



REHIDRATACIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS DE MgAl EN SOLUCIÓN DE NITRATO

Angélica C. Heredia^{(1)*}, Marcos I. Oliva^(2,3), Ulises A. Agú^(1,3), Constanza Roldan⁽¹⁾, María L. Ullán⁽¹⁾, Marcial Cipriani⁽¹⁾, Eduardo R. Herrero⁽¹⁾, Mónica E. Crivello⁽¹⁾.

⁽¹⁾Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ), Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional Córdoba. Maestro López y Cruz Roja Argentina. CP 5016, Córdoba, Argentina.

⁽²⁾Facultad de Matemática, Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba, 5000, Córdoba, Argentina.

⁽³⁾ CONICET

* angelicaheredia@gmail.com

Palabras claves: Óxidos Mixtos, Efecto Memoria, Rehidratación.

RESUMEN

La fórmula general de las Hidrotalcita (HT) puede ser descrita como $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2^{x+} [CO_3^{2-} \cdot x/2 mH_2O]^x$. La descomposición térmica de las HT se produce a temperaturas superiores a los 450 °C, formándose óxidos mixtos de MgAl de gran área superficial. Éstos en contacto con agua reconstruyen la estructura laminar, esta propiedad se llama efecto memoria la cual es muy utilizada para el tratamiento de aguas contaminadas. Las HT se sintetizaron por coprecipitación variando la relación de Mg/Al entre 2 y 4. Los óxidos recuperaron la estructura hidrotalcita luego del contacto con solución de nitratos independientemente de la relación de Mg/Al empleada. La mayor eliminación de nitratos se logró con la muestra de relación Mg/Al = 2 de mayor área superficial y estabilidad térmica.

Keywords: Oxidos Mixtos, Efecto Memoria, Rehidratación.

ABSTRACT

The general formula of hydrotalcite (HT) may therefore be given as $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2]^{x+} [CO_3^{2-} \cdot x/2 mH_2O]^x$. The thermal decomposition at temperatures above 450 °C produces MgAl mixed oxide with high surface area. "The Memory effect" is the reconstruction under mild conditions, of the original hydrotalcite structure when contacting the product of the thermal treatment with water solutions containing various anions. This property is widely used for the treatment of contaminated water. The HT was synthesized by coprecipitation, varying the Mg/Al molar ratio from 2 to 4. The oxides reconstructed the layered structure after adsorption of nitrate anions was observed, regardless of the Mg/Al molar ratio used. The largest nitrate removal was achieved with the sample of Mg / Al = 2, this showed the highest surface area and thermal stability.

1. INTRODUCCIÓN

En muchas partes del mundo las reservas de aguas subterráneas han sido una fuente de agua potable para comunidades rurales y urbanas. En los últimos años la creciente actividad industrial y agrícola ha resultado en la generación de contaminantes tóxicos como cationes inorgánicos, iones metálicos, químicos orgánicos sintéticos, los cuales han tenido una incidencia en la conciencia pública con respecto a la calidad de las aguas subterráneas [1]. El nitrato es uno de los iones inorgánicos con alta solubilidad

en agua, posiblemente el contaminante más extendido en el mundo. El incremento de nitrato puede estar relacionado con diversas actividades humanas, especialmente con el uso intensivo de fertilizante en la agricultura, lo cual ha llevado a la mayor contaminación en fuentes de agua subterráneas y superficiales [2]. Concentraciones de nitratos superiores a 50 mg/l causan dos efectos adversos en la salud humana como son el desarrollo de metahemoglobinemias o síndrome del bebe azul en neonatos, y la potencial formación de nitrosaminas carcinógenas [3,4]. Teniendo en cuenta los serios problemas de salud asociados con el consumo de agua con exceso de nitrato, muchas agencias de protección medioambiental han regulado la concentración en un máximo de 10mg/L [5]. El código alimentario argentino (CAA) establece una concentración máxima de 45 mg/L de nitrato para agua de mesa. Los compuestos tipo hidrotalcitas o Hidróxidos Dobles Laminares (HDL) son materiales con importantes propiedades en la remoción de contaminantes aniónicos del agua, son relativamente simples y económicos de sintetizar. La estructura general de los HDL es: $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2](A^{n-})_{n/x} \cdot mH_2O$, donde $A=(CO_3)^-$, la descomposición térmica a 450 °C genera óxidos mixtos de gran área superficial, los cuales tienen la propiedad de reconstruir la estructura laminar en medio acuoso recuperando los posibles aniones de la intercapa. Esta propiedad se llama efecto memoria y se utiliza para eliminar iones nitratos de medios acuosos. En este trabajo se analizó síntesis, caracterización y la capacidad de remoción de nitrato mediante el efecto memoria de tres óxidos mixtos con relación de Mg/Al 2, 3 y 4 a partir de compuestos tipo hidrotalcita.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL / METODOLOGÍA

2.1 Síntesis de los materiales

Las muestras precursoras de Mg-Al fueron sintetizadas por el método de coprecipitación variando la relación molar M^{2+}/M^{3+} desde 2 a 4. Se partió de dos soluciones, la solución I fue preparada por disolución de los nitratos de Al^{3+} y Mg^{2+} con una concentración de 0.7M y la II es una solución 0.085M de Na_2CO_3 . Bajo vigorosa agitación, ambas soluciones son adicionadas a velocidad constante de 60 mL/h a temperatura ambiente. Para mantener el pH constante en 10 +/- 0.5 se utilizó una solución 2M de NaOH. Una vez finalizado el goteo se dejó envejecer toda la noche, para luego realizar el lavado con agua destilada hasta alcanzar un pH de 7. El material se seca a 90 °C durante toda la noche para obtener los precursores, luego se calina en atmosfera de aire a 450°C para obtener los óxidos mixtos.

2.2 Caracterización Físicoquímica

Análisis Químico: la composición molar de las muestras sintetizadas se midió por espectrometría de masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS) en un equipo Varian Spectra AA.

Difracción de rayos X (DRX): los precursores, las muestras calcinadas y los óxidos analizados en la adsorción de nitratos se analizaron por DRX, en un difractor Philips PW 3830 con radiación Cu-K α ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). La asignación de la fase óxido se llevó a cabo utilizando la base de datos PCPDFWIN-98.

Análisis Termogravimétrico (TG) y Calorimetría de Barrido Diferencia (DSC): las muestras precursoras se analizaron en un equipo TA SDT Q600 (0-1500 °C) con flujo de aire. Aproximadamente 30 mg se calentaron a una velocidad de 10 °C/min hasta 700 °C.

Espectrofotometría de Infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR): Las muestras precursoras y las muestras rehidratadas en solución de nitrato se analizaron en un equipo Jasco 5300.

Medición del área superficial: el área superficial de las muestras precursoras y calcinadas fue determinada aplicando el método BET de la isoterma de adsorción de nitrógeno a -195,7 °C. Las muestras calcinadas fueron tratadas a 390 °C por un período de 50 minutos y los precursores a 200 °C por 60 minutos.

2.3 Remoción de Nitrato

La remoción de nitratos de soluciones acuosas se llevó a cabo durante 7 horas en un reactor batch de vidrio a temperatura ambiente con agitación magnética. La relación (gramos de óxidos)/(gramos de nitratos) fue de 20. Las soluciones de nitrato se prepararon con agua descarbonatada para evitar que el ion carbonato se incorpore en la intercapa desplazando el ion nitrato. La concentración inicial de la solución fue igual a 50 mg/L, las muestras se tomaron cada 1 hora mediante una jeringa de 1 ml y se filtraron para recuperar el catalizador, luego se analizaron por espectrometría de Uv-Vis a una longitud de onda de 220 nm en un espectrofotómetro Jasco 7800.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis de composición química

En la Tabla 1 se muestran la nomenclatura de las muestras sintetizadas y también las relaciones teóricas y experimentales de Mg/Al y %Al medidas por ICP-MS. Se puede observar que ambos cationes se incorporaron casi en su totalidad cuando la relación molar fue de 3 o menor, mientras que en la muestra con relación 4, el magnesio no se logró incorporar totalmente.

Tabla 1. ICP de LDH de MgAl

| Muestra | $\frac{M^{2+}}{M^{3+}}$ | | % Al | |
|---------|-------------------------|------|---------|-------|
| | Teórico | ICP | Teórico | ICP |
| HT2 | 2 | 1.95 | 33 | 33.95 |
| HT3 | 3 | 2.97 | 25 | 25.26 |
| HT4 | 4 | 3.79 | 20 | 22.87 |

3.2 Espectrofotometría FT-IR.

En la figura 1 las muestra HT3 y HT4 precursoras presentan una banda a los $\sim 1384 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente al anión CO_3^{2-} interlaminar [6], a los 3468 y 1652 cm^{-1} se observa la vibración del enlace H en el grupo OH⁻ de la capa de brucita y la vibración de las moléculas de H₂O interlaminar respectivamente. Las muestras evaluadas en la remoción de nitrato en atmosfera de aire HT3A y HT4A presentan una nueva banda característica del anión nitrato a los 1360 cm^{-1} [7] la cual no es observada en las muestras precursoras, lo que indica que la reconstrucción de la estructura laminar se realiza con la incorporación del nitrato en la intercapa. La presencia de carbonatos en las muestras rehidratadas se puede asignar a un desplazamiento de los iones nitratos por los carbonatos generados por el dióxido de carbono ambiental.

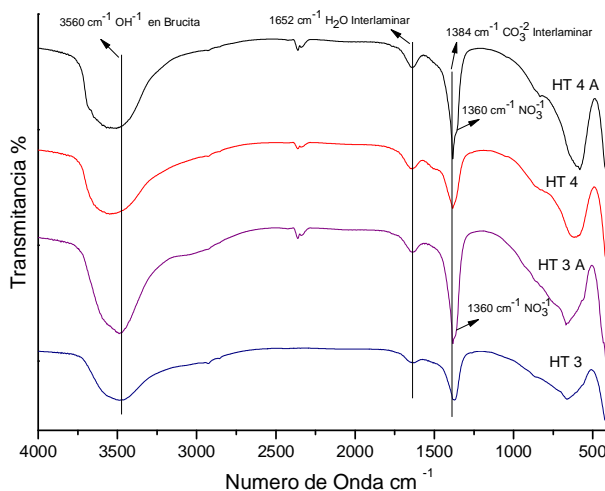


Figura 1. FT-IR de precursores y muestras evaluadas en solución de nitrato.

3.3 Difracción de RX

Las muestras precursoras y las muestras evaluadas en la remoción de nitrato se analizaron por DRX. En la Figura 2 se muestra la DRX de los precursores junto a la del material después que este fue puesto en contacto con la solución de nitrato. Se puede observar que en todos los casos la estructura laminar se reconstruye al incorporar el nitrato en la intercapa por efecto memoria como se demostró por FT-IR. La cristalinidad del material luego de la evaluación en la remoción de nitrato es similar a las muestras precursoras. En la Figura 3 se presenta los difractogramas de las muestras calcinadas a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de aire. Se puede observar la presencia de fase periclase MgO en todas las muestras [5, 8]. La muestra con relación Mg/Al igual a 4 mostró la mayor intensidad de la fase óxido.

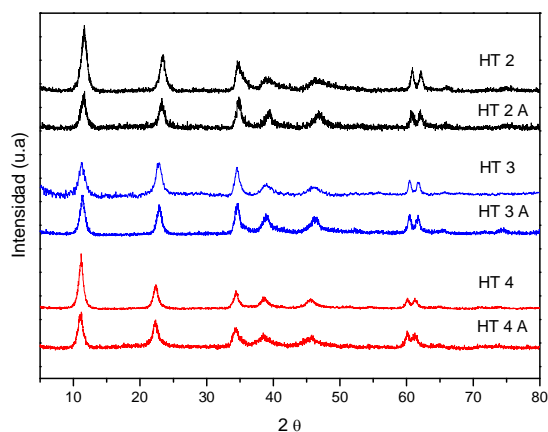


Figura 2. DRX de Muestras precursoras antes y después de la remoción de nitrato.

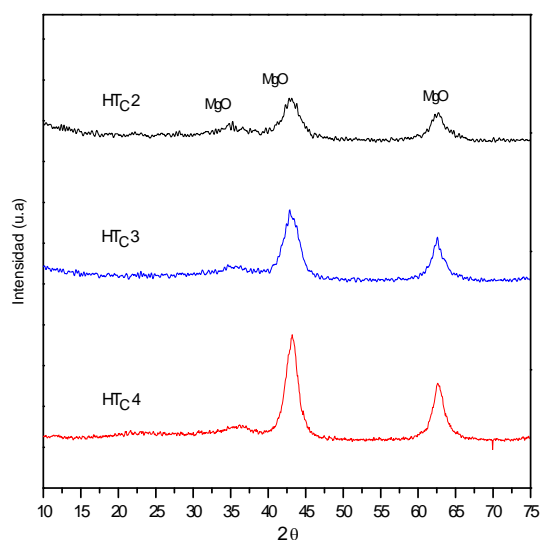


Figura 3. DRX de Muestras calcinadas.

3.4 Análisis Térmico

En la Figura 4 se puede observar los perfiles de TG y DSC de las muestras con diferente relación Mg/Al. En la gráfica de TG (Fig. 3a) se observan dos pérdidas de masa correspondientes a los dos picos endotérmicos del gráfico de DSC (Fig. 3b), lo que indica que la destrucción de la estructura HDL se lleva a cabo en dos etapas. La pérdida de masa por debajo de ~ 100 °C, corresponde al agua fisisorbida, lo cual corresponde a un hombro en los perfiles de DSC. La región entre 100 y 300°C se asigna a la pérdida de agua interlaminar, la que presenta un pico endotérmico con un máximo en los perfiles de DSC, correspondiente a 189 ± 12 °C. La deshidroxilación (pérdida de OH⁻) de la capa de brucita y la pérdida de carbonatos de la intercapa se produce entre los 300 y 550°C. Esta pérdida de masa le corresponde un pico endotérmico a 384 ± 2 °C en los perfiles de DSC. Los perfiles de descomposición están de acuerdo con la pérdida de masa total para hidrotalcita, es decir entre el 34 y el 45% [9,10]. La temperatura de los máximos de los picos aumentan con la disminución de la relación Mg/Al indicando una mayor estabilidad de la estructura para la muestra HT2.

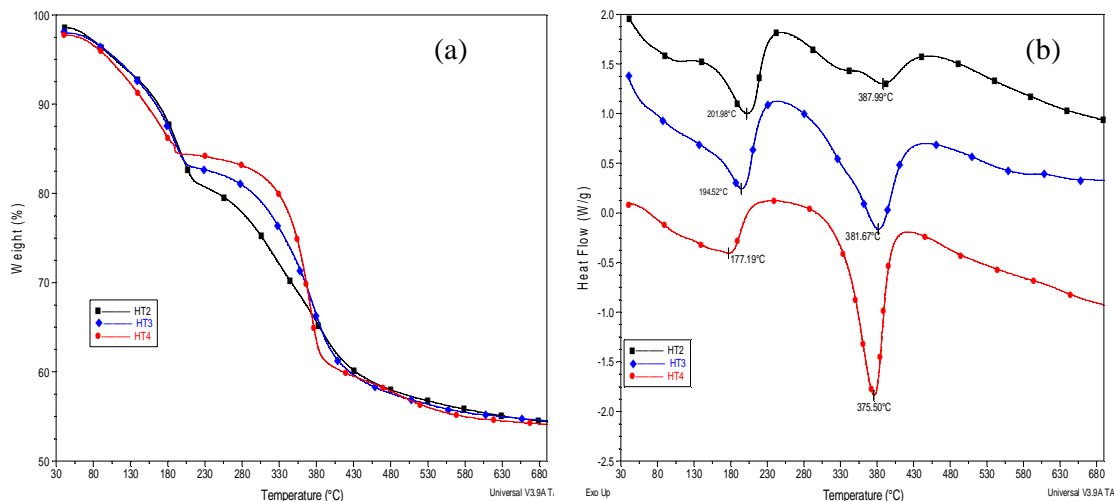


Figura 4. (a) TG de HDL de MgAl, (b) DSC de HDL de MgAl

3.5. Análisis de remoción de Nitrato

En la tabla 2 se presentan las concentraciones finales de la solución de nitrato luego de 7 h de contacto con las muestras calcinadas. Para las relaciones Mg/Al 3 y 4 la concentración de la solución de nitrato disminuye hasta alcanzar un mínimo al cabo de 4 o 5 horas (no mostradas), para luego observar un incremento en la misma hasta las 7 h. Esto podría deberse a un desplazamiento de los iones nitratos por los carbonatos generados por el dióxido de carbono ambiental. La muestra HT2, con mayor área superficial de óxidos mixtos, mostró la mayor adsorción de nitrato manteniendo valores bajos de concentración en la solución, aproximadamente 26.5 mg/L en las últimas 3h de evaluación.

Tabla 2. Concentración de Nitrato en la solución a 7h de evaluación.

| Muestra | Concentración de Nitrato en la solución [mg/L] |
|---------|--|
| HT2 | 26.5 |
| HT3 | 38 |
| HT4 | 40 |

4. CONCLUSIONES

Se pudo sintetizar compuestos tipo hidrotalcita y sus óxidos mixtos con buena estructura cristalina, independientemente de la relación de síntesis Mg/Al. La composición química de los materiales fue cercana a la composición teórica de síntesis. En todas las muestras el área de los óxidos fue superior a las de precursores e incrementan al aumentar la concentración de Al. En todos los casos los óxidos reconstruyeron la estructura laminar en solución acuosa al adsorber los iones nitratos de la misma, lo que se demostró por FT-IR. La disminución de la concentración de nitrato hasta un mínimo con las muestras HT3 y HT4 durante las primeras 4 o 5 horas y luego el aumento de este puede atribuirse al desplazamiento de los iones nitratos por el carbonato en la estructura laminar. La HT2 con mayor área superficial y estabilidad térmica, mostró la mayor estabilidad en la adsorción de nitrato disminuyendo la concentración del mismo a 26.5 mg/L en 7h de contacto del sólido con la solución.

REFERENCIAS

1. A. Bhatnagar, M. Sillampää, "A Review of emerging adsorbents for nitrate removal from water"; Chemical Engineering Journal, Vol. 168 (2011), p. 493-504.
2. E. Rao, K. Puttanna, "Nitrates, agriculture and environment", Curr. Sci. Vol. 79 (2000), p. 1163-1168.
3. D. Majundar, N. Gupta, "Nitrate pollution of groundwater and associated human health disorders" Industrial Journal of Environmental Health. Vol. 42, pp. 28-39, (2001).

4. C.H. Tate, K. F. Arnold, "Health and aesthetic aspects of water quality", McGraw-Hill, (1990).
5. K. K. Rao, M. Gravelle, J. Sanchez Valente, F. Figueras, "Activation of Mg-Al Hydrotalcite Catalysts for Aldol Condensation Reactions", *Journal of Catalysis* Vol. 173 (1998), p. 115-121.
6. E. Alvarez-Ayuso and H. Nugteren, "Purification of Chromium (VI) Finishing Wastewaters Using Calcined and Uncalcined Mg-Al-CO₃ Hydrotalcite", *Journal Water Research*, Vol. 39 (2005), p. 2535-2542.
7. T. Kloprogge, D. Whonton, L. Hickey and E. Frost, "Infrared and Raman Study of Interlayer Anions, CO₃²⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ and ClO₄⁻ in Mg/Al Hydrotalcite" *Journal American Mineral*, Vol. 87 (2002), p. 623-629.
8. D. Tichit, M. N. Bennani, F. Figueras, R. Tessier, J. Kervennal, "Aldol condensation of acetone over layered double hydroxides of the meixnerite type", *Applied Clay Science*, Vol.13 (1998) p. 401-415.
9. F. Prinetto, G. Ghiotti, P. Graffin, D. Tichit, "Synthesis and characterization of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples", *Microporous and Mesoporous Materials* Vol. 39 (2000), p. 229-247.
10. A. Morato, C. Alonso, F. Medina, Y. Cesteros, P. Salagre, J. E. Sueiras, D. Tichit, B. Coq, "Palladium hydrotalcites as precursors for the catalytic hydroconversion of CCl₂F₂ (CFC-12) and CHClF₂ (HCFC-22)", *Applied Catalysis B*. Vol. 32 (2001), p. 167-179.