

## EVALUACIÓN DE SÍLICE DOPADA CON ÓXIDOS DE HIERRO Y PARES METÁLICOS, COMO ABSORBENTE DE IONES ARSENIATOS EN MEDIOS ACUOSOS

### EVALUATION OF DOPED SILICA WITH IRON OXIDES AND METALLIC PAIRS AS ABSORBENT OF ARSENATE IONS IN AQUEOUS MEDIA

F. Prieto-García\*, S. S. Serrano-López y A. J. Gordillo-Martínez

*Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Centro de Investigaciones Químicas, Carretera Pachuca-Tulancingo km. 4.5, Ciudad Universitaria, C.P. 42076, Pachuca, Hidalgo, México.*

Recibido 14 de Septiembre 2006; Aceptado 9 de Julio 2007

#### Resumen

La sílice dopada con óxidos de hierro obtenida por la vía sol-gel en condiciones optimizadas fue evaluada como material absorbente de iones arseniatos presentes en medios acuosos. Se evaluó también la incorporación de un par metálico lo que fue realizado mientras se sintetizaba la sílice dopada con hierro, se utilizó cobre, manganeso y níquel. De los sólidos obtenidos el más efectivo como absorbente, resulta el de sílica gel dopada con hierro, con un 57% m/m de As total retenido, seguido del sólido del par hierro-cobre con un 33% m/m de As retenido. Estos sólidos mostraron las mejores capacidades de retención efectiva (CRE) para iones arseniato, con valores de 148.169 y 105.310 mg As Kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

*Palabras clave:* hierro ocluido, sol-gel, retención, absorción.

#### Abstract

The doped silica with iron oxides obtained by means of sol-gel in optimized conditions was evaluated as absorbent material of arsenate ions present in aqueous solutions. In addition, the incorporation of the metallic pair, which was carried out while the doped silica was synthesized with iron, was evaluated; copper, manganese and nickel were utilized. From the solids obtained the most effective absorbent, is the doped silica with iron, with a 57% m/m of total retained As, followed by the solid pair iron-copper with a 33% m/m of total retained As. These solids showed the best capacities of effective retention (CRE) for arsenate ions, with values of 148.169 and 105.310 mg As Kg<sup>-1</sup>, respectively.

*Keywords:* occluded iron, sol-gel, retention, absorption.

#### 1. Introducción

En los últimos años el descubrimiento de nuevas técnicas para la obtención de una gran variedad de materiales que tienen como base la formación de óxidos ha sido de gran importancia. Una de las técnicas que destacan en los últimos tiempos es la denominada técnica sol-gel (Livage y Sánchez, 1992; Sarussi, *et al.*, 2000) ya que ofrece la posibilidad de que los compuestos obtenidos sean de un tamaño de partícula controlado, e incluso puedan ser producidos en diferentes formas tales como fibras, placas o polvos con una gran pureza (Buckley y Greenblatt, 1994; Duque, *et al.*, 2001).

Uno de los mayores avances dentro de la técnica sol-gel es la preparación del aerogel de sílice. Al secar los alcogeles bajo condiciones supercríticas se produjeron aerogeles de sílice de calidad óptima. Se mezclan el precursor del alcóxido, el Si(OR)<sub>4</sub>

donde R es generalmente el grupo etilo (tetraetilortosilicato, TEOS), que es catalizado por ácidos o bases, posteriormente se realiza la condensación, para la formación del enlace Si-O-Si, el alcohol y el agua que son formados dentro de la reacción es lo que permite que se formen poros dentro de la red cristalina del producto.

Los geles de sílice no son los únicos en ser estudiados, ya que gracias a esta técnica se han podido obtener compuestos de zirconio y titanio (López, *et al.*, 1992; Cauqui y Rodríguez, 1995) que han sido utilizados principalmente en catálisis; además, en los últimos años se han logrado sintetizar compuestos con características magnéticas (ferritas) por medio de esta técnica (Lee, *et al.*, 1998; Yasumori, *et al.*, 2000, Gopal *et al.*, 2000).

Por otra parte, es conocido que los contenidos de As en medios acuosos como son las aguas potables de Zimapán, Estado de Hidalgo o en la

\* Autor para la correspondencia: E-mail: prietog@uaeh.reduaeh.mx

Cuenca o Región Lagunera, en México, se encuentra en estado de oxidación +5 [As(V)] en forma de  $\text{HAsO}_4^{2-}$  o  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y están por encima de las concentraciones máximas establecidas por la normatividad internacional (Pérez *et al.*, 2003; Pérez, 2004). Las propiedades como agente absorbente de la sílica gel han sido de gran utilidad para la separación y cuantificación de compuestos en diferentes áreas de la química, sin embargo no se conocen columnas que contengan tanto las propiedades que otorga la sílica gel como los compuestos magnéticos, esto hace pensar en la posibilidad de que éstas puedan ser aplicadas en un futuro para la separación y cuantificación de compuestos presentes en la sangre por medio de columnas de HPLC empacadas con sílica-gel dopada con ferritas o goethita, entre otros óxidos de hierro.

Cuando los materiales sólidos son utilizados como fases estacionarias debido a las potencialidades que presentan de poseer cargas enlazadas, bien sean positivas o negativas, y capacidades para intercambiar aniones y/o cationes, su suelen utilizar como relleno en columnas, por ejemplo para cromatografía de líquidos de intercambio iónico. Se llaman así porque las soluciones iónicas contienen un número igual de cargas negativas y positivas, es decir, son eléctricamente neutras; como resultado, los iones del soporte sólido se asocian con algún ión de carga opuesta de la fase móvil (Rubinson y Rubinson, 2000). Las fases de sólidos estacionarias, con cargas negativas se asocian e intercambian cationes de la fase móvil, en tanto los sólidos de cargas positivas se asocian a cargas negativas, denominándoseles intercambiadores catiónicos e intercambiadores aniónicos, respectivamente. Sin embargo el intercambio de iones no es tan sencillo como podría parecer, ya que se verifican simultáneamente reacciones químicas de equilibrios competitivos en las que participan todas las especies iónicas presentes en ambas fases (sólida y líquida). Afortunadamente no es necesario considerar todos los equilibrios, ya que su dependencia del pH es crucial y por tanto, la fase móvil puede ser amortiguada a un pH fijo y controlado cuidadosamente. En la actualidad, una de las aplicaciones que tienen los sólidos intercambiadores de iones en química analítica, es como relleno de columnas de intercambio.

El objetivo general del presente trabajo ha sido la evaluación de sílice dopada con óxidos de hierro por la vía sol-gel, incluyendo la incorporación de un par metálico durante la síntesis de la sílice dopada (se utilizó cobre, manganeso y níquel), en su utilización como materiales absorbente en columnas de vidrio para evaluaciones de intercambio y determinaciones de iones arseniatos en medios acuosos.

## 2. Metodología experimental.

Los sólidos de las síntesis de sílice dopada con hierro, en condiciones optimizadas, y además con los sólidos obtenidos con la formación de un par metálico, secos y caracterizados previamente (Serrano *et al.*, 2005), se evalúan en columnas de vidrio para determinar la eficiencia a la respuesta de adsorción de iones arseniatos en medios naturales acuosos.

La caracterización de los sólidos se realizó por difracción de rayos X (DRX) en polvos, para lo cual previamente se pulverizan en mortero de ágata hasta alcanzar una granulometría de 100 micras; se utilizó un difractor PHILIPS, modelo PW-1710-BASED, con fuente de radiación  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda=0,15406$  nm, filtro de níquel, portamuestra de Aluminio, tensión del generador y corriente de 40 kV y 30 mA, respectivamente, con barridos de ángulos ( $2\theta$ ) de 10 a 700 con integrador de señales acoplado. Se evaluó por microscopía electrónica de barrido (MEB) en un equipo JEOL JSM-820, con un alcance de 300,000 ampliaciones, spot size de  $10^{-2}$  a  $10^{-5}$  amp y una resolución de 20kV, microanalizador EDS, cámara fotográfica y una videoimpresora. Las muestras se analizan a 20 KV, y a una misma distancia de trabajo ( $Wd=39$  mm) y con el mismo número de cuentas (aproximadamente 2500) y aumentos de X350. Los polvos se colocan en un portamuestra y recubierto previamente con oro en un equipo electrodepositador Denton Vacuum, modelo DESK II, a 20 militorrers con un tiempo de 30 segundos. Se utilizó además un analizador de distribución y tamaño de partículas por dispersión de rayos Láser de la firma Beckman Coulter, modelo LS13320. La fuente principal es un diodo de láser de 5 mWats, que emite a longitud de onda de 750 nm.

Para la preparación de las columnas, se pesan 10 gramos de cada sólido y se empaqueta en una micro-columna de vidrio de 15 cm largo y 0.5 cm de diámetro, para hacer eluir 5 ml de una solución de  $[\text{HAsO}_4^{2-}]$  de  $1 \times 10^{-6}$  Molar.

Se calculó la eficiencia de las microcolumnas con base a la de retención de As (RAS), mediante la siguiente expresión:

$$\%RAS = \left[ \frac{(C_{mi} - C_{fe})}{C_{mi}} \right] \times 100 \quad (1)$$

donde

$C_{fe}$  es la concentración de la fracción eluida en  $\text{mg l}^{-1}$   
 $C_{mi}$  es la concentración de la muestra inicial en  $\text{mg l}^{-1}$   
 Así mismo se evaluó por cálculos, la capacidad de retención efectiva (CRE) de los sólidos en las microcolumnas. Para ello se utilizó la expresión siguiente:

$$CRE = (RAS) / Psc \quad (2)$$

donde:

RAS es la retención de arsénico en columnas (en mg)

$P_{sc}$  es el peso de cada sólido empacado en las microcolumnas (en Kg)

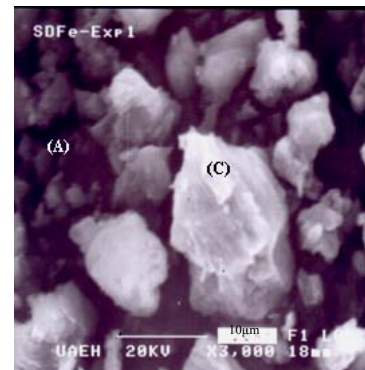
La evaluación de arsénico retenido en los sólidos se realiza por diferencia entre la concentración de arsénico inicial y la eluida de las columnas, siguiendo el procedimiento indicado en la norma mexicana (NMX-AA-051-SCFI-2001). Así mismo se evaluó la concentración de arsénico retenido en cada sólido previa digestión de los mismos. La digestión se realiza pesando 0,25 g de cada sólido en vaso de precipitados de 150 ml añadiendo 4 ml de ácido nítrico concentrado, se cubre con un vidrio de reloj y se calienta casi a sequedad evitando salpicaduras de la muestra, se enfría y lava el vidrio de reloj con agua y se añaden 3 ml de ácido nítrico concentrado continuando calentando hasta la digestión completa. Se usa la técnica de generación de hidruros, por lo cual se realiza inicialmente una pre-reducción; para ello en un matraz aforado de 25 ml, se adiciona 10 ml de la muestra de las digestiones, se adiciona 1 ml de KI más 1 ml de HCl, después de 5 minutos, tiempo necesario para la generación del  $I^{-3}$ , se agrega ácido ascórbico para evitar la reducción del KI a  $I_2$ , posteriormente y se afora. El análisis de arsénico, se realiza en un espectrofotómetro secuencial de plasma acoplado inductivamente (ICP) con bomba peristáltica controlada por computadora, con un flujo de  $0.5-2.0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  y nebulizador tipo Grid, en un equipo Perkim Elmer modelo Óptima 3000XL.

### 3. Resultados y discusión

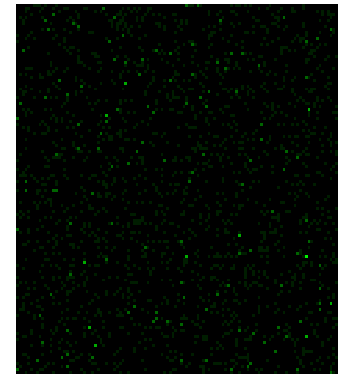
De acuerdo a la caracterización realizada por DRX, se obtuvieron sólidos cristalinos que mostraron la presencia de goethita y cuarcita como fases mayoritarias en todos los sólidos, como lo indica la Fig. 1.

Por su parte, los resultados de MEB presentan estructuras cristalinas en los sólidos, y algunas formas amorfas características. Se aprecia una buena homogeneidad y cristalinidad en los gránulos, aunque se pueden observar también algo de fase amorfa (A) granular, pero fases mayoritarias

cristalinas (C). En la Fig. 2a se observa que el tamaño de partículas es menor de  $10 \mu\text{m}$ , en la Fig. 2b se observa el mapeo de hierro presente en los sólidos dopados.



a)



b)

Fig. 2. a) Microfotografía de MEB de los sólidos de sílica gel dopada con hierro (A-amorfa, C cristalinas; escala X3000. b) Microfotografía de mapeo de hierro en los sólidos obtenidos. Sistema de microanálisis LINK QX-2000, programa Analyzer X-Ray.

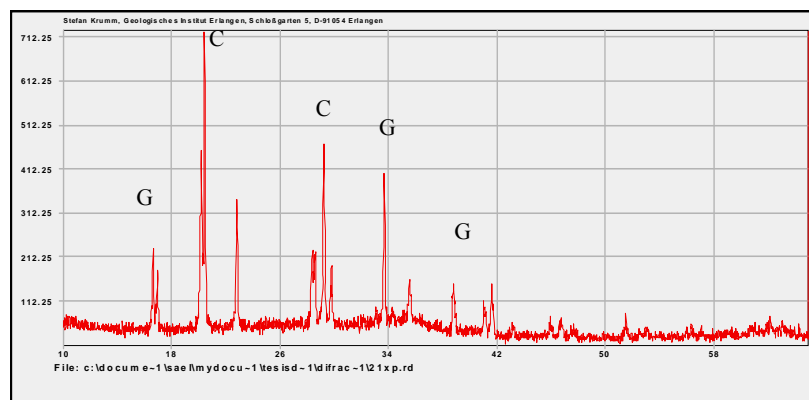


Fig. 1. Difractograma de rayos X de muestras de sílice dopada con hierro. G: Goethita y C: Cuarcita

En la Fig. 3 se puede apreciar la distribución y tamaños de partículas, se observa que el tamaño de partícula promedio es entre 7 y 8 micras y homogéneo.

El desarrollo de esta síntesis en fase líquida así como el uso de especies en estado líquido permite lograr una reacción química propiciando una distribución homogénea de ellas y una combinación única de sus propiedades.

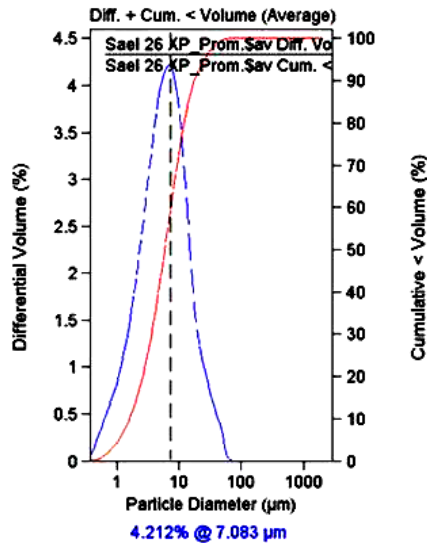


Fig. 3. Distribución y tamaños de partículas de elevada homogeneidad.

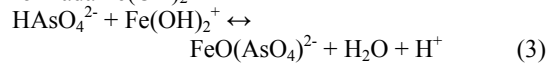
Se conoce que la goethita ( $\alpha$ -FeOOH) presenta una afinidad hacia la retención de iones arseniato (Yang, *et al.*; 1997; Gopal, *et al.*, 2000), por su parte la silicagel siendo amorfa, no presenta una afinidad de adsorción; la evaluación de columnas de adsorción de iones arseniato utilizando sílica gel dopada con oxihidróxidos de hierro como agente absorbente, presenta una respuesta que puede ser viable para la eliminación de iones arseniato en medios acuosos.

Después de realizar los empaques de las columnas y el paso de aguas con concentraciones de  $\text{HAsO}_4^{2-}$  a través de las mismas y evaluadas las diferentes concentraciones de As total encontrado, se calculó la eficiencia de las microcolumnas con base

al % de retención de As (RAs). En la Tabla 1 se muestran los resultados de la concentración inicial de As (en  $\text{mg l}^{-1}$ ) que se hizo pasar a través de las microcolumnas utilizadas, concentración de As retenido en el sólido de las microcolumnas (en  $\text{mg Kg}^{-1}$ ), de la sílice dopada con hierro y los pares metálicos hierro-cobre, hierro-níquel, hierro-manganeso, y hierro, así como el porcentaje m/m de retención. Así mismo se señalan las concentraciones remanentes en la fase líquida ( $\text{mg l}^{-1}$ ) una vez pasada a través de las microcolumnas y el porcentaje m/v de As que queda en la fase líquida. La concentración de As inicial utilizada, es aproximadamente el doble de las concentraciones reales encontradas en estudios anteriores en aguas de pozo de Zimapán, Hidalgo (Pérez, *et al.*; 2003). Esto se realiza con el propósito de evaluar la capacidad de estos materiales en condiciones de concentraciones de As que pudieran llegar a ser extremas.

Se puede notar que los polvos de silicagel dopados con el par metálico hierro-manganeso, no mostraron ninguna efectividad. De esta evaluación resultó el sólido más efectivo el de silicagel dopada sólo con hierro, con un 53% m/m de As total retenido, seguido del sólido del par hierro-cobre con un 33% m/m de As retenido.

Esto puede ser explicado por la mayor facilidad con que se forma el compuesto interfacial  $[\text{FeO}(\text{AsO}_4)]^{2-}$ , que indican algunos autores (Zaharescu, *et al.*, 2000) lo cual es más favorecido a pH 7, como es en este caso el pH de las aguas de pozo. Se cumple para la sílice dopada con hierro y puede deberse al siguiente equilibrio, en el que estarían presentes las especies adicionada  $\text{HAsO}_4^{2-}$  y formada  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$



O en su caso para la sílice dopada con el par metálico hierro-cobre, donde estaría presente también la especie formada  $\text{Cu}(\text{OH})^+$ :



Lo que daría para este caso particular, por la formación de ambos productos interfaciales (suma de ecuaciones 3 y 4).

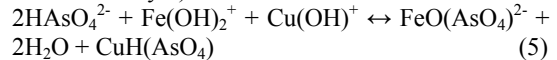


Tabla 1. Evaluación de las capacidades de adsorción de  $[\text{HAsO}_4^{2-}]$  por los sólidos de silicagel dopados con hierro y los pares metálicos, en microcolumnas.

Electrodo par metálico	Sol. Acuosa Conc As Inic $\text{mg l}^{-1}$	As en el Sólido Conc As Fin $\text{mg Kg}^{-1}$	% (m/m) As Retenido en la fase Sólida	As en el Líquido Conc As Fin $\text{mg l}^{-1}$	% (m/v) As que queda en la fase líquida
Hierro-Manganeso	0.750	<0.178	$\cong 0.00\%$	0.722	96%
<b>Hierro-Cobre</b>	0.750	0.248	<b>33%</b>	0.492	67%
Hierro-Níquel	0.750	<0.178	$\cong 0.00\%$	0.739	98%
<b>Hierro</b>	0.750	0.358	<b>53%</b>	0.387	47%

Tabla 2. Evaluación de las capacidades de retención efectivas (CRE de  $[HAsO_4^{2-}]$ ) por los sólidos de silicagel dopados con hierro y los pares metálicos, en microcolumnas.

Electrodo par metálico	Sol. Acuosa Ci $mg\ l^{-1}$	As en el eluato Cfe $mg\ l^{-1}$	Retención en microcolumnas mg	CRE en $mg\ As.Kg^{-1}$ de sólido
Hierro-Manganeso	0.750	0.722	0.028	11.429
<b>Hierro-Cobre</b>	0.750	0.492	0.258	<b>105.310</b>
Hierro-Níquel	0.750	0.739	0.011	4.49
<b>Hierro</b>	0.750	0.387	0.363	<b>148.169</b>

Al parecer las especies respectivas para los pares metálicos hierro-níquel  $[Ni(OH)^+]$  y hierro-manganeso  $[Mn(OH)^+]$ , no se formarían tan fácilmente al pH de las aguas o al menos no estarían de forma disponible para la absorción interfacial de los respectivos productos que se formarían  $[NiH(AsO_4)]$  y  $[MnH(AsO_4)]$ .

La capacidad de retención efectiva (CRE) de los sólidos en las microcolumnas, evaluada por cálculos (según ecuación 2), arrojó los resultados que aparecen en la Tabla 2, donde se observa que con capacidades mayores de  $100\ mg\ As.Kg^{-1}$  de sólido se presentan los polvos de silicagel dopados con hierro y con hierro-cobre.

Estos valores superiores a  $100\ mg\ As.Kg^{-1}$  los colocan en un nivel de sólidos absorbente o con capacidades de intercambio moderados, según criterios de diferentes autores (Yang *et al.*, 1997; Barrado *et al.*, 2001; Shaw, 1992). Visto de una manera gráfica (Fig. 4) se puede hacer notar la efectividad de los sólidos mencionados.

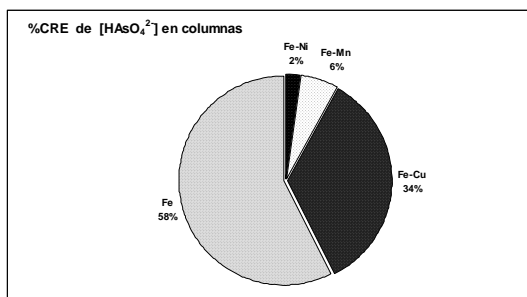


Fig. 4. Porcentaje de la capacidad de retención efectiva (%CRE) de  $[HAsO_4^{2-}]$  contenido en aguas por los materiales de silicagel dopados y soportados en columnas.

## Conclusiones

De los sólidos obtenidos el más efectivo como absorbente, resulta el de sílica gel dopada solo con hierro, con un 53% m/m de As total retenido, seguido del sólido del par hierro-cobre con un 33% m/m de As retenido. Estos sólidos mostraron las mejores capacidades de retención efectiva (CRE) para iones arseniato, con valores de 148.169 y  $105.310\ mg\ As\ Kg^{-1}$ , respectivamente. Esto puede

ser explicado por la mayor facilidad con que se forma el compuesto interfacial  $[FeO(AsO_4)]^{2-}$ , que corresponde con los criterios de algunos autores que señalan se ve más favorecido a pH 7 como es en este caso el pH de las aguas de pozo.

## Referencias

- Barrado, E; Prieto, E; Lozano, B; Arenas, F. J; Medina, J. (2001). Removal of  $H_2S$  by metal ferrites produced in the purification of metal-bearing waste water. Study of the reaction mechanism. *Water, Air and Soil Pollution* 131, 367-381.
- Buckley, A.M.; Greenblatt, M. (1994). The sol-gel preparation of silica gels. *Journal of Chemical Education* 7, 599-602.
- Cauqui, M. A.; Rodríguez, J. M. (1995). Application of the sol-gel methods to catalyst preparation. *Journal of Non-Crystalline Solids* 147-148, 724-738.
- Duque, J. G, dos S.; Macedo, M. A.; Moreno, N. O., López, J. L.; Pfaner, H. D. (2001). Magnetic structural properties of  $CoFe_2O_4$  thin films synthesized via sol-gel process. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 226-230, 1424-1425.
- Gopal Reddy, C.V.; Manorama, S.V.; Rao, V.J. (2000). Preparation and characterization of ferrites as gas sensor materials. *Journal of Materials Science Letters* 19, 775-778.
- Lee, J-G; Lee, H. M.; Kim, C. S.; Oh, Y-J. (1998). Magnetic properties of  $CoFe_2O_4$  powders and thin films grown by a sol-gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 177-181, 900-902.
- Livage, L; Sánchez, C. (1992). The sol-gel chemistry. *Journal of Non-Crystalline Solids* 145, 11-19.
- López, T; Méndez-Vivar, J; Juárez, R. (1992). Study of rhodium-supported catalysts prepared via sol-gel method". *Journal of Non-Crystalline Solids* 147-148, 778-782.
- Norma Mexicana. NMX-AA-051-SCFI-2001. Establece el análisis de aguas. Determinación de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratados. DOF. México.

- Pérez, M. F.; Prieto, G. F.; Rodríguez, A. J. A.; Barrado, E. E. (2003). Caracterización de las aguas subterráneas y del Distribuidor de aguas potables de Zimapán, Hidalgo, México. *HIDROBIOLOGICA. UAM* 13(2), 95-102
- Pérez, M. F. (2004). Estudio de la concentración y disminución de la toxicidad por arsénico y plomo en aguas y lodos acompañantes en pozos de Zimapán, Estado de Hidalgo, México. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. 35-47.
- Rubinson, J. F.; Rubinson K. A. (2000). *Química analítica contemporánea*. Ed. Reverté. España. Capítulo 13. p. 429-430.
- Sarussi, I. L.; Blum, J; Avnir, D. (2000). Doped sol-gel materials as heterogeneous reagents for organic synthesis. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 19, 17-22.
- Serrano, S. S.; Prieto, F.; Gordillo, A. J. (2005). Síntesis y caracterización de sílice dopada con óxidos de hierro por la vía sol-gel. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y 25(1)*, 3-14.
- Shaw, D.J. (1992). *Introducción a la química de superficies*. 2ª Edición, Ed. Alambra, España.
- Yang, K; Misra, M; Melita, R. (1997). Removal of heavy metal ions from Noranda tailings water and Berkeley pit water by ferrite coprecipitation process. *Journal of Materials Research* 12 (2), 425-438.
- Yasumori, A; Matsumoto, H.; Hayasi, S.; Okada, K. (2000). Magneto-optical properties of silica gel containing magnetite fine particles *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 18, 249-258.
- Zaharescu, M.; Crisan, M.; Crisan, J.; Meghea, A.; Rau, I. (2000). SiO<sub>2</sub>-Iron Oxide Composites Obtained by Sol-Gel Method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 19, 631-635.