

PROPIEDADES DE SUPERFICIE DE CENIZA VOLCANICA TRATADA CON Fe(III). POTENCIALIDAD EN LA ADSORCION DE As.

Edgardo Soto¹, María Gonzalez^{2,3}, Laura Coccaro², Maria Canafoglia² Irma Botto²

¹PlaPiMu (CICPBA-FCE-UNLP), Centenario y 508, Gonnet (1897).
els@quimica.unlp.edu.ar

²CEQUINOR (CONICETLaPlata-FCE-UNLP), 47 y 115, La Plata (1900).

³INREMI (CICPBA-FCNyM-UNLP), 64 y 120 La Plata (1900).

Introducción

La presencia de arsénico en acuíferos en concentraciones mayores a 10 ppb es nociva para la salud humana requiriendo su remoción. Entre las estrategias de tratamiento, el procedimiento de adsorción es el más simple y económico. Diferentes especies minerales conteniendo hierro han sido estudiadas como adsorbentes (1). El empleo de aluminosilicatos naturalmente ricos en hierro o modificados con hierro ha conducido al desarrollo de adsorbentes efectivos (2). La afinidad de los oxoaniones de arsénico, en particular As(V), hacia los grupos Fe-OH se manifiesta a través de la formación y estabilidad de complejos bidentados de esfera interna. Los compositos resultantes conducen a adsorbentes ecocompatibles y de bajo costo, cuyo rendimiento depende de diversos factores entre los que se destacan las propiedades de superficie.

Se reporta el estudio de algunas propiedades de superficie de ceniza volcánica modificada por un tratamiento "in situ" con especies Fe(III), conducente a la formación de ferrihidrita nanocristalina. El empleo de técnicas como BET y SEM-EDS contribuye a la caracterización fisicoquímica del material y al análisis de su potencialidad en el proceso de remoción del contaminante.

Experimental

El material volcánico (MV) procedente de la erupción del CVPCC fue secado a 60°C y se seleccionó la fracción 0,105-1,680 mm. Fue modificado mediante tratamiento con Fe(III) para la obtención de ferrihidrita, utilizando solución de FeCl₃.6H₂O en medio de KOH 1M (relación Fe⁺³/OH⁻=1/3), ajustando el pH a 7 (3). Con fines comparativos se sintetizó ferrihidrita empleando la misma técnica. La muestra modificada (Fe-MV) fue lavada hasta la eliminación total de cloruros y secada. Ambas muestras fueron caracterizadas mediante diferentes técnicas fisicoquímicas de análisis (DRX, ICP-AES, micro-Raman) así como SEM-EDS y BET. El cálculo de la distribución de tamaño de poro se realizó mediante el método DFT (Density Functional Theory).

Resultados y discusión

El estudio mineralógico de MV y Fe-MV no muestra variaciones, siendo plagioclasa, piroxeno y cuarzo las especies cristalinas dominantes. La Tabla 1 presenta los resultados del análisis ICP-AES. Puede apreciarse un incremento en el contenido de hierro por efecto de la activación (~5%).

Tabla 1. Análisis ICP de elementos mayoritarios (% óxidos).

%	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	LOI
MV	65,9	14,43	6,98	3,14	1,13	4,99	2,28	0,80	0,15	0,16	0,04
Fe-MV	62,0	13,95	11,68	3,07	1,00	4,38	2,41	0,73	0,14	0,15	0,49

LOI: pérdida de peso por ignición a 1000 °C

La Figura 1 corresponde a las micrografías SEM de MV y Fe-MV. Puede apreciarse que la fase de hierro cubre parcial o totalmente las vesículas de MV. La Figura 2 muestra un detalle del material depositado preferentemente en las vesículas. La distribución del hierro en superficie y vesículas se confirma mediante EDS (Tabla 2), alcanzando valores del orden del 30 al 50% de hierro. El espectro micro-Raman revela la especie de hierro (líneas en ~ 370 , 500 y 700 cm^{-1}) (4) mientras que las restantes señales se asignan a los aluminosilicatos.

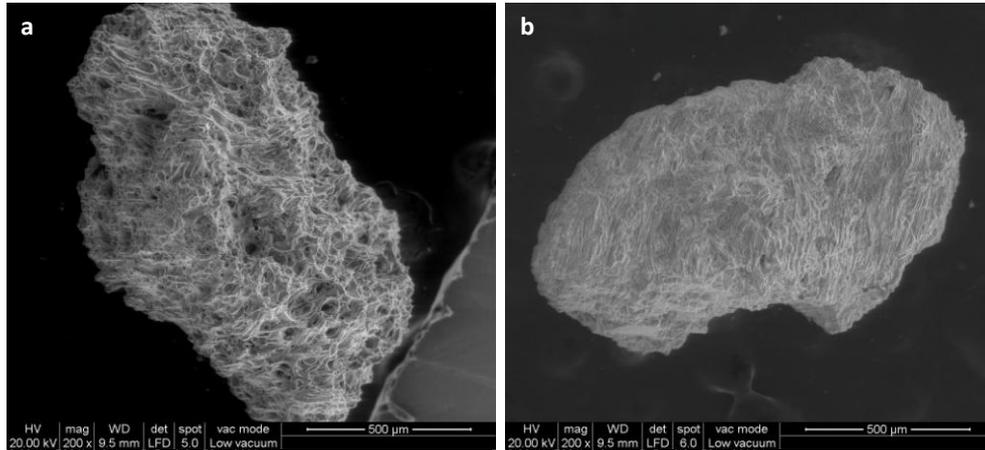


Figura 2. Micrografía del material MV (a) y Fe-MV (b).

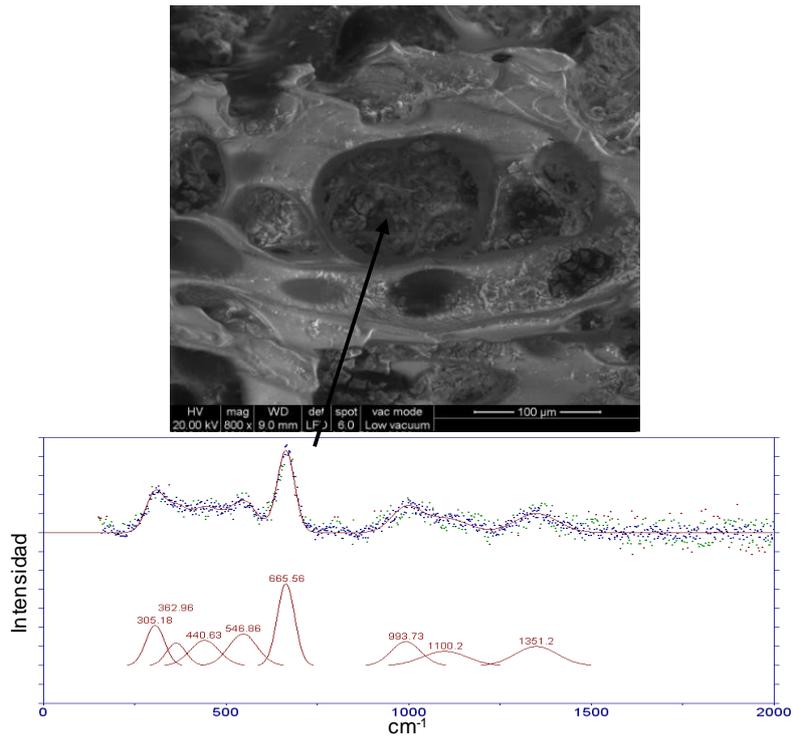


Figura 3. Micrografía SEM y espectro micro-Raman de Fe-MV.

Tabla 2. Análisis químico por EDS.

%	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
MV	8,1	0,7	15,7	60,7	1,9	2,7	0,8	9,4
Fe-MV (superficie)	6,9	0,5	12,4	47,7	4,4	1,9	0,2	26,0
Fe-MV (vesículas)	5,9	0,4	8,1	24,1	1,4	0,5	0,1	59,5

La Tabla 3 presenta los resultados de las determinaciones de la superficie específica BET, el volumen total de poros (Vp) y el tamaño promedio de poro (Dpp) para ferrihidrita, MV y Fe-MV. Es evidente el incremento de la superficie específica como consecuencia de la modificación química, el que se acompaña por un aumento en el volumen total de poros y una disminución del diámetro medio de poro, efecto que favorece la presencia de sitios activos para la adsorción del arsénico. Es evidente que las nano-partículas de la ferrihidrita se depositan sobre los macro y meso poros de MV disminuyendo su diámetro y aumentando la superficie específica. Consecuentemente, disminuye el Dpp, aumentando marcadamente el Vp.

Tabla 3. Propiedades de superficie.

Muestra	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	Vp ($cm^3 g^{-1}$)	Dpp (Å)
Ferrihidrita	322,44	0,19000	28,47
MV	0,76	0,00178	107,29
Fe-MV	4,94	0,00317	45,95

Las curvas de la Figura 3 representan el incremento del volumen de poro vs el ancho de poro. Se observa que la ferrihidrita se caracteriza por la ausencia de macroporos, el predominio de mesoporos con escasos microporos, en tanto la muestra MV presenta una gran distribución de meso y macroporos, responsable de la baja S_{BET} . La muestra activada, presenta una situación intermedia. El agregado de ferrihidrita disminuye la cantidad de macroporos y reduce el tamaño de los mesoporos, contribuyendo al incremento de la S_{BET} .

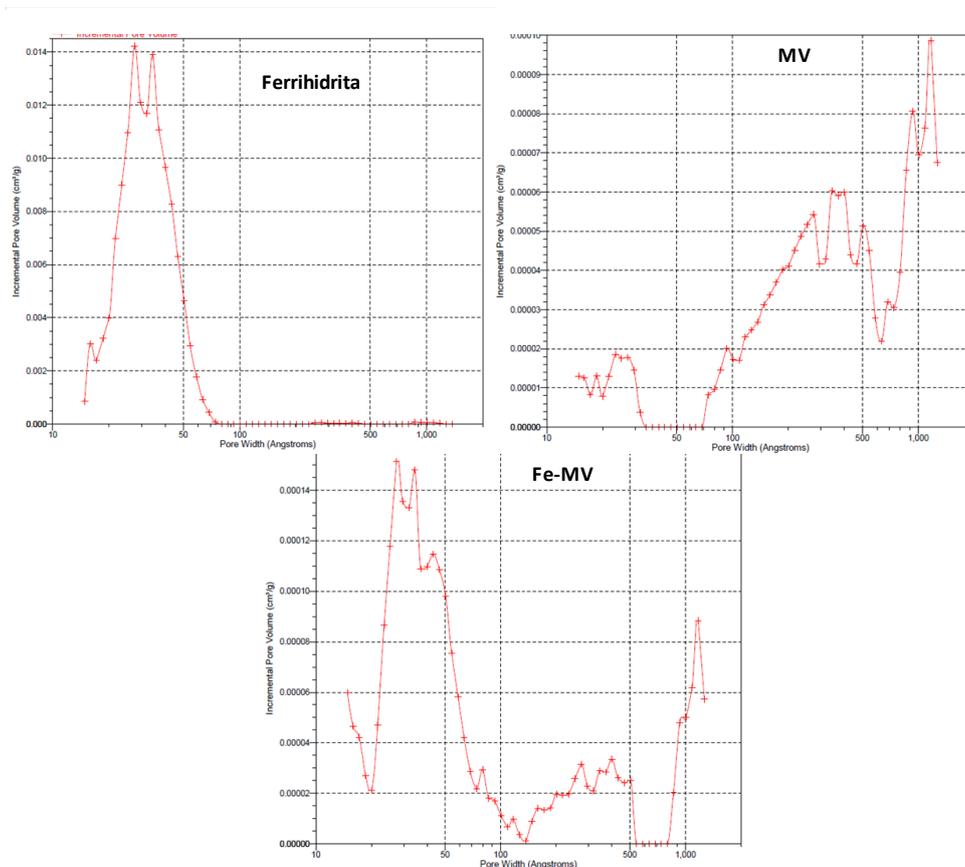


Figura 3. Incremento del volumen de poro vs el ancho de poro.

Estudios previos demostraron que a diferencia del material volcánico sin modificar, la evaluación de Fe-MV en la remoción de As resultó efectiva, conduciendo a concentraciones finales inferiores a 10 ppb en el rango de pH comprendido entre 3 y 9 (5).

Conclusiones

Los efectos de superficie provocados por la depositación de una pequeña cantidad de la fase de hierro ferrihidrita, demuestran que la modificación del material volcánico representa una alternativa promisorio y de bajo costo en el desarrollo de materiales naturales adsorbentes para la remoción de arsénico en aguas.

Agradecimientos: PICT 2011-2186 (ANPCyT) y CINDECA por las medidas BET.

Referencias

1. Aredes *et al.*, 2012. *J Cleaner Production* 29-30: 208-213.
2. Botto *et al.*, 2013. *J Environ Sc Engineering A* 2(12A): 744-752.
3. Schwertmann and Cornell, 2000. *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*, 2nd ed., WILEY-VCH, Weinheim, Germany.
4. Das and Hendry, 2011. *Chem. Geol.* 290: 101-108.
5. González *et al.*, 2014. XII JATRAMI. Octubre 2014. En prensa.