

Remoción de As(III) mediante adsorción por hidrotalcita calcinada Mg/Al

Hernández Moreno Edgar Josafat, Ángeles Beltrán Deyanira^{1*}, Contreras Larios José Luis², Flores Valverde Erasmo¹, Valladares Rodríguez María Rita¹.

¹Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

²Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Energía. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: dab@azc.uam.mx

Recibido:

28/junio/2017

Aceptado:

25/octubre/2017

Palabras clave

Hidrotalcitas, arsénico, adsorción

Keywords

Hydrotalcites, arsenic, adsorption

RESUMEN

Se sintetizó un material tipo hidrotalcita Mg/Al, utilizando el método de coprecipitación, el material fue caracterizado en su forma calcinada de óxidos mixtos por difracción de rayos X (DRX), Espectroscopía infrarroja (FT-IR) y microscopía electrónica de barrido/espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDS). Se obtuvieron materiales con estructura ordenada y típica de los materiales tipo hidrotalcita, cuya forma calcinada fue empleada en experimentos de remoción de As(III) de agua contaminada a nivel laboratorio con concentraciones de 500 µg/l y 1000 µg/l. Los resultados demostraron una remoción de hasta 97.4%, con una capacidad de adsorción de hasta 1.5 mg de arsénico por gramo de hidrotalcita, lo que permite considerar a estos materiales en procesos de tratamiento de agua rica en arsénico tanto de fuentes naturales como industriales.

ABSTRACT

An hydrotalcite type material Mg/Al was synthesized using the coprecipitation method, the hydrotalcite and its calcined form of mixed oxides were characterized by X-ray diffraction, Fourier transform infrared and Scanning electron microscopy. Materials with ordered structure and typical of hydrotalcites were obtained and applied in its calcinated form in As(III) removal tests from in-laboratory contaminated water with level concentrations of 500 µg/l and 1000 µg/l. The results showed a removal capacity up to 97.4%, with an uptake capacity up to 1.5 milligrams of arsenic per gram of hydrotalcite, which allows to consider these materials in high levels of arsenic water treatments processes from both natural and industrial sources.

Introducción

El arsénico es un agente tóxico y cancerígeno que representa un problema ambiental a nivel mundial, se encuentra entre las diez sustancias químicas que constituyen una preocupación para la salud pública (Organización Mundial de la Salud, 2016). La principal fuente de arsénico en el agua potable son las rocas ricas en arsénico, a través de las cuales se filtra el agua hacia el subsuelo, es por ello que el agua proveniente de mantos acuíferos reporta las mayores concentraciones de arsénico.

Cerca de un tercio del arsénico en la atmósfera terrestre es de origen natural. La actividad volcánica es la fuente natural más importante. La siguiente fuente más importante son los vapores con alto contenido de arsénico que se genera de las formas sólidas o líquidas de sales de arsénico a bajas temperaturas (Ng et al., 2001).

El arsénico inorgánico de origen geológico se encuentra en el agua del subsuelo utilizada como agua potable en varias partes del mundo, como Bangladesh, China, Nepal, India, Taiwán, Argentina y México. Por ejemplo, en la zona geotérmica de Los Humeros, en Puebla, México, se encuentran manantiales con concentraciones de As de hasta 73.6 mg/L (Birkle et al., 2010).

Los efectos en la salud atribuidos a la contaminación por arsénico en el agua de consumo humano son muy diversos de acuerdo con el tiempo de exposición, el estado de oxidación del arsénico y la concentración que se observe. Se ha reportado incremento en el riesgo de contraer cáncer pulmonar y lesiones en la piel asociadas al arsénico en la ingestión de agua potable con concentraciones de 50 µg de arsénico/litro. Una larga exposición a altas concentraciones de arsénico en el agua de consumo puede causar adelgazamiento de la piel y manchas cutáneas, así como cáncer en la piel, pulmones, vejiga o riñones (Armienta y Rodríguez, 1993).

Cerca de 200 000 personas en la parte norcentral de México fueron expuestas a concentraciones de >50 µg/L (410 µg/L en al menos una población) (Ostrosky-Wegman et al., 1991)

Se han estudiado distintos métodos para la remoción de arsénico del agua, como precipitación, coagulación, adsorción, ultrafiltración, ósmosis inversa y separación por membrana (Qiu y Zheng, 2007), de los cuales, el método de adsorción ha demostrado ser uno de los más efectivos. En estudios previos se ha investigado la remoción de arsénico en agua mediante adsorción en hierro mineral (Zhang et al., 2004), moscovita y mica de biotita (Chakraborty et al., 2007), zeolita modificada

con alúmina (Qiu y Zheng, 2007) óxido de hierro/ carbón activado (Oliveira et al., 2002) y escorias de óxido de hierro cargadas (Oliveira et al., 2002). Diversos estudios han examinado también la adsorción en minerales de tipo hidrotalcita (Gillman, 2006; Goh et al., 2008; Paikaray et al., 2013; Sánchez-Cantú et al., 2016; Türk et al., 2009), (Türk et al., 2009) reporta la reducción de la concentración de arseniato en 97.2% de una concentración inicial de 300 µg/L en un periodo de contacto de 180 min, utilizando hidrotalcita basada en hierro. (Sánchez-Cantú et al., 2016) reporta una remoción de 96% de As (V) de una concentración inicial de 1000 µg/L después de 120 min de contacto con hidrotalcita basada en aluminio.

Se han implementado diversos métodos de síntesis de materiales de tipo hidrotalcita, como son, síntesis asistida por ultrasonido (Li et al., 2013), síntesis asistida por microondas (Ayala et al., 2011) y coprecipitación (Türk et al., 2009), variando los reactivos empleados como fuente de metales M^{2+} y M^{3+} , además de la temperatura, pH y tiempo de envejecimiento.

Es importante observar que, aunque los materiales preparados por distintos métodos exhiben características fisicoquímicas similares entre sí, es menester evaluarlos para asegurar que pueden ser utilizados en aplicaciones específicas como la adsorción.

En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis por coprecipitación del material de tipo hidrotalcita Mg/Al (HT-Mg/Al) en proporción molar 2/1, para probar su efectividad como adsorbentes de As(III) en solución acuosa, proporcionando una alternativa eficiente y económica al arrojar datos que sean útiles para la determinación de los parámetros de la ingeniería básica del proceso de descontaminación a gran escala del agua proveniente del subsuelo y efluentes industriales.

Metodología

Síntesis de hidrotalcita

En un matraz erlenmeyer de 250 mL, se preparó una solución (S1) con 0.1 moles (~25.54 g) de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 0.05 moles (~18.76 g) de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ y 45 ml de agua destilada y desionizada. Por otro lado, en un recipiente de teflón de 300 ml, provisto de tapa roscada del mismo material, se preparó una solución (S2) con 0.35 moles (~14 g) de NaOH y 0.09 moles (~9.54 g) de Na_2CO_3 en 70 mL de agua destilada y desionizada.

La solución S2 se colocó en agitación y a ésta se le agregó la solución S1, gota a gota y a temperatura

ambiente, al término de la adición, se continuó con la agitación durante tres horas más, con el recipiente tapado. Posteriormente, el recipiente se colocó en baño maría a 60 °C y con agitación vigorosa durante 24 horas para su envejecimiento.

Al término del envejecimiento se obtuvo un gel blanco espeso, con pH=14. Se realizaron lavados con agua destilada y desionizada hasta reducir el pH a 9, se filtró el producto con ayuda de una bomba de vacío y se secó en una estufa a 110 °C durante 24 horas.

El producto sólido seco fue triturado en un mortero de ágata para obtener un polvo fino que se introdujo de nuevo en la estufa un día más para terminar su secado, obteniendo 11.35 g de HT-Mg/Al.

Para la calcinación del material, se colocaron 5 g de HT-Mg/Al en un tubo de cuarzo dentro de una la mufla tubular Thermolyne, con flujo de gas nitrógeno grado cromatográfico y se programó una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 540 °C, esta temperatura se mantuvo constante durante 6 horas, transcurrido este tiempo se detuvo el calentamiento, manteniendo el flujo de nitrógeno mientras la temperatura disminuyó hasta alcanzar la temperatura ambiente. El producto calcinado (HTC-Mg/Al) se recolectó en un vial tapado para ser almacenado en un desecador con sílica gel para mantenerlo seco.

Experimentos de adsorción de As(III)

En matraces erlenmeyer de 50 mL se colocaron soluciones de As(III) y cantidades de HTC-Mg/Al de la siguiente manera: Se prepararon soluciones de As(III) por dilución en serie a partir de una solución de 1000 mg/L de As(III), utilizando (NaAsO₂) como fuente de As(III), para obtener concentraciones finales de 500 y 1000 µg(As)/L. Se utilizaron cantidades de 0.02, 0.05 y 0.07 g de HTC-Mg/Al. El volumen de las soluciones se fijó en 0.05 L y la temperatura se estabilizó a 20 °C y el pH=7 se mantuvo fijo. Se mantuvo agitación vigorosa durante todo el experimento. El tiempo de contacto se fijó en 180 min. Al finalizar el tiempo de contacto se realizó un filtrado al vacío con doble capa de filtros whatman para separar el sólido de la solución. La concentración remanente de arsénico en solución se determinó por espectrofotometría de absorción atómica.

Resultados y discusión

Caracterización de materiales de síntesis

Caracterización por DRX

El material obtenido se caracterizó inicialmente por DRX en polvo para determinar su estructura cristalina. En el difractograma del material HT-Mg/Al (Figura 1), se observan las reflexiones finas y simétricas en ángulos de difracción bajos y reflexiones asimétricas amplias en ángulos mayores, que concuerdan con los perfiles característicos de los materiales laminares tipo HT. Se identificaron los planos basales y se obtuvieron sus distancias interplanares, los parámetros obtenidos del difractograma se describen en la tabla 1. Los picos coinciden con los materiales tipo hidrotalcita descritos (código de referencia 00-014-0191 ICDD).

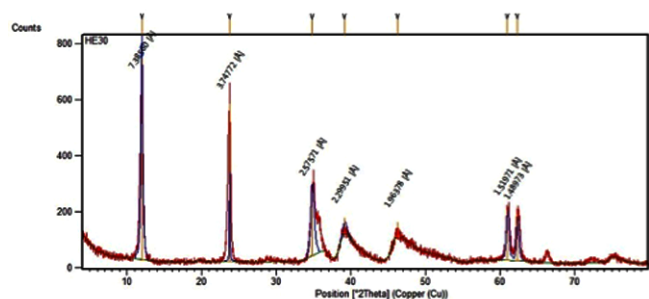


Figura 1. Difractograma del material HT-Mg/Al.

Tabla 1. Distancias interplanares del material HT-Mg/Al.

No	h	k	l	HT-Mg/Al	
				d [Å]	Pos [°2Th.]
1	0	0	3	7.39	11.98
2	0	0	6	3.75	23.74
3	0	0	9	2.56	34.83
4	0	1	5	2.30	39.18
5	0	1	8	1.96	46.23
9	1	1	0	1.52	60.97
10	1	1	3	1.49	62.33

El material HTC-Mg/Al, presenta un difractograma acorde con la literatura, pues corresponde a la estructura periclase del óxido de magnesio (00-045-0946 ICDD) con estructura cristalina cúbica (Figura 2).

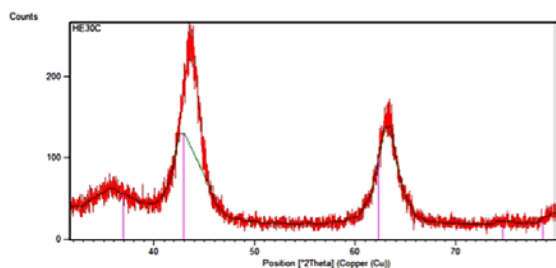


Figura 2. Difractograma del material HTC-Mg/Al empalmado con el patrón característico de la estructura 00-045-0946 ICDD.

Análisis por espectroscopía IR

En la figura 3 se presenta el espectro infrarrojo del material HT-Mg/Al. Las bandas principales en la hidrotalcita Mg/Al se observan alrededor de 3450 cm^{-1} representando el estiramiento de los grupos OH presentes en los hidróxidos doble laminares. Los aniones interlaminares CO_3^{2-} son reemplazados por aniones hidroxilo, observándose una banda cerca de 1370 cm^{-1} . Entre 800-400 cm^{-1} se observan vibraciones de estiramiento y flexión de red tipo Mg-O-Al, estas últimas son las únicas que exhibe la hidrotalcita calcinada pues carece de grupos hidroxilos y carbonatos después del proceso de calcinación (Hernández-Moreno et al., 2015) (Figura 4).

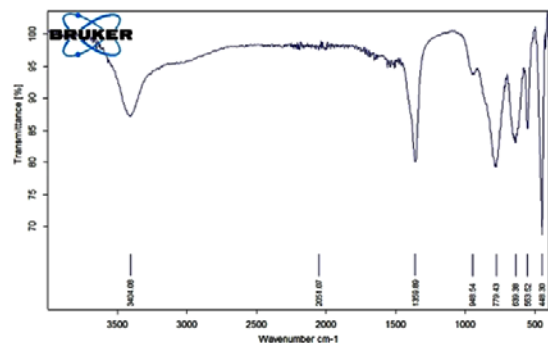


Figura 3. Espectro IR del material HT-Mg/Al.

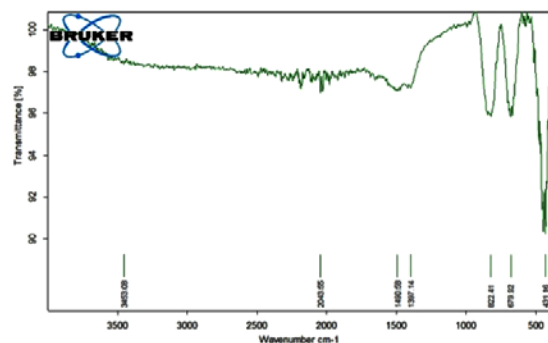


Figura 4. Espectro IR del material HTC-Mg/Al.

Análisis por SEM-EDS

Para conocer la morfología de los compuestos HT-Mg/Al y HTC-Mg/Al, se observaron mediante MEB. Mediante el análisis de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS) acoplado al microscopio electrónico de barrido, se realizó un análisis de la composición del material. Las figuras 5 y 6 corresponden a los espectros de emisión de los materiales HT-Mg/Al y HTC-Mg/Al respectivamente, donde se puede observar la presencia de los metales estructurales Al, Mg, además del carbono y el oxígeno presente en los carbonatos y moléculas de agua interlaminares. Se observa que después de la calcinación disminuye la cantidad de oxígeno perteneciente a las moléculas de agua removidas. La relación molar Mg/Al en la muestra de HT seca es de 2.24 y se conserva en la muestra calcinada, observándose una relación 2.23 (Tablas 2 y 3).

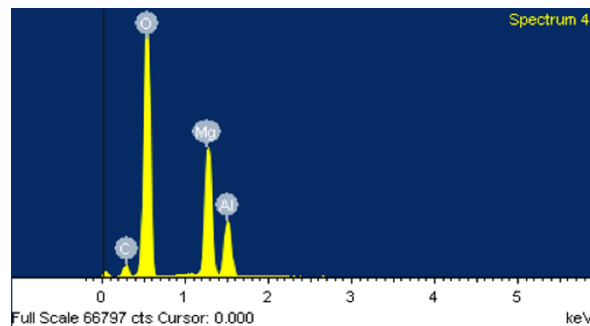


Figura 5. Espectro de emisión del material HT-Mg/Al.

Tabla 2. Porcentajes máscos y molares de los elementos presentes en el material HT-Mg/Al.

Elemento	%masa	%molar
C	6.58	9.66
O	61.91	68.24
Mg	21.07	15.28
Al	10.44	6.82
Totales	100.00	

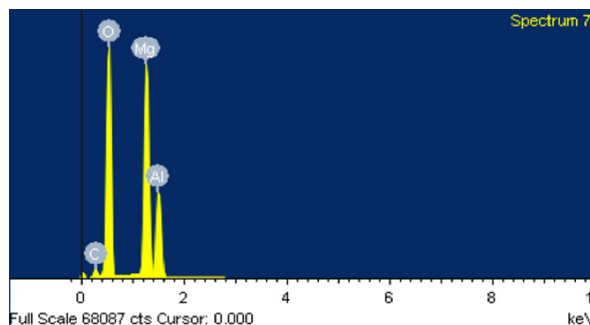


Figura 6. Espectro de emisión del material HTC-Mg/Al.

Tabla 3. Porcentajes máxicos y molares de los elementos presentes en el material HTC-Mg/Al.

Elemento	%masa	%molar
C	5.05	7.86
O	50.45	59.01
Mg	29.69	22.86
Al	14.81	10.27
Totales	100.00	

Análisis por fisisorción de N_2

Se realizó el análisis de fisisorción de nitrógeno de los materiales HT-Mg/Al y HTC-Mg/Al, los resultados se muestran en la tabla 4. Se observa un aumento considerable de la superficie de la hidrotalcita calcinada, así como una notable disminución en el tamaño de los poros.

Tabla 4. Propiedades texturales de los materiales HT-Mg/Al y HTC-Mg/Al.

	Área BET [m ² /g]	Volumen de poro [cm ³ /g]	Tamaño de poro [Å]
HT-Mg/Al	25.59	0.226	353.41
HTC-Mg/Al	211.09	0.862	163.43

En la figura 7 se puede observar que tanto la hidrotalcita seca como la calcinada, presentan isothermas del tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAQ, con ciclos de histéresis tipo H2, asociados a condensación capilar producida en los mesoporos de materiales en forma de láminas o placas, en donde los poros se caracterizan por tener un poro grande, pero con una pequeña abertura. Cuando se calcinan, la forma de las isothermas se modifica ligeramente haciéndose un poco más alargadas, lo cual está asociado con la transformación estructural del material al ser calcinado. El lazo de histéresis de la hidrotalcita seca es más ancho debido a una distribución de tamaño de poros menos homogénea que los de la calcinada.

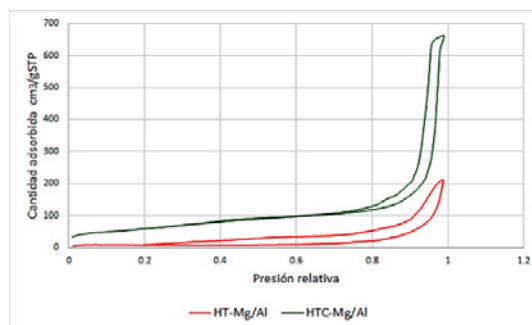


Figura 7. Comparación entre las isothermas de fisisorción de nitrógeno de los materiales HT-Mg/Al y HTC-Mg/Al.

Adsorción de As(III) por HTC-Mg/Al

En la tabla 5 se muestran los resultados de los experimentos llevados a cabo. Se puede observar que la cantidad de As removida incrementa con la cantidad de material aplicado a la solución. El porcentaje máximo de remoción se observa en el experimento realizado con 500 µg/l de As(III) y 0.07 g de HTC-Mg/Al con el 97.4% de adsorbato removido, lo cual supera incluso a los porcentajes reportados en la literatura citada.

Tabla 5. Resultados obtenidos de los experimentos de adsorción después de 180 min de contacto.

Adsorbente	Cantidad de adsorbente (g)	[As(III)] inicial (µg/l)	[As(III)] final (µg/l)	% de remoción
HTC-Mg/Al	0.02	500	373	25.40
	0.05	500	115	77.00
	0.07	500	13	97.40
	0.02	1000	403	59.70
	0.05	1000	263	73.70
	0.07	1000	70	93.00

En la tabla 6 se observa la cantidad efectiva de As(III) removida por el material de HTC-Mg/Al, dados los experimentos realizados con 50 ml de solución de As(III). Se puede apreciar que la capacidad de adsorción efectiva por el material es de hasta 1493 µg de As(III) por gramo de HTC-Mg/Al.

Tabla 6. Comparativo de las cantidades de As(III) adsorbidas en el material HTC-Mg/Al.

Cantidad de adsorbente (g)	As(III) inicial (µg As/50 ml)	As(III) final (µg As/50 ml)	As(III) removida (µg)	Cant. adsorbida (µg As/g HT)
0.02	25	18.65	6.35	318
0.05	25	5.75	19.25	385
0.07	25	0.65	24.35	348
0.02	50	20.15	29.85	1493
0.05	50	13.15	36.85	737
0.07	50	3.5	46.5	664

En los experimentos realizados con una concentración inicial de 500 µg/L se observa una capacidad de adsorción más o menos similar, oscilando entre los 318 y 385 µg/g, mientras que en los experimentos realizados con una concentración inicial de 1000 µg/L se aprecia que el material es capaz de remover una cantidad aún mayor de arsénico, llegando incluso a los 1493 µg/g.

Conclusiones

Con los resultados obtenidos queda demostrado que el método de síntesis de hidrotalcitas empleado es bastante efectivo, al lograr obtener materiales con la estructura y composición específicas que se espera de este tipo de materiales, además de una superficie específica de dimensión aceptable para estos materiales, lo cual influye directamente en su potencial de aplicación como materiales adsorbentes. En el caso específico del arsénico, los resultados son muy alentadores al mostrar que estos materiales son excelentes candidatos para su aplicación a gran escala en la descontaminación de efluentes acuosos, tanto naturales como industriales, al ser materiales sencillos y económicos en su síntesis y que no generan residuos tóxicos. Es menester continuar con el estudio de estos materiales en sus distintas combinaciones de metales estructurales para lograr una solución real aplicable al desabasto de agua de calidad para la gran cantidad de comunidades alrededor del mundo que lo requieren.

Agradecimientos

Al CONACyT por la beca de estudios de Maestría, al Laboratorio de Química de Materiales, al Laboratorio de Procesos Catalíticos y al Laboratorio Divisional de Microscopía Electrónica de la UAM-Azcapotzalco

Referencias

- Armienta M. A., Rodríguez C. R. (1993). Evaluación de la presencia de Arsénico en el valle de Zimapán Hidalgo. Ciudad de México.
- Ayala A., Fetter G., Palomares E., Bosch P. (2011). CuNi/Al hydrotalcites synthesized in presence of microwave irradiation. *Materials Letters*, 65(11), 1663–1665. <http://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.03.004>
- Birkle P., Bundschuh J., Sracek O. (2010). Mechanisms of arsenic enrichment in geothermal and petroleum reservoirs fluids in Mexico. *Water Research*, 44(19), 5605–5617. Obtenido de <http://doi.org/10.1016/j.watres.2010.05.046>
- Chakraborty S., Wolthers M., Chatterjee D., Charlet L. (2007). Adsorption of arsenite and arsenate onto muscovite and biotite mica. *Journal of Colloid and Interface Science*, 309(2), 392–401. Obtenido de <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.10.014>
- Gillman G. P. (2006). A simple technology for arsenic removal from drinking water using hydrotalcite. *Science of The Total Environment* (Vol. 366).
- Goh K.-H., Lim T.-T., Dong Z. (2008). Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. *Water Research*, 42(6), 1343–1368. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.043>.
- Hernández-Moreno E. J., Ángeles-Beltrán D., Contreras-Larios J. L., Negrón-Silva G. E., González-Olvera R. (2015). Hidrotalcita Zn/Al dopada con vanadio como catalizador en la reacción de Hantzsch. *Tendencias en Docencia e Investigación en Química*, 1, 648–658. Recuperado_ http://congresointernacionaldequimica.azc.uam.mx/extra/documentos/revista_tendencias_2015.pdf.
- Li Y., Wang J., Li, Z., Liu Q., Liu J., Liu L., Yu J. (2013). Ultrasound assisted synthesis of Ca–Al hydrotalcite for U (VI) and Cr (VI) adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 218: 295–302. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.051>
- Ng, J. (Jack), Gomez-Camirero, A., Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals., y International Program on Chemical Safety. (2001). Arsenic and arsenic compounds. World Health Organization.
- Oliveira, L. C. A., Rios, R. V. R. A., Fabris, J. D., Garg, V., Sapag, K., y Lago, R. M. (2002). Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Carbon*, 40(12), 2177–2183. [http://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00076-3](http://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00076-3)
- Organización Mundial de la Salud. (2016). OMS | Diez sustancias químicas que constituyen una preocupación para la salud pública. Recuperado el 11 de julio de 2016, de http://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/chemicals_phc/es/
- Ostrosky-Wegman, P., Gonshebbatt, M. E., Montero, R., Vega, L., Barba, H., Espinosa, J., ... Cebrián, M. (1991). Lymphocyte proliferation kinetics and genotoxic findings in a pilot study on individuals chronically exposed to arsenic in Mexico. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 250(1), 477–482. [http://doi.org/10.1016/0027-5107\(91\)90204-2](http://doi.org/10.1016/0027-5107(91)90204-2)
- Paikaray, S., Hendry, M. J., y Essilfie-Dughan, J. (2013). Controls on arsenate, molybdate, and selenate uptake by hydrotalcite-like layered double hydroxides. *Chemical Geology*, 345: 130–138. <http://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.02.015>
- Qiu, W., y Zheng, Y. (2007). Arsenate removal from water by an alumina-modified zeolite recovered from fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 148(3), 721–726. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.038>

Sánchez-Cantú M., Galicia-Aguilar J. A., Santamaría-Juárez D., Hernández-Moreno L. E. (2016). Evaluation of the mixed oxides produced from hydrotalcite-like compound's thermal treatment in arsenic uptake. *Applied Clay Science*, 121, 146–153. <http://doi.org/10.1016/j.clay.2015.12.010>

Türk T., Alp İ., Deveci H. (2009). Adsorption of As(V) from water using Mg–Fe-based hydrotalcite (FeHT). *Journal of Hazardous Materials*, 171(1), 665–670. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.052>

Zhang W., Singh P., Paling E., Delides S. (2004). Arsenic removal from contaminated water by natural iron ores. *Minerals Engineering*, 17(4), 517–524. <http://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.11.020>