

REMOCIÓN DE ARSÉNICO MEDIANTE ÓXIDOS MIXTOS Y ZEOLITAS NATURALES MODIFICADAS. INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO.

Angélica Heredia^{a*}, Jenny Gómez Avila^a, Ariel Vinuesa^a, Clara Saux^a, Sandra M. Mendoza^b, Fernando Garay^c, Mónica Crivello^a.

^a CITEQ / Universidad Tecnológica Nacional / CONICET / Facultad Regional Córdoba, Córdoba, Argentina.

^b Universidad Tecnológica Nacional / CONICET / Facultad Regional Reconquista, Reconquista, Argentina.

^c INFIQC / Departamento de Fisicoquímica / Facultad de Ciencias Químicas / Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina.

*E-mail: angelicaheredia@gmail.com

Resumen

Se sintetizaron Hidróxidos Dobles Laminares (HDLs), por el método de coprecipitación, para obtener sus respectivos Óxidos Metálicos Mixtos (OM) de alta área superficial. Además, se acondicionó y modificó una zeolita natural, de origen regional, con alto contenido de Clinoptilolita (ZC). A la misma se le efectuó un tratamiento ácido y posteriormente se le incorporó Fe(III) por el método de impregnación húmeda. Todos los materiales sólidos fueron caracterizados por DRX, BET, XPS y AES para determinar sus propiedades fisicoquímicas. Posteriormente fueron evaluados como adsorbentes para la remoción de arsénico en aguas subterráneas. El seguimiento de la concentración de As y sus especies se realizó por voltamperometría con redisolución, método electroquímico de alta selectividad y sensibilidad. Se evaluó el material empleado como adsorbente y el efecto del contenido de hierro en el mismo. Se alcanzaron altos niveles de efectividad en cuanto a la remoción, siendo los OM de mayor contenido de hierro los de mayor capacidad.

Palabras clave: Arsénico, Remoción, Óxidos Metálicos Mixtos, Zeolitas naturales.

Abstract

Layered Double Hydroxides (HDLs) and Mixed Metallic Oxides (OM) of high specific area were synthesized by the coprecipitation method. A natural zeolite (ZC) from a regional quarry with high Clinoptilolite content was conditioned and modified. Initially, an acid treatment was applied and subsequently Fe (III) was incorporated by the wet impregnation method. The as prepared solid materials were characterized by XRD, BET, XPS and AES techniques to determine their physicochemical properties. Later they were evaluated as adsorbents for Arsenic removal of water. The tracking of As and its species concentration at traces level was carried out by voltamperometry with redissolution, high selectivity and sensitivity electrochemical method. The effect of the material used as adsorbent and of the iron content in it was evaluated. High levels of effectiveness in terms of removal were achieved, particularly with the highest iron content OM.

Keywords: Arsenic, Removal, Mixed Metallic Oxides, Natural zeolites.

1. Introducción

La presencia de arsénico (As) en aguas subterráneas, en concentraciones superiores a los valores recomendados por la Organización Mundial de la Salud (OMS) [1], constituye un problema mundial que afecta la salud humana. El consumo regular de As resulta tóxico para el organismo humano y puede conducir a una serie de manifestaciones dermatológicas y viscerales que se denominan Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE) [1].

La Argentina se encuentra dentro de las regiones más afectadas por la contaminación de As. El valor límite máximo de concentración de As en agua que establece el Código Alimentario Argentino es de 0.05 mg/L [1]. Estos límites de concentración tan bajos hacen que sea necesario establecer técnicas más eficientes de remoción, pero a su vez económicas y viables.

Dentro de las técnicas actuales de remoción de contaminantes, la adsorción empleando óxidos metálicos mixtos (OM) ha ido creciendo en cuanto a número de aplicaciones. En particular los OM generados por descomposición térmica de Hidróxidos Dobles Laminares (HDLs) [2] poseen alta área superficial favoreciendo la interacción entre los contaminantes en soluciones acuosas y los sitios activos en la superficie, por otro lado, estos OM pueden ser rehidratados, recuperando su estructura laminar después de la exposición en una solución acuosa que contenga aniones contaminantes [3].

Por su parte, las zeolitas poseen la ventaja de ofrecer una elevada superficie de contacto, fruto de su sistema de poros, y entre sus propiedades más sobresalientes se encuentra la de su alta capacidad de intercambio iónico. Si bien las zeolitas sintéticas pueden resultar costosas para algunos procesos, las naturales son una muy buena opción. La abundancia, alta estabilidad química, excelente capacidad de absorción y bajo costo de extracción, hacen de estos materiales candidatos ideales para ser empleados en procesos de saneamiento [4].

Para la determinación de As en agua a nivel de trazas y sus especies, los métodos electroquímicos son una alternativa factible. El equipamiento es sencillo e incluso puede ser portátil, lo cual facilita los análisis *in situ*. Entre las técnicas electroquímicas se encuentra la voltamperometría con redisolución, que se caracteriza por su selectividad para As(III), alta sensibilidad y consecuentemente límites de detección bajos [5].

En este trabajo se lleva a cabo la síntesis y caracterización de óxidos mixtos, provenientes de compuestos tipo HDL, junto a zeolitas naturales modificadas por tratamiento ácido e impregnación húmeda de Fe (III), para ser evaluados en la remediación de agua contaminada con As empleando técnicas electroquímicas para su cuantificación.

2. Experimental

2.1. Síntesis y preparación de materiales.

Los HDL fueron sintetizados empleando el método de coprecipitación, a partir de dos soluciones (A y B), la solución A con una concentración 0.7 M conteniendo los nitratos de Fe^{+3} , Al^{+3} y Mg^{+2} , la solución B formada por Na_2CO_3 0.085 M. Estas soluciones se adicionaron a una velocidad constante de 60 mL/h, bajo agitación y a temperatura de 70 °C. El pH se mantuvo en 10 ± 0.2 , mediante la adición controlada de una solución 2 M de NaOH. Al finalizar el goteo se mantuvo la agitación y la temperatura por 4 horas, para, posteriormente, dejar envejecer el gel resultante durante 18 horas a temperatura ambiente. El lavado del material se realizó con agua destilada hasta alcanzar un pH de 7. Luego el mismo se secó durante toda la noche a 90 °C y por último se calcinó en atmósfera de aire a 450°C para obtener los OM.

Los materiales se sintetizaron empleando dos cargas diferentes de Fe. Esto se realizó reemplazando el catión trivalente (Al^{+3}) por 25 y 50% de Fe^{+3} .

Por otra parte, en el caso de los materiales zeolíticos, se utilizó como material de partida (ZC) el proveniente de un depósito con alto contenido en fase zeolítica, concretamente Clinoptilolita, provisto por la empresa Compañía Minera Argentina S.A. (San Juan, Argentina). Para eliminar el carbonato presente en el material virgen e incrementar su área superficial se le realizó un tratamiento ácido. Para este procedimiento se trataron 2 g de ZC con 500 mL de una solución 0.04 M de ácido sulfúrico a 80°C durante 8 horas con agitación magnética constante. Luego el sólido fue filtrado y lavado con agua MilliQ hasta pH neutro. Finalmente se secó en estufa a 140°C durante una noche (ZC-A).

La incorporación del hierro en estos materiales porosos se realizó por impregnación húmeda de Fe (III). La zeolita ZC-A se agregó a una solución acuosa de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Mallinckrodt) cuya concentración fue ajustada en función del contenido de hierro a incorporar. Luego de 10 min de contacto se procedió a evaporar el líquido en un evaporador rotatorio a 80 °C trabajando en

condiciones de vacío. El sólido resultante se secó en estufa a 140°C durante una noche. Por último, el material fue sometido a tratamiento térmico en mufla durante 5 horas, empleando una rampa de calentamiento de 5°C/min hasta 400°C. Se prepararon dos catalizadores con diferente contenido de Fe (III), 2.1 y 8.3% p/p (ZC-A-2Fe y ZC-A-8Fe).

2.2. Caracterización del material

Se realizó el análisis elemental de las muestras mediante espectrometría de emisión atómica de plasma por microondas con un espectrofotómetro MP-AES marca Agilent, modelo 4200. Previamente las muestras fueron digeridas por microondas en vaso cerrado, según el método USEPA 3015A. Para ello se utilizó HNO₃ al 65% y agua ultra pura, tipo I. Durante la digestión, se mantuvo la muestra a 170°C por 5 minutos. Las características estructurales de los materiales se determinaron por Difracción de Rayos X (DRX) mediante un difractómetro X'pert (PANalytical), a una velocidad de barrido de 2/3 min en 2 θ . El área superficial se determinó por el método BET mediante adsorción de N₂, con un instrumento ASAP 2000 (Micromeritics). El análisis de XPS se realizó en un equipo Multitécnica Specs equipado con una fuente de rayos X dual Mg/Al y un analizador hemiesférico PHOIBOS 150 en el modo transmisión analizador fijo (FAT). Los espectros se obtuvieron con una energía de paso de 30 eV con ánodo de Mg operados a 100 W. La presión durante la medida fue menor a 1.10⁻⁹ mbar.

2.3. Evaluación de los materiales en la remoción de arsénico.

El estudio de la capacidad de adsorción de arsénico por los óxidos mixtos y zeolitas modificadas se llevó a cabo en un reactor batch con agitación magnética donde se pusieron en contacto 0.1 g de sólidos con 70 mL de solución estándar de As(III) de 170 μ g/L. La misma se preparó a partir de una solución stock de arsénico (III) de concentración 1g/L empleando As₂O₃.

Se estudiaron diferentes tiempos de contacto (3, 5, 7, 10 y 15 min), al finalizar los mismos se separó el sólido de la solución mediante filtración con papel Whatman n°1 y se secó en estufa a 90°C. Los OM usados en la remoción se analizaron por DRX mientras que la concentración remanente en la fracción líquida se analizó por Voltametría de onda cuadrada. El pH de las soluciones en contacto con el sólido se midió con pH-metro marca Denver, modelo UP-5.

2.4. Técnica electroquímica

El método electroquímico empleado para cuantificar la concentración de As(III) consiste en el análisis voltamétrico por redisolución catódica con aplicación de un potencial de onda cuadrada (SW-CSV, Square Wave Cathodic Stripping Voltammetry), sobre el electrodo de gota suspendida de mercurio (HMDE) [6,7].

Las determinaciones voltamétricas se efectuaron con un sistema AUTOLAB, modelo PGSTAT101 conectado al sistema de electrodos METROHM modelo Stand VA 663, en conjunto con la interfaz IME663 para el electrodo de gota de mercurio, equipado con un electrodo de referencia Ag/AgCl y un contraelectrodo de carbono vítreo. El programa empleado para el control del sistema y adquisición de datos fue el Autolab NOVA 1.9 (Metrohm-Netherlands).

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 desde -0.4V hasta -0.9V. Las reacciones en el electrodo ocurren en presencia del catión Cu⁺², amonio PDTC y en medio ácido fuerte (HCl), teniendo estos reactivos papeles importantes en el aumento de la intensidad y en la mejora de la señal analítica, dando por resultado un aumento en la sensibilidad del método [8].

3. Resultados y discusión

En la tabla 1 se reportan las áreas específicas de los HDL y sus OM, se puede observar que las áreas de los OM duplican el valor con respecto a su precursor. Como es sabido, esto se debe a la formación de canales y la destrucción de la estructura laminar por la liberación del CO₃⁻² y moléculas de agua de la intercapa en forma de CO₂ y vapor de agua. Tanto en los precursores como en los OM, el área específica disminuye con el aumento del contenido de Fe. Por MP-AES se determinó el porcentaje en peso de Fe en cada muestra. En los HDL la relación molar Mg/(Al+Fe) medida fue cercana a la relación teórica de síntesis igual a 3.

Tabla 1. Composición Química y Área específica

| Muestras | Área m ² /g | | % p/p Fe | Mg Al + Fe |
|-------------------|---------------------------|-----|-------------|---------------|
| | HDL | OM | | |
| HT ₂₅ | 90 | 192 | 4.0 | 3.6 |
| HT ₅₀ | 77 | 176 | 8.3 | 3.4 |
| HT ₁₀₀ | 57 | 95 | 28.2 | 2.5 |
| ZC-A-8Fe | 116 | | 8.3 | --- |
| ZC-A-2Fe | 116 | | 2.1 | --- |

Con respecto al área superficial de las zeolitas luego del tratamiento ácido y de la incorporación de Fe(III), éstas presentan un valor intermedio entre aquel obtenido para los HDL y los OM, sin modificación con el contenido de hierro en las mismas. Cabe destacar que el material natural (ZC) presentaba un área superficial de 10 m²/g el cual fue notablemente incrementado luego del tratamiento ácido (ZC-A).

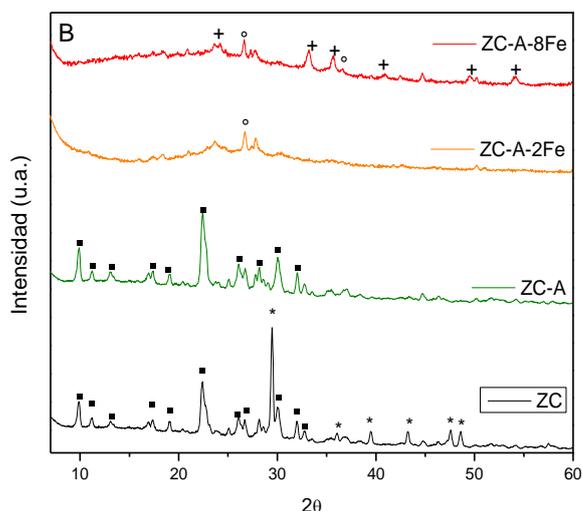
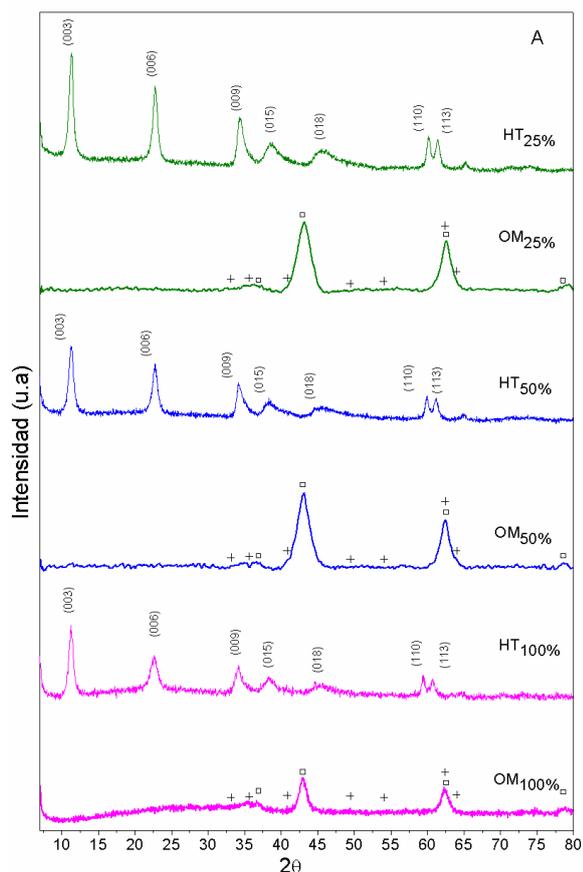


Figura 1. DRX: (A) HDL y OM. (□) periclase MgO, (+) hematita Fe₂O₃. (B) (■) Fase zeolítica (clinoptilolita), (*) calcita CaCO₃, (+) hematita Fe₂O₃, (°) cuarzo SiO.

En la Figura 1A se puede observar la fase laminar del tipo hidrotalcita para los precursores. Con respecto a los óxidos mixtos obtenidos a partir de estos precursores, se identificó las fases periclase MgO y hematita Fe₂O₃. Las fases fueron asignadas mediante ICDD (International Centre for Diffraction Data) PCPDFWIN data.

En cuanto a los patrones presentados en la Figura 1B, puede apreciarse que la zeolita natural (ZC) es un material rico en fase zeolítica (Clinoptilolita) y carbonato de calcio. Luego del tratamiento ácido (ZC-A) no se aprecian las señales propias del carbonato, comprobando su desaparición. Esta pérdida es la responsable del notorio aumento del área superficial del material tratado.

El tratamiento de incorporación de hierro provocó una disminución en la intensidad de las señales de la Clinoptilolita y para la muestra con mayor contenido (ZC-A-8Fe), se observan las señales características de la fase hematita (Fe₂O₃). La ausencia de estas señales en la muestra con menor contenido de hierro, no es indicio de que la misma no esté presente, sino que puede encontrarse muy dispersa con partículas menores a 4 nm que no son detectables por la técnica de DRX.

En la Figura 2A se presentan los espectros de Fe 2p para los OM de 50 y 25 % de Fe, se observa un pico principal de Fe 2p_{3/2} alrededor de 711.6 ± 0.1 eV acompañado de un satélite próximo a 719.5 ± 0.2 eV, indicando la presencia de cationes Fe³⁺ [9-11]. La contribución de la señal a 725 eV es asignada a Fe³⁺ 2p_{1/2} [12]. La señal principal de Fe 2p_{3/2} puede ser deconvolucionada en dos contribuciones, lo que indica que las especies de

Fe^{3+} existen en más de un estado químico. Estos estados químicos pueden ser relacionados a diferentes entornos de coordinación del ion Fe^{3+} en la estructura. El pico a 711.6 ± 0.1 eV se asigna al Fe^{3+} coordinado octaédricamente, mientras que el pico a 714.6 ± 0.2 eV (Peak II) se asigna al Fe^{3+} en coordinación tetraédrica en estructura espinela [11]. En la Figura 2B se muestran los espectros de XPS del oxígeno en la superficie de los OM. La señal principal se deconvolucionó en dos contribuciones, la primera a 530.4 ± 0.1 eV se designa como O_I correspondiente al anión óxido O^{2-} , mientras que la segunda situada a los 532.4 eV designada como O_{II} se asigna a O^{2-} en grupos OH , los mismos pueden ser provenientes de la humedad atmosférica [13].

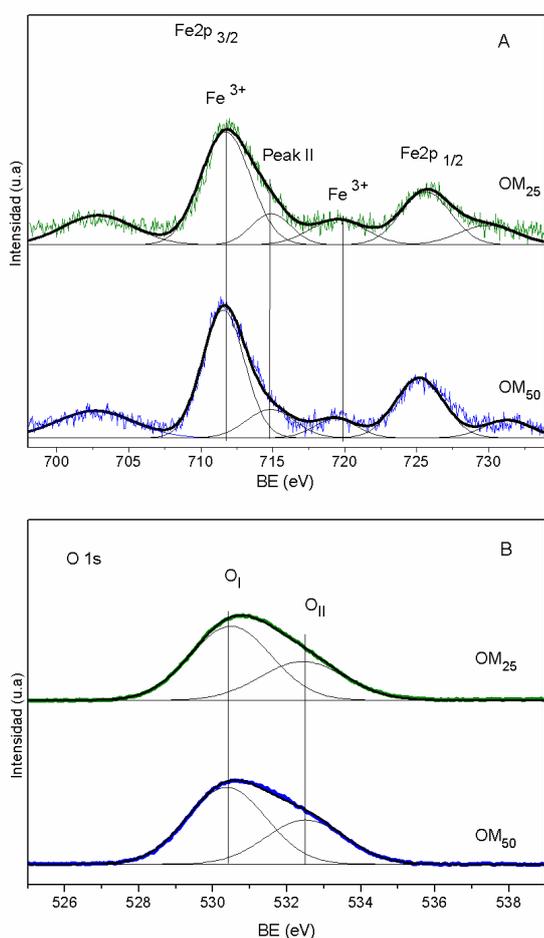


Figura 2. XPS de OM: (A) $\text{Fe } 2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$, (B) $\text{O} 1s$.

En la figura 3 se compara la capacidad de remoción de los materiales en unidades de mg de As removido por gramo de adsorbente, en función del tiempo. Todos los OM presentaron mayor remoción que los materiales zeolíticos modificados. Para verificar la interacción del anión con los adsorbentes, se realizó DRX a los OM luego de ser utilizados en la remoción de As.

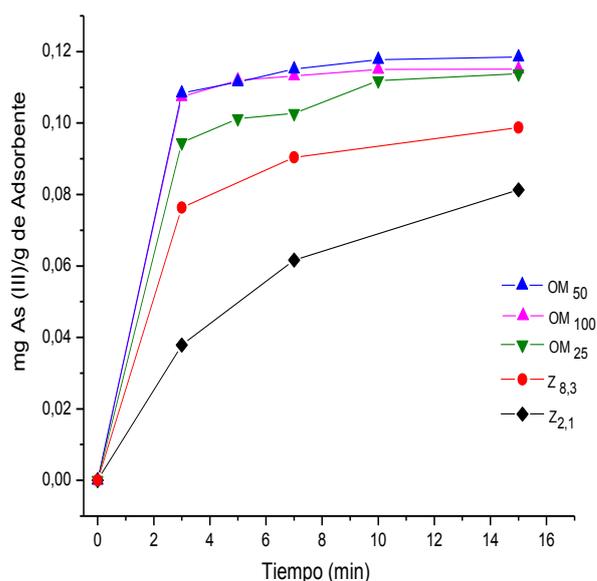


Figura 3. Remoción de As (mg As (III)/g de Adsorbente) vs tiempo.

En la Figura 4 se muestran los difractogramas de los OM usados. Se puede observar que aquellos con 25 y 50% de Fe recuperaron la estructura laminar luego de ser utilizados en la remoción de As, incorporando el oxianión AsO_3^{2-} en el espacio interlamilar.

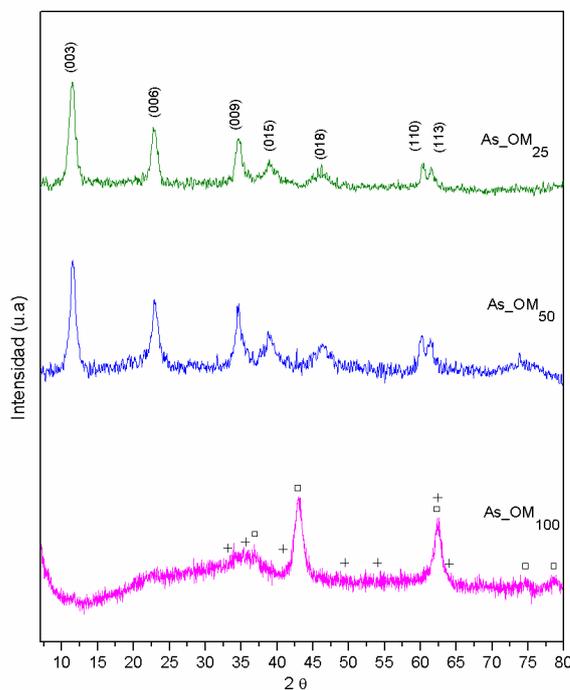


Figura 4. DRX de OM luego de la remoción de As(III). (□) periclase MgO , (+) hematita Fe_2O_3

Por otro lado, el OM con 100% de Fe mantiene la estructura luego de ser utilizado en la remoción de As. Esto indica que el proceso de remoción, observado en la gráfica 3, puede ser asignado a

dos mecanismos diferentes: por la atracción electrostática de los óxidos de hierro con el anión AsO_3^{2-} o por recuperación de la estructura laminar, en el caso de los OM.

El proceso de incorporación del oxianión en la intercapa para la muestra OM con 50% de Fe representa el mayor porcentaje de remoción. Al comparar los OM y las zeolitas, con iguales contenidos de hierro (8.3%), se puede observar que la remoción es superior empleando el OM₅₀. En trabajos previos se pudo observar que en ausencia de Fe, los OM de MgAl remueven menores porcentajes del oxianión AsO_3^{2-} mediante el proceso de incorporación del mismo en la intercapa [14].

4. Conclusiones

Se obtuvieron OM, con diferentes contenidos de hierro, a partir de HDL y zeolitas naturales modificadas, capaces de ser empleados en procesos de remoción de As(III) en matrices acuosas. Los materiales fueron evaluados y caracterizados por diferentes técnicas fisicoquímicas. Mediante técnicas electroquímicas fueron analizadas las concentraciones antes y después de la remoción de As(III). Uno de los principales mecanismos de la remediación de agua contaminada con As(III) es la captura del oxianión y su incorporación en la intercapa mediante la reconstrucción laminar de los OM. La adsorción del oxianión por interacciones electrostáticas de los óxidos de Fe en la superficie de los OM (cuando no reconstruyen la estructura laminar) y en la superficie de las zeolitas modificadas, es otro mecanismo de remoción observado en estos materiales.

El porcentaje de remoción de los OM fue mayor que el de las zeolitas modificadas. Para ambos mecanismos de remoción, el aumento en el contenido de Fe mostró un aumento en el porcentaje de remoción en ambos materiales.

Desde el punto de vista económico, el pretratamiento de materiales naturales modificados representa una opción accesible y favorable para la remediación de agua contaminada en sistemas a escalas mayores o en sistemas continuos como un filtro domiciliario.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen por el financiamiento del presente trabajo a la UTN y CONICET a través de los proyectos PDTs 517 CIN-CONICET y PID UTN3476. Se agradece a la ANPCyT por la compra del instrumento de análisis multitécnica SPECS (PME8-2003).

6. Referencias

- [1] *Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos*. Litter, M. I., Armienta, M. A., Farías, S. (Eds.), Buenos Aires, CYTED, 2009.
- [2] David G. Evans, Robert C. T. Slade, in *Layered Double Hydroxides*. X. Duan, David G. Evans (Eds.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- [3] J. Valente, F. Figueras, M. Gravelle, P. Kumbhar, J. Lopez, J. Besse, *Journal of Catalysis*, 189 (2000) 370.
- [4] R. Akbari Sene, S. Sharifnia, G.R. Moradi, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (2018) 695.
- [5] D. Mays, A. Hussam, *Analytica Chimica Acta*, 646 (2009) 6.
- [6] A. Ferreira, A. Barros, *Analytica Chimica Acta*, 491 (2002) 151
- [7] Z. Holak, *Analytica Chemistry*, 52 (1980) 2189.
- [8] R.S. Sadana, *Analytica Chemistry*, 55 (1983) 304.
- [9] L.H. Zhang, X. Xiang, L. Zhang, F. Li, J. Zhu, D. G. Evans, X. Duan, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69 (2008) 1098.
- [10] F. Tihay, G. Pourroy, M. Richard-Plouet, A. Roger, A. Kiennemann, *Applied Catalysis A*, 206 (2001) 29.
- [11] F. Li, X. Liu, Q. Yang, J. Liu, D. G. Evans, X. Duan, *Materials Research Bulletin*, 40 (2005) 1244.
- [12] A. Miyakoshi, A. Ueno, M. Ichikawa, *Applied Catalysis A*, 219 (2001) 249.
- [13] L. Zhang, J. Zhu, D. G. Evans, F. Li, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67 (2006) 1378.
- [14] A. C. Heredia, J. Gómez Avila, F. Garay, M. E. Crivello, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 21 (2017) 3619.