

Estudi de la utilització de nanopartícules de magnetita com a adsorbent en aigües contaminades amb arsènic.

Autora: M.E. Florensa; Dirigit per: M. Valiente

Centre Grup de Tècniques de Separació en Química, Unitat de Química Analítica, Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193-Bellaterra, Catalunya, Spain.

Resum

El SPION (Super Paramagnetic Iron Oxide Nanoparticles) ha estat estudiat com un nou adsorbent per eliminar l'arsènic d'aigües contaminades. Les condicions òptimes de treball es van assolir per un pH de 3,6 i per concentracions inferiors als 100ppm. No es van trobar interferències significatives produïdes pels cations Cu, Ni i Zn en l'adsorció de l'As, sent el fosfat l'anió que més interfereix. Una esponja de cel·lulosa s'ha utilitzat com a suport del SPION, per disminuir les agregacions de les nanopartícules en suspensió i per proporcionar una material adequat per l'adsorció en continu, experiment amb columnes. Així, es va obtenir un augment de la capacitat d'adsorció del SPION per l'As(V), mentre que per l'As(III) continua sent baixa, per tant s'augmenta la selectivitat per l'As(V). Les interferències aniòniques afecten d'igual manera a l'adsorció de l'As(III) i l'As(V) quan l'adsorció és en continu o en discontinu. Els cations metàl·lics no interfereixen en l'adsorció de l'arsènic, a excepció del coure que és adsorbit i porta a la disminució de l'adsorció d'arsènic.

Paraules clau: arsènic, SPION, capacitat d'adsorció

Resumen

El SPION (Super Paramagnetic Iron Oxide Nanoparticles) ha sido estudiado como un nuevo adsorbente para eliminar el arsénico de aguas contaminadas. Las condiciones óptimas de trabajo se lograron para un pH de 3,6 y para concentraciones inferiores a 100ppm. No se encontraron interferencias significativas producidas por los cationes Cu, Ni y Zn en la adsorción del As, siendo el fosfato el anión que más interfiere. Una esponja de celulosa fue utilizada como soporte del SPION, para disminuir las agregaciones de las nanopartículas en suspensión i para proporcionar un material adecuado para la adsorción en continuo, experimento con columnas. Así, se obtuvo un aumento de la capacidad de adsorción del SPION por el As(V), mientras que para el As(III) se mantuvo bajo., por lo tanto se aumenta la selectividad para el As(V). Las interferencias aniónicas afectan de igual manera a la adsorción del As(III) y As(V) cuando la adsorción es en continuo o en discontinuo. Los cationes metálicos no interfieren en la adsorción del arsénico, a excepción del cobre que es adsorbido y lleva a la disminución en la adsorción del arsénico.

Palabras clave: arsénico, SPION, capacidad de adsorción

Abstract

SPION (Super Paramagnetic Iron Oxide Nanoparticles) is studied as a new adsorbent for removal of arsenic contaminated waters. Optimal working conditions have been achieve at pH 3,6 for concentrations lower than 100ppm. No significant interferences are produced by Cu, Ni and Zn cation ion for the As adsorption, being phosphate is the most interfering anion. A

cellulose sponge has been used as SPION support. To both decrease nanoparticles aggregations in suspension and to provide appropriate material for the continuous adsorption in column experiments. Thus, an increase of SPION adsorption capacity for As(V) was obtained while As(III) remains low, thus increasing the As(V) adsorption selectivity. Anionic interference affects As(V) and As(III) adsorption in the same way as observed in batch adsorption. Metal cations do not interfere on the arsenic adsorption with the exception of copper that is absorbed leading to decreases of arsenic adsorption.

Keywords: arsenic, SPION, adsorption capacity.

1. INTRODUCCIÓ.

L'arsènic és un element químic ubic a tota la natura i el podem trobar en qualsevol lloc: roques, sòl, aigua i aire, i en plantes i animals. A més, es troba associat a molts minerals, dels quals els més utilitzats pels humans són l'orpiment l'orpiment (As_2S_3), el realgar (As_4S_4), la pirita arsenical (FeAs_2) i la arsenolita (AsO_3) i, rarament es troba en estat lliure (www.uam.es). Degut a l'erosió i a l'extracció d'aquests minerals a causa de les activitats mineres, l'As es troba en concentracions més elevades comparat amb les recomanacions de les lleis estatals (Reial Decret 140/2003) o la OMS (Organització Mundial de la Salut) que marquen el límit en $10\mu\text{g/L}$.

Aquesta elevada restricció es deu al fet que és un element molt tòxic per als essers vius, ja sigui per inhalació o ingestió (enverinament més usuals), i per petita que sigui la concentració acumulada en l'organisme. L'enverinament d'aquest element provoca un ventall molt ampli de malalties entre les que destaquen anomalies cardíques, isquèmia de miocardi, càncer, mutacions i alteracions en el fetus en dones embarassades (Albert, 1999).

L'aigua de consum és l'element més abundant i en contacte amb els humans pot tenir una major concentració d'As i, per tant, és necessari un tractament efectiu per purificar i potabilitzar per poder-la consumir sense perill. Entre els tractaments més utilitzats per eliminar ions no desitjables es troba l'intercanvi iònic, l'osmosi inversa, l'ultrafiltració, la precipitació química, l'adsorció i l'evaporació (Martí, 2000). Tot i que aquests mètodes són prou efectius, els límits màxims de concentració de certs components, moltes institucions i administracions legals intenten que aquests límits cada cop siguin més baixos i, per tant, són necessàries tècniques més efectives i innovadores que compleixin els nous límits. Les últimes investigacions s'encaminen cap a la nanotecnologia, una ciència molt recent que estudia l'aplicació de la nanoescala ($<100\text{nm}$) a nous materials per la seva aplicació en un gran ventall de camps com ara en la indústria o en la nostra vida quotidiana (Serena, 2010).

Les nanopartícules de magnetita (Fe_3O_4), també anomenades SPION (Super Paramagnetic Iron Oxide Nanoparticles), és un nanomaterial

d'un òxid de ferro que es sol presentar en forma de ferrofluid amb propietats magnètiques i un comportament de fluid, i és considerat un candidat molt òptim per l'adsorció de cations metàl·lics (García et.al., 2003). Aquest nanomaterial és una barreja de Fe^2 i Fe^3 amb una dimensió d'uns 10nm que proporciona un augment de l'àrea específica de contacte així com un augment dels llocs d'absorció (Cornell et.al., 1996).

L'objectiu del present projecte és l'estudi de la cinètica i les condicions òptimes de treball de l'utilització de l'SPION com a adsorbent d'arsènic en dissolució. L'SPION es sintetitzarà de forma artificial per els estudis en discontinu, però el ferrofluid pateix una agregació de les nanopartícules que redueix la capacitat d'adsorció d'aquest material, per solucionar-ho es nebulitzarà en una esponja de cel·lulosa triturada per aconseguir augmentar la capacitat d'adsorció i s'utilitzarà per les adsorpcions en continu.

2. PROCEDIMENT EXPERIMENTAL.

2.1. Síntesis de nanopartícules i caracterització.

L'SPION va ser sintetitzat mitjançant un mètode anòxic gràcies a bombolleg continu de nitrogen gas (N_2). S'inicia amb l'escalfament d'una dissolució de NH_4OH 0.7M i un cop ha arribat a la temperatura de 70°C s'afegeix una dissolució de Fe(III) i poc després 1,22g de Fe(II) directament. Es deixa reaccionar i després de 45min s'aparta de la font de calor i es deixa

refredar. Quan ja té la temperatura ambient es neteja diverses vegades per treure l'excés de NH_4OH amb aigua miliQ degudament desoxigenada per evitar l'oxidació del Fe(III) a Fe(II) . Per acabar l'SPION es concentra en 50ml d'una dissolució de dispersant de TMAOH 0,01M. Amb aquest mètode s'obté una concentració teòrica de 27,76mg/ml que s'utilitzarà per calcular les capacitats d'adsorció de l'SPION. Per caracteritzar-les s'observaran al microscopi electrònic de transmissió (TEM) per obtenir imatges de la forma i la longitud.

2.2. Estudis d'adsorció en discontinu.

Primerament es farà un estudi inicial de les condicions òptimes de treball de l'SPION, temps i pH, i després es mirarà l'efecte de diferents graus de concentració sobre el material adsorbent, així com un estudi de les possibles interferències aniòniques i catióniques més comuns que es poden en una aigua natural o de consum. Per començar cada part es prepararà una dissolució inicial de 50ml d'una dissolució tampó acètic/acetat 0,2M a pH 3,6 d'una barreja d' As(III) i As(V) a una concentració de 50ppm cadascú. En el cas dels anions la concentració inicial de cadascú serà de 0,25M i hi haurà un total de 4: clorurs (Cl^-), nitrats (NO_3^-), sulfats (SO_4^{2-}) i fosfats (PO_4^{3-}). Per als cations es faran dues concentracions diferents, en la primera, la relació de mols serà de 1:1 i, en la segona, serà de 1:2 i estaran compostos per coure (Cu^{2+}), níquel (Ni^{2+}) i zinc (Zn^{2+}).

2.3. Fixació del SPION sobre esponja de cel·lulosa i caracterització.

La nebulització del SPION sobre una esponja de cel·lulosa triturada i tractada amb una dissolució àcida, serveix per eliminar les agregacions que es produeixen quan està en forma de fluid. La fixació es duu a terme mitjançant una corrent de N_2 que dispersa les partícules a través d'un nebulitzador per impregnar-les sobre l'esponja. Per determinar la concentració de SPION per gram de esponja impregnada es farà una digestió amb el microones i després s'analitzarà amb l'ICP-MS. Per caracteritzar-les és necessari un tractament previ amb una resina per evitar que es trenqui l'esponja quan es faci el tall per observar-lo al TEM.

2.4. Estudis d'adsorció en continu.

Els estudis d'adsorció es realitzaran en columnes de 10x1cm en les quals s'hi afegirà el material adsorbent (esponja impregnada amb SPION). Durant 24 hores es farà passar una dissolució també acètic/acetat 0,2M a un pH3,6 i es prendran mostres a diferents períodes de temps. Es farà un total de 6 adsorcions compostes per: 1) As(V), 2) As(III), 3) As(V) + anions, 4) As(V) + cations, 5) As(III) + anions i 6) As(III) + cations.

Totes les mostres recollides en els dos estudis, en discontinu i continu, s'analitzaran a l'ICP-MS per quantificar les concentracions d'arsènic que resta en dissolució.

3. RESULTATS I DISCUSSIÓ.

3.1. Caracterització del SPION.

Es va determinar la seva grandària i es va observar la distribució espacial que tenien en dissolució. Tal i com s'esperava la longitud de partícula rondava els 10nm, mesurant valors entre els 6 i 13nm. Les nanopartícules no es disposen homogèniament en la dissolució, sinó formant agregats més o menys grans que impedeixen que totes les nanopartícules sintetitzades puguin estar disponibles com a centres d'adsorció, el que fa que les capacitats d'adsorció siguin més baixen que si no estiguessin agregats.

3.2. Estudis d'adsorció en discontinu.

En l'estudi del temps la màxima capacitat d'adsorció es dona als 60min d'iniciar l'adsorció amb un valor de 0,155 mmol As / g SPION. A pesar que aquest temps és bo, es va decidir augmentar el temps en les següents adsorcions a 120min per assegurar que l'adsorció serà màxima, tot i que si augmenta no ho farà de forma significativa. Això es pot comprovar fàcilment observant les percentatges d'eliminació de la taula 3.1., en la qual es veu una adsorció al voltant del 75% als 60 i 120min. El valor més gran que s'observa als 240min es deu principalment al augment del temps de contacte, tot i això es considera que als 120min l'adsorció ja està estabilitzada.

En l'estudi del pH les màximes capacitat d'adsorció es donen per pHs àcids entre el 3,6 i el 5,6 amb unes

capacitat que es situen al voltant del 0,135 mmol As / g SPION, exceptuant el pH de 4,0 on en va observar una concentració inicial d'arsènic major que la dels pHs adjacents i, per tant, aquesta capacitat més alta podria ser degut a que la concentració era més gran. El fet que les màximes capacitats d'adsorció es donin a pHs àcids, es conseqüència de les propietats àcides de l'As(V), amb un $pK_a=2,2$, que implica una major proporció de espècies desprotonades i, per tant, un augment de la capacitat d'adsorció. Pel que fa a l'As(III), una espècie amb propietats no tant àcides, amb un $pK_a=9,2$, es podria afirmar que la seva dependència amb el pH no es tan significativa com per l'As(V). Finalment es va decidir mantenir el pH per les següents adsorcions en 3,6.

En l'estudi de l'efecte de la concentració, les capacitats màximes d'adsorció augmenten a mesura que augmenta la concentració, però a partir dels 500ppm la capacitat s'estabilitza. Observant la taula 3.2., el percentatge d'eliminació decreix de forma significativa a partir dels 250ppm i l'efectivitat en l'adsorció també. Això es deu al fet que una concentració massa elevada pot col·lapsar la superfície efectiva d'adsorció més ràpidament que a concentracions menors i no reduir suficientment l'arsènic com per arribar a nivells acceptables.

En l'estudi de possibles interferents catiónics no es va observar cap modificació significativa de la capacitat d'adsorció comparat amb els experiments de l'estudi del temps, tant

en la relació 1:1 com en la de 1:2, tot i haver-hi una certa disminució. A més els cations afegits s'adsorbeixen mínimament i per aquest motiu s'observa aquesta petita disminució. Els interferents aniònics tampoc afecten a la capacitat d'adsorció del SPION per l'arsènic, a excepció del fosfat (veure figura 3.1.) on l'adsorció es redueix considerablement degut a la seva presència, per això que està sol en dissolució amb l'arsènic i quan es troba amb tot els altres ions les capacitats d'adsorció són molt semblants.

3.3. Caracterització del SPION suportat en esponja.

La nebulització de diverses capes de nanopartícules sobre l'esponja tractada eliminen l'agregació que pateixen les nanopartícules quan es troben disperses en una dissolució. La reducció d'aquesta agregació permetrà que l'SPION augmenti la capacitat d'adsorció considerablement. Per determinar la concentració actual de SPION es van digerir uns 100mg de material adsorbent per analitzar la concentració de ferro mitjançant l'ICP-MS. Després de fer les conversions convenients la concentració de SPION en esponja és de 38,22mg SPION/g. Quan es duen a terme les adsorcions, uns un 0,630g d'esponja es introduïda en cada columna, el que es tradueix en uns 24,08mg SPION per cada columna i és la quantitat d'SPION que s'utilitzarà en els càlculs de les capacitats d'adsorció de cadascun dels experiments.

3.4. Estudis d'adsorció en continu.

En la cinètica d'adsorció de l'As(III) s'observa una capacitat d'adsorció mes o menys constant al llarg de tota l'adsorció, arribant a una capacitat al voltant de 0,500 mmol As(III) / g SPION a partir dels 300min, o el que és el mateix 5h. Per contra, la capacitat d'adsorció de l'As(V) és molt més elevada que per l'As(III) i va augmentant a mesura que augmenta el "bed volume" fins arribar a un màxim de 2,994 mmol As(III) / g SPION després de 180min. Després d'això la capacitat d'adsorció disminueix considerablement fins a adquirir valors negatius (veure figura 3.2.) en les dues rèpliques realitzades. Aquest fet es pot deure a que arriba un moment que l'SPION deixa anar els ions d'arsènic ja que algunes de les concentracions analitzades amb l'ICP-MS, en aquesta davallada doblen a l'inicial.

Com s'ha confirmat en les adsorcions en discontinu, l'anió que provocava un major efecte en la capacitat d'adsorció del SPION és el fosfat. En la figura 3.2. s'observa molt poca adsorció tant del As(III) com del As(V) en les primeres hores provocat per la presència d'aquest ió en la dissolució. De la mateixa manera, en els dos casos hi ha irregularitats en les diferents capacitats d'adsorció sense tenir una causa clara i justificada a partir dels 30min després d'haver iniciat la adsorció. Aquest comportament es considera que no s'hauria d'haver produït, tenint en compte que la dissolució sempre és la mateixa i no hi ha cap raó per pensar que hi puguin haver variacions.

En el cas dels interferents catiònics, el comportament de l'adsorció és diferent que en l'estudi en discontinu. En aquesta ocasió, tant l'As(III) com l'As(V) pateixen el mateix comportament i no són pràcticament adsorbits. En la figura 3.4. hi ha el cas del As(III) però per l'As(V) el gràfic és exactament igual i la capacitat d'adsorció que els correspon és molt baixa comparada amb la de l'adsorció en discontinu.

En aquesta última etapa el coure és l'únic catió que pateix adsorció en comparació amb els altres, inclòs l'arsènic. En els dos casos, As(III) i As(V), el comportament és el mateix i el coure és el que impedeix l'adsorció del arsènic. Per l'As(III) el coure arriba a una capacitat d'adsorció màxima de 5,932 mmol Cu / g SPION després de unes 7 hores d'haver iniciat l'adsorció, mantenint-se més o menys estable des de l'hora 4, i disminuint a partir de llavors, ja que augmenta la concentració en la dissolució de sortida pel fet que no s'adsorbeixi tant, fins arribar al final de l'adsorció. En l'As(V), el coure no obté una capacitat tant elevada però s'hi queda a prop obtenint un valor màxim de 5,014 mmol Cu / g SPION després de 3,5 hores i, de la mateixa manera que per l'As(III), es manté més o menys estable fins la 7a hora, a partir de la qual la seva adsorció disminueix.

4. CONCLUSIONS.

Dels resultats obtinguts en el present estudi, se'n poden extreure les següents conclusions:

1. La utilització de SPION per l'adsorció de mesclades d'As(III) i As(V) en concentracions semblants, revela l'adsorció de tots dos ions el que produeix una capacitat d'adsorció individual inferior a la obtinguda quan es troben sols. L'As(V) pateix una davallada més important que l'As(III) quan es compara aquest estudi amb els resultats obtinguts per Morillo (2009).
2. Les condicions òptimes de treball que s'han estudiat determinen que la capacitat d'adsorció de l'SPION per la barreja d'aquests dos ions quan l'adsorció és en continu es troba, als 60min i a un pH de 3,6, el que segueix els resultats prèviament aconseguits per Morillo (2009).
3. Els percentatges d'eliminació més grans es troben per sobre del 50% quan les concentracions són inferiors als 100ppm, donat la saturació de la capacitat d'adsorció del material emprat.
4. Dels ions més comuns que hi ha en una aigua natural, el que provoca una disminució més significativa en la capacitat d'adsorció és l'ió fosfat (PO_4^{3-}) per la seva competitivitat química amb els ions d'arsènic estudiats. Pel que fa als cations, no hi ha una influència significativa sobre la capacitat d'adsorció del SPION pels ions d'arsènic.
5. Quan les adsorcions es fan en continu, l'eliminació d'arsènic

augmenta considerablement degut a que s'aconsegueix eliminar l'agregació que pateixen les nanopartícules de magnetita, després de ser nebulitzades sobre l'esponja de cel·lulosa i, per tant s'augmenta l'efectivitat en l'eliminació.

6. L'adsorció d'As(III) i As(V) mitjançant les nanopartícules suportades sobre esponja és molt més efectiva per l'As(V) que per l'As (III) eliminant més del 90%, tot i que les capacitats d'adsorció són baixes. Això es deu al fet que hi ha molts més centres actius que aconseguixen adsorbir els ions. L'As(III) té molt menys afinitat i la seva eliminació és molt baixa.
7. Les interferències anióniques estan produïdes, de la mateixa manera que en l'etapa discontinua, per l'ió fosfat ja que a d'adsorció, per qualsevol dels dos ions d'arsènic, és molt baixa i produeix moltes alteracions a mesura que passa el temps de l'adsorció.
8. Les interferències catióniques, no significatives en l'etapa discontinua, en aquesta adsorció en columna l'eliminació del coure de la dissolució és molt més efectiva que l'eliminació de qualsevol dels dos ions d'arsènic i, per tant les capacitats d'adsorció són més elevades.

5. BIBLIOGRAFIA.

ALBERT L., (1999). *Curso básico de toxicología ambiental*. México. Ed: Limusa

CORNELL R.M., SCHWERTMANN U. (1996). *The iron oxides. Structure, properties, reactions, occurrence and uses*. Germany. Ed: VCH.

GARCÍA L.A., RODRÍGUEZ O.S., BETANCOURT R., SALDÍVAR R., TORRES M.A. (2003). "Síntesis y propiedades de los ferrofluidos de magnetita". *Superficies y vacío*, 16, 28-31

MARTÍ J.M., (2000). *Water treatment. Tratamientos de aguas. Tractaments d'aigües*. España. Ed: Stenco. Capítol 5.

MORILLO D. (2009). *Avances en la adsorción de arsénico sobre nanopartículas*. Projecte de final del Màster en ciència i tecnologies químiques.

SERENA P.A., (2010). *¿Qué sabemos de? La nantecnología*. España. Ed: Catarata.

<http://www.uam.es/docencia/elementos/spV21/conmarcos/elementos/as.html>

Data de consulta: juliol 2012.

Taules i figures.

Taula 3.1. Concentracions i percentatges eliminats d'arsènic per SPION. **Font:** elaboració pròpia.

Mostra (ppm)	Temps (min)	C _i real (ppm)	C _f (ppm)	C _i - C _f (ppm)	% d'eliminació
100ppm	0	86,51	86,51	0,00	0,00
100ppm	1	86,51	29,51	57,00	65,88
100ppm	5	86,51	28,48	58,03	67,08
100ppm	10	86,51	27,53	58,98	68,18
100ppm	30	86,51	24,25	62,26	71,97
100ppm	60	86,51	21,93	64,59	74,65
100ppm	120	86,51	22,31	64,21	74,21
100ppm	240	86,51	13,26	73,26	84,68

Taula 3.2. Concentracions, capacitats d'adsorció i percentatges eliminats d'arsènic per l'SPION. **Font:** elaboració pròpia.

Concentració (ppm)	C _i real (ppm)	C _f (ppm)	C _i - C _f (ppm)	q (mmol/g)	% d'eliminació
1	1,64	0,72	0,92	0,0022	56,09
5	7,75	3,74	4,01	0,0096	51,70
10	15,39	7,48	7,90	0,0190	51,37
50	76,85	15,90	60,95	0,1465	79,31
100	152,62	65,68	86,95	0,2090	56,97
250	388,91	240,47	148,44	0,3569	38,17
500	779,80	548,65	231,14	0,5557	29,64
1000	1441,01	1181,80	259,21	0,6232	17,99

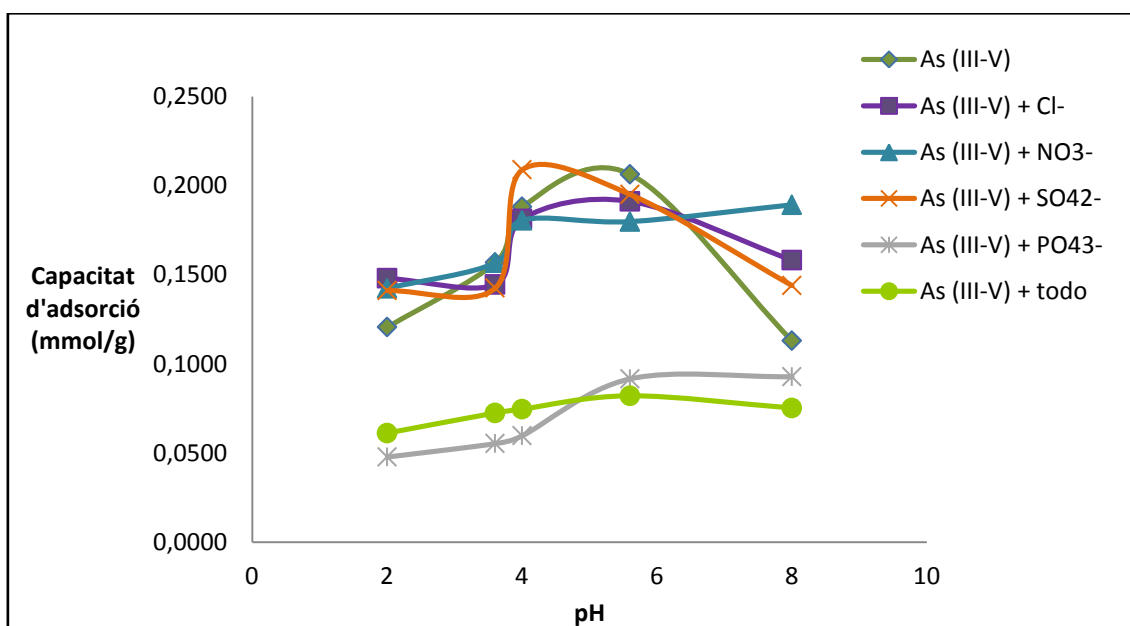


Figura 3.1. Capacitats d'adsorció de l'SPION en funció del pH per diferents combinacions d'anions en una dissolució d'arsènic. **Font:** elaboració pròpia.

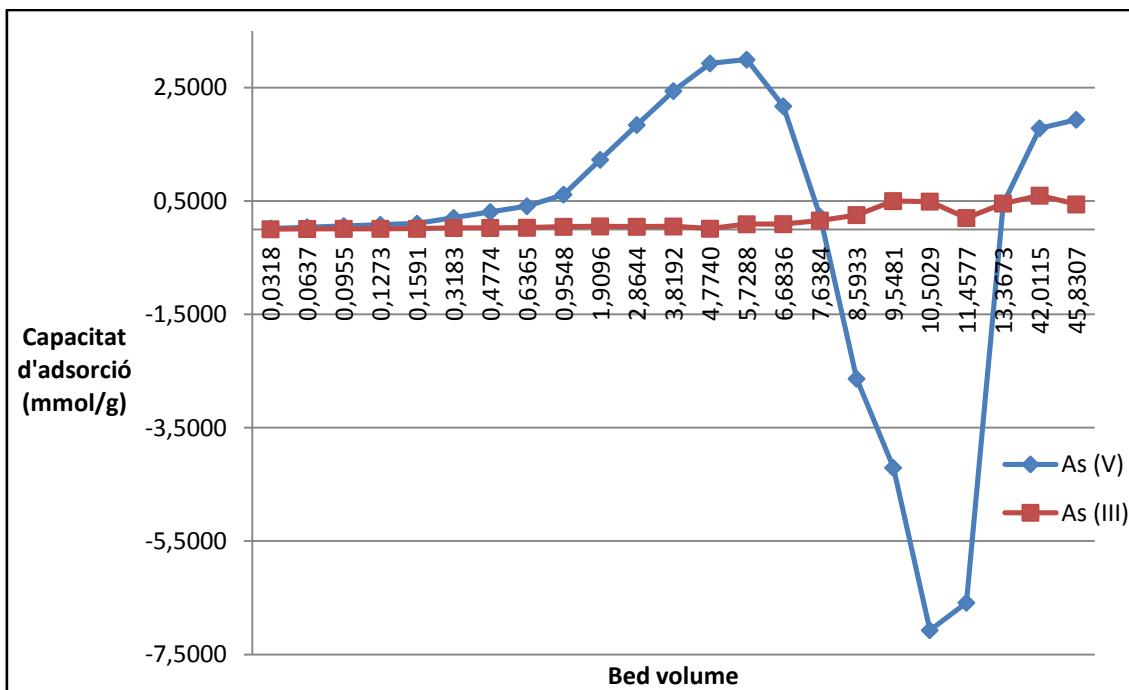


Figura 3.2. Capacitats d'adsorció de l'SPION en funció del bed volume per 50ppm de AS(V) i AS(III) cadascun. **Font.** Elaboració pròpia.

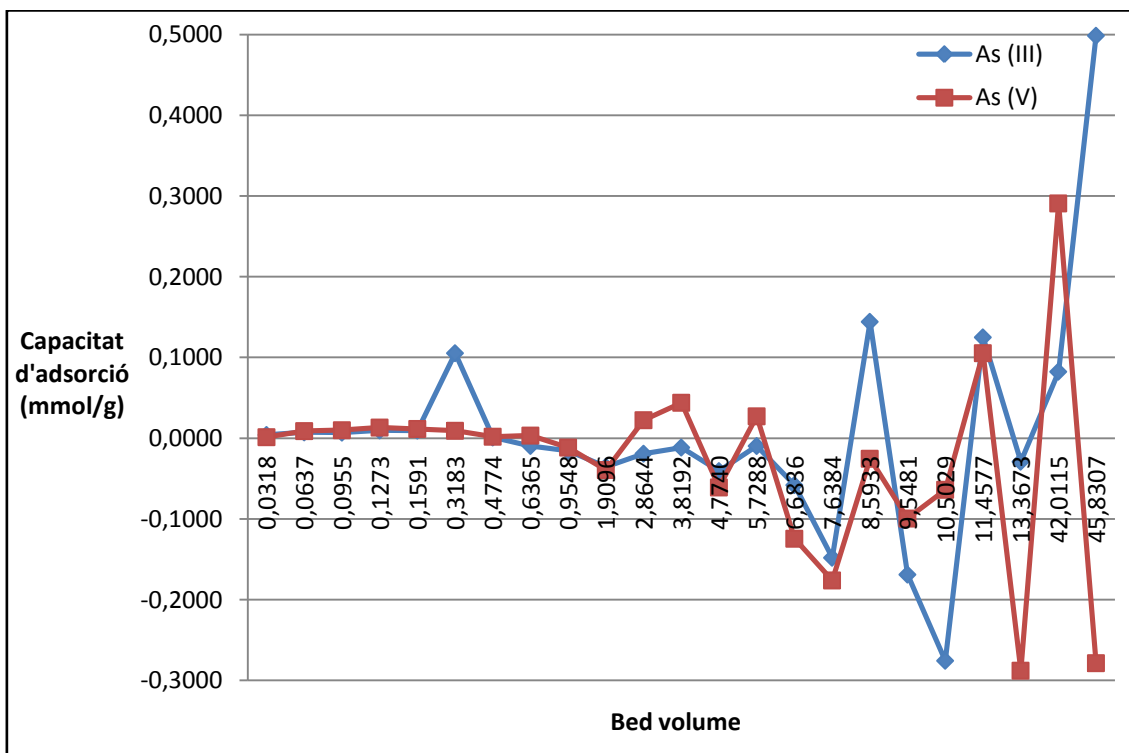


Figura 3.3. Capacitats d'adsorció de l'SPION en funció del bed volume per 50ppm de AS(V) i AS(III) més una concentració de 0,25M de cada anió per cada ió d'arsènic. **Font.** Elaboració pròpia.

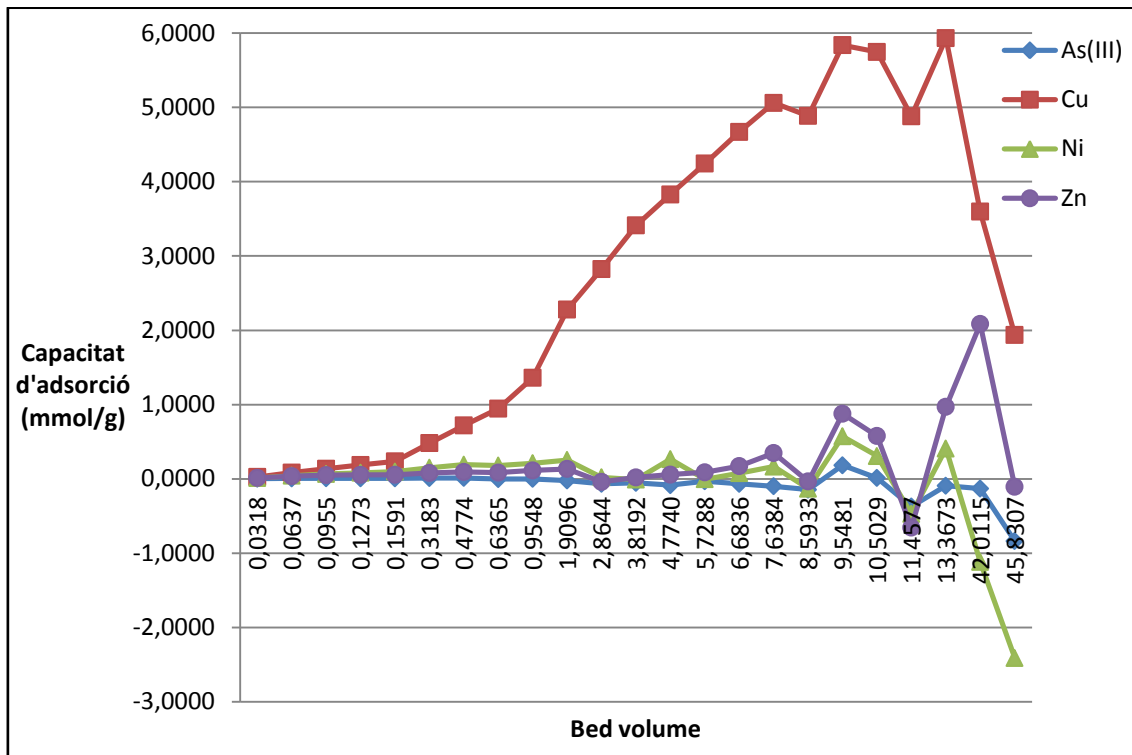


Figura 3.4. Capacitats d'adsorció de l'SPION en funció del bed volume per 50ppm de As(III) més una relació de concentració de 1:1 per cada catió. **Font.** Elaboració pròpia