



INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE Fe EN LA SÍNTESIS DE ÓXIDOS MIXTOS DE MgAlFe. EVALUACIÓN EN LA REMOCIÓN DE BORO

A. Heredia, Y. Manito, D. Bravo, M. Crivello

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) – UTN CONICET, Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, 5016, Córdoba, Argentina.

angelicaheredia@gmail.com

Introducción

Dentro de la familia de compuestos inorgánicos de estructura laminar, se encuentran las arcillas aniónicas, también llamadas Hidróxidos Dobles Laminares (HDL), cuya fórmula general es $[M^{+2}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x-} [A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O]^{x-}$ [1]. La descomposición térmica de la estructura genera óxidos mixtos; los cuales tienen la propiedad de reconstruir la estructura laminar en contacto con soluciones acuosas conteniendo oxianiones. Esta propiedad es llamada efecto memoria, la cual es una de las responsables de la remoción de contaminantes, alojándolos entre las láminas como contraión. El boro se encuentra en aguas subterráneas en áreas asociadas con actividad geotérmica [2]. En altas concentraciones puede afectar el plasma de la sangre y el sistema endócrino humano. La Organización Mundial de la Salud recomienda 0,5 ppm de Boro como límite máximo para agua potable [3]. Según bibliografía óxido de Mg, óxidos de MgAl, y óxidos de Al [4-6], han demostrado buenos resultados en la remoción de boro en agua. En este trabajo se estudió la síntesis, caracterización y evaluación de óxidos mixtos de MgAlFe a partir de HDL en la remoción de boro en soluciones acuosas.

Materiales y Métodos

Los HDL de Mg, Al y Fe fueron sintetizados empleando el método de coprecipitación manteniendo la relación molar (M^{+2}/M^{+3}) constante e igual a 3, mientras que el porcentaje de Fe $[(Fe * 100)/(Al+Fe)]$ se varió entre 25 y 100%. Se prepararon 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 70 °C de temperatura. 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 para obtener las muestras precursoras, por último se calcinó en atmósfera de aire a 450°C para obtener los óxidos mixtos. Los sólidos sintetizados y evaluados en la remoción 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. Para evaluar la capacidad de adsorción de los óxidos se mantuvo constante e igual a 20 la relación molar de Metales en el sólido a Boro en la solución (Metales/B). La solución de 50 ppm de Boro a analizar en la remoción se preparó a partir de ácido bórico H_3BO_3 pro análisis y se tituló con Hidróxido de Sodio. Los sólidos se evaluaron en un reactor tipo batch a temperatura ambiente y con agitación excéntrica a 200 rpm durante 30 minutos, luego se dejó reposar a distintos tiempos y finalmente se filtró mediante papel de filtro con diámetro de poro 20-25 μm . La concentración de boro en las muestras tratadas se midió por UV-Vis mediante la técnica colorimétrica con Azomethine-H.

Resultado y Discusión

En la Figura 1 todas las muestras presentan estructura de HDL, también se observa que la intensidad de la difracción a 2θ de 11.2° correspondiente al plano (003) disminuye con el aumento del contenido de Fe indicando un menor ordenamiento cristalino. En la Fig. 2 se observa la presencia de fase periclase MgO, y fase espinela $MgFe_2O_4$ con dos difracciones características a 2θ de 35.34° y 30.15° . En la Figura 3 se presentan los espectros de UV-Vis 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). En la figura 4 se observa que todos los óxidos presentan remoción de Boro para cero minutos de reposo y manteniéndose constante

aproximadamente a partir de los 135 minutos. Para este tiempo de análisis el óxido con 25% de Fe presenta una remoción del 83% obteniendo una concentración de 8.5 ppm de Boro en la solución, seguido por los óxidos de 50, 75 y 100% de Fe con menores remociones. El análisis de DRX de los óxidos evaluados a 30 minutos de agitación y 45 minutos de reposo (segundo punto en las gráficas e la Fig. 4), muestran la reconstrucción de la estructura laminar, junto a la presencia de fase periclase en las muestras con 75 y 100 % de Fe. Esto indica una reconstrucción parcial de la estructura y por lo tanto una menor captación de Borato $B(OH)_4^-$ en la intercapa.

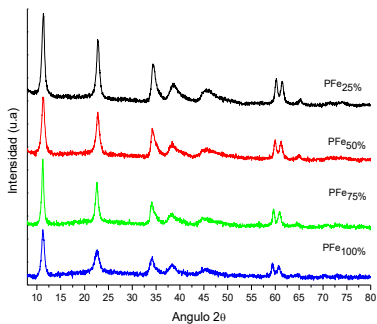


Figura 1. DRX de HDL.

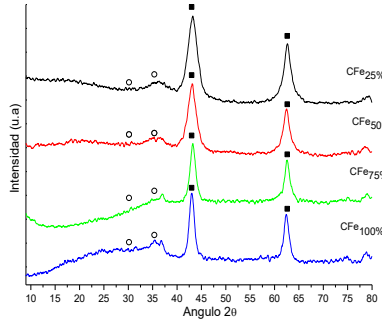


Figura 2. DRX de óxidos. MgO (•), $MgFe_2O_4$ (○)

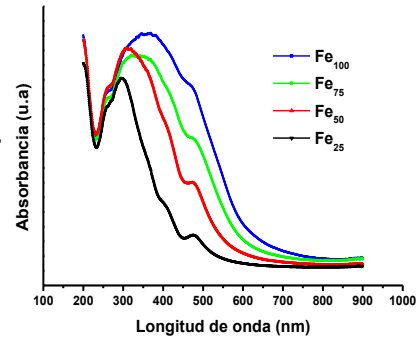


Figura 3. UV-Vis de óxidos

Tabla 1. Área superficial de óxidos

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

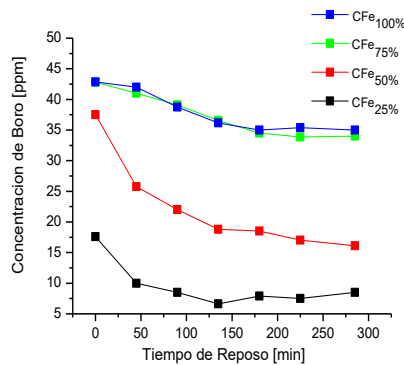


Figura 4. Concentración de Boro en función del tiempo de reposo

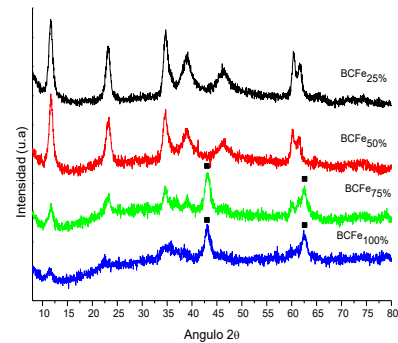


Figura 5. DRX de óxidos Evaluados (30 min. Agitac. 45 min de reposo). MgO (•)

Conclusión

Mediante el método de coprecipitación se obtuvo HDL de $MgAlFe$ y sus óxidos mixtos, el aumento del contenido de Fe disminuyó el ordenamiento cristalino en la estructura laminar observado por DRX. Por UV-Vis y área superficial se observó la presencia clusters y partículas de gran tamaño junto a la disminución del área superficial con el aumento en el contenido de Fe. En todos los casos, los óxidos mixtos evaluados a 30 minutos de agitación y 45 minutos de reposo en la remoción de borato $B(OH)_4^-$ reconstruyeron su estructura laminar incorporando el anión en la intercapa. Los óxidos con mayores contenidos de Fe recuperan parcialmente su estructura de láminas presentando también bajos valores de remoción del anión. Esto nos indica que la remoción se lleva a cabo principalmente por la captación del anión en la intercapa mediante el efecto memoria y en un porcentaje menor por la adsorción superficial sobre el material. Un aumento en el contenido de Fe disminuye la capacidad de reconstruir la estructura y en consecuencia disminuye la capacidad de remoción de boro en soluciones acuosas.

Referencias

- [1] Cavani, F., Trifiro, F. y Vaccari, A. *Catalysis Today* 11 (1991) 173-301.
- [2] Ahmet Nedim Ay, Birgül Zümreoglu-Karan, Abidin, Temel. *Microporous Mesoporous Mater.* 98 (2007) 1-5.
- [3] E.D. Isaacs-Paez, R. Leyva-Ramos, A. Jacobo-Azuara, J.M. Martinez-Rosales, J.V. Flores-Cano, *Chem. Eng. J.* 245 (2014) 248-257.
- [4] M.M. de la Fuente García-Soto, E. Muñoz Camacho, *Desalination* 249 (2009) 626–634
- [5] Tomohito Kameda, Jumpei Oba, Toshiaki Yoshioka, *J. Env. Manage.* 165 (2016) 280-285
- [6] Yoldaş Seki, Serap Seyhan, Mürüvvet Yurdakoc, *J. Hazard. Mater.* 138 (2006) 60–66