



XX CAC 2017

**CONGRESO ARGENTINO DE
CATÁLISIS**

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Estudio de la remoción de As(III) en soluciones acuosas mediante Óxidos mixtos de MgAlFe obtenidos a partir de Hidróxidos Dobles Laminares

Gómez Avila Jenny¹, Heredia Angélica^{1*}, Bravo Daiana, Manitto Yuliana, Garay Fernando² y Crivello Mónica².

1 Centro de Investigación y Tecnología Química - CONICET/ Facultad Regional Córdoba/ Universidad Tecnológica Nacional. Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, Córdoba, Argentina.

2 Departamento de Físicoquímica/ Facultad de Ciencias Químicas/ Universidad Nacional de Córdoba.

Av. Vélez Sarsfield 1611, Córdoba, Argentina.

**angelicaheredia@gmail.com*

Palabras Claves: Remediación, Aguas, Arsénico, HDL, Óxidos mixtos

Resumen

La presencia del arsénico (As) en agua de consumo humano representa una problemática mundial por los efectos toxicológicos sobre la salud. Dentro de los tratamientos se ha explorado la remoción de As con óxidos mixtos (OM) obtenidos a partir de Hidróxidos Dobles Laminares (HDL), compuestos de estructura laminar formados por distintos cationes dispuestos en capas brucíticas. Este trabajo tiene como objetivo la síntesis de HDL y sus OM para ser empleados en la remediación de As en agua. Los materiales fueron sintetizados mediante el método de co-precipitación a pH constante. Estos fueron caracterizados por Difracción de Rayos X y Espectroscopia UV-visible. El porcentaje de As adsorbido fue estimado a partir de reacciones *batch*, empleando técnicas electroquímicas para su determinación. Dicho porcentaje varió entre 77% y 90% a los 15 min de contacto del material con una solución de 0.165 mg/L de As(III), siendo mayor la remoción a medida que aumentaba el contenido de Fe en el material. La capacidad de remoción del OM con un 50% de contenido de Fe fue de 7.03 [mg As(III)/ g OM], correspondiendo al 98% de adsorción, indicando posiblemente mayor capacidad de remoción del mismo.

Abstract

The presence of arsenic (As) in water for human consumption represents a global problem due to toxicological effects on health. Among the treatments, the removal of As with mixed oxides (OM) obtained from lamellar double hydroxides (HDL), composed of laminar structures formed by different cations arranged in brucitic layers, has been explored. This work aims at the synthesis of HDL and its OM to be used in the remediation of As in water. The materials were synthesized by the co-precipitation method at constant pH. These were characterized by X-ray diffraction and UV-visible spectroscopy. The percentage of adsorbed As was estimated from batch reactions, using electrochemical techniques for its determination. This percentage varied between 77% and 90% at the 15 min contact of the material with a solution of 0.165 mg / L of As (III), with the removal being greater as the Fe content in the material increased. The removal capacity for OM with 50% of Fe content was 7.03 [mg As (III) / g OM], corresponding to 98% adsorption, possibly indicating a greater capacity to remove it.



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Introducción

El arsénico (As) constituye usualmente un componente del agua subterránea que resulta tóxico para la salud humana cuando alcanza determinadas concentraciones. Una de las enfermedades más graves produce una serie de manifestaciones dermatológicas y viscerales que se denominan Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE). La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha recomendado el valor de 0.01 mg/L como límite máximo de concentración del As en agua. Las normas de tolerancia al As varían según los países, la Argentina ha recomendado límites máximos de concentración de arsénico en las aguas de 0.05 mg/L [1].

Los Hidróxidos Dobles Laminares (HDLs) constituyen una familia de compuestos constituidos por láminas cargadas positivamente compensadas por aniones en el espacio interlaminar. Por su analogía con las arcillas también se denominan arcillas aniónicas. Su estructura se describe mediante láminas tipo brucita, $Mg(OH)_2$, las cuales están constituidas por octaedros que comparten aristas ocupados por Mg^{2+} en láminas alternas. Si se sustituyen algunos cationes Mg^{2+} por cationes trivalentes las láminas adquieren carga neta positiva y, para compensar dicha carga, un apropiado número de aniones se sitúan en el espacio interlaminar. Al Calcinar los HDL se generan los óxidos Mixtos (OMs) de los metales correspondientes.

Los LDHs presentan propiedades, tales como, capacidad de intercambio iónico, propiedades tampón y aumento de la estabilidad térmica de los aniones intercalados. Los OMs poseen elevada área superficial, estabilidad térmica y recuperación de la estructura laminar por rehidratación en presencia de agua y aniones, esta es una propiedad de los OMs conocida como “efecto memoria”. Entre las aplicaciones de los HDL y sus MOs merece destacar aquellas relacionadas con su uso como adsorbentes de contaminantes presentes en agua, procedentes de la industria o de la agricultura, o de origen natural como el caso del As [2].

El valor de concentración de As en agua de 0.01 mg/l, recomendado por la OMS como límite máximo admisible (LMA), requiere la implementación de nuevas metodologías analíticas capaces de alcanzar límites de cuantificación alrededor de 5 hasta 10 veces inferiores al LMA. Muchas de las técnicas instrumentales que pueden alcanzar estos límites de detección y cuantificación son demasiado costosas y sofisticadas para la gran mayoría de los laboratorios de análisis de aguas. Las técnicas electroquímicas surgen como potenciales métodos instrumentales a utilizar dada su elevada sensibilidad analítica junto con equipamientos de bajo costo y de fácil utilización, con la ventaja de que puede proceder directamente a la especiación iónica del As en solución. [3].

En este trabajo se lleva a cabo la síntesis y caracterización de compuestos tipo HDL y, la obtención por descomposición térmica de sus óxidos mixtos, para ser empleados en la remediación de As en aguas subterráneas, empleando técnicas electroquímicas para su cuantificación.

Experimental

Reactivos

Se emplearon los siguientes reactivos de grado analítico ACS (American Chemical Society): cloruro de cobre (II) dihidratado ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$, Sigma-Aldrich), Pirrolidinaditiocarbamato de amonio (ammonium PDTC, Sigma-Aldrich), nitrato de magnesio hexahidratado ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, Sigma-Aldrich), nitrato de aluminio nonahidratado ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Sigma-Aldrich), nitrato de hierro (III) nonahidratado ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Sigma-Aldrich), carbonato de sodio (Na_2CO_3 , Cicarelli), trióxido de arsénico (As_2O_3 , Sigma-Aldrich), hidróxido de sodio (NaOH, Baker) y ácido clorhídrico (HCl, Baker).

Todas las soluciones fueron preparadas con agua ultrapura (18M Ω cm) de un sistema Millipore Milli-Q system (Agua desionizada).



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Síntesis de Hidróxidos Dobles Laminares y Óxidos Mixtos

Los materiales HDL Mg/Al/Fe empleados en este trabajo se sintetizaron con una relación molar $Mg^{2+}/(Al^{3+}+Fe^{+3}) = 3$, por el método de co-precipitación a pH constante a partir de disoluciones precursoras [4].

La disolución precursora A contiene las sales de los metales que formaran las láminas (nitratos de Fe^{3+} , Al^{3+} y Mg^{2+} 0.7M). La disolución precursora B contiene al anión que se desea incorporar en el espacio interlaminar (Na_2CO_3 0.085M). Ambas disoluciones se adicionan a velocidad constante de 60mL/h, bajo agitación, a temperatura ambiente y controlando el pH en 10 mediante una solución 2M de NaOH, para evitar la co-precipitación de otras fases como impurezas de hidróxidos puros de cada uno de los metales presentes en el medio. La mezcla resultante se dejó envejecer durante la noche. El precipitado obtenido se separó por centrifugación y se lavó con agua desionizada hasta pH 7. El material obtenido se secó a 90 °C.

Los diferentes materiales sintetizados fueron obtenidos variando la relación molar $Al^{+3}/[Al^{+3}+Fe^{+3}]$ entre 0–1, con valores de: 0, 0.25, 0.50, 0.75 y 1.

Por descomposición térmica de los HDLs a 450°C durante 9h se obtienen sus óxidos mixtos (OMs) los cuales son empleados en la remoción de As en agua.

Caracterización de los materiales

Las características estructurales de los materiales se determinaron por Difracción de Rayos X (DRX) mediante un difractómetro X'pert (PANanalytical), a una velocidad de barrido de 2/3 min en 2 θ ; el área superficial se determinó por el método BET mediante adsorción de N_2 , con un instrumento ASAP 2000 (Micromeritics, EE.UU.). Además los materiales fueron caracterizados por Espectroscopia con Reflectancia Difusa UV-visible (DRUV-Vis) a través de un espectrómetro Jasco V-650 en el intervalo de longitud de onda de 200-1000 nm.

Medida de la capacidad de remoción

Los experimentos de remoción se realizaron en un reactor tipo *batch*, en el cual se ponen en contacto 0.1g del material a examinar y 70 ml de solución sintética de As(III) 0.165 mg/L. La misma se preparó a partir de agua ultrapura y As_2O_3 .

Las reacciones transcurren bajo agitación magnética durante 15 min de tiempo de contacto, transcurrido el cual, se separa por filtración la fase líquida de la sólida, esta última se seca a 90°C.

Las muestras sólidas secas resultantes se analizaron por DRX para evaluar la estructura de las mismas, mientras que la fracción soluble se analizó mediante técnicas electroquímicas para estimar la cantidad remanente de As (III) luego de la reacción de adsorción.

Para el estudio de la capacidad de remoción del sólido, se puso en contacto 0.7 g del OM y 500 mL de soluciones de As(III) de 1 y 10 mg/L. El experimento se llevó a cabo bajo agitación magnética por 180 min, durante los cuales se tomaron muestras a distintos tiempos.

Técnica electroquímica

El método electroquímico empleado consiste en el análisis voltamétrico de As(III) 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)[5,6].

Las determinaciones voltamétricas se efectúan 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 es 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+} , ammonium PDTTC 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 [7].

Resultados y discusión

Análisis de la caracterización de los materiales sintetizados

La Tabla 1 muestra la composición química de los materiales sintetizados y el área específica de los mismos obtenidas mediante el método BET.

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

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

De la Tabla 1 se observa 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 MgO responsable de la dispersión de los óxidos mixtos.

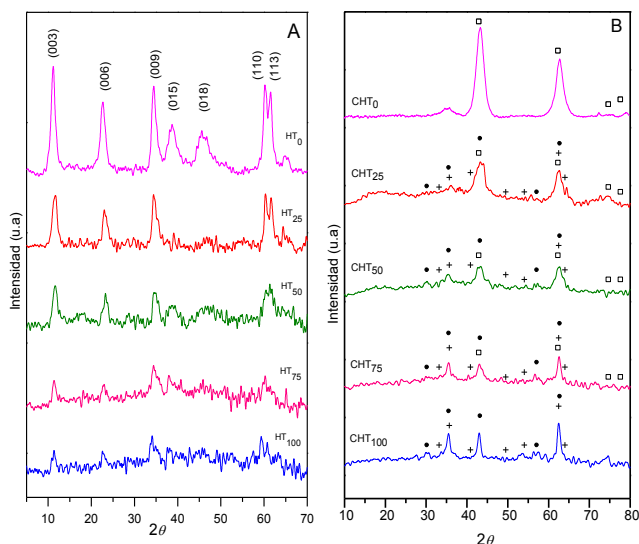


Figura 1. Espectros de Difracción de Rayos X.

A. HDLs, B. OMs

(●) Espinela MgFe_2O_4 , (□) periclase MgO , y (+) hematite

parámetro de celda a [8]. La Figura 1B muestra la fase periclase en todos los sólidos calcinados conteniendo Mg. En las muestras con contenido de Fe se observan las fases Espinela y Hematita, las mismas se incrementan con el aumento del contenido de Fe.

La Figura 2 A y B muestra los espectros obtenidos por Espectroscopía UV-visible de los materiales antes y después del tratamiento térmico respectivamente.

La Figura 1 A y B muestra los espectros de Difracción de Rayos X obtenidos para los materiales tipo HDL y sus OMs respectivamente.

Los perfiles de difracción de la Figura 1 A muestran que la reflexión de menor ángulo (2θ) corresponde a la reflexión del plano basal (003), definido como la distancia entre dos láminas contiguas, la cual es la de mayor intensidad. Se observan además reflexiones armónicas correspondientes a los planos (006), (009), ..., (00n), siendo n un múltiplo de 3, lo cual es indicativo del grado de cristalinidad del HDL.

La alta calidad cristalinidad se puede observar también a partir de dos reflexiones presentes después de los 60 grados: la reflexión (110) acompañada por la reflexión (113), ésta equivale a la distancia entre los cationes metálicos dentro de las láminas y al

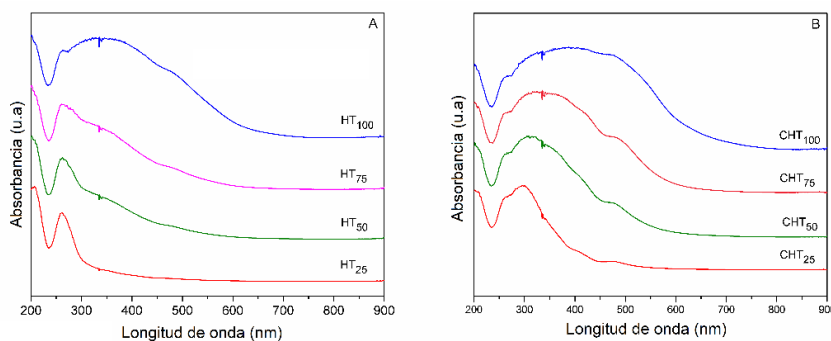


Figura 2. Espectroscopía UV-visible. A. HDLs, B. OMs.

Los HDLs muestran bandas a ~207nm y a ~260nm, las cuales pueden ser asignadas a partículas de Fe^{+3} aisladas en varias coordinaciones, además se observan bandas entre 300nm y 600nm asociadas a clústeres de Fe^{+3} al aumentar la concentración de Fe. Los OMs también exhiben

dichas bandas siendo mayores las bandas entre 300nm y 600nm asociadas también a clústeres de Fe^{+3} de mayor tamaño.

Porcentaje de remoción de As(III)

La cantidad de As removido se muestra en la Tabla 2 y se expresa en términos porcentuales de la relación entre la concentración de As del agua sintética antes y después de ser expuesta al material adsorbente [9,10].

Tabla 2: Porcentaje de remoción de As(III) de los OMs.

| Óxidos Mixtos | Después del contacto con el OM ($\mu\text{g/L}$) | Porcentaje de remoción |
|--------------------|--|------------------------|
| CHT ₀ | 38 ± 2 | 77 |
| CHT ₂₅ | 28 ± 2 | 83 |
| CHT ₅₀ | 20 ± 2 | 88 |
| CHT ₇₅ | 18 ± 2 | 89 |
| CHT ₁₀₀ | 17 ± 2 | 90 |

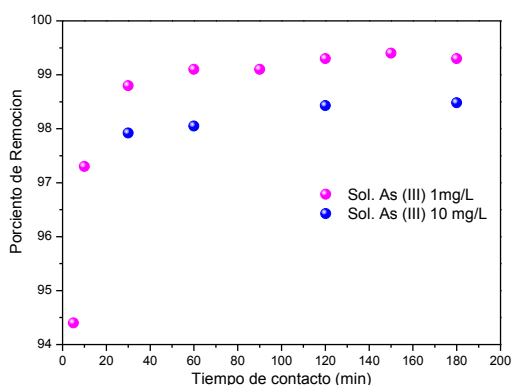


Figura 3. Porcentaje de remoción del material CHT₅₀ en las soluciones de 1 y 10 mg/L de As(III).

De la Tabla 2 se observa que el porcentaje de remoción aumenta al incrementar la cantidad de hierro presente en el material. Se pudo observar una alta remoción en todos los materiales evaluados con distinto contenido de Fe, por lo cual se eligió el material CHT₅₀ con un porcentaje de Fe promedio para el estudio de su capacidad de remoción.

En la Figura 3 se puede observar que la muestra CHT₅₀ remueve el 99% de As(III) de concentración 1 mg/L a los 180 min de contacto. El experimento se repitió con una solución de As(III) 10 veces más concentrada (10 mg/L), donde la remoción fue de 98%, para este caso se calculó los miligramos de As(III) removidos de la solución por gramo de OM, obteniéndose una capacidad de remoción preliminar de 7.03 [mg As(III)/ g OM].

Los altos porcentajes obtenidos para la solución de 10 mg/L de As(III) (Fig. 3), indica la posibilidad de una mayor capacidad de remoción del material, por lo cual se sigue estudiando el material para soluciones más concentradas de As(III).

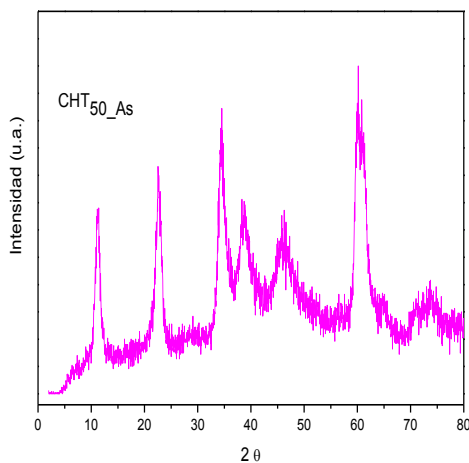


Figura 4. DRX del CHT₅₀ usado en la adsorción de As(III) de concentración 1ppm.

La DRX de la muestra CHT₅₀ evaluada en la solución de 1 mg/L As (III) se observa en la Figura 4, donde la reconstrucción de la estructura laminar evidencia la incorporación del oxianion en la intercapa por efecto memoria.

Conclusiones

Se obtuvieron HDLs empleando el método de coprecipitación. Por descomposición térmica de los mismos fue posible la obtención de sus óxidos mixtos. 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 porcentos de remoción de los materiales en soluciones de concentración conocida de As(III). El porcentaje de remoción de los materiales varió entre 77% y 90% a los 15 min de contacto con una solución de 0.165 mg/L de As(III), siendo mayor la remoción a medida que aumentaba el contenido de Fe en el material. En cuanto a la capacidad de remoción del material CHT₅₀ se obtuvo 7.03 [mg As(III)/ g OM] representando el 98% de adsorción, lo que podría indicar la existencia de una mayor capacidad de remoción del material, la cual se encuentra bajo estudio.

Uno de los principales mecanismos de la remediación del agua contaminada con As(III) es la captura del oxianión y su incorporación en la intercapa mediante la reconstrucción laminar de los OM. Otro mecanismo es la adsorción del oxianion por interacciones electrostáticas en la superficie de los OM y los HDL.

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.

Referencias

- [1] F. Ray Bettley, J.A. Y O`Shea, J Dermatol 92 (1975) 563-568.
- [2]. R. Otero. J.M. Fernández, M.A. González, I. Pavlovic, M.A. Ulibarri, Chem Eng J 221 (2013) 214-221.
- [3] M.I. Litter, M.A. Armienta, S.S. Farías (Eds.), IBEROARSEN Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos. Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED) (2009) 185-210.
- [4] Y. Zhao, F. Li, R. Zhang, D.G. Evans, X. Duan, Chem. Mater. 14 (2002) 4286–4291.
- [5]. A. Ferreira, A.A. Barros, Anal Chim Acta 491 (2002) 151
- [6] Z. Holak, Anal Chem 52 (1980) 2189-2192.
- [7] R.S. Sadana, Anal Chem 55 (1983) 304.
- [8] N. F. Balsamo, K. Sapag, M. I. Oliva, G. A. Pecchi, G. A. Eimer, M. E. Crivello, Catal Today 279 (2017) 209–216.
- [9] N. Ha, H. Nguyen, J Environ Sci Heal A 51 (2016) 403-413.
- [10] D. Kovačević, B. Njegić Džakula, D. Hasenay, I. Nemet, S. Rončević, L. Dékány y D. Petridis, Croat Chem Acta 86 (2013) 273-279.