

Estudi de la capacitat del suro com a bioadsorbent alternatiu per l'Arsènic i l'Antimoni

Fernández, Estefanía^a; Oller, Ivan^a; Hierro, Almudena^b; López, Montserrat^c; Palet, Cristina^c

^aGrau de Ciències Ambientals; ^bDepartament de Física; ^cGrup de Tècniques de Separació.
Universitat Autònoma de Barcelona, juny 2017

ABSTRACT

Concerns about heavy metals and metalloids present in water have encouraged research into their effects on health and the environment; as well as the search for effective and economic techniques to extract them.

The object of study for this project is the water contaminated by arsenic and/or antimony in both oxidation states (III and V) and the investigation of cork as a sustainable and economic bioadsorbent able to remove them from the water.

To do so, it analyses the initial adsorption capacity of the cork to arsenic and antimony, as well as the variations that can occur by the interference between them. Also determines the influence of some variables such as pH and temperature. In order to reproduce the actual conditions of the flow to be treated have been evaluated for interference by different anions. Finally, there has been an analysis of the structure of cork and his functional groups.

Keywords: Bioadsorption, adsorption, cork, antimony, arsenic, water, environmental impact

RESUM

Les preocupacions sobre els metalls pesats i metal·loides presents a l'aigua han fomentat la investigació sobre els seus efectes sobre la salut i el medi ambient; així com la recerca de tècniques efectives i econòmiques per extreure'ls.

L'objecte d'estudi d'aquest projecte són les aigües contaminades per arsènic i/o antimoni en ambdós estats d'oxidació (III i V) i la investigació del suro com a bioadsorbent sostenible i econòmic capaç d'eliminar-los de l'aigua.

Per fer-ho, s'analitza la capacitat d'adsorció inicial del suro per l'arsènic i l'antimoni, així com les variacions que es poden produir per les interferències entre ells. També es determina la influència d'algunes variables com el pH i la temperatura. Per tal de reproduir les condicions reals dels cabals a tractar s'han avaluat interferències per diferents anions. Finalment s'ha fet un anàlisi de l'estructura del suro i dels seus grups funcionals.

Per concloure, després d'analitzar els resultats, es descarta l'ús del suro com a bioadsorbent per l'arsènic en ambdós estats d'oxidació. En canvi, el suro esdevé un potencial bioadsorbent selectiu per l'antimoni (III), el qual per assolir la màxima selectivitat, el pH resulta ser una variable molt important.

Paraules clau: Bioadsorció, adsorció, suro, antimoni, arsènic, aigua, impacte ambiental

RESUMEN

Las preocupaciones sobre los metales pesados y metaloides presentes en el agua han fomentado la investigación sobre sus efectos en la salud y el medio ambiente y la búsqueda de técnicas efectivas y económicas para extraerlos.

El objeto de estudio de este proyecto son las aguas contaminadas por arsénico y/o antimonio en los dos estados de oxidación (III y V) y la investigación del corcho como bioadsorbente sostenible y económico capaz de eliminarlos del agua.

Para ello, se analiza la capacidad de adsorción inicial del corcho para arsénico y antimonio, así como las variaciones que pueden ocurrir por la interferencia entre ellos. También se determina la influencia de algunas variables como pH y temperatura. Para poder reproducir las condiciones reales del flujo a tratar se ha evaluado la interferencia por diferentes aniones. Por último, se ha realizado un análisis de la estructura del corcho y de sus grupos funcionales.

Para concluir, después de analizar los resultados, se descarta el uso del corcho como bioadsorbente para arsénico en los dos estados de oxidación. Por otro lado, el corcho se convierte en un potencial bioadsorbente selectivo para antimonio (III), que con el fin de lograr la máxima selectividad, el pH resulta ser una variable muy importante.

Palabras clave: Bioadsorción, adsorción, corcho, antimonio, arsénico, agua, impacto ambiental

1. Introducció

L'aigua, que és un recurs natural indispensable per als éssers vius pot ser contaminada per diferents formes. En l'actualitat, alguns dels contaminants presents a l'aigua poden ser metalls pesants i metal·loides, els quals suposen un risc molt elevat per als éssers vius i els ecosistemes. Els metal·loides, també anomenats semimetalls, es caracteritzen per tenir propietats químiques intermèdies entre les dels metalls i no metalls. (Basarte et al., 2008).

És important mencionar que els metalls i semimetalls no es degraden, si no que poden canviar el seu estat d'oxidació així com la seva forma química, per exemple associats a certs anions o molècules presents a les aigües. De la seva especiació ¹ en depèn la mobilització i disponibilitat. Quan aquests es mobilitzen poden ocasionar greus problemes als ecosistemes (Bitton et al., 1999).

Els principals problemes que generen són causats bàsicament per la seva toxicitat i pel fet que no són biodegradables. També tenen un comportament liofílic, és a dir, s'acumulen als teixits grassos donant lloc a la bioacumulació (augment de la concentració de l'element tòxic d'un organisme al llarg de la seva vida) i a la biomagnificació (augment de la concentració de l'element tòxic a mida

que es puja en la xarxa tròfica) (Barlaz et al., 1996).

L'antimoni (Sb) no és gaire abundant a la superfície del planeta: es troba en petites quantitats en nombroses roques que, un cop extret, es transforma en metall d'antimoni o es combina amb oxigen per formar òxids d'antimoni (ATSDR, 2016).

L'arsènic (As) és un dels vint elements més abundants del planeta present a l'escorça terrestre de forma natural. Es pot trobar a les roques ígnies, però les majors concentracions es donen en sediments argilosos com a conseqüència de la meteorització que pateix la roca mare (Environment Agency, 2009).

A causa de l'elevada toxicitat que presenten ambdós metal·loides, especialment l'arsènic, s'han hagut d'introduir a la legislació, cada cop més estricta, amb l'objectiu d'evitar els possibles riscos que suposen pels éssers vius i ecosistemes (Bugalho et al., 2011).

L'objectiu principal del projecte és estudiar la potencialitat del suro com a bioadsorbent de l'antimoni (Sb) i l'arsènic (As) en mostres d'aigua. Donat que es vol dur a terme un procés de bioadsorció econòmic i sostenible la majoria de tècniques actuals no compleixen els requisits esmentats. La tècnica principal que s'utilitza en el present estudi per tal d'eliminar aquests

¹ L'especiació química es defineix com el procés d'identificació i quantificació de les formules

químiques d'un mateix element per a una mostra concreta (Hlavay *et al.* 2004).

contaminants del medi aquós de forma econòmica i sostenible és, principalment, l'adsorció; i la matriu que s'utilitza és el suro (*Quercus suber L.*).

2. Metodologia

El present estudi s'ha realitzat als laboratoris del Grup de tècniques de separació de la Universitat Autònoma de Barcelona.

Pretractament del suro

En primer lloc es realitza el pretractament del suro amb HNO₃, per tal d'activar els seus grups funcionals. Aquests serveixen com a llocs d'unió per a l'intercanvi d'ions i reaccions complexes relacionades amb el procés d'adsorció (Morillo, 2013). Per fer-ho es s'agiten 300g de suro amb 1 litre d'HNO₃ durant 4 hores. Després es filtren i s'assequen a l'estufa (40°C durant 24 hores).

Capacitat d'adsorció inicial

Abans de modificar diferents variables s'analitza la capacitat d'adsorció inicial del suro, per a As (III), As(V), Sb(III), Sb(V), així com les interferències produïdes entre ells. A continuació es preparen 250ml de solucions As(III), As(V), Sb(III) i Sb(V) a 1000ppm a partir de les quals realitzen dilucions a 6,1ppm en l'arsènic i 10ppm en l'antimoni per tal d'obtenir una molaritat equivalent (0,0082mM). S' agafen alíquotes de 2,5ml de les solucions (incloent la barreja

de cadascuna de les combinacions entre ambdues espècies d'arsènic i antimoni), i s'afegeixen a tubs amb 25mg de suro (3 replicats per mostra), aquests . Després es realitza el procés d'adsorció.

Influència del pH

Per determinar la influència d'aquesta variable, es realitza la corba del pH de l'arsènic².

Per fer-la es preparen diferents solucions tampó de 100ml, barrejant volums variables d'àcid acètic i acetat ambdós a 0,2M, segons la fórmula:

$$pH = pKa + \log\left(\frac{base}{àcid}\right)^3$$

Els pH objecte son: 2 / 3,6 / 4 / 4,4 / 5 / 5,6 / 6,5. (Morillo, 2013)

Es dilueix la mostra d'arsènic (III) i (V) a 1000ppm primer a 100ppm i finalment a 6,1ppm⁴ enrasant els volums de mostra amb les solucions tampó corresponents.

Finalment es pipetegen 2,5ml de cadascuna de les mostres tamponades a diferents pH de 6,1ppm en tubs amb 25mg de suro. Després es realitza el procediment d'adsorció.

Influència de la Temperatura

L'objectiu de determinar la influència de la temperatura es optimitzar el procés d'adsorció. Per fer-ho es pipetegen 2,5ml les

² No es realitza el procediment experimental per a la corba de pH de l'antimoni perquè es va determinar en una altra d'investigació (en curs) a càrrec del departament GTS (Grup de Tècniques de Separació) de la UAB supervisada per Domínguez, M.

³ pKa acètic/acetat= 4,74

⁴ També es realitza amb la mateixa metodologia, la solució tamponada d'antimoni a pH 5,6 per a futures activitats, després d'obtenir els resultats de la corba.

solucions tamponades d'antimoni⁵ a 10ppm a pH 5,6 per a cada estat d'oxidació (III) i (V), en tubs amb 25mg de suro (amb dos replicats per mostra). Després es continua amb el procés d'adsorció modificant l'agitador rotatiu per la incubadora a 45°C.⁶

Interferències per anions

Per tal d'imitar les condicions reals d'un efluent, s'avaluen les interferències de diferents anions: Cl⁻ amb (NH₄Cl), NO₃⁻ amb (NH₄NO₃), SO₄²⁻ amb (Na₂SO₄²⁻), PO₄³⁻ amb (NH₄H₂PO₄³⁻ i KH₂PO₄³⁻) i CO₃²⁻ amb ((NH₄)CO₃²⁻). Es preparen solucions de 100ml d'aquests anions a 0,5M. Per tal d'assolir una relació 1:200 (pes adsorbat: pes interferent), es determinen les següents proporcions:

(TAULA 1)

Després es fa una dilució 1:10 per obtenir 10 ppm en l'antimoni i 6,1 ppm en l'arsènic. S'agafen alíquotes de 2,5ml d'aquestes dissolucions (2 replicats per mostra) i es realitza el procés d'adsorció.

Procés d'adsorció

Els tub preparats amb 25mg de suro i la mostra corresponent s'agita durant 24hores, després es filtra la fase líquida. Aquesta es

conserva a la nevera a 4°C fins ser analitzada al ICP-MS.

Anàlisi de les mostres (ICP-MS)

Es fa una dilució 7 1:10 (arsènic) i 1:100 (antimoni) de les mostres filtrades en les activitats anteriors, per fer-ho es segueix el següent procediment:

- Mostres d'arsènic: 1 ml de mostra + 0,1 ml de patró intern 1 ppm de Gal·li (Ga)⁸ + enrasar amb 8,9 ml de solució *Rinse*.
- Mostres d'antimoni: 0,1 ml de mostra + 0,1 ml de patró intern 1 ppm d'Indi (In)⁹ + enrasar amb 9.8 ml de solució *Rinse*.

Durant l'anàlisi es necessari fer un calibratge. Utilitzant com a mostra una solució d'arsènic / antimoni de concentració coneguda (1 ppm) i es realitzen successives dilucions de la mostra [0, 2, 10, 30, 50 i 100]ppb mantenint sempre un volum de 0,1 ml de patró intern (Ga per l'As i In per l'Sb).

Finalment, estan preparades per poder ser analitzades al ICP-MS.

3. Resultats i discussió

Capacitat d'adsorció inicial

Dels resultats que es mostren a la Figura 1 s'extreuen les següents observacions:

(FIGURA 1)

⁵ Es descarta l'anàlisi de l'arsènic degut a la baixa capacitat d'adsorció inicial.

⁶ Es descarta l'anàlisi amb altres temperatures (55/65/75/90°C) degut a l'augment menyspreable que es produeix a 45°C

⁷ La relació de mostra es de 1:10 per a l'arsènic i 1:100 per a l'antimoni, perquè en aquest últim s'esperen majors concentracions.

⁸ En les mostres d'arsènic s'utilitza Gal·li (Ga) com a patró intern, per evitar els efectes matriu i les interferències, ja que té una massa propera a la de l'As.

⁹ En les mostres d'antimoni s'utilitza Indi (In) com a patró intern, per evitar els efectes matriu i les interferències ja que té una massa propera a la del Sb.

La capacitat d'adsorció màxima d'arsènic és dóna en As (III) amb presència de Sb (V), assolint uns nivells de 0,064 mg d'As/g suro.

Com a metal·loides aïllats, s'adsorbeix més As(V) que As (III), no obstant, en presència de Sb (V) aquesta tendència s'inverteix.

L'adsorció d'As (V) es manté constant, les diferències en presència d'Sb (III) o (V) son menyspreables.

La capacitat d'adsorció màxima en antimoni es dóna en Sb (III), assolint uns nivells de 0,74 mg de Sb/g suro, el segueixen de prop les combinacions de Sb (V)/As (V) amb 0,72 mg de Sb/g suro i Sb (V)/As (III) amb 0,69 mg de Sb/g suro.

Com a metal·loides aïllats, s'adsorbeix més Sb (III) que Sb (V), no obstant, en presència d'interferències d'arsènic, Sb(III) disminueix en canvi Sb(V) augmenta.

La capacitat d'adsorció mitjana de l'antimoni (al voltant de 0,5 mg Sb/g suro) és 10 vegades superior a l'adsorció mitjana d'arsènic (aproximadament 0,05 mg As/g suro).

No obstant, en la relació entre adsorbat i adsorbent (1:1000 p/p), s'han assolit uns nivells de rendiment per a Sb (III) d'aproximadament el 90%. En el cas del Sb (V) oscil·la sobre el 40% i en l'arsènic el rendiment és menyspreable en ambdós estats d'oxidació.

(FIGURA2)

Per tant, en aquestes condicions, es pot afirmar el suro resulta un bon adsorbent per Sb (III) a baixes concentracions.

Influència del pH

En el cas de l'arsènic no s'identifiquen patrons associats a l'adsorció segons el pH. Tot i això és probable que al tenir uns resultats d'adsorció tant baixos (<0,1mg As/g suro) els marges d'error de la metodologia provoquin desviacions amplificades per l'escala.

En canvi en l'antimoni, s'identifiquen patrons associats al pH. Si es compara la corba amb el diagrama d'espècies es troba una relació directa entre l'abundància d'algunes espècies i la capacitat d'adsorció. Per l'Sb(III) s'adsorbeix Sb(OH)₃ i per Sb(V) s'adsorbeix Sb(OH)₅, en concret l'adsorció disminueix en presència d'espècies amb càrrega negativa i es veu afavorida amb espècies neutres.

Influència de la temperatura

Amb l'increment de la temperatura a 45°C es produeix un augment de l'adsorció del 18,6% per el Sb (III) i del 15,7% per el Sb (V). Aquestes dades s'expressen en tant per cent respecte als resultats obtinguts en les mostres analitzades a temperatura ambient (0,8 mg Sb/g ads i 0,2, respectivament). L'augment d'adsorció es insignificant, en canvi, l'increment dels costos econòmics per augmentar un cabal mig de 20000m³/anuals serien de 31.400€, per tant, amb l'aplicació d'aquesta variable, es perdria un dels principals beneficis del suro com a bioadsorbent: procés econòmic. Segons aquests resultats, es descarta analitzar

temperatures més elevades i s'elimina la temperatura com a variable a modificar en l'adsorció.

Interferències per anions

Com es veu en la figura 3. l'arsènic les interferències produeixen una disminució de l'adsorció als dos estats d'oxidació.

(FIGURA 3)

L'As (III) es veu més afectat, ja que arriba a perdre la totalitat de la seva capacitat d'adsorció. En el cas de l'As(V) l'adsorció es veu reduïda de 0,083 mg As/g d'adsorbent a menys de 0,02.

Això pot ser degut a la competència provocada pels anions SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- , CO_3^{2-} i NO_3^- amb els oxianions que produeix l'arsènic.

A diferència de l'arsènic, l'antimoni es veu afavorit per aquestes interferències. (veure figura 4)

(FIGURA 4)

En el cas de Sb(III), la diferència respecte a les condicions sense interferències, es lleugerament superior, no obstant, es considera menyspreable.

Però en l'Sb(V) hi ha un increment major, es passa de de 0,2 mg Sb /g d'adsorbent a 0,35 aproximadament.

Espectre IR del suro

L'espectre es manté igual, amb la excepció d'un pic al nombre d'ona 2.360 cm^{-1} que

pertany a la vibració d'un enllaç nitril ($\text{C}\equiv\text{N}$). (Veure figura 5). És de suposar que la presència d'aquest enllaç és deguda al pretractament del suro i que, per tant, ve de l'àcid nítric, que queda adsorbit per enllaços febles al suro. Probablement aquest nitrogen quedi retingut perquè interaccioni amb els protons de la suberina, ja que és un punt on hi pot haver intercanvi d'ions.

(FIGURA 5)

Arsènic: Tant en As (III) com As (V), desapareix el pic diferencial per al l'enllaç nitril.

Antimoni: En Sb (III) pràcticament desapareix el pic de l'enllaç nitril, en canvi en l'Sb (V), tot i que disminueix, encara es pot identificar.

Per tant, en el cas de l'adsorció d'antimoni, es pot deduir que el pic de l'enllaç nitril disminueix perquè queda ocupat per l'antimoni adsorbit, de forma que l'antimoni reaccionaria amb el nitrogen retingut.

Per altra banda, en el cas de l'arsènic, els pics desapareixen en ambdós casos, en aquest cas, tot i que l'adsorció es manté molt baixa, es detecta adsorció en aquest punt. Una possible explicació seria que la interacció amb aquest nitrogen fos l'únic lloc on es produeix la seva adsorció.

Interpretació dels resultats:

És possible que els diferents resultats d'adsorció per l'arsènic i l'antimoni siguin

deguts a les diferències en l'estructura molecular. L'antimoni presenta un nucli atòmic més gran i ocupa més espai, per tant, els ions hidroxils queden més allunyats del nucli i es faciliten espais que el fan més accessible; augmentant les possibilitats d'adsorció. En canvi, en l'arsènic, els protons (H^+) queden més propers al nucli i estan més compactats. Això explicaria que l'antimoni doni resultats més elevats en l'adsorció i, en canvi, en l'arsènic siguin tan baixos. A més, la càrrega neutra de l'antimoni pot facilitar les interaccions amb els anions del suro.

4. Conclusions

El suro presenta millors resultats d'adsorció per l'antimoni que per l'arsènic, i en concret, aquesta millora quan es tracta del Sb (III). Per tant, com a bioadsorbent té propietats selectives. Tot i així, comparat amb altres adsorbents, la capacitat d'adsorció per ambdós metal·loides es força baixa.

El pH té un paper important, especialment en el cas de l'antimoni, donat que hi ha canvis en les formes químiques predominants de cada espècie d'antimoni, la qual cosa ens permet aconseguir una separació d'aquestes espècies, anomenada especiació. Tot i que l'augment màxim es produeix en Sb (III) passant de 0,74 mg/g a 0,81 mg/g, no és un increment notable, i en canvi baixa de forma important l'adsorció de Sb (V).

La temperatura no és un factor decisiu en l'adsorció, no només perquè resulta poc efectiva, sinó perquè el cost econòmic que

s'hauria d'assumir per augmentar-la (com a mínim fins a 45°C) no és rentable si el que volem es un mètode d'adsorció econòmic i sostenible.

Les interferències produïdes pels anions augmenten l'adsorció en l'antimoni i la disminueixen, encara més en l'arsènic, fins i tot, en As (III) s'acaba perdent totalment la capacitat d'adsorció. Això millora la capacitat selectiva del suro.

Els espectres IR permet veure l'adsorció dels metal·loides estudiats gràcies al pretractament del suro amb HNO_3^- , nitrogen del qual queda adsorbit al suro permetent l'adsorció posterior de l'antimoni i l'arsènic.

Finalment, es conclou que el suro pot ser d'utilitat com a bioadsorbent selectiu per l'antimoni, especialment en Sb (III). Es descarta l'aplicació del suro per l'adsorció d'arsènic, però gràcies a la selectivitat d'aquest, permet crear mètodes d'extracció d'antimoni separant-los de l'arsènic.

Ja que l'adsorció d'antimoni resulta efectiva a baixes concentracions, seria útil la utilització com a postractament d'altres mètodes efectius a altes concentracions, els quals perden efectivitat quan la concentració disminueix. Això ajudaria a ajustar els nivells a la legislació, cada cop més estricta, i a abaixar el cost econòmic amb un material sostenible que millora l'entorn i que, a més, redueix els nivells de CO_2 , responsable de l'efecte hivernacle.

També podria facilitar la recuperació de l'antimoni com a material reciclat amb certa puresa elevada. A nivell ambiental, això serviria per recircular aquest metal·loide en el

cicle de l'antimoni en comptes de contribuir a la mobilització d'aquest a causa de la continua extracció que busca cobrir la demanda actual. A més, el fet de recuperar un material amb valor econòmic, pot incentivar el sector empresarial per aplicar aquest mètode d'eliminació d'antimoni al medi ambient.

5. Bibliografia

(ATSDR) Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for arsenic. Draft for Public Comment. Atlanta: US Department of Health and Human Services; 2007.

Basarte, F., Cantos, M., García, T., Molí, N. & Rodríguez, J. Estructura de la matèria. En Química I, p.101. Barcelona: Edebé; 2008.

Bitton, G. Wastewater microbiology. 2d ed. Wiley Series in Ecological and applied microbiology; 1999.

Luffiego, M., Herrero, F., Alonso, F., Milicua, M., Moreno, M., Peral, C. & Pérez, M. (2005). La hidrosfera. Problemática y gestión sostenible. A Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente, p.131. Consejería de Educación Gobierno de Cantabria.

Bugalho, M.N., Caldeira, M.C., Pereira, J.S., Aronson, J., Pausas, J. Mediterranean cork

oak savannas require human use to sustain biodiversity and ecosystem services. *Frontiers in Ecology and the Environment*; 2011;(9), 278-286.

(ASTDR) Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. Reseña toxicológica del antimonio. Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Pública; 1992.

Domínguez, M.R. (2016) (Treball de fi de grau). Avaluació de la capacitat d'adsorció d'antimoni en solució aquosa mitjançant el suro com a bio(adsorbent). Universitat autònoma de Barcelona, Barcelona.

Morillo, D.M. (2013) (Tesis doctoral). Superparamagnetic iron oxide nanoparticles as arsenic adsorbent. Development of nanofiber SPION supports and arsenic speciation using synchrotron and hyphenated techniques, Universitat Autònoma de Barcelona, Barcelona.

Figures i taules pendents d'incloure a l'article científic (maquetació)

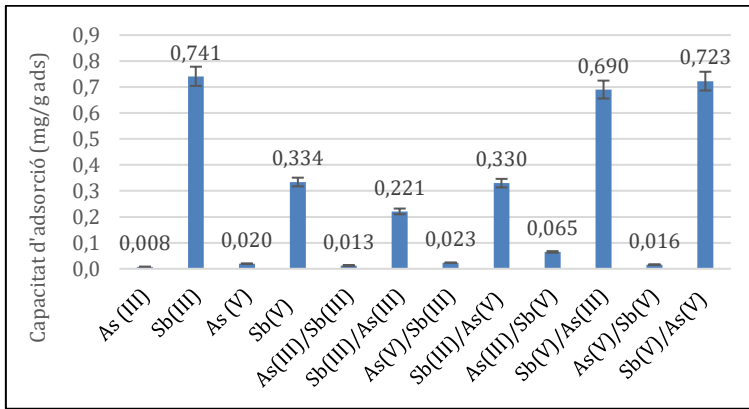


Figura 1. Comparació de la capacitat d'adsorció per arsènic i antimoni i les interferències entre ells.

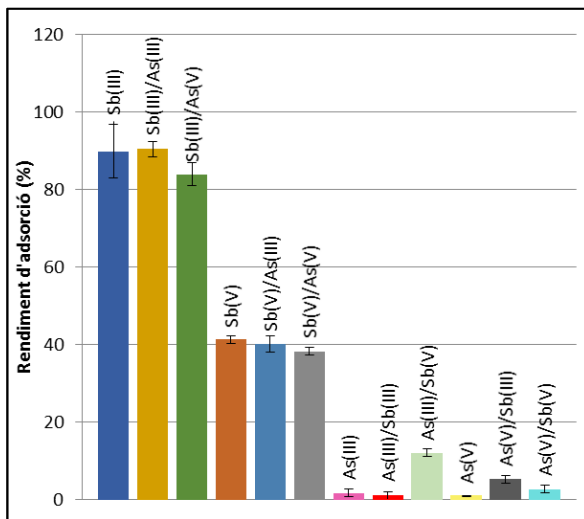


Figura 2. Rendiments d'adsorció (%) respecte a la diferència de concentracions abans i després de l'adsorció en una proporció 1:1000 (p adsorbat: p adsorbent).

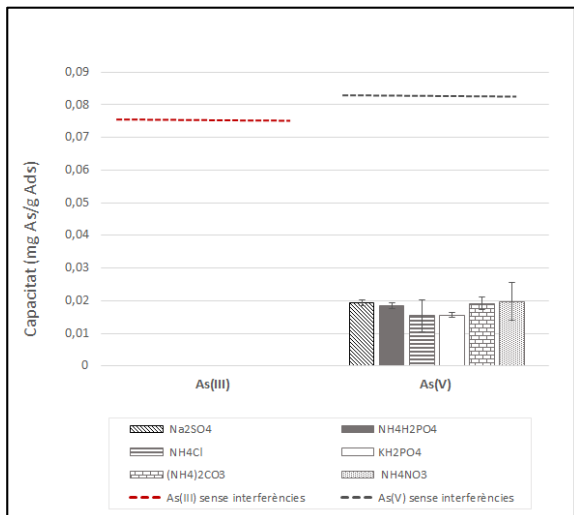


Figura 3. Capacitat d'adsorció del suro per As (III) i As (V) en presència d'interferències per anions

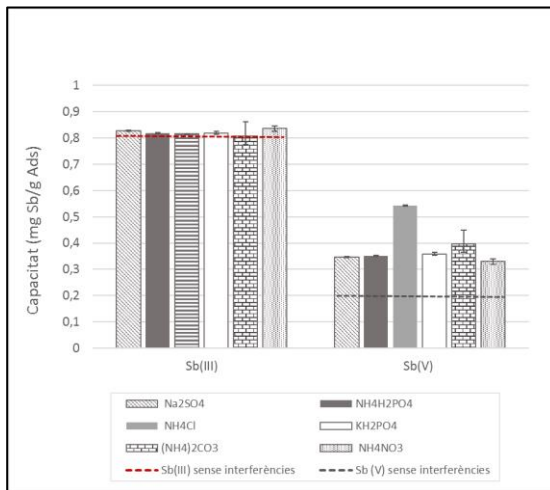


Figura 4. Capacitat d'adsorció del suro per Sb (III) i Sb (V) en presència d'interferències per anions

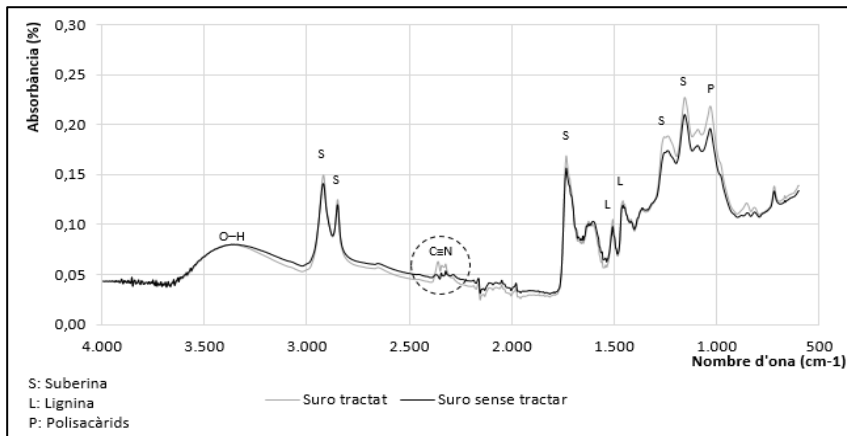


Figura 5. Comparació dels espectres ATR-FTIR del suro pretractat amb HNO3 i suro sense pretractament

Taula 1. Proporció de volums per preparar dissolucions de 50ml amb interferents per anions a 10ppm per l'antimoni i 6,1ppm per l'arsènic. Tamponades a pH 5,6.

	Arsènic (III) i (V)	Antimoni (III) i (V)
Solució adsorbat a 100 ppm (ml)	3,05	5
Interferent anió a 0,5 M (ml)	1,64	1,64
Solució tampó pH 5,6 (ml)	45,31	43,36