



Remoción de As(III) mediante Óxidos Mixtos de MgAlFe. Análisis por Voltametría de Onda Cuadrada.

Jenny Gómez Avila^a, Angélica Heredia^{a*}, Fernando Garay^b, Eduardo Herrero^a, Mónica Crivello^a.

^aCITeQ-CONICET-UTN, Facultad Regional Córdoba, UTN, Córdoba, Argentina.

^bINFIQC-CONICET, Dpto de Físico Química, Facultad de Ciencias Químicas, UNC, Córdoba, Argentina.

*E-mail: angelicaheredia@gmail.com

RESUMEN

La presencia de altos niveles de arsénico en el agua es un tema prioritario de preocupación ambiental, por ello es necesario desarrollar tecnologías de remoción para mitigar estos problemas. Los compuestos tipo hidrotalcitas (HT) o hidróxidos dobles laminares (HDL) pertenecen a una familia de compuestos inorgánicos de estructura laminar, denominados arcillas aniónicas, que por descomposición térmica generan óxidos mixtos que pueden captar arsénico. Los HDL fueron sintetizados empleando el método de coprecipitación, variando la concentración de Fe(III). Los óxidos fueron caracterizados por difracción de rayos X y por espectroscopía UV visible; también se les determinó el área superficial. Para medir la capacidad de adsorción de los óxidos se emplearon soluciones con concentración conocida de As. Con cada material se realizaron 5 reacciones de adsorción, empleando diferentes tiempos de contacto, en un reactor tipo *batch* con agitación magnética. El análisis de arsénico para las muestras pre y post-tratadas fue realizado por voltametría de onda cuadrada con adición de estándar. Los resultados mostraron alta capacidad de adsorción en todas las muestras calcinadas.

Palabras clave: Arsénico, Remoción, Hidróxidos Dobles Laminares, Voltametría de onda cuadrada, Adsorción

ABSTRACT

The presence of high levels of arsenic in water supplies is a major environmental issue that requires the development of removal technologies to mitigate the problem. Hydrotalcite-like compounds (HTs) belong to a family of inorganic laminar structures, called anionic clays. The thermal decomposition of these structures generates mixed oxides with the ability for capturing arsenic. HTs were synthesized by coprecipitation with different concentrations of Fe (III). Oxides were characterized by XRD and UV-visible spectroscopy, the surface area was also determined. The adsorption capacity of each oxide was measured in a batch reactor with standard solutions of As(III). The measurements were repeated 5 times under stirring conditions. Analysis and speciation of arsenic for pre- and post-treated samples was conducted by square-wave voltammetry with standard additions. The results showed very high adsorption of As(III) for all calcined samples.

Keywords: Arsenic, Removal, Layered double hydroxides, Square-wave voltammetry, Adsorption

1. Introducción

La presencia de altos niveles de arsénico en el agua, de origen natural o antropogénico, es un tema de preocupación ambiental que limita el uso del recurso para consumo humano. La necesidad del análisis y especiación de arsénico es crucial para conocer de manera certera los niveles de arsénico que pueden afectar aguas, suelos y sedimentos, así como las cantidades presentes en alimentos a ser ingeridos o en organismos vegetales y animales, especialmente en todo lo relacionado con seres humanos. También es imprescindible para poder desarrollar tecnologías de remoción de alta calidad para mitigar los problemas ocasionados por el arsénico [1].

Los compuestos tipo hidróxidos dobles laminares, pertenecen a una familia de compuestos inorgánicos de estructura laminar, denominados arcillas aniónicas. 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., mientras que 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.

Por descomposición térmica se obtienen óxidos mixtos, los que presentan alta área superficial, estabilidad térmica, dispersión homogénea de la fase activa y efecto memoria es decir tienen la capacidad de recuperar la estructura de capas al ponerlos en contacto con aniones en solución. Estas propiedades, son las responsables de la capacidad, que presentan los mismos para captar As [2].

Dado que la potencial toxicidad del arsénico depende en gran parte de sus formas fisicoquímicas, resulta muy importante la determinación individual de dichas especies para que se conozca y entienda el papel que desempeñan en aguas naturales, pero fundamentalmente en la salud humana. Su análisis cuantitativo se torna difícil en aguas naturales dado que se encuentran en concentraciones muy próximas a los límites de detección de varias técnicas, como la absorción atómica, la emisión óptica con plasma y la fluorescencia de rayos X. En el análisis también influyen, aparte del límite de detección, otros factores como el costo del equipamiento, el tiempo de análisis, la selectividad y la preparación de las muestras. Teniendo en cuenta estos factores las técnicas de análisis

voltamétrico representan una excelente alternativa para la cuantificación sistemática de cationes metálicos en aguas naturales y/o de consumo. Además, dichas técnicas tienen la ventaja de poder discriminar directamente el estado de oxidación en que se encuentran las especies [1].

En este trabajo se realiza la síntesis y caracterización de óxidos mixtos de MgAlFe a partir de compuestos tipo HDL, para ser utilizados en la remoción de arsénico en aguas contaminadas, empleando técnicas voltamétricas para el análisis y especiación del arsénico.

2. Experimental

2.1. Materiales

Los materiales fueron sintetizados empleando el método de coprecipitación, a partir de dos soluciones (A y B), la solución A tiene una concentración de 0.7M conteniendo los nitratos de Fe^{+3} , Al^{+3} y Mg^{+2} , mientras que la solución B consiste en una solución de Na_2CO_3 0.085M. 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 2M 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 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.

Los materiales fueron sintetizados reemplazando el catión trivalente (Al^{+3}) por 25, 50, 75 y 100% de Fe^{+3} .

2.2. Método de medición

Para medir la capacidad de adsorción de los óxidos se emplearon soluciones estándar de As(III) de 170 ppb. Estas soluciones se prepararon a partir de una solución *stock* de Arsénico (III) empleando As_2O_3 con una concentración de 1g/L.

Para cada material se realizaron 5 reacciones de adsorción, las mismas se llevaron a cabo en un reactor tipo *batch* con agitación magnética, empleándose diferentes tiempos de contacto entre la solución de As(III) y el material (3, 5, 7, 10 y 15 min). El pH de las soluciones de reacción se midió con pH-metro marca *Denver*, modelo UP-5.

Las soluciones pre y pos-tratadas fueron analizadas en un electrodo gotero de mercurio, empleando el método de adición estándar, para minimizar los efectos de la matriz en las muestras [3]. El método consiste en el análisis voltamétrico de As(III) por redisolución catódica con aplicación de un potencial de onda cuadrada (*Cathodic Stripping Square-Wave Voltammetry, CSWV*), sobre el electrodo de gota suspendida de mercurio (*HMDE*) [4]. Las determinaciones voltamétricas se efectuaron con un sistema AUTOLAB, modelo PGSTAT10, ECOCHEMIE, con interfase para el electrodo de mercurio IME 663, conectada al Stand VA 663. El programa utilizado para el control del sistema y adquisición de datos es el GPES, de ECOCHEMIE [5,6].

El porcentaje de adsorción de As(III) fue calculado empleando la Ecuación 1:

$$\% \text{ Adsorción As(III)} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} * 100 \quad (1),$$

donde C_0 es la concentración inicial de As ($\mu\text{g/L}$) y C_t es la concentración de As al tiempo t ($\mu\text{g/L}$).

La cantidad de As (III) adsorbido en cualquier momento q ($\mu\text{g/g}$), se calculó de la Ecuación 2 [7]:

$$q = (C_0 - C_t) * V / m \quad (2),$$

donde V es el volumen de la solución de As (L) y m es la masa del adsorbente (g).

2.3. Caracterización de las muestras

Los óxidos se analizaron por difracción de rayos X (DRX), en un equipo Xpert' PANanalytical, a una velocidad de corrido de 2/3 min en 2θ . Los espectros de UV-vis con reflectancia difusa (UV-vis) de las muestras calcinadas fueron obtenidos usando un espectrofotómetro Jasco V-650 como referencia Spectrolon. El área superficial de las muestras calcinadas fue analizada aplicando el método BET de la isoterma de adsorción de nitrógeno a -195.7°C .

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización físico-química

En la Figura 1 se muestran los espectros de difracción de rayos X de los óxidos mixtos derivados de estructuras tipo HDL, en todos los casos se observó la destrucción de la estructura de capas, detectándose la presencia de fase periclase MgO, al igual que la fase hematita Fe_2O_3 y espinela MgFe_2O_4 .

En la Figura 2 se presentan los espectros de UV-Vis con reflectancia difusa de los óxidos. Las bandas observadas entre 300 y 400 nm se

asocian con pequeños *clusters* de hierro y las bandas entre 400 y 550 nm pueden ser asignadas a *clusters* de Fe^{3+} de mayor tamaño, correlacionándose con la disminución del área superficial al aumentar el contenido de hierro (Tabla 1) [8,9].

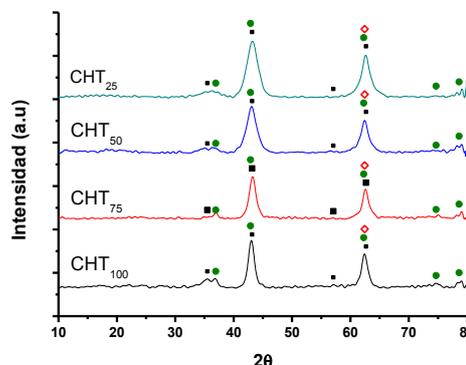


Figura 1. Espectros de DRX de óxidos: Periclase (●) MgO, Hematita (◊) Fe_2O_3 y Espinela (▪) MgFe_2O_4 .

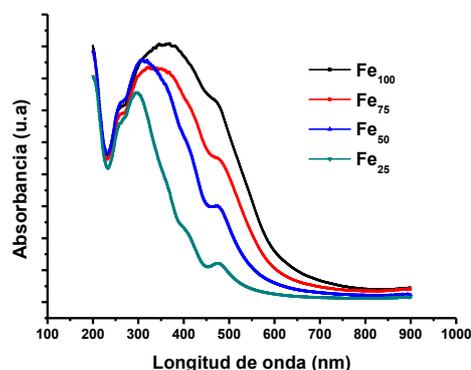


Figura 2. Espectros de UV-Vis RD de los óxidos

Tabla 1. Área Superficial para óxidos.

Material	Área Superficial (m^2g^{-1})
Fe_{25}	190
Fe_{50}	176
Fe_{75}	135
Fe_{100}	95

3.2. Remoción de As(III)

Al poner en contacto los materiales con la solución de As(III) se observó un pH aproximado de 10. De acuerdo con lo indicado por Litter [1], la especie presente en mayor porcentaje es el anión H_2AsO_3^- , siendo las de menor porcentaje el anión HAsO_3^{2-} y el ácido H_3AsO_3 .

En la figura 3 se observa el porcentaje de adsorción de As(III) para cada uno de los materiales en función del tiempo de contacto entre la solución de As y el material sintetizado, determinado a partir de la Ecuación 1. Es importante remarcar que se comparó la

concentración de As en una muestra de agua de pozo frente a dos técnicas de medición: Redisolución catódica con aplicación de un potencial de onda cuadrada sobre el electrodo de gota suspendida de mercurio (CSWV-HMDE técnica utilizada para la medición de las muestras en este trabajo) y espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES) en el CIQA (Centro de Investigación y Transferencia en Ingeniería Química Ambiental) de la UTN. Se observó que la concentración obtenida por ambas técnicas fue la misma, asegurando de esta manera la reproducibilidad de los datos.

Todos los materiales remueven eficientemente el As de la solución. A tiempos cortos de contacto, el porcentaje de remoción de As es mayor a medida que aumenta la concentración de Fe en el material. Los óxidos preparados con concentraciones de 75 y 100% de Fe extraen más de un 90% de As a los 3 min de contacto, mientras que los materiales con 50 y 25% de Fe logran este porcentaje de remoción después de los 7 y 15 minutos respectivamente. Dado que la especie predominante es H_2AsO_3^- , la interacción podría producirse debido al efecto memoria que presentan estos óxidos, introduciendo el anión en el espacio interlaminar.

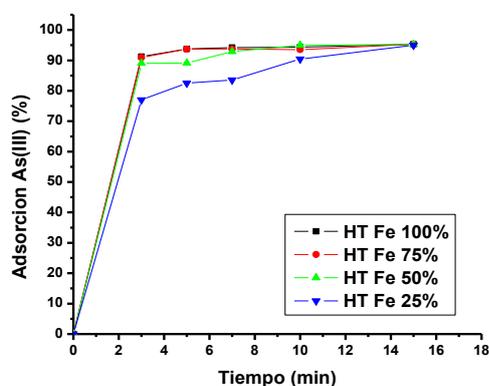


Figura 3. Porcentaje de adsorción de cada uno de los materiales en función del tiempo de contacto entre la solución de As(III) y el material sintetizado.

La cantidad de As (III) adsorbido, $q(\mu\text{g/g})$, a los 7 minutos de iniciada la reacción, calculada a partir de la Ecuación 2, se muestra en la Tabla 2. Se puede observar que la cantidad de arsénico removido resultó ser alta y similar para todos los materiales. Para poder seleccionar el material con mayor capacidad, es necesario aumentar el tiempo de contacto y la concentración de As inicial para obtener el límite de saturación del mismo.

Tabla 2. Cantidad de As(III) adsorbido a los 7 minutos de iniciada la reacción.

Material	$q(\mu\text{g/g})$
Fe ₂₅	100.73
Fe ₅₀	111.99
Fe ₇₅	113.02
Fe ₁₀₀	113.60

4. Conclusiones

En este trabajo se empleó exitosamente el método de coprecipitación para la obtención de óxidos mixtos a partir de HDL. Las medidas de DRX permitieron observar en todos los compuestos sintetizados la presencia de las fases periclase, espinela y hematita. Por espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa se pudo apreciar la formación de clusters y partículas de mayor tamaño, asociándose al hecho de que el área superficial de los óxidos disminuyó con el incremento del contenido de Fe. Mediante análisis voltamétrico se observó que a tiempos de contactos cortos, la capacidad de adsorción del material es mayor a medida que aumenta la concentración de Fe. A pesar de la disminución del área superficial con el aumento del contenido de Fe, la capacidad de adsorción no fue afectada. Los resultados preliminares demostraron que todos los materiales sintetizados podrían ser empleados satisfactoriamente, mediante el efecto memoria, en la remediación de agua contaminada con As.

5. Agradecimientos

Se agradece el apoyo económico de CONICET, SCTyP-UTN y SECyT-UNC

6. Referencias

1. M. Litter. IBEROARSEN, Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos. CYTED, Buenos Aires, 2010, p.15-18.
2. Y.Y. Changa, S.M. Leeb, J.K. Yangc. Colliods Surf. A 346 (2009) 202–207.
3. R. Piech, W.W. Kubiak. J. Electroanal. Chem. 599 (2007) 59-64.
4. A. Ferreira, A.A. Barros. Anal. Chim. Acta 491 (2002) 151.
5. Stand VA663 Instructions for use 8.663.1003. Metrohm, Suiza, 1995.
6. AUTOLAB Electrochemical Instruments; Eco Chemie BV, Holanda, 1997.

7. M. Sánchez-Cantú, J.A. Galicia-Aguilar, D. Santamaría-Juárez, L.E. Hernández-Moreno. *Applied Clay Science* 121-122 (2016) 146-153.
8. T. Kawabata, N. Fujisaki, T. Shishido, K. Nomura, T. Sano, K. Takehira. *J. Mol. Catal. A.* 253 (2006) 279-289.
9. M. Schwidder, M.S. Kumar, K. Klementiev, M. Pohl, A. Brückner, W. Grünert. *J. Catal.* 231 (2005) 314-330.