

Síntesis y caracterización de materiales bifuncionales basados en arcillas catiónicas / aniónicas y su aplicación en la adsorción simultánea de Cd(II) y As(V)

Synthesis and characterization of bifunctional materials based on cationic / anionic clays and their application in the simultaneous adsorption of Cd(II) and As(V)

Alejandra Elizabeth Liñán-González¹, Erika Padilla-Ortega², Aurora Robledo-Cabrera³, José Guadalupe Ramírez-González⁴

^{1,2,4} Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Manuel Nava Martínez No. 6 Zona Universitaria, C.P. 78210 San Luis Potosí, México.

Tel. 4441703270, correo: ¹A182334@alumnos.uaslp.mx, ²erika.padilla@uaslp.mx

³ Instituto de Metalurgia, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Manuel Nava Martínez No. 8 Zona Universitaria, C.P. 78210 San Luis Potosí, México.

Palabras clave: Arcillas naturales/HDL, híbrido, bifuncional, adsorción.

Key words: Clays/LDH, hybrid, bifunctional, adsorption.

INTRODUCCIÓN

Las arcillas son conocidas desde hace varias décadas y han abarcado un sin fin de aplicaciones, destacando en el tratamiento de agua. Esto se debe principalmente a su propiedad elevada de intercambio catiónico. En este sentido, se utilizan para la eliminación de metales pesados, colorantes y una gran cantidad de contaminantes de las aguas residuales. El hidróxido doble laminar (HDL) es también conocido como “arcilla aniónica o arcilla sintética”, ya que presenta propiedades similares a las arcillas naturales como estructura laminar y capacidad de intercambio de iones, ésta última debido a la presencia de aniones interlaminares que balancean las cargas positivas de los hidróxidos metálicos de las láminas. La contaminación del agua es uno de los mayores problemas ambientales causando serios problemas a la salud de los seres vivos. Conforme el crecimiento industrial, la lista de los contaminantes ambientales se ha ido expandiendo, generado nuevos desafíos científicos para la eliminación de estas sustancias. Se han utilizado diferentes técnicas para su eliminación, siendo la adsorción la más efectiva cuando se tiene bajas concentraciones. La adsorción ocurre cuando la afinidad del contaminante (adsorbato) por la superficie de un material adsorbente es mayor que por la solución en la que reside. Los metales pesados en solución acuosa pueden comportarse como cationes o aniones (metaloides), por lo que el empleo de un solo adsorbente no es suficiente para la remoción de estos contaminantes. Con la finalidad de mejorar las propiedades de las arcillas como adsorbente y que cubran las necesidades actuales, se han desarrollado materiales híbridos. Cuando se juntan dos materiales o más con diferente naturaleza e interactúan a nivel molecular, se crea un material híbrido, el cual adquiere propiedades superiores al de un material puro. Así, aprovechando las propiedades fisicoquímicas de las arcillas naturales y HDL, en este trabajo se investigó la síntesis de materiales híbridos nanoestructurados mediante la intercalación del HDL en arcilla natural de diferente morfología (sepiolita, bentonita y halloysita), obteniendo un material con propiedades duales y aplicarlo en la adsorción simultánea de metales pesados catiónicos y aniónicos en solución acuosa (cadmio y arsénico).

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Adsorbato y adsorbentes: Se emplearon Nitrato de Arsénico de grado analítico suministrado por Merck y Nitrato de Cadmio tetrahidratado suministrado por Sigma Aldrich. Se emplearon como adsorbentes materiales híbridos de hidróxido doble laminar (HDL) con bentonita, sepiolita y halloysita. La bentonita proviene de un yacimiento ubicado en Guadalupe, San Luis Potosí, México y suministrada por la empresa ABAPSA, S.A. de C.V, la Sepiolita por SEPIOLSA de un yacimiento de Madrid España y la halloysita es distribuida por el grupo Sigma-Aldrich de yacimientos de E.U.A. Los materiales se sintetizaron por coprecipitación in-situ y ensamblaje.

Caracterización: Los materiales de partida, así como los materiales híbridos obtenidos en este trabajo se caracterizaron fisicoquímicamente por difracción de rayos X para evaluar la cristalinidad de los materiales; FTIR para la identificación los grupos funcionales y posibles interacciones entre ellos; análisis termogravimétrico (TGA) y microscopía electrónica de barrido (MEB) con la finalidad de describir la estabilidad térmica y la morfología superficial, respectivamente. Además, la distribución de carga superficial en los materiales se obtuvo a partir del potencial zeta (PZ), además, se cuantificó la capacidad de intercambio catiónico (CIC) y aniónico (CIA), para determinar la cantidad de iones disponibles para el intercambio con otros iones en solución.

Equilibrio de adsorción individual y simultaneo: Para obtener los datos experimentales del equilibrio de adsorción individual y simultaneo de Cd(II) y As(V) sobre las arcillas se utilizó un adsorbedor de lote, el cual consiste en un tubo de centrifuga de 50 mL, se agregó una solución individual o simultanea de concentración inicial conocida y una cierta masa de adsorbente. Posteriormente, los adsorbedores se colocaron en una gradilla que se sumergió parcialmente en un baño a temperatura constante, la solución se dejó en contacto con el adsorbente por un periodo de 7 días. Los experimentos se realizaron a pH 7 y 25°C. Pasando este tiempo se tomó una muestra para analizar la concentración final. Finalmente, por medio de la concentración final de la sulfonamida se obtuvo por medio de un balance de masa como el mostrado a continuación:

$$q = \frac{(V_0C_0 - V_eC_e)}{m} \quad (1)$$

RESULTADOS Y DISCUSION

Se logró la síntesis de materiales híbridos bifuncionales a partir de HDL y arcillas naturales por in-situ y ensamblaje. Los resultados de la caracterización por DRX de los materiales híbridos y de partida corroboró la presencia de las especies cristalinas en los materiales, las cuales fueron hidrotalcita, montmorillonita, sepiolita y halloysita, e impurezas típicas presentes en estos minerales, como la periclasa, cuarzo, feldspatos y dolomita. Mediante la espectroscopía de infrarrojo se identificó el corrimiento de bandas de los grupos –OH demostrando la presencia de interacciones entre los OH⁻ del HDL y de las arcillas, presentes principalmente en los silanoles y aluminos de los bordes de estas. En las fotomicrografías SEM de los materiales de partida corroboró la morfología laminar tanto para el HDL y bentonita. Las fotomicrografías de los materiales híbridos, reveló la obtención de un material

amorfo por ensamblaje y por in-situ, el HDL se acomoda sobre la morfología de la arcilla natural, ilustrado en la figura 1.

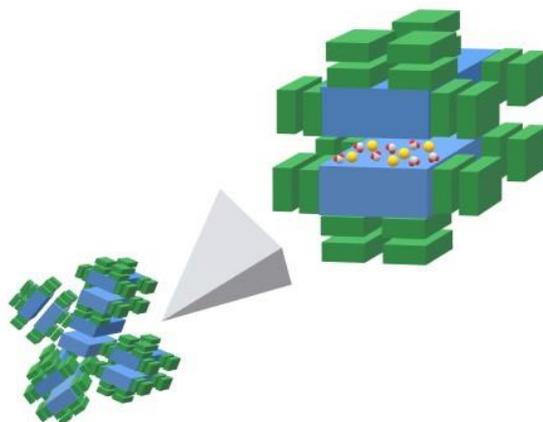


Figura 1. Representación esquemática de la morfología del HDL sobre la bentonita.

El análisis termogravimétrico reveló mayor estabilidad térmica en los materiales híbridos con un 50% W superando al HDL, por la aportación de la arcilla, destacando los materiales sintetizados por in-situ. Los resultados del potencial zeta reveló la modificación en los PIE de los materiales híbridos con 50% W de arcilla, siendo cercano a un pH de 7 indicando un comportamiento anfótero. Los análisis de las capacidades de intercambio aniónico de los diferentes materiales híbridos demostraron una mejoría respecto a las arcillas naturales por la aportación del HDL, sin igualar su valor, debido a bloqueos en algunos sitios disponibles del HDL. La adsorción individual de Cd(II) sobre los materiales de partida e híbridos, demostraron que las arcillas naturales controlan el mecanismo principal de adsorción siendo el intercambio catiónico. La adsorción individual de As(V) sobre los materiales de partida e híbridos, demostró que el mecanismo de adsorción se atribuye al intercambio aniónico del HDL. En la adsorción simultánea de As(V) y Cd(II) no existe competencia por los sitios de adsorción, adsorbiéndose de forma similar o ligeramente mayor en comparación con la adsorción individual, como se observa en la figura 2. Los resultados de isothermas de adsorción de Cd(II) demostraron que los materiales híbridos sintetizados por in-situ, superaron a los materiales de partida. Con todos los resultados de adsorción, revelo que el desarrollo del material híbrido en algunos casos bloquea los sitios de adsorción de los materiales de partida, no obstante, bajo ciertas condiciones de síntesis los sitios quedan a disposición para adsorber metales y metaloides.

CONCLUSIONES

La síntesis de materiales híbridos bifuncionales a partir de HDL y arcillas naturales, se logró por las dos rutas propuestas: coprecipitación in-situ y ensamblaje. Con la caracterización fisicoquímica se encontró que las diferencias en las rutas de síntesis, modifica las propiedades resultantes, mientras que la morfología de los materiales de partida es un factor independiente. En el análisis de DRX corroboró la obtención de un material amorfo por ensamblaje, mientras que, por in-situ el HDL se acomoda sobre la morfología de la arcilla

natural. Los nanomateriales HDL/arcillas resultantes favoreció la formación de materiales con capacidad para adsorber cationes y aniones tanto de forma individual como simultánea. Los resultados globales de adsorción revelaron que el desarrollo del material híbrido en algunos casos bloquea los sitios de adsorción de los materiales de partida, no obstante, bajo ciertas condiciones de síntesis los sitios quedan a disposición para adsorber metales y metaloides.

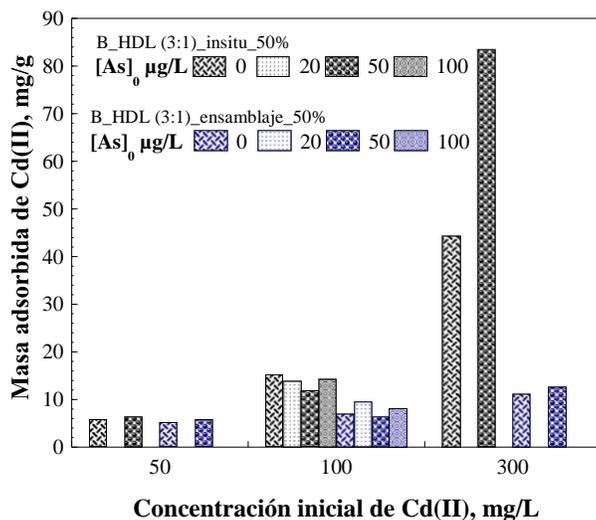


Figura 2. Adsorción de Cd(II) y As(V) a pH 7 y 25°C.

BIBLIOGRAFÍA

Chubar N.; Gilmour R.; Gerda V.; Omastoava M.; Heister K.; Man P. (2017); *Layered double hydroxides as the next generation inorganic anion exchangers: Synthetic methods versus applicability*. Advances in Colloid and Interface Science. 245: 62-80.

Gómez-Avilés A., Aranda P.; Ruiz-Hitzky E. (2016); *Layered double hydroxide/sepiolite heterostructured materials*. Applied Clay Science. 130: 83-92.

Uddin M. K. (2017); *A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade*. Chemical Engineering Journal. 308: 438-462.

Zubair M.; Daud M.; McKay G.; Shehzad F.; Al-Harhi M. A. (2017); *Recent progress in layered double hydroxides (LDH)-containing hybrids as adsorbents for water remediation*. Applied Clay Science. 143: 279-292.