

Síntesis de un polímero inorgánico de aluminio y su uso para clarificación de agua

Carlos Romero, Rafael Solórzano, Omar Abreu, Luis Brizuela, Zuleima Pérez.
Universidad de Carabobo, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química
Valencia, Venezuela
Email: cromero@uc.edu.ve

Resumen

El tratamiento del agua se divide en varias etapas, una de las cuales es la clarificación, que consiste en la eliminación de las partículas coloidales por coagulación, floculación y sedimentación. Las sales de aluminio, como el sulfato de aluminio, son compuestos químicos convencionales usados para clarificar; sin embargo, se requieren cantidades elevadas de estas sales, lo que produce alta concentración de aluminio en el agua clarificada. Esta alta concentración de aluminio parece favorecer ciertos desórdenes neurológicos. Por este motivo, se requiere desarrollar sustitutos de las sales de aluminio más efectivos para la clarificación. En este trabajo se realiza la síntesis de cuatro polímeros de aluminio tipo $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ a diferentes pH. Por medio de pruebas de jarras se selecciona el más eficiente como floculante y posteriormente se compara contra el sulfato de aluminio convencional, en su desempeño como coagulante floculante y se establece la dosis apropiada. Se evalúa el efecto del polímero inorgánico sobre el color, turbiedad, pH y aluminio residual del agua clarificada. La síntesis del polímero a pH 4,50 y dosis de 25 a 45 ppm permitió una clarificación eficiente en una planta local de tratamiento. La concentración de aluminio residual resultó menor que la observada para el sulfato de aluminio.

Palabras clave: Clarificación, coagulación, floculación, polímeros de aluminio.

Synthesis of an aluminum inorganic polymer and its use for water clarification

Abstract

Water treatment is divided into several phases, one of them is the clarification which consists in removing colloidal particles from water by coagulation, flocculation and sedimentation. Aluminum salts, such as aluminum sulfate, are conventional chemicals used for clarification. Nevertheless, high quantities of these salts are required, thus, producing high concentrations of residual aluminum in the clarified water. This high concentration of aluminum seems to favor certain neurological disorders. For this reason, more effective substitutes for aluminum salts used in clarification need to be developed. In this research, the synthesis of four aluminum polymers type $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ at different pH is performed. The most efficient flocculant was selected by jar tests and compared against conventional aluminum sulfate. The appropriate flocculant dosage is also established. The inorganic polymer effects on color, turbidity, pH and residual aluminum of the clarified water are assessed. Synthesis of the polymer at pH 4.50 and dosage from 25 to 45 ppm, allowed an efficient clarification of water in a local treatment plant. Residual aluminum concentration turned out to be lower than the ones observed for aluminum sulfate.

Keywords: Clarification, coagulation, flocculation, aluminum polymers.

1. INTRODUCCIÓN

El agua es uno de los recursos naturales más importantes debido a su utilidad, por lo cual existe una preocupación mundial de primer orden con respecto a

su disponibilidad, conservación y preservación. El tratamiento del agua para el consumo humano se divide en varias etapas, entre las que se pueden mencionar: acondicionamiento químico, acondicionamiento sensorial y clarificación. La clarificación puede defi-

nirse como cualquier proceso o combinación de procesos, cuyo propósito es reducir la concentración de los materiales suspendidos en el agua [1], tratándose de una de las etapas básicas en el tratamiento. Algunas partículas suspendidas son de un tamaño muy pequeño y tienen una carga eléctrica superficial que las hace repelerse continuamente, impidiendo su aglomeración y la formación de una partícula más pesada que le permita sedimentar. Estas partículas, con una dimensión que suele estar comprendida entre $1\mu\text{m}$ y $0,2\mu\text{m}$, son verdaderas partículas coloidales. La clarificación debe permitir la separación de la suspensión coloidal a velocidades satisfactorias; por lo tanto, se hace necesario aglomerar las partículas coloidales y formar partículas de mayor tamaño. El proceso de clarificación debe desestabilizar las partículas coloidales, anulando las fuerzas repulsivas entre ellas (coagulación) y luego aglomerarlas en partículas mayores (floculación). Tres mecanismos pueden actuar: desestabilización de las fuerzas electrostáticas de atracción y repulsión, puentes químicos y sobresaturación de coagulantes [2].

El sulfato de aluminio, sólido o en solución, es el producto químico coagulante convencional usado en el tratamiento del agua en la etapa de clarificación, pero requiere de concentraciones de alrededor de 80 ppm para un buen desempeño, generando una alta concentración de aluminio en el agua tratada. Recientemente se ha discutido la posible relevancia del aluminio en la enfermedad de Alzheimer, debido al hallazgo de aluminosilicatos en las placas seniles y dentro de las neuronas que contienen los ovillos neurofibrilares típicos de la enfermedad. Los pacientes con Alzheimer tienen niveles elevados de aluminio en plasma con respecto a pacientes con otras patologías. En estudios epidemiológicos se ha hallado una estrecha relación entre el número de casos de Alzheimer y el contenido de aluminio en el agua consumida. Como el aluminio es un metal neurotóxico, podría estar involucrado en el mayor daño oxidativo observado en la enfermedad de Alzheimer, ya que puede estimular, en presencia de hierro, la oxidación de lípidos y proteínas [3, 4].

Los riesgos sobre la salud debidos al uso de altas dosis de sulfato de aluminio han llevado a la necesidad de realizar estudios para elaborar coagulantes más efectivos, con concentraciones bajas de aluminio. En este trabajo se presenta la síntesis de un polímero catiónico (policloruro de aluminio) tipo $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$, a partir de cloruro de aluminio, con el

propósito de evaluar su eficiencia como coagulante en el tratamiento de agua que realiza una empresa hidrológica local.

2. METODOLOGÍA

2.1. Síntesis de cloruro de aluminio

Se realiza a partir de ácido clorhídrico y aluminio sólido. Se pesan en una balanza analítica 55g de aluminio metálico, en forma de partículas, en un balón de reacción abierto de 1000 mL; se agregan lentamente 500mL de HCl al 37% (p/p), con agitación magnética ligera. Esta adición debe realizarse en una campaña de extracción de vapores, permitiendo que los gases se desprendan hasta que se disuelva todo el aluminio. Se agregan aproximadamente 5% (p/p) de agua para mantener el equilibrio térmico durante la adición del ácido [5]. Finalizada la reacción, se caracteriza el producto determinando la densidad, pH, acidez, concentración de AlCl_3 y concentración de Al^{+3} .

2.2. Síntesis del polímero de aluminio

Se realiza a partir de cloruro de aluminio previamente obtenido y siguiendo la metodología descrita por Akitt, la cual consiste en adicionar a la solución de cloruro de aluminio cantidades equivalentes de álcali (carbonato de sodio) por mol de aluminio, no mayores de 2,5 equivalentes [6]. En estas condiciones, las estructuras $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ existen en las soluciones hidrolizadas. La reacción se lleva a cabo en un reactor por carga (Figura 1), a temperatura ambiente, en un tiempo aproximado de 5 horas.

La síntesis se realiza a cuatro pH diferentes: 3,10 , 3,50 , 4,10 y 4,50, para obtener cuatro polímeros de aluminio. El pH se ajusta agregando la cantidad de carbonato de sodio apropiada. Se caracterizan los polímeros determinando la densidad, $\% \text{Al}^{+3}$, y basicidad. La basicidad se expresa como $\text{pOH} \times 100/14$.

Las mediciones de densidad se realizan por medio de un picnómetro; el pH se mide utilizando un pHmetro Orion modelo 720A. El contenido de Al^{+3} se obtiene por el método de eriocromo cianina R. [7], utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer modelo 3100, con llama de óxido nitroso/acetileno, a longitud de onda de 309,9 nm. y una curva de calibración con patrones en el rango de 50 a 150 mg/L.

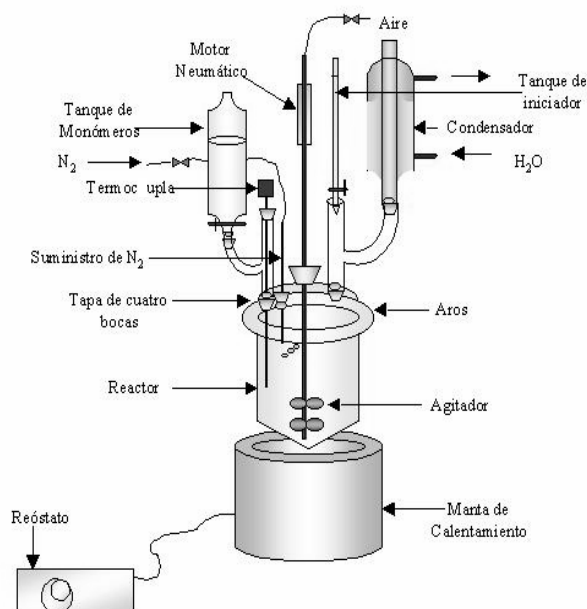


Figura 1. Diagrama esquemático para la síntesis del polímero.

2.3 Pruebas de jarras

Las pruebas de jarras permiten una comparación bajo condiciones estandarizadas de dosis de coagulantes. Se miden inicialmente turbidez, color y pH del agua a ser tratada y se coloca un litro de agua en cada uno de los seis vasos de precipitado del equipo de prueba Jastester modelo Phipps & Bird PB-700. Se agita a 80 rpm, y en el primer minuto se adiciona el coagulante para el tratamiento del agua. Transcurrido el primer minuto se debe disminuir la velocidad de agitación a 20 rpm y mantenerla por 15 minutos; al finalizar este tiempo se retira la agitación, dejando sedimentar por 30 minutos adicionales. Al sobrenadante se le realizan pruebas de color, turbidez y aluminio residual, utilizando metodologías estándar [8].

Las pruebas de jarras se realizaron por triplicado para cada uno de los cuatro polímeros sintetizados en un rango de dosis entre 10 a 60 ppm, utilizando agua proveniente de una planta potabilizadora con las siguientes características: color 50 UCV, pH: 6,99 y turbiedad: 11 UNT. El examen del color se realiza por comparación visual de la muestra contra una serie de discos de vidrio patrones (método de campo) [9] utilizando el comparador Aqua tester modelo 611 [10]. El pH se mide con el pHmetro Orion modelo 720A. La turbiedad se determina por Nefelometría, mediante la disminución de la luz transmitida por una dispersión,

utilizando un espectrofotómetro DR/2000 [10]. El aluminio residual se obtiene por absorción atómica [7].

2.4 Comparación con sulfato de aluminio

A partir de los resultados de las pruebas de jarras para los cuatro polímeros, se obtiene el más eficaz para la clarificación y se procede a realizar las pruebas de jarras en comparación con el floculante convencional, sulfato de aluminio, utilizando agua cruda de la planta hidrológica durante 5 días consecutivos, siguiendo el procedimiento descrito anteriormente. Para la comparación, el rango de la dosis del polímero se obtiene de los resultados de las pruebas de jarras anteriores (sección 2.3), mientras que para el sulfato de aluminio, se utiliza el rango estándar de dosis de la hidrológica de 50 a 120 ppm, que varía ligeramente según los valores iniciales de turbidez y color del agua. Al agua tratada se le realizan las pruebas de color, turbidez y aluminio residual, utilizando las metodologías estándar ya mencionadas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Síntesis de cloruro de aluminio

La reacción es exotérmica y ocurre espontáneamente. Con el control de la adición de ácido se mantuvo la temperatura entre 70 - 80 °C. El tiempo de reacción completa es de 5 horas. El producto presenta una apariencia de suspensión lechosa de color amarillo. La Tabla 1 muestra las características del producto obtenido de la síntesis del cloruro de aluminio.

Tabla 1. Características del cloruro de aluminio sintetizado.

Densidad	1,55 g/mL (s=0,03)
pH	< 1
Acidez [HCl]	9,07 mol/L (s=0,01)
Concentración de $AlCl_3$	55 % (s=1)
Concentración de Al^{+3}	9,70 % (s=0,25)

3.2 Síntesis del polímero catiónico

Ante valores de pH cercanos a 4,5 el hidróxido de aluminio hidroliza y da origen a estructuras $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$. El gradiente de pH causa la

conversión de la configuración tetraédrica del aluminio, a octaédrica, la cual presenta la mayor capacidad de coagulación. El complejo $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ se forma con un tetraédrico en el centro, rodeado de 12 átomos de aluminio octaédricos [6]. Estudios realizados determinan que el complejo tiene una relación OH/Al de 2,5 equivalentes [11]. En la Tabla 2 se muestran las características de los cuatro polímeros de aluminio sintetizados.

Tabla 2. Características de los polímeros sintetizados.

pH (s=0,01)	Densidad (g/mL) (s=0,03)	% Al ³⁺ (s=0,1)	Basicidad
3,10	1,11	9,5	78
3,50	1,12	9,5	74
4,10	1,20	9,6	71
4,50	1,22	9,5	68

Como se observa en la Tabla 2, los polímeros presentan características semejantes, ya que las cantidades de álcali requeridas para el ajuste de pH de reacción, no fueron muy diferentes.

3.3. Pruebas de jarras

Las Figuras 2 a la 5, muestran los resultados de turbidez, color, pH y aluminio residual para las pruebas de jarra realizadas con cada uno de los cuatro polímeros sintetizados, identificados con el pH de la síntesis, y las dosificaciones del polímero utilizado.

La turbidez del agua suele considerarse el parámetro más importante para determinar la eficiencia del tratamiento de floculación y sedimentación del agua. Como se observa en la Figura 2, los polímeros sintetizados a pH 4,10 y 4,50, en dosis comprendidas entre 20 a 60 ppm arrojaron resultados por debajo del máximo permitido en la normativa venezolana, de 5,0 UNT [12], y de los valores de referencias utilizados en la hidrológica, indicados como aceptables en la Figura 2.

En general, puede observarse que el polímero sintetizado a pH 4,50 presenta el mejor desempeño para eliminar la turbidez y el color en el agua. Para el pH y el aluminio residual, los valores alcanzados son comparables a los observados con el coagulante convencional.

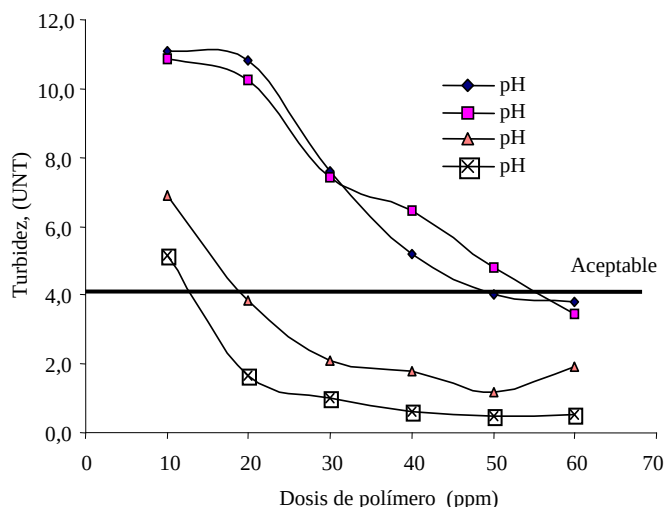


Figura 2. Resultados de prueba de jarras para turbidez.

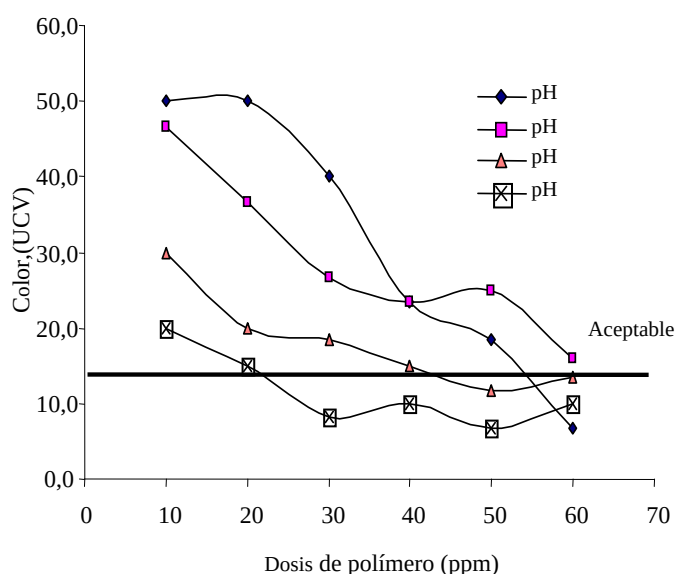


Figura 3. Resultados de prueba de jarras para color.

3.4. Comparación con sulfato de aluminio

Una vez determinado que el polímero sintetizado a pH 4,50 presenta el mejor resultado en las pruebas de jarra, se procedió a compararlo con el sulfato de aluminio, según se describe en la metodología. Se utilizó el rango de dosis de polímero de 20 a 45 ppm, ya que con dosis superiores a 45 ppm no se obtienen valores de turbidez considerablemente menores, tal como se observa en la Figura 2.

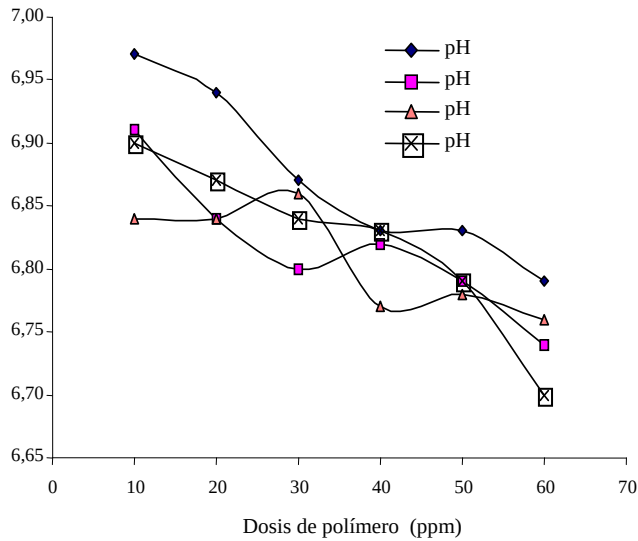


Figura 4. Resultados de prueba de jarras para pH.

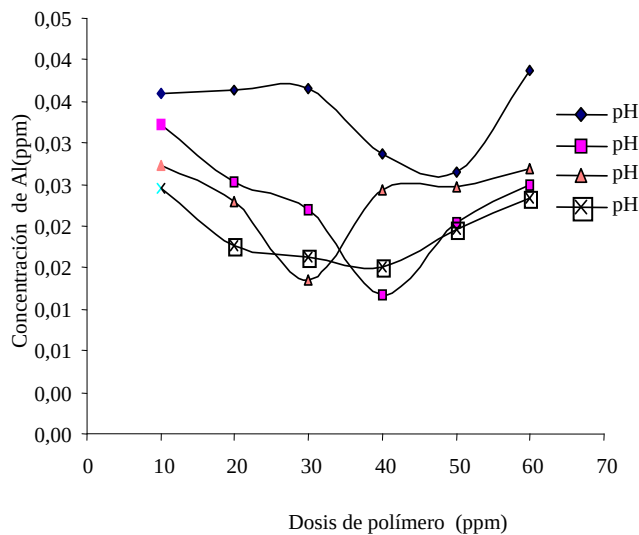


Figura 5. Resultados de prueba de jarras para aluminio residual.

Los resultados de turbidez, color, pH y aluminio residual para las pruebas comparativas se muestran en las Figuras 6 a la 12. En los resultados se observa que, con dosis de polímero superiores a 25 ppm, se obtienen valores de turbidez menores a cuatro y de color menores a 12, lo cual garantiza el cumplimiento de la normativa nacional (turbiedad < 5 y color < 15) [12]. Para ambos flocculantes, los resultados son mejores a los deseados por la hidrológica, pero los resultados del polímero de aluminio se obtienen con dosis 60% más bajas que para el sulfato de aluminio.

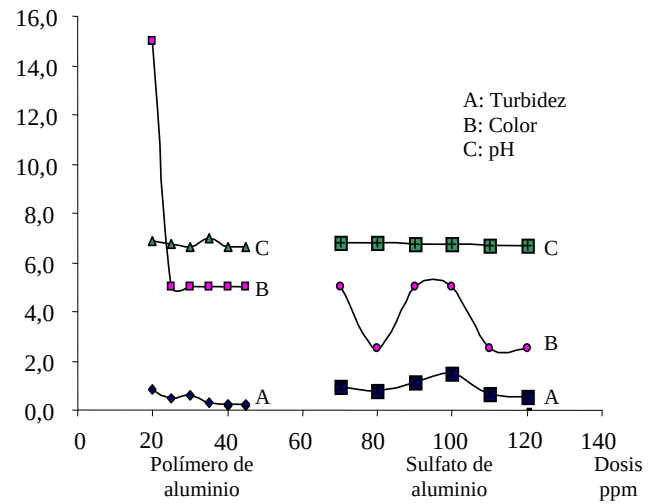


Figura 6. Prueba de jarras comparativa. Día 1.

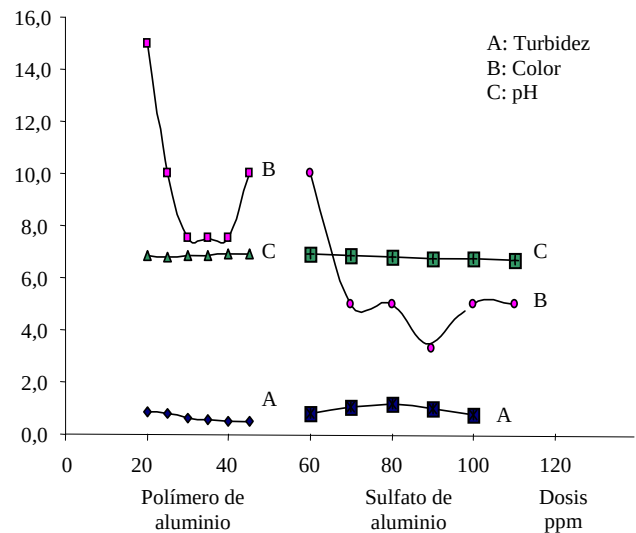


Figura 7. Prueba de jarras comparativa. Día 2.

En cuanto al aluminio residual, el tratamiento con el polímero de aluminio arrojó un valor promedio de 0,023 ppm ($s=0,004$); mientras que con sulfato de aluminio, se obtuvo un valor de 0,029 ppm ($s=0,002$), ambos resultados menores al 0,2 ppm, máximo permitido por la norma nacional [12]. El aluminio residual es 20 por ciento menor al obtenido con sulfato de aluminio, lo cual favorece la sustitución del sulfato por el polímero para el tratamiento del agua.

Otras ventajas de la utilización del polímero de aluminio son: la formación de mejores coágulos y un menor volumen de lodos en filtros y sedimentadores.

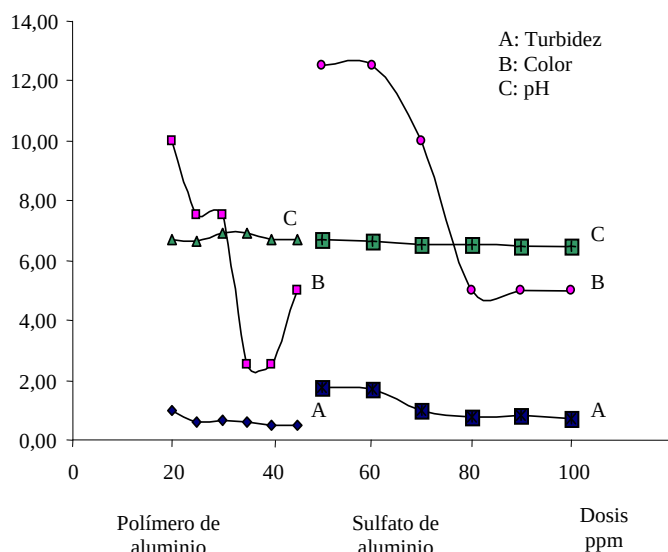


Figura 8. Prueba de jarras comparativa. Día 3.

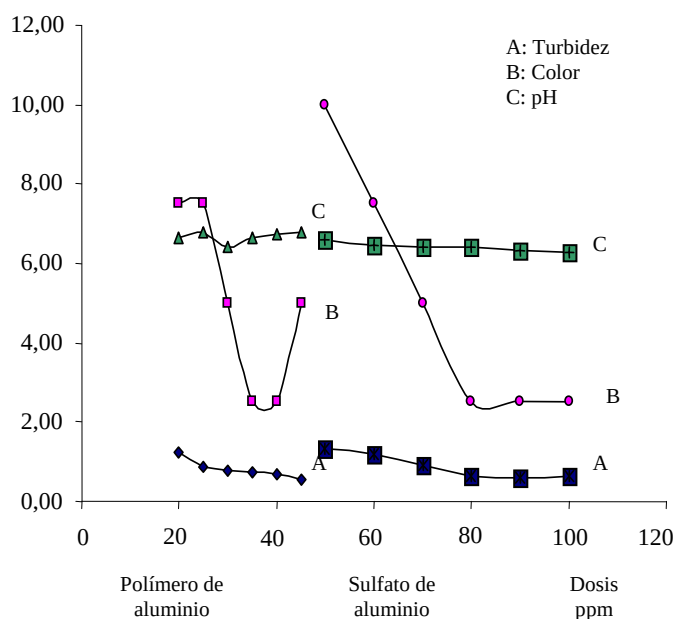


Figura 9. Prueba de jarras comparativa. Día 4.

4. CONCLUSIONES

La síntesis del polímero de aluminio catiónico $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, realizada a pH 4,50 y a partir de cloruro de aluminio, permite su mejor aplicación para el tratamiento de floculación del agua. Se observan resultados aceptables para la normativa nacional en los parámetros turbiedad, color, pH y aluminio residual, con dosis de 25 a 45 ppm.

La comparación entre el polímero de aluminio y el floculante convencional sulfato de aluminio, utilizado en el tratamiento de floculación del agua de la hidrológica arrojó mejores resultados para el polímero, con dosis inferiores en 60% y disminución del aluminio residual de 20 por ciento, lo cual favorece su uso como coagulante.

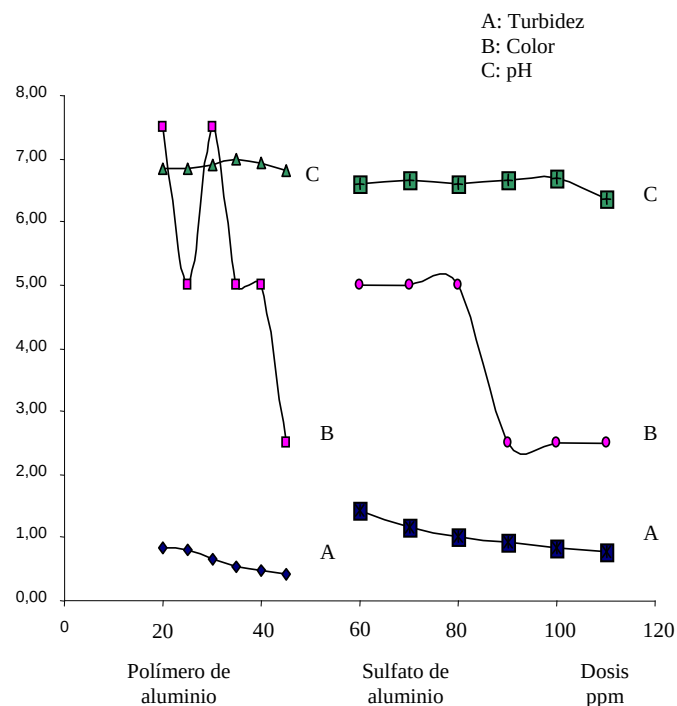


Figura 10. Prueba de jarras comparativa. Día 5.

5. REFERENCIAS

- [1] Aguamarket (2004). Diccionario de términos de agua. Disponible en: www.aguamarket.com/diccionario/terminos.asp?Id=2862
- [2] Arboleda J. (2000): "Teoría y práctica del agua", Tercera edición. McGraw Hill. Santa Fe. España.
- [3] Oteiza P. (1997): "Proteínas anormales en la enfermedad de Alzheimer. Ciencia Hoy. Vol 7. Nro. 41. Disponible en <http://www.ciencia-hoy.retina.ar/hoy41/protei8.htm>.
- [4] Solorzano H. (2004): El Aluminio y su relación con el Alzheimer. Terapia Bioquímica Nutricional. Disponible en: www.hector.solorzano.com/articulos/aluminio.html

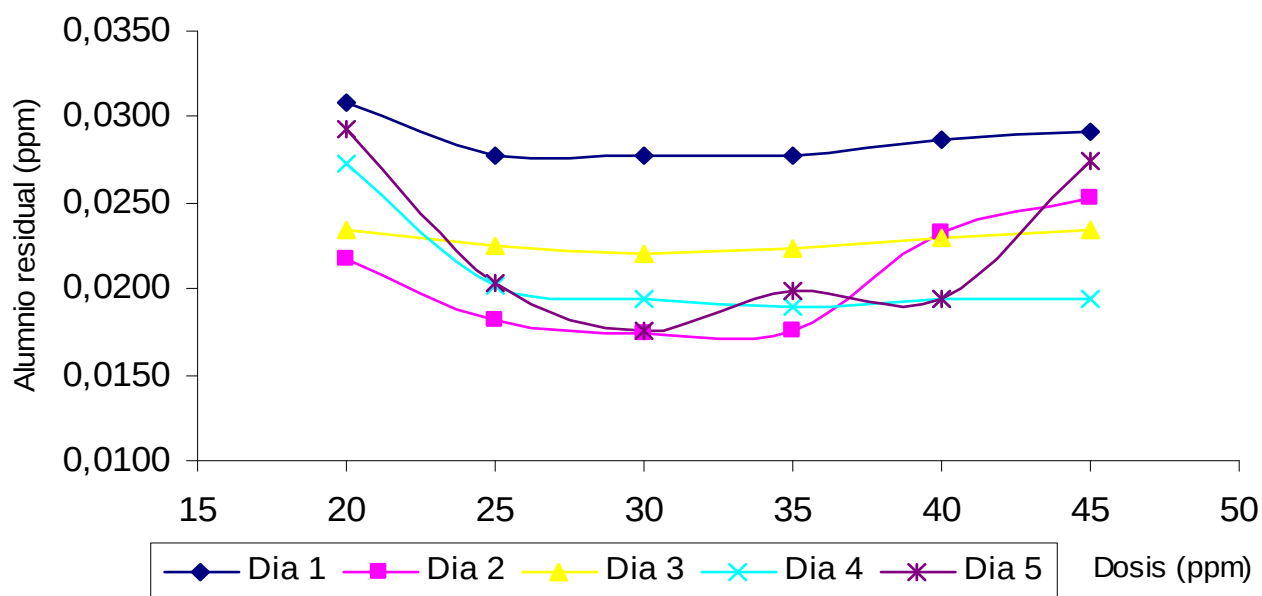


Figura 11. Prueba de jarras comparativa. Aluminio residual. Polímero de aluminio.

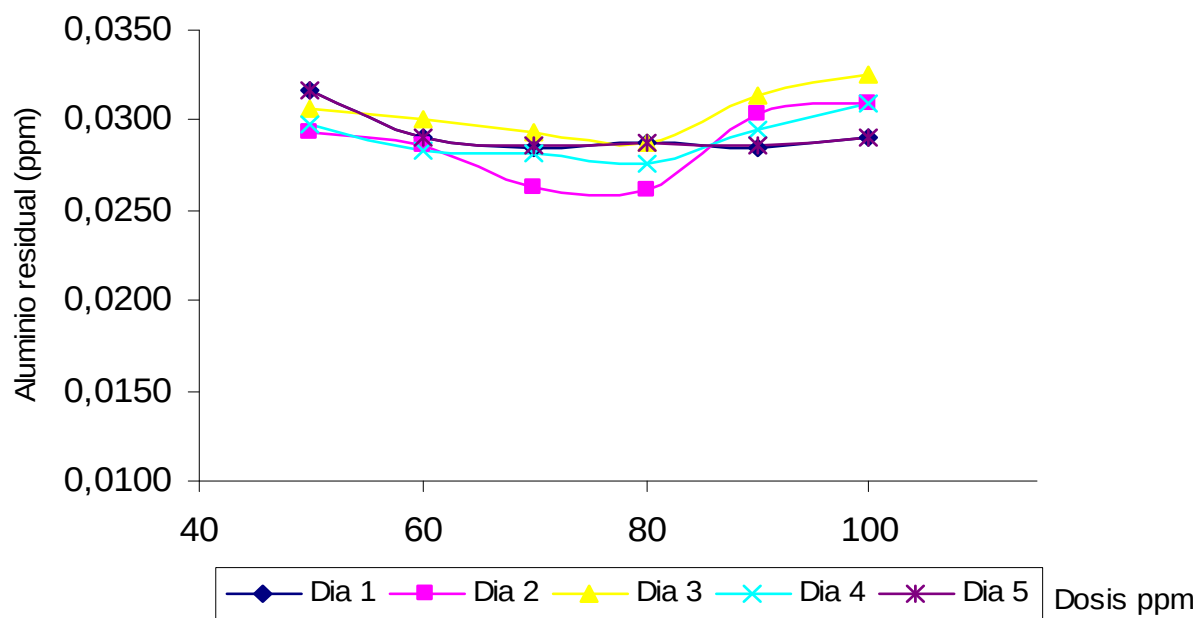


Figura 12. Prueba de jarras comparativa. Aluminio residual. Sulfato de aluminio.

- [5] Brauer G., (1965): "Handbook of preparative inorganic chemistry", Vol. 2. 2da. Edición. Academic Press. Nueva York USA. Journal of Chemical Society. Dalton Transaction, pp. 604.
- [6] Akitt W. (1972): "Development under specific conditions of Aluminum polymeric structures", [7] ASTM-A1.D. "Inorganic test procedure for analysis of aqueous simples", Standard methods Vol. 18.

- [8] APHA-AWWA-WEF (1998): "Standard methods for the examination of water and wastewater" Edited by: Clesceri L., Greenberg A. and Eaton A, USA.
- [9] ASTM D1209-97. Standards test method for color (Platinum – Cobalt scale).
- [10] APHA (1992). American Public Health Association, AWWA American Water Works Association. "Standard methods for the examination of water and wastewater". 17^a Edición. Diaz de santos S.A. Madrid España.
- [11] Kosloski T. y White H. (1981): "Aluminium Chlorohydrate I structural studies". Journal of Pharmaceutical sciences. Vol. 70. No 7 pp. 59-63
- [12] Gaceta Oficial de la República de Venezuela (1998): Normas sanitarias de calidad del agua potable. Nro. 36.395 Año CXXXV Mes V. Caracas Venezuela.