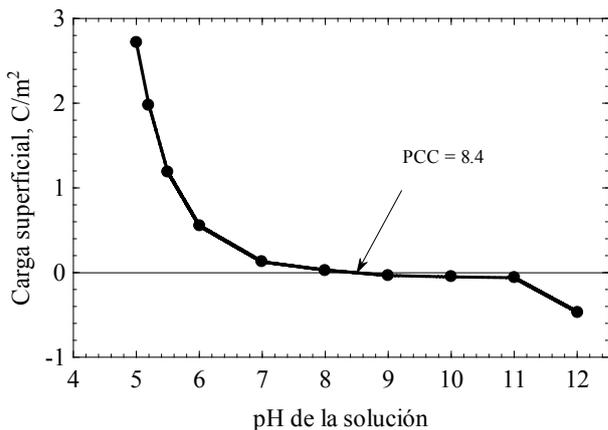
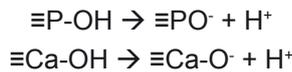


Figura 4. Distribución de carga superficial del CH en solución acuosa 0.01 N de NaCl [6].

Figure 4. Surface charge distribution of BC in a 0.01 N NaCl solution [6].

En la Figura 5 se muestran los espectros de infrarrojo correspondientes al CH sin fluoruro adsorbido y al CH saturado con fluoruro. En el espectro infrarrojo del CH sin fluoruro se distinguen los picos específicos correspondientes a las vibraciones del grupo PO_4^{3-} en la bandas de 1036, 604 y 567 cm^{-1} . Los picos en las bandas de 1415 y 873 cm^{-1} se atribuyen al grupo CO_3^{2-} [7]. También, se puede identificar el pico específico del grupo hidroxilo en la banda de 3431 cm^{-1} [8].

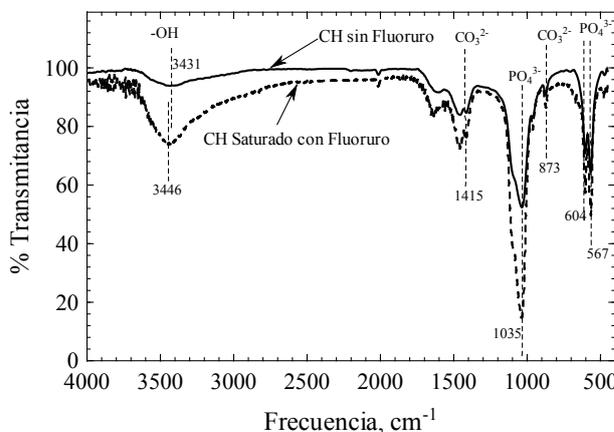


Figure 5. Espectros infrarrojo del CH sin y saturado con fluoruro.

Figure 5. Infrared spectra of BC without and saturated with fluoride.

En el espectro del CH saturado con fluoruro se distinguen los mismos picos específicos que en el CH sin fluoruro. Es bien sabido que los grupos hidroxilo de la hidroxiapatita del CH pueden interaccionar con

los iones fluoruro en solución y la interacción $\text{OH}\cdots\text{F}$ se presenta a una nueva banda alrededor de 3446 cm^{-1} . El aumento en la intensidad relativa en el intervalo entre 3480 y 3650 cm^{-1} de los grupos hidroxilo y a 1035 cm^{-1} de los fosfatos que se observan en el espectro infrarrojo del CH saturado con fluoruro (Ver Figura 5) corrobora la interacción $\text{OH}\cdots\text{F}$ y que esta interacción ocurre en los grupos funcionales $\equiv\text{POH}_2^+$ y $\equiv\text{CaOH}_2^+$ del CH.

3. Adsorción de Fluoruros

La presencia de fluoruro en el agua potable es un factor fisicoquímico muy importante que se debe evaluar continuamente. Se sabe que la ingesta de agua con un nivel de fluoruro de 0.5 mg/L, puede ayudar a prevenir la caries dental en la población. Sin embargo, los dientes y los huesos se dañan cuando se consume agua con un nivel de fluoruro mayor a 1.5 mg/L. Dependiendo del nivel de fluoruro, los problemas de salud pueden ser desde manchado de dientes o fluorosis dental hasta fluorosis esquelética [2,6]. Por este motivo, las fuentes de agua que contienen niveles elevados de fluoruro tienen que ser tratadas para reducir la concentración de fluoruro hasta un límite permisible y no nocivo a la salud.

En los últimos años, la adsorción de fluoruros sobre CH se ha estudiado extensamente ya que el CH presenta una elevada capacidad para adsorber fluoruro. La capacidad del CH para adsorber fluoruro se ha comparado con las capacidades de la alúmina activada y carbón activado F-400. La alúmina activada es uno de los adsorbentes convencionales más usados para eliminar fluoruro presente en el agua potable y el carbón activado F-400 es un excelente adsorbente para compuestos orgánicos. Las isotermas de adsorción de fluoruro sobre CH, alúmina activada y carbón activado F-400 se presentan en la Figura 6. El CH presenta la mayor capacidad de adsorción y la capacidad de adsorción decrece en el orden siguiente: CH > alúmina activada > carbón activado F-400 [6]. La capacidad de adsorción del CH es 2 y 14 veces mayor que la de la alúmina activada y carbón activado F-400, respectivamente.

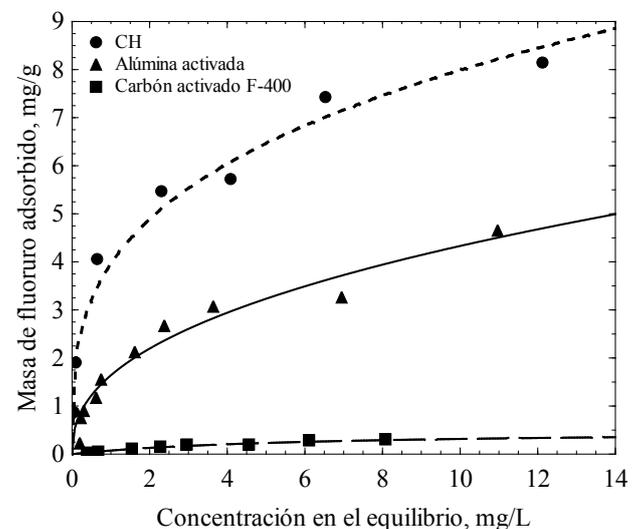


Figura 6. Isotermas de adsorción de fluoruro sobre CH, alúmina activada y carbón activado F-400 a pH = 5 y T = 25 °C [6].

Figure 6. Adsorption isotherms of fluoride upon BC, activated alumina activated carbón F400 at pH = 5 and T = 25 °C [6].

En la Figura 7 se muestran las isotermas de adsorción

de fluoruro sobre CH e hidroxiapatita (HAP) a pH = 5.0 y 7.0. En general, se puede observar que la capacidad de la HAP para adsorber fluoruro para cualquier concentración en el equilibrio es mayor que la del CH. Para una concentración de fluoruro en el equilibrio de 1.5 mg/L, la razón entre la masa de fluoruro adsorbido sobre el CH y la HAP, q_{CH}/q_{HAP} es de 0.77 y 0.95 a pH = 5.0 y de 7.0, respectivamente. Las razones de las masas de fluoruro adsorbido sobre ambos adsorbentes son muy cercanas a la fracción en peso de HAP en el CH, que es de 0.848. Esto revela que la capacidad del CH para adsorber fluoruro depende principalmente de la HAP presente en el CH [2].

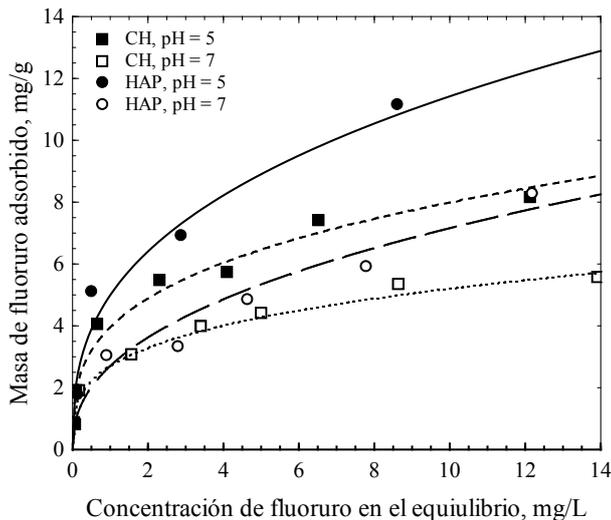


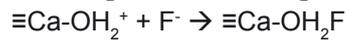
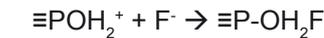
Figura 7. Isotermas de adsorción de fluoruro en solución sobre CH y HAP a T = 25 °C y pH de 5.0 y 7.0 [2].

Figure 7. Adsorption isotherms of fluoride upon BC and HAP at T = 25 °C and pH of 5 and 7 [2].

4. Mecanismo de Adsorción de Fluoruro sobre Carbonizado de Hueso

En estudios previos [6,9] se sugirió que los iones OH^- y PO_4^{3-} se podrían intercambiar de la superficie del CH por los iones fluoruro en solución. Sin embargo, Medellín-Castillo y cols. [2] demostraron que el intercambio iónico entre el fluoruro de la solución y el OH^- del CH no es importante en la adsorción de fluoruro ya que durante la adsorción de fluoruro el pH de la solución disminuyó indicando que la concentración de protones (H^+) aumentó. Medellín-Castillo [10] propuso que el intercambio iónico del PO_4^{3-} de la superficie del CH con el ion F^- en solución representa entre el 18 y 42 % de la adsorción total del fluoruro. Este intervalo de porcentajes se calculó basándose en la cantidad de iones PO_4^{3-} desprendidos de la superficie del CH hacia la solución durante la adsorción de fluoruro. Los valores de los porcentajes no son correctos ya que no se consideró que al contactar el CH con una solución acuosa se disuelven iones PO_4^{3-} del CH.

La capacidad del CH para adsorber fluoruro decrece considerablemente cuando el pH de la solución aumenta de 3 a 12 [2,6]. El efecto del pH sobre la isoterma de adsorción se atribuye a las interacciones electrostáticas entre los iones fluoruro en solución y la carga superficial del CH. A pH menores que el PCC la superficie del CH está cargada positivamente y los aniones fluoruro son atraídos a la superficie del CH. Este mecanismo de atracción electrostática se representa con las reacciones siguientes [2]:



El análisis de espectroscopia infrarroja corroboró estas interacciones entre el ion fluoruro y los grupos $\equiv\text{POH}_2^+$ y $\equiv\text{Ca-OH}_2^+$.

Varios investigadores estudiaron la reversibilidad de la adsorción de fluoruro y encontraron que la mayor parte del fluoruro se adsorbe reversiblemente y una insignificante parte se adsorbe irreversiblemente [6,10]. En virtud de que las interacciones electrostáticas son reversibles entonces el fluoruro se adsorbe significativamente por interacciones electrostáticas y muy levemente por un mecanismo irreversible como quimisorción.

5. Conclusiones

El adsorción de fluoruro sobre CH es excelente alternativa para eliminar fluoruro presente en soluciones acuosas. La capacidad del CH para adsorber fluoruro depende de las propiedades del CH que a su vez dependen del material precursor y condiciones de preparación del CH. El CH es un material mesoporoso y su pH del PCC es de 8.4 indicando que la superficie del CH es básica. La capacidad de adsorción del CH se debe principalmente a la hidroxiapatita presente en el CH. La adsorción de fluoruro sobre CH ocurre principalmente por interacciones electrostáticas, pero no por intercambio iónico.

6. Bibliografía

- [1] Larsen MJ, Pearce EIF, Ravnholt G. The effectiveness of bone char in the defluoridation of water in relation to its crystallinity, carbon content and dissolution pattern, *Archs Oral Biol* 1994; 39(9):807-816.
- [2] Medellín-Castillo NA, Leyva-Ramos R, Padilla-Ortega E, Ocampo-Perez R, Flores-Cano JV, Berber-Mendoza MS. Adsorption capacity of bone char for removing fluoride from water solution. Role of hydroxyapatite content, adsorption mechanism and competing anions. *J Ind Eng Chem* 2014; 20:4014-4021.
- [3] Cheung CW, Porter JF, McKay G. Removal of Cu (II) and Zn (II) ions by sorption onto bone char using batch agitation. *Langmuir* 2002; 18: 650-656.
- [4] Ko DCK, Cheung CW, Choy KKH, Porter JF, McKay G. Sorption equilibria of metal ions on bone char. *Chemosphere* 2004; 54:273-281.
- [5] Wilson JA, Pulford ID, Thomas S. Sorption of Cu and Zn by bone charcoal. *Environ Geochem Health* 2003; 25:51-56.
- [6] Medellín-Castillo NA, Leyva-Ramos R, Ocampo-Pérez R, García de la Cruz RF, Aragón-Piña A, Martínez-Rosales JM, Guerrero-Coronado RM, Fuentes-Rubio L. Adsorption of fluoride from water solution on bone char. *Ind Eng Chem Res* 2007; 46:9205-9212.
- [7] Chen YN, Chai LY, Shu YD. Study of arsenic(V) adsorption on bone char from aqueous solution. *J Haz Mat* 2008; 160:168-172.
- [8] Rodríguez-Lorenzo LM, Hart JN, Gross KA. Influence of fluorine in the synthesis of apatites. Synthesis of solid solutions of hydroxyl-fluorapatite. *Biomaterials* 2003; 24:3777-3785.
- [9] Abe I, Iwasaki S, Tokimoto T, Kawasaki N, Nakamura T, Tanada S. Adsorption of fluoride ions onto carbonaceous materials. *J Colloid Interf Sci* 2004; 275:35-39.
- [10] Medellín-Castillo NA. Remoción de fluoruros en solución acuosa sobre varios materiales adsorbentes, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México. Tesis de Maestría 2006.