

EVALUACIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS DE Mg-Al-Fe EN LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN AGUA.

HEREDIA, A.^{1*}; GÓMEZ AVILA, J.¹; GARAY, F.² Y CRIVELLO, M.¹

1: CITEQ
Facultad Regional Córdoba
Universidad Tecnológica Nacional
Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, Córdoba, A
e-mail: angelicacheredia@gmail.com

2: INFIQC, Departamento de Fisicoquímica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Nacional de Córdoba
Av. Vélez Sarsfield 1611, Córdoba, Argentina.
e-mail: fsgaray@gmail.com

Resumen. *La remoción del As de matrices acuosas ha sido ampliamente estudiada, y existen gran variedad de tratamientos, dentro de los cuales se encuentra la adsorción de Arsénico empleando óxidos mixtos a partir de Hidróxidos Dobles Laminares. El objetivo de este trabajo es la síntesis, caracterización y evaluación de óxidos mixtos de MgAlFe a partir de Hidróxidos Dobles Laminares en la remoción de Arsénico (III) de soluciones acuosas. Estos materiales fueron sintetizados mediante el método de co-precipitación, variando la relación molar $Fe^{+3}/[Al^{+3}+Fe^{+3}]$ entre 0–1, a pH y temperatura constante. Fueron además caracterizados por Difracción de Rayos X y Espectroscopia UV-visible. La capacidad de remoción de los materiales obtenidos fue evaluada en reactores tipo batch y se cuantificó el contenido de Arsénico (III) por técnicas electroquímicas. El porcentaje de adsorción de los materiales varió entre 75% y 95%, siendo mayor la remoción a medida que aumentaba el contenido de Fe en el material. El mecanismo de remoción fue por reconstrucción de la estructura laminar y adsorción superficial. En el material con 100% solo se observó adsorción superficial. La carga superficial positiva, al pH natural que desarrollan los óxidos en contacto con la solución, favorece la remoción del arsénico de matrices acuosas.*

Palabras clave: Remoción, Arsénico, HDL, óxidos mixtos, SWV

1. INTRODUCCIÓN

El arsénico (As) es un elemento ampliamente distribuido en la naturaleza. Este metaloide presenta una acción tóxica comprobada en el ser humano, dentro de las que se destacan su acción carcinogénica. La contaminación natural del agua con As es causa de preocupación en varios países como Argentina, Chile, Bangladesh, China, India, México, Tailandia y los Estados Unidos, entre otros.

La mayor parte del agua contaminada con As proviene de acuíferos subterráneos. Estos cuerpos de agua están en contacto con rocas que presentan contenidos de sales inorgánicas de

As en concentración variable. De esta manera, el As pasa al agua por procesos de solubilización o lixiviación, contaminando los acuíferos.

En varias regiones de Argentina el As se encuentra en concentraciones superiores a las recomendadas por la OMS (10 µg/L) y a las admitidas por el código alimentario Argentino de 50 µg/L [1]. En estos casos es necesario la remoción del As de las matrices acuosas antes de ser consumidas por el ser humano.

Dentro de los tratamientos existentes para la reducción o eliminación del contenido de As en agua se han empleado diferentes procedimientos, dentro de ellos se destaca, por ser un método económico y eficiente, la adsorción del As empleando materiales denominados Hidróxidos Dobles Laminares (HDLs). Estos son compuestos sintéticos de estructura laminar análoga a la hidrotalcita, por lo que en la literatura científica se les conoce también como compuestos tipo hidrotalcita, arcillas aniónicas o arcillas sintéticas. La fórmula general de dichos compuestos es: $[M^{2+}_{(1-x)} M^{3+}_x (OH)_2]_x^+ [A_n^{-x/n} mH_2O]_x^-$, donde M^{2+} y M^{3+} son cationes de metales di y trivalentes, tales como, Mg, Cu, Fe, Co, Al, Zn, etc; A representa al anión interlaminar; m es el número de moléculas de agua del espacio interlaminar; y x puede variar entre 0.17 y 0.33.

Durante un proceso de descomposición térmica de los HDLs es posible obtener Óxidos Metálicos Mixtos (OMs), los cuales presentan una alta área superficial, una gran estabilidad térmica, gran dispersión homogénea de la fase activa y poseen una interesante propiedad denominada “efecto memoria”, lo cual significa que tienen la capacidad de recuperar la estructura de HDL al entrar en contacto con aniones en solución. Estas propiedades hacen de los OMs materiales atractivos para ser empleados como adsorbentes de As en soluciones acuosas [2].

A partir de las recomendaciones de la OMS sobre los valores de concentración de As mínimos permitidos se hace urgente no solo el empleo de técnicas de remoción eficientes, sino también, se hace necesario contar con técnicas de cuantificación de As en solución precisas y con límites de cuantificación bajos. Es por ello que las técnicas electroquímicas, como la voltametría de onda cuadrada, la cual permite estimar la concentración de arsénico con límites de cuantificación cercanos a 1 µg/L, figuran como una excelente alternativa para la determinación de trazas en estudios ambientales [3].

El objetivo entonces del presente trabajo es realizar la síntesis y caracterización de compuestos tipo HDL y, la obtención de sus OMs, para posteriormente ser empleados en la remediación de As en agua.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Reactivos

Los reactivos de alta calidad analítica empleados en el trabajo fueron: HCl (Baker, Argentina), NaOH (Baker, Argentina), $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, amonio PDTC, $Mg(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$, $Fe(NO_3)_3$ y As_2O_3 de Sigma-Aldrich, Argentina. Para todas las soluciones preparadas en laboratorio se utilizó agua ultrapura (18 MΩ cm) de un sistema Millipore MilliQ (agua desionizada).

2.2. Síntesis de Hidróxidos Dobles Laminares

Los materiales fueron sintetizados mediante el método de co-precipitación, partiendo de dos soluciones. Una solución contiene nitratos de Fe^{3+} , Al^{3+} y Mg^{2+} con una concentración 0.7M, mientras que la otra solución consiste en Na_2CO_3 0.085M. Ambas soluciones fueron mezcladas paulatinamente a una velocidad constante de 60mL/h, bajo agitación a temperatura ambiente y manteniendo el pH constante en 10 mediante una solución 2 M de NaOH. La síntesis se dejó envejecer toda la noche, para luego realizar el lavado con agua desionizada, hasta alcanzar un pH de 7. Luego se dejó secar a 90°C durante toda la noche [3].

A partir de la síntesis fueron obtenidos diferentes materiales con distintos contenidos de Al y Fe, con relación molar $\text{Al}^{+3}/[\text{Al}^{+3}+\text{Fe}^{+3}]$ entre 0 y 1.

Por descomposición térmica de los HDLs a 450°C fueron obtenidos los OMs, los cuales son empleados en la remoción de As en agua.

2.3. Caracterización de los materiales

Por ser un material sólido, los HDLs y los OMs pueden ser estudiados desde distintos enfoques para conocer su composición, características y propiedades. Sin embargo, una técnica indispensable para obtener información estructural es la difracción de rayos X (DRX). Los difractogramas fueron entonces obtenidos en un Difractómetro X`pert (PANanalytical).

Otras técnicas que fueron utilizadas en la caracterización de estas estructuras fueron la espectroscopia UV-Visible con Reflectancia Difusa, la determinación de la superficie específica (SSA) mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) y, la estimación de la carga superficial de los materiales a partir de mediciones de Potencial Z.

2.4. Remoción de As

Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo en un reactor tipo batch. En este reactor se ponen en contacto 0.1g del material a examinar y 70 ml de solución de 165 $\mu\text{g/L}$ de As(III). La reacción transcurre a temperatura ambiente y bajo agitación magnética durante diferentes tiempos de contacto (3, 5, 7, 10 y 15 min). Finalizado el tiempo de reacción correspondiente, la fase líquida se separó de la sólida mediante filtración empleando papel de filtro de 0.45 μm de diámetro de poro. El material sólido retenido se secó a 90°C, y fue caracterizado por DRX. La solución remanente luego del filtrado, fue almacenada con el objetivo de cuantificar la concentración de As(III) remanente.

2.5. Cuantificación de As

La detección y cuantificación de iones arsenito, pretendida en este estudio, consiste en el análisis voltamétrico de As(III) por redisolución catódica, con la aplicación de un potencial de onda cuadrada (SWCSV, Square Wave Cathodic Stripping Voltammetry) sobre un electrodo de gota suspendida de mercurio (HMDE). Las determinaciones se efectúan con un sistema AUTOLAB (Eco-Chemie), equipado con un potenciostato PSTAT 30 y un software Nova

1.9.

La reducción de As(III) ocurre por la aplicación de un potencial negativo de -0,4V, durante un determinado período de tiempo (20 seg). Después de este período de deposición, se efectúa el paso de remoción (stripping) con un barrido (sweeping) catódico de potencial de -0,40 hasta -0,9 V. Estas reacciones de electrodo ocurren en presencia del catión Cu(II), con pirrolidina dietilditiocarbamato (PDTC) y en medio ácido fuerte de HCl, teniendo estos reactivos papeles importantes en el aumento de la intensidad y, en la mejora de la señal analítica en forma de pico, dando por resultado un aumento en la sensibilidad del método. Para evitar la interferencia de la matriz acuosa en las determinaciones cuantitativas de As(III), se empleó el método de adición sucesiva de estándar.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Composición química y Área Específica de los materiales

La Tabla 1 presenta la composición química de las muestras y, el área específica de las mismas obtenidas mediante el método BET. Se observó que el aumento del contenido de Fe^{3+} en el material, produce una disminución del área superficial del mismo debido a la disminución del contenido de alúmina amorfa responsable de la dispersión de los óxidos mixtos junto al MgO.

Tabla 1. Composición química y Área específica de los materiales.

Muestra	$\frac{Mg^{2+}}{Al^{3+} + Fe^{3+}}$	$Fe^{3+} = \frac{Fe^{3+}}{Al^{3+} + Fe^{3+}} \times 100\%$	Área específica ($m^2 g^{-1}$)	
			HDLs	OMs
HT ₀	3	0	150	272
HT ₂₅	3	25	129	212
HT ₅₀	3	50	100	194
HT ₇₅	3	75	91	110
HT ₁₀₀	3	100	86	99

3.2. Difracción de Rayos X

La figura 1 A y B muestra los patrones de difracción de los HDLs y de los OMs respectivamente. Algunas de las características generales de los HDLs son las líneas agudas e intensas a valores bajos de 2θ . Todos los planos cristalográficos observados en los difractogramas de los HDLs, son planos característicos de fases similares a la hidrotalcita. Se observan además, picos menos definidos y menos intensos a medida que se incrementa el contenido de hierro en el material. En este sentido, el incremento del hierro disminuye la cristalinidad de las muestras.

En los difractogramas de los OMs, los planos de reflexión (003) y (006) que están presentes en los HDLs, desaparecen. Esto es debido a la ruptura de la estructura laminar, causada por el tratamiento térmico al cual fueron sometidos.

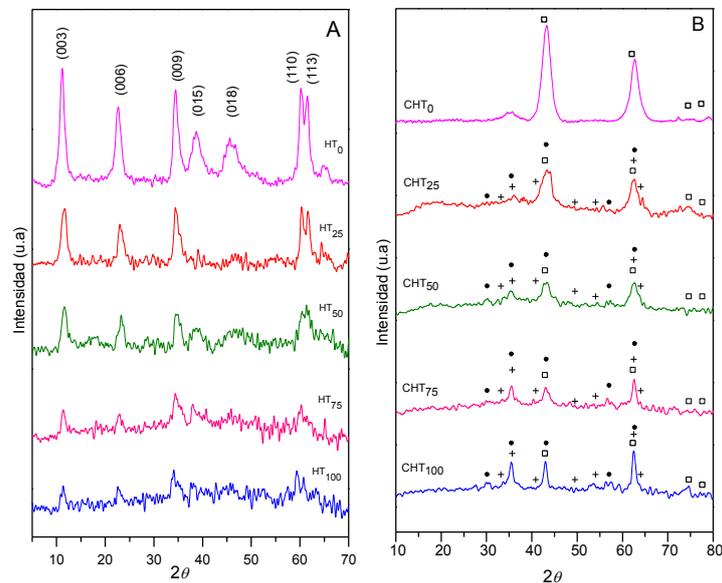


Figura 1. A. Espectro de Difracción de Rayos X de HDLs. B. Espectro de Difracción de Rayos X de OMs. (●) Espinela $MgFe_2O_4$, (□) Periclase MgO , (+) Hematita Fe_2O_3 .

3.3. Espectroscopía UV-Visible

La figura 2 A y B muestra los patrones de espectroscopía UV-visible con reflectancia difusa de los HDLs y los OMs respectivamente. En ambas gráficas, a bajas longitudes de onda, se observa una banda de absorción a los ~ 207 nm y ~ 260 nm correspondientes a Fe^{+3} en coordinación tetraédrica y octaédrica respectivamente. En los HDL (Fig. 2A) se observa una tercera banda de absorción a los ~ 375 nm asignada posiblemente a Fe^{+3} en pequeños clusters de hidróxidos. La cuarta banda a ~ 475 nm se asigna a partículas de óxidos de Fe^{+3} de mayor tamaño. Las dos últimas contribuciones indican la presencia de partículas fuera de la estructura laminar, no observadas por DRX. En la Fig. 2B se observan una tercera banda a ~ 340 nm indicando la presencia de Fe^{+3} en fase periclase o espinela. La última banda observada a ~ 475 nm se debe a la presencia de nanopartículas de óxidos de hierro de mayor tamaño [4, 5]. En las muestras HDL, el incremento del contenido de Fe promueve la formación de oxi-hidroxidos de Fe^{+3} fuera de la estructura laminar, esto se observa en el incremento de la intensidad de las dos últimas bandas. De la misma manera en los OMs, al incrementar el contenido de hierro se observa un incremento de la absorción a alta longitudes de onda, lo que indica la mayor presencia de clusters de óxidos de Fe de gran tamaño.

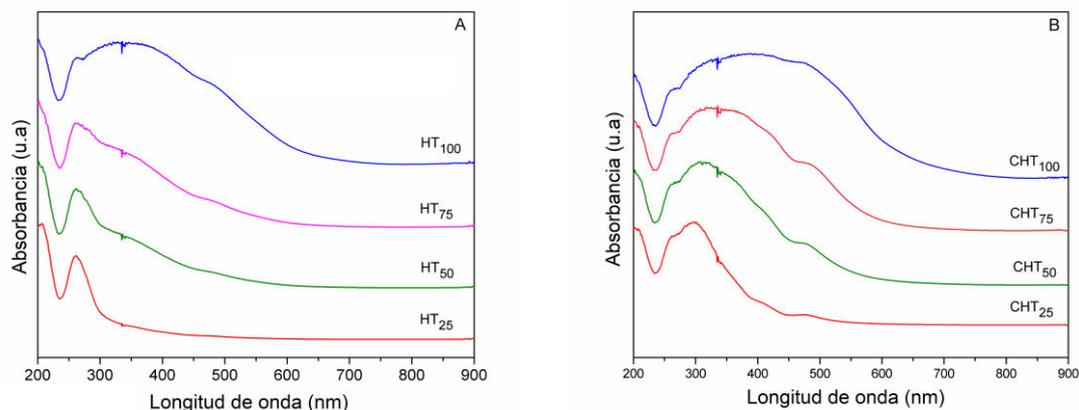


Figura 2. A. Espectro de UV-Visible de HDLs. B. Espectro de UV-Visible de OMs

3.4. Cuantificación de As(III) y evaluación de la capacidad de adsorción.

La Figura 3 muestra el porcentaje de adsorción de cada uno de los materiales en función del tiempo de contacto, entre la solución de As(III) y el material sintetizado. A medida que aumenta la concentración de Fe en el material, mayor es la capacidad de remoción del As(II), incluso a cortos tiempos de contacto (~3 min). El principal mecanismo de remoción se estima ocurre por reconstrucción de la estructura laminar de los OMs (“efecto memoria”). Este mecanismo atrapa al anión arsenito en la intercapa, disminuyendo su concentración en la solución. Otro mecanismo de remoción posible, es la adsorción electrostática del anión sobre la superficie del material.

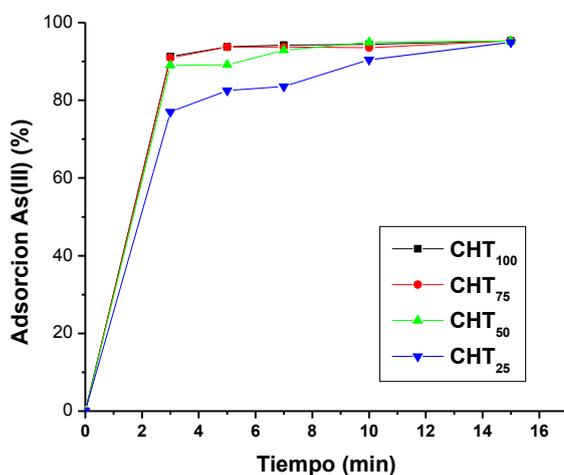


Figura 3. Por ciento de adsorción de cada uno de los materiales en función del tiempo de contacto entre la solución de As(III) y el material sintetizado.

3.5. Influencia del pH en la reacción de adsorción del As(III).

La Figura 4 muestra el efecto del pH en la remoción de As (III) para la muestra con 100% de Fe. Cada experimento tuvo una duración de 5 minutos, a temperatura ambiente y, manteniendo constante el pH, en los diferentes valores estudiados, mediante la adición gota a gota de HCl 0.1M o NaOH 0.01M según correspondiera. El porcentaje de remoción de As(III) disminuyó desde aproximadamente un 99% hasta un 84%, con el incremento del pH desde 4,5 a 10. Esto puede ser atribuido al aumento de la concentración de grupos hidroxilos, con alta afinidad por la superficie de los óxidos de MgFe, lo cual disminuye la densidad positiva en la superficie y por ende, el porcentaje de iones arsenito que interaccionan con el sólido. Pero, a pesar que los valores de mayor adsorción se observan a pH ácidos (máximo de adsorción a pH 5.5), los experimentos se llevan a cabo a pH libre considerando la futura construcción de un filtro donde el pH no debe ser modificado por adición de Buffer.

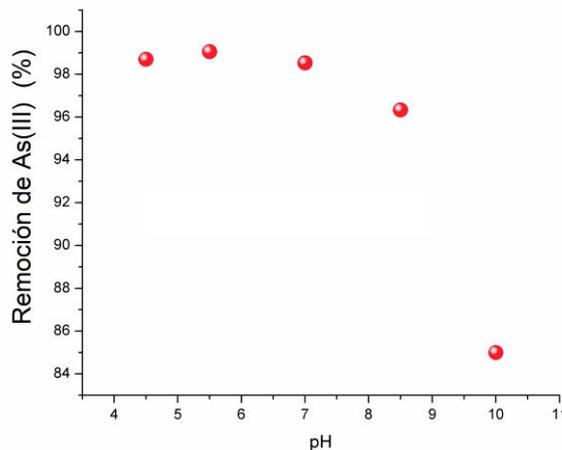


Figura 4. Por ciento de remoción de As(III) como función del pH.

3.6. Influencia de la carga del material en la adsorción del As(III)

De los resultados obtenidos para el material con mayor contenido de Fe, resultó ser llamativo, el hecho de que dicho material no presentó “efecto memoria”. Por esto, se procedió a determinar su carga superficial, para confirmar que la adsorción tuvo lugar totalmente en la superficie, por atracción electrostática.

En este estudio, el sólido se suspendió en solución de 0.07 mM de KCl y, el pH fue ajustado por adición de NaOH(0.1M) y HCl(0.1M). El punto de carga cero fue encontrado a pH cercanos a 10.3. Este valor de pH resulta mayor al pH libre de la reacción (~9,6), indicando que el material tiene carga positiva en la superficie durante el proceso de extracción y que la adsorción vía electrostática es factible.

4. CONCLUSIONES

Empleando el método de co-precipitación fue posible la obtención de óxidos mixtos a partir de la descomposición térmica de los HDL. Los materiales sintetizados fueron evaluados y caracterizados por diferentes técnicas, evidenciando la estructura y propiedades necesarias para su aplicación en la remoción de arsénico. Mediante técnicas electroquímicas fueron analizados los porcentajes de remoción de los materiales en soluciones de concentración conocida de As(III) a diferentes tiempos de contacto. El porcentaje de adsorción de los materiales varió entre 75% y 95%, siendo mayor la remoción a medida que aumentaba el contenido de Fe en el material. En la muestra de 100% de Fe, la cual no recupera la estructura laminar luego de la remoción, se mostró que la disminución del pH aumentó el porcentaje de remoción debido a la mayor densidad de carga positiva en la superficie, favoreciendo la interacción con el oxianión. El análisis del potencial Z indicó que los materiales mantienen una carga superficial positiva al pH natural que desarrollan los óxidos en contacto con la solución. Esto favorece la interacción de los oxianiones de As tanto en la superficie de los óxidos, como en el interior de las láminas al recuperar su estructura laminar por efecto memoria.

REFERENCIAS

- [1] Litter, M. *IBEROARSEN, Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos*. Ed. CYTED, (2010).
- [2] Changa, y., Leeb, m., Yangc,J., "Removal of As(III) and As(V) by natural and synthetic metal oxides" *Colloids Surf. A*. Vol. **346** pp. 202-207, (2009).
- [3] Bento, F., Grassi, M., Sales, A., Mascaro, L., "Determination of Cu and As by Stripping Voltammetry". *Int. J. Electrochem. Sci.* Vol. **3**, pp. 1523-1533, (2008).
- [4] Kawabata, T., Fujisaki, N., Shishido, T., Nomura, K., Sano, T., Takehira, K. "Improved Fe/Mg-Al hydrotalcite catalyst for Baeyer–Villiger oxidation of ketones with molecular oxygen and benzaldehyde" *J. Mol. Catal. A*. Vol. **253**, pp. 279-289, (2006).
- [5] Schwidder, M., Kumar, M., Klementiev, K., Pohl, M., Brückner, A., Grünert, W. "Selective reduction of NO with Fe-ZSM-5 catalysts of low Fe content I. Relations between active site structure and catalytic performance" *J. Catal.* Vol. **23**, pp. 314-33, (2005).