

## RELACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE ARSÉNICO DE UN MATERIAL MESOPOROSO Mg/Fe CON SU EVOLUCIÓN TÉRMICA.

*M.C.A. José Ignacio Ceseña Quiñonez<sup>a</sup>, Dra. Norma Leticia Gutiérrez Ortega<sup>b</sup>, Dra. Alma Hortensia Serafin Muñoz<sup>b</sup>, Dra. Esthela Ramos Ramírez<sup>c</sup>, Dr Jesús Salvador Jaime Ferrer<sup>d</sup>*

<sup>a</sup> Doctorado en Ciencias y tecnología del Agua, División Ingenierías, Universidad de Guanajuato, Juárez 77, Centro, Guanajuato, Gto, C.P. 36000, MÉXICO, [ji.cesenaquinonez@ugto.mx](mailto:ji.cesenaquinonez@ugto.mx); <sup>b</sup> Departamento de Ingeniería Civil, Universidad de Guanajuato, Juárez 77, Centro, Guanajuato, Gto, C.P. 36000, MÉXICO, [normagut@ugto.mx](mailto:normagut@ugto.mx), [sermuah@ugto.mx](mailto:sermuah@ugto.mx); <sup>c</sup> Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato, Norialta s/n, Guanajuato, Gto, C.P. 36000, MÉXICO, [ramosre@ugto.mx](mailto:ramosre@ugto.mx); <sup>d</sup> Laboratorio de procesos industriales CIATEC. [jj Jaime@ciatec.mx](mailto:jj Jaime@ciatec.mx)

**Resumen:** Fenómenos naturales y actividades humanas movilizan el arsénico del subsuelo y este aumenta su concentración en el agua superficial para consumo humano. El arsénico puede ser removido a través adsorción con hidróxidos dobles laminares (HDL). Se sabe que las propiedades de estos materiales así como su capacidad de adsorción dependen de su estructura la cual es modificada mediante tratamiento térmico. Se sintetizó el HDL Mg/Fe 3:1 por coprecipitación y fue tratado térmicamente a 80°C, 230°C, 300°C, 350°C y 700°C para observar sus características y cambios sucesivos. La caracterización fisicoquímica se realizó por DRX, FTIR, DTA-TGA, Fisorción de nitrógeno para medición de porosidad y área superficial método BET. Para evaluar el desempeño del hidróxido doble laminar Mg/Fe 3:1 y sus óxidos mixtos como material adsorbente, se realizó una prueba de contacto al equilibrio con una solución de arsénico (NaAsO<sub>2</sub>) en distintas concentraciones por 24 horas. Se constató por DRX el cambio en la estructura debido al tratamiento térmico especialmente entre los 300°C y 350°C donde se tuvo la mayor adsorción de arsénico.

**Introducción:** Los primeros estudios sobre HDL sintéticos se realizaron a partir del año 1930 con Feitknecht y Después de la segunda guerra mundial con Brindley, Miyata, Taylor, M. A. Drezdson, Reichle, Allmann, Bish, Pinnavaia y Jones. Los HDL están formados por laminas con estructura de tipo Brucita Mg(OH)<sub>2</sub> y contienen en sus espacios interlaminares agua y especies aniónicas como CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>1-</sup> o Cl<sup>-</sup>. Estas láminas cargadas positivamente requieren de los aniones interlaminares para neutralizar su carga. Los HDL no son muy abundantes en la naturaleza, pero se pueden sintetizar a costos relativamente bajos. Representación por la fórmula general:  $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{x-} A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O$   
Allmann determinó la estructura de la arcilla aniónica natural Mg/Fe en relación 3 a 1 denominada piroaurita con fórmula (Mg<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>)CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O. La celda unitaria se define romboédrica R-3m (Allmann R., 1967) con parámetros de red "a" = 3.109Å y "c" = 23.41Å. El valor c/3 es la distancia entre dos láminas adyacentes. Estudios revelan un factor anisotrópico para este compuesto que confirma desorden en el espacio interlaminar, puede considerarse cuasi líquido (Bellotto M., 1996). Este

compuesto sintético tiene aplicaciones, como: catálisis heterogénea, intercambio iónico, adsorción etc. (Crepaldi E. L., 1997). Estas aplicaciones dependen de la evolución térmica del compuesto y su estructura y de la intercalación de aniones específicos en los espacios interlaminares. Se ha demostrado el gran potencial que presenta este material para formar complejos de coordinación con el oxoanión de arsénico (Heredia A., 2017). Es importante destacar que debido a las propiedades que presentan los HDL y sus óxidos mixtos, el arsénico adsorbido puede ser desorbido o desplazado en una rehidratación. La efectividad de la adsorción y desorción está directamente relacionada con la evolución térmica del HDL, ya que ésta determina características como: estructura molecular y área superficial.

### **Metodología: SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL MESOPOROSO.**

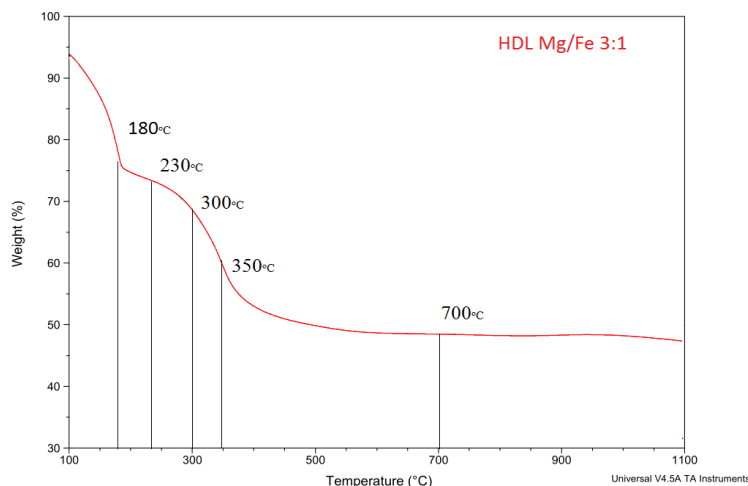
La síntesis del hidróxido doble laminar con relación Mg/Fe = 3 se llevó a cabo por el método de coprecipitación, mezclando sales precursoras de  $Mg^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ , 0.25 mol  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  y 0.75 mol  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , en una solución de agua desionizada. Esta solución es mezclada para la coprecipitación con otra solución de NaOH y  $Na_2CO_3$  en constante agitación a temperatura ambiente. El pH se controla agregando HCl o NaOH manteniéndolo a 11.5. Finalmente el precipitado es secado a 80°C por 24h y triturado. Se calcinó el material obtenido a 230°C, 300°C, 350°C y 700°C por 4 horas con una rampa de calentamiento escalonada de 10°C por minuto. Para identificar cada muestra se emplearon números separados por guiones, primero el número de síntesis, seguido de la temperatura de calcinación.

La caracterización por DRX se realizó con un difractómetro RIGAKU ULTIMA IV, lámpara  $Cu\alpha=1.54\text{Å}$ . El análisis de espectroscopia de infrarrojo se realizó en un equipo Bruker modelo TENSOR 27 Hyperion 7000. Para el análisis termogravimétrico se empleó un termoanalizador Modelo SDT Q600, TGA, marca TA Instruments.

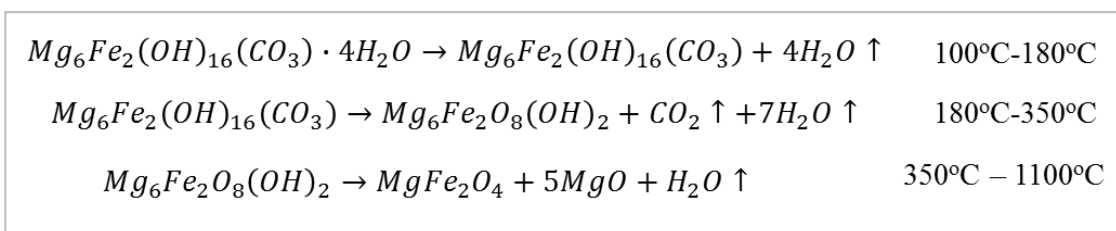
Para evaluar el desempeño del hidróxido doble laminar Mg/Fe 3:1 y sus óxidos mixtos como material adsorbente, se realizó una prueba de contacto al equilibrio con una solución de arsénico ( $NaAsO_2$ ) en concentraciones de:  $\approx 800, 400, 200, 100, 50$  y  $25$  ppm. Los materiales adsorbentes utilizados son: 1-100-, 1-350- y 1-700-. La cantidad de material adsorbente utilizado por ensayo  $\approx 0.01g$  en 10ml de solución y un tiempo de contacto de 24h. La determinación de arsénico remanente por absorción atómica PinAAcle6000

### **Discusión y Resultados:**

El análisis termogravimétrico (figura 1) muestra la evolución térmica del material, que está marcada por cuatro etapas: La evaporación del agua adsorbida en la superficie hasta los 100°C con la pérdida del 6% en peso. La segunda etapa es la eliminación del agua estructural de las interlaminas y deshidroxilación parcial de las láminas, correspondiente a un 20% en peso, alrededor de los 180°C. En la tercer etapa se da la deshidroxilación y la decarbonatación, 17% en peso, que implica la pérdida total de la estructura laminar al final de la etapa y la aparición de los óxidos y óxidos mixtos de los cationes, arriba de los 355°C. La pérdida de masa es un reflejo del colapso de la estructura primaria del compuesto. En la figura 2 se muestran reacciones asociadas al proceso de descomposición térmica

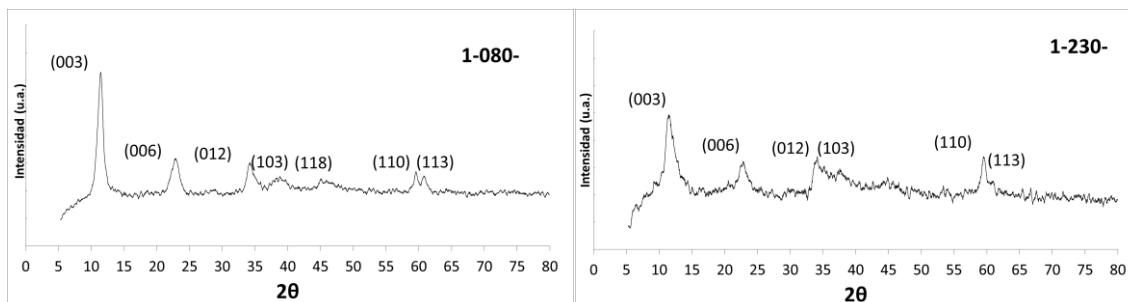


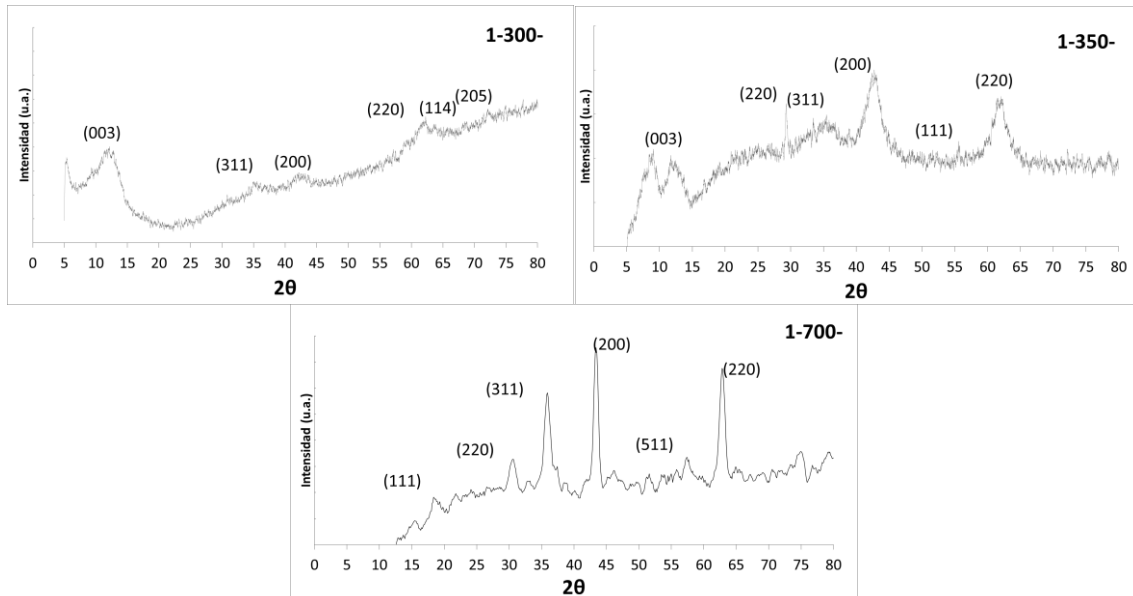
**Figura 1.** Análisis Termogravimetrico del hidróxido doble laminar Mg/Fe



**Figura 2.** Reacciones asociadas al proceso de descomposición térmica del hidróxido doble laminar Mg/Fe propuestas por Ramírez E., 2019.

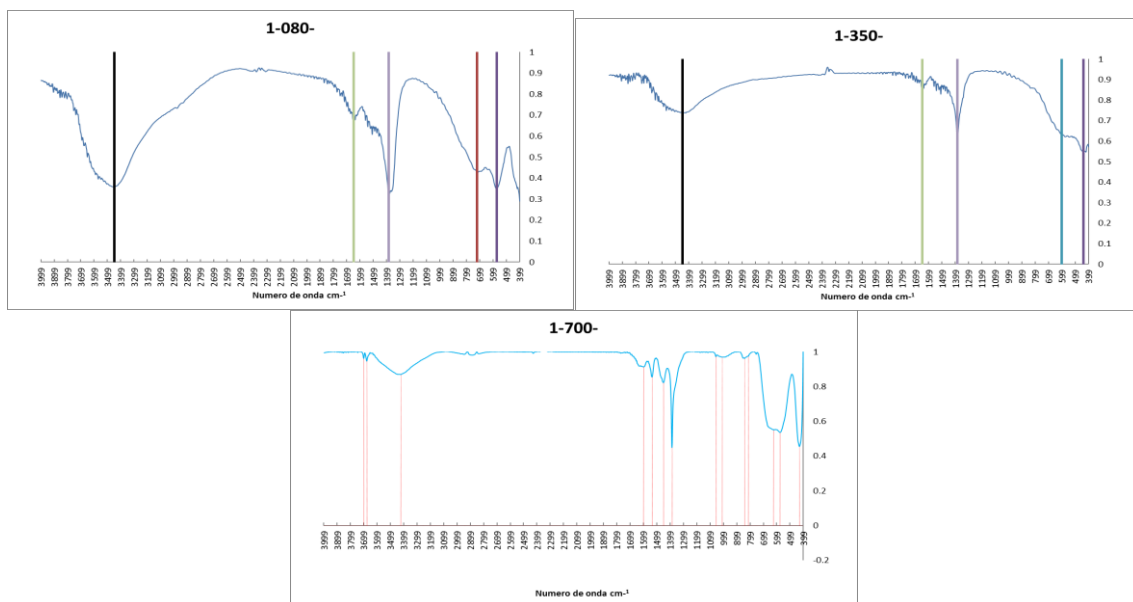
Para la asignación de fases e índices de miller se compararon los difractogramas obtenidos con las tarjetas: Pyroaurita AMCS D 0014447, Sjörgenite AMCS D 0014446, Maghemite AMCS D 0007898 y Periclase AMCS D 0000501(W. HOFMEISTER 1992). El material 1-080- presenta 72% de la fase pyroaurita y 28% de Sjörgenita. Una distancia interlamina  $d_{003}$  de 7.776 Å y una  $d_{110}$  de 1.557 Å, que corresponde a la distancia entre cationes dentro de las láminas. . Para las muestras subsiguientes 1-230- y 1-300- la  $d_{003}$  se reduce 7.669 y 7.174 correspondientemente, que en relación al TGA esta reducción de la distancia interlamina se atribuye a la pérdida de material y el inicio del colapso de la estructura. Para las muestras 1-350- y 1-700- se aprecia la aparición de los picos(311), (200) y (220), que son característicos de las fases periclase y maghemita, lo que indica la desaparición parcial y completa respectivamente de la estructura laminar (figura 3).





**Figura 3.** Patrones de DRX para el HDL Mg/Fe en las diferentes temperaturas de tratamiento térmico; 80°C, 230°C, 300°C, 350°C y 700°C.

Los espectros de infrarrojo (figura 4) muestran una clara diferencia en la intensidad de las bandas en  $3446.6$  y  $1384.8\text{cm}^{-1}$  pertenecientes a las interacciones de tensión O-H de las moléculas de agua y grupos hidroxilo, y de tensión C-O de los carbonatos interlaminares respectivamente. Ésta marcada diferencia confirma la pérdida del agua intersticial, del agua interlaminar y la descarbonatación en el material tratado a  $350^\circ\text{C}$ . Las bandas debajo de  $800\text{cm}^{-1}$  son características de la interacción M-O, para el material 1-350- destaca un hombro en  $599$  coincidente con la interacción Mg-O de la periclusa.



**Figura 4.** Espectroscopia de IRTF de las muestras de HDL Mg/Fe a  $80^\circ\text{C}$  y a las temperaturas de tratamiento térmico de  $350^\circ\text{C}$  y  $700^\circ\text{C}$ .

En la tabla 1 pueden apreciarse los resultados de la prueba de adsorción, en donde se exhibe la cantidad de material adsorbente M en gramos, la concentración inicial  $C_0$  y en equilibrio  $C_e$  en mg/l de arsénico, la fracción de remoción y la capacidad q en mg/g. La prueba de adsorción de arsénico muestra que por mucho el mejor material adsorbente fue aquel tratado a 350°C. Se atribuye este desempeño a la presencia de sitios activos en las láminas antes de originarse completamente los óxidos de Fe y Mg en una estructura poco cristalina y más bien amorfa proveniente de la estructura laminar. La ventaja de este tipo de materiales frente al uso de óxidos de hierro para la adsorción de arsénico es la posibilidad de la recuperación de la estructura laminar al rehidratar el material en una solución de carbonatos con la consecuente desorción del arsénico.

**Tabla 1.** Adsorción de As en HDL Mg/Fe a 100, 350 y 700°C; la cantidad en g de material (M) adsorbente; la concentración inicial  $C_0$  en mg/L; la concentración en el equilibrio  $C_e$ ; la capacidad “q” de adsorción del material en mg de adsorbato por g de adsorbente; y la fracción de adsorción

Muestra	M (g)	$C_0$ (mg/L)	$C_e$ (mg/L)	$1-(C_e/C_0)$	q (mg/g)
1-700-	0.0103	744.15	718.55	0.03	24.85
	0.0102	372.08	357.64	0.04	14.15
	0.0097	186.04	159.25	0.14	27.62
	0.0102	93.02	75.79	0.19	16.89
	0.0101	46.51	35.07	0.25	11.33
	0.01	23.25	13.25	0.43	10.01
1-350-	0.0097	744.15	532.51	0.28	218.18
	0.0101	372.08	196.46	0.47	173.88
	0.0106	186.04	61.69	0.67	117.31
	0.0104	93.02	24.45	0.74	65.94
	0.0106	46.51	12.33	0.73	32.24
	0.0104	23.25	6.53	0.72	16.08
1-080-	0.01	744.15	705.16	0.05	38.99
	0.0101	372.08	343.95	0.08	27.85
	0.0101	186.04	158.06	0.15	27.70
	0.0109	93.02	63.62	0.32	26.97
	0.0103	46.51	23.57	0.49	22.27
	0.0101	23.25	9.38	0.60	13.74

### Conclusiones:

- El sólidos 1-350- tratado a 350°C tiene el mejor desempeño con 74% de remoción de As de una  $C_0$  de 93ppm y con 0.01g del HDL. Y para la mayor  $C_0$  empleada de 744.15ppm tuvo un 28% de remoción con una  $q=218.18\text{mg/g}$ .
- Dado el bajo desempeño en adsorción de los materiales 1-080- y 1-700- y su alta cristalinidad con respecto del material 1-350- se entiende que la estabilidad estructural reduce los sitios activos disponibles para la coordinación con el As.
- La mayor actividad adsorbente del material proveniente del HDL Mg/Fe 3:1 tipo piroaurita tiene lugar en el intermediario amorfo a 350°C justo antes del

colapso total de la estructura laminar, donde se aprecian aun la presencia de hidroxilos laminares.

### **Agradecimientos:**

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, a la División de Ingenierías y la División de Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad de Guanajuato, al Laboratorio Nacional De Investigación Y Caracterización De Minerales Y Materiales (LICAMM), El Laboratorio Nacional de Caracterización de Propiedades Físicoquímicas y Estructura Molecular (LACAPFEM UG-UAA-CONACYT).

### **Referencias:**

- ALLMANN, R. (1968). The Crystal Structure of Pyroaurite. *Acta Crystallographica Section B*, 972-977.
- Bellotto, M., Rebours, B., Clause, O., Lynch, J., Bazin, D., & Elkaïm, E. (1996). Hydrotalcite Decomposition Mechanism: A Clue to the Structure and Reactivity of Spinel-like Mixed Oxides. *The Journal of Physical Chemistry ACS*, 8535-8542.
- Crepaldi, E., & Valim, J. (1998). Layered double hydroxides: Structure, synthesis, properties and applications. *QUIMICA NOVA*, 300-311.
- Esthela, R.-R., Francisco, T.-M., Norma, G.-O., G., M.-C. H., & Julio, C.-R. (2019). Photocatalytic Degradation of 2,4,6-Trichlorophenol by MgO–MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Derived from Layered Double Hydroxide Structures. *Catalysts MDPI*, 1-20.
- Fernández, J. M., Ulibarri, M. A., Labajos, F. M., & Rives, V. (1998). The effect of iron on the crystalline phases formed upon thermal decomposition of Mg–Al–Fe hydrotalcites. *Journal of Materials Chemistry*, 2507–2514.
- HEREDIA, A., GÓMEZ AVILA, J., GARAY, F., & CRIVELLO, M. (2017). EVALUACIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS DE Mg-Al-Fe EN LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN AGUA. *PROIMCA – PRODECA 2017*, 1-8.
- Hudcová, B., Vítková, M., Ouředníček, P., & Komárek, M. (2019). Stability and stabilizing efficiency of Mg-Fe layered double hydroxides and mixed oxides in aqueous solutions and soils with elevated As(V), Pb (II) and Zn(II) contents. *Science of the Total Environment*, 1511-1519.
- Manoj Kumar Yadav, A. K. (2020). Remediation of carcinogenic arsenic by pyroaurite-based green adsorbent: isotherm, kinetic, mechanistic study, and applicability in real-life groundwater. *Environmental Science and Pollution Research*, 24982-24998.
- Shi, X., Wanga, C., Zhangc, J., Guoa, L., Lind, J., Pane, D., . . . Guo, Z. (2020). Zwitterionic glycine modified Fe/Mg-layered double hydroxides for highly selective and efficient removal of oxyanions from polluted water. *Journal of Materials Science & Technology*, 8-15.
- T. HIBINO, A. T. (2000). Calcination and rehydration behavior of Mg-Fe-CO<sub>3</sub> hydrotalcite-like compounds. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS* 19,, 1403– 1405.
- Weidner, E., & Ciesielczyk, F. (2019). Removal of Hazardous Oxyanions from the Environment Using Metal-Oxide-Based Materials. *Materials MDPI*, 1-32.