

Diseño de nanoadsorbentes magnéticos funcionalizados para la eliminación de arsénico de aguas subterráneas contaminadas

Design of functionalized magnetic nanoadsorbents for the removal of arsenic from polluted groundwater



Directores de Tesis:

Prof. Dra. Inmaculada Ortiz Uribe

Dr. Eugenio Bringas Elizalde

Juan Saiz Conde

Santander, 2015



Departamento de Ingenierías
Química y Biomolecular

Universidad de Cantabria

**Design of functionalized magnetic
nanoadsorbents for the removal of arsenic
from polluted groundwater**

**(Diseño de nanoadsorbentes magnéticos
funcionalizados para la eliminación de arsénico
de aguas subterráneas contaminadas)**

Memoria de Tesis Doctoral presentada para optar al título de
Doctor por la Universidad de Cantabria en el Programa de
Doctorado en Ingeniería Química y de Procesos

Directores de Tesis:

Prof. Dra. Inmaculada Ortiz Uribe

Dr. Eugenio Bringas Elizalde

Juan Saiz Conde

Santander, Marzo, 2015

Programa Oficial de Doctorado en Ingeniería Química y de Procesos (BOE núm. 36, de 10 de febrero de 2010. RUCT: 5311209) con Mención hacia la Excelencia (BOE núm. 253, de 20 de Octubre de 2011. Referencia: MEE2011-0031)

The research described in this thesis was carried out at the Advanced Separation Processes Research Group in the Department of Chemical and Biomolecular Engineering at the University of Cantabria. The research is financially supported by the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) through the projects CTQ2008-00690 and CTQ2012-31639 and in the framework of the New Indigo ERA-NET NPP2 Project: "Green Technologies for Sustainable Water Purification and Reuse" (GREENTECH) has conducted an internship period of three months in the Environmental and Chemical Engineering Research Group, under the supervision of Prof. Dr. Riitta Keiski.

A mi familia,

Por sus esfuerzos y sacrificios

Gracias a vosotros he llegado a ser quien soy

Agradecimientos

La vida se compone de etapas, de ciclos, de periodos, de frases de capítulos, y con esta tesis finaliza una de ellas, por ello en este punto me gustaría echar un vistazo atrás y dedicar unas líneas a todas esas personas que me han acompañado durante estos últimos años y a los cuales estoy enormemente agradecido.

Mi más sincero agradecimiento para los directores de esta tesis. En primer lugar me gustaría agradecer a la Prof. Inmaculada Ortiz, cabeza del grupo de investigación Procesos Avanzados de Separación (PAS). Gracias por tu dedicación y tus consejos durante estos años, los que me ha animado a seguir trabajando y gracias por haber confiado en mí. Me gustaría agradecer de manera especial al Dr. Eugenio Bringas por aconsejarme pacientemente, así como por las buenas indicaciones que me ha dado durante estos años. Sin su estímulo yo no podría haber terminado esta tesis. Siempre han estado ahí para reunirse y comentar mis ideas, para corregir mis artículos y documentos, y para hacerme buenas preguntas para ayudarme a reflexionar.

Además, me gustaría agradecer al Prof. Ángel Irabien, a la Prof. Ane Urtiaga, y a la Dr. Raquel Ibáñez, por su trabajo en el departamento y por su ayuda y amabilidad. Al personal administrativo (Inma, Pili y Verónica) y al personal técnico (Félix, Elena, Gema, Óscar y Beatriz) por su paciencia y por hacerme más fácil el trabajo diario. A Jennifer, Bárbara y Belén quienes, como estudiantes, contribuyeron de una forma importante a la realización de este proyecto.

Quiero expresar mi gratitud a la Prof. Ritta Keiki por aceptarme como estudiante visitante en la Universidad de Oulu (Finlandia), así como todos los miembros del *Environmental and Chemical Engineering Research Group*. Minna, Auli, Prem, y Tuomas, gracias por los momentos especiales que compartimos en Finlandia.

Mi más sincero agradecimiento para mis compañeros con los que he tenido el gustazo de trabajar durante estos años, especialmente a Javi, Marcos, Jorge, Rubén, Virginia, Gema, Rosa, Antía, Elia, Antía, Isa, Jenny y Jara, por su amistad y por los momentos que hemos disfrutado juntos y que nunca olvidaré. A los *Naus*, Joaqui, Santi y Mon por ayudarme a *romper con todo*, y a mis amigos, de forma especial a Rebe, Rubén, María, Angulo, Pato, Nuria... muchas gracias por sacarme una sonrisa, por ser como sois, por ayudarme en los momentos difíciles y por todo el apoyo que me han dado.

Por último, pero por ello no menos importante, agradezco a mi familia: a mis padres, Juan y Sari, por su amor, comprensión, por educarme, por su apoyo incondicional y sacrificios durante estos años y por animarme a perseguir mis sueños. Mi abuela, Tity, por ser la mejor abuela que se pueda tener, y mi abuelo Jaime, un espejo donde mirarme, mis primos, mis tíos y tías, y a los que por desgracia he perdido durante estos años y que me hubiera gustado que me pudiesen ver en lo que me he convertido. A Sara por confiar en mí, por su apoyo absoluto y por sus muestras de cariño que me han hecho tirar hacia delante, gracias por estar siempre a mi lado. A todos ellos les debo todo lo que tengo y lo que ahora mismo soy. No hay forma de agradecerlos todo lo que habéis hecho por mí.

A todos, ¡Muchas gracias!

Índice

RESUMEN/ABSTRACT	1
1. Situación actual de la contaminación de agua por arsénico	7
1.1. Usos y calidad del agua subterránea.....	9
1.2. Problemática de la presencia de arsénico en aguas naturales	10
1.3. Tecnologías para el tratamiento de aguas contaminadas con As	18
1.4. Adsorción mediante nanomateriales magnéticos	27
1.5. Objetivos y estructura de la tesis doctoral.....	31
1.6. Referencias.....	33
2. Síntesis y caracterización de nanomateriales funcionalizados.....	41
2.1. Nanomateriales funcionalizados para la adsorción de metales de corrientes acuosas	43
2.2. Síntesis y funcionalización de nanomateriales.....	50
2.2.1. Síntesis de nanopartículas de magnetita (MAG).....	52
2.2.2. Síntesis de MCM-41	53
2.2.3. Síntesis de nanopartículas con estructura core-shell (CS)	54
2.2.4. Funcionalización de nanopartículas con amino-alcoxisilanos (F1).....	55
2.2.5. Protonación de los grupos amino (F2)	56
2.2.6. Incorporación de Fe^{3+} mediante mecanismos de coordinación (F3)...	56
2.3. Caracterización de nanomateriales.....	57
2.3.1. Análisis del área superficial específica y del tamaño de poro	58
2.3.2. Análisis mediante técnicas de dispersión dinámica de la luz.....	61
2.3.3. Análisis mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier	66
2.3.4. Análisis termogravimétrico	68
2.3.5. Análisis mediante difracción por rayos X	71
2.3.6. Determinación de las propiedades magnéticas	72
2.4. Conclusiones	74
2.5. Referencias.....	77

3. Evaluación técnica del proceso de adsorción de arsénico mediante NPMs funcionalizadas.....	85
3.1. Introducción	87
3.2. Metodología experimental.....	91
3.2.1. Materiales	91
3.2.2. Equipos y métodos analíticos.....	92
3.2.3. Procedimiento experimental para el análisis del proceso de adsorción de arsénico mediante NPMs	96
3.2.4. Procedimiento experimental para el análisis de la etapa de regeneración y reutilización del adsorbente	104
3.3. Resultados y discusión	108
3.3.1. Análisis del proceso de adsorción de arsénico mediante NPMs	108
3.3.2. Análisis de la etapa de regeneración y reutilización del adsorbente ..	146
3.4. Conclusiones	166
3.5. Referencias.....	171
4. Conclusions and further work.....	179
5. Conclusiones y trabajo futuro.....	187
4.1. Artículos publicados	189
4.2. Contribuciones a congresos	206

Índice de Figuras

Figura 1.1.Espeiación del arsénico inorgánico en disolución acuosa en función del pH y el potencial redox	11
Figura 1.2.(a) Presencia de arsénico en acuíferos a nivel mundial	14
Figura 1.2.(b) Población afectada por la presencia de Arsénico	14
Figura 1.3.Límites establecidos para el arsénico por las legislaciones vigentes de los distintos países.....	17
Figura 1.4.Diagrama del proceso de precipitación química para el tratamiento de agua contaminada con arsénico.....	20
Figura 1.5.Comparativa de tamaños de materiales conocidos y los típicos nanomateriales, nanopartículas y nanoestructuras.....	28
Figura 2.1.Distribución de las referencias bibliográficas en las que se estudia la adsorción de metales pesados empleando nanomateriales magnéticos	46
Figura 2.2.Procedimiento de síntesis y funcionalización de los nanomateriales con estructura core-shell (CS)	51
Figura 2.3.Equipo experimental para la síntesis de las partículas magnéticas (MAG)	53
Figura 2.4.Formación de la estructura mesoporosa en el material de sílice..	54
Figura 2.5.Eschema de reacción entre los grupos silanol en la superficie de los materiales MCM-41 y CS y los amino-alcoxisilanos.....	55
Figura 2.6.a) Eschema funcionalización (F1, F2 y F3) de los grupos amino presentes en la superficie de las partículas.....	57
Figura 2.6.b) Imagen real de los materiales CS, CS-F1, CS-F2 y CS-F3 respectivamente.....	57
Figura 2.7.Equipo de medida de superficie ASAP 2000.....	59
Figura 2.8.Isoterma completa de adsorción de N2 para el material CS-F3	59
Figura 2.9.Zetasizer Nano ZS de la casa Malvern	62
Figura 2.10.Tamaño promedio de los materiales CS y MAG antes y después de las diferentes etapas de funcionalización	63
Figura 2.11.Valores del potencial zeta para suspensiones acuosas de los materiales CS y MAG antes y después de las diferentes etapas de funcionalización.....	65
Figura 2.12.Espectros FTIR: a)MAG, b)MCM-41, c)CS d) CS-F3	67
Figura 2.13.TGA/DTA-DTG Shimadzu-60	69

Figura 2.14. Análisis termogravimétricos de los materiales MAG y CS	70
Figura 2.15. Patrón de difracción de rayos X de las nanopartículas de CS-F3, MCM-41 y MAG	72
Figura 2.16. Curvas de magnetización de los sólidos MAG y CS-F3	73
Figura 2.17. Separación magnética del material CF-F3	74
Figura 3.1. Representación conceptual de un proceso de adsorción empleando NPMs	88
Figura 3.2. Espectrofotómetro Shimadzu UV-1800	92
Figura 3.3. Fotografía del equipo ICP-OES, Perkin-Elmer 400	93
Figura 3.4. ICP-MS Agilent 7500ce	94
Figura 3.5. Dionex ICS 1100	94
Figura 3.6. Espectrofotómetro de Absorción Atómica, AA3110	95
Figura 3.7. Metodología experimental para la realización de experimentos de adsorción de arsénico	97
Figura 3.8.a) Eliminación de As(V)	109
Figura 3.8.b) Eliminación de As(III)	109
Figura 3.9. Influencia del pH en la especiación del arsenato y arsenito	111
Figura 3.10. Evolución del tamaño medio de partícula (a) y del potencial zeta (b) del material MAG con diferentes niveles de funcionalización antes y después del proceso de adsorción.	113
Figura 3.11.a) Isotermas de adsorción As(V) obtenidas con los materiales CS-F2, CS-F3 y MAG-F3	116
Figura 3.11.b) Isotherma de adsorción As(III) obtenidas con los materiales CS-F2, CS-F3 y MAG-F3	117
Figura 3.12. Comparativa de las isotermas de equilibrio a 298K del material CS-F3 y otros materiales comerciales	121
Figura 3.13. Influencia de la temperatura en el equilibrio de adsorción del sistema As(V)/CS-F3	122
Figura 3.14. Influencia de la concentración inicial de arsénico y de la relación S/L en la cinética de adsorción de As(V) con el material CS-F3. a) S/L=1/1, b) S/L=1/5, c) S/L=1/10	124
Figura 3.15. Isotermas de adsorción de As(V) y As(III) obtenidas con el material CS-F3 en el rango de concentraciones entre $50 \mu\text{g L}^{-1}$ y $1000 \mu\text{g L}^{-1}$	128
Figura 3.16. Influencia de la fuerza iónica en el equilibrio de adsorción para el sistema As(V)/CS-F3	130
Figura 3.17. Isotermas de adsorción de As(V) para un sistema monocomponente con $FI \approx 0$ y para un sistema multicomponente con $FI = 0,015 \text{ mol L}^{-1}$ con iones competitivos en el medio	133

Figura 3.18.Evolución del porcentaje de eliminación de arsénico en función de la relación molar $\text{CO}_3^{2-}/\text{As}^{5+}$	134
Figura 3.19.Evolución del porcentaje de eliminación de arsénico en función de la relación molar $\text{SO}_4^{2-}/\text{As}^{5+}$	137
Figura 3.20.Evolución del porcentaje de eliminación de arsénico en función de la relación molar $\text{SiO}_4^{4-}/\text{As}^{5+}$	138
Figura 3.21.Evolución del porcentaje de eliminación de arsénico en función de la relación molar $\text{NO}_3^-/\text{As}^{5+}$	139
Figura 3.22.Evolución del porcentaje de eliminación de arsénico en función de la relación molar $\text{PO}_4^{3-}/\text{As}^{5+}$	139
Figura 3.23.Porcentajes de eliminación de arsénico y fosfato en función la relación molar $\text{PO}_4^{3-}/\text{As}$	141
Figura 3.24.Comparativa de las Isotermas de adsorción para el sistema As(V)/CS-F3 bajo tres escenarios: sin la presencia de especies competitivas, con la presencia de todas las especies competitivas de acuerdo a la composición mostrada en la Tabla 3.5, con la formulación recogida en la Tabla 3.5 excluyendo al fosfato	142
Figura 3.25.Evolución del porcentaje de eliminación de arsénico en función de la relaciones molares a) $\text{Cl}^-/\text{As}^{5+}$, b) $\text{Fe}^{3+}/\text{As}^{5+}$ y c) $\text{F}^-/\text{As}^{5+}$	143
Figura 3.26.Inhibición de la adsorción de arsénico con el material CS-F3 bajo diferentes escenarios	145
Figura 3.27.Eficacia en la desorción de arseniato del sólido CS-F3 empleando agua, NaOH 0,05 mol L ⁻¹ y HCl 0,05 mol L ⁻¹	148
Figura 3.28.Comparación de las eficacias de adsorción de arseniato con el material CS-F3 recién sintetizado y tras la desorción con HCl y NaOH	150
Figura 3.29.Comparación de los valores de potencial zeta para el sólido CS-F3 recién sintetizado y tras la etapa de desorción en medio ácido y básico	151
Figura 3.30.Influencia del tiempo de contacto y del agente de desorción en la lixiviación de hierro del material CS-F3	152
Figura 3.31.Influencia de la concentración de HCl y del tiempo de contacto en el porcentaje de desorción de As(V)	155
Figura 3.32.Evolución de los porcentajes de adsorción de As(V) con el material CS-F3 fresco y los materiales previamente tratados con HCl a distintos tiempos y concentraciones	156
Figura 3.33.Influencia de la concentración de HCl y el tiempo de contacto en la lixiviación de hierro del material CS-F3	157

Figura 3.34.Comparación de las concentraciones de As(V) y arsénico total después de 15 horas de contacto del material CS-F3 cargado con las disoluciones de HCl 1, 2 y 4 mol L ⁻¹	157
Figura 3.35.Influencia de la concentración de NaOH y del tiempo de contacto en la eficiencia en la etapa de desorción de As(V)	159
Figura 3.36.Comparativa de la capacidad de adsorción de As(V) del material CS-F3 sometidos a desorción con diferentes concentraciones de NaOH y regenerados mediante una o dos etapas de re-funcionalización	150
Figura 3.37.Evolución de las eficacias de adsorción/desorción y de la concentración de As(V) en el sólido CS-F3 (valores dentro de las barras) de acuerdo a la Opción 1: a) material regenerado mediante una etapa de re-funcionalización F2 y b) material regenerado mediante dos etapas de re-funcionalización F2+F3	162
Figura 3.38.Evolución de las eficacias de adsorción/desorción y de la concentración de As(V) en el sólido CS-F3 de acuerdo a la Opción 2 regenerado mediante dos etapas de re-funcionalización F2+F3.	163
Figura 3.39.Evolución de las eficacias de adsorción/desorción (a), tamaño de partícula (b) y potencial zeta (c) cuando se pone en contacto el material CS-F3 con disoluciones monocomponente y multicomponente	165

Índice de Tablas

Tabla 1.1. Resumen de los parámetros físico-químicos de las aguas subterráneas típicas en el sudeste asiático	15
Tabla 1.2. Información sobre las distintas alternativas convencionales para el tratamiento de arsénico	27
Tabla 2.1. Nanomateriales magnéticos para la eliminación de arsénico de agua	44
Tabla 2.2. Nanomateriales core-shell para la eliminación de contaminantes de agua	47
Tabla 2.3. Área superficial BET de los materiales no funcionalizados (MCM-41 y CS) y de los materiales funcionalizados (CS-F1, CS-F2 y CS-F3)	60
Tabla 3.1. Parámetros característicos de los modelos de equilibrio de Langmuir y Freundlich y coeficientes de regresión obtenidos mediante ajuste de los datos experimentales a las Ecuaciones 3.4 y 3.5.	117
Tabla 3.2. Máximas capacidades de adsorción según la teoría de Langmuir (q_m) para As(III) y/o As(V) para diferentes nanomateriales encontrados en la literatura.....	119
Tabla 3.3. Parámetros característicos y coeficientes de correlación obtenidos mediante el ajuste de los datos a los modelos de pseudo-primer, pseudo-segundo orden y Elovich.....	126
Tabla 3.4. Valores del coeficiente de actividad para los iones arseniato en disoluciones con diferentes valores de la fuerza iónica	131
Tabla 3.5. Composición de las aguas subterráneas simuladas	132
Tabla 3.6. Diseño experimental para evaluar la contribución de las especies competitivas en la disminución de eficacia del equilibrio de adsorción para el sistema As(V)/CS-F3. Se muestran los niveles de concentración de As ($\mu\text{g L}^{-1}$) y de las diferentes especies competitivas (mg L^{-1}) así como las relaciones molares Ion/As resultantes para cada par de valores de concentración	135
Tabla 3.7. Estudios de desorción de As(V) cuando se emplean diferentes nanomateriales adsorbentes.....	147
Tabla 4.1. Properties of magnetic materials CS-F3 and MAG-F3	182

Resumen

Abstract

Resumen

Esta Tesis Doctoral orientada al diseño de nanomateriales magnéticos funcionalizados para la eliminación de arsénico de aguas contaminadas, ha sido realizada en el grupo de investigación *Procesos Avanzados de Separación (PAS)* de la Universidad de Cantabria en el marco de los proyectos CTQ2008-00690 *“Investigación y desarrollo de separaciones reactivas. Contribución al tecnológico sostenible”* (Ministerio de Ciencia e Innovación), CTQ2012-31639 *“Nuevos procesos de separación con control cinético basados en la utilización de materiales funcionalizados”* (Ministerio de Economía y Competitividad) e INDIGO-DST1-0/PRI-PIMNIN-2011-1462 *“Green technologies for sustainable water purification and reuse”* (Comisión Europea/Ministerio de Economía y Competitividad). La formación ha sido completada a través de la realización de una estancia breve de investigación en el *Environmental and Chemical Engineering Research Group* de la Universidad de Oulu (Finlandia), bajo la supervisión de la Prof. Dra. Riitta Keiski.

El trabajo continúa la trayectoria del grupo de investigación en el desarrollo de procesos de separación de elevada eficacia que en su aplicación al tratamiento corrientes acuosas, posibilitan reducir los niveles de concentración de potenciales contaminantes así como, la recuperación de materias primas y compuestos de interés. Asimismo este estudio supone el inicio de una nueva línea de trabajo que tiene como objetivo el desarrollo de nuevas alternativas de separación basadas en el empleo de nanomateriales magnéticos. En particular la Tesis Doctoral, supone una contribución relativa al estado del arte en materia de la intensificación de procesos de adsorción para el tratamiento de corrientes contaminadas mediante el desarrollo de nuevos materiales.

Para muchos países en vías de desarrollo, el agua subterránea es la principal fuente de consumo de agua en zonas rurales y urbanas. La presencia de arsénico en las aguas subterráneas es un problema ambiental debido a su alta toxicidad, incluso a bajas concentraciones; por esta razón la *Organización Mundial de la Salud* recomienda para el agua potable, un valor de límite de concentración de $10 \mu\text{g As L}^{-1}$. Por ello la eliminación de arsénico ha sido investigada utilizando diferentes tecnologías, siendo la adsorción una de las mejores alternativas, debido a su simplicidad y bajo costo. En particular, la utilización de nanomateriales magnéticos en procesos de adsorción se presenta como una alternativa de interés debido a las excelentes propiedades de los materiales en la nanoescala si se comparan con las observadas en la

mesoescala, p.e. facilidad de funcionalización superficial, elevada área superficial específica, propiedades superparamagneticas, etc.

El objetivo de este trabajo es el desarrollo de una metodología para el análisis de un proceso basado en la aplicación de la tecnología de adsorción selectiva mediante nanomateriales magnéticos funcionalizados, que permita la separación de un compuesto de interés de una mezcla multicomponente. Como caso de estudio se seleccionó el tratamiento de aguas subterráneas contaminadas con arsénico con el objetivo de reducir la concentración del contaminante hasta los niveles de concentración recomendados para el consumo humano. Asimismo, se evaluó la influencia en el proceso de adsorción/desorción de otras especies competitivas habitualmente presentes en las aguas subterráneas por las propias características del acuífero y por su localización.

En una primera etapa, se realizó la síntesis de distintos tipos de nanomateriales magnéticos y no magnéticos con distintas funcionalizaciones superficiales con afinidad por el arsénico. En segundo lugar las nanopartículas se caracterizaron por medio del análisis de área superficial BET, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X, técnicas de dispersión dinámica de la luz para la determinación de la distribución del tamaño y potencial zeta y magnetometría.

A continuación se llevó a cabo la evaluación técnica del proceso de adsorción de arsénico empleando los nanomateriales magnéticos sintetizados. Para ello se efectuó un análisis de viabilidad para evaluar el comportamiento de los diferentes materiales sintetizados frente a la adsorción de As(III) y As(V). En segundo lugar se estudió el equilibrio de adsorción en sistemas monocomponente y en sistemas multicomponente simulando las características reales de las aguas subterráneas. Asimismo se estudió la cinética de adsorción de arsénico bajo diferentes condiciones de operación, tanto a nivel experimental como teórico.

Por último se analizaron las etapas de desorción y reutilización de los nanomateriales. En este estudio se seleccionó el agente de desorción más adecuado y se evaluó la influencia de su concentración sobre el proceso de desorción y sobre la estabilidad del material. Finalmente se analizó la potencial pérdida de eficacia de adsorción del material regenerado cuando se le somete a ciclos sucesivos de carga y descarga.

Abstract

This PhD Thesis is focused on the design of functionalized magnetic nanomaterials for the removal of arsenic from polluted groundwater and has been developed in the research group Advanced Separation Processes (PAS) at the University of Cantabria. The work has been conducted in the framework of several research projects: i) CTQ2008-00690 *“Sustainable technological development: integration of chemical reactions and membrane technologies”* (Spanish Ministry of Science and Innovation), ii) CTQ2012-31639 *“Novel rate-controlled separation processes based on functionalized materials”* (Spanish Ministry of Economy and Competitiveness) and iii) INDIGO-DST1-0/PRI-PIMNIN-2011-1462 *“Green technologies for sustainable water purification and reuse”* (European Commission/Spanish Ministry of Economy and Competitiveness). The doctoral training has been complemented through a short research stay in the Environmental and Chemical Engineering Research Group at the University of Oulu (Finland), under the supervision of Prof. Dr. Riitta Keiski.

This study follows the general guidelines of the research activity developed by the PAS group which has been traditionally focused on the analysis and development of separation processes for the removal and recovery of materials from side streams. In particular, the PhD Thesis represents the first contribution in the research group to the state of the art on the development and application of novel adsorption materials for the treatment of polluted streams.

For many developing countries, groundwater is the main source of drinking water in rural and urban areas. The presence of arsenic in groundwater is an environmental problem due to its high toxicity, even at low concentrations. For this reason, the *World Health Organization* recommends a value of arsenic concentration in drinking water lower than $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Therefore, the removal of arsenic has been investigated using different technologies, being adsorption one of the best alternatives, because of its simplicity and low cost. In particular, the use of magnetic nanomaterials in adsorption processes seems to be a promising alternative due to the excellent properties of materials in the nanoscale as compare to their performance at the mesoscale, i.e. ease of surface functionalization, high specific surface area, superparamagnetic behavior, etc.

This work aims at the development of the methodology for analyzing the performance of an adsorption process based on the use of functionalized magnetic nanomaterials as adsorbents, to carry out the selective separation of a target compound from a multicomponent mixture. In particular, the removal of arsenic from polluted groundwater has been selected as case study with the specific objective of evaluating the efficiency of the technology to reduce the arsenic concentration below the limits imposed for drinking water either under ideal conditions or in the presence of different competitive species usually dissolved in groundwater by the specific characteristics of the water bearing.

Initially, several magnetic and non-magnetic nanomaterials were synthesized and functionalized with specific moieties with affinity towards arsenic species. The materials were characterized by BET surface area analysis, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction, dynamic light scattering for size distribution zeta potential measurements and magnetometry.

Secondly, the technical evaluation of the synthesized magnetic nanomaterials in the adsorption of arsenic species was assessed. The adsorption efficiency of As(V) and As(III) was evaluated for all the synthesized materials with different level of functionalization. After the viability analysis which allows the selection of the materials useful for arsenic removal, the adsorption equilibrium was studied working with ideal monocomponent solutions and multicomponent mixtures which simulate the typical composition of groundwater. Finally, arsenic adsorption kinetics was studied under different operating conditions.

After the analysis of the adsorption stage, the desorption process from the loaded materials and the potential reuse of the regenerated nanoadsorbents were analyzed. After the selection of the most suitable desorption agent, the influence of its concentration on both the desorption efficacy and the material stability was evaluated. Finally, the potential loss of adsorption efficiency of the regenerated material exposed to several adsorption and desorption steps was quantified.

1

**Situación actual de la
contaminación de agua
por arsénico**

1.1 Usos y calidad del agua subterránea

Las aguas subterráneas son parte esencial del ciclo hidrológico. El agua se almacena en las formaciones geológicas porosas denominadas acuíferos, dentro de los cuales se mueve e interrelaciona con las rocas y minerales que conforman el acuífero. El agua subterránea representa el 97% del agua dulce disponible en el planeta y es un recurso esencial, que requiere de protección debido a que más de 2000 millones de personas en todo el mundo se abastecen de acuíferos subterráneos (*Howard et al., 2006*). Asimismo, en torno al 40% de los alimentos producidos por irrigación dependen básicamente de este tipo de fuentes de agua de consumo.

En el año 2000, doce de las veintitrés ciudades con una población superior a 10 millones de habitantes, tuvieron un consumo de agua subterránea mayor del 25% del total del agua utilizada. En China hay más de 500 ciudades donde el consumo de agua procedente de acuíferos subterráneos es superior al 60% del total (*Morris et al., 2003*). Esta alta dependencia en las ciudades es similar en el resto de países de Asia y en gran parte de Sudamérica. El uso de aguas subterráneas para el suministro en zonas rurales se encuentra incluso más extendido. Este hecho se ve bien ilustrado en el este de China, donde el acuífero Huang-Huai-Hai suministra agua a más de 160 millones de personas.

La composición química de las aguas subterráneas viene determinada por la naturaleza geológica del suelo y las condiciones climáticas, entre otros factores. El agua está en constante movimiento y en contacto con el suelo, estableciéndose un equilibrio entre la composición químico-física de ambos medios (*Degrémont, 1991*). Algunas de las características físicas típicas de las aguas subterráneas son su baja turbidez, la temperatura y pH relativamente constante y la ausencia de oxígeno disuelto. Entre las principales características químicas de las aguas subterráneas destacan la presencia frecuente de hierro, manganeso, carbonato, nitrato o silicato y en menos proporciones compuestos de azufre y sales de amonio, siendo las concentraciones de todos los elementos relativamente estables con el tiempo. Adicionalmente, las aguas subterráneas no suelen presentar problemas importantes desde el punto de vista microbiológico.

Los principales problemas que afectan a las aguas subterráneas están relacionados con el estado de los niveles de los acuíferos y la calidad de sus

aguas, con las consiguientes repercusiones negativas que potencialmente podrían afectar a la salud humana y a los ecosistemas. Tanto el Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia (UNICEF) como la Organización Mundial de la Salud (OMS) han demostrado que existe un gran porcentaje de la población mundial que no tiene acceso a fuentes de agua adecuadas y seguras, tanto para consumo humano como para otros usos (*Mara, 2003*). En torno a 1200 millones de personas viven en áreas donde el acceso al agua potable no está garantizado (*Ayoob et al., 2008*). La presencia de diferentes elementos orgánicos o inorgánicos en las fuentes de agua de consumo, bien sea por causas naturales o inducidas por el ser humano, puede derivar en problemas de salud causados por su consumo o utilización no controlada (*Howard et al., 2006*).

Uno de los mayores problemas relacionados con la contaminación de aguas, reconocido por la OMS, es la contaminación provocada por la presencia de arsénico en disolución. La exposición, tanto crónica como puntual a este contaminante a través del agua de consumo, se ha evidenciado en diferentes zonas geográficas (*Tchounwou et al., 2003*). A continuación se realiza un análisis de la problemática asociada a la presencia de este contaminante en aguas subterráneas dirigidas al consumo humano en distintas zonas geográficas a escala mundial. Asimismo se analizan las diferentes alternativas tecnológicas disponibles para la eliminación de arsénico.

1.2 Problemática de la presencia de arsénico en aguas naturales

El arsénico es el 20º elemento en abundancia en la corteza terrestre, el 14º en el agua de mar y el 12º en el ser humano (*Mandal y Suzuki, 2002*). En condiciones naturales el arsénico existe tanto en forma orgánica como en forma inorgánica, siendo esta última la más abundante. Los principales estados de oxidación del arsénico en disolución acuosa, son As(III) (arsenito) y As(V) (arseniato). En condiciones oxidantes, la presencia de As(V) se encuentra favorecida respecto a la de As(III); dependiendo del pH del medio, el As(V) se puede encontrar formando oxácidos (H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-}) o en forma de oxoanión (AsO_4^{3-}). De la misma forma el As(III), da lugar a las siguientes especies: H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} y AsO_3^{3-} . El estado de oxidación del arsénico depende fundamentalmente de las condiciones redox (potencial redox, Eh) y el pH (Figura 1.1).

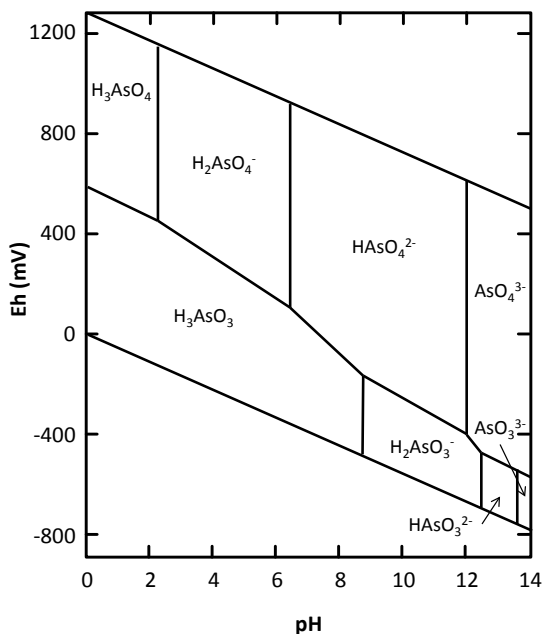


Figura 1.1. Especiación del arsénico inorgánico en disolución acuosa en función del pH y el potencial redox (*Smedley y Kinniburgh, 2002*).

A valores bajos de Eh, la concentración de arsénico disuelto está muy por debajo de los niveles recomendados para las aguas de consumo. A valores altos de Eh, sin embargo, las especies de arsénico disueltas pueden dar lugar a concentraciones claramente superiores a lo recomendado (*Shih, 2005*). Si bien, las concentraciones elevadas no se restringen a determinadas condiciones y se pueden encontrar en acuíferos con distintas condiciones oxidantes y de pH.

Otros factores, como la concentración de determinados elementos, también controlan la especiación de arsénico y por tanto su movilidad. En presencia de concentraciones altas de azufre reducido, la presencia de sulfuro de arsénico puede llegar a ser elevada. Bajo condiciones ácidas se favorece la precipitación de minerales de sulfuro que contienen arsénico (*Moore et al., 1988*). El arsénico también puede reaccionar con óxidos e hidróxidos de hierro o manganeso en condiciones básicas.

La presencia de arsénico en aguas subterráneas puede deberse a factores geogénicos y antropogénicos. Sin embargo, la contaminación por arsénico de la mayoría de los acuíferos está relacionada con procesos naturales y fuentes

geogénicas, siendo la contaminación producida por fuentes antropogénicas puntual y muy localizada. Las fuentes geogénicas de arsénico pueden ser de diferente naturaleza, pero la mayor parte de la movilización es debida a la lixiviación natural del arsénico de los minerales presentes en las rocas en contacto con las aguas subterráneas (Kim *et al.*, 2012; Li *et al.*, 2012). Se consideran varios mecanismos geoquímicos de liberación y movilización de arsénico:

- i) *Disolución de óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso en medio ácido*: El arsénico presente en los minerales se moviliza debido a mecanismos de disolución o desorción. A diferencia de la desorción, la disolución, la cual involucra la destrucción del mineral en el que se encuentra contenido el arsénico, es eficaz en la movilización del contaminante incorporado en la red estructural del mineral.
- ii) *Desorción en condiciones oxidantes*: Bajo condiciones oxidantes, se produce la desorción de arsénico si se alcanzan valores de pH superiores a 8,5. Normalmente el incremento de pH se produce como consecuencia de los procesos de meteorización e intercambio iónico de alguno de los minerales presentes en el acuífero, combinado con los efectos de un incremento en salinidad en climas áridos y semiáridos. El proceso de desorción en condiciones alcalinas es considerado como uno de los mecanismos más efectivos en cuanto a movilización de arsénico en condiciones oxidantes, dándose además una correlación positiva entre la concentración de arsénico en la fase acuosa y los valores de pH (Smedley y Kinniburgh, 2002).
- iii) *Desorción por reducción en la carga de superficie de la fase sólida*: la desorción de arsénico en este caso está provocada por fenómenos que incluyen cambios estructurales en los óxidos de hierro y que tienen lugar al pasar de condiciones oxidantes a condiciones reductoras que pueden llevar asociados cambios netos en la carga de superficie, en intensidad y densidad.

Las principales fuentes de contaminación por arsénico de naturaleza antropogénicas están asociadas a la actividad en refinerías de petróleo, plantas energéticas basadas en el uso de combustibles fósiles, fundiciones de minerales no ferrosos o materiales cerámicos y plantas de producción de semiconductores, pesticidas o fertilizantes (Pierce y Moore, 1980). Además, el arsénico ha sido identificado en residuos de la fabricación de conservantes de la

madera, pintura y en la producción de tintes, así como algunas aguas residuales municipales (Jha *et al.*, 2006; Smedley y Kinniburgh, 2002).

Las concentraciones típicas de arsénico en aguas naturales susceptibles de ser destinadas al consumo humano oscilan entre 1 y 2 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Hindmarsh y McCurdy, 1986). Sin embargo, las concentraciones pueden ser más elevadas en áreas donde hay presencia de rocas volcánicas o depósitos de minerales de sulfato (Hindmarsh y McCurdy, 1986) o en aguas geotermiales (USNRC, 1999), llegando a valores por encima de 500 $\mu\text{g L}^{-1}$.

La presencia de arsénico es un problema global que afecta a un importante número de acuíferos subterráneos en diferentes zonas geográficas del planeta. Se han identificado a escala mundial acuíferos con problemas de contaminación provocados por la presencia de arsénico en concentraciones superiores a 50 $\mu\text{g L}^{-1}$. La Figura 1.2.a ilustra la localización a escala mundial de aguas subterráneas con elevados valores de concentración de arsénico destacando países como Argentina, Australia, Bangladesh, Chile, China, Hungría, México, Pakistán, EE.UU. y Vietnam. Recientemente se han encontrado también aguas contaminadas por arsénico en Japón y Corea, con concentraciones similares a las identificadas en el resto de acuíferos.

Se estima que unos 226 millones de personas se encuentran expuestos a contaminación por arsénico en las aguas de consumo en más de 100 países (Murcott, 2012). La Figura 1.2.b muestra una estimación de la población mundial afectada por la presencia de arsénico en aguas subterráneas en diferentes zonas geográficas. Se puede observar que el área que se encuentra más afectada es el sudeste asiático, tanto por los rangos de concentración presentes en el agua como por la magnitud de la población afectada, que se sitúa en un valor superior a los 130 millones de personas, repartidos entre China, India, Bangladesh y Vietnam. A pesar de las evidencias que ponen de manifiesto la magnitud del problema ambiental, es necesario reconocer que aunque las aguas subterráneas naturales con concentraciones de arsénico por encima de los estándares de agua potable no son infrecuentes, no son en ningún caso la mayoría de los acuíferos y sólo existen en circunstancias especiales (Bryjak *et al.*, 2015).

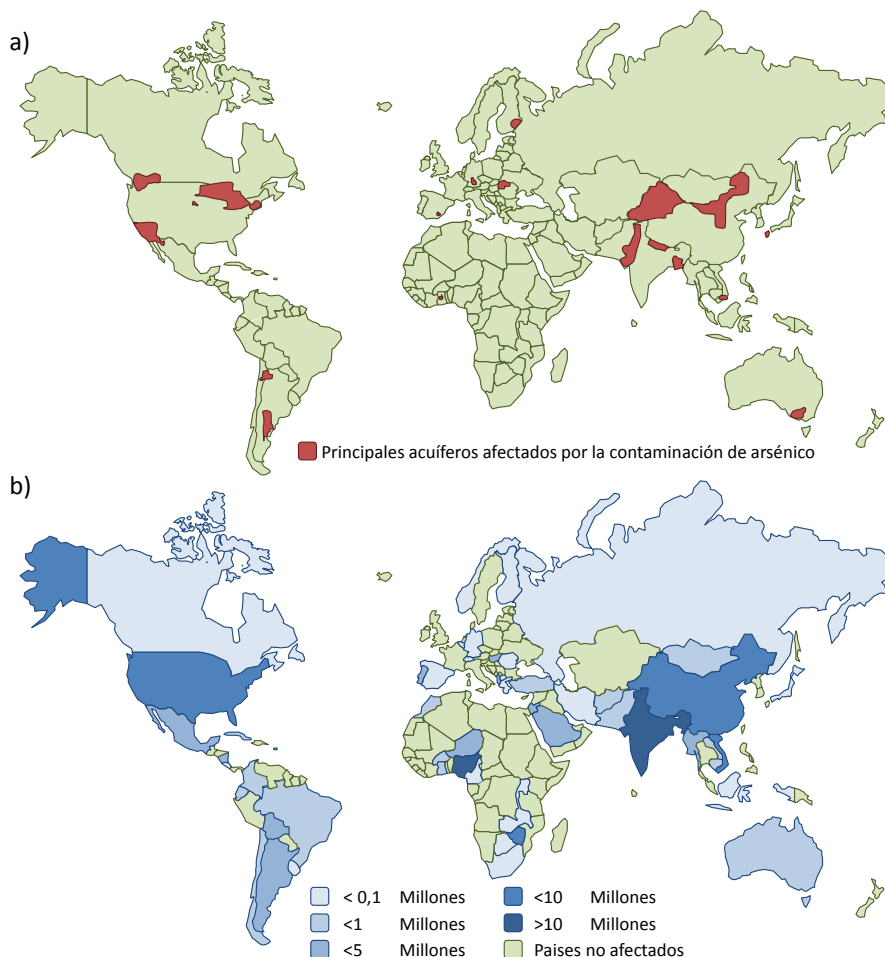


Figura 1.2. (a) Presencia de arsénico en acuíferos a nivel mundial (*Smedley y Kinniburgh, 2002*) (b) Población afectada por la presencia de Arsénico (*Murcott, 2012*).

Los acuíferos del sudeste asiático afectados por la presencia de arsénico, que comprende zonas geográficas de Bangladesh e India, principalmente, se caracterizan por ser acuíferos poco profundos (100-150 metros) con la presencia de sedimentos fluviales procedentes de la erosión del Himalaya y de rocas sedimentarias. Las aguas contenidas en los mencionados reservorios presentan contenidos en arsénico en el rango de 2 a 20 ppm (*Smedley y Kinniburgh, 2002*). Los altos contenidos de arsénico se restringen generalmente a acuíferos poco profundos, con aguas jóvenes (<2000 años) y con tiempos de residencia muy elevados. Las condiciones observadas en estas aguas son

fuertemente reductoras, con pH superior a 8 y proporciones arsenito/arseniato en torno a 60/40 (Murcott, 2012). En la Tabla 1.1 (Kar et al., 2010) se muestran las características físico-químicas típicas de las aguas subterráneas de la zona del sudeste asiático obtenidas a partir de un análisis de muestras de agua de diferentes pozos en Bengala Occidental (India). Se puede observar que las concentraciones de arsénico son muy elevadas y que además coexisten un gran número de especies que pueden afectar a la eficacia de los procesos de tratamiento. Por ello, en la presente Tesis Doctoral se tomará como referencia la composición descrita en la Tabla 1.1 como modelo de aguas subterráneas con una de las problemáticas más complejas que se han observado a nivel mundial.

Tabla 1.1. Resumen de los parámetros físico-químicos de las aguas subterráneas típicas en el sudeste asiático (Kar et al., 2010).

Parámetro	Min	Max
pH	6,8	7,7
Temperatura (°C)	25,8	27,3
Alcalinidad (mg L ⁻¹)	145	172
Solidos totales disueltos (TDS)(mg L ⁻¹)	457	583
Calcio (mg L ⁻¹)	117	139
Magnesio (mg L ⁻¹)	27,7	37,5
Sodio (mg L ⁻¹)	25,2	89,3
Potasio (mg L ⁻¹)	2,9	5,0
Bicarbonato (mg L ⁻¹)	430	560
Sulfato (mg L ⁻¹)	0,7	21,6
Cloruro (mg L ⁻¹)	12,9	67,8
Amonio (mg L ⁻¹)	0,8	3,3
Fluoruro (mg L ⁻¹)	0,2	0,9
Nitrato (mg L ⁻¹)	2,4	4,4
Nitrito (mg L ⁻¹)	0,6	2,6
Fosfato (mg L ⁻¹)	0,7	3,5
Silicato (mg L ⁻¹)	2	60
Arsénico (µg L ⁻¹)	0,8	532
Hierro (mg L ⁻¹)	1,2	7,1

Aunque en Europa la presencia de arsénico en aguas subterráneas tiene menor incidencia que en Asia, se han detectado acuíferos con niveles de concentración de hasta 1000 µg L⁻¹. La zona con mayores problemas asociados a este tipo de contaminación en Europa se encuentra en la Llanura Panónica, afectando

básicamente a Hungría (*Murcott, 2012*). Además, a lo largo de todo el continente, se puede encontrar un gran número de zonas donde la concentración de arsénico es sensiblemente superior a la media, pero en todos los casos las áreas afectadas son muy pequeñas. Probablemente los casos que requieren mayor atención se encuentran en Bélgica, Estonia, Alemania o Finlandia (*Murcott, 2012*).

La distribución de arsénico en España va estrechamente ligada a la movilización de arsénico en zonas próximas a depósitos de los minerales que lo contienen. Las altas concentraciones en aguas superficiales y subterráneas suelen estar relacionadas con la presencia de minerales que están formados por sulfuros metálicos, tal y como se observa en la mayoría de casos identificados en la Faja Pirítica Ibérica (*Bundschuh et al. 2012*). Adicionalmente, en la cuenca del Duero y en el acuífero del Terciario de Madrid también se ha detectado la presencia de arsénico en el agua por causas geogénicas. En general, la presencia de arsénico en suelos y aguas de la Península Ibérica no parece constituir un peligro importante para la salud de la población. Si se determinan los puntos de contaminación, se controla la movilidad del arsénico en las áreas afectadas y se aplican métodos de remediación y de prevención adecuados, la población afectada no debería estar en peligro. Por tanto, es indispensable controlar con regularidad la movilidad del arsénico en las zonas de riesgo y tomar las medidas necesarias (*Bundschuh et al. 2012*).

Hasta principios del siglo XXI, el arsénico no se encontraba en la lista de elementos cuantificados en los análisis para evaluar la calidad del agua. La revisión de la normativa relativa a la calidad del agua potable en algunos países afectados por la presencia de arsénico en aguas de consumo ha contribuido a intensificar las estrategias de control de este contaminante. Esta revisión ha sido llevada a cabo debido a la gran variedad de problemas sobre el ser humano, asociados a la ingesta no controlada de agua conteniendo arsénico.

La presencia de arsénico en aguas subterráneas destinada al consumo humano plantea mayores riesgos que la de otros iones como pueden ser los iones cromato, sulfato o fluoruro, debido a su alta toxicidad, incluso cuando se encuentra presente en pequeñas concentraciones (*Camacho et al., 2011*). El arsénico es conocido por sus efectos cancerígenos en los seres humanos, como promotor de cáncer de pulmón, riñón, piel, hígado o vejiga. La exposición a altos niveles de arsénico puede causar problemas en los seres humanos que van

desde los síntomas gastrointestinales a arsenicosis, una enfermedad crónica que resulta de la exposición prolongada que se produce principalmente a través de la ingestión de agua que contiene arsénico y la posterior acumulación (Villaescusa y Bollinger, 2008; Sharma y Sohn, 2009).

Debido a esta problemática, la OMS redujo en 1993 el valor guía para el arsénico en agua potable de 50 a $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (Howard *et al.*, 2006). Este límite está siendo aplicado en E.E.UU., Argentina, Taiwán, Vietnam, Japón y en la mayoría de los estados de la Unión Europea (Hug *et al.*, 2008; Reddy y Roth, 2013). Sin embargo en otros países como Bangladesh, India, China y la mayoría de países de Asia y África adoptaron un nivel máximo de concentración de $50 \mu\text{g L}^{-1}$, debido a la limitación tecnológica para conseguir concentraciones tan bajas tras el tratamiento del agua (Camacho *et al.*, 2011; Chakraborti *et al.*, 2010). En la Figura 1.3, se muestran los límites de concentración de arsénico establecidos por la legislación en los diferentes países para aguas destinadas al consumo humano. Como se puede observar, la mayoría de los países que tienen un límite de $50 \mu\text{g L}^{-1}$, son países en vías de desarrollo.

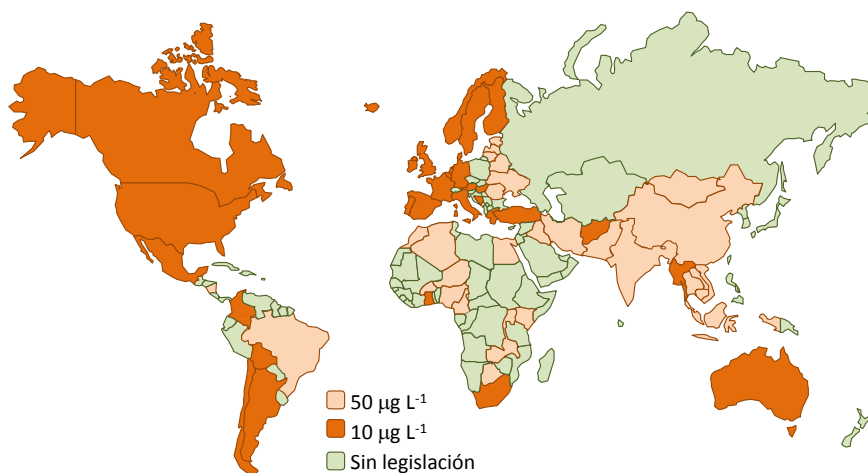


Figura 1.3. Límites establecidos para el arsénico por las legislaciones vigentes de los distintos países (Murcott, 2012).

Debido a la magnitud de la problemática relativa a la presencia de arsénico en aguas de consumo y a los problemas asociados, es necesario desarrollar tecnologías eficaces que permitan reducir el contenido de arsénico en el agua destinada al consumo humano hasta los niveles recomendados para que no tenga repercusiones negativas sobre la salud.

1.3 Tecnologías para el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico

Actualmente existen distintas tecnologías consolidadas que están disponibles para su aplicación en la eliminación de arsénico de aguas de consumo: oxidación, precipitación, intercambio iónico, tecnologías de membranas, como nanofiltración, osmosis inversa o electrodialisis, y adsorción (*Mayo et al., 2007*). El principal criterio para seleccionar la tecnología más adecuada de eliminación de arsénico reside en asegurar la calidad del agua de consumo. La elección dependerá asimismo, de diversos factores, tanto económicos como ambientales y técnicos. Entre los factores técnicos a tener en cuenta, cabe destacar la importancia de la composición del agua contaminada, que hace necesario contar con una caracterización completa del agua a tratar incluyendo todos los iones o elementos que puedan afectar a la eficacia de eliminación de arsénico mediante la tecnología seleccionada, así como el caudal de agua a tratar, a efectos de disminuir la inversión de capital (*Galindo et al., 2005*). En cuanto a los factores ambientales, hay que prestar especial atención a la generación de efluentes tras el tratamiento con el fin de controlar la transferencia de la contaminación a otros medios.

Las distintas tecnologías disponibles para el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico se pueden agrupar en tratamientos convencionales y emergentes, en función de su nivel de implantación y de desarrollo. Los métodos convencionales a menudo no son técnica o económicamente viables para la eliminación de arsénico en zonas con bajos recursos o desarrollo tecnológico, por lo que en las últimas décadas se ha tratado de desarrollar nuevas tecnologías para la remediación de arsénico que buscan minimizar costes de inversión, operación y mantenimiento. Generalmente, estos métodos se usan a escala doméstica, para proveer agua segura en el punto de consumo (*Sancha, 2003*). A continuación se describen las principales tecnologías convencionales empleadas en el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico.

Tecnologías de oxidación

La mayor parte de las tecnologías que actualmente se utilizan para la eliminación de arsénico son eficaces en la eliminación de As(V), sin embargo la efectividad disminuye cuando se encuentra presente en su forma reducida, que, como se comentó previamente, es una especie principalmente neutra a valores de pH inferiores a 9. Por lo tanto, en los procesos para la eliminación de

arsénico suele ser necesario incluir una etapa de oxidación para oxidar el arsenito a arseniato con el objetivo de aumentar la eficacia de la etapa de eliminación de arsénico. Las principales alternativas para llevar a cabo la oxidación de As(III) a As(V) se describen brevemente a continuación (*Ahmed, 2001*):

- i) *Aireación simple*: éste es el método más sencillo y más comúnmente utilizado, aunque su eficacia es limitada. Durante este proceso se produce simultáneamente la oxidación de otros compuestos, en caso de estar presentes. Se han realizado estudios en los cuales la eliminación de arsénico, mediante precipitación química, ha llegado a aumentar un 25% cuando el agua a tratar ha sido previamente contactada con aire, especialmente cuando hay un cierto contenido en hierro disuelto (*Ahmed, 2001*).
- ii) *Oxidación química*: con oxidantes como cloro, hipoclorito, ozono, permanganato potásico, peróxido de hidrógeno, etc. En esta alternativa se produce la oxidación directa del arsénico mediante una reacción de oxidación-reducción. Debe tenerse en cuenta la disponibilidad y coste de los oxidantes químicos en el momento de evaluar este tipo de solución. Cuando se utiliza KMnO_4 el porcentaje de oxidación de arsénico es superior al 80%, llegando a oxidaciones de As(III) del 100% para relaciones $\text{KMnO}_4/\text{As(III)}$ superiores a 50:1. Si se utiliza NaOCl, el porcentaje de oxidación es total, incluso para relaciones más bajas de NaOCl/As(III) (*Holm, 2006*).
- iii) *Oxidación fotoquímica*: Esta alternativa puede realizarse con generadores de radiación ultravioleta (UV) y en combinación con los productos químicos anteriormente mencionados, y se lleva a cabo mediante un mecanismo de oxidación indirecta a través de la generación de radicales hidroxilo. Mediante esta tecnología se han conseguido porcentajes de oxidación de As(III) de entre un 50% y un 80% en estudios en planta piloto y en instalaciones a pequeña escala (*USEPA, 2003*). Al igual que en otras alternativas de oxidación, es importante tener en cuenta otros subproductos que se generan durante la oxidación, como por ejemplo los subproductos de la reacción entre el agente oxidante y la materia orgánica.

Precipitación química

El arsénico puede ser eliminado por precipitación mediante la utilización de sulfato de aluminio, hidróxido de aluminio, sulfato férrico o de cobre. Otra alternativa es el tratamiento mediante la adición de carbonato cálcico, proceso conocido como ablandamiento con cal, si bien las condiciones de pH ideales en la precipitación se encuentran en torno a 10,5, alejadas del pH típico de las aguas a tratar. El estado de oxidación y concentración del arsénico y la relación molar As(III)/As(V), así como la presencia de otros solutos inorgánicos (sulfatos, fosfatos, carbonatos y calcio) pueden afectar sensiblemente a la eficacia del proceso (D'Ambrosio, 2005).

Esta tecnología requiere de la incorporación de etapas de precipitación/coagulación/floculación en los procesos de potabilización de aguas para consumo humano tal y como se muestra en la Figura 1.4. La línea de tratamiento incluye una etapa para la eliminación de sólidos gruesos así como una etapa de oxidación, generalmente mediante radiación ultravioleta, para mejorar la eficacia global del proceso. Tras esta etapa se adicionan los reactivos para la precipitación y posteriormente se lleva a cabo la coagulación/floculación y posterior filtración. El sistema se completa con el correspondiente post-tratamiento final del agua (ajuste final de pH, desinfección, etc.) y de los lodos generados (D'Ambrosio, 2005).

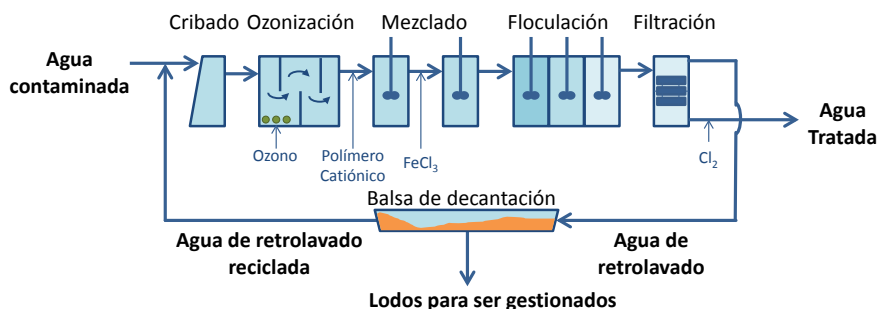


Figura 1.4. Diagrama del proceso de precipitación química para el tratamiento de agua contaminada con arsénico (Bryjak et al., 2015).

La precipitación de arsénico con sales férricas es más eficiente que mediante la utilización de otros químicos como las sales de aluminio. Si se trabaja a un pH en torno a 3,5 la generación de lodos se reduce, pero la cantidad de sal de hierro necesaria para la eliminación de arsénico aumenta considerablemente (Camacho et al., 2011).

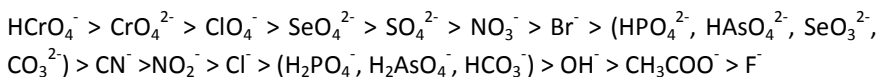
Esta tecnología, en general, es simple, con bajos costes de instalación y operación ya que se utilizan productos químicos comunes. Por otra parte, se puede aplicar fácilmente a grandes volúmenes de agua para servir a las comunidades de gran tamaño (*Choong et al., 2007*). Pero normalmente las condiciones óptimas de pH están bastante alejadas de las que posee el agua subterránea, con lo que se requiere un ajuste de este parámetro antes y después de la aplicación de la tecnología. En un estudio realizado por la *United States Environmental Protection Agency* (US EPA) en 186 plantas de tratamiento en EE.UU. (*Miller et al., 1984*), se comprobó que aproximadamente el 11 % de los reactivos químicos incorporados en el agua a tratar, permanece en el efluente tras el tratamiento, con lo que es necesario una etapa posterior para eliminar el reactivo sobrante. Además, esta tecnología genera un volumen relativamente elevado de lodos con elevado contenido de arsénico, representando una fuente potencial de contaminación. Mediante esta tecnología es difícil lograr concentraciones finales inferiores a $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (*Robins, 2006*). Asimismo, la eliminación de As(III) mediante precipitación es considerablemente menos eficiente que la eliminación de As(V) en condiciones similares, siendo necesaria una etapa previa de oxidación.

Intercambio iónico

La eliminación de arsénico mediante la utilización de resinas sintéticas de intercambio iónico permite la eliminación de especies de arsénico de manera eficaz del agua potable, tal y como refleja la USEPA (*An et al., 2011*). Las resinas en forma sulfato, son las más utilizadas para la eliminación de arseniato. Las resinas en forma nitrato son eficaces en la eliminación selectiva de arsenito. Las resinas básicas comercialmente disponibles que intercambian cloruro (Purolite, Bayer o Dow Chem) han sido propuestas por la US EPA como intercambiadores eficientes para alcanzar valores de concentración de arsénico por debajo de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (*Holl, 2010*).

Las resinas de intercambio iónico suelen tener estructuras tipo gel o con estructuras macrorreticulares, basadas principalmente en una red macromolecular. El comportamiento de las resinas como intercambiadores depende de la naturaleza y concentración de los grupos iónicos fijos de la matriz polimérica, ya que su concentración en la resina determina su capacidad. Por otro lado, los grupos funcionales de la resina pueden tener propiedades ácido-base, por lo que según el pH pueden tener un comportamiento u otro, lo que afecta al equilibrio del proceso. La prioridad de intercambio de la mayoría

de las resinas básicas con respecto a diferentes aniones habitualmente presentes en aguas naturales se muestra a continuación:



En general se puede observar que hay un grupo de aniones que son preferentemente eliminados con respecto al arsénico por los intercambiadores iónicos comerciales. Este hecho unido a la diferencia en los órdenes de magnitud de las concentraciones de estas especies (mg L^{-1}) y del arsénico ($\mu\text{g L}^{-1}$) en las aguas naturales, puede afectar de manera significativa a la eficacia de los procesos de intercambio iónico aplicados a la eliminación de arsénico en sistemas multicomponente. Esta limitación incentiva el desarrollo de nuevos intercambiadores funcionalizados con elevada selectividad hacia el arsénico mediante la incorporación de grupos funcionales específicos en la superficie (Rafati et al., 2010).

En general la eliminación mediante intercambio iónico de As(V) presente en forma de anión al pH típico de las aguas naturales presenta eficacias elevadas generando efluentes con menos de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de arsénico; sin embargo la eliminación eficaz de las especies neutras de As(III), necesita una etapa de oxidación previa (Litter et al., 2010). Además de la concentración de arsénico y de su estado de oxidación, en el diseño de un proceso de intercambio iónico se debe considerar el pH de la disolución problema, la presencia de otras especies iónicas, la capacidad de intercambio ($\text{gr As kg de resina}^{-1}$), la concentración de arsénico, la viabilidad y eficacia de la etapa de regeneración, etc.

A escala de planta piloto la resina de intercambio aniónico Amberlite® IRA-900 ha sido evaluada en la eliminación de arsénico de aguas naturales en la región de Zimapán (México) con una concentración promedio del contaminante de $480 \mu\text{g L}^{-1}$. Esta planta permitió llevar a cabo el tratamiento de 700 volúmenes de agua contaminada siendo la concentración promedio de arsénico en el agua tratada $24 \mu\text{g L}^{-1}$ (Perez-Moreno et al., 2006).

Tecnologías de membrana

En el campo de las tecnologías de filtración con membranas la ósmosis inversa ha sido identificada como una de las mejores tecnologías disponibles, según la USEPA (USEPA, 2003), para satisfacer la legislación vigente en materia de calidad de agua. Esta tecnología es capaz de conseguir eficacias de eliminación superiores al 95% para As(V) y de 74% para As(III) (Katsoyiannis y Zouboulis,

2006; Holl, 2010). Sin embargo, las tecnologías de filtración con membranas llevan asociadas pérdidas de agua elevadas en el concentrado. La reducción del volumen del concentrado haría aumentar el gradiente de presión osmótica y por lo tanto las necesidades de presurización y consumo energético asociado a la tecnología.

La tecnología de ósmosis inversa aplicada al tratamiento de aguas contaminadas con arsénico ha sido ampliamente empleada en Argentina desde la década de los 70 (Galindo et al., 2005), debido a la necesidad de reducir la salinidad de las aguas subterráneas de forma simultánea a la eliminación del contaminante para su adecuación al consumo humano. Son numerosas las instalaciones en las provincias de Santa Fe, La Pampa, Buenos Aires y Santiago. En todos los casos, y aún con valores de concentración de arsénico iniciales superiores a $200 \mu\text{g L}^{-1}$ se ha logrado llegar a valores de concentración inferiores a $50 \mu\text{g L}^{-1}$, sin embargo en pocas ocasiones se consiguen reducciones que permitan alcanzar valores de concentración inferiores a $10 \mu\text{g L}^{-1}$.

Otras tecnologías que se aplican en el tratamiento de aguas para el consumo humano son la electrodialisis (ED) y electrodialisis con inversión de la polaridad (EDI). La ED es una tecnología de separación con membranas en la que las especies iónicas en disolución son transportadas, a través de membranas de intercambio iónico, bajo la influencia de un campo eléctrico externo. La ED presenta una eficacia similar a la ósmosis inversa, y tiene especial interés para el tratamiento de agua con alto contenido en sólidos disueltos totales, tales como las aguas subterráneas. El proceso de EDI opera sobre los mismos principios básicos del proceso estándar de ED. Sin embargo en el proceso de EDI, la polaridad de los electrodos se invierte periódicamente (3 a 4 veces por hora) para favorecer el lavado y eliminación de los posibles depósitos formados durante el proceso. La eliminación de arsénico mediante EDI se ha llevado a cabo con porcentajes de eliminación que varían entre el 28% y el 86% (USEPA, 2000). Sin embargo esta tecnología requiere de gran cantidad de energía para producir la corriente eléctrica y para el bombeo del agua a través del sistema. Además es necesaria una etapa de acondicionamiento y purificación previa.

La revisión bibliográfica elaborada por Shih (Shih, 2005) analiza las características, ventajas y limitaciones de la tecnología de membranas como alternativa para la eliminación de arsénico de corrientes acuosas. Este trabajo analiza los principales parámetros con influencia en la eficacia de los procesos con membranas, tales como la composición del agua a tratar, el material de la

membrana y las características de la membrana, la presencia de agentes oxidantes y materia orgánica, la temperatura, el pH, etc.

Adsorción

La adsorción es una de las tecnologías que actualmente están siendo aplicadas para la eliminación de arsénico de las aguas potencialmente aptas para el consumo humano, debido a que presenta gran variedad de ventajas en comparación a otras tecnologías (Dambies, 2005). Mohan y Pittman (Mohan y Pittman, 2007) realizaron una extensa revisión sobre más de 600 sólidos adsorbentes empleados en la eliminación de arsénico; dicho trabajo analiza las ventajas y limitaciones de los diferentes materiales así como las diferentes variables de operación con influencia sobre el proceso de adsorción. Los principales adsorbentes empleados en la eliminación de arsénico son los óxidos de hierro, los hidróxidos de hierro modificados y el óxido e hidróxido de aluminio; también se han utilizado materiales de sílice, carbono o polímeros orgánicos, ya sean como adsorbentes en sí mismos o como soportes para grupos funcionales específicos. Algunos materiales adsorbentes de bajo coste como el carbón activo, preparado a partir de cáscaras de coco, madera, lignina, coque de petróleo, etc., también han sido ampliamente estudiados como alternativa para la eliminación de arsénico de corrientes acuosas (Gu et al, 2005; Chuang et al, 2005). Los materiales adsorbentes también pueden ser de origen natural o mineral, tales como caolinita o feldespato, aunque su nivel de aplicación y desarrollo es menor que el de los materiales sintéticos.

Los sistemas de adsorción incluyen, además de la correspondiente columna de adsorción, un filtro previo y los sistemas de pretratamiento (oxidación, ajuste de pH, etc.) y post-tratamiento (desinfección, ajuste final de pH, etc.). En los casos en los que sea necesario, se incorporan los correspondientes sistemas de regeneración y tratamiento de efluentes de contra-lavado. Los factores que influyen en el diseño y eficacia de los procesos de adsorción para la eliminación de arsénico son el estado de oxidación del arsénico, la presencia de otros iones competitivos (sulfatos, cloruros, fluoruros, sílice, hierro, etc.), que generalmente se encuentran en concentraciones superiores a la del contaminante problema, el pH, la temperatura, la pérdida de eficacia del adsorbente tras la etapa de regeneración, etc.

En general, un material adsorbente ideal debe ser estable, eficaz, económicamente viable y reutilizable. Bajo las condiciones de operación

seleccionadas, los adsorbentes tienen una capacidad de eliminación finita, y al llegar a este punto, el material debe ser regenerado para su reutilización o gestión al final de su vida útil en función de la viabilidad técnica y económica del proceso.

El diseño de un proceso de adsorción debe tener en cuenta las diferentes etapas:

- i) Viabilidad técnica de la etapa de adsorción
- ii) Viabilidad técnica de la etapa de regeneración y reutilización del adsorbente.
- iii) Gestión de la disolución de regeneración y del adsorbente agotado.

La bibliografía recoge una amplia variedad de estudios en los que se analiza la viabilidad técnica de la etapa de adsorción de arsénico de corrientes acuosas empleando materiales adsorbentes de diversa naturaleza, p.e. alúmina activada, chitosan (Gupta et al. 2012), hierro nano zero valente (Kanel et al., 2005), nanopartículas de maghemita y hematita (Tuutijärvi et al., 2009), akaganeita (Deliyanni et al., 2003), materiales con base sílice o carbón activado (Reed et al., 2000). Sin embargo, la viabilidad técnica de la regeneración y reutilización de los materiales adsorbentes previamente empleados en procesos de adsorción, recibe mucha menos atención por parte de la comunidad científica aun siendo estas etapas limitantes para el cambio de escala e implementación de dichos procesos. La regeneración óptima del sólido adsorbente tiene como objetivo restaurar las características iniciales del adsorbente, con el fin de llevar a cabo su reutilización durante el número máximo de ciclos adsorción/desorción disminuyendo así los costes globales del proceso (Saiz, 2014b). Del análisis de la bibliografía se puede concluir que la mayor parte de los adsorbentes empleados en la eliminación de arsénico de corrientes acuosas se regeneran con disoluciones de hidróxido sódico (Anirudhan y Jalajamony, 2010; Badruddoza et al., 2013; Di Natale et al., 2013; Kundu y Gupta, 2006; Saha y Sakar, 2012; Tuutijärvi et al., 2012) o de ácido sulfúrico o clorhídrico (Saha y Sakar, 2012; Fan et al., 2012; Hakami et al., 2012; Xu et al., 2012; Gupta et al., 2012; Yokoi et al., 2004).

Por último, la gestión tanto de los adsorbentes agotados como de los efluentes líquidos generados en el proceso, es un tema estratégico que no ha sido analizado en profundidad en la literatura. La regeneración de los adsorbentes saturados produce un efluente que contiene los contaminantes, normalmente,

en una concentración superior a la del agua contaminada, el cual debe ser gestionado de una manera adecuada. Hay tres alternativas principales para la gestión de estos efluentes (*Leist et al., 2000*):

- i) Recuperación de las especies desorbidas para la posterior reutilización.
- ii) Degradación del contaminante mediante tecnologías destructivas, tales como la incineración, siempre que esto sea posible.
- iii) Eliminación de la disolución después de su tratamiento por procesos de estabilización/solidificación.

En el caso de los metales pesados, los procesos de recuperación y purificación podrían ser una alternativa para aquellos materiales con precios relativamente altos en el mercado, tales como níquel, cobre, paladio, platino, etc. En el caso de que los desechos sean problemáticos como el arsénico, donde la recuperación no es rentable debido a la escasez de mercados, y los métodos de tratamiento convencionales como la incineración no son factibles debido a la posible emisión a la atmósfera de productos peligrosos, un método alternativo es la encapsulación del material a través de procesos de solidificación/estabilización para su posterior disposición en vertederos controlados (*Leist et al., 2000*).

Cuando se produce el agotamiento irreversible del adsorbente, éste debe ser reemplazado por material fresco y los materiales adsorbentes se convierten en residuos con potencial carácter peligroso (*Ali, 2012*). Los métodos que se han sugerido para gestionar los residuos procedentes de la adsorción son su almacenamiento o destrucción. Por otro lado, la destrucción de los materiales adsorbentes por agregación irreversible o disolución podrían ser alternativas de gestión eficaces (*Sanchez et al., 2011*). Sin embargo, cualquier vía de gestión de estos residuos requiere el estudio de sus propiedades química, físicas y biológicas específicas (*Sanchez et al., 2011*), con el objetivo de comprender los riesgos potenciales y la toxicidad de estos materiales.

La Tabla 1.2 muestra a modo de resumen las principales características generales (eficacia, pérdida de agua, condiciones de operación y coste) de las tecnologías para el tratamiento de agua conteniendo arsénico más comúnmente utilizadas. Tal y como se puede observar, tanto la ósmosis inversa como la adsorción dan lugar a una eliminación de arsénico del efluente tratado superior al 95%, siendo estos valores superiores a los obtenidos por las tecnologías de precipitación química o de intercambio iónico. Sin embargo la

adsorción provoca una pérdida de agua mucho menor que la ósmosis inversa, y en general que las demás tecnologías de membranas. Adicionalmente, tanto los costes de implantación como de explotación son menores para la tecnología de adsorción. Por lo que esta tecnología presenta unas características que la hacen viable para ser seleccionada como un tratamiento adecuado para la eliminación de arsénico de aguas destinadas a consumo humano. Si bien es cierto que resulta de especial interés desarrollar materiales adsorbentes que sean selectivos hacia el contaminante objetivo, manteniendo una elevada capacidad de adsorción hacia este compuesto y permitiendo así que el adsorbente sea competitivo en presencia de otras especies que puedan competir con el contaminante principal en el proceso de eliminación. Por esto en los últimos años, se han realizado esfuerzos para diseñar nuevos materiales funcionalizados destinados a funcionar como adsorbentes selectivos, entre los que se encuentran los nanomateriales funcionalizados.

Tabla 1.2. Información sobre las distintas alternativas convencionales para el tratamiento de arsénico (USEPA, 2003).

	Precipitación química	Intercambio iónico	Osmosis inversa	Adsorción
Eficiencia de eliminación (%)	90	95	>95	>95
Pérdida de agua (%)	0-5	1-2	40-65	1-2
Condiciones de operación	pH=3,5-10,5	pH=6-9 <5 ppm NO ₃ ⁻ <50 ppm SO ₄ ²⁻ <500 ppm TDS <0,3 NTU	Ausencia de Sólidos en Suspensión	pH=5,5-8,3 <250 ppm Cl ⁻ <2 ppm F ⁻ <10 ppm SO ₄ ²⁻ <500 ppm TDS
Coste	Bajo	Medio	Alto	Medio

1.4 Adsorción mediante nanomateriales magnéticos

La nanotecnología podría definirse como el diseño, fabricación y aplicación de nanomateriales o estructuras en escala nanométrica, las cuales se encuentran entre décimas y centésimas de nanómetros (Peralta-Videa et al., 2011) y el conocimiento de las relaciones entre las propiedades o fenómenos físicos y las dimensiones del material. Estrictamente, el término nanomaterial incluye materiales, ya sean naturales o sintéticos, con al menos una dimensión menor a

100 nanómetros (*Peralta-Videa et al., 2011*). Los nanomateriales son sintetizados y modificados con el fin de mejorar sus propiedades en diferentes procesos tecnológicos. El estudio de nuevas propiedades físicas y aplicaciones de nanomateriales sólo es posible cuando estos materiales son sintetizados en las dimensiones, morfología, cristalinidad y composición química deseadas.

La producción de nanomateriales principalmente se puede llevar a cabo mediante dos estrategias diametralmente opuestas, por un lado, técnicas descendentes o *top-down* (reducción del tamaño de materiales hasta niveles nanométricos), y por otro lado, técnicas ascendentes o *bottom-up* (síntesis de nanomateriales mediante unión de unidades más pequeñas). Centrándonos en las técnicas ascendentes, el uso de este método permite la preparación de sólidos organizados en el rango de la nanoescala con gran precisión (*Almendárez-Camarillo y González-Calderón, 2011*). La nanotecnología permite la creación de nuevos materiales y el aprovechamiento de nuevos fenómenos y propiedades físicas, químicas y biológicas en una escala de tamaños que está bastante alejada de nuestra percepción sensorial. Para tener algún marco de referencia en la Figura 1.5 se muestra la relación de tamaños de diferentes elementos y materiales conocidos y las dimensiones típicas de los nanomateriales.

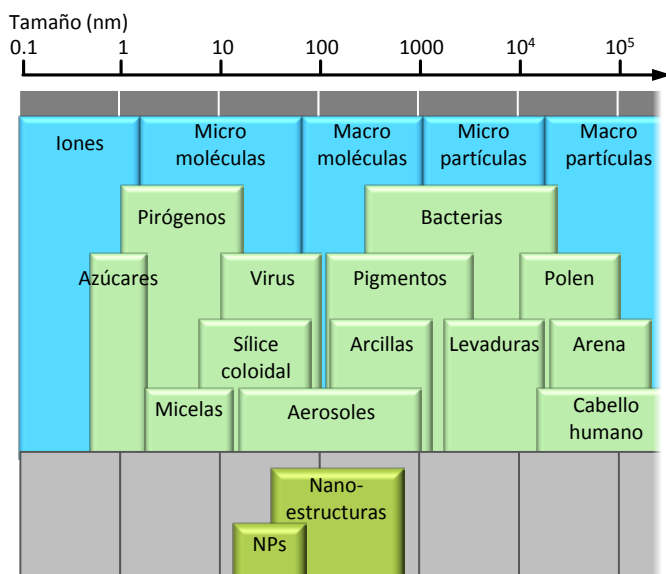


Figura 1.5. Comparativa de tamaños de materiales conocidos y los típicos nanomateriales, nanopartículas y nanoestructuras (*Leyva, 2007*).

La nanotecnología y sus aplicaciones están cada vez más presentes en nuestra vida cotidiana. Las nanopartículas presentan un gran potencial para su aplicación como materiales catalíticos, pigmentos, recubrimientos, sensores, administración de fármacos, hipertermia magnética, bioseparación, etc. (Lu *et al.*, 2007). Por ello la medicina, la ingeniería, la informática, la mecánica, la física o la química son sólo algunas de las disciplinas que ya se están beneficiando de las posibilidades que ofrecen (Almendárez-Camarillo y González-Calderón, 2011). La utilización de nanomateriales para aplicaciones medioambientales se ha visto incrementada en los últimos años debido a los avances que se han ido consiguiendo en el campo de la síntesis y funcionalización de este tipo de materiales. Asimismo, la posibilidad de obtener materiales con tamaños de partícula inferiores a 100 nm, permite aumentar la superficie específica favoreciendo sustancialmente el rendimiento de los fenómenos interfaciales (Saiz, 2014a), los cuales son los que limitan y definen los procesos de adsorción. En el caso de que el material sea poroso la superficie aumenta de forma notable; por ejemplo un material típico no poroso de 100 nm tiene un área en torno a $40\text{-}60\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, en función de su forma y densidad. Si se compara con un material poroso de un tamaño similar, se pueden llegar a obtener áreas superiores a $1000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$.

Los materiales con dimensiones micrométricas generalmente exhiben las mismas propiedades que a escalas superiores; sin embargo estas propiedades se ven modificadas cuando el material está en escala nanométrica. Por ejemplo, los cristales en escala nanométrica tienen puntos de fusión varios órdenes menores que los observados a escala micrométrica debido a que el número de átomos superficiales es proporcionalmente grande y la energía superficial juega un rol importante en la estabilidad térmica (Leyva, 2007). Los nanotubos de carbono son otro ejemplo ya que el carbono o grafito pasa de ser débil a nivel macroscópico, para hacerse muy resistente en forma de nanotubo (Almendárez-Camarillo y González-Calderón, 2011). Otra propiedad interesante de los materiales en el rango de la nanoescala es el superparamagnetismo que es una forma de magnetismo, que aparece en nanopartículas ferromagnéticas o ferrimagnéticas lo suficientemente pequeñas. En ausencia de campo magnético externo su magnetización parece ser cero en promedio, por lo que se dice que están en el estado superparamagnético (Arias *et al.*, 2008; Buschow, 2006). En este estado, un campo magnético externo es capaz de magnetizar las nanopartículas, de manera similar a un material paramagnético. Sin embargo, su susceptibilidad magnética es mucho más grande que la de los paramagnetos.

Por esto, gran cantidad de investigadores han estudiado la aplicación de materiales superparamagnéticos, tales como magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) como adsorbentes para la eliminación de contaminantes presentes en disolución acuosa (Mohan y Pittman, 2007), debido a la fuerte capacidad de adsorción y su sencilla separación mediante un campo magnético externo (Feng et al., 2012). Sin embargo, estos adsorbentes son difíciles de reutilizar debido a la tendencia a oxidarse cuando se exponen a una atmosfera oxidante, así como por su tendencia a agregarse causada por la atracción anisotrópica (Fan et al., 2012). Por lo tanto, la vía más utilizada para evitar las limitaciones que tienen los óxidos de hierro es su recubrimiento con algún tipo de material, resultando de este método de protección la formación de materiales compuestos, entre los que destacan las estructuras core-shell (con núcleo -core- de MNPs y carcasa -shell- del material que lo recubre).

Se han realizado muchos avances en la síntesis de nanopartículas en los últimos años, con el fin de mantener la estabilidad de las partículas, evitando la aglomeración o la precipitación. Para ello se han desarrollado distintas estrategias en la síntesis de materiales compuestos, como pueden ser el anclaje de nanopartículas sobre la superficie de materiales no magnéticos, la modificación superficial de nanopartículas con grupos funcionales, o el recubrimiento de nanopartículas con matrices poliméricas o inorgánicas (Behrens, 2011). Las nanopartículas magnéticas (MNPs) recubiertas se componen de elementos magnéticos recubiertos con capas orgánicas (polímeros o tensioactivos) o componentes inorgánicos, tales como elementos metálicos (oro o platino), óxidos de metal (óxido de aluminio, óxido de cobalto), carbón activado o sílice (Gómez-Pastora et al., 2014), con el fin de hacerlos estables frente a la oxidación, corrosión y agregación, o bien para aumentar su estabilidad o para proporcionar una superficie funcionalizable (Karimi et al., 2013).

Por ello, el diseño, síntesis y caracterización de nanomateriales, son aspectos críticos para su aplicación en la remediación de problemas medioambientales. En particular, los nanomateriales empleados como adsorbentes exhiben una gran variedad de propiedades como son la simplicidad de aplicación y la gran cantidad de posibilidades de funcionalización, así como la elevada relación superficie-volumen, que hacen apropiado este tipo de materiales para el diseño de nuevos procesos de adsorción selectiva (Hristovski et al., 2007). Además, si estos materiales incorporan propiedades magnéticas, el proceso de adsorción

puede llevarse a cabo en baterías de tanques agitados o en contactores de lecho fluidizado, realizando un proceso de separación magnética tras la adsorción para recuperar el nanomaterial del medio (Hubbich *et al*, 2001).

1.5 Objetivos y estructura de la tesis doctoral

La presente Tesis Doctoral se ha desarrollado en el marco de los siguientes proyectos: CTQ2008-00690 *“Investigación y desarrollo de separaciones reactivas. Contribución al tecnológico sostenible”* del Ministerio de Ciencia e Innovación con fechas de ejecución entre 01/01/2009-31/12/2013, CTQ2012-31639 *“Nuevos procesos de separación con control cinético basados en la utilización de materiales funcionalizados”* del Ministerio de Economía y Competitividad con fechas de ejecución entre 01/02/2013-31/01/2016 e INDIGO-DST1-0/PRI-PIMNIN-2011-1462 *“Green technologies for sustainable water purification and reuse”* (Comisión Europea/Ministerio de Economía y Competitividad) con fechas de ejecución entre 01/06/2012-01/12/2014.

El objetivo global de este trabajo es el desarrollo de una metodología eficaz para el desarrollo de un proceso basado en la aplicación de la tecnología de adsorción selectiva mediante nanomateriales magnéticos funcionalizados, que permita la separación de un compuesto de interés de una mezcla multicomponente. Como caso de estudio se ha seleccionado el tratamiento de aguas subterráneas contaminadas con arsénico con el objetivo de reducir la concentración del contaminante hasta los niveles de concentración recomendados para el consumo humano. Asimismo, se evaluará la influencia en el proceso de adsorción/desorción de otras especies competitivas habitualmente presentes en las aguas subterráneas por las propias características del acuífero y por su localización.

El trabajo se ha desarrollado utilizando la tecnología de adsorción mediante el diseño, síntesis y caracterización de diferentes nanomateriales, tecnología emergente que permite mejorar las limitaciones o inconvenientes de otras tecnologías de tratamiento para la eliminación de arsénico.

Partiendo del enfoque del problema planteado y con el fin de satisfacer este objetivo general, en la Tesis se han abordado los siguientes objetivos específicos:

- i) Síntesis y caracterización de distintos tipos de nanomateriales magnéticos con distintas funcionalizaciones superficiales con afinidad por el arsénico.

- ii) Evaluación técnica de las etapas de adsorción, desorción y reutilización de los nanomateriales magnéticos sintetizados empleando disoluciones acuosas monocomponente conteniendo As(V) o As(III).
- iii) Análisis del proceso de eliminación de arsénico empleando nanomateriales magnéticos en sistemas multicomponente que simulan la composición real de las aguas subterráneas y que permiten tener en cuenta la influencia de la fuerza iónica y la presencia de especies competitivas.

De acuerdo a estos objetivos específicos, el trabajo se estructura en cuatro capítulos: el Capítulo 1 expone la problemática derivada de la presencia de arsénico en aguas naturales así como, una descripción de las tecnologías disponibles, convencionales y emergentes, para su eliminación. En el Capítulo 2 se incluye una descripción detallada de los procedimientos y materiales empleados en la síntesis y caracterización de los materiales estudiados en esta Tesis, así como los resultados más relevantes obtenidos tras la etapa de caracterización de los mismos. El Capítulo 3 representa el cuerpo central de la Tesis Doctoral y se estructura en dos grandes bloques: i) evaluación técnica de la etapa de adsorción de arsénico empleando los materiales sintetizados y caracterizados en el Capítulo 2 y ii) análisis de viabilidad de la etapa de desorción, regeneración y reutilización del material con mejor rendimiento frente a la adsorción. En el bloque (i) se realizará un análisis de viabilidad para evaluar el comportamiento de los diferentes materiales sintetizados frente a la adsorción de As(III) y As(V). En segundo lugar se estudiará el equilibrio de adsorción en sistemas monocomponente y en sistemas multicomponente que simulen las características reales de las aguas subterráneas. Por último, se estudiará la cinética de adsorción de arsénico bajo diferentes condiciones de operación, tanto a nivel experimental como teórico. En el bloque (II) se seleccionará el agente de desorción más adecuado y se evaluará la influencia de su concentración sobre el proceso de desorción y sobre la estabilidad del material. En segundo lugar se analizará la eficacia de adsorción del material regenerado cuando se le somete a ciclos sucesivos de carga y descarga. Finalmente el Capítulo 4 muestra las principales conclusiones de esta Tesis Doctoral y algunas consideraciones de interés para el trabajo futuro.

1.6 Referencias

1. Ahmed, M.F. An overview of arsenic removal technologies in Bangladesh and India. Technologies for arsenic removal from drinking water. *International workshop on technologies for arsenic removal from drinking water organized by Bangladesh University of Engineering and Technology (BUET), Dhaka, Bangladesh and The United Nations University (UNU), Tokyo, Japan*, **2001**.
2. Ali, I., New generation adsorbents for water treatment, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 5073-5091.
3. Almendárez-Camarillo, A., González-Calderón, J. A. Nanomateriales: su crecimiento, caracterización estructural y tendencias, *Ide@s CONCYTEG*, **2011**, 6(72), 772-787.
4. An, B., Liang, Q., Zhao, D. Removal of arsenic(V) from spent ion exchange brine using a new class of starch-bridged magnetite nanoparticles. *Water Res.*, **2011**, 45(5), 1961-1972.
5. Anirudhan, T. S., Jalajamony, S. Cellulose-based anion exchanger with tertiary amine functionality for the extraction of Arsenic(V) from aqueous media. *J. Environ. Manage.* **2010**, 91, 2201.
6. Arias, J.L., López-Viota, M., Ruiz, M.A. Ultrasmall superparamagnetic iron oxide particles for biomedical applications. *Ars Pharm*, **2008**, 49(2), 101-111.
7. Ayoob, S., Gupta, A.K., Bhat, V.T. A conceptual overview on sustainable technologies for the defluoridation of drinking water. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2008**, 38, 401-70.
8. Badruddoza, A. Z., Shawon, Z. B. Z., Rahman, T., Hao, K. W., Hidajat, K., Uddin, M. S. Ionically modified magnetic nanomaterials for arsenic and chromium removal from water. *Chem. Eng. J.* **2013**, 225, 607.
9. Behrens, S. Preparation of functional magnetic nanocomposites and hybrid materials: recent progress and future directions, *Nanoscale*, **2011**, 3, 877-892.

10. Bryjak, M., Kabay, N., Rivas, B.L. Innovative Materials and Methods for Water Treatment: Solutions for Arsenic and Chromium Removal. *CRC Press*. Boca Raton, FL, USA, **2015**.
11. Bundschuh, J., Pérez Carrera, A., Litter, M.I. Distribución del arsénico en la región Ibérica e Iberoamericana. *CYTED*, Buenos Aires, Argentina, **2008**.
12. Buschow, K.H.G., ed. *Hand Book of Magnetic Materials*. Elsevier. Amsterdam, The Netherland. **2006**.
13. Camacho, L.M., Gutierrez, M., Alarcon-Herrera, M.T., Villalba, M.L., Deng, S. Occurrence and treatment of arsenic in groundwater and soil in northern Mexico and southwestern USA. *Chemosphere*. **2011**, 83, 211-225.
14. Chakraborti, D., Rahman, M.M., Das, B., Murrill, M., Dey, S., Mukherjee, S.C. Status of groundwater arsenic contamination in Bangladesh: A 14-year study report. *Water Res*. **2010**, 44, 5789-802.
15. Choong, T. S. Y., Chuah, T. G., Robiah, Y., Koay, F. L. G., Azni, I. Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. *Desalination*, **2007**, 217(1), 139-166.
16. Chuang, C. L., Fan, M., Xu, M., Brown, R. C., Sung, S., Saha, B., Huang, C. P. Adsorption of arsenic (V) by activated carbon prepared from oat hulls. *Chemosphere*, **2005**, 61(4), 478-83.
17. D'Ambrosio C. Evaluación y selección de tecnologías disponibles para remoción de arsénico. En: G. Galindo, J.L. Fernández-Turiel, M.A. Parada, D. Gimeno Torrente (eds.), *Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento*. Taller. II Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea - IV Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, **2005**.
18. Dambies, L. Existing and Prospective Sorption Technologies for the Removal of Arsenic in Water. *Sep. Sci. Technol.*, **2005**, 39(3), 603-627.
19. Degrémont. Water treatment handbook. Lavoisier, Paris, France, **1991**.
20. Deliyanni, E.A., Bakoyannakis, D.N. , Zouboulis, A.I., Matis, K.A. Sorption of As(V) ions by akaganeite-type nanocrystals. *Chemosphere*. **2003**, 50, 155-163.

21. Di Natale, F., Erto, A., Lancia, A. J. Desorption of arsenic from exhaust activated carbons used for water purification. *J. Hazard. Mater.* **2013**, 260, 451-458.
22. Fan, H.T., Fan, X., Li, J., Guo, M., Zhang, D., Yan, F., Sun, T. Selective removal of arsenic(V) from aqueous solution using a surface-ion-imprinted amine-functionalized silica gel sorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51, 5216-5223.
23. Feng, Q., Zhang, Z., Ma, Y., He, X., Zhao, Y., Chai, Z. Adsorption and desorption characteristics of arsenic onto ceria nanoparticles. *Nanoscale Res Lett.* **2012**, 23(7), 84-92.
24. Galindo, G., Fernández, J.L., Parada, M.A., Gimeno D. El arsénico en las aguas termales del sur de la cuenca del río Salí, Tucumán, Argentina. *IV Congreso Hidrogeológico Argentino*. Río Cuarto, Argentina. **2005**.
25. Gómez-Pastora, J., Bringas, E., Ortiz, I. Recent progress and future challenges on the use of high performance magnetic nano-adsorbents in environmental applications, *Chem. Eng. J.*, **2014**, 256, 187-204.
26. Gu, Z., Fang, J., Deng, B.: Preparation and evaluation of GAC-based iron-containing adsorbents for arsenic removal. *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, 39:10, 3833-3843.
27. Gupta, A., Yunus, M., Sankararamakrishnan, N. Equilibrium and dynamic studies of the removal of As(III) and As(V) from contaminated aqueous systems using a functionalized biopolymer. *J. Chem. Technol. Bio.* **2012**, 87, 546-552.
28. Hakami, O., Zhang, Y., Banks, C.J. Thiol-functionalised mesoporous silica-coated magnetite nanoparticles for high efficiency removal and recovery of Hg from water. *Water. Res.* **2012**, 46, 3913-3922.
29. Hindmarsh, J.T., McCurdy, R.F. Clinical and environmental aspects of arsenic toxicity. *Crc Cr. Rev. Cl. Lab. Sc.*, **1986**, 23(4), 315-347.
30. Holl, W.H. Mechanisms of arsenic removal from water. *Environ. Geochem. Health*, **2010**, 32(4), 287-290.

31. Holm, T.R. Chemical Oxidation for Arsenic Removal. Midwest Technology Assistance Center for Small Public Water Systems TR06-05, Champaign, Illinois, **2006**.
32. Howard, G., Bartram, J., Pedley, S., Schmoll, O., Chorus, I., Berger P., Protecting groundwater for health. World Health Organization. *Groundwater and public health*, **2006**.
33. Hristovski, K., Baumgardner, A. and Westerhoff, P.: Selecting metal oxide nanomaterials for arsenic removal in fixed bed columns: from nanopowders to aggregated nanoparticle media. *J Hazard Mater.* **2007**, 147(1), 265-274.
34. Hubbuch, J.J., Matthiessen, D.B., Hobley, T.J. and Thomas O.R.T. High gradient magnetic separation versus expanded bed adsorption: a first principle comparison. *Bioseparation*, **2001**, 10(1), 99-112.
35. Hug, S.J., Leupin, O.X., Berg, M. Bangladesh and Vietnam: different groundwater compositions require different approaches to arsenic mitigation. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42, 6318-6323.
36. Jha, A.K., Bose, A., Downey, J.P. Removal of As(V) and Cr(VI) from aqueous solution using a continuous hybrid field-gradient magnetic separation device. *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, 41(15), 3297-3312.
37. Kanel, S.R., Charlet, B., Choi, L. Removal of As(III) from groundwater by nanoscale zerovalent iron. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 1291-1298.
38. Kar, S., Maity, J.P., Jean, J.S., Liu, C.C., Nath, B., Yang, H.J., Bundschuh, J., Arsenic-enriched aquifers: Occurrences and mobilization of arsenic in groundwater of Ganges Delta Plain, Barasat, West Bengal, India. *Appl. Geochem*, **2010**, 25(12), 1805-1814.
39. Karimi, Z., Karimi, L., Shokrollahi, H. Nano-magnetic particles used in biomedicine: Core and coating materials, *Mater. Sci. Eng.*, **2013**, 33, 2465-2475.
40. Katsoyiannis, I.A., Zouboulis, A.I. Comparative evaluation of conventional and alternative methods for the removal of arsenic from contaminated groundwaters. *Rev. Environ. Health*, **2006**, 21(1), 25-41.

41. Kim, S.H., Kim, K., Ko, K.S., Kim, Y., Lee, K.S. Co-contamination of arsenic and fluoride in the groundwater of unconsolidated aquifers under reducing environments. *Chemosphere*, **2012**, 87, 851-856.
42. Kundu, S., Gupta, A.K. Adsorptive removal of As(III) from aqueous solution using iron oxide coated cement (IOCC): Evaluation of kinetic, equilibrium and thermodynamic models. *Sep. Purif. Technol.* **2006**, 51, 165-172.
43. Leist, M., Casey, R.J., Caridi, D. The management of arsenic wastes: problems and prospects, *J. Hazard. Mater.*, **2000**, 76, 125-138.
44. Leyva, A.G. *Síntesis y caracterización de nano-estructuras de óxidos de metales de transición*. Universidad Nacional General San Martín. Comisión Nacional de Energía Atómica. Instituto de Tecnología. Tesis para optar al título de Doctor en Ciencia y Tecnología, Mención Física. Argentina. **2007**.
45. Li, J., Wang, Y., Xie, X., Su, C. Hierarchical cluster analysis of arsenic and fluoride enrichments in groundwater from the Datong basin, N. China. *J. Geochem. Explor.* **2012**, 118, 77-89.
46. Litter, M.I., Morgada, M.E., Bundschuh, J. Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption. *Environ. Pollut.*, **2010**, 158(5), 1105-1118.
47. Lu, A.H., Salabas, E.L., Schüth, F. Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46(1), 1222-1244.
48. Mandal, B.K., Suzuki, K.T. Arsenic round the world: a review. *Talanta*, **2002**, 58, 201-235.
49. Mara, D.D. Water, sanitation and hygiene for the health of developing nations. *Public Health*. **2003**, 117(6), 452-456.
50. Mayo, J.T., Yavuz, C., Yean, S., Cong, L., Yu, W., Colvin, V. L. The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2007**, 8(1), 71-75.
51. Miller, R.G., Kopfler, K.C., Kelty, K.C., Stober, J.A. and Ulmer, N.S. The occurrence of aluminum in drinking water. Journal of the American Water Works Association, **1984**, 76, 84-91.

52. Mohan, D., Charles, U., Pittman, Jr. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. *J. Hazard. Mater.*, **2007**, 142(1), 1-53.
53. Moore J.N., Ficklin W.H., John, C. Partitioning of arsenic and metals in reducing sediments. *Environ. Sci. Technol.* **1988**, 22, 432-437.
54. Morris, B.L., Lawrence, A.R.L., Chilton, P.J.C., Adams, B., Calow R.C., Klinck, B.A. Groundwater and its Susceptibility to Degradation: A Global Assessment of the Problem and Options for Management. *Early Warning and Assessment Report Series*. United Nations Environment Programme, Nairobi, Kenya, **2003**.
55. Murcott, S. Arsenic Contamination in the World. *IWA Publishing*, London, UK, **2012**.
56. Peralta-Videa, J.R., Zhao, L., Lopez-Moreno, M.L., de la Rosa, G., Hong, J., Gardea-Torresdey, J.L. Nanomaterials and the environment: A review for the biennium 2008-2010, *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, 186, 1-15.
57. Pérez-Moreno, F. F., Prieto-García, F., Rojas-Hernández, A., Marmolejo-Santillán, Y., Salinas-Rodríguez E., Patiño-Cardona, F. Estudio de eliminación de arsénico con resinas de intercambio iónico en agua potable de Zimapán, Estado de Hidalgo, México. **2006**, *Rev. Metal. Madrid.*, 42,391-395.
58. Pierce, M.L., and Moore, C.B.: Adsorption of arsenite on amorphous iron hydroxide from dilute aqueous solution. *Environ. Sci. Technol.* **1980**,14(2), 214-216.
59. Rafati, L., Mahvi, A. H., Asgari, A.R., HosseiniInt, S.S. Removal of chromium (VI) from aqueous solutions using Lewatit FO36 nano ion exchange resin. *J. Environ. Sci. Tech.* **2010**, 7, 147-156.
60. Reddy, K.J., Roth, T.R. Arsenic Removal from Natural Groundwater Using Cupric Oxide, *Ground water*. **2013**, 51(1), 83-91.
61. Reed, B.E., Vaughan, R., Jiang, L. As(III), As(V), Hg, and Pb removal by Fe-oxide impregnated activated carbon. *J. Environ. Eng.* **2000**, 126, 869-881.

62. Robins, R. G. Some chemical aspects relating to arsenic remedial technologies, Proceedings of the US EPA Workshop on Managing Arsenic Risks to the Environment, Denver, CO, USA, **2006**.
63. Saha, S., Sarkar, P. Arsenic remediation from drinking water by synthesized nano-alumina dispersed in chitosan-grafted polyacrylamide. *J. Hazard. Mater.* **2012**, 15, 227-235.
64. Saiz, J., Bringas, E., Ortiz, I. Functionalized magnetic nanoparticles as new adsorption materials for arsenic removal from polluted waters *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **2014a**, 89(6), 909-918.
65. Saiz, J., Bringas, E., Ortiz, I. New Functionalized Magnetic Materials for As^{5+} Removal: Adsorbent Regeneration and Reuse. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014b**, 53(49), 18928-18934.
66. Sancha, A.M. Removing Arsenic from Drinking Water: A Brief Review of some Lessons Learned and Gaps arisen in Chilean Water Utilities. *Arsenic Exposure and Health Effects V*, Cap. 36, Elsevier, **2003**.
67. Sánchez, A., Recillas, S., Font, X., Casals, E., González, E., Puentes, V. Ecotoxicity of, and remediation with, engineered inorganic nanoparticles in the environment, *Trends Anal. Chem.*, **2011**, 30, 507-516.
68. Sharma, V.K., Sohn, M. Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation. *Environ. Int.* **2009**, 35, 743-759.
69. Shih, M.C. An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes. *Desalination*, **2005**, 172, 85-97.
70. Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem*, **2002**, 17(5), 517-568.
71. Tchounwou, P.B., Patlolla, A.K., and Centeno, J.A. Carcinogenic and Systemic Health Effects Associated with Arsenic Exposure- A Critical Review. *Toxicologic Pathology*. **2003**, 31:6, 575-588.
72. Tuutijärvi, T., Lu, J., Sillanpää, M., Chen, G. As(V) adsorption on maghemite nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* **2009**, 166, 1415-1420.

73. Tuutijärvi, T., Vahala, R., Sillanpää, M., Chen, G. Maghemite nanoparticles for As(V) removal: desorption characteristics and adsorbent recovery. *Environ. Technol.* **2012**, 33, 1927-1933.
74. USEPA, Arsenic Treatment Technology Evaluation Handbook for Small Systems. U.S. *Environmental Protection Agency*, Washington, D.C., **2003**.
75. USEPA, Technologies and costs for removal of arsenic from drinking water, EPA, Washington, D.C, **2000**.
76. USNRC, Arsenic in drinking water, United States National Research Council, *National Academy Press*, Washington, DC, **1999**.
77. Villaescusa, I., Bollinger, J.C. Arsenic in drinking water: sources, occurrence and health effects (a review). *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **2008**, 7, 307-323.
78. Xu, W., Wang, H., Wu, K., Liu, R., Gong, W., Qu, J. Arsenic desorption from ferric and manganese binary oxide by competitive anions: significance of pH. *Water. Environ. Res.* **2012**, 84, 521-528.
79. Yokoi, T., Tatsumi, T., Yoshitake, H. Fe^{3+} coordinated to amino-functionalized MCM-41: an adsorbent for the toxic oxyanions with high capacity, resistibility to inhibiting anions, and reusability after a simple treatment. *J. Colloid. Interf. Sci.* **2004**, 274, 451-457.

2

**Síntesis y
caracterización de
nanomateriales
funcionalizados**

2.1 Nanomateriales funcionalizados para la adsorción de metales de corrientes acuosas

La presencia de metales en aguas naturales es un problema ambiental de interés debido a los efectos adversos de estos componentes tanto para los ecosistemas como para la salud humana (*Kim et al., 2013; Afkhami et al., 2010*). La mayor preocupación está asociada a que gran parte de ellos son altamente tóxicos, cancerígenos y/o mutagénicos, incluso cuando se encuentran en concentraciones relativamente bajas, como es el caso del arsénico (*Ahmed et al., 2013; Petala et al., 2013; Badruddoza et al., 2013*). Consecuentemente, es necesario desarrollar procesos que sean capaces de reducir las concentraciones de dichos elementos hasta los valores estipulados por la legislación. La adsorción es considerada como una de las tecnologías más prometedoras debido a su facilidad de operación, bajo coste de instalación y aplicación, la potencial regeneración de los sólidos adsorbentes, y su alta eficacia cuando se realiza una adecuada selección del adsorbente en relación a las características específicas del problema (*Dong et al., 2010; Xin et al., 2012; Tang et al., 2011; Zhou et al., 2007*).

Diferentes nanomateriales han sido estudiados en la bibliografía para ser empleados como nanoadsorbentes en el tratamiento de aguas conteniendo metales debido a sus superiores características en comparación con otros adsorbentes convencionales. La principal ventaja de los nanoadsorbentes radica en su elevada superficie específica que da lugar a un mayor número de centros activos y por tanto, a mayores capacidades de adsorción. La investigación de nuevos métodos de síntesis de nanomateriales, permite el diseño *ad hoc* de nuevos adsorbentes funcionalizados que permiten mejorar la selectividad de los procesos de adsorción (*Yokoi et al., 2004*). Sin embargo desde el punto de vista técnico, el contacto entre el sólido nanoparticulado y la fase acuosa no se puede realizar en lechos fijos convencionales debido a la elevada pérdida de carga esperable; es por tanto necesario evaluar el desarrollo de sistemas de contacto dispersivo con etapas posteriores para la recuperación del material. En este sentido, el empleo de nanopartículas magnéticas (NPMs) supone una ventaja para recuperar los materiales adsorbentes dispersos en la fase acuosa mediante la aplicación de campos magnéticos externos (*Gomez-Pastora et al., 2014*).

En el caso particular del arsénico, el cual ha sido seleccionado como contaminante objetivo en esta Tesis Doctoral, se han estudiado varios tipos de nanomateriales magnéticos, la mayor parte de ellos basados en hierro debido a la fuerte afinidad de los óxidos de hierro por las especies de arsénico. La Tabla 2.1 muestra las características estructurales (tamaño y superficie específica) y la capacidad de adsorción de As(III) y As(V) de diferentes nanoadsorbentes magnéticos estudiados en la bibliografía.

Tabla 2.1. Nanomateriales magnéticos para la eliminación de arsénico de agua.

Material	Tamaño (nm)	Área ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Capacidad		Referencia
			As(III) (mg g^{-1})	As(V) (mg g^{-1})	
nZVI	20	25-37	102	118	<i>Tanboonchuy et al., 2012</i>
Akaganeíta	-	231	82.3	-	<i>Deliyanni et al., 2003</i>
Fe_2O_3	18	50	-	55	<i>Tuutijärvi et al., 2009</i>
Fe_3O_4	20	60	>90 %	>90 %	<i>Shipley et al., 2009</i>
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	10	168	67	95	<i>Lin et al., 2012</i>
$\text{Fe}_3\text{O}_4 / \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	20	60	5	5	<i>Chowdhury et al., 2011</i>
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$	12-17	-	1.25	8.2	<i>Luther et al., 2012</i>
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$	10	179	46	16.5	<i>Feng et al., 2012</i>

Entre los diferentes nanomateriales empleados para la eliminación de metales el hierro *nano cero valente* (nZVI) destaca como una alternativa prometedora. Debido a la presencia de oxígeno disuelto en el agua, el nZVI, que es hierro metálico, se oxida rápidamente. En las primeras etapas ocurre la oxidación del hierro metálico a Fe(II), y en presencia del oxígeno disuelto, el hierro en estado ferroso se oxida rápidamente a Fe(III). Posteriormente, el Fe(III) puede reaccionar con la superficie del nZVI originando nuevamente Fe(II) (esta reacción tiene particular importancia en medios con bajas concentraciones de

oxígeno disuelto), dando lugar a la formación de partículas de óxidos o hidróxidos de hierro que adsorben el arsénico.

El nZVI se ha empleado en la eliminación de arsénico de aguas sintéticas, sin la presencia de especies competitivas, llegando a capacidades de adsorción superiores a 100 mg g^{-1} (Tanboonchuy *et al.*, 2012; Fang *et al.*, 2011). Sin embargo, la presencia de otros componentes, como el ácido húmico o aniones (fosfato, sulfato, carbonato, etc.) que puedan competir en el proceso de adsorción, puede afectar la eficacia de la eliminación de arsénico (Giasuddin *et al.*, 2007; Kanel *et al.*, 2005; Liu *et al.*, 2009). Asimismo, cuando el nZVI se expone al aire o al agua y se oxida formando la capa de óxidos o hidróxidos de hierro en la superficie, las etapas de recuperación del material de la fase acuosa y su posterior reutilización pueden verse afectados (Kanel *et al.*, 2005; Li *et al.*, 2008).

Diferentes tipos de nanopartículas basadas en óxidos de hierro, tales como maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) o magnetita (Fe_3O_4), también se han aplicado en el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico (Ahmed *et al.*, 2013). Según Chowdhury *et al.* (Chowdhury *et al.*, 2011), la superficie de los óxidos de hierro está recubierta por grupos hidroxilo, debido a la adsorción de moléculas de agua, siendo así la carga superficial del material dependiente del pH. Bajo condiciones ácidas, la superficie de las partículas se encuentra en las formas FeOH^+ o FeOH_2^+ y por lo tanto se favorecen las interacciones electroestáticas con los contaminantes aniónicos, tales como el As(V) (Lin *et al.*, 2012). Los nanomateriales basados en óxidos de hierro han mostrado capacidades de adsorción similares o mayores que los materiales de nZVI (Ahmed *et al.*, 2013). Además, debido a sus grandes valores de saturación magnética, se pueden separar tras el tratamiento mediante la aplicación de campos magnéticos externos en tiempos relativamente cortos (Lin *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2010).

Aunque los nanoadsorbentes basados en óxidos de hierro son eficaces para la eliminación de arsénico, en general presentan baja estabilidad frente a la oxidación, corrosión y aglomeración cuando se encuentran en suspensión acuosa, lo que afecta al rendimiento del proceso de adsorción. La estrategia más sencilla para mejorar la estabilidad, es su recubrimiento con materiales orgánicos o inorgánicos dando lugar a nanoadsorbentes compuestos con las siguientes características:

- i) Estabilidad frente a la oxidación.
- ii) Baja tendencia a la aglomeración.
- iii) Posibilidad de funcionalización superficial.
- iv) Valores adecuados de saturación magnética, mediante el ajuste de la relación másica entre el material magnético y el no magnético.

Con el fin de aportar una visión global de los diferentes tipos de nanomateriales empleados en la adsorción de metales de corrientes acuosas, casi doscientas publicaciones científicas fueron analizadas por Gómez-Pastora et al. (Gómez-Pastora et al., 2014). Tal y como se muestra en la Figura 2.1, una de las configuraciones más habituales de este tipo de nanomateriales magnéticos compuestos es la estructura *core-shell* (núcleo de un material magnético con un recubrimiento externo de un material orgánico o inorgánico no magnético) (Lu et al., 2007).

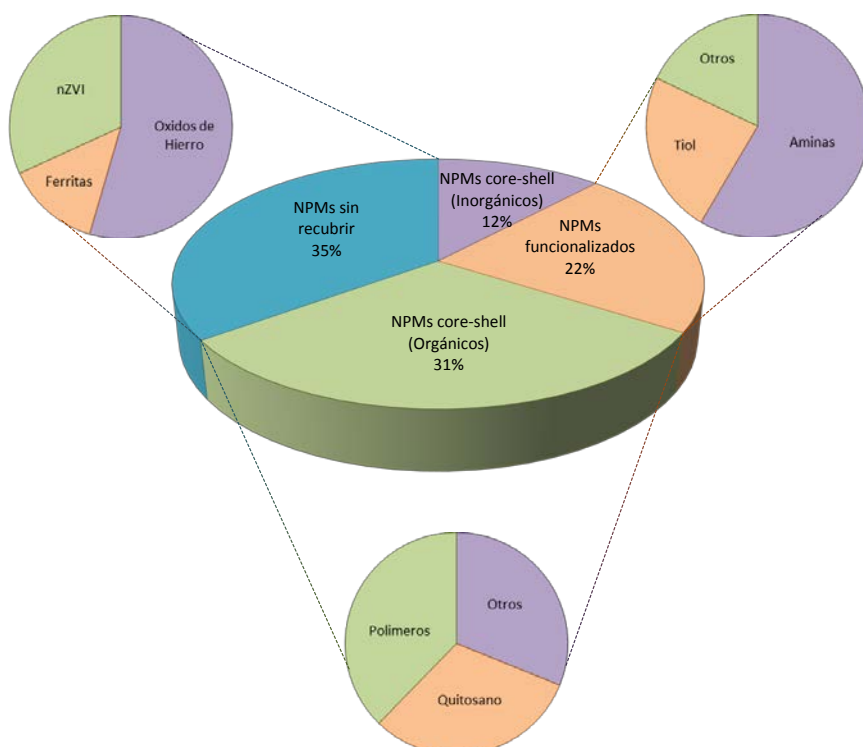


Figura 2.1. Distribución de las referencias bibliográficas en las que se estudia la adsorción de metales pesados empleando nanomateriales magnéticos. (Gómez-Pastora et al., 2014).

En la Tabla 2.2 se muestran las características de los principales trabajos de la bibliografía en los que se han empleado materiales compuestos core-shell con diferentes tipos de recubrimiento para la eliminación de metales presentes en corrientes acuosas. En esta tabla se incluyen las características del material (tamaño, área superficial específica), el metal objetivo a tratar y la máxima capacidad de eliminación obtenida bajo las condiciones de estudio seleccionadas.

Tabla 2.2. Nanomateriales core-shell para la eliminación de contaminantes de agua.

Material	Tamaño (nm)	Área ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Contaminante tratado	Capacidad (mg g^{-1})	Ref.
$\text{Fe}_3\text{O}_4@$ quitosano	25	-	Pb(II)	31,6 Pb(II)	<i>Liu et al., 2009</i>
			Cd(II)	30,7 Cd(II)	
			Cu(II)	29,7 Cu(II)	
$\text{Fe}_3\text{O}_4@$ goma arábica	13-67	-	Cu(II)	38,5 Cu(II)	<i>Banerjee y Chen, 2007</i>
			Cd(II)	106,8 Cd(II)	
			Cu(II)	85,9 Cu(II)	
$\text{Fe}_3\text{O}_4@$ goma de kondagogu	8-15	-	Pb(II)	56,6 Pb(II)	<i>Saravanan et al., 2012</i>
			Zn(II)	37 Zn(II)	
			Ni(II)	49 Ni(II)	
			Hg(II)	35 Hg(II)	
			Cd(II)	19,4 Cd(II)	
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@$ polirodanina	10	94,7	Cr(III)	9,9 Cr(III)	<i>Song et al., 2011</i>
			Mn(II)	8,8 Mn(II)	
			Pb(II)	128,2 Pb(II)	
$\text{Fe}_3\text{O}_4@$ SiO ₂ -NH ₂	270	159,3	Cd(II)	51,81 Cd(II)	<i>Tang et al., 2013</i>
			Hg(II)	260 Hg(II)	
$\text{Fe}_3\text{O}_4@$ SiO ₂ -SH	500	321	Pb(II)	91,5 Pb(II)	<i>Li et al., 2011</i>
			Hg(II)	207,7 Hg(II)	
$\text{Fe}_3\text{O}_4@$ SiO ₂ -SH	111	-	Hg(II)	207,7 Hg(II)	<i>Hakami et al., 2012</i>
$\text{Fe}_3\text{O}_4@$ SiO ₂ -SH	100	861	Hg(II)	256,76 Hg(II)	<i>Jiang et al., 2011</i>
$\text{Fe}_3\text{O}_4@$ SiO ₂ -NH ₂	1150	800	As(V)	60 As(V)	<i>Chen et al., 2009</i>

Entre los recubrimientos de naturaleza orgánica, el quitosano es probablemente el material más ampliamente utilizado. Este tipo de recubrimientos tienen la ventaja de que los grupos amino e hidroxilo que se encuentran en su estructura pueden interactuar con los metales mediante mecanismos de intercambio iónico o mediante reacciones de complejación (Kyzas y Deliyanni, 2013; Xiao et al., 2013); las interacciones electrostáticas también pueden contribuir a la eliminación aunque son muy dependientes del pH del medio (Thinh et al., 2013; Shen et al., 2011). Los grupos amino son fácilmente protonados en condiciones ácidas, produciéndose así la adsorción por medio de interacciones electrostáticas con los metales que se encuentren en forma aniónica (Fan et al., 2012; Zhou et al., 2007). Además de quitosano, otros recubrimientos orgánicos basados en polímeros han mostrado buenos resultados en el tratamiento de corrientes acuosas conteniendo metales pesados, tales como goma arábica, goma kondagogu, alginato, poli-L-cisteína, ácido poliacrílico, etc.

La sílice mesoporosa es uno de los recubrimientos inorgánicos más ampliamente utilizados en el diseño de nanoadsorbentes debido a su estructura de poros uniformes con un tamaño promedio entre 20-50 Å que proporciona un área específica elevada; adicionalmente evita la aglomeración entre las NPMs y protege el núcleo magnético interior de la lixiviación (Jiang et al., 2011; Chung et al., 2012; Wang et al., 2010). Específicamente el MCM-41 es un material con una estructura de la familia de los silicatos y aluminosilicatos, el cual fue desarrollado por investigadores de *Mobil Oil Corporation*. El material MCM-41 tiene estructura hexagonal plana constituida por mesoporos cilíndricos que forman un sistema de poros de una dimensión (Reichinger, 2007). Este material se caracteriza por un diámetro de poro ajustable, una elevada superficie específica y un volumen de poros elevado. Los poros son más grandes que los obtenidos con zeolitas y su distribución se puede ajustar fácilmente (Silaghi et al., 2014). Los mesoporos tienen un diámetro de 2 a 6,5 nm. Como inconveniente cabe destacar que el MCM-41 no es térmicamente estable a altas temperaturas, debido al pequeño espesor de las paredes que forman la estructura mesoporosa (Reichinger, 2007).

Aunque los materiales recubiertos por sílice sin funcionalizar pueden ser de aplicación directa en algunos casos, en la mayor parte de las aplicaciones se han utilizado diversos grupos funcionales para modificar la superficie de las NPMs con el fin de lograr elevadas capacidades y selectividades hacia los metales a

tratar (Wang *et al.*, 2010; Zhao *et al.*, 2010; Hakami *et al.*, 2012). En el caso de los recubrimientos con sílice, la distribución uniforme de grupos silanol en la superficie, permite que las partículas sean fácilmente funcionalizadas con grupos de interés para mejorar la selectividad de los procesos de adsorción (Atia *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2011; Mahdavi *et al.*, 2013). Por tanto, la modificación superficial más habitual es la que tiene lugar mediante la reacción de los grupos silanol de la superficie del material con compuestos de la familia de los organosilanos (compuestos orgánicos que contienen enlaces covalentes entre átomos de carbono y de silicio) (Yoshitake, *et al.*, 2003; Yokoi *et al.*, 2004). Se han probado diferentes funcionalizaciones de nanomateriales para la eliminación de metales de corrientes acuosas como son aquellos que contienen grupos hidroxilo, carboxilo, amina, éter, acetilo, carbonilo, tiol y otros que contienen grupos nitrogenados.

Particularmente, las nanopartículas magnéticas recubiertas de sílice funcionalizadas con grupos amino (NPMs@SiO₂-NH₂) han demostrado una capacidad elevada para eliminar una amplia variedad de metales pesados (Tang y Lo, 2013; Zhang *et al.*, 2013; Xin *et al.*, 2012). La eliminación de metales pesados mediante nanoadsorbentes funcionalizados con grupos amino tiene lugar a través diferentes mecanismos, como interacciones electrostáticas, intercambio de iones y reacciones de coordinación (Zhao *et al.*, 2010). En la mayoría de los casos, la eficacia de eliminación depende del pH. Los cationes de metales pesados son adsorbidos preferentemente a valores elevados de pH mientras que las especies aniónicas se eliminan de la disolución en condiciones ácidas (Zhao *et al.*, 2010; Tang *et al.*, 2013). Aunque la presencia de otros iones puede afectar negativamente al rendimiento de adsorción (Wang *et al.*, 2010), estos adsorbentes han mostrado buenos resultados en el tratamiento de aguas.

La presencia de diferentes cationes coordinados a ligandos tipo amino (NH₂ o NH), formando complejos tetraédricos u octaédricos (Cotton *et al.*, 1998), es una alternativa que ha sido probada para la eliminación de aniones metálicos de corrientes acuosas. Estos metales (Fe, Co, Ni o Cu), especialmente coordinados a moléculas que contienen grupos amino anclados a sílice mesoporosa (MCM-41 o MCM-48), han demostrado que actúan como centro de adsorción para el arseniato, basado en una interacción catión-anión (Yoshitake *et al.*, 2002; Yoshitake *et al.*, 2003). Especialmente, la presencia del catión Fe(III) mejora la capacidad de adsorción de los oxoaniones de arsénico (Yokoi *et al.*, 2004). En este caso, la selectividad parece estar dictada por la afinidad del

cación hierro hacia el anión arseniato. Este hecho es una potencial ventaja en mezclas multicomponente, en las cuales están presentes otros iones que pueden competir con la adsorción de arsénico.

En la presente Tesis Doctoral se propone el empleo de nanopartículas con estructura core-shell de sílice/magnetita funcionalizadas con grupos amino, coordinados con Fe^{3+} para llevar a cabo la eliminación selectiva de arsénico de aguas subterráneas contaminadas. En este capítulo se describe de manera detallada el procedimiento de síntesis y caracterización de los nanomateriales. Además del nanomaterial compuesto, se sintetizaron nanopartículas de magnetita y nanopartículas de sílice mesoporosa con estructura MCM-41 con el objetivo de comparar el material compuesto con los materiales individuales que lo componen en cuanto a propiedades y a capacidad de adsorción. Asimismo, los materiales sintetizados fueron modificados superficialmente con el objetivo de mejorar su capacidad de adsorción mediante tres etapas de funcionalización en serie: Anclaje de amino-alcoxisilanos mediante enlace covalente con grupos silanol/hidroxilo superficiales, protonación de los grupos amino y coordinación de Fe^{3+} con los alcoxisilanos anclados en la superficie de las partículas. La última etapa de funcionalización tiene como objetivo crear centros de adsorción específicos con elevada selectividad hacia al arsénico.

Los materiales sintetizados se caracterizaron con el objetivo de evaluar las propiedades: área superficial específica (BET); distribución del tamaño de poro y volumen de poros de los materiales mesoporosos mediante la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno; el tamaño de partícula y el potencial zeta superficial de las nanopartículas en suspensión mediante técnicas de dispersión de la luz (Dynamic Light Scattering, DLS); funcionalización superficial mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR); análisis termogravimétrico (TGA); evaluación de la estructura molecular por medio de difracción de rayos X; estimación de las propiedades magnéticas a través de la saturación magnética y la coercitividad de los materiales.

2.2. Síntesis y funcionalización de nanomateriales

Durante el desarrollo de esta tesis se ha trabajado con tres tipos distintos de materiales base, con diferentes niveles de funcionalización superficial, los cuales se identificaran a lo largo de este documento como:

- i) Nanomateriales con base de magnetita (MAG) (material magnético y no poroso).
- ii) Nanomateriales con base de sílice mesoporosa (MCM-41) (material poroso y no magnético).
- iii) Nanomateriales tipo core-shell (CS), con núcleo de magnetita y recubrimiento de sílice mesoporosa (material magnético y poroso).

En la Figura 2.2 se muestra de forma resumida el procedimiento para la síntesis y funcionalización del material CS el cual engloba las etapas de síntesis de los materiales MAG y MCM-41.

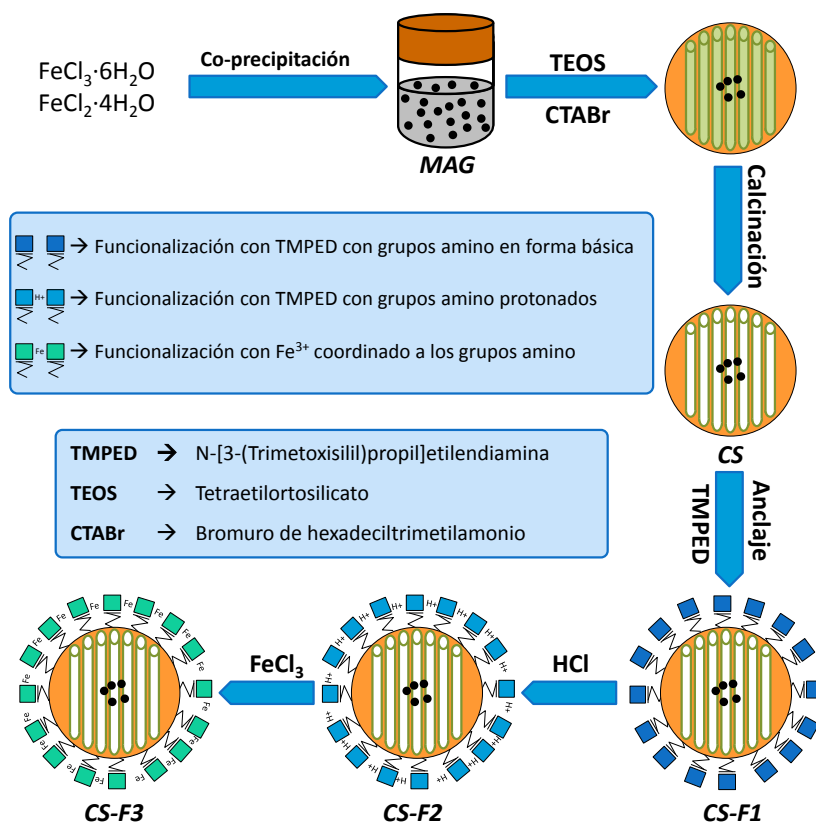


Figura 2.2. Procedimiento de síntesis y funcionalización de los nanomateriales con estructura core-shell (CS).

Esta funcionalización incluye las siguientes etapas:

- i) Síntesis de nanopartículas de magnetita (MAG) mediante co-precipitación de sales de hierro.
- ii) Recubrimiento de las nanopartículas MAG con sílice mesoporosa con estructura MCM-41 mediante el método de Stöber, basado en la hidrólisis y condensación del precursor de silicio tetraetilortosilicato (TEOS).
- iii) Funcionalización (F1) del material CS con el amino-alcoxisilano N-[3-(Trimetoxisilil)propil]-etilendiamina (TMPED) (material CS-F1).
- iv) Funcionalización (F2) mediante protonación de los grupos amino por contacto del material CS-F1 con una disolución ácida (material CS-F2).
- v) Funcionalización (F3) a través de la coordinación de Fe^{3+} con los alcoxisilanos anclados en la superficie del material CS-F2 (material CS-F3).

A continuación se describirá más detalladamente la metodología de síntesis de los distintos materiales así como las diferentes etapas de funcionalización.

2.2.1. Síntesis de nanopartículas de magnetita (MAG)

Las nanopartículas de magnetita han sido empleadas en esta tesis para el desarrollo de adsorbentes (MAG) y como parte de la estructura de los nanomateriales core-shell (CS). Independientemente del uso final, el procedimiento de síntesis es el mismo.

La síntesis de este material fue realizada mediante un procedimiento de co-precipitación en presencia de hidróxido amónico de dos sales de hierro, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de acuerdo al método propuesto por Bruce y colaboradores (*Bruce et al., 2004*). En una primera fase se prepara una mezcla de cloruro férrico (0.8 M $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y cloruro ferroso (0.4 M $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) previamente disueltos en ácido clorhídrico (2 M HCl). A continuación se procede a la adición de la mezcla gota a gota en un reactor esférico que contiene 50 mL de hidróxido amónico (0.7 NH_4OH) bajo atmósfera de nitrógeno para evitar reacciones de oxidación no deseadas. Se mantiene la agitación (IKA RCT Basic) durante 30 minutos para favorecer la reacción de formación del óxido y la nucleación de las partículas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, la suspensión se pone en contacto con un imán de tierras raras (NdFeB) durante 15 minutos para facilitar la separación del sólido y del medio de reacción. A continuación el material se lava tres veces con agua desionizada y se separa

mediante centrifugación a 10000 r.p.m. (centrífuga Eppendorf 5810 con un rotor fijo). Una vez finalizada la etapa de lavado, el sólido se re-suspende en agua mediante la aplicación de ultrasonidos (Sonics Vibracell VCX750 con una sonda de titanio de 5 mm), y se desgasifica con nitrógeno. Como etapa final de estabilización del material MAG, se hace un recubrimiento superficial con citrato sódico, para evitar problemas de agregación y por consiguiente, de modificación de la distribución de tamaño. Para ello se ponen en contacto 15 mL de citrato sódico (0.2 mM $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$) con 50 mL de suspensión de nanopartículas, durante 2 horas a 333 K, bajo atmosfera de nitrógeno. Las partículas resultantes se lavan bajo el procedimiento previamente descrito y se resuspenden con el fin de obtener un ferrofluido magnético con una concentración de nanopartículas de 20 g L^{-1} que es almacenado a 277 K bajo atmosfera de nitrógeno. En la Figura 2.3 se muestra el equipo experimental utilizado para la síntesis de las nanopartículas magnéticas (MAG).



Figura 2.3. Equipo experimental para la síntesis de las partículas magnéticas (MAG).

2.2.2. Síntesis de MCM-41

La síntesis del material MCM-41 se realizó mediante el método de Stöber modificado, en cual tiene lugar a través de la hidrólisis y condensación del precursor de sílice tetraetilortosilicato (TEOS) (*Hu et al., 2010; Chen et al., 2009; Yokoi et al., 2004*). Inicialmente se disuelve el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (1 g, CTABr) en 480 mL de agua desoxigenada a 308 K. El CTABr es un surfactante que forma primero micelas tipo barra, las cuales posteriormente se alinean en matrices hexagonales, tal y como se muestra en la

Figura 2.4. El objetivo del surfactante es general la estructura hexagonal sobre la que precipitará la sílice y en la que se formarán los mesoporos una vez que se elimine el surfactante por calcinación.

A continuación, se añaden 3.5 mL de una solución de NaOH 2M y se comienza a calentar la disolución. Cuando se alcanza una temperatura de 343 K, se añaden 5 mL de TEOS gota a gota a la disolución, produciéndose la precipitación de la sílice sobre las micelas de CTABr. Más tarde, se produce la condensación de los grupos silanol de modo que los átomos de silicio queden unidos por átomos de oxígeno.

La mezcla se agita durante 2 horas hasta que se forma un precipitado blanco, obteniéndose una cantidad aproximada de material MCM-41 de 1 g. Este se separa del medio de reacción por centrifugación a 10000 r.p.m, se realizan tres lavados con agua desionizada, con el fin de retirar los reactivos que no hayan reaccionado, bajo el mismo procedimiento que el descrito previamente. A continuación se seca en un horno a vacío durante 12 horas (200 mBar y 363 K). Por último, con el objetivo de generar la estructura mesoporosa y eliminar el surfactante (CTABr) que está presente dentro de los poros, se calcina el material durante 8 horas a 823 K, con una rampa de temperatura de 3 K min^{-1} durante las tres primeras horas. Este material se almacena en recipientes de vidrio alojados en desecadores para evitar que se humedezca y garantizar su estabilidad con el paso del tiempo.

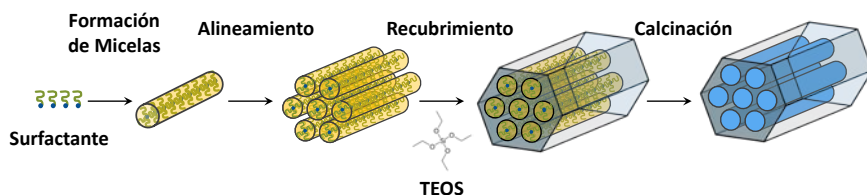


Figura 2.4. Formación de la estructura mesoporosa en el material de sílice (Reichinger, 2007).

2.2.3. Síntesis de nanopartículas con estructura core-shell (CS)

Tal y como se muestra en la Figura 2.2, la síntesis del material compuesto CS requiere de la formación de los núcleos de magnetita de acuerdo a lo descrito en la sección 2.2.1 y su posterior recubrimiento con sílice mesoporosa siguiendo las directrices del apartado 2.2.2. Esta última etapa se realiza de forma similar a

lo descrito para el material MCM-41, exceptuando que tras la etapa de adición de NaOH se añade un volumen conocido del ferrofluido previamente estabilizado con una concentración de MAG de 20 g L^{-1} , en función de la cantidad de magnetita que se quiera añadir a las partículas (5, 10 o 20%). En esta etapa se obtienen entre 1 y 1,25 g de material CS, en función de la cantidad de magnetita añadida.

2.2.4. Funcionalización de nanopartículas con amino-alcoxisilanos (F1)

En una primera fase, las nanopartículas sintetizadas son funcionalizadas superficialmente con el amino-alcoxisilano N-[3-(Trimetoxisilil)propil]-etilendiamina (TMPED) cuya estructura molecular se muestra en la Figura 2.5. El objetivo de esta etapa de funcionalización es incorporar en la superficie del material grupos amino, tanto secundarios como primarios, que actuarán como centros activos de adsorción tal y como de muestra en la Figura 2.5.

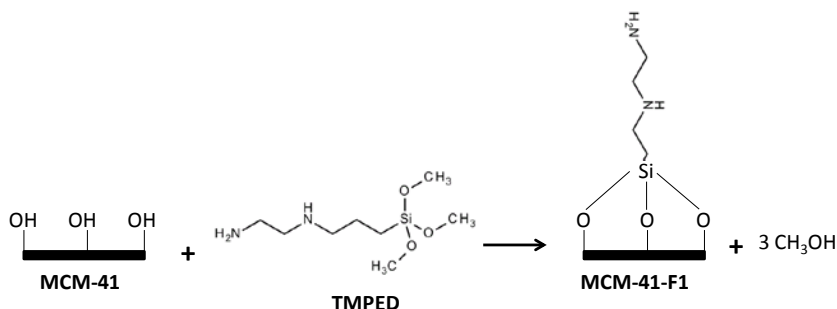


Figura 2.5. Esquema de reacción entre los grupos silanol en la superficie de los materiales MCM-41 y CS y los amino-alcoxisilanos.

Para llevar a cabo la funcionalización F1 se dispersa una cantidad de masa conocida (entre 0,5 y 1 g) del nanomaterial sintetizado (MAG, MCM-41 o CS) en 50 mL de tolueno seco al que previamente se le añaden 2 mL de TMPED. La mezcla se sónica durante 5 minutos y a continuación se mantiene durante 3 horas bajo agitación a 383 K en atmósfera de N_2 . Una vez finalizada la reacción se deja enfriar la suspensión hasta temperatura ambiente y se separa el material del medio de reacción por centrifugación.

A continuación el material se lava tres veces con 50 mL de 2-propanol por gramo de sólido durante 30 minutos. Una vez finalizada la etapa de lavado, y en el caso de MCM-41 y CS, el material se seca a 373 K durante 12 horas y se

almacena en recipientes de vidrio alojados en desecadores. Para los materiales que solo contienen magnetita, se lava, adicionalmente dos veces con agua desionizada y se redispersa en agua desgasificada en forma de ferrofluido (*Chen et al., 2009; Yokoi et al., 2004*).

2.2.5. Protonación de los grupos amino (F2)

En una segunda etapa de funcionalización, el sólido es contactado con ácido clorhídrico con el fin de generar la funcionalización ácida de los grupos amino. De esta manera se produce la protonación de los grupos amino presentes en la estructura de los alcoxisilanos que han sido previamente anclados a la superficie del material (Funcionalización F1).

En esta fase se dispersa mediante la aplicación de ultrasonidos una cantidad conocida de material en una disolución 0,1 M de HCl con una relación sólido/líquido de 1 gramo de material por cada 500 mL de HCl. A continuación se deja reaccionar bajo agitación a temperatura ambiente durante 6 horas. Tras esta etapa, se separa el material por centrifugación, y se lava tres veces con agua desionizada, y se almacena según el método indicado con anterioridad.

2.2.6. Incorporación de Fe^{3+} mediante mecanismos de coordinación (F3)

Como última etapa de funcionalización de los tres tipos de materiales base sintetizados en esta tesis, se llevó a cabo la incorporación mediante coordinación de Fe^{3+} en la estructura de la funcionalización superficial F2. Esta etapa se realiza mediante contacto del material con un nivel de funcionalización F2 y una disolución de 0,1 M de $FeCl_3$ en 2-propanol. La reacción se lleva a cabo durante 2 horas a temperatura ambiente. Como en etapas anteriores, el sólido es separado mediante centrifugación y a continuación se realizan tres lavados con 2-propanol. Finalmente el material funcionalizado, en el caso de los materiales que contienen sílice, se lava una vez más con agua, se secan a 373 K durante 12 horas y se almacena en recipientes de vidrio alojados en desecadores. Para los materiales que solo contienen magnetita, se lavan tres veces con agua desionizada, se redispersan en agua desoxigenada y se almacenan en el refrigerador. El proceso global de la síntesis y funcionalización con moléculas que contienen grupos amino presentes en su estructura se muestra en la Figura 2.6:

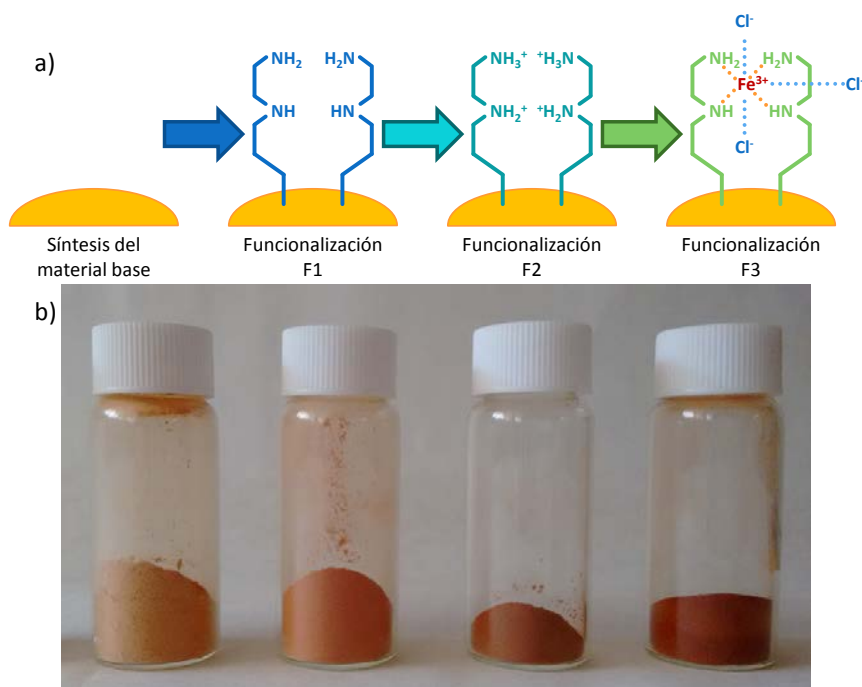


Figura 2.6. a) Esquema funcionalización (F1, F2 y F3) de los grupos amino presentes en la superficie de las partículas. b) Imagen real de los materiales CS, CS-F1, CS-F2 y CS-F3 respectivamente.

2.3. Caracterización de nanomateriales

Las propiedades de los nuevos materiales no solo dependen de la composición química de los mismos; además su morfología y las características interfaciales son de vital importancia para evaluar la viabilidad de su empleo en el desarrollo de aplicaciones concretas. A continuación se enumeran las propiedades de los materiales sintetizados que fueron caracterizadas:

- Área superficial específica (BET), distribución del tamaño de poro y volumen de poros de los materiales mesoporosos mediante el análisis de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno.
- Tamaño de partícula mediante técnicas de dispersión dinámica de la luz (Dynamic Light Scattering, DLS).
- Potencial zeta superficial de las nanopartículas en suspensión como evidencia indirecta de la estabilidad y carga superficial de los materiales mediante técnicas DLS.

- iv) Funcionalización química superficial de los materiales mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).
- v) Análisis termogravimétrico (TGA).
- vi) Evaluación de la estructura atómica y molecular mediante difracción de rayos X.
- vii) Evaluación de las propiedades magnéticas de los materiales a través de la cuantificación de los valores de saturación magnética y coercitividad.

2.3.1. Análisis del área superficial específica y del tamaño de poro

Los materiales en el rango de la nanoescala muestran una alta relación de superficie/volumen, lo que es ideal para aplicaciones que involucren la superficie del material, tales como los procesos catalíticos, de adsorción, etc. La determinación del área específica se llevó a cabo mediante la obtención y análisis de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de acuerdo a la teoría Brunauer-Emmett-Teller (BET). Esta teoría trata de explicar la adsorción física de las moléculas de gas en la superficie de un sólido y es utilizada como una importante técnica de análisis para la medida del área superficial de un material (*Brunauer et al., 1938*). La teoría BET, se deriva de la teoría de Langmuir, pero en este caso considerando la adsorción de varias capas de gas, donde no es necesario que una capa haya cubierto por completo el material para que se comience a formar otra capa de gas. El área específica, el volumen total de poros y la distribución de tamaños de poro se determinaron a través de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno obtenidas con el equipo ASAP 2000 de la casa Micromeritics (Figura 2.7).

En particular, el área BET de los materiales porosos MCM-41 sin funcionalizar, CS sin funcionalizar con diferentes contenidos de magnetita (5-20% en masa) y CS con diferentes niveles de funcionalización (CS-F1, CS-F2 y CS-F3) se calculó usando los datos correspondientes a las presiones relativas entre 0,05 y 0,3. El tamaño y distribución de poro se calculó para el material CS-F3, utilizando los datos de adsorción mediante la teoría Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (*Barret et al., 1951*).



Figura 2.7. Equipo de medida de superficie ASAP 2000 de la casa Micromeritics.

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los materiales MCM-41 y CS (este último conteniendo porcentajes de MAG de 5, 10 y 20%) sin funcionalizar fueron obtenidas tras una etapa de desgasificación del material durante 5 horas a 623 K. Por otra parte, los materiales funcionalizados (CS-F1, CS-F2 y CS-F3) fueron desgasificados durante 12 horas a 423 K para evitar posibles cambios en la superficie debido al efecto de la temperatura, tal y como se explicará en el apartado 2.3.4. En la Figura 2.8 se muestra una isoterma típica de adsorción-desorción de N_2 , en este caso la obtenida para el material CS-F3. En la Tabla 2.3 se muestran los valores obtenidos del área superficial BET para los distintos materiales analizados.

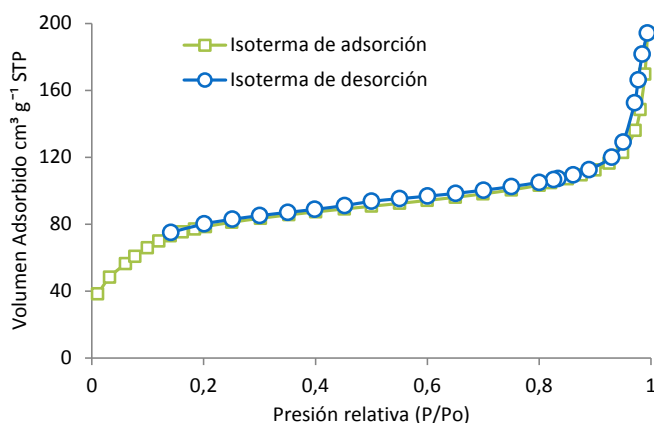


Figura 2.8. Isoterma completa de adsorción de N_2 para el material CS-F3.

De los resultados mostrados en la Tabla 2.3 se observa que el área superficial se reduce de $1019,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a $911,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ cuando aumenta el porcentaje (en masa) de magnetita del 5 al 20% en los materiales con estructura core-shell sin funcionalización superficial. Además, el área superficial BET de los materiales compuestos CS es menor que el obtenido para el material MCM-41 sin núcleo de magnetita. Como los valores del área están definidos por unidad de masa de material, la variación en los valores de este parámetro se puede atribuir al aumento de la densidad, respecto del material mesoporoso, causado por la incorporación en su estructura de las nanopartículas de óxido de hierro (*Chen et al., 2009*). Debido a la pequeña influencia del contenido de magnetita en el área BET, en esta tesis se emplearán partículas CS con un 20% (w/w) de magnetita ya que el mayor contenido en óxido de hierro hace que el material compuesto presente una respuesta más intensa cuando se le expone a un campo magnético externo.

Tabla 2.3. Área superficial BET de los materiales no funcionalizados (MCM-41 y CS) y de los materiales funcionalizados (CS-F1, CS-F2 y CS-F3).

Material	Área superficial BET ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)
MCM-41	$1065,4 \pm 42,7$
CS (5% MAG)	$1019,6 \pm 6,1$
CS (10% MAG)	$970,7 \pm 13,9$
CS (20% MAG)	$911,9 \pm 7,8$
CS (20% MAG)-F1	$260,3 \pm 10,7$
CS (20% MAG)-F2	$296,7 \pm 13,2$
CS (20% MAG)-F3	$293,6 \pm 5,2$

Adicionalmente, si se comparan estos resultados con alguno de los materiales de magnetita comercialmente disponibles, con tamaños de partícula de 19,3 y 313 nm (*Yean et al., 2005*) se observa que las áreas superficiales obtenidas mediante análisis BET fueron de 60 y $3,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. Con lo que incluso para materiales MAG con un tamaño de partícula muy pequeño, las áreas superficiales que se obtienen son entre uno y dos órdenes de magnitud menores a las obtenidas para los materiales porosos.

Por otro lado se observa que la funcionalización superficial del material CS da lugar a una disminución del área superficial específica, si se compara con el material base CS (20% MAG), llegando hasta un valor de $293,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para el caso del material CS-F3. Esta tendencia fue previamente observada por Yokoi y

colaboradores (Yoshitake, *et al.*, 2003; Yokoi *et al.*, 2004) que obtuvieron valores del área superficial BET de $310 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para nanopartículas de MCM-41 funcionalizadas con aminoalcoxisilanos coordinados con hierro trivalente (Funcionalización F3). Asimismo, Chen *et al.* (Chen *et al.*, 2009) determinaron valores de área superficial de $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, para materiales compuestos, formados por sílice-magnetita, con una funcionalización similar a F3. La discrepancia entre estos resultados puede ser atribuida a las diferencias entre las condiciones de síntesis o a las diferencias en las condiciones de desgasificación previas al análisis BET, lo que puede afectar a la estabilidad de la funcionalización superficial.

Adicionalmente se analizaron tanto el diámetro de poro promedio como el volumen total de poros para el material CS-F3. Los valores obtenidos fueron $2,87 \text{ nm}$ y $0,21 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ respectivamente, los cuales son análogos a los que se pueden ver en la literatura para materiales similares (Chen *et al.*, 2011). El diámetro de poro correspondiente al material CS-F3 es suficientemente grande para garantizar la accesibilidad de los solutos inorgánicos a los centros activos de adsorción (Yokoi *et al.*, 2004).

2.3.2. Análisis mediante técnicas de dispersión dinámica de la luz.

Determinación del tamaño de partícula

Algunas propiedades de los materiales son dependientes del tamaño de partícula. Este efecto es más acusado cuando el comportamiento del material depende de sus propiedades superficiales. Las propiedades electrónicas, magnéticas, ópticas o mecánicas de las nanopartículas son muy sensibles a su tamaño y se pueden modificar variando su forma y dimensiones. Por este motivo las nanopartículas resultan muy atractivas para ser aplicadas en nuevas tecnologías. Por ello, es esencial conocer el tamaño de partícula inicial de los nanomateriales sintetizados así como, la evolución de dicha variable con el tiempo. En este trabajo se han caracterizado los materiales sintetizados mediante Dynamic Light Scattering (DLS), utilizando el equipo Zetasizer Nano ZS de la casa Malvern (Figura 2.9).



Figura 2.9. Zetasizer Nano ZS de la casa Malvern.

La técnica de DLS es una técnica no invasiva, que se aplica para medir el tamaño y la distribución de tamaño de las partículas en la región submicrométrica, siendo sensible a valores inferiores a 1 nm. Las aplicaciones de DLS se centran en la caracterización de partículas, emulsiones o moléculas, que han sido dispersadas o que se encuentran disueltas en un líquido. El movimiento browniano de las partículas o moléculas en suspensión hace que la luz láser se disperse en diferentes intensidades y direcciones. Con el análisis de estas fluctuaciones se obtiene la velocidad del movimiento browniano que se relaciona con el tamaño de partícula utilizando la relación de Stokes-Einstein. Previo al análisis, la muestra se dispersó en agua, con una concentración de partículas de $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$, mediante la aplicación de ultrasonidos de baja frecuencia (20 kHz) durante 90 segundos. La medida se realizó en cubetas de cristal, con un ángulo de medida de 173° .

El tamaño de partícula de los materiales sintetizados después de su síntesis se midió por DLS en dispersión acuosa, tal y como se muestra en la Figura 2.10.

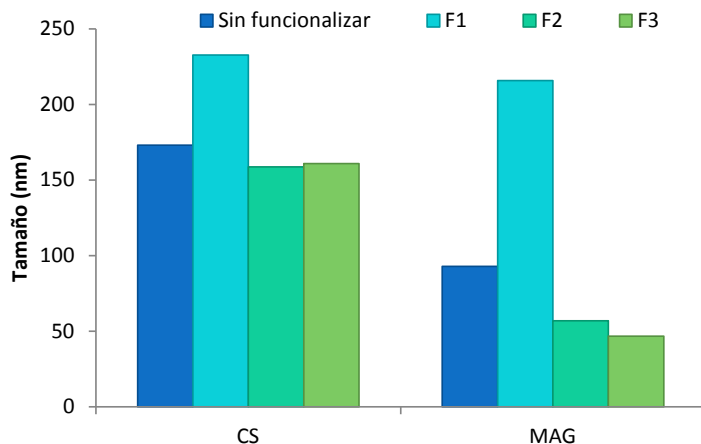


Figura 2.10. Tamaño promedio de los materiales CS y MAG antes y después de las diferentes etapas de funcionalización.

Tras la etapa de síntesis, las partículas de magnetita sin recubrimiento de sílice (MAG) mostraron un tamaño medio de partícula de 92,9, valor inferior a 173,2 correspondiente al material compuesto (CS). Tras la primera etapa de Funcionalización (F1) en la que se anclan en la superficie los grupos aminoalcoxisilanos, se observa que el tamaño medio de partícula aumenta tanto para el material MAG como para el material CS, llegando hasta valores de 232,7 nm y 215,8 nm, respectivamente. Sin embargo, tras las dos últimas etapas de funcionalización, F2 y F3, los tamaños medios de partícula para los materiales MAG-F3 y CS-F3 son 46,8 nm y 160,9 nm, respectivamente siendo estos valores similares a los observados para los materiales sin funcionalizar. La técnica DLS proporciona valores del diámetro hidráulico de las partículas los cuales se ven afectados por las interacciones entre los grupos funcionales de la superficie y el medio en el que se dispersa el material. En concreto, la funcionalización superficial modifica la carga superficial de las partículas y por tanto, tiene influencia sobre la interacción entre las partículas que puede promover o inhibir los fenómenos de agregación modificando su diámetro hidráulico tal y como se observa en los resultados mostrados en la Figura 2.10. En la siguiente sección se discutirá este fenómeno a través de la comparación de los valores del potencial zeta superficial de las partículas con diferentes niveles de funcionalización.

Evaluación del potencial zeta superficial

El término potencial zeta hace referencia al potencial electrocinético en dispersiones coloidales. Desde un punto de vista teórico, el potencial zeta es el potencial eléctrico de la doble capa, es decir es la diferencia de potencial entre el medio y la capa de fluido que recubre la partícula (McNaught y Wilkinson, 1997). El potencial zeta es una variable que sirve como indicador de la estabilidad de las dispersiones coloidales. La magnitud del potencial zeta indica la cantidad de carga repulsiva entre dos partículas adyacentes, con carga similar, en una dispersión (Kirby et al., 2010).

Cuando el potencial zeta de las partículas en suspensión es próximo a cero, las fuerzas atractivas pueden superar a las de repulsión y las partículas pueden comenzar a agregarse formando flóculos. Sin embargo, las suspensiones de nanopartículas con valores positivos o negativos de potencial zeta superiores a $\pm 25\text{mV}$ se consideran eléctricamente estables y por tanto, los fenómenos de agregación son débiles. (Honary y Zahir, 2013; Jacobs et al., 2000; Wissing et al., 2004).

El potencial zeta fue medido mediante Dynamic Light Scattering (DLS), utilizando el equipo Zetasizer Nano ZS de la casa comercial Malvern (Figura 2.9). La Figura 2.11 muestra los valores de potencial zeta obtenidos del análisis de dispersiones acuosas de los materiales MAG y CS sin funcionalizar y tras las diferentes etapas de funcionalización. Previo al análisis, la muestra se dispersó en agua, con una concentración de partículas de $0,05\text{ mg mL}^{-1}$, mediante la aplicación de ultrasonidos de baja frecuencia durante 90 segundos. La medida se realizó en cubetas de cristal, con un ángulo de medida de 17° .

Para suspensiones del material CS sin funcionalizar se obtienen valores de potencial zeta en torno a -20 mV . La carcasa de sílice está recubierta de grupos silanol (SiH_3OH) que exhiben un comportamiento diferente dependiendo de las condiciones de pH. A valores de pH inferior a 3 los grupos silanol están protonados ($\text{pK}_a \text{ silanol} \approx 3,5$); en condiciones de pH neutras o básicas se espera que los grupos silanol estén en forma aniónica debido a su desprotonación. El material de base magnetita sin funcionalizar (MAG) tiene valores de potencial zeta cercanos a cero, de forma similar a lo observado en la literatura (Antelo et al., 2005; Badruddoza et al., 2013; Tanboonchuy et al., 2012). De la comparativa de los valores de potencial zeta para ambos materiales y de acuerdo a los valores de este parámetro que favorecen la estabilidad de las suspensiones de

nanomateriales, se puede concluir que las suspensiones acuosas del material CS son potencialmente más estables que las del material MAG. Desde el punto de vista de la adsorción de metales, el material CS con carga superficial positiva podría ser empleado en la eliminación de compuestos catiónicos, mientras que del material MAG se espera que tenga cierta afinidad por los aniones.

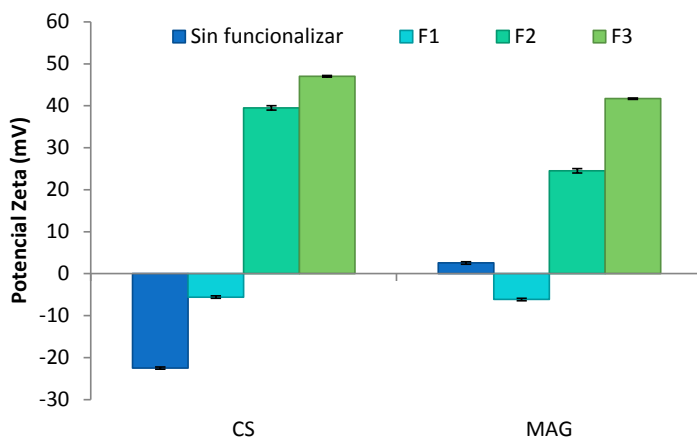


Figura 2.11. Valores del potencial zeta para suspensiones acuosas de los materiales CS y MAG antes y después de las diferentes etapas de funcionalización.

Una vez que se funcionaliza la superficie de ambos materiales, se observa que los valores de potencial zeta siguen tendencias muy similares tras cada una de las etapas de funcionalización. Tras la primera etapa de funcionalización con amino-alcoxisilanos, se obtienen para ambos materiales valores de potencial ligeramente negativos aunque próximos a la neutralidad. Los grupos amino de los alcoxisilanos ($-\text{NH}$ y $-\text{NH}_2$) se comportan como ácidos o bases débiles en función del pH del medio ($\text{pK}_a > 9$). En condiciones de pH próximas a la neutralidad, se espera que dichos grupos estén en forma neutra confiriendo al material una carga superficial próxima a la neutralidad tal y como se observa en los valores de potencial zeta. Los bajos valores de potencial para los materiales con Funcionalización F1, permiten justificar el aumento del tamaño medio de partícula con respecto al material sin funcionalizar mostrado en la Figura 2.10 en base a los menores efectos de repulsión electrostática entre las partículas que favorecen los fenómenos de aglomeración.

Cuando se contactaron los materiales con funcionalización F1 con HCl (Funcionalización F2) y posteriormente con FeCl_3 (Funcionalización F3), los valores de potencial zeta se hicieron positivos debido a la protonación de los

grupos aminos y la posterior incorporación de Fe^{3+} que confieren una carga superficial efectiva positiva; en el caso de los materiales CS se obtuvieron valores de 39,5 y 47 mV para las funcionalizaciones F2 y F3 respectivamente. Para el material MAG con estas mismas funcionalizaciones se llegó a valores de 24,5 y 41,7 mV. Estos valores son muy similares para ambos materiales, aunque ligeramente superiores para los materiales CS, lo cual podría ser debido a un mayor nivel de funcionalización de los materiales CS respecto a los materiales MAG, derivado de su mayor área superficial específica.

De acuerdo a estos resultados se puede concluir que tanto los materiales CS como MAG tras las etapas de funcionalización (F2 y F3), poseen unas propiedades que los hacen estables ante la agregación. Los valores de potencial zeta positivos de ambos materiales son reflejo de una carga superficial positiva que los hace potencialmente viables para ser empleados como adsorbentes de compuestos aniónicos. El aumento en los valores de potencial zeta promueve las repulsiones entre partículas y favorece la no agregación de los materiales haciendo que el radio hidráulico de las partículas disminuya.

2.3.3. Análisis mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica utilizada para obtener espectros de emisión, absorción o fotoconductividad, bien sea de un sólido, un gas o un líquido. El espectrómetro FTIR recoge simultáneamente datos de todo el rango espectral. Además el término *Fourier* proviene del hecho que se requiere convertir los datos de la medida en un espectro, y eso se realiza mediante ese proceso matemático. El objetivo de FTIR es medir como absorbe la luz un material a cada una de las longitudes de onda aplicadas. Esta técnica es de gran ayuda para la identificación de grupos funcionales y de estructuras de materiales, así como para el estudio de superficies (Griffiths y De Haseth, 2007).

Los sólidos MAG, MCM-41, CS y CS-F3 fueron caracterizados por espectroscopía FTIR empleando un equipo Perkin-Elmer modelo Spectrum 65. Para la preparación de la muestra se mezcla en un mortero una cantidad determinada del sólido con 300 mg de KBr en polvo. La mezcla se tritura, tamiza y seca con el fin de obtener un polvo lo más homogéneo posible que posteriormente se compacta en forma de pastilla. La medida se realiza en un espectro de reflectancia entre 400 y 4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} mediante 150

escaneos con una velocidad de paso de 2 mm s^{-1} . El análisis superficial de los sólidos, se muestra en la Figura 2.12, donde se pueden observar distintos picos de transmitancia identificados a distintas longitudes de onda.

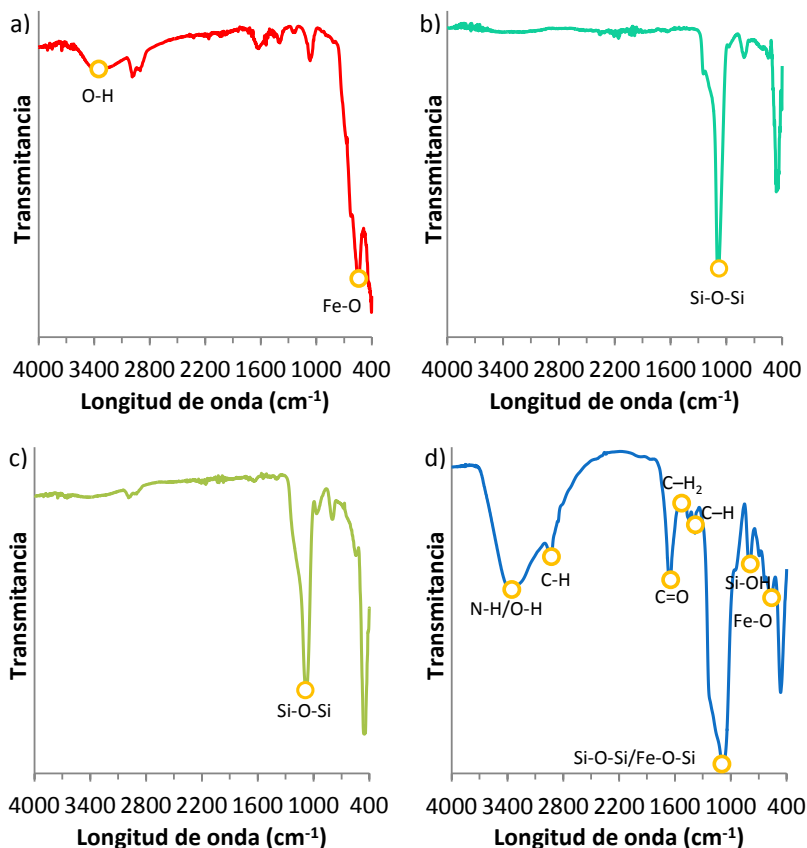


Figura 2.12. Espectros FTIR de los materiales: a) MAG, b) MCM-41, c) CS y d) CS-F3.

Para la longitud de onda de 590 cm^{-1} se encuentra la banda de Fe-O (Toulemon *et al.*, 2011, Andrade *et al.*, 2009), el cual se puede encontrar en los materiales CS-F3 debido a la coordinación del Fe(III) y en los materiales MAG, debido a que están formados por óxidos de hierro. Sin embargo en el material CS no se detecta la señal característica del óxido de hierro cuya presencia está confirmada por el carácter magnético del material. Este hecho permite confirmar el total recubrimiento por sílice de los núcleos de magnetita que quedan preservados de la radiación infrarroja. El pico ancho y pronunciado entre 1050 cm^{-1} y 1250 cm^{-1} representa a los enlaces Si-O-Si y Fe-O-Si (Andrade *et al.*, 2009) y se observa en todos los materiales que contienen sílice. El

material CS-F3 muestra varios picos característicos y diferenciadores de los otros materiales. El pequeño pico a 1375 cm^{-1} es debido a los enlaces simétricos de C-H debido a los grupos $-\text{CH}_3$ y los picos que se ven a 1460 cm^{-1} indican la presencia de enlaces $-\text{CH}_2$ y $-\text{NHR}_2$ (Anirudhan *et al*, 2012). El pico profundo observado a 1637 cm^{-1} se puede atribuir a enlaces C=O, que proviene del dióxido de carbono quimisorbido así como a los enlaces O-H, relacionado a la adsorción de agua (Chen *et al.*, 2009). La banda relacionada con los enlaces C-H debido a los grupo $-\text{CH}_2$ se observa a 2983 cm^{-1} y el pico entre $3500\text{-}3250\text{ cm}^{-1}$ es debido a los grupos $-\text{NH}$ (Chen *et al.*, 2009) y a la banda de O-H (Anirudhan *et al*, 2012). Los análisis se encuentran en consonancia con los obtenidos por Chen y colaboradores (Chen *et al.*, 2009) lo que confirma que la síntesis del material CS-F3 con Fe^{3+} coordinado a los grupos amino ha sido realizada correctamente.

2.3.4. Análisis termogravimétrico

La termogravimetría (TGA) es un método de análisis térmico que analiza los cambios físicos y químicos de un material como función del incremento de la temperatura (Coats y Redfern, 1963). Esta técnica es capaz de proporcionar información sobre fenómenos físicos, como transiciones de fase, vaporización, sublimación, adsorción o desorción. Además, la TGA puede darnos información sobre diferentes fenómenos químicos, entre los que se incluyen quimisorción, deshidratación, descomposición o distintos tipos de reacciones gas-sólido (Coats y Redfern, 1963).

El análisis TGA es ampliamente utilizado para determinar las características de los materiales que exhiben una pérdida o ganancia de masa debido a la descomposición, oxidación o pérdida de compuestos volátiles. Las aplicaciones más comunes de la TGA son la caracterización de materiales a través del análisis de la descomposición y los estudios de los mecanismos de degradación, la determinación de contenido orgánico en una muestra, y la determinación de contenido inorgánico (por ejemplo, cenizas) en una muestra, que puede ser útil para corroborar estructuras materiales o simplemente utilizado como un análisis químico.

En esta tesis se han analizado por TGA todos los materiales magnéticos sintetizados (CS y MAG) y funcionalizados (F1, F2 y F3) empleando una termobalanza (TGA/DTA-DTG Shimadzu-60), como se muestra en la Figura 2.13,

en un rango de temperatura desde 298 K a 1023 K a una velocidad de calentamiento constante de 10 K min^{-1} y un flujo constante de nitrógeno de 20 ml min^{-1} .



Figura 2.13. TGA/DTA-DTG Shimadzu-60.

En las Figuras 2.14.a y 2.14.b se muestran los resultados de las medidas termogravimétricas para los sólidos de base magnetita y core-shell respectivamente. Se observa que en las condiciones de análisis seleccionados, desde 20 a $750\text{-}1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$, las pérdidas de masa en los materiales no funcionalizados son menores de un 10% para el material CS y menores de un 5% para el material MAG. Todas las muestras muestran una ligera reducción de masa entre 50 y $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ asociados a la descomposición de la materia volátil adsorbida en la superficie del material durante el procedimiento de síntesis (Wang *et al.*, 2010).

Centrando la atención en los materiales CS, las pérdidas de peso a temperaturas inferiores a $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ se atribuyen a la desorción del agua previamente adsorbida en la capa superficial de sílice. Por otro lado, las pérdidas de peso a temperaturas más altas (por encima de $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$) están relacionadas con la liberación del agua contenida en la estructura mesoporosa del material. En el rango seleccionado de temperatura, los materiales funcionalizados (CS-F1, CS-F2 y CS-F3) exhiben pérdidas de peso de alrededor de 20%, lo que resulta de la descomposición de los grupos aminopropilo presentes en la superficie de sílice, como fue confirmado por los resultados FT-IR anteriormente mostrados (Zhang *et al.*, 2013; Lei *et al.*, 2008). Por otro lado, en el rango seleccionado de

temperatura, los materiales MAG funcionalizados (MAG-F1, MAG-F2 y MAG-F3) exhiben pérdidas de peso alrededor de 12%, resultando asimismo de la descomposición de los grupos aminopropilo (*Lei et al., 2008*). El comportamiento de ambos materiales base es similar, sin embargo en el material CS se produce una mayor reducción de la masa debido a que en este tipo de materiales se consigue una mayor funcionalización superficial asociada a los mayores valores del área superficial específica.

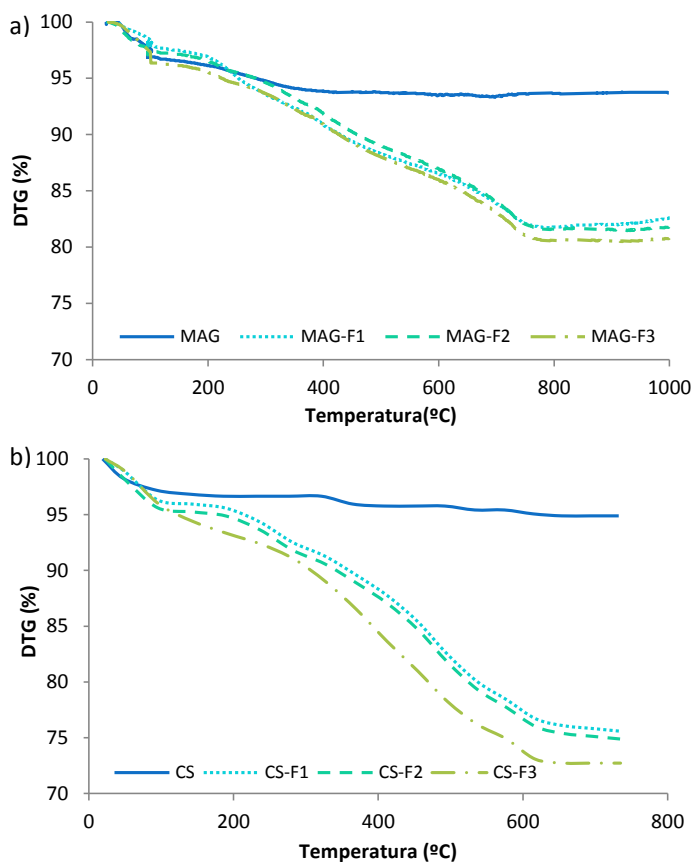


Figura 2.14. Análisis termogravimétricos (DTG) de los materiales MAG (a) y CS (b).

2.3.5. Análisis mediante difracción por rayos X

La difracción por rayos X es una técnica instrumental utilizada en la identificación de las estructuras atómicas y moleculares de un material cristalino o una superficie de un material, en el que los átomos de las estructuras reciben un haz de rayos X que difracta en distintas direcciones. Mediante la medición de los ángulos e intensidades de estos haces difractados, se puede construir una imagen tridimensional de la densidad de electrones dentro del material. De esta densidad de electrones, se pueden determinar las posiciones medias de los átomos en el material, así como sus enlaces químicos y su desorden.

Se pueden estudiar cristales de muchos tipos de materiales con esta técnica, tales como sales, metales, minerales o semiconductores. La cristalografía por rayos X es fundamental en el desarrollo de materiales para muchos campos científicos. Este método se ha utilizado para determinar el tamaño de los átomos, las longitudes y tipos de enlaces químicos, y las diferencias de escala atómica entre diversos materiales, especialmente minerales y aleaciones. La cristalografía de rayos X sigue siendo uno de métodos principales para la caracterización de la estructura atómica de nuevos materiales (*Castrillón, 2012*).

Los espectros de difracción de rayos X de los materiales sintetizados se han obtenido en un equipo comercial Bruker D8 Advance, provisto de un tubo de cobre con longitud de onda de $\lambda=1,542 \cdot 10^{-10}$ m, colocada en un portamuestras convencional. El espectro fue recogido en ángulos 2θ entre $15-70^\circ$ ($\Delta 2\theta = 0,05^\circ$) a temperatura ambiente, con un tiempo de integración de 15 s por paso. Las fases cristalinas presentes en las muestras fueron determinadas mediante comparación directa con bases de datos de patrones de difracción.

La Figura 2.15 muestra el patrón de difracción XRD del nanomaterial CS-F3 y se compararon con los materiales tipo MAG (*Bringas et al., 2012*) y MCM-41 (*Nallathambi et al., 2011*) de la bibliografía. Los resultados del análisis mediante XRD del material con estructura $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (CS-F3) muestran los picos de difracción relativos a la región 2θ de 15° a 70° . Basándose en la Figura 2.15, los picos de difracción característicos encontrados a $30,3^\circ$, $35,7^\circ$, $43,5^\circ$, $53,6^\circ$, $57,6^\circ$, $62,8^\circ$ que se asignan a los planos $[2\ 2\ 0]$, $[3\ 1\ 1]$, $[4\ 0\ 0]$, $[4\ 2\ 2]$, $[5\ 1\ 1]$, y $[4\ 4\ 0]$ de Fe_3O_4 (*Chang et al., 2005*) se pueden identificar como los seis picos de difracción característicos de la magnetita que se pueden ver en la Figura 2.15, y están de acuerdo con la base de datos de magnetita en la Joint Committee on

Powder Diffraction Standards [JCPDS] (JCPDS: 19-629). Además, el pico ancho XDR en un ángulo bajo de difracción de 20° a 30° corresponde al estado amorfo del recubrimiento de SiO_2 que rodea los núcleos de Fe_3O_4 , tal y como puede observarse claramente si comparamos con el patrón de difracción de rayos X del material MCM-41 (Nallathambi *et al.*, 2011), el cual muestra un pico ancho para 2θ entre 20-30 correspondiente al pico de SiO_2 amorfa (Wang *et al.*, 2011; Hong *et al.*, 2009; Chi *et al.*, 2013).

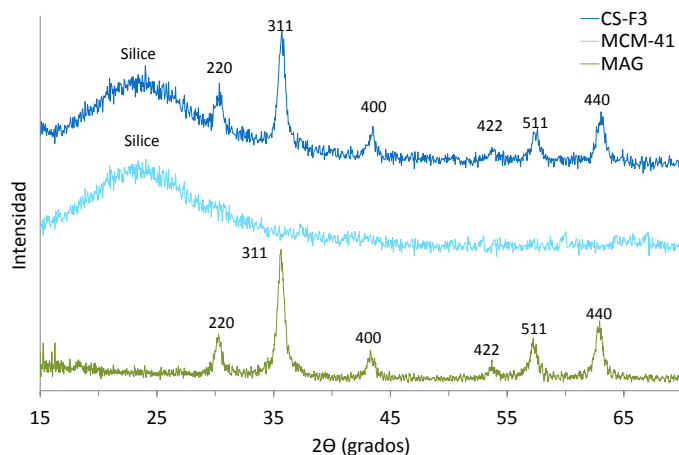


Figura 2.15. Patrón de difracción de rayos X de las nanopartículas de CS-F3, MCM-41 y MAG.

Se ha podido encontrar que los patrones de difracción de rayos X para el material CS-F3 muestran intensidades más bajas que las que muestran la magnetita, si se comparan con los resultados que se muestran en la literatura para Fe_3O_4 sin recubrir. Esto es debido al revestimiento con la capa de sílice amorfa, con lo que se deduce este recubrimiento de los núcleos de Fe_3O_4 se ha realizado de forma eficiente (Wang *et al.*, 2012).

2.3.6. Determinación de las propiedades magnéticas

Debido a que las propiedades magnéticas del material tienen un papel importante para poder llevar a cabo su posterior recuperación de la fase acuosa mediante la aplicación de un campo magnético externo, es necesario evaluar esta propiedad para los materiales sintetizados. Para ello se determinaron las curvas de magnetización de los materiales MAG y CS-F3 (Figura 2.16) a temperatura ambiente en función de la intensidad de campo magnético

aplicado (entre -5 y +5 Teslas) empleando un sistema de medidas físicas multipropósito (Quantum Design PPMS-7, 2-400K, 9 T). A partir de las curvas obtenidas, se determinaron los valores de saturación magnética o máxima magnetización del material (emu g^{-1}) así como la coercitividad (Oe) o resistencia del material a ser desmagnetizado una vez que se alcanza la saturación magnética (Castrillón, 2012; Buschow, 2006).

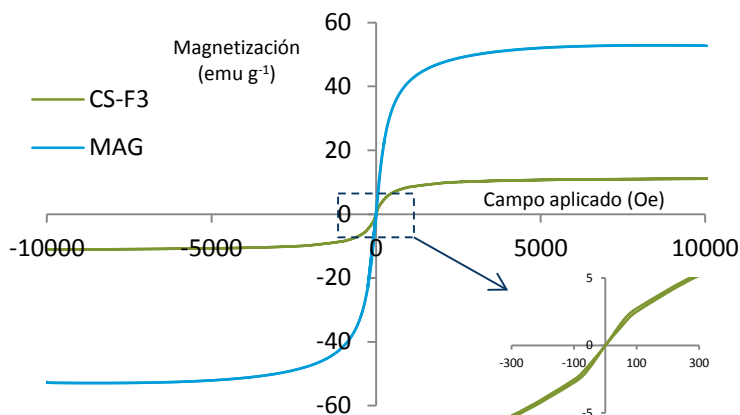


Figura 2.16. Curvas de magnetización de los sólidos MAG y CS-F3.

A partir del análisis de los resultados mostrados en la Figura 2.16, se observa que para el material MAG se consiguieron valores de saturación magnética de $52,9 \text{ emu g}^{-1}$ (Bringas et al., 2012); sin embargo para el material CS-F3 la saturación fue de $11,6 \text{ emu g}^{-1}$, valor un 80% inferior al obtenido para la magnetita. La reducción del valor de saturación magnética en el material compuesto se justifica de acuerdo a la relación másica óxido de hierro/sílice en el material compuesto que es del orden del 20% (w/w). A pesar de la disminución en los valores de la saturación magnética correspondientes al sólido CS-F3, su respuesta magnética y redispersabilidad se consideran adecuadas para su empleo como adsorbente magnético.

Las curvas de magnetización del material CS-F3 no mostraron fenómenos de histéresis (ver magnificación en Figura 2.16) siendo despreciable el valor de la coercitividad en el campo de barrido; este comportamiento sugiere que el material puede considerarse superparamagnético, es decir únicamente presenta magnetización en presencia de un campo magnético externo (Zhou et al., 2007; Breulmann et al., 2000). Comportamientos similares han sido

previamente observados en la literatura para materiales de estructura core-shell ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) (Wang *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2012; Bringas *et al.*, 2012).

Además, la capacidad de separación magnética del nanomaterial magnético se exploró adicionalmente a través de la separación práctica bajo un campo magnético externo, como se puede observar en la Figura 2.17, así como el proceso de redispersión. Una vez que se elimina el campo magnético externo, el material se volvió a dispersar en la emulsión con una ligera agitación. Sobre los resultados anteriores obtenidos de las curvas de magnetización y la separación y el proceso de redispersión, se puede concluir que el material CS-F3 posee excelentes propiedades magnéticas, para su posterior utilización en procesos de separación mediante campo magnético.

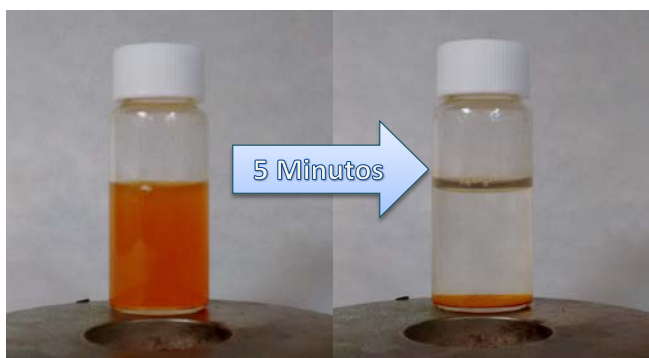


Figura 2.17. Separación magnética del material CF-F3

2.4. Conclusiones

Este capítulo tiene como objetivo, la descripción detallada de la metodología de síntesis y caracterización de los diferentes adsorbentes que posteriormente se van a emplear en la eliminación de arsénico de disoluciones acuosas. Como contribución al objetivo global de esta tesis, en este capítulo se cuantifican diferentes propiedades de los materiales con un doble objetivo, confirmar la eficacia de la síntesis y obtener información del material que pueda ser de interés para el proceso de adsorción. A continuación se enumeran los principales resultados obtenidos en este capítulo:

- i) Se han sintetizado varios tipos de nanopartículas funcionalizadas, con diferentes estructuras de material base (SiO_2 , MAG y CS). El método de síntesis del material magnético compuesto CS consta de tres fases que

requieren de la síntesis y acoplamiento de los materiales individuales (magnetita y sílice mesoporosa): a) Síntesis de MAG por co-precipitación de sales de hierro, b) recubrimiento de MAG con una capa de sílice mesoporosa obtenida por hidrólisis y condensación de tetraetilortosilicato y, c) funcionalización de la capa de sílice con amino-alcoxisilanos.

- ii) De los resultados obtenidos del análisis del área superficial específica (BET) se muestra que el área se reduce cuando se aumenta el porcentaje de magnetita, en los materiales con estructura core-shell. Además, el área BET de los materiales CS es menor que el área obtenida para el material MCM-41. Por otro lado se observa que la funcionalización superficial del material CS da lugar a una disminución del área específica, llegando hasta un valor de $293,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para el material CS-F3. Adicionalmente se analizaron el diámetro de poro promedio y el volumen total de poros para el material CS-F3, obteniéndose valores de $2,87 \text{ nm}$ y $0,21 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ respectivamente.
- iii) Del análisis del tamaño de partícula se observó que las partículas MAG mostraron un tamaño promedio inferior al material CS. Tras la etapa de funcionalización F1, se observa que el tamaño medio de partícula aumenta para todos los materiales. Sin embargo, tras las dos últimas etapas de funcionalización, los tamaños de partícula son similares a los observados para los materiales sin funcionalizar, llegando a valores de tamaños medios de partícula para los materiales MAG-F3 y CS-F3 de $46,8 \text{ nm}$ y $160,9 \text{ nm}$.
- iv) Del análisis del potencial zeta, se observa que los resultados siguen tendencias similares para los materiales CS y MAG. En el caso de los materiales CS se obtuvieron valores de $39,5$ y 47 mV para las funcionalizaciones F2 y F3 respectivamente. Para el material MAG con estas mismas funcionalizaciones se llegaron a valores de $24,5$ y $41,7 \text{ mV}$. De acuerdo a estos resultados, los materiales CS y MAG tras las etapas de funcionalización (F2 y F3), poseen unas propiedades que los hacen estables a la agregación. Los valores de potencial zeta positivos indican una carga superficial positiva que los hace potencialmente viables para emplearlos como adsorbentes en la eliminación de compuestos aniónicos.
- v) La funcionalización química superficial de los materiales fue analizada mediante FTIR. Los espectros obtenidos son similares a los observados para otros materiales con estructura similar, previamente estudiados en la bibliografía.

- vi) Los análisis termogravimétricos (TGA) se realizaron para los sólidos CS y MAG y sus distintas funcionalizaciones. Las pérdidas de masa en los materiales no funcionalizados son menores de un 10%, asociados a la descomposición de la materia volátil y el agua adsorbidos en la superficie del material. Los materiales CS-F1, CS-F2 y CS-F3 exhiben pérdidas de peso próximas a un 20%, por otro lado, los materiales MAG funcionalizados (MAG-F1, MAG-F2 y MAG-F3) exhiben pérdidas de peso cercanas al 12%, lo que resulta de la descomposición de los grupos aminopropilo presentes en la superficie. Lo que indica que el material CS posee mayor capacidad de funcionalización superficial, que por otra parte está asociada a los mayores valores del área superficial específica.
- vii) La evaluación de la estructura atómica y molecular mediante difracción de rayos X del material CS-F3 mostró los picos característicos presentes en la magnetita, de acuerdo con el *"Joint Committee on Powder Diffraction Standards"*. Además, se observó la banda correspondiente al estado amorfo del recubrimiento de SiO₂. Los patrones de difracción para el material CS-F3 muestran intensidades más bajas que las observadas para la magnetita, debido al revestimiento con la capa de sílice amorfa.
- viii) De la evaluación de las propiedades magnéticas de los materiales se puede observar que el material CS-F3 mostró un valor de saturación magnética de 11,6 emu g⁻¹, valor un 80% inferior al obtenido para la magnetita. La reducción se asocia a que la relación másica óxido de hierro/sílice en el material compuesto es del orden del 20% (w/w). A pesar de la disminución en los valores de saturación magnética, su respuesta magnética es adecuada para su empleo como adsorbente magnético. Las curvas de magnetización del material CS-F3 no mostraron fenómenos de histéresis, este comportamiento sugiere que el material puede considerarse superparamagnético, es decir únicamente presenta magnetización en presencia de un campo magnético externo.

2.5. Referencias

1. Afkhami A., Saber-Tehrani M., Bagheri H. Modified maghemite nanoparticles as an efficient adsorbent for removing some cationic dyes from aqueous solution. *Desalination*, **2010**, 263, 240-248.
2. Ahmed M.A., Ali S.M., El-Dek S.I., Galal A. Magnetite-hematite nanoparticles prepared by green methods for heavy metal ions removal from water. *Mat. Sci. Eng. B-Solid B*, **2013**, 178, 744-7511.
3. Andrade, A.L., Souza, D.M., Pereira, M.C., Fabris, J.D., Domingues, R.Z. Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles coated with silica through a sol-gel approach. *Cerâmica*, **2009**, 55, 420-424.
4. Anirudhan, T.S., Divya, L., Parvathy, J. Arsenic adsorption from contaminated water on Fe(III)-coordinated amino-functionalized poly(glycidylmethacrylate)-grafted TiO₂-densified cellulose. *J. Chem. Technol. Biot.*, **2012**, 88, 878-886
5. Antelo, J., Avena, M., Fiol, S., López, R., Arce, F., Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite–water interface, *J. Colloid. Interf. Sci.*, **2005**, 285(2), 476-486.
6. Atia A.A., Donia A.M., Al-Amrani W.A. Adsorption/desorption behavior of acid orange 10 on magnetic silica modified with amine groups. *Chem. Eng. J.* **2009**, 150, 55-62.
7. Badruddoza, A.Z.M., Shawon, Z.B.Z., Rahman, T., Hao, K.W., Hidajat, K., Uddin, M.S. Ionically modified magnetic nanomaterials for arsenic and chromium removal from water, *Chem. Eng. J.*, **2013**, 225, 607-615.
8. Banerjee S.S., Chen D.H. Fast removal of copper ions by gum arabic modified magnetic nano-adsorbent. *J. Hazard. Mater.*, **2007**, 147, 792-799.
9. Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73(1), 373–380.
10. Breulmann, M., Davis, S.A., Mann, S., Hentze, H.P., Antonietti, M. Polymer-gel templating of porous inorganic macro-structures using nanoparticle building blocks, *Adv. Mater.*, **2000**, 12(7), 502-507.

11. Bringas, E., Köysüren, O., Quach, D.V., Mahmoudi, M., Aznar, E., Roehling, J.D., Marcos, M.D., Martínez-Máñez, R., Stroeve, P. Triggered release in lipid bilayer-capped mesoporous silica nanoparticles containing SPION using an alternating magnetic field, *Chem. Commun.*, **2012**, 48(45), 5647-5649.
12. Bruce, I.J., Taylor, J., Todd, M., Davies, M.J., Borioni, E., Sangregorio, C., Sen, T.J. Synthesis, characterisation and application of silica-magnetite nanocomposites. *Magnet. Mater.*, **2004**, 284, 145-160.
13. Brunauer, S., Emmett, P., Teller, H. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309.
14. Buschow, K.H.G., ed. *Hand Book of Magnetic Materials*. Elsevier. Amsterdam, The Netherlands. **2006**.
15. Castrillón, M. *Síntesis de nanopartículas magnéticas y su aplicación en nanocompuestos de matriz polimérica con propiedades magnéticas*. Universidad de Zaragoza. Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente. *Tesis*. **2012**.
16. Chang, Y.C., Chen, D.H. Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for removal of Cu(II) ions. *J. Colloid. Interface. Sci.* **2005**, 283:2, 446-51.
17. Chen, X., Lam, K. F., Zhang, Q., Pan, B., Arruebo, M. and Yeung, K.L.: Synthesis of highly selective magnetic mesoporous adsorbent. *J. Phys. Chem.*, **2009**, 113(22), 9804-9813.
18. Chi, Y., Yuan, Q., Li, Y., Zhao, L., Li, N., Li, X., Yan, W. Magnetically separable Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂-Ag microspheres with well-designed nanostructure and enhanced photocatalytic activity, *J. Hazard. Mater.*, **2013**, 262, 404-411.
19. Chowdhury, S.R., Yanful, E.K. and Pratt A.R. Arsenic removal from aqueous solutions by mixed magnetite-maghemite nanoparticles. *Environ. Earth. Sci.*, **2011**, 64, 411-423.
20. Chung J., Chun J., Lee J., Lee S.H., Lee Y.J., Hong S.W. Sorption of Pb(II) and Cu(II) onto multi-amine grafted mesoporous silica embedded with nano-magnetite: Effects of steric factors. *J. Hazard. Mater.*, **2012**, 239, 183-191.

21. Coats, A. W., Redfern, J. P. Thermogravimetric Analysis: A Review. *Analyst*, **1963**, 88, 906-924.
22. Cotton, F.A., Wilkinson, G., Gaus, P.L., Basic Inorganic Chemistry, third ed., John Wiley & Sons Inc., New York, **1998**.
23. Deliyanni, E.A., Bakoyannnnakis, D.N., Zouboulis, A.I., Matis, K.A. Sorption of As(V) ions by akaganeite type nanocrystals. *Chemosphere*, **2003**, 50, 155-163.
24. Dong L., Zhu Z., Qiu Y., Zhao J. Removal of lead from aqueous solution by hydroxyapatite/magnetite composite adsorbent. *Chem. Eng. J.*, **2010**, 165, 827-834.
25. Fan, H.T., Fan, X., Li, J., Guo, M., Zhang, D., Yan, F., Sun, T. Selective removal of arsenic(V) from aqueous solution using a surface-ion-imprinted amine-functionalized silica gel sorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2012**, 51, 5216.
26. Fang Z., Qiu X., Huang R., Qiu X., Li M. Removal of chromium in electroplating wastewater by nanoscale zero-valent metal with synergistic effect of reduction and immobilization. *Desalination*, **2011** 280, 224-231.
27. Feng, L., Cao, M., Ma, X., Zhu, Y., Hu, C. Superparamagenetic high-surface-area Fe₃O₄ nanoparticles for arsenic removal. *J. Hazard. Mater.*, **2012**, 217-218, 439-446.
28. Giasuddin A.B.M., Kanel S.R., Choi H. Adsorption of humic acid onto nanoscale zerovalent iron and its effect on arsenic removal. *Environ Sci. Technol.*, **2007**, 41(6), 2022-2027.
29. Gómez-Pastora, J., Bringas, E., Ortiz, I. Recent progress and future challenges on the use of high performance magnetic nano-adsorbents in environmental applications, *Chem. Eng. J.*, **2014**, 256, 187-204
30. Griffiths, P., De Hasseth, J.A. *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. Wiley-Blackwell. Hoboken, New Jersey, USA. **2007**.
31. Hakami O., Zhang Y., Banks C.J. Thiol-functionalised mesoporous silica-coated magnetite nanoparticles for high efficiency removal and recovery of Hg from water. *Water Res.*, **2012**, 46, 3913-3922.

32. Honary, S., Zahir, F. Effect of zeta potential on the properties of nano-drug delivery systems - A review (Part 2). *Trop. J. Pharm. Res.* **2013**, 12, 265.
33. Hong, R.Y., Li, J.H., Zhang, S.Z., Li, H.Z., Zheng, Y., Ding, J.M., Wei, D.G. Preparation and characterization of silica-coated Fe₃O₄ nanoparticles used as precursor of ferrofluids, *Appl. Surf. Sci.*, **2009**, 255(6), 3485-3492.
34. Hu, H., Wang, Z. Pan, L. Synthesis of monodisperse Fe₃O₄@silica microspheres and their application for removal of heavy metal ions from water. *J. Alloy. Comp.*, **2010**, 492, 656-661.
35. Jacobs, C., Kayser, O., Müller, R.H. Nanosuspensions as a new approach for the formulation for the poorly soluble drug tarazepide. *Int. J. Pharm.*, **2000**, 196, 161-164.
36. Jiang Y.J., Li X.T., Gao J., Guo X.C., Guan J., Mu X.D. One-pot synthesis of hybrid nanospheres with multistructure for selective adsorption of Hg²⁺. *J. Nanopart. Res.*, **2011**, 3, 939-945
37. Kanel, S.R., Charlet, B., Choi, L. Removal of As(III) from groundwater by nanoscale zerovalent iron. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 1291-1298.
38. Kim, E.J., Lee, C.S., Chang, Y.Y., Chang, Y.S. Hierarchically structured manganese oxide-coated magnetic nanocomposites for the efficient removal of heavy metal ions from aqueous systems. *ACS Appl. Mater. Inter.*, **2013**, 5(19), 9628-9634.
39. Kirby, B.J. *Micro- and Nanoscale Fluid Mechanics: Transport in Microfluidic Devices*. Cambridge University Press, New York, USA. **2010**.
40. Kyzas G.Z., Deliyanni E.A. Mercury(II) removal with modified magnetic chitosan adsorbents. *Molecules*, **2013**, 18, 6193-6214.
41. Lei, Z., Li, Y., We, X. A facile two-step modifying process for preparation of poly(SSNa)-grafted Fe₃O₄/SiO₂ particles. *J. Solid. State. Chem.*, **2008**, 181, 480-486.
42. Li G., Zhao Z., Liu J., Jiang G. Effective heavy metal removal from aqueous systems by thiol functionalized magnetic mesoporous silica. *J. Hazard. Mater.*, **2011**, 192, 277-283.

43. Li X.Q., Cao J., Zhang W.X. Stoichiometry of Cr(VI) immobilization using nanoscale zerovalent iron (nZVI): A study with High-Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy (HR-XPS). *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**, 47(7), 2131-2139.
44. Lin S., Lu D., Liu Z. Removal of arsenic contaminants with magnetic γ -Fe₂O₃ nanoparticles. *Chem. Eng. J.*, **2012** 211–212, 46–52.
45. Liu T., Rao P., Mak M.S.H., Wang P., Lo I.M.C. Removal of co-present chromate and arsenate by zero-valent iron in groundwater with humic acid and bicarbonate. *Water Res.*, **2009**, 43, 2540-2548.
46. Lu A.H., Salabas E.L., Schüth F. Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization and application. *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2007**, 46(8), 1222-1244.
47. Luther, S., Borgfeld, N., Kim, J., Parsons, J.G. Removal of arsenic from aqueous solution: A study of the effects of pH and interfering ions using iron oxide nanomaterials. *Microchemical J.*, **2012**, 101, 30-36.
48. Mahdavi, M., Ahmad, M.B., Haron, M.J., Gharayebi, Y., Shameli, K., Nadi, B. Fabrication and Characterization of SiO₂/(3-Aminopropyl) triethoxysilane-Coated Magnetite Nanoparticles for Lead(II) Removal from Aqueous Solution. *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **2013**, 23, 599–607.
49. McNaught, A.D., Wilkinson, A. *Compendium of Chemical Terminology*, IUPAC, Blackwell Scientific Publications, Oxford, UK, **1997**.
50. Nallathambi, G., Ramachandran, T., Rajendran, V., Palanivelu, R. Effect of silica nanoparticles and BTCA on physical properties of cotton fabrics. *Mat. Res.* **2011**, 14(4), 552-559.
51. Petala E., Dimos K., Douvalis A., Bakas T., Tucek J., Zboril R., Karakassides M.A. Nanoscale zero-valent iron supported on mesoporous silica: Characterization and reactivity for Cr(VI) removal from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.*, **2013** 261, 295-306.
52. Reichinger, M., *Poröse Silikate mit hierarchischer Porenstruktur: Synthese von mikro-/mesoporösem MCM-41 und MCM-48. Materialien aus zeolithischen Baueinheiten des MFI-Gerüststrukturtyps*, Dissertation Ruhr-Universität Bochum, **2007**.

53. Saravanan P., Vinod B.T.P., Sreedhar B., Sashidhar R.B. Gum kondagogu modified magnetic nano-adsorbent: An efficient protocol for removal of various toxic metal ions. *Mat. Sci. Eng. C-Biomim.*, **2012**, 32, 581–586.
54. Shen C., Shen Y., Wen Y., Wang H., Liu W. Fast and highly efficient removal of dyes under alkaline conditions using magnetic chitosan-Fe(III) hydrogel. *Water Res.*, **2011**, 45, 5200-5210.
55. Shipley, H.J., Yean, S., Kan, A.T., Tomson, M.B. Adsorption of arsenic to magnetite nanoparticles: Effect of particle concentration, pH, ionic strength, and temperature. *Environ. Toxicol. Chem.*, **2009**, 28, 509-515.
56. Silaghi, M.C., Chizallet, C., Raybaud, P. Challenges on molecular aspects of dealumination and desilication of zeolites, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2014**, 191, 82-96
57. Song J., Kong H., Jang J. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by polyrhodanine-encapsulated magnetic nanoparticles. *J. Colloid Interf. Sci.*, **2011**, 359, 505–511.
58. Tanboonchuy, V., Grisdanurak, N., Liao, C.H. Background species effect on aqueous arsenic removal by nano zero-valent iron using fractional factorial design, *J. Hazad. Mater.*, **2012**, 205, 40-46.
59. Tang W., Li Q., Gao S., Shang J.K. Arsenic (III,V) removal from aqueous solution by ultrafine α -Fe₂O₃ nanoparticles synthesized from solvent thermal method. *J. Hazad. Mater.*, **2011**, 192, 131-138.
60. Tang Y., Liang S., Wang J., Yu S., Wang Y. Amino-functionalized core-shell magnetic mesoporous composite microspheres for Pb(II) and Cd(II) removal. *J. Environ. Sci.*, **2013**, 25(4), 830–837.
61. Tang, S.C.N., Lo, I.M.C. Magnetic nanoparticles: Essential factors for sustainable environmental applications. *Water Res.*, **2013**, 47, 2613-2632.
62. Thinh N.N., Hanh P.T.B., Ha L.T.T., Anh L.N., Hoang T.V., Hoang V.D., Dang L.H., Khoi N.V., Lam T.D. Magnetic chitosan nanoparticles for removal of Cr(VI) from aqueous solution. *Materials Science and Engineering C*, **2013**, 33, 1214-1218.

63. Toulemon, D., Pichon, B.P., Cattoën, X., Man, M.W.C., Begin-Colina, S. 2D assembly of non-interacting magnetic iron oxide nanoparticles via “click” chemistry. *Chem Commun*, **2011**, 47, 11954-11956.
64. Tuutijärvi, T., Lu, J., Sillanpää, M., Chen, G. As(V) adsorption on maghemite nanoparticles. *J Hazard Mater*, **2009**, 166, 1415-1420.
65. Wang, C., Yan, J., Cui, X., Wang, H. Synthesis of raspberry-like monodisperse magnetic hollow hybrid nanospheres by coating polystyrene template with Fe₃O₄@SiO₂ particles, *Mat. Sci. Eng. C-Biomim.*, **2011**, 354:1, 94-99.
66. Wang, J., Zheng, S., Shao, Y., Liu, J., Xu, Z., Zhu, D. Amino-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals. *J. Colloid. Interf. Sci.*, **2010**, 349, 293-299.
67. Wang, Y., Peng, X., Shi, J., Tang, X., Jiang, J., Liu, W. Highly selective fluorescent chemosensor for Zn²⁺ derived from inorganic-organic hybrid magnetic core/shell Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles. *Nanoscale. Res. Lett.* **2012**, 7(1), 86-99.
68. Wissing, S.A., Kayser, O., Müller, R.H. Solid lipid nanoparticles for parenteral drug delivery. *Adv. Drug. Deliver. Rev.*, **2004**, 56, 1257.
69. Xiao, Y., Liang, H., Chen, W., Wang, Z. Synthesis and adsorption behavior of chitosan-coated MnFe₂O₄ nanoparticles for trace heavy metal ions removal. *Appli. Surf. Sci.*, **2013**, 285,498-504.
70. Xin, X., Wei, Q., Yang, J., Yan L., Feng, R., Chen, G., Du, B., Li, H. Highly efficient removal of heavy metal ions by amine-functionalized mesoporous Fe₃O₄ nanoparticles. *Chem. Eng. J.*, **2012**, 184, 132-140.
71. Yean, S., Cong, L., Yavuz, C.T., Mayo, J.T., Yu, W.W., Kan, A.T., Colvin, V.L., Tomson, M.B. Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate. *J. Mater. Res.*, **2005**, 20(12), 3255-3264.
72. Yokoi, T., Tatsumi, T., Yoshitake, H. Fe³⁺ coordinated to amino-functionalized MCM-41: an adsorbent for the toxic oxyanions with high capacity, resistibility to inhibiting anions, and reusability after a simple treatment. *J. Colloid. Interf. Sci.*, **2004**, 274, 451-457.

73. Yoshitake, H., Yokoi, T., Tatsumi, T. Adsorption behavior of arsenate at transition metal cations captured by amino-functionalized mesoporous silica, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 1713-1721.
74. Yoshitake, H., Yokoi, T., Tatsumi, T. Adsorption of Chromate and Arsenate by Amino-Functionalized MCM-41 and SBA-1. *Chem. Mater.*, **2002**, 14(11), 4603-4610.
75. Zhang, J., Zhai, S., Li, S., Song, Y., An, Q., Tian, G. Pb(II) removal of Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ core-shell nanomaterials prepared via a controllable sol-gel process. *Chem. Eng. J.*, **2013**, 15, 215-216.
76. Zhao, Y.G., Shen, H.Y., Pan, S.D., Hu, M.Q., Xia, Q.H. Preparation and characterization of amino-functionalized nano-Fe₃O₄ magnetic polymer adsorbents for removal of chromium(VI) ions. *J. Mater. Sci.*, **2010**, 45, 5291-5301.
77. Zhou, J., Wu, W., Caruntu, D., Yu, M.H., Martin, A., Chen, J.F., O'Connor, C.J., Zhou, W.L. Synthesis of porous magnetic hollow silica nanospheres for nanomedicine application, *J. Physic. Chem. C.*, **2007**, 111(47), 17473-17477.

3

**Evaluación técnica del
proceso de adsorción de
arsénico mediante NPMs
funcionalizadas**

3.1 Introducción

La adsorción de una especie presente en disolución (adsorbato) por el adsorbente ocurre debido a las interacciones entre la superficie de las partículas sólidas y el adsorbato (*Litter et al., 2010*). Se pueden distinguir tres tipos de mecanismos de adsorción de acuerdo al tipo de interacciones entre el adsorbato y el adsorbente:

- i) La adsorción que se rige por mecanismos de intercambio iónico, a través de los cuales los iones se concentran en la superficie de un material como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie. Para dos adsorbatos iónicos posibles, a igualdad de otros factores, la carga es el factor determinante en la adsorción por intercambio iónico. Para iones de igual carga, el tamaño suele determinar el orden de preferencia para la adsorción.
- ii) La adsorción que tiene lugar mediante fuerzas de Van der Waals, generalmente se denomina adsorción física. En este caso, la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino más bien es libre de trasladarse dentro de la interfase que rodea al adsorbente.
- iii) Si el adsorbato sufre una interacción química con el adsorbente, el fenómeno se llama adsorción química, adsorción activa o quimisorción. El adsorbato se enlaza fuertemente y en general de manera irreversible, a través de los centros activos del adsorbente.

La mayor parte de los procesos de adsorción tienen lugar mediante combinaciones de los tres mecanismos anteriormente descritos (*Litter et al., 2010*). Por otro lado la cantidad adsorbida de una determinada especie no sólo depende de las características del adsorbente, sino que también depende de la especie química de la que se trata, de su concentración en la disolución y en general de las condiciones del medio.

El uso de nanomateriales para el desarrollo de procesos de adsorción es un área emergente, debido a las características únicas de estos materiales. Tal y como se ha descrito en los anteriores capítulos, diferentes materiales nanoparticulados han sido explorados en la literatura como adsorbentes para retener arsénico; especial interés tienen aquellos materiales que exhiben propiedades superparamagnéticas que permiten su recuperación de la fase

acuosa en la que se dispersan mediante la aplicación de un campo magnético externo. Este hecho aporta una solución técnica a las limitaciones del contacto sólido-fluido cuando se trabaja con nanomateriales tales como, la elevada pérdida de carga en configuraciones de lecho fijo o la necesidad de implementar procesos de filtración con membranas o centrifugación para recuperar el nanoadsorbente disperso en la fase acuosa.

La Figura 3.1 muestra un diagrama de flujo que ilustra de forma conceptual un proceso de adsorción empleando nanopartículas magnéticas funcionalizadas como material adsorbente. El diseño del proceso requiere del análisis de las siguientes etapas:

- i) Etapa de adsorción
- ii) Recuperación magnética del adsorbente para su posterior reutilización
- iii) Regeneración adsorbente
- iv) Gestión tanto de la solución de regeneración agotada y del adsorbente saturado

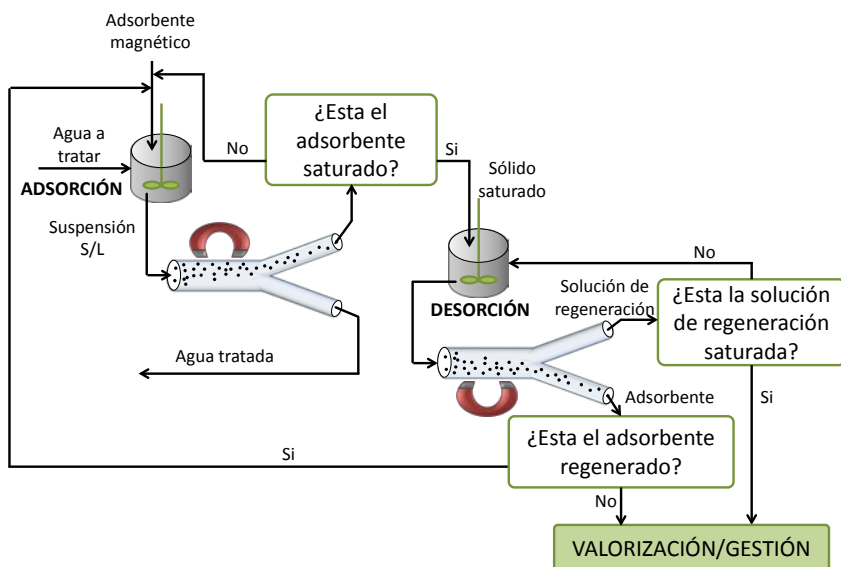


Figura 3.1. Representación conceptual de un proceso de adsorción empleando NPMs.

En general, los materiales empleados para la adsorción de metales deben ser eficaces, reutilizables y estables en el tiempo. Tras una etapa inicial para evaluar la viabilidad del proceso, el diseño de la etapa de adsorción requiere de un

análisis termodinámico y cinético del proceso que permita caracterizar el equilibrio de adsorción así como, las limitaciones asociadas a fenómenos de transporte de materia. Este análisis debe tener en cuenta la concentración del adsorbato, las condiciones del medio tales como el pH y la temperatura, las características del adsorbente, la presencia de especies competitivas, etc. (*Smedley y Kinninburg, 2002*).

Hay que tener en cuenta que los adsorbentes tienen una capacidad de eliminación finita y cuando se logra, el material debe ser regenerado para su posterior reutilización o gestionado como residuo. La viabilidad de la etapa de regeneración del adsorbente saturado es de especial importancia ya que puede condicionar la viabilidad económica del proceso. Actualmente están siendo explorados diferentes métodos para la regeneración de materiales adsorbentes saturados, entre los que se incluyen entre otros, métodos térmicos, con aplicación de ultrasonido, métodos químicos, con ozono, etc. así como combinaciones de los mismos (*Wypych, 2014*). En la eficacia del proceso de regeneración influyen diferentes factores como la estabilidad del adsorbente, el grado de recuperación de los componentes adsorbidos o el consumo de energía y reactivos. Por lo tanto la alternativa de desorción seleccionada debe cumplir varias premisas:

- i) El porcentaje de desorción del compuesto previamente adsorbido ha de ser lo más alto posible.
- ii) El desgaste del adsorbente, en el proceso de desorción, debe ser el mínimo posible.
- iii) Facilidad de separación de los compuestos recuperados tras la etapa de desorción.
- iv) El método seleccionado debe ser lo más económico posible y seguro.

Por un lado la regeneración de los adsorbentes produce una corriente residual que contiene el contaminante objetivo, que debe ser gestionada de una manera adecuada. Para ello existen varias alternativas para el manejo de estos efluentes: i) la recuperación de las especies desorbidas para su reutilización, ii) la degradación del contaminante mediante tecnologías destructivas, o iii) el tratamiento de la disolución mediante un proceso estabilización. Por otro lado cuando se produce el agotamiento irreversible del adsorbente, este debe ser sustituido por material fresco y las nanopartículas magnéticas (NPMs) agotadas se convierten en residuos sólidos con potencial carácter peligroso, por lo que deben ser manejadas de forma adecuada. La gestión de las NPMs es un tema

que ha sido poco estudiado, sin embargo, hay que tener en cuenta algunos riesgos potenciales para los seres humanos y el medio ambiente, debido a su movilidad y su alta reactividad.

La etapa de separación de nanopartículas mediante el uso de campos magnéticos, conocida como magnetoforesis, es un campo que se encuentra en auge. Por un lado, la separación magnética es más selectiva, eficiente y generalmente mucho más rápida que los procesos de centrifugación o filtración para la separación sólido-líquido (Yavuz *et al.*, 2006). Por otro lado, el uso de un campo magnético externo proporcionado por un imán permanente no requiere consumo de energía. Además, la separación magnética es menos sensible a factores tales como la carga superficial de las partículas, pH o concentración iónica (Pamme y Manz, 2004). Tradicionalmente, la separación de materiales magnéticos se ha llevado a cabo mediante la utilización de *filtros* magnéticos, donde la suspensión de partículas se bombea a través de una columna con filamentos ferromagnéticos. Esta tecnología ha demostrado ser capaz de capturar las NPMs con tamaños mayores de 10 nm (Andreu *et al.*, 2011). Sin embargo, existe una alta probabilidad de agregación de las partículas en la superficie de los filamentos. Un enfoque interesante para la recuperación de la NPMs es el uso de sistemas magnéticos basados en microfluidos, ya que ofrecen una separación rápida y altamente selectiva, lo que permite la separación de las partículas magnéticas (Xia *et al.*, 2006). Para generar el campo magnético, estos separadores suelen emplear imanes permanentes situados al lado de los microcanales disminuyendo así el consumo energético, en comparación con los separadores magnéticos tradicionales (Kim *et al.*, 2007).

El objetivo principal de este capítulo es analizar las etapas de adsorción, regeneración y reutilización del adsorbente cuando se emplean los nanomateriales previamente sintetizados y caracterizados (Capítulo 2) para eliminar arsénico de disoluciones acuosas. Con el objetivo de caracterizar la etapa de adsorción se han realizado las siguientes tareas: i) Análisis para evaluar la viabilidad de los materiales sintetizados como adsorbentes para eliminar arsénico, ii) análisis experimental y modelado del equilibrio de adsorción y la influencia de la temperatura tanto en sistemas monocomponente, como en sistemas multicomponente con características similares a las aguas subterráneas contaminadas como son la baja concentración de arsénico (rango de los ppb), rango variable de la fuerza iónica o la presencia de iones

mayoritarios en el medio y iii) análisis experimental y teórico de la cinética de adsorción bajo diferentes condiciones de operación.

En segundo lugar se evaluó la eficacia de la etapa de regeneración del adsorbente empleando diferentes agentes de desorción (HCl y NaOH) con diferentes niveles de concentración. Finalmente, se evaluó el rendimiento a largo plazo del proceso tras la realización de ciclos sucesivos de adsorción/desorción con etapas intermedias de regeneración.

3.2 Metodología experimental

3.2.1 Materiales

Los experimentos de adsorción se realizaron empleando los nanomateriales sintetizados MAG, MCM-41 y CS sin funcionalizar y con diferentes niveles de funcionalización F1, F2 y F3 tal y como se describió en el Capítulo 2.

Las disoluciones de alimentación empleadas en los experimentos de adsorción fueron preparadas mediante la dilución apropiada de disoluciones madre preparadas a partir de reactivos con una pureza mínima del 99% y agua ultrapura (18 MΩ·cm, MiliQ, Milipore) y con una concentración de 1000 ppm de las diferentes especies consideradas. $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y NaAsO_2 (Sigma-Aldrich) fueron empleados como fuente de As(V) y As(III), respectivamente. Na_2CO_3 , NaCl, NaF, FeCl_3 , NaNO_3 , Na_3PO_4 , Na_2SO_4 y Na_4SiO_4 (Merck) se emplearon como fuente de carbonato, cloruro, fluoruro, hierro, nitrato, fosfato, sulfato y silicato, respectivamente. Adicionalmente para evaluar la eficacia de la etapa de desorción se utilizaron HCl (Sigma) y NaOH (Merck) en disolución acuosa. Las etapas de regeneración del material mediante su re-funcionalización F2 y/o F3 se llevaron a cabo de acuerdo a la metodología descrita en las Secciones 2.2.5 y 2.2.6, respectivamente. $(\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, H_2SO_4 y ácido ascórbico, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, se utilizaron en la determinación de la concentración de As(V). Na_2CO_3 fue utilizado como fase móvil en la determinación de la concentración de iones en la fase acuosa. HNO_3 se usó para acidificar las muestras en los análisis para la determinación de arsénico mediante ICP y las medidas de hierro.

3.2.2 Equipos y métodos analíticos

Determinación de la concentración de arsénico

La concentración de As(V) en disolución acuosa fue determinada por el método colorimétrico basado en la formación de un complejo de color azul por reacción entre el arseniato y el molibdato amónico. Para ello se añade una solución de ácido ascórbico y 2 ml del reactivo A (que contiene el molibdato amónico y ácido sulfúrico, $(\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y H_2SO_4 9 M) a una alícuota de 40 ml, en un matraz aforado de 50 ml, y el volumen es completado con agua desionizada (Lenoble *et al.*, 2005). La absorbancia del complejo molibdato-arseniato presente en la fase acuosa se mide a una longitud de onda de 868 nm empleando un espectrofotómetro Shimadzu UV-1800 (Figura 3.2). El espectrofotómetro posee una estabilidad de 0,0003 Abs y un ruido de 0,00005 Abs a 700 nm. Este método permite determinar la concentración de arseniato en fase acuosa en el rango de concentraciones entre $50 \mu\text{g L}^{-1}$ y 10mg L^{-1} . Para la medida se utiliza un sistema de doble cubeta.



Figura 3.2. Espectrofotómetro Shimadzu UV-1800.

Para el análisis de la concentración total de arsénico (As(III)+As(V)), se realizaron las medidas mediante espectroscopia de emisión en el equipo disponible ICP-OES, Perkin-Elmer 400 (Figura 3.3), que es capaz de realizar la determinación cuantitativa y cualitativa de los elementos mediante el uso de plasma a altas temperaturas y un filtro monocromador. Esta tecnología se utiliza para analizar la concentración de arsénico total en el intervalo $0,5\text{-}20 \text{mg L}^{-1}$. Para ajustar los valores de concentración al rango de medida mencionado, las muestras se diluyeron con agua ultrapura y se acidificaron con ácido nítrico para garantizar la estabilidad de la medida. En el caso de estar presentes As(III)

y As(V) en la misma disolución, la concentración de As(III) se calculó mediante la diferencia entre el análisis de As total y el análisis de As(V) previamente descrito.



Figura 3.3. Fotografía del equipo ICP-OES, Perkin-Elmer 400.

Cuando se trabaja a bajas concentraciones de arsénico (ppb) los límites de detección de las técnicas anteriormente descritas no tienen sensibilidad suficiente para llegar hasta los niveles de concentración requeridos. En este caso se empleó un espectrómetro de masas con plasma inductivamente acoplado modelo ICP-MS 7500ce AGILENT. El ICP MS es uno de los sistemas más atractivos para la determinación de elementos traza, por sus bajos límites de detección, amplio rango lineal y obtención de datos de salida multi-elemento simultáneamente. Además este tipo de determinaciones emplean patrones internos para reducir las interferencias debidas a la matriz de las muestras. Esta tecnología permite determinar la concentración de As total en el intervalo entre $0,002 \mu\text{g L}^{-1}$ y $0,10 \mu\text{g L}^{-1}$. Para ajustar las concentraciones de las muestras obtenidas en los experimentos al rango mencionado, las muestras se diluyen con agua por pesada, y se acidifican con ácido nítrico para que sean estables para su medida. La Figura 3.4 muestra el equipo utilizado en el análisis.

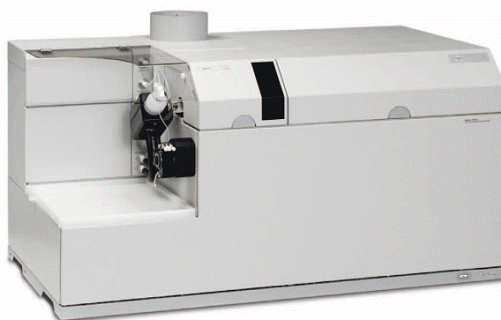


Figura 3.4. ICP-MS Agilent 7500ce.

Determinación de la concentración de aniones

La determinación de la concentración de los diferentes aniones presentes en las disoluciones objeto de estudio se realiza mediante cromatografía iónica. Esta técnica se fundamenta en las diferencias entre los tiempos de residencia para los aniones en función de su interacción con la columna analítica. El equipo empleado es un cromatógrafo iónico marca DIONEX modelo DX 120, tal y como se muestra en la Figura 3.5. La columna es ION PAC modelo AS9-HC de 4 mm, el SRS (*Self Regeneration Supresor*) de 4 mm modelo PN-53946. El equipo posee una precolumna que retiene cualquier tipo de sólido suspendido que pudiera ocasionar algún daño en la columna. La fase móvil que transporta la muestra a analizar, es una dilución acuosa 9 mM de Na_2CO_3 . Tras la medición la señal se recoge y se integra y traduce en unidades de concentración por medio del software Peaknet, mediante una calibración previa.



Figura 3.5. Dionex ICS 1100.

Determinación de la concentración de hierro

La cuantificación de la concentración de hierro en disolución se realiza con un doble objetivo: i) evaluar la lixiviación de hierro por contacto de las disoluciones acuosas de alimentación o de regeneración con nanopartículas de magnetita o con materiales funcionalizados con grupos amino coordinados con Fe^{3+} y ii) determinar la variación de la concentración de hierro tras la etapa adsorción cuando se emplean disoluciones multicomponente conteniendo inicialmente esta especie. La medida de hierro total se realizó con un espectrofotómetro de Absorción Atómica modelo AA3110 de la casa Perkin Elmer (Figura 3.6) empleando una lámpara de cátodo hueco específica para el elemento a determinar.

Para la formación de la llama encargada de atomizar la muestra se emplea aire comprimido como comburente y acetileno combustible, en una relación volumétrica 2/4. La lámpara trabaja a una intensidad de 30 mA y el monocromador se programa a una longitud de onda de 243,3 nm. Para el caso de la determinación de hierro se mantiene una relación lineal entre absorbancia y concentración en el rango entre 0 y 5 mg L^{-1} . Las muestras a analizar son previamente filtradas, diluidas y acidificadas para acondicionarlas para la medida.



Figura 3.6. Espectrofotómetro de Absorción Atómica, AA3110.

3.2.3 Procedimiento experimental para el análisis del proceso de adsorción de arsénico mediante NPMs

El análisis del proceso de adsorción de arsénico se ha realizado de acuerdo a la siguiente metodología:

- i) Tarea 1. Análisis de viabilidad. Esta fase tiene como objetivo evaluar la eficacia de eliminación de As(V) y As(III) de disoluciones monocomponente empleando como adsorbentes los materiales MAG, MCM-41 y CS sin funcionalizar y con funcionalizaciones superficiales F1, F2 y F3. Por simplicidad analítica este estudio se realizó trabajando con disoluciones con concentraciones de arsénico en el rango de mg L^{-1} .
- ii) Tarea 2. Análisis experimental y teórico del equilibrio de adsorción. Para ello se determinaron las isotermas de adsorción completas para As(V) y As(III) contactando disoluciones monocomponente con aquellos materiales que exhibieron un mejor comportamiento en el análisis de viabilidad. Se emplearon disoluciones con concentraciones de arsénico en el rango entre 5 mg L^{-1} y 750 mg L^{-1} y masas de adsorbente entre 5 mg y 50 mg. Asimismo se analizó la influencia de la temperatura en el equilibrio de adsorción en el rango entre 288 K y 308 K y se comprobó la bonanza del ajuste de los datos experimentales a las isotermas de Langmuir y Freundlich con el objetivo de obtener sus parámetros característicos.
- iii) Tarea 3. Estudio experimental y teórico de la cinética de adsorción. En esta etapa se analizó la cinética de adsorción para el caso particular del sistema As(V)/CS-F3 para el cual se observó un equilibrio de adsorción más favorable. Los datos experimentales se ajustaron a modelos cinéticos empíricos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden así como al modelo propuesto por Elovich.
- iv) Tarea 4. Evaluación experimental del equilibrio de adsorción a bajas concentraciones (ppb) en sistemas monocomponente y multicomponente. Se evaluó el comportamiento del material CS-F3 en la adsorción de As(V) a bajas concentraciones ($50\text{-}1000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$). Se analizaron varios escenarios: i) sistemas monocomponente con valores de la fuerza iónica próximos a cero, ii) sistemas monocomponente con valores de la fuerza iónica en los rangos típicos observados en aguas subterráneas y iii) sistemas

multicomponente con una composición similar a la observada en aguas subterráneas contaminadas con arsénico.

En general, los diferentes experimentos de adsorción se realizan de acuerdo a una metodología común que se ilustra en la Figura 3.7. En un experimento tipo de adsorción, se ponen en contacto a temperatura constante y mediante agitación un cierto volumen de la disolución problema con una cantidad determinada del material adsorbente objeto de estudio el cual se dispersa en la fase líquida mediante la aplicación de ultrasonidos. Una vez que se alcanza el tiempo de contacto estipulado para alcanzar las condiciones de equilibrio o un determinado estado cinético, se separa el sólido y el líquido mediante centrifugación (11000 r.p.m., 5 min). La composición del sobrenadante se analiza mediante las técnicas analíticas descritas en la Sección 3.2.2.

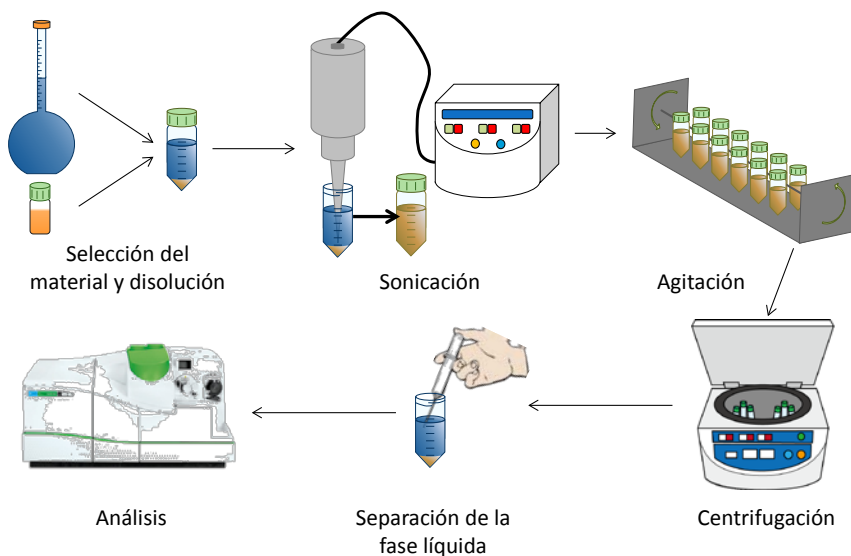


Figura 3.7. Metodología experimental para la realización de experimentos de adsorción de arsénico.

En los diferentes fases del estudio descrito anteriormente se modifican las siguientes condiciones: composición (componentes y concentración) de la disolución problema, relación sólido/líquido (S/L), temperatura. Las condiciones concretas empleadas en los diferentes experimentos se detallarán en la correspondiente sección del Capítulo 3.3.

A partir de los valores de concentración inicial de arsénico o de otras especies competitivas presentes en la disolución problema y de la composición final tras el contacto con el adsorbente, se determinaron los porcentaje de eliminación (%E) de los adsorbatos y la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de sólido adsorbente (q , $\text{mg}_{\text{Arsénico}} \text{g}_{\text{adsorbente}}^{-1}$; en adelante mg g^{-1}) mediante las siguientes ecuaciones, respectivamente:

$$\%E = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \cdot 100 \quad (3.1)$$

$$q = q_o + \frac{(C_f - C_i)}{m} \cdot V \quad (3.2)$$

donde q_o (mg g^{-1}) es la masa inicial de adsorbato en el sólido; C_f (mg L^{-1} o $\mu\text{g L}^{-1}$), es la concentración final de adsorbato en la disolución problema tras el contacto con el sólido ya sea en condiciones de equilibrio o en régimen cinético; C_i (mg L^{-1} o $\mu\text{g L}^{-1}$) es la concentración inicial de adsorbato en el líquido antes del contacto en el sólido; m (mg) es la masa de adsorbente empleada; V (mL) es el volumen de disolución tratado.

El equilibrio de adsorción se suele describir mediante isothermas de adsorción que describen las interacciones superficiales entre un sólido adsorbente y un adsorbato a temperatura constante. Matemáticamente las isothermas de adsorción relacionan la masa de adsorbato en la superficie por unidad de masa de adsorbente (q_e) con la concentración de adsorbato en disolución cuando se alcanzan las condiciones de equilibrio (C_e). Aunque existen diferentes tipos de isothermas de adsorción, las más ampliamente utilizadas son las isothermas lineales, la isoterma de Langmuir y la isoterma de Freundlich.

La isoterma lineal o isoterma de adsorción tipo Henry, ya que se asemeja formalmente a la ley de Henry, es la isoterma de adsorción más simple. Que una isoterma sea lineal implica que la cantidad de adsorbato en la superficie del sólido es directamente proporcional a su concentración en la disolución tal y como refleja su expresión matemática (Smedley y Kinniburgh, 2002):

$$q_e = K_H \cdot C_e \quad (3.3)$$

donde K_H (L g^{-1}) es la constante lineal de adsorción.

Las isothermas lineales permiten describir de forma satisfactoria la parte inicial de muchas isothermas experimentales, es decir la zona de bajas concentraciones donde la energía de adsorción es independiente de la cobertura.

La teoría de Langmuir describe cuantitativamente la formación de una monocapa de adsorbato en la superficie externa del adsorbente así como la existencia de una capacidad máxima de adsorción cuando se cubre por completo el adsorbente (*Chen et al., 2009*). La teoría de adsorción propuesta por Langmuir conlleva las siguientes suposiciones:

- i) La adsorción se lleva a cabo únicamente en ciertos sitios predeterminados de la superficie.
- ii) En cada uno de estos sitios sólo se puede adsorber una molécula de soluto.
- iii) La energía de adsorción es la misma para cada uno de estos sitios.
- iv) No existen fuerzas de interacción entre las moléculas de sitios adyacentes.

La expresión de la isoterma de Langmuir viene definida por la siguiente expresión:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (3.4)$$

donde K_L ($L \cdot mg^{-1}$) es la constante relacionada con la energía de adsorción (constante de Langmuir) y q_m ($mg \cdot g^{-1}$) es la capacidad máxima del sólido adsorbente.

La isoterma de Freundlich, a diferencia de la isoterma de Langmuir, no parte del supuesto de la formación de una monocapa de adsorción, y por lo tanto q_e puede aumentar indefinidamente a medida que C_e aumenta. Esto no se corresponde con la realidad, ya que hay un momento determinado en el que el adsorbente se satura y se alcanza el equilibrio. Este inconveniente hace que la isoterma de Freundlich no sea válida para concentraciones altas de soluto en el equilibrio. En la obtención de la expresión también se supone que la energía de adsorción crece exponencialmente a medida que esta avanza. Esto difiere con la suposición que se hace en la isoterma de Langmuir, donde la energía es constante e igual para todos los sitios de adsorción (*Chen et al., 2009*).

Esta isoterma es comúnmente utilizada para describir procesos de adsorción en los que se emplean sólidos con una superficie heterogénea (*Litter et al., 2010*).

La expresión matemática de la isoterma de Freundlich viene dada por la siguiente expresión:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3.5)$$

dónde, K_F ($L \text{ g}^{-1}$) la constante de Freundlich; $1/n$, es una variable función de la fuerza de adsorción en el proceso; Si $n=1$ entonces el reparto entre las dos fases es independiente de la concentración, con lo que tendría un comportamiento lineal. Si el valor de $1/n$ es inferior a uno indica una adsorción normal. Por otro lado, $1/n$ está por encima de uno indica la adsorción cooperativa (*Litter et al., 2010*).

Las isotermas de adsorción experimentales obtenidas en esta tesis doctoral fueron ajustadas mediante mínimos cuadrados a los diferentes modelos de equilibrio linealizados con el objetivo de cuantificar la bonanza del ajuste y en su caso, determinar los parámetros característicos del modelo.

En procesos de adsorción la cinética de eliminación del adsorbato es una etapa importante a considerar para su diseño global. Por ello, paralelamente al desarrollo de la teoría del equilibrio de adsorción, también se han desarrollado teorías para describir la cinética de adsorción. Para ello es necesario conocer las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente, con el objetivo de comprender los mecanismos por los cuales el soluto se acumula en la superficie cercana del sólido y se adsorbe en la superficie en función del tiempo.

Con este propósito se han desarrollado varios modelos teóricos, que mediante su ajuste a los datos experimentales, han permitido interpretar los fenómenos cinéticos implicados en el proceso de adsorción. En los últimos años se han realizado un número significativo de publicaciones sobre la adsorción de metales y otros contaminantes en adsorbentes convencionales y no convencionales, en los que se ha descrito la cinética de la etapa de adsorción (*Lagergren, 1898; Ungarish y Aharoni, 1981; Ho y McKay, 1999*). La mayoría de los procesos se han descrito mediante modelos cinéticos de primer o segundo orden, siendo la cinética de segundo orden la predominante. La aplicación de modelos como el de Elovich también ha sido estudiada por varios autores en procesos donde los fenómenos de difusión externa e intrapartícula son importantes (*Dabrowski, 2001*).

A menudo es muy difícil llegar a una expresión que identifique de forma inequívoca la cinética de adsorción, ya que se requiere un conocimiento preciso de todos los detalles relacionados con las interacciones moleculares adsorbato-adsorbentes y los fundamentos elementales que conducen a la adsorción del soluto por un mecanismo particular. El proceso se vuelve mucho más complicado cuando se trata de un sólido poroso con difusión en los poros, la cual puede jugar un papel importante en la cinética de adsorción.

En el caso de sólidos porosos, el adsorbato antes de quedar adsorbido (Etapa 3) tendrá que difundir a través de la película líquida externa (Etapa 1) y a través de los poros (Etapa 2). Cualquiera de los pasos anteriores puede ser la etapa más lenta, siendo así la etapa determinante en la cinética global del proceso de adsorción. Si las etapas 1 y 2 son las más lentas, la adsorción será un proceso limitado por el transporte de materia y las interacciones reales con la superficie sólida pueden no ser importantes en la determinación de la eficiencia de adsorción del sólido. Cuando la etapa 3 es el proceso más lento, la eficiencia del adsorbente puede estar influenciada por las interacciones sólido-líquido y varias variables del proceso como pH o temperatura. Por lo general, la etapa 1 suele ser la limitante en los sistemas que se caracterizan por una mala mezcla, con concentraciones bajas de adsorbato o un pequeño tamaño de partícula del adsorbente (*Gupta y Bhattacharyya, 2011*). Asimismo, la difusión en el poro suele ser una etapa importante en la cinética, especialmente cuando el adsorbato está presente en elevadas concentraciones, el adsorbente está formado por partículas grandes y/o hay un buen mezclado (*Thomas y Crittenden, 1998*). La difusión en los microporos por lo general, se describe con precisión por expresiones derivadas de la segunda ley de Fick (*Kärger y Ruthven, 1992*). Adicionalmente las propiedades químicas del adsorbente, es decir, las propiedades de la superficie del material, los tipos de grupos funcionales presentes, las propiedades estructurales, cambian al estar en contacto con la solución a tratar, siendo ésta una consideración importante a tener en cuenta en la descripción de la cinética del proceso. Por ejemplo, la presencia de grupos funcionales activos en la superficie del adsorbente permite interacciones químicas que por lo general producen efectos menos reversibles de adsorción física.

Con el objetivo de ampliar el conocimiento sobre los fenómenos implicados en la cinética de adsorción de arsénico empleando los nanomateriales sintetizados, los datos cinéticos obtenidos experimentalmente fueron ajustados mediante el

método de mínimos cuadrados a diferentes modelos cinéticos empíricos ampliamente referenciados en la bibliografía, y cuyos fundamentos y ecuaciones básicas se describirán a continuación.

El modelo cinético de pseudo-primer orden o ecuación de Lagergren es probablemente el primer ejemplo conocido de aproximación matemática para describir la velocidad de adsorción en sistemas solido-líquido y viene descrito por la siguiente expresión (*Lagergren, 1898*):

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_1 [q_e - q(t)] \quad t = 0 \Rightarrow q(t) = 0 \quad (3.6)$$

siendo la forma integrada del modelo descrita por la siguiente ecuación:

$$\ln \left[\frac{q_e - q(t)}{q_e} \right] = -k_1 \cdot t \quad (3.7)$$

dónde, $k_1 (h^{-1})$ es el coeficiente cinético del modelo de pseudo-primer orden; q_e y $q(t)$, representan las masas de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente en el equilibrio y en un instante t anterior al momento en el que se alcanza el equilibrio, respectivamente.

Este modelo tiene la limitación de tener que conocer con precisión el valor de q_e lo cual en algunas situaciones resulta complicado. Habitualmente, las interacciones adsorbato-adsorbente se vuelven muy lentas después de la respuesta inicial rápida siendo difícil determinar, si se ha alcanzado el equilibrio o no. Es posible que la cantidad adsorbida por el material, incluso después de un largo tiempo de contacto (tomado como equivalente a equilibrio) sea apreciablemente menor que la cantidad de equilibrio real (*Ungarish y Aharoni, 1981*). Generalmente, el modelo de pseudo-primer orden es adecuado sólo para los 20 a 30 min iniciales de interacción y no aptos para todo el tiempo de contacto (*McKay et al. 1999*). El valor de k_1 depende de la concentración inicial del adsorbato, que varía de un sistema a otro. Por lo general, su valor disminuye con el aumento de la concentración de adsorbato inicial en la disolución (*Allen et al., 2005; Febrianto et al., 2009*).

Si la ecuación Lagergren no describe bien la cinética de adsorción en todo el rango de tiempo (*McKay et al. 1999*), es probable que el proceso esté

gobernado por un mecanismo más complejo siendo necesario postular modelos de orden superior.

El modelo cinético de pseudo-segundo orden viene descrito de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_2 [q_e - q(t)]^2 \quad t = 0 \Rightarrow q(t) = 0 \quad (3.8)$$

siendo la forma integrada descrita por la siguiente ecuación:

$$\frac{t}{q(t)} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (3.9)$$

dónde, k_2 ($g \cdot h^{-1} \cdot mg^{-1}$) es el coeficiente cinético del modelo de pseudo-segundo orden

La forma integrada del modelo, representada por la ecuación 3.9 predice que la relación tiempo/cantidad adsorbida debe ser una función lineal del tiempo (*Rudzinski y Plazinski, 2009*). La constante cinética k_2 depende de la concentración inicial del adsorbato, del pH de la disolución, de la temperatura y de las condiciones fluidodinámicas, etc. (*Plazinski et al., 2009; Ho y McKay, 1999; Azizian, 2004*). En general el coeficiente cinético disminuye con el aumento de la concentración inicial de adsorbato. La influencia del pH y la temperatura no se limita a las características de equilibrio del sistema, ya que estos factores juegan un papel importante en la cinética del proceso (*Kennedy et al., 2007*).

El modelo cinético de Elovich es otra alternativa ampliamente estudiada en la literatura para describir la cinética de los procesos de adsorción. Este modelo supone que las superficies sólidas reales son energéticamente heterogéneas y que ni la desorción ni las interacciones entre las especies adsorbidas afectan sustancialmente la cinética de adsorción con una cobertura superficial baja. El modelo de Elovich (*Plazinski et al., 2009; Ho y McKay, 1999*) viene definido por la siguiente ecuación:

$$\frac{dq(t)}{dt} = \alpha \cdot \exp[-\beta \cdot q(t)] \quad t = 0 \Rightarrow q(t) = 0 \quad (3.10)$$

dónde, α y β representan la velocidad de adsorción ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-2}$) y el coeficiente de desorción ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$), respectivamente. Asumiendo que $\alpha\beta t \gg 1$. La forma integrada y linealizada de la ecuación 3.11 se describe a continuación (*Chien y Clayton, 1980*):

$$q(t) = \beta \cdot \ln(\alpha\beta) + \beta \cdot \ln(t) \quad (3.11)$$

Rudzinski y Plazinski (*Rudzinski y Plazinski, 2009*) han demostrado cuantitativamente que tanto los modelos cinéticos de pseudo-segundo orden y de Elovich exhiben un comportamiento similar al considerar valores de la cobertura de la superficie del adsorbente inferiores al 70%. Por lo tanto, en la práctica, la aplicabilidad de este modelo se limita a la parte inicial del proceso de interacción adsorbato-adsorbente, cuando el sistema está relativamente lejos del equilibrio.

La bonanza del ajuste de los datos experimentales a los modelos de equilibrio y cinéticos propuestos se cuantificó a través del coeficiente de regresión (R^2) calculado a partir de la siguiente ecuación:

$$R^2 = \frac{\sigma_{XY}^2}{\sigma_X^2 \sigma_Y^2} \quad (3.12)$$

dónde, σ_{XY} es la covarianza de (X,Y), σ_X es la desviación típica de la variable X y σ_Y es la desviación típica de la variable Y.

3.2.4 Procedimiento experimental para el análisis de la etapa de regeneración y reutilización del adsorbente

Inicialmente es necesario definir de forma rigurosa los conceptos de desorción, regeneración y reutilización que se emplearán a lo largo de esta sección y en la correspondiente en el apartado de resultados. El término, desorción, designa la liberación de las especies previamente adsorbidas, lo cual es inverso al proceso de adsorción. En la etapa de desorción por lo tanto se genera un efluente en el cual se encuentra presente el compuesto eliminado en la etapa de adsorción, normalmente de forma más concentrada (*Tuutijärvi et al., 2012*). Por otro lado, en algunas ocasiones, después de la etapa de desorción es necesaria una etapa de regeneración para conseguir que el adsorbente logre alcanzar sus propiedades iniciales (*Saiz et al., 2014b; Deliyanni et al., 2003*). Finalmente el

concepto de reutilización hace referencia al empleo del material en ciclos de adsorción tras las etapas de desorción y en su caso, de regeneración.

El análisis de las etapas de desorción, regeneración y reutilización del adsorbente en el proceso de adsorción de arsénico mediante NPMs se ha realizado de acuerdo a la siguiente metodología que engloba las siguientes tareas:

- i) Tarea 5. Selección del agente de desorción. Esta tarea tiene como objetivo evaluar la eficacia del proceso de regeneración del material CS-F3 previamente cargado con As(V) cuando se emplean disoluciones de HCl y NaOH $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ como agentes de desorción y diferentes tiempos de contacto entre el sólido y el líquido. Asimismo, se analizó la estabilidad de la funcionalización superficial del material a través del seguimiento de: i) la lixiviación de hierro procedente de la funcionalización superficial F3, ii) de la evolución de los valores del potencial zeta superficial de las nanopartículas en suspensión tras la etapa de desorción y iii) la eficacia de adsorción del material sometido a desorción.
- ii) Tarea 6. Influencia de la concentración del agente de desorción. A partir de la información obtenida en la Tarea 5 se estudió la eficacia del proceso de desorción de arsénico del material CS-F3 empleando disoluciones de HCl en el rango de concentraciones entre $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ y 4 mol L^{-1} y de NaOH en el rango entre $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ y $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Finalmente, se evaluó la estabilidad del material tras la etapa de desorción siguiendo las directrices propuestas en la Tarea 5.
- iii) Tarea 7. Análisis de la estabilidad del adsorbente en ciclos consecutivos de adsorción/desorción/regeneración. Tras la selección de las condiciones de desorción más favorables (Tareas 5 y 6), se estudió el comportamiento del material CS-F3 tras ser sometido a ciclos consecutivos de adsorción y desorción empleando NaOH $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Se analizaron varios escenarios: i) comportamiento en la etapa de adsorción del material regenerado tras una (F2/protonación) o dos (F2+F3/coordinación de Fe^{3+}) etapas de refuncionalización, ii) influencia de la secuenciación de los ciclos de adsorción/desorción/regeneración y iii) comportamiento del material regenerado en su aplicación a la eliminación de As(V) en bajas

concentraciones ($\mu\text{g L}^{-1}$) de disoluciones multicomponente con una composición similar a la observada en aguas subterráneas contaminadas.

Para evaluar el rendimiento del proceso de desorción, el material fresco CS-F3 se cargó inicialmente con una cierta cantidad de As(V) siguiendo la metodología descrita para la etapa de adsorción en la Sección 3.2.3; para ello se pusieron en contacto mediante agitación y a temperatura ambiente, una cantidad del sólido con una cantidad de la solución de arseniato con una concentración inicial determinada a $\text{pH} \approx 8$. Una vez que se alcanzó el equilibrio, la solución y el adsorbente se separaron siendo el sobrenadante caracterizado en términos de concentración de arsénico y de iones presentes en la solución. La masa de arsénico adsorbida por unidad de masa del sólido, q_e , se calculó de acuerdo a la ecuación 3.2.

Los experimentos de desorción se realizaron de una manera similar a los ensayos de adsorción; a temperatura ambiente 15 mg del material previamente cargado se pusieron en contacto con 15 ml de la solución de regeneración, $\text{HCl } 0,05\text{-}4 \text{ mol L}^{-1}$ o $\text{NaOH } 10^{-3}\text{-}0,05 \text{ mol L}^{-1}$, durante el tiempo seleccionado (0,25-15 h). Asimismo se contactó el material cargado con agua a modo de blanco con el objetivo de cuantificar el efecto de la posible elución de arsénico retenido en los poros del material pero no unido a los centros de adsorción (arsénico libre). Una vez que se alcanzó el tiempo de contacto especificado, la separación de fases y la cuantificación del contenido de arsénico de acuerdo a la metodología descrita en la Sección 3.2.2. El porcentaje de arsénico desorbido (%D) se calculó mediante la siguiente expresión:

$$\%D = \frac{C_d \cdot V_d}{q_e \cdot m_d} \quad (3.13)$$

dónde, C_d (mg L^{-1}) es la concentración final de arsénico en la disolución de regeneración; V_d (L) es el volumen de la disolución de regeneración; q_e (mg g^{-1}) es la masa de arsénico en el sólido antes de la desorción calculada por la ecuación 3.2; m_d (g) es la masa del adsorbente cargado.

Con el objetivo de evaluar la estabilidad de la funcionalización F3 del material (Fe^{3+} coordinado a los grupos amino de los alcoxisilanos anclados en la superficie del sólido) tras la etapa de desorción, se analizó el contenido en hierro en la disolución de regeneración agotada de acuerdo al método analítico

descrito en la Sección 3.2.2. Ocasionalmente se comparó el potencial zeta superficial de las nanopartículas en suspensión tras la etapa de regeneración con los valores obtenidos para el material fresco de acuerdo a la metodología descrita en la Sección 2.3.2. Finalmente, se evaluó la eficacia de adsorción del material regenerado mediante la realización de ensayos de re-adsorción siguiendo la metodología anteriormente descrita y con el objetivo de comparar el porcentaje de eliminación de arsénico obtenido con el material fresco y con el material regenerado calculado mediante la Ecuación 3.1.

Dependiendo del experimento específico, el material descargado se empleó directamente, después de una etapa de lavado con agua o después de una o dos etapas de re-funcionalización, primero con HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (F2) y luego con FeCl_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (F3). En todos los casos el adsorbente se lavó con agua desionizada y se centrifugó después de cada etapa para eliminar el excedente de la disolución de funcionalización.

Para analizar el rendimiento de la adsorción en ciclos de adsorción consecutivos se estudió el comportamiento del material CS-F3. Tras realizar los ciclos de adsorción se realizó una etapa de lavado con agua desionizada, seguida de una etapa de desorción mediante la utilización de NaOH $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. En este punto se analizó la influencia de las etapas de regeneración (F2 o F2+F3), para dos escenarios diferentes, la realización de varios ciclos consecutivos de adsorción seguidos de una etapa de desorción o la realización de varios ciclos consecutivos de adsorción/desorción. Este proceso se realizó tanto para condiciones de aguas ideales y para condiciones de aguas reales, tanto en concentración de arsénico como en presencia de iones competitivos.

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 *Análisis del proceso de adsorción de arsénico mediante NPMs*

A continuación se describirán los principales resultados y conclusiones obtenidos tras la realización de las Tareas 1 a 4 descritas en la Sección 3.2.3.

Tarea 1. Análisis de viabilidad de la adsorción de arsénico mediante nanoadsorbentes funcionalizados

Tras la síntesis, funcionalización y caracterización de los diferentes materiales descrita en el Capítulo 2, se estudió y comparó la eficacia de adsorción de As(V) y As(III) de los diferentes nanomateriales (MAG, MCM-41 y CS) sin funcionalizar y con diferentes niveles de funcionalización (F1, F2 y F3). Para ello se realizaron experimentos de adsorción en discontinuo a temperatura constante (298 K) en los que se pusieron en contacto bajo agitación 50 mg del material seleccionado con 15 ml de una disolución de arseniato ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) o de arsenito (NaAsO_2) con una concentración inicial de 20 mg L^{-1} ($\text{pH}_{\text{inicial}}=7-8$). Tras ocho horas de contacto, la disolución y el adsorbente se separaron mediante centrifugación. El líquido sobrenadante se caracterizó en términos concentración de As(V). Todos los experimentos se realizaron por duplicado siendo el error experimental inferior al 5%.

Cabe mencionar que en todos los experimentos de adsorción con el material CS se realizaron con un sólido con un 20% en peso de magnetita debido a sus mejores propiedades magnéticas previamente analizadas (saturación magnética mayor de 10 emu g^{-1}). La Figura 3.8 muestra los valores residuales de concentración de As(V) (Figura 3.8.a) y As(III) (Figura 3.8.b) en la disolución sintética después del contacto con los diferentes materiales sintetizados con disoluciones con concentraciones iniciales de 20 mg L^{-1} . Dentro de las barras se muestran los porcentajes de adsorción.

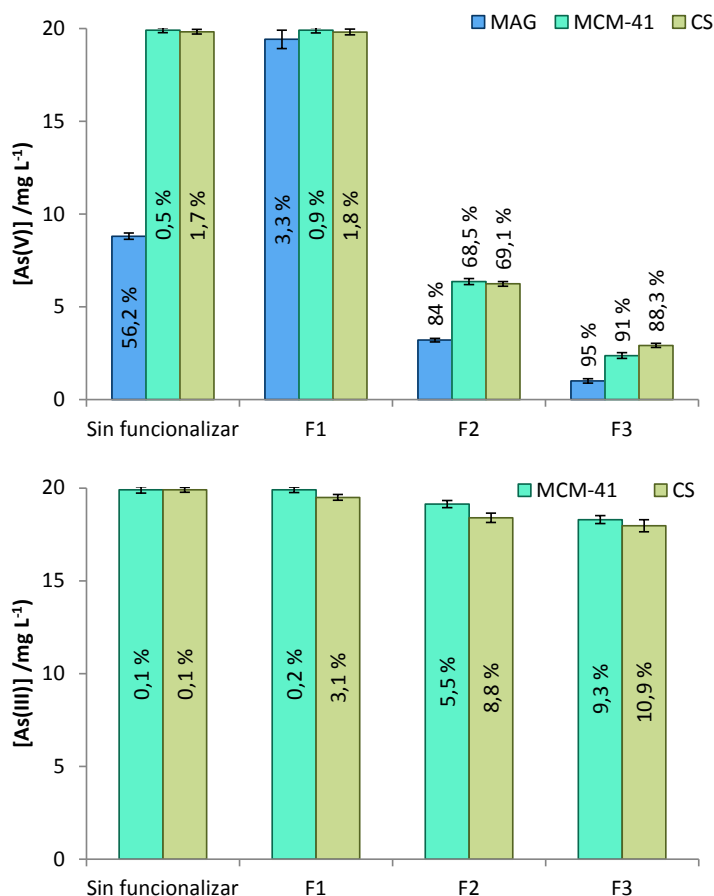


Figura 3.8. a) Eliminación de As(V); b) Eliminación de As(III). $[As_{total}]_{inicial}=20 \text{ mg L}^{-1}$; ratio masa/volumen=10:3 mg mL⁻¹.

Las mínimas diferencias observadas (inferiores al error experimental) cuando se comparan globalmente los resultados obtenidos tanto para As(V) como para As(III) con los materiales MCM-41 (no magnético) y CS (magnético) permite concluir que la incorporación de los núcleos magnéticos en la estructura de la sílice mesoporosa no afecta al rendimiento del proceso de adsorción en el rango de las condiciones de operación seleccionadas. El material MAG evaluado únicamente para el As(V), tiene un comportamiento similar e incluso superior al de los materiales MCM-41 y CS para los diferentes niveles de funcionalización (F1-F3). Sin embargo, se observa que la magnetita sin funcionalizar en las condiciones de operación seleccionadas, es capaz de eliminar más un 55% del arseniato inicialmente presente en la disolución.

Comparando los materiales por niveles de funcionalización se observó que los porcentajes de adsorción para los materiales MCM-41 y CS sin funcionalizar son despreciables (<1%). La superficie de los materiales de sílice mesopora (puros o compuestos) no funcionalizados contiene grupos silanol (SiH_3OH) que exhiben un comportamiento diferente dependiendo de las condiciones de pH. En el rango de pH ácido, los grupos silanol están protonados ($\text{pK}_a \text{ silanol} \approx 3,5-8,5$) mientras que a valores ligeramente básicos, el silanol tiene tendencia a donar protones quedando en su forma aniónica (SiH_3O^-) (Leung et al., 2009). Bajo las condiciones iniciales de pH de las disoluciones sintéticas, $\text{pH} \approx 7-8$, el arseniato está presente principalmente como una combinación de dos especies aniónicas, HAsO_4^{2-} y H_2AsO_4^- mientras arsenito se encuentra principalmente como un compuesto neutro, H_3AsO_3 , tal y como se representa en la Figura 3.9. Por tanto, en las condiciones de pH seleccionadas es esperable que la carga superficial de los materiales sea negativa haciendo que la adsorción de As(V) no sea posible debido a la repulsiones electroestáticas. La ausencia de carga de la especie mayoritaria de As(III) desfavorece igualmente el proceso de adsorción. Este comportamiento viene a su vez respaldado por los valores negativos de potencial zeta (≈ -20 mV) representados en la Figura 2.11 (Capítulo 2) para el material CS sin funcionalizar.

Como ya se había mencionado, en el caso de la magnetita sin funcionalizar (MAG), el material exhibe cierta capacidad de adsorción de As(V) a valores de pH próximos a la neutralidad tal y como ya se había observado previamente en otros trabajos de la bibliografía (Luther et al., 2012; Feng et al., 2012). Yean et al (Yean et al., 2005) determinaron mediante valoración potenciométrica que el punto isoeléctrico de las partículas de Fe_3O_4 se alcanza a $\text{pH} = 6,8$; a valores bajos de pH por debajo del punto isoeléctrico las partículas tienen carga positiva porque los grupos hidroxilo de la superficie se encuentran doblemente protonados (FeOH_2^+); a partir de cierto valor de pH por debajo del punto isoeléctrico la carga se hace neutra porque el grupo hidroxilo solo está protonado con un protón en la forma FeOH ; por encima del punto isoeléctrico la carga es negativa ya que los grupos hidroxilo están totalmente desprotonados (FeO^-) (Carabante, 2012). Sin embargo otros autores (Hajdú et al., 2009) han observado que el punto isoeléctrico de este material se alcanza a $\text{pH} = 8$, llegando a la conclusión de que las condiciones en las que se realiza la síntesis pueden afectar al comportamiento de los óxidos de hierro. En este caso los valores de potencial zeta para el material MAG (ver Figura 3.10.b) en condiciones de pH próximas a la neutralidad son ligeramente positivos,

pudiéndose justificar la interacción observada con los aniones arseniato. Sin embargo, de acuerdo a los valores del punto isoelectrico y a los valores iniciales del pH de la disolución, cabría esperar una carga superficial neutra y por tanto una adsorción de As(V) despreciable. La justificación de este comportamiento requeriría un estudio más profundo con el objetivo de determinar el punto isoelectrico del material sintetizado así como la influencia del pH en el proceso de adsorción.

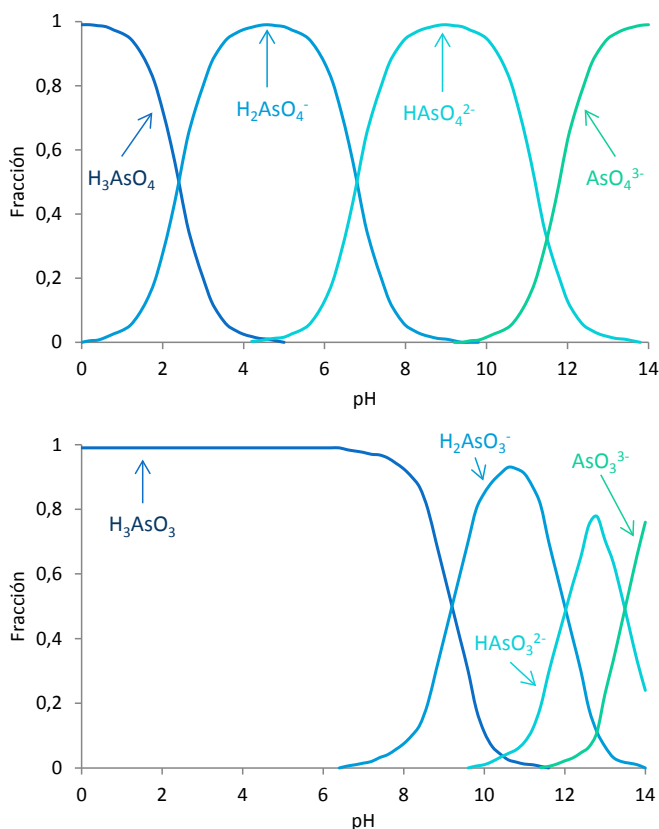


Figura 3.9. Influencia del pH en la especiación del arsenato y arsenito; Diagramas obtenidos con el software Medusa para $[As_{total}] = 20 \text{ mg L}^{-1}$ and $T = 298K$.

En el caso de los materiales con funcionalización F1 se observa que los tres materiales sintetizados presentan porcentajes de eliminación de arsénico prácticamente despreciables. En las condiciones de pH seleccionadas cabe esperar que los grupos amino ($-NH$ y $-NH_2$) incorporados en la superficie de los materiales tras la funcionalización F1, se comporten como ácidos o bases

débiles ($pK_a \approx 9$) confiriendo a las partículas una carga superficial neutra o negativa. Los valores ligeramente negativos de potencial zeta para estos materiales mostrados en las Figuras 2.11 (Capítulo 2) y Figura 3.10.b, reflejan la presencia de cargas negativas en la superficie debido a la desprotonación de los grupos amino. En conclusión, la baja capacidad de adsorción de los materiales con funcionalización F1 está relacionada con la insignificante interacción coulúmbica entre los materiales y especies de arsénico.

De acuerdo a lo explicado anteriormente, es esperable que los sólidos con funcionalización F2 en los que se protonan los grupos amino mediante el contacto del material con una disolución de HCl, exhiban una elevada capacidad de adsorción de especies aniónicas. En la Figura 3.8 se observa que los porcentajes de eliminación de As(V) y la masa de As(V) adsorbida en la superficie para los materiales MAG-F2, MCM-41-F2 y CS-F2 son 84%/5,27 mg g⁻¹, 68,5%/4,21 mg g⁻¹ y 69,1%/4,20 mg g⁻¹, respectivamente. La mayor capacidad de adsorción de arseniato de los materiales con funcionalización F2 se atribuye a la modificación de la carga superficial causada por la protonación de los grupos aminopropil ($-RNH_3^+$) anclados a la superficie de los materiales que hace que se intensifiquen las interacciones electrostáticas entre las nanopartículas cargadas positivamente y los aniones arseniato. Este comportamiento viene avalado por los valores positivos de potencial zeta observado para los materiales con funcionalización F2 en las Figuras 2.11 (Capítulo 2) y 3.10.b. Asimismo se observa que los porcentajes de eliminación de As(III) con los materiales con funcionalización F2, son inferiores al 10%. Este resultado se asocia a la adsorción de la especie aniónica $H_2AsO_4^-$ cuya presencia en la disolución problema a pH $\approx$ 8 representa un 10% molar del total del arsénico en disolución frente al 90% de la especie neutra H_3AsO_3 la cual no es susceptible de ser retenida (ver Figura 3.9b).

Una vez que se coordina Fe^{3+} a los grupos aminopropilo, funcionalización F3, los porcentajes de eliminación de arseniato y arsenito del material compuesto CS aumentan hasta valores del 88,3 y 10,9% siendo las concentraciones de arsénico en la superficie del material 5,2 mg g⁻¹ (arseniato) y 0,7 mg g⁻¹ (arsenito) respectivamente. Por otro lado, para el sólido MAG-F3 el porcentaje de adsorción de As(V) fue del 95%, siendo las concentraciones de arsénico pentavalente en el material de 5,96 mg g⁻¹. La mejora en el rendimiento del proceso de adsorción de arseniato de este material puede ser explicada a través de dos hipótesis diferentes: i) el aumento de los sitios de adsorción cargados

positivamente debido a la incorporación Fe^{3+} podría mejorar las interacciones coulómbicas y ii) las interacciones de Lewis entre Fe^{3+} , un ácido de Lewis relativamente suave y los oxoaniones básicos de arseniato (*Sarkar et al., 2012*).

Debido a que los materiales magnéticos tienen una tendencia natural a agregarse (*Fan et al., 2012*), se cuantificaron a modo de ejemplo, los tamaños medios de partícula para el material MAG (con mayores valores de saturación magnética) con diferentes niveles de funcionalización tras la etapa de adsorción de As(V), y se compararon con los valores obtenidos para los materiales frescos (Figura 3.10).

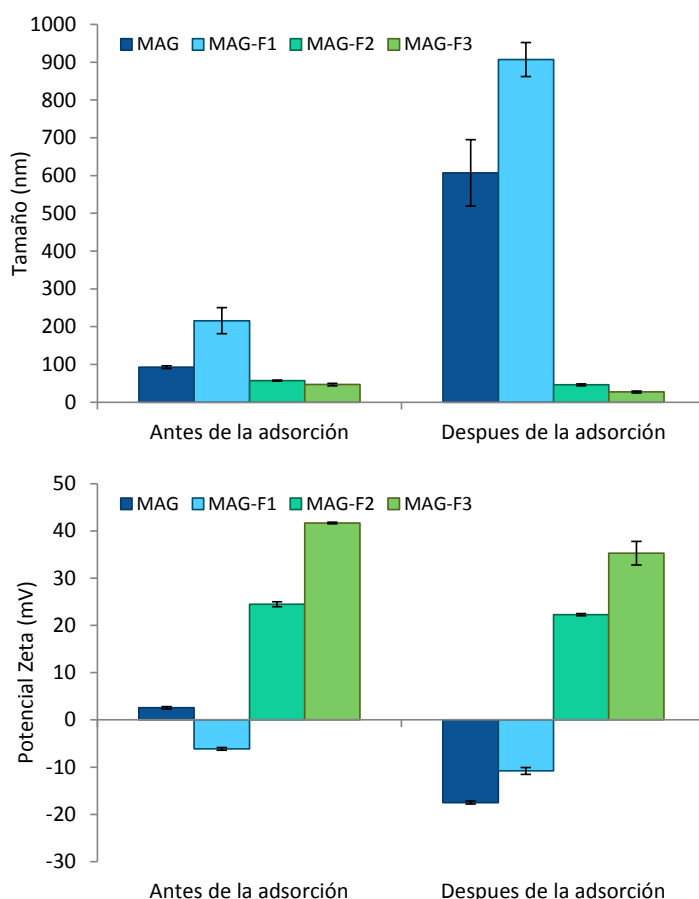


Figura 3.10. Evolución del tamaño medio de partícula (a) y del potencial zeta (b) del material MAG con diferentes niveles de funcionalización antes y después del proceso de adsorción.

Los resultados mostrados en la Figura 3.10, reflejan que para los dos materiales que no exhiben adsorción de arsénico (sin funcionalizar y con la funcionalización F1), el tamaño aumenta considerablemente tras este contacto. Mientras que para los materiales funcionalizados F2 y F3, el tamaño después del contacto es similar al del material recién sintetizado. Esto está en concordancia con los resultados de potencial zeta, que son representativos de la estabilidad del material en cuanto a agregación. Para los dos materiales que muestran aumento de tamaño, tal y como se indicó en el apartado 2.3.2, el potencial zeta es menor de 25 mV, lo que indica una posible tendencia del material a la agregación y por tanto al aumento del tamaño medio de partícula. Los elevados valores del potencial zeta para los materiales con funcionalización F2 y F3 están de acuerdo con la baja agregación observada.

Del análisis de viabilidad se puede concluir que los tres sólidos MAG, MCM-41 y CS con funcionalizaciones F2 y F3 muestran elevados porcentajes de eliminación de As(V) trabajando en condiciones de pH próximas a la neutralidad. Bajo las condiciones seleccionadas la adsorción de As(III), habitualmente presente en aguas contenidas en acuíferos bajo condiciones anaerobias, no se puede llevar a cabo de manera eficaz. En este sentido la eliminación eficaz de arsenito requeriría de la modificación de las condiciones de pH (pH básico) o bien la consideración de una etapa previa de oxidación a arseniato (*Mondal et al., 2013*).

El comportamiento frente a la adsorción de arsénico de los materiales MCM-41 y CS es prácticamente idéntico, pudiéndose confirmar la estabilidad de la estructura core-shell del material compuesto. Por ello los siguientes estudios se centrarán en el material CS el cual es susceptible de ser recuperados del medio mediante la aplicación de un campo magnético externo.

En la siguiente fase se compararán las isotermas de adsorción de ambas especies, As(V) y As(III), empleando los sólidos CS-F2, CS-F3 y MAG-F3 con el doble objetivo de tener una caracterización completa del comportamiento frente a la adsorción de los materiales y poder evaluar las posibles diferencias de comportamiento entre los materiales base y los niveles de funcionalización, cuando se trabaja en un amplio rango de concentraciones.

Tarea 2. Análisis experimental y teórico del equilibrio de adsorción

Si se pueden considerar despreciables los fenómenos cinéticos, el equilibrio de adsorción que depende de las características del adsorbato y del adsorbente, y de la temperatura, cuantifica la cantidad máxima de arsénico que puede ser adsorbida por el sólido, así como el comportamiento del proceso de adsorción. A partir de los resultados de viabilidad, se concluyó que los materiales magnéticos MAG y CS con funcionalizaciones F2 y F3, son los más adecuados para la adsorción de arsénico. Con el objetivo de optimizar el trabajo experimental se obtuvieron las isothermas de As(III) y As(V) a 298 K con los sólidos CS-F3, CS-F2 y MAG-F3 de tal forma que se pueda comparar distintos niveles de funcionalización para un material (CS-F2 y CS-F3) y distintos materiales con un mismo nivel de funcionalización (CS-F3 y MAG-F3). Para ello se realizaron ensayos de adsorción siguiendo la metodología descrita en la Sección 3.2.3 combinando disoluciones con concentraciones de arsénico en el rango entre 5 mg L^{-1} y 750 mg L^{-1} y masas de adsorbente entre 5 y 50 mg para describir el transcurso completo de la isoterma. Cabe mencionar que inicialmente se obtuvieron las isothermas para As(V) para los tres materiales; el mejor comportamiento observado para el material CS hizo que el estudio del equilibrio relativo al As(III) solo se realizase para el material compuesto. Las isothermas para As(V) y As(III) se muestran en las Figuras 3.11a y 3.11b, respectivamente.

En primer lugar la forma de las isothermas de equilibrio, verticales y muy próximas al eje de ordenadas confirman, desde un punto de vista cualitativo, que los equilibrios de adsorción son muy favorables, especialmente a bajos niveles de concentración inicial de arsénico. Realizando un análisis más detallado de los resultados de equilibrio se obtienen las siguientes conclusiones que están de acuerdo con lo observado en la etapa previa de viabilidad:

- i) En el rango lineal de la isoterma correspondiente a bajas concentraciones ($C_e < 20 \text{ mg L}^{-1}$ y $q_e < 40 \text{ mg g}^{-1}$) los sólidos CS-F2, CS-F3 y MAG-F3 tienen un comportamiento similar en lo referente a la eliminación de As(V). Sin embargo, hay que tener en cuenta que la descripción rigurosa de la zona más próxima al origen de coordenadas requiere de un análisis a concentraciones más bajas empleando técnicas analíticas con límites de detección más bajos. Este análisis se llevará a cabo en la Tarea 4.

- ii) En el rango no lineal de la isoterma correspondiente a altas concentraciones ($C_e > 20 \text{ mg L}^{-1}$ y $q_e > 40 \text{ mg g}^{-1}$) el sólido CS-F3 muestra el mejor comportamiento respecto a la adsorción de As(V).
- iii) El material CS-F3 exhibe una capacidad máxima de adsorción de As(V), $q_m=121 \text{ mg g}^{-1}$, mucho mayor que la del material MAG-F3, $q_m=20,4 \text{ mg g}^{-1}$; este hecho se puede atribuir al aumento del área superficial cuando la magnetita es encapsulada en una matriz de sílice mesoporosa tal y como se describió en la Sección 2.3.1.
- iv) La mayor capacidad de adsorción de As(V) del material CS-F3 en relación al material CS-F2 ($q_m=45,5 \text{ mg g}^{-1}$) se atribuye al incremento del número de centros activos cargados cuando se coordina el Fe^{3+} con los grupos amino protonados.
- v) La adsorción de As(III) es menos eficaz que la observada para las especies oxidadas y no depende de forma significativa del nivel de funcionalización del sólido ($q_m=7,9 \text{ mg g}^{-1}$ para CS-F2 y $q_m=14,7 \text{ mg g}^{-1}$), lo que confirma las conclusiones previamente obtenidas en el análisis de viabilidad.

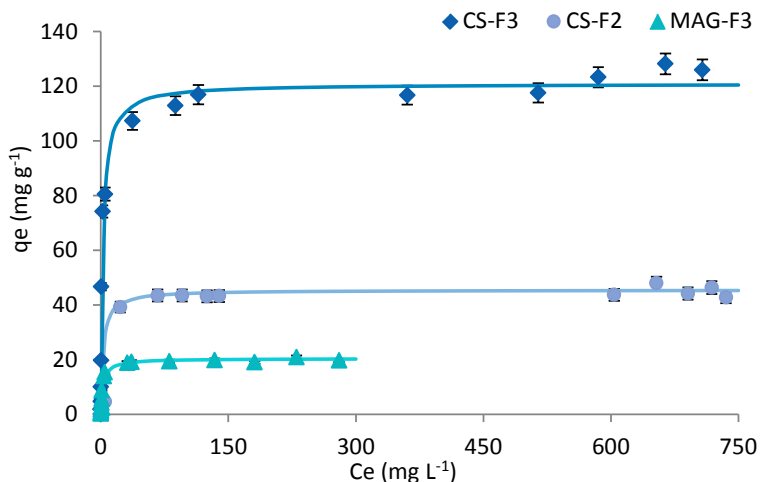


Figura 3.11a. Isotermas de adsorción As(V) obtenidas con los materiales CS-F2, CS-F3 y MAG-F3. Los puntos representan los datos de equilibrio y las líneas las isotermas predichas según el modelo de Langmuir.

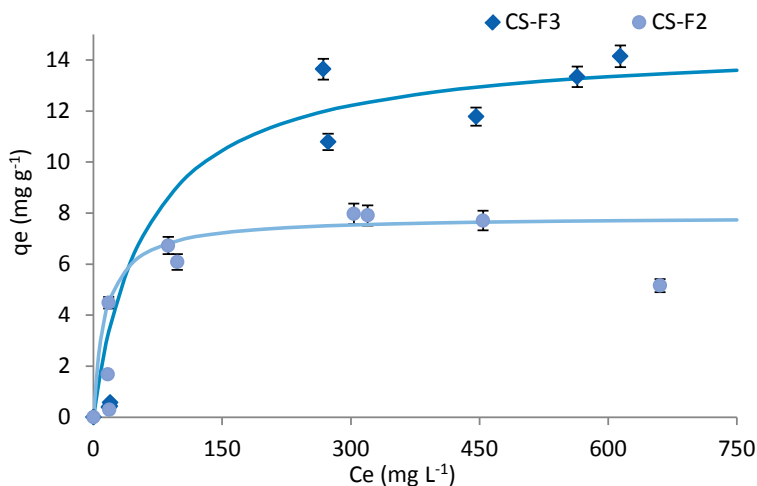


Figura 3.11b. Isotherma de adsorción As(III) obtenidas con los materiales CS-F2, CS-F3 y MAG-F3. Los puntos representan los datos de equilibrio y las líneas las isothermas predichas según el modelo de Langmuir.

Los datos de equilibrio se ajustaron mediante el método de mínimos cuadrados a los modelos de Langmuir (Ec.(3.4)) y Freundlich (Ec.(3.5)). En la Tabla 3.1 se resumen los valores de los parámetros característicos de ambos modelos y los coeficientes de regresión (R^2).

Tabla 3.1. Parámetros característicos de los modelos de equilibrio de Langmuir y Freundlich y coeficientes de regresión obtenidos mediante ajuste de los datos experimentales a las Ecuaciones 3.4 y 3.5.

Adsorbato/ Adsorbente	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
	q_m (mg g^{-1})	K_L (L mg^{-1})	R^2	K_F (L g^{-1})	$1/n$ (-)	R^2
As(V)/CS-F2	$45,5 \pm 2,0$	$0,344 \pm 0,024$	0,93	0,280	0,055	0,81
As(V)/CS-F3	$121 \pm 4,1$	$0,383 \pm 0,066$	0,97	2,90	0,146	0,87
As(III)/CS-F2	$7,90 \pm 0,3$	$0,074 \pm 0,009$	0,93	33,4	0,595	0,93
As(III)/CS-F3	$14,7 \pm 0,3$	$0,016 \pm 0,004$	0,96	49,6	0,177	0,83
As(V)/MAG-F3	$20,40 \pm 0,3$	$0,373 \pm 0,003$	0,94	13,08	0,087	0,89

En cuanto a la descripción matemática de los equilibrios de adsorción se observa que el modelo de Langmuir proporciona coeficientes de regresión mayores ($0,93 < R^2 < 0,97$) que el modelo de Freundlich ($0,81 < R^2 < 0,93$). El modelo de Langmuir, como se indicó con anterioridad, asume que la adsorción ocurre en los sitios de adsorción específicos dentro del adsorbente y todos los sitios de adsorción son independientes de los sitios adyacentes. Este comportamiento es característico de materiales con tamaños de poro homogéneos con un elevado número de sitios de adsorción. Por el contrario el modelo de Freundlich describe la adsorción sobre una superficie heterogénea con energía uniforme (Calace *et al.*, 2002). Los resultados de este estudio indican que la adsorción de As(V) y As(III) empleando nanomateriales MAG y CS con niveles de funcionalización F2 y F3, tiene lugar en una monocapa como ya se sugirió anteriormente en la literatura para materiales similares (Fryxell *et al.*, 1999; Yokoi *et al.*, 2004).

La información que aparece en la Tabla 3.2 confirma que las capacidades máximas de eliminación de As(V) y As(III) para el material con un comportamiento más favorable (CS-F3), 121 y 14,7 mg g⁻¹, son similares o incluso superiores a los valores encontrados en la literatura para nanomateriales magnéticos y sólidos mesoporosos funcionalizados cuyas características se recogen en dicha tabla. De manera similar, los valores del parámetro K_L que pondera la afinidad entre las especies objetivo y el adsorbente, siguen la misma tendencia observada para la capacidad máxima. Los valores de K_L obtenidos en esta tesis son del mismo orden de magnitud que los valores reportados previamente en la literatura para nanoadsorbentes emergentes, como se muestra en la Tabla 3.2.

A continuación se intentó profundizar en el conocimiento del equilibrio intentando comprobar si la adsorción podría tener lugar a través de un mecanismo de intercambio iónico con participación de los iones cloruro como el propuesto por Yokoi *et al.* (Yokoi *et al.*, 2004) para la adsorción de arseniato con nanopartículas de MCM-41 (S) con funcionalización F3 descrito por las siguientes reacciones:

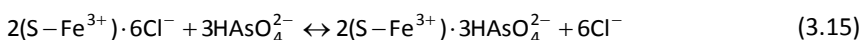
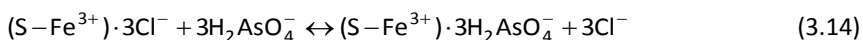


Tabla 3.2. Máximas capacidades de adsorción según la teoría de Langmuir (q_m) para As(III) y/o As(V) para diferentes nanomateriales encontrados en la literatura.

Adsorbente		q_m (mg g ⁻¹)		K_L (L mg ⁻¹)	
		As(III)	As(V)	As(III)	As(V)
<i>Fryxell et al., 1999</i>	MCM-41 funcionalizado con aminas	-	75	-	-
<i>Yoshitake et al., 2003</i>	MCM-48 funcionalizado con aminas	-	121-189	-	-
<i>Zhang et al., 2003</i>	Ce ⁴⁺ -óxido de hierro	-	70,4	-	0,011
<i>Deliyanni et al., 2003</i>	Nanocristales de Akaganeite	-	168	-	0,653
<i>Yokoi et al., 2004</i>	MCM-41 funcionalizado con aminas	-	90-117	-	-
<i>Gu y Deng, 2007</i>	Carbon con hierro	5,5	5,5	-	-
<i>Tuutijärvi et al., 2009</i>	NPs Maghemita	-	55	-	-
<i>Goswami et al., 2011</i>	NPs de Fe ₂ O ₃ con carboxilos	10,5	-	0,004	-
<i>Basu y Gosh, 2011</i>	NPS de Fe ³⁺ /Al ³⁺	58,3	-	0,0126	-
<i>Tanboonchuy et al., 2011</i>	Hierro nano zero valente	102	118	0,0024	0,42
<i>Chowdhury et al., 2011</i>	NPs de magnetita	4,8	5	-	-
<i>Luther et al., 2012</i>	NPS de Fe ₃ O ₄ /Fe ₂ O ₃	5,6-20	4,8-4,9	-	-
<i>Feng et al., 2012</i>	NPs de Fe ₃ O ₄ recubiertas de ácido ascórbico	46,1	16,6	0,168	1,42

Bajo las condiciones de concentración y pH seleccionadas las fracciones molares de los oxoaniones H₂AsO₄⁻ y HAsO₄²⁻ son muy similares y por tanto, en las condiciones de equilibrio se espera una relación molar teórica As(V) eliminado/Cl liberado de 2/3. Con el objetivo de confirmar dicho valor, se cuantificó la concentración de cloruro en la disolución cuando se alcanzan las condiciones de equilibrio tras la etapa de adsorción de arseniato empleando el

material CS-F3, obteniendo una relación molar media As/Cl de 1/4 inferior a la teórica, la cual indicaba una mayor liberación de cloruro a la esperable de acuerdo al mecanismo descrito mediante las ecuaciones 3.14 y 3.15.

Asimismo, se evaluó la variación de pH en la etapa de adsorción observándose una disminución desde los valores iniciales cercanos a 8 hasta valores próximos a 5. Este fenómeno se asocia a la difusión del HCl que se encuentre retenido en la estructura mesoporosa del material como consecuencia de la segunda etapa de funcionalización (sólido CS-F2). La liberación de HCl residual permitiría justificar la disminución de la relación molar As(V)/Cl y llevaría a la necesidad de intensificar la etapa de lavado del material CS-F2 antes de la etapa de funcionalización F3.

De entre los materiales adsorbentes recogidos en la Tabla 3.2 destaca el buen comportamiento de las nanopartículas de hierro nano zero-valente; sin embargo estudios previos confirman que este material se degrada a óxidos de hierro y los óxidos de hierro lixivian metal al agua, con lo que se causan nuevos problemas de contaminación (*Kanel et al., 2005*). Las nanopartículas de sílice son fácilmente funcionalizables debido a la reactividad de los grupos silanol superficiales y tienen áreas superficiales elevadas; sin embargo su recuperación del medio requiere de métodos energéticamente intensivos. Las nanopartículas de Fe_3O_4 son una alternativa económica y eficaz para la eliminación de arsénico con unas características magnéticas excepcionales. Sin embargo su baja estabilidad frente a la oxidación, aglomeración y ataque químico representa una limitación para su implementación en procesos de adsorción.

Los problemas de estabilidad de la magnetita se pueden controlar mediante un recubrimiento adecuado con un material con buenas características de estabilidad. En este sentido la sílice mesoporosa es una buena alternativa debido a las características mencionadas anteriormente. Sin embargo, existen pocos estudios que analicen el uso de nanopartículas compuestas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ para el tratamiento de metales pesados, y tan solo uno para As(V). De acuerdo a los buenos resultados obtenidos con el material CS-F3 y a la necesidad de ampliar el conocimiento sobre este tipo de materiales compuestos en su aplicación en procesos de adsorción de compuestos iónicos, el resto de los estudios que se mostrarán en esta Tesis Doctoral se llevarán a cabo únicamente con este sólido.

Actualmente se encuentran varios adsorbentes comercialmente disponibles para la adsorción de arsénico, entre los que destacan la resina Lewatit FO36 y el adsorbente Bayoxide (Lanxess). La resina FO36 tiene una estructura débilmente básica, con presencia de óxidos de hierro. Adsorbe selectivamente arsenito y arseniato mediante una reacción específica y reversible que involucra a los grupos hidroxilo de la superficie de los óxidos. La presencia de otros aniones como sulfato, nitrato, cloruro o bicarbonato no tiene influencia sobre la adsorción de arsénico. Es estable en un amplio rango de pH, pero trabajando a pH menor de 4 los óxidos de hierro tienen tendencia a disolverse. También tiende a retener otros aniones como HPO_4^{2-} , HSiO_3^- , HSbO_4^- , etc., así como cierto tipo de materia orgánica (taninos, lignina y otros). El adsorbente Bayoxide es efectivo para eliminar arsénico del agua, tanto en la forma As(V) como As(III). Está constituido por partículas de $\alpha\text{-FeOOH}$ con un área superficial de $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Este material también posee afinidad por otros contaminantes como fosfato, antimonio, plomo, cadmio o vanadio. Es estable también en un amplio rango de pH (5-10). En la Figura 3.12 se muestra una comparativa entre los materiales comerciales y los resultados obtenidos con el material CS-F3.

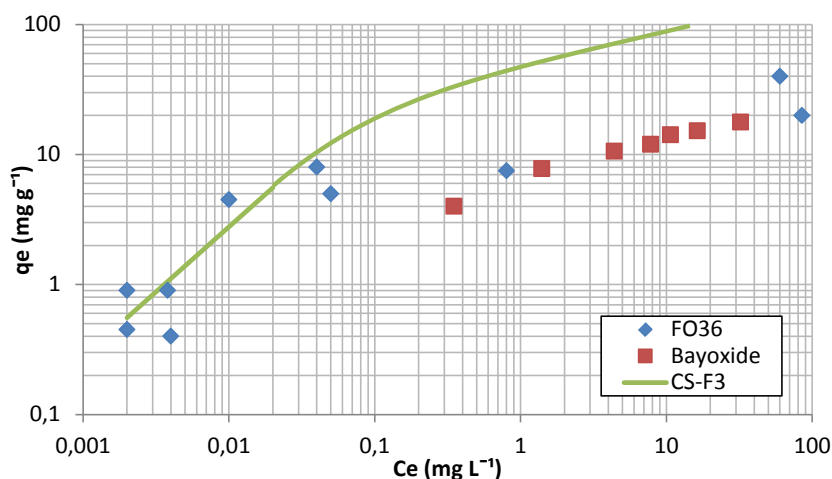


Figura 3.12. Comparativa de las isotermas de equilibrio a 298K del material CS-F3 y otros materiales comerciales.

Como se puede observar el material FO36 posee una capacidad de adsorción similar al material CS-F3 a concentraciones menores de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, con lo que se puede deducir que en condiciones ideales ambos materiales se comportan de forma similar. Sin embargo a partir de ese punto la capacidad del nanomaterial CS-F3 llega a ser casi un orden de magnitud superior a la de los otros dos

materiales comercialmente disponibles, por lo que bajo estas condiciones el nanomaterial estudiado tiene mayor poder de eliminación (mg As g NPs^{-1}) que FO36 y Bayoxide. Sin embargo es necesario evaluar el material en otros escenarios para poder confirmar de forma más general dicha comparativa.

Finalmente, se evaluó la influencia de la temperatura en el rango 288-308 K, para el equilibrio de adsorción en el sistema CS-F3/As(V), en el intervalo de concentraciones iniciales de 5-750 mg L^{-1} , con un pH inicial en torno a 7,8. Las isotermas de equilibrio obtenidas a diferentes temperaturas se muestran en la Figura 3.13.

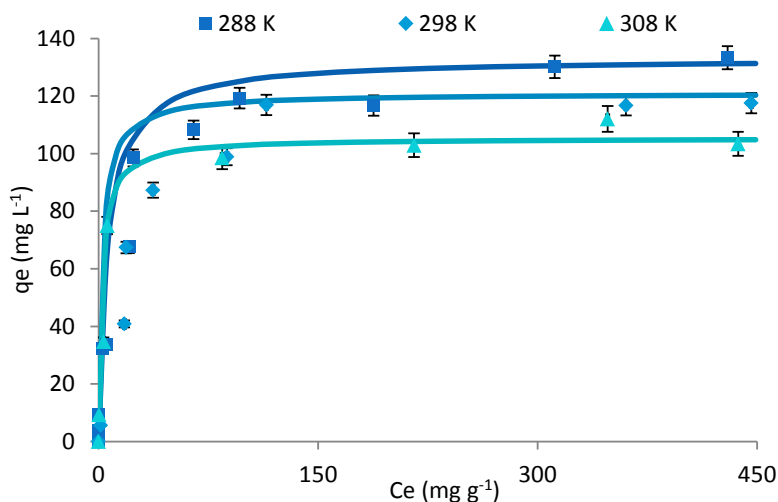


Figura 3.13. Influencia de la temperatura en el equilibrio de adsorción del sistema As(V)/CS-F3.

Los resultados mostrados en La Figura 3.13 permiten concluir que la temperatura ejerce una influencia muy débil sobre el equilibrio de adsorción del sistema analizado en el rango de temperatura seleccionado. Este hecho es especialmente acusado a bajas concentraciones, donde la desviación de los datos se encuentra dentro del margen del error experimental. Cuando se aumentan las concentraciones de equilibrio en el líquido (C_e), se observa que la capacidad máxima experimental disminuye de 133 mg g^{-1} a 288 K a 105 mg g^{-1} a 308K hecho que indica que el proceso de adsorción es exotérmico (*Anirudhan et al., 2012*). A pesar de que las temperaturas seleccionadas caen dentro de los rangos típicos estudiados en la literatura (*Deliyanni et al., 2003; Kundu et al., 2006; Kanel et al., 2005; Nilchi et al., 2011*), la baja sensibilidad del equilibrio de

adsorción a la variación de temperaturas en el rango seleccionado, limita el correcto cálculo de los parámetros termodinámicos correspondientes. Se puede concluir por tanto, que en el rango de temperaturas estudiadas, especialmente a bajas concentraciones ($C_e < 10 \text{ mg g}^{-1}$), la influencia de la temperatura en el equilibrio de adsorción no tiene un gran impacto, comportándose de forma similar para todos los casos analizados.

Tarea 3. Estudio experimental y teórico de la cinética de adsorción

En este apartado se procederá a analizar la cinética de adsorción a temperatura ambiente ($294 \pm 1 \text{ K}$), por medio del contacto durante 1 hora del material CS-F3 con disoluciones de As(V) con diferentes concentraciones iniciales y diferentes relaciones sólido/líquido (S/L). Todos los experimentos se realizaron por duplicado mostrándose los valores medios de las concentraciones. La Figura 3.14 representa la evolución con el tiempo de la concentración residual adimensional de As(V), $C(t)$, para diferentes concentraciones iniciales de arsénico ($C_0 = 2, 5, 10 \text{ y } 20 \text{ mg L}^{-1}$) y para distintas relaciones de S/L de 1/1, 1/5 y 1/10 (mg L^{-1}).

Del análisis de los resultados cinéticos mostrados en la Figura 3.14 se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- i) el tiempo necesario para alcanzar las condiciones de equilibrio (comportamiento asintótico de las curvas cinéticas) aumenta al aumentar la concentración inicial de arsénico y al disminuir la relación S/L.
- ii) para relaciones S/L=1/1, la cinética y el equilibrio (asíntota de la curva cinética) de adsorción no se ven afectados de manera significativa por la concentración inicial de arsénico en la disolución obteniéndose porcentajes de eliminación de arsénico superiores al 95% en tiempos de contacto inferiores a 0,2 horas.
- iii) para relaciones S/L=1/5 y S/L=1/10 tanto el comportamiento cinético como de equilibrio empeora al aumentar la concentración inicial de arsénico en la disolución; en el caso concreto de la relación sólido/líquido más desfavorable (S/L=1/10) los porcentajes de eliminación de arsénico varían del 40% al 99% cuando la concentración inicial varía de 20 mg L^{-1} a 2 mg L^{-1} .

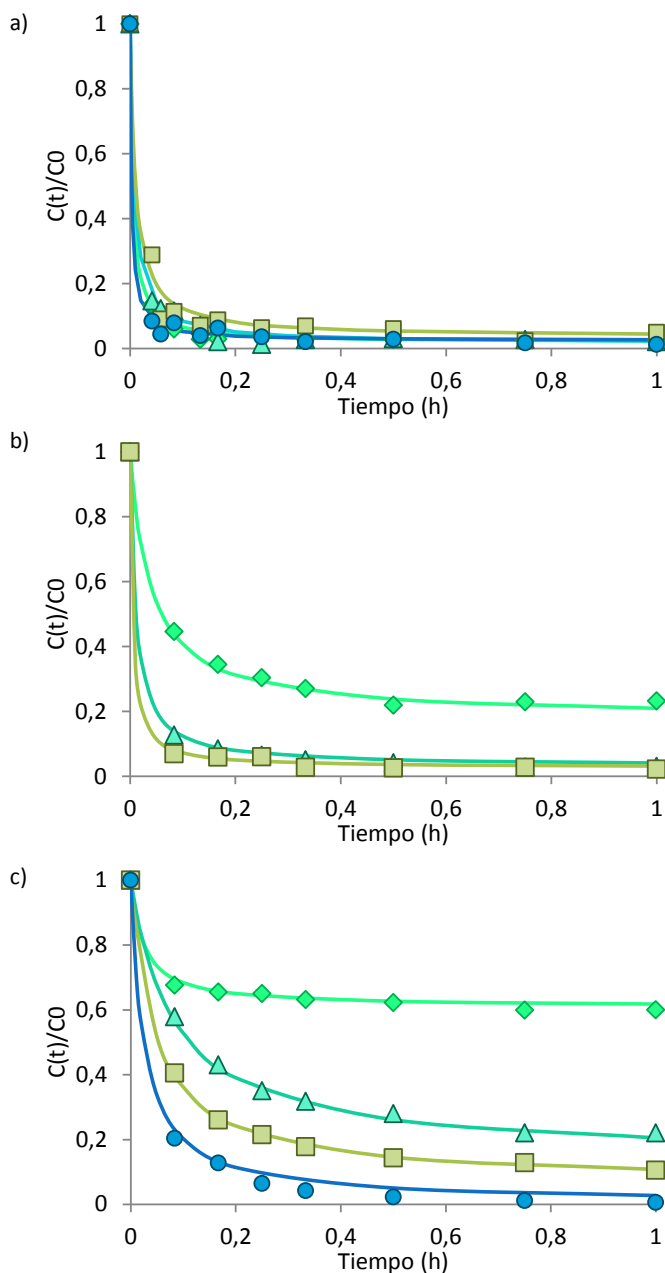


Figura 3.14. Influencia de la concentración inicial de arsénico y de la relación S/L en la cinética de adsorción de As(V) con el material CS-F3. a) $S/L=1/1$, b) $S/L=1/5$, c) $S/L=1/10$. Los puntos representan los datos experimentales ($\blacklozenge$ 20 mg L⁻¹, $\blacktriangle$ 10 mg L⁻¹, $\blacksquare$ 5 mg L⁻¹, $\bullet$ 2 mg L⁻¹) y las líneas los ajustes predichos por el modelo cinético de pseudo-segundo orden.

La Tabla 3.3 muestra los valores de los parámetros, k_1 , k_2 , q_e , α y β así como los coeficientes de correlación, R^2 , obtenidos a partir del ajuste de los datos cinéticos a los diferentes modelos cinéticos propuestos y descritos por las ecuaciones linealizadas para los modelos cinéticos dados por las ecuaciones 3.7 (pseudo-primer orden), 3.9 (pseudo-segundo orden) y 3.11 (modelo de Elovich). Las líneas continuas de la Figura 3.14 representan las curvas cinéticas obtenidas para el ajuste más favorable, obtenido con el modelo de pseudo-segundo orden y los parámetros característicos mostrados en la Tabla 3.3.

Del análisis de los coeficientes de regresión presentados en la Tabla 3.3 se concluye que el ajuste para el modelo cinético de pseudo-segundo orden es sensiblemente mejor que el obtenido con los otros modelos propuestos. Este hecho se ha descrito previamente en la literatura y se relaciona con la capacidad matemática de los modelos de segundo orden para "suavizar" los datos experimentales (Plazinski et al., 2009). Las cinéticas de pseudo-segundo orden se asocian generalmente a procesos de adsorción controlados por la velocidad de adsorción directa del adsorbato sobre la superficie del sólido. En el caso de la eliminación de metales pesados, la velocidad de los procesos que tienen lugar en la superficie del sólido suele ser la etapa limitante y por lo tanto el orden cinético de esta reacción " $n=2$ " con respecto al número de sitios de adsorción disponibles para la adsorción (Plazinski et al., 2009).

Se observa que la constante k_2 es fuertemente dependiente de la concentración inicial de arseniato. En casi todas las condiciones de operación seleccionadas, k_2 aumenta a medida que la concentración inicial disminuye, debido al mayor tiempo requerido para alcanzar las condiciones de equilibrio cuando el contenido inicial de arseniato aumenta. Este hecho está relacionado con la interpretación del parámetro k_2 como un factor de escala de tiempo (Plazinski et al., 2009). Se observa que se obtienen concentraciones en el sólido más altas cuando la relación S/L disminuye alcanzando valores máximos de q_e en condiciones de estado estacionario de $82,1 \pm 3,0 \text{ mg g}^{-1}$ que son menores que la capacidad máxima del material $q_m = 121 \pm 4,1 \text{ mg g}^{-1}$.

Tabla 3.3. Parámetros característicos y coeficientes de correlación obtenidos mediante el ajuste de los datos a los modelos de pseudo-primer, pseudo-segundo orden y Elovich.

Conc. (mg L ⁻¹)	Pseudo primer orden				Pseudo segundo orden				Elovich	
	k _{s1} (h ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	R ²		k _{s2} (g h ⁻¹ mg ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	R ²		α (g mg h ⁻²)	β (mg g h ⁻¹)
	S/L=1/1									
20	49,3	19,6	0,987		9,78	19,8	0,987		8,57·10 ⁻¹⁴	0,584
10	46,0	9,79	0,969		13,5	10,1	0,982		4,34·10 ⁻¹⁴	0,308
5	38,6	4,57	0,964		21,0	4,73	0,973		2,02·10 ⁻¹⁴	0,149
2	71,0	1,75	0,979		195	1,77	0,984		3,48·10 ⁻¹⁴	0,060
	S/L=1/5									
20	14,3	79,1	0,959		0,299	85,4	0,983		8,73·10 ⁻²	9,400
10	29,1	45,8	0,981		2,02	47,1	0,996		2,12·10 ⁻¹⁰	1,934
5	40,1	23,0	0,983		8,70	23,4	0,989		7,92E·10 ⁻¹¹	0,874
	S/L=1/10									
20	21,4	75,2	0,946		0,537	79,8	0,970		3,23·10 ⁻⁴	6,550
10	8,65	71,7	0,954		0,148	81,2	0,987		2,10·10 ⁻¹	13,728
5	13,0	41,8	0,963		0,474	45,6	0,993		5,73·10 ⁻²	5,576
2	19,2	18,5	0,966		2,09	19,5	0,990		2,23·10 ⁻⁵	1,532

En algunos experimentos, los valores de q_e se encuentran dentro del rango de valores calculados a partir del modelo de equilibrio, mientras que otros datos exhiben cierta desviación a pesar de que se alcanza el mismo orden de magnitud. Este comportamiento ha sido previamente justificado por la propagación de errores causados por el ajuste de los datos experimentales a las isotermas de equilibrio (Plazinski *et al.*, 2009). Es posible concluir que aunque los modelos cinéticos empíricos son simples y útiles para comparar los datos obtenidos en diferentes condiciones experimentales, un enfoque más riguroso basado en modelos mecanísticos sería más adecuado para describir con precisión el rendimiento de los procesos de adsorción en discontinuo.

Tarea 4. Evaluación experimental del equilibrio de adsorción a bajas concentraciones (ppb) en sistemas monocomponente y multicomponente.

Hasta este momento se ha caracterizado el comportamiento de los diferentes materiales frente a la adsorción en condiciones de concentración que difieren bastante de las que habitualmente se encuentran en los acuíferos y aguas subterráneas dedicadas al consumo humano. Al considerar aplicaciones prácticas para la adsorción de arsénico, es importante investigar la viabilidad del material en el rango de concentraciones típico de aguas subterráneas que habitualmente son del orden de $\mu\text{g L}^{-1}$. Asimismo, es necesario evaluar la influencia en la eficacia del proceso de adsorción de arsénico de otros compuestos mayormente iónicos, que habitualmente están presentes en concentraciones superiores al contaminante objeto de estudio. Este tipo de análisis tiene interés ya que muy pocos estudios en la bibliografía han analizado el comportamiento de los nanoadsorbentes en sistemas multicomponente (Shipley *et al.*, 2010; Badruddoza *et al.*, 2013, Kanel *et al.*, 2005).

En este apartado se evalúa el comportamiento del material CS-F3 en la adsorción de As(V) a bajas concentraciones (50-1000 $\mu\text{g L}^{-1}$). Se analizaron varios escenarios: i) sistemas monocomponente con valores de la fuerza iónica próximos a cero, ii) sistemas monocomponente con valores de la fuerza iónica en los rangos típicos observados en aguas subterráneas y iii) sistemas multicomponente con una composición similar a la observada en aguas subterráneas contaminadas con arsénico.

En primer lugar se evaluó el equilibrio de adsorción empleando el material CS-F3 tanto para As(V) como para As(III). Para ello se emplearon disoluciones

sintéticas en el intervalo de concentraciones típicas ($50\text{--}1000\ \mu\text{g As L}^{-1}$) que se pueden encontrar en las aguas subterráneas destinadas a consumo humano (Baig, et al, 2013). Los diferentes puntos de equilibrio fueron obtenidos de acuerdo al procedimiento experimental descrito en la Sección 3.2.3. Para ello se pusieron en contacto a temperatura ambiente ($295\pm 1\ \text{K}$) mediante agitación durante 1 hora, 15 mg de adsorbente y 50 mL de disolución de adsorbato. Las bajas concentraciones de arsénico tanto iniciales como residuales hicieron necesario realizar el análisis mediante ICP-MS tal y como se describe en la Sección 3.2.2. Los datos de equilibrio se describieron mediante una isoterma de adsorción lineal descrita por la Ecuación 3.3. Los resultados experimentales y simulados se muestran en la Figura 3.15.

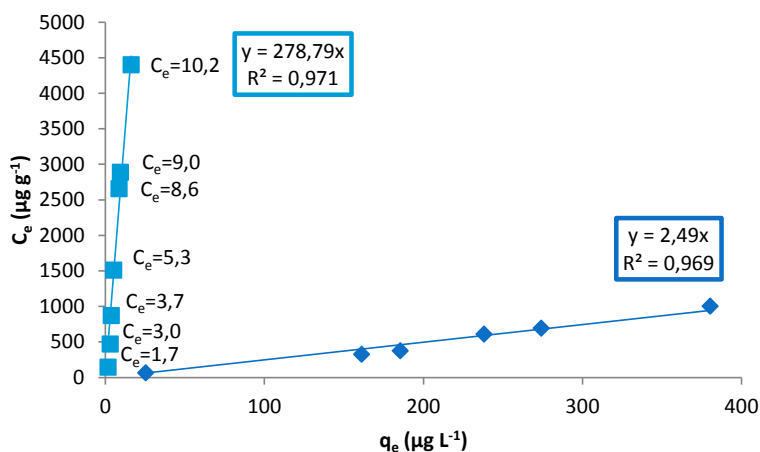


Figura 3.15. Isothermas de adsorción de As(V) y As(III) obtenidas con el material CS-F3 en el rango de concentraciones de arsénico entre $50\ \mu\text{g L}^{-1}$ y $1000\ \mu\text{g L}^{-1}$. Los puntos representan los datos de equilibrio (■ As(V) and ♦ As(III) respectivamente) y las líneas continuas representan las isothermas predichas por el modelo lineal representado por la Ecuación 3.3.

Los resultados mostrados en la Figura 3.15 presentan la misma tendencia observada para el estudio a altas concentraciones donde se observaba que el material CS-F3 tiene una elevada afinidad hacia las especies aniónicas de As(V) y baja hacia las especies neutras de As(III). Asimismo se observa que para el caso de las disoluciones con As(V) fue posible reducir la concentración de arsénico por debajo del valor límite de $10\ \mu\text{g L}^{-1}$ propuesto por la EPA. Del ajuste de los datos de equilibrio a la isoterma lineal (Ecuación 3.3) se obtuvieron valores del parámetro de equilibrio K_H para As(V) y As(III) de $278,8\ \text{L g}^{-1}$ y $2,49\ \text{L g}^{-1}$,

respectivamente. De la comparativa de ambos valores se puede concluir que el material es 100 veces más eficaz en la eliminación de As(V) que de As(III).

La aplicación de la isoterma de Langmuir en el rango de bajas concentraciones permite simplificar la ecuación (3.4) obteniendo la siguiente expresión:

$$q_e = q_m \cdot K_L \cdot C_e \quad (3.16)$$

Comparando las Ecuaciones (3.3) y (3.16) se puede establecer la siguiente relación entre el parámetro K_H de la isoterma lineal y los parámetros K_L y q_m de la isoterma de Langmuir:

$$K_H = q_m \cdot K_L \quad (3.17)$$

Los valores calculados de K_H para As(V) y As(III) a partir de los parámetros de la isoterma de Langmuir mostrados en la Tabla 3.1 para el material CS-F3 son 46,3 L g⁻¹ y 0,24 L g⁻¹. Estos valores son sensiblemente inferiores a los obtenidos a partir del ajuste de los datos de equilibrio obtenidos en el análisis a bajas concentraciones (278,8 L g⁻¹ y 2,49 L g⁻¹, respectivamente). Esta desviación se atribuye al error analítico asociado a los datos de la isoterma mostrada en la Figura 3.11, en la zona próxima al origen de coordenadas. A partir de estos resultados es posible concluir que la isoterma de Langmuir con sus parámetros característicos permite describir de forma satisfactoria el equilibrio de adsorción de As(V) y As(III) con el material CS-F3 para valores de concentración de As superiores a 5 mg L⁻¹; por el contrario la descripción rigurosa del equilibrio a concentraciones de As inferiores a 500 µg L⁻¹ requiere del uso de isotermas lineales con sus correspondientes parámetros característicos.

Como paso previo a analizar el comportamiento del material CS-F3 frente a la adsorción de As(V) en sistemas multicomponente, se evaluó la influencia de la fuerza iónica (FI) en el equilibrio de adsorción. Las aguas subterráneas naturales varían en fuerza iónica, por lo general entre valores cercanos a 0, cuando el agua es de mineralización muy débil, llegando hasta valores de 0,02 mol L⁻¹ en aguas con mayor contenido iónico. Ante la previsible pérdida de eficacia en la adsorción de As(V) en sistemas multicomponente (*Shipley et al., 2010*), este estudio tiene como objetivo descartar o en su caso analizar, que la variación en la fuerza iónica de la disolución pueda modificar la interacción entre las partículas, intensificado los fenómenos de agregación de las partículas

y haciendo que disminuya el número de sitios de adsorción y por tanto, la eficacia del proceso.

Con el objetivo de analizar la influencia de la fuerza iónica en el equilibrio de adsorción para el sistema As(V)/CS-F3 se comparó, tal y como se muestra en la Figura 3.16, la isoterma obtenida en condiciones de FI≈0 (Figura 3.15) con otras dos isotermas obtenidas a partir de disoluciones con valores de FI=0,01 mol L⁻¹ y FI=0,02 mol L⁻¹ ajustada mediante la adición de KCl en la concentración calculada a partir de la Ecuación (3.18) siguiendo el procedimiento experimental descrito anteriormente:

$$FI = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i \cdot z_i^2 \quad (3.18)$$

dónde C_i (mol L⁻¹) es la concentración de la especie iónica y z_i es la carga del ion.

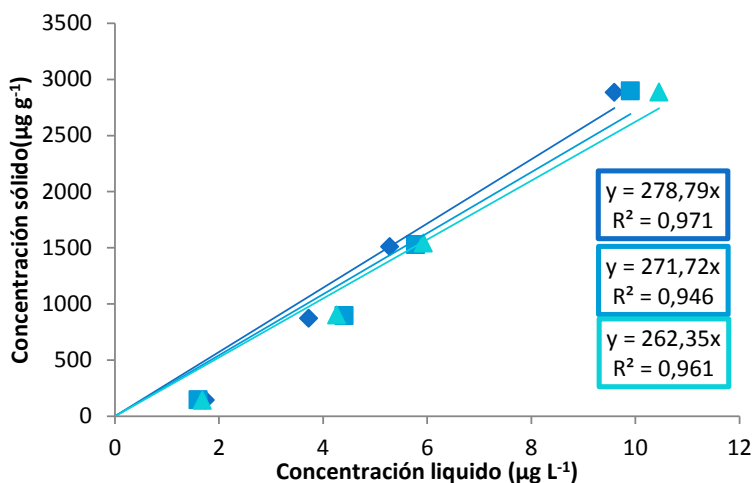


Figura 3.16. Influencia de la fuerza iónica en el equilibrio de adsorción para el sistema As(V)/CS-F3 (♦ FI≈0, ■ FI=0,01M and ▲ FI=0,02M).

A partir de los resultados mostrados en la Figura 3.16 se puede concluir que influencia de la FI sobre el equilibrio de adsorción As(V) mediante el sólido CS-F3 es despreciable (<1%) y se podría atribuir al error experimental (≈5%). Se observa que los valores del parámetro K_H varían en el rango entre 278,8 L g⁻¹ y 262,3 L g⁻¹ cuando la fuerza iónica varía en el rango entre ≈0 a 0,02 mol L⁻¹.

Con el objetivo de cuantificar la influencia de la FI sobre el equilibrio de adsorción, se calcularon los valores de los coeficientes de actividad para los iones arseniato en las disoluciones iniciales (ver Tabla 3.4) mediante la aplicación de los modelos de Debye-Hückel y de Davies descritos mediante las siguientes ecuaciones, respectivamente (*McNaught y Wilkinson, 1997*):

$$\log \gamma_i = -\frac{A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{FI}}{1 + B \cdot a_i \cdot \sqrt{FI}} \quad \forall FI < 0,1 \text{ mol L}^{-1} \quad (3.19)$$

$$\log \gamma_i = -A \cdot z_i^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{FI}}{1 + \sqrt{FI}} - 0,3 \cdot \sqrt{FI} \right) \quad \forall FI < 0,5 \text{ mol L}^{-1} \quad (3.20)$$

donde A y B son parámetros constantes que dependen del disolvente ($A=0,51 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ en agua a 298 K; $B=0,329 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ m}^{-1}$ en agua a 292 K). a_i (Å) es un parámetro semi-empírico que tiene en cuenta el tamaño del ion, para el caso del arsénico toma un valor de 4 Å. Este término tiene en cuenta el hecho de que los iones tienen un radio finito y que no son cargas puntuales. El parámetro no tiene un significado físico, es un parámetro ajustable que ha sido utilizado para extender empíricamente el ajuste de la ecuación de Debye-Hückel a un mayor rango de fuerza iónica (*Kielland, 1937*).

Tabla 3.4. Valores del coeficiente de actividad para los iones arseniato en disoluciones con diferentes valores de la fuerza iónica.

FI (mol L ⁻¹)	Debye-Hückel	Davies
	Coeficiente de actividad (γ)	
0,01	0,889	0,902
0,02	0,847	0,871

Se puede observar que en el rango de FI seleccionado, los coeficientes de actividad disminuyen al aumentar la fuerza iónica y por tanto, la no idealidad de la disolución. Los resultados obtenidos con ambos modelos son similares obteniéndose en todos los casos, valores del coeficiente de actividad superiores a 0,85. Sin embargo, a partir del valor del parámetro de equilibrio $K_H=278,8 \text{ L g}^{-1}$ en condiciones ideales ($FI \approx 0$ y $\gamma \approx 1$) y de los coeficientes de actividad calculados se pueden predecir valores del parámetro K_H para valores de la fuerza iónica de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ y $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de $251,4 \text{ L g}^{-1}$ y $242,8 \text{ L g}^{-1}$, respectivamente. Dichos valores son sensiblemente inferiores a los observados experimentalmente, aunque las desviaciones entre ellos son inferiores al 8%, lo cual es razonable

teniendo en cuenta el error experimental así como el propio error asociado a los modelos de predicción de coeficientes de actividad.

Finalmente, se evaluará la influencia de composición de las aguas subterráneas en el equilibrio de adsorción de del sistema As(V)/CS-F3. Para ello se formularán disoluciones sintéticas conteniendo As(V) en el rango de concentración entre $50 \mu\text{g L}^{-1}$ y $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ y diferentes iones en niveles de concentración al menos un orden de magnitud superior a los del contaminante objetivo. Se tendrán en cuenta aquellos elementos que en disolución forman oxoaniones con una estructura similar al arsénico: carbonato, sulfato, nitrato, silicato y fosfato, Se considerarán asimismo otros aniones como el cloruro y el flúor y el catión Fe^{3+} debido a su potencial capacidad para interactuar con la especie de arsénico presentes en la disolución. De estos aniones, el fosfato podría tener el efecto más significativo en la adsorción de arseniato debido a su similar estructura atómica y a su fuerte afinidad hacia los óxidos de hierro al igual que le sucede al arsénico (Dixit y Hering, 2003). La influencia de los aniones carbonato, sulfato, fluoruro, cloruro, nitrato y silicato en la adsorción de arsénico es inferior a la del fosfato, pero depende en gran medida del tipo de material empleado y de las condiciones de operación (Tuutijärvi et al., 2012; Kanematsu et al., 2013).

La Tabla 3.5 recoge los valores medios de pH y concentración de los diferentes iones seleccionados a partir de los valores de típicos observados en aguas subterráneas en la zona Bengala occidental que se detallan en la Tabla 1.1 (Capítulo 1).

Tabla 3.5. Composición de las aguas subterráneas simuladas.

Parámetro	Valor
pH	7
Bicarbonato (mg L^{-1})	510
Sulfato (mg L^{-1})	4,3
Cloruro (mg L^{-1})	39,1
Fluoruro (mg L^{-1})	0,7
Nitrato (mg L^{-1})	3
Fosfato (mg L^{-1})	2,2
Hierro (mg L^{-1})	4,4
Silicato (mg L^{-1})	6
Arsénico ($\mu\text{g L}^{-1}$)	50-1000
Fuerza iónica (mol L^{-1})	0,015

Con el objetivo de comparar el equilibrio de adsorción para el sistema As(V)/CS-F3 en ausencia y en presencia de especies competitivas, se determinó la isoterma de adsorción a temperatura ambiente empleando disoluciones con la composición descrita en la Tabla 3.5 y con un valor de la fuerza iónica de 0,015 mol L⁻¹ la cual está en el rango de valores previamente estudiado. Para obtener los diferentes puntos de equilibrio se varió la concentración de As(V) en el rango entre 50 µg L⁻¹ y 1000 µg L⁻¹ así como la relación sólido-líquido. Los datos experimentales se ajustaron a un modelo de isoterma lineal (Ecuación (3.3)). La Figura 3.17 muestra la comparativa de los resultados de equilibrio obtenidos en un sistema monocomponente (FI≈0) y en un sistema multicomponente (FI=0,015 mol L⁻¹).

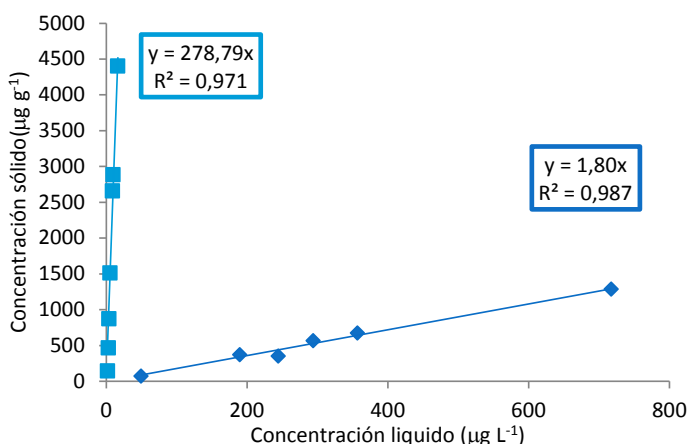


Figura 3.17. Isotermas de adsorción de As(V) para un sistema monocomponente con FI≈0 (■) y para un sistema multicomponente con FI=0,015 mol L⁻¹ (◆) con iones competitivos en el medio. Los puntos representan los datos de equilibrio y las líneas las isotermas ajustadas a un modelo lineal de equilibrio.

De la comparativa de los valores de K_H se puede concluir que el valor obtenido para el sistema multicomponente, 1,80 L g⁻¹, es 150 veces inferior al del sistema monocomponente, 278,8 L g⁻¹, y por tanto la eficacia del proceso de adsorción de As(V) en presencia de las especies recogidas en la Tabla 3.5 se ve notablemente afectada. El porcentaje promedio de adsorción de As(V) en presencia de las especies competitivas fue del 30%, alcanzando concentraciones de arsénico finales más altas que los valores permitidos por la regulación para todos los casos. Asimismo se observa que la capacidad de adsorción de As(V) de del material CS-F3 cae por debajo de los niveles logrados para el As(III).

Con el objetivo de investigar cuál de las especies potencialmente competitivas presentes en la disolución multicomponente ejerce una mayor influencia sobre el equilibrio de adsorción de As(V)/CS-F3, se realizó un estudio empleando sistemas binarios en los que se modificó la relación molar ion competitivo/As(V) en los rangos de concentraciones que se muestran en la Tabla 3.6.

Se realizaron ensayos de equilibrio por duplicado siguiendo el procedimiento anteriormente descrito en los que se seleccionaron dos niveles de concentración de As(V), $50 \mu\text{g L}^{-1}$ y $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ y tres niveles de concentración de cada una las especies competitivas. Asimismo se realizaron ensayos en blanco en ausencia de especies competitivas para poder comparar la variación de los porcentajes de eliminación de As (V) en sistemas monocomponente y en sistemas binarios.

Las Figuras 3.18-3.22 muestra la evolución del porcentaje de eliminación de As(V) para diferentes valores de la relación molar Ion/As para sistemas binarios conteniendo As y los diferentes oxoaniones objeto de estudio: carbonato (Figura 3.18), sulfato (Figura 3.19), silicato (Figura 3.20), nitrato (Figura 3.21) y fosfato (Figura 3.22). Los valores en el interior de las barras representan los valores reales de las relaciones molares calculadas a partir de las concentraciones de arsénico y de los iones determinadas mediante las correspondientes técnicas analíticas.

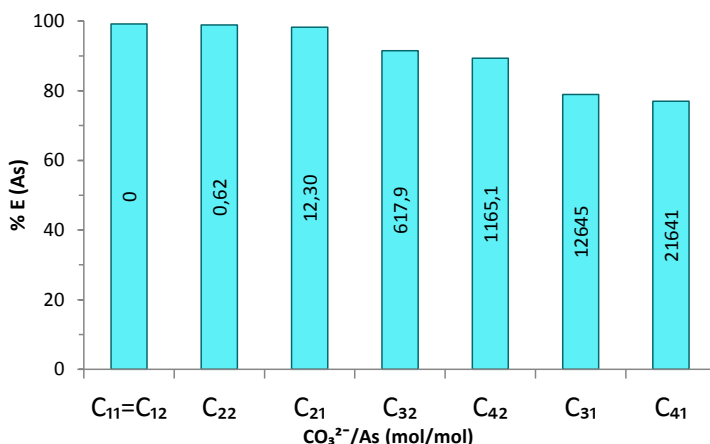


Figura 3.18. Evolución del porcentaje de eliminación de arsénico en función de la relación molar $\text{CO}_3^{2-}/\text{As}^{5+}$.

Tabla 3.6. Diseño experimental para evaluar la contribución de las especies competitivas en la disminución de eficacia del equilibrio de adsorción para el sistema As(V)/CS-F3. Se muestran los niveles de concentración de As ($\mu\text{g L}^{-1}$) y de las diferentes especies competitivas (mg L^{-1}) así como las relaciones molares Ion/As resultantes para cada par de valores de concentración.

		[As] ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
		50 ($C_{1,i}$)	1000 ($C_{1,2}$)
Carbonato (mg L^{-1})	0 ($C_{1,i}$)	0	0
	0,5 ($C_{2,i}$)	12,3	0,6
	500 ($C_{3,i}$)	12295,1	614,8
	850 ($C_{4,i}$)	20901,6	1045,1
Sulfato (mg L^{-1})	0 ($C_{1,i}$)	0	0
	0,1 ($C_{2,i}$)	1,6	0,1
	4 ($C_{3,i}$)	62,5	3,1
	500 ($C_{4,i}$)	7812,5	390,6
Silicato (mg L^{-1})	0 ($C_{1,i}$)	0	0
	2 ($C_{2,i}$)	56,5	2,8
	6 ($C_{3,i}$)	169,5	8,5
	60 ($C_{4,i}$)	1695,4	84,8
Nitrato (mg L^{-1})	0 ($C_{1,i}$)	0	0
	0,6 ($C_{2,i}$)	14,5	0,7
	3 ($C_{3,i}$)	72,6	3,6
	50 ($C_{4,i}$)	1209,7	60,5
Fosfato (mg L^{-1})	0 ($C_{1,i}$)	0	0
	0,7 ($C_{2,i}$)	11,1	0,6
	2,2 ($C_{3,i}$)	34,7	1,7
	3,5 ($C_{4,i}$)	55,3	2,8
Cloruro (mg L^{-1})	0 ($C_{1,i}$)	0	0
	1 ($C_{2,i}$)	43	2,1
	40 ($C_{3,i}$)	1714,3	85,7
	250 ($C_{4,i}$)	10714,3	535,7
Hierro (mg L^{-1})	0 ($C_{1,i}$)	0	0
	0,02 ($C_{2,i}$)	0,5	0,03
	0,2 ($C_{3,i}$)	5,4	0,3
	4,4 ($C_{4,i}$)	118,2	5,9
Fluoruro (mg L^{-1})	0 ($C_{1,i}$)	0	0
	0,1 ($C_{2,i}$)	7,9	0,4
	0,7 ($C_{3,i}$)	55,3	2,8
	1,5 ($C_{4,i}$)	118,4	5,9

Tal y como se muestra en la Figura 3.18, la presencia de carbonato afecta a la eficacia de adsorción de As(V) en todo el rango de relaciones molares estudiado. El porcentaje de adsorción disminuye desde un 100% en ausencia de carbonato hasta un 78% cuando la relación molar $\text{CO}_3^{2-}/\text{As}$ aumenta hasta ≈ 20000 . Los efectos negativos del carbonato en la adsorción de arsénico pueden atribuirse a que su presencia provoca que la disolución se vuelva más alcalina, y la carga de la superficie del adsorbente se vuelva más negativa, dando lugar a una reducción de la capacidad de adsorción de arseniato (*Maiti et al., 2009*). Por lo tanto, la presencia de carbonato puede modificar la eficacia de eliminación de As(V), bien sea por inhibición de la adsorción de arsénico o provocando la desorción del arsénico del adsorbente (*Frau et al., 2010*).

Diferentes autores en la bibliografía han analizado la influencia del carbonato sobre la eliminación de arsénico empleando diferentes materiales adsorbentes. Kanematsu et al. (*Kanematsu et al., 2013*) observaron que la presencia de carbonato con relaciones molares $\text{CO}_3^{2-}/\text{As}$ superiores a 10000 apenas afectaba a la eficacia de adsorción de As(V) empleando goethita como material adsorbente. Luther y colaboradores (*Luther et al., 2012*) obtuvieron resultados favorables en sus ensayos de adsorción con nanopartículas de Fe_2O_3 y Fe_3O_4 en presencia de carbonato, con porcentajes de adsorción similares a los obtenidos en ausencia de esta especie. Yang y colaboradores (*Yang et al., 2005*) estudiaron el efecto del carbonato cuando se emplearon hidróxidos de doble capa (DLH) de Mg-Al calcinados y sin calcinar para la eliminación de arsénico. En el caso del material calcinado, la presencia de este ion fue perjudicial para las relaciones molares $\text{CO}_3^{2-}/\text{As}$ superiores a 10000:1, mientras que para el material sin calcinar, la capacidad de adsorción disminuyó drásticamente desde relaciones cercanas a 50:1.

Respecto de la presencia de sulfato (Figura 3.19) se ha observado una influencia muy débil en este sistema ya que, el porcentaje de eliminación de arsénico en el sistema binario sulfato/arsénico se reduce del 99,9% al 96.7% para la mayor relación molar analizada. Estos resultados mejoran ligeramente el comportamiento frente al sulfato de otros materiales estudiados en la bibliografía. Yokoi et al. (*Yokoi et al., 2004*) estudiaron la influencia de sulfato cuando se empleaba un material de sílice mesoporosa con una funcionalización similar al material CS-F3 en la eliminación de arseniato. Estos autores llegaron a la conclusión de que para relaciones molares similares a las estudiadas en este trabajo, el sulfato provoca reducciones del porcentaje de eliminación de As(V)

cercanos al 10%. Kanematsu et al. (Kanematsu et al., 2013) realizaron el análisis para la adsorción de As(V) con goethita en presencia de sulfato y observaron que la influencia del sulfato era muy débil incluso a concentraciones elevadas de este (2 mM SO_4^{2-}). Luther et al. (Luther et al., 2012) evaluaron la influencia de sulfato sobre la adsorción de As(V) con nanopartículas de óxidos de hierro, Fe_2O_3 y Fe_3O_4 , concluyendo que en el caso de Fe_2O_3 este ion tiene una influencia insignificante, mientras que empleando Fe_3O_4 la adsorción de arsénico se redujo en un 40%.

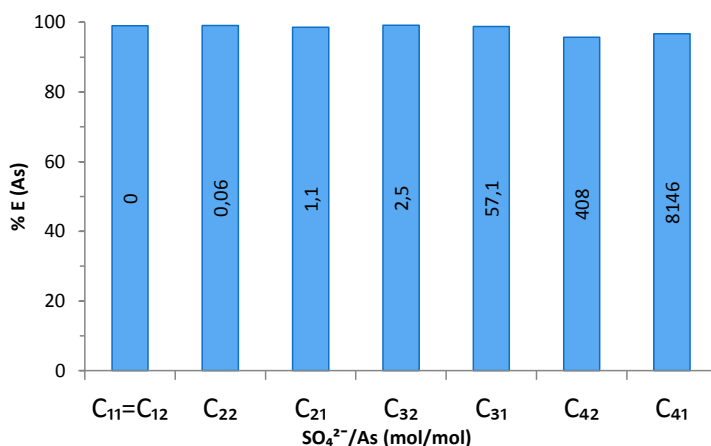


Figura 3.19. Evolución del porcentaje de eliminación de arsénico en función de la relación molar $\text{SO}_4^{2-}/\text{As}^{5+}$.

El silicato (Figura 3.20) representa un potencial competidor en el proceso de adsorción, ya que, como el arsénico, tiene afinidad hacia el hierro y los óxido de hierro (Luxton et al., 2008). Sin embargo, en este sistema el porcentaje de eliminación de arsénico permaneció prácticamente constante en torno a 98% cuando la relación molar $\text{SiO}_4^{4-}/\text{As(V)}$ varía de 0 a 1723. Tuutijärvi y colaboradores (Tuutijärvi et al., 2012) estudiaron el efecto competitivo de silicato en la adsorción de arseniato con nanopartículas de maghemita; la inhibición de la adsorción de As(V) en presencia de silicato fue despreciable cuando se trabajaba a pH ácido ($\text{pH}=3$) mientras que a valores de pH próximos a la neutralidad se observó una mayor influencia. Kanel y colaboradores (Kanel et al., 2005) estudiaron la influencia H_4SiO_4 en la adsorción As(III) sobre nanopartículas de hierro cero valente empleando una relación molar de $\text{H}_4\text{SiO}_4/\text{As(III)}=1000$; bajo estas condiciones el porcentaje de eliminación de arsénico se redujo de un 99,9% en ausencia de silicato hasta un 44,9% en

presencia de esta especie. La adsorción de As(V) con un adsorbente de goetita (óxihidróxido de hierro (III)) en presencia de ácido silícico fue estudiada por Kanematsu et al. (Kanematsu et al., 2013). Bajo las condiciones seleccionadas, $120 \mu\text{g L}^{-1}$ de As(V) y 20 mg L^{-1} de SiO_4^{4-} , se concluyó que los efectos de la competencia del silicato sobre la adsorción de As(V) eran débiles y dependientes de la concentración de silicato. Meng et al, (Meng et al., 2002) trabajando con adsorbentes basados en hidroxidos de hierro, encontraron que la eliminación de As(V) disminuyó de un 85% a un 65% con la presencia de silicato en la disolución en concentraciones similares a las empleadas en esta tesis. Muchos de estos trabajos con influencia negativa de la sílice sobre el proceso de adsorción de arsénico, atribuyen este efecto al posible bloqueo de los sitios de adsorción causado por la fuerte tendencia natural de la sílice a polimerizar en un amplio rango de valores de pH y concentraciones (Bortun et al., 2010).

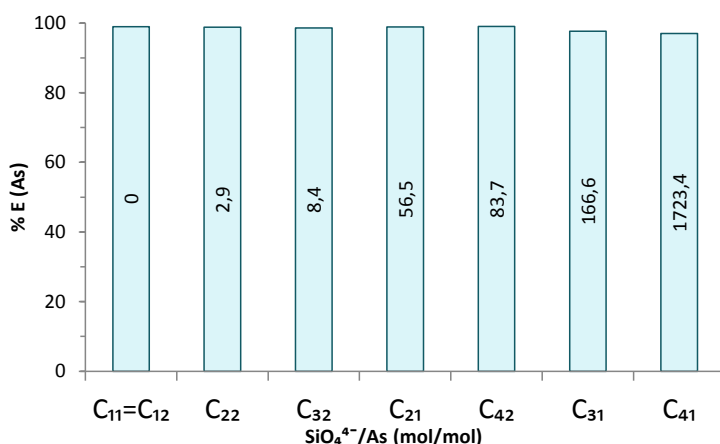


Figura 3.20. Evolución del porcentaje de eliminación de arsénico en función de la relación molar $\text{SiO}_4^{4-}/\text{As}^{5+}$.

La influencia de nitrato se representa en la Figura 3.21. Para las relaciones molares estudiadas, la presencia de iones de nitrato no afecta significativamente a la adsorción de As(V). Yokoi et al. (Yokoi et al., 2004) obtuvieron resultados similares de adsorción de As(V) bajo la influencia de nitrato empleando el material MCM-41 con funcionalización F3. Yang et al. (Yang et al., 2005) utilizando hidróxidos de doble capa (DLHs) de Mg-Al para la eliminación de As(V) no observaron diferencias significativas entre la eficacia de

adsorción en presencia y en ausencia de nitrato incluso para relaciones molares superiores a 50000:1.

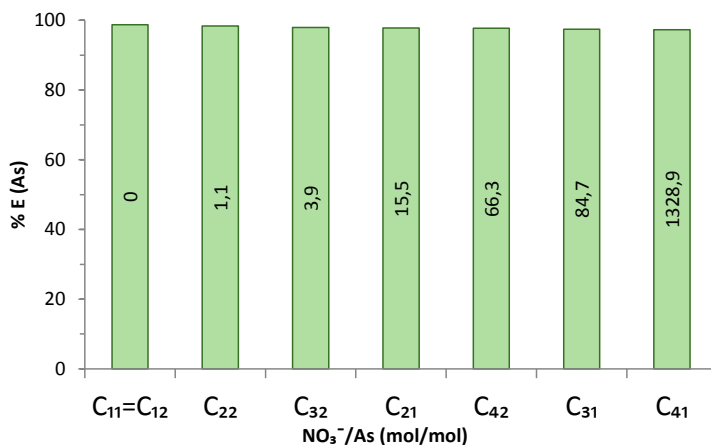


Figura 3.21. Evolución del porcentaje de eliminación de arsénico en función de la relación molar $\text{NO}_3^-/\text{As}^{5+}$.

Respecto de la presencia de fosfato, la Figura 3.22 muestra que la adsorción de arsénico está fuertemente influenciada por la presencia de este anión incluso a bajas relaciones molares $\text{PO}_4^{3-}/\text{As}^{5+}$.

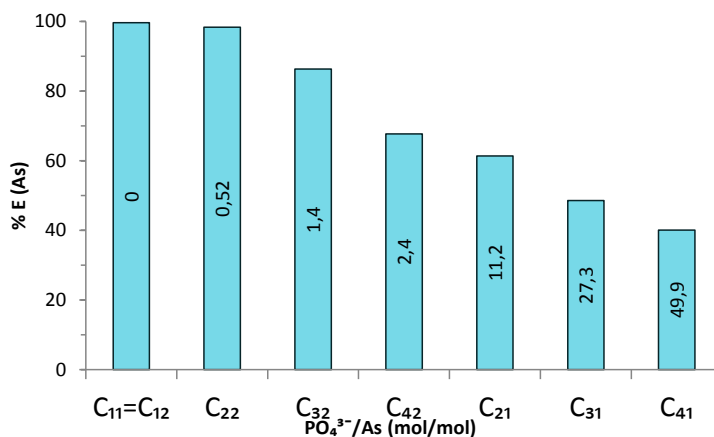


Figura 3.22. Evolución del porcentaje de eliminación de arsénico en función de la relación molar $\text{PO}_4^{3-}/\text{As}^{5+}$.

Para valores de la relación molar inferiores a 11 se observa una reducción en el porcentaje de eliminación de As(V) desde un 99,9% hasta valores cercanos al 60%. A relaciones molares mayores, la pérdida de eficacia sigue aumentando de forma continua aunque de una manera menos pronunciada, alcanzando porcentajes de eliminación cercanos al 40% para relaciones molares del orden de 50. Estos resultados confirman la hipótesis de partida en la que se preveía una elevada competencia entre fosfato y arsénico debido a la gran similitud de la estructura y comportamiento de ambos aniones en disolución (Tuutijärvi et al., 2012).

Este comportamiento ha sido previamente observado por diversos autores en la bibliografía. Kanematsu et al. (Kanematsu et al., 2013) trabajando con nanopartículas de goethita, demostraron que el fosfato produce una fuerte inhibición de la adsorción de arsénico, incluso a relaciones molares 1:1. Tuutijärvi et al. (Tuutijärvi et al., 2012) observaron una disminución de la capacidad de adsorción de As(V) de las nanopartículas de magnetita en presencia de fosfato en concentraciones similares a las ensayadas en esta tesis; Yokoi et al. (Yokoi et al., 2004) reportaron reducciones en los porcentajes de eliminación de As(V) cercanos al 60% cuando se empleaban nanopartículas de sílice mesoporosa funcionalizada como adsorbente. Chen y colaboradores (Chen et al., 2009) observaron que cuando se empleaba arcilla de Akadama como adsorbente, la capacidad de adsorción de As(V), disminuía drásticamente de 87,6% a 36,6% cuando la concentración de fosfato aumentaba de 0 a 50 mg L⁻¹.

Debido a la fuerte influencia que ejerce el fosfato sobre la adsorción de As(V) empleando el material CS-F3, se cuantificaron los porcentajes de eliminación de fosfato empleando las disoluciones con diferentes relaciones molares $\text{PO}_4^{3-}/\text{As}^{5+}$ descritas en la Tabla 3.6. En la Figura 3.23 se muestran los porcentajes de eliminación de fosfato y arsénico para las diferentes condiciones analizadas.

La adsorción de fosfato observada en la Figura 3.23 confirma que la inhibición de la eliminación de arsénico se produce por la fuerte competencia por los centros activos entre ambas especies. Sin embargo, de la comparativa de los porcentajes de eliminación de ambas especies se puede concluir que el material CS-F3 se comporta sensiblemente mejor frente a la adsorción de arsénico cuando ambos iones se encuentran en niveles similares de concentración. A modo de ejemplo se puede mencionar que cuando se emplea una disolución problema con 700 µg L⁻¹ de fosfato y 1000 µg L⁻¹ de arsénico (relación molar

$\text{PO}_4^{3-}/\text{As}\approx 0,6$), los porcentajes de eliminación de ambas especies son del 18,1% y del 61,4%, respectivamente; cuando se reduce la concentración de arsénico a $50 \mu\text{g L}^{-1}$ los resultados son similares. Estos resultados podrían justificar de forma preliminar la elevada afinidad de la funcionalización superficial del material CS-F3 hacia las especies de arsénico tal y como se podría prever al coordinar Fe^{3+} a los grupos amino anclados en la superficie. En cambio, a medida que la concentración de fosfato aumenta, su eliminación se ve favorecida con respecto a la del arsénico. Este comportamiento se puede asociar a la mayor concentración de aniones fosfato en el líquido con respecto a la de arseniato, lo cual hace que el gradiente de concentración entre la disolución y la superficie del sólido sea mayor para el fosfato pudiendo aumentar su velocidad de transferencia desde la disolución hasta los centros activos de adsorción y resultando en una concentración sobre los mismos superior a la del arseniato. Asimismo, el hecho de que el fosfato tenga un tamaño iónico más pequeño que arseniato y por tanto una difusividad mayor apoyaría la hipótesis anteriormente planteada.

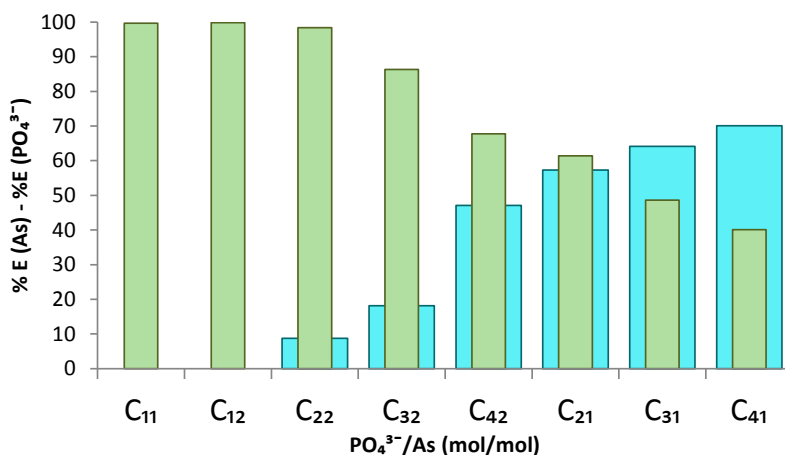


Figura 3.23. Porcentajes de eliminación de arsénico y fosfato en función la relación molar $\text{PO}_4^{3-}/\text{As}$. La barras verdes indican la eliminación de arsénico y las azules la eliminación de fosfato.

Con el objetivo de tener una visión más amplia del comportamiento del material en condiciones reales, se recalculó la isoterma de adsorción para el sistema As(V)/CS-F3 empleando disoluciones modelo con la composición mostrada en la Tabla 3.5, pero sin la presencia de fosfato. Tal y como se observa en la Figura 3.24 la isoterma de adsorción bajo estas condiciones es más

favorable que la obtenida para el sistema conteniendo fosfato, aunque todavía dista de la obtenida para el sistema monocomponente. El valor del parámetro K_H tiene un valor de $20,3 \text{ L g}^{-1}$ y el valor promedio de los porcentajes de adsorción es del 85%. Por lo que queda patente que el fosfato tiene una gran influencia en el proceso de adsorción de As(V) mediante adsorción con nanopartículas funcionalizadas con grupos aminos y hierro coordinado.

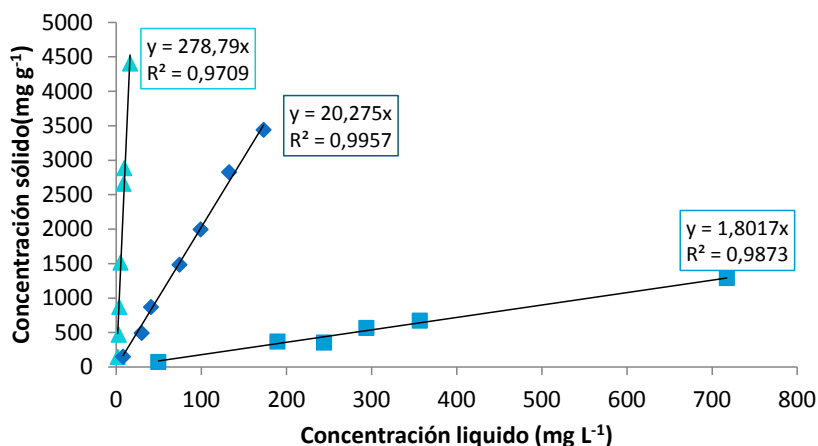


Figura 3.24. Comparativa de las Isotermas de adsorción para el sistema As(V)/CS-F3 bajo tres escenarios: sin la presencia de especies competitivas (▲), con la presencia de todas las especies competitivas de acuerdo a la composición mostrada en la Tabla 3.5 (■), con la formulación recogida en la Tabla 3.5 excluyendo al fosfato (◆).

Finalmente se analizó la presencia de otros iones que no forman oxoaniones, como fluoruro, cloruro o hierro, debido a que las concentraciones en las que se pueden encontrar en las aguas subterráneas son significativas. Como se observa en la Figura 3.25.a, el ion cloruro no inhibe de forma significativa la adsorción de As(V), en el rango de concentraciones estudiado ($<4\%$). Un comportamiento similar se observa para el hierro tal y como se muestra en la Figura 3.25.b. La influencia del cloruro ha sido investigada por Yokoi et al. (Yokoi et al., 2004) concluyendo que en el rango característico de las concentraciones de agua subterránea, el ion cloruro inhibe la eliminación de adsorción de As(V) hasta el 15% empleando sílice mesoporosa funcionalizada como material adsorbente. Frau et al. (Frau et al., 2010), trabajando con materiales basados en ferrihidrita, el cloruro mostró una influencia baja para la adsorción de As(V), trabajando a pH de 4 a 10 con $0,01 \text{ M}$ de Cl^- . En el caso de la presencia de fluoruro (Figura 3.25.c) se observa que el porcentaje de eliminación de arsénico varía de 99% a

91% cuando la relación molar F^-/As^{5+} varía de 0 a 122. Para el caso específico del fluoruro al igual que sucedía para el fosfato, es necesario tener en cuenta que dependiendo de su nivel de concentración esta especie es un contaminante que también debe ser controlado para garantizar la calidad de las aguas de consumo humano.

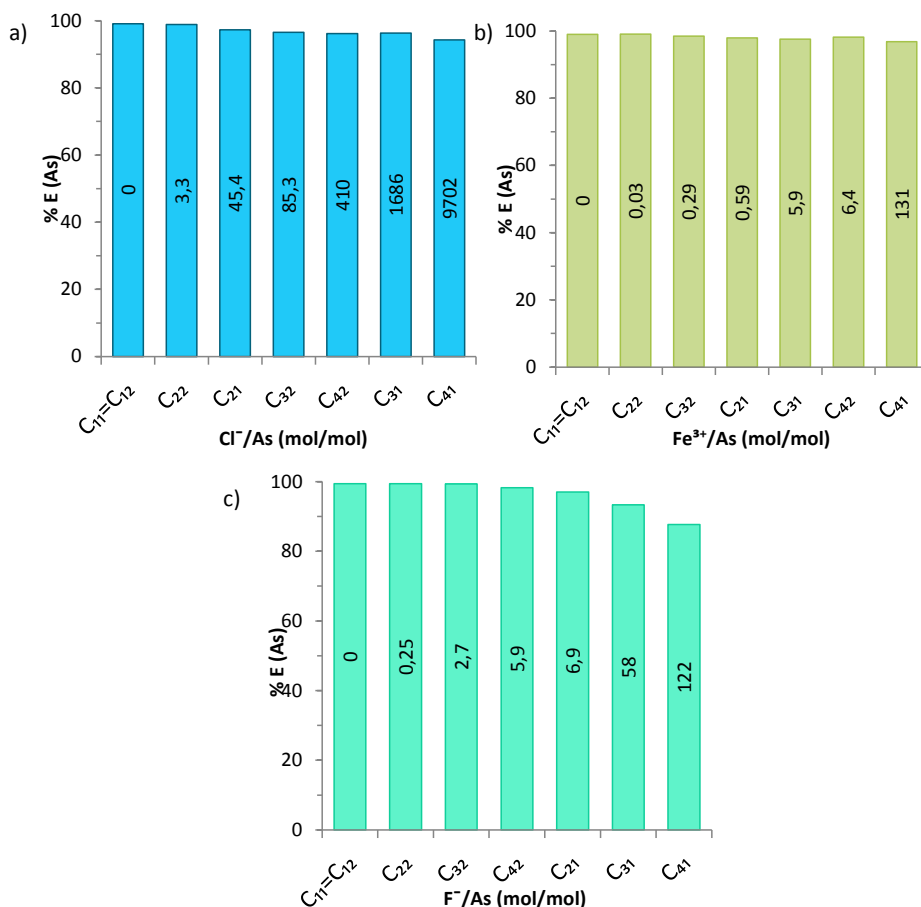


Figura 3.25. Evolución del porcentaje de eliminación de arsénico en función de la relaciones molares a) Cl^-/As^{5+} , b) Fe^{3+}/As^{5+} y c) F^-/As^{5+} .

Por último, mediante la comparativa de los porcentajes de eliminación de arsénico obtenidos en sistemas multicomponente, con y sin fosfato, y en los sistemas binarios estudiados, se analizó de forma global la potencial intensificación de los efectos de competición entre especies a medida que

aumenta la complejidad de la disolución problema. Con este objetivo se definió el porcentaje de inhibición de la siguiente manera:

$$\%I = \frac{\%E(\text{monocomponente}) - \%E(\text{multicomponente})}{\%E(\text{multicomponente})} \cdot 100 \quad (3.21)$$

Este parámetro representa la pérdida porcentual de eficacia en la eliminación de arsénico cuando se emplean disoluciones multicomponente con especies competitivas en relación a la eficacia observada en sistemas que únicamente contienen As(V).

En la Figura 3.26 se muestran a modo de ejemplo los resultados experimentales expresados como %I obtenidos a partir de los porcentajes de eliminación de arsénico para sistemas multicomponente con y sin fosfato, conteniendo una concentración de arsénico de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ y las concentraciones de iones mostradas en la Tabla 3.5 (barras azules). Asimismo, se muestran los porcentajes de inhibición calculados como la suma de los valores individuales obtenidos para los sistemas binarios Ion/As (en los mismos niveles de concentración que en los sistemas multicomponente) correspondientes a las especies consideradas en el sistema multicomponente (barras compartimentadas).

Se observa que la presencia de todas las especies consideradas en la Tabla 3.5 incluido el fosfato, hace que la eliminación de arsénico disminuya un 69,4%. Si se elimina el fosfato de la disolución, la pérdida de eficacia se reduce hasta un valor del 14,7%. Sin embargo, si se calcula la pérdida de eficacia como la suma de los %E observados para los diferentes sistemas binarios ion/As considerados, se obtendría que para el sistema multicomponente con fosfato la pérdida de eficacia esperable sería del 83,7%, Sin embargo, si no se tiene en cuenta el fosfato el valor se reduciría hasta el 33,1%.

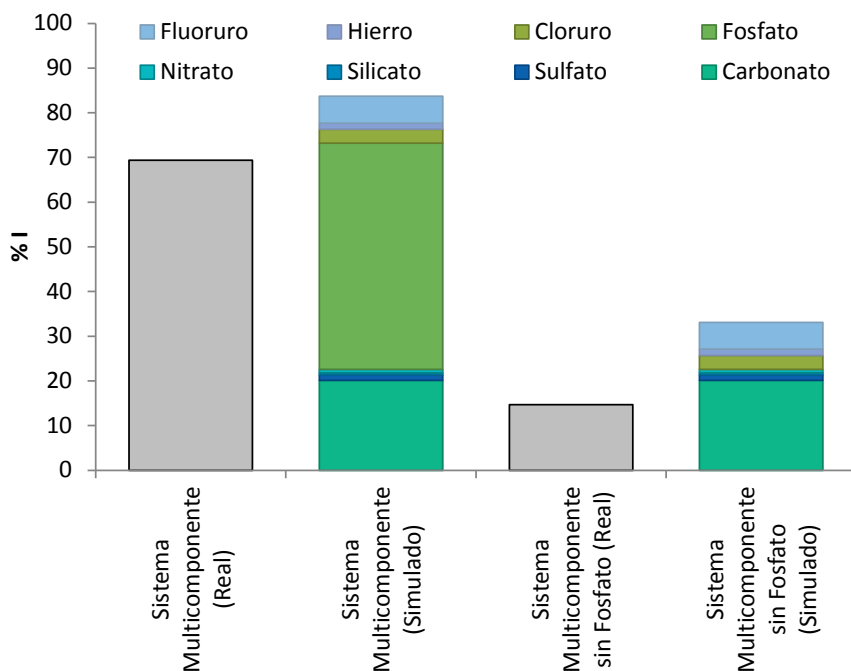


Figura 3.26. Inhibición de la adsorción de arsénico con el material CS-F3 bajo diferentes escenarios.

Estos resultados muestran que la competencia de los diferentes iones con respecto al arsénico es diferente en sistemas binarios y en sistemas multicomponente. Este hecho es razonable ya que la coexistencia de todas las especies y la aparición de nuevas interacciones entre ellas, es previsible que afecte a los resultados de competición observados cuando únicamente están presentes el arsénico y el ión objeto de estudio. Sin embargo, si se compara la diferencia entre los valores de %I para los sistemas multicomponente con y sin fوسفato (barras azules) con los obtenidos para ambos sistemas como suma de las contribuciones individuales (barras compartimentadas), se encuentra que en ambos casos la contribución del fوسفato a la pérdida de eficacia es próxima al 50%. Estos resultados permiten concluir que el comportamiento del fوسفato es independiente de la presencia de otras especies en el medio. Este hecho permite sugerir que los fenómenos competitivos entre el arsénico y el fوسفato y entre el arsénico y los demás iones analizados podrían ser de distinta naturaleza. Sin embargo, sería necesario un estudio más profundo para confirmar dicha hipótesis.

Por lo tanto el material CS-F3 resulta de gran utilidad en la eliminación de As(V) de aguas subterráneas que no contengan fosfato o su concentración sea muy baja respecto a la del arsénico. Si nos encontramos con aguas que tengan presencia de fosfato hay dos posibles alternativas:

- i) sbredimensionar el sistema para eliminar ambas especies de forma simultánea con el objetivo de garantizar que se alcanzan los niveles admisibles por la legislación.
- ii) seleccionar un pretratamiento para la eliminación selectiva de fosfato. Del análisis de la bibliografía se concluye que la separación arsénico/fosfato sigue siendo un reto debido a la similitud entre ambas especies.

3.3.2 Análisis de la etapa de regeneración y reutilización del adsorbente

A continuación se describirán los principales resultados y conclusiones obtenidos tras la realización de las Tareas 5 a 7 descritas en la Sección 3.2.4.

Tarea 5. Selección del agente de desorción

La desorción del arseniato previamente adsorbido en un determinado material adsorbente puede verse afectada por diversas variables de operación como el tiempo de contacto, el pH, la concentración del agente de desorción, las características del adsorbente y las propiedades del adsorbato (*Gosh et al., 2004; Jackson y Miller, 2000*). La Tabla 3.7 recopila información sobre los diferentes trabajos publicados en la bibliografía en los que se estudia la etapa de desorción en procesos de eliminación de arsénico empleando diferentes materiales adsorbentes.

Como se puede observar en la Tabla 3.7, los agentes de adsorción se pueden clasificar en tres categorías principales: ácidos (HNO_3 , HCl y H_2SO_4), bases (NaOH) y sales (Na_2CO_3 , Na_2HPO_4 , NaHCO_3 , Na_2CO_3 , etc.) en rangos de concentración entre 0,01 y 3 M. Asimismo, los tiempos de contacto habitualmente empleados en procesos de desorción varían desde horas hasta varios días. La eficacia de la desorción es variable y depende de las condiciones de operación seleccionadas. Sin embargo, en un número muy reducido de los trabajos analizados se evaluó la capacidad de adsorción de As(V) del material regenerado.

Tabla 3.7. Estudios de desorción de As(V) cuando se emplean diferentes nanomateriales adsorbentes.

Material	Desorbente	Desorción (%)	Re-adsorción (%)	Ref.
Gel de sílice modificado	HNO ₃ 3 M	94,8	-	<i>Fan et al., 2012</i>
	HCl 3 M	95,2	-	
Maghemita	NaOH 1 M	100	-	<i>Tuutijärvi et al., 2012</i>
	Na ₂ CO ₃ 0,1 M	80	-	
Celulosa modificada con grupos amino	NaCl 0,1 M	99,9	97	<i>Anirudhan et al., 2010a</i>
	NaOH 0,1 M	96	98	
Chitosan	H ₂ SO ₄ 0,05 M	36	-	<i>Saha y Sarkar, 2012</i>
	NaOH 0,05 M	99	-	
NPMs recubiertas de grupos fosfonio	NaOH 0,01 M	89,4	-	<i>Badruddoza et al., 2013</i>
	Na ₂ HPO ₄ 0,01 M	38,5	-	
	NaHCO ₃ 0,01 M	39,9	-	
	Na ₂ CO ₃ 0,01 M	64	-	
Carbón activado	NaOH 0,5 M	100	-	<i>Di Natale et al., 2013</i>
	NaCl 0,5 M	100	-	
	NaNO ₃ 0,5 M	100	-	
Óxido de hierro recubierto	NaOH 2,5 M	98,8	98.8	<i>Kundu y Gupta, 2006</i>
sílice funcionalizada	HCl 1 M	99	87	<i>Yokoi et al., 2004</i>
Akaganeite	NaOH 0,01 M	75	75	<i>Deliyanni et al., 2003</i>

Esta tarea tiene como objetivo evaluar la eficacia del proceso de regeneración del material CS-F3 previamente cargado con As(V) (concentración en el sólido aproximada de $20,9 \text{ mg As g}^{-1}$) cuando se emplean disoluciones de HCl y NaOH $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ como agentes de desorción y diferentes tiempos de contacto (1-15 horas) entre el sólido y el líquido. Asimismo, se analizó la estabilidad de la funcionalización superficial del material a través del seguimiento de la lixiviación de hierro procedente de la funcionalización superficial F3, de la evolución de los valores del potencial zeta superficial de las nanopartículas en suspensión tras la etapa de desorción y de la eficacia de adsorción del material sometido a desorción. Asimismo se evaluó la posible elución de arsénico retenido en los poros del material mediante el contacto con agua. El procedimiento experimental se describió de forma detallada en la Sección 3.2.4.

En la Figura 3.27 se muestran los valores medios de los porcentajes de desorción (%D) obtenidos tras el contacto del material CS-F3 con agua y con las disoluciones ácidas y básicas para los diferentes tiempos de contacto seleccionados.

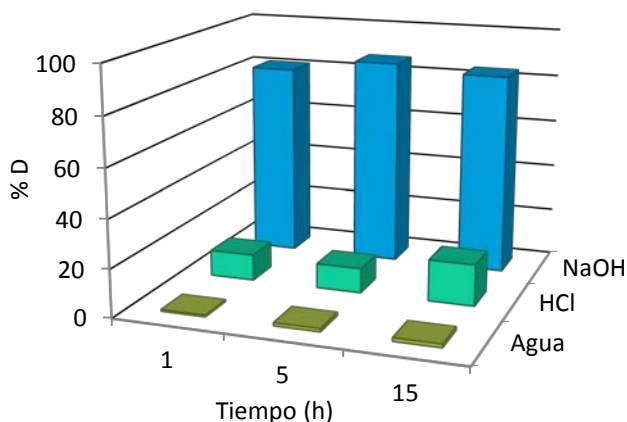


Figura 3.27. Eficacia en la desorción de arseniato del sólido CS-F3 empleando agua, NaOH $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ y HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ($q_e=20,9 \text{ mg g}^{-1}$; $V_d=15 \text{ mL}$; $m_d=15 \text{ mg}$).

A partir de los resultados mostrados en la Figura 3.27 se concluye que la desorción de arseniato es dependiente del pH, como cabía esperar de la fuerte influencia de esta variable sobre el equilibrio de adsorción para el sistema As(V)/CS-F3; el pH afecta tanto a la especiación del arsénico en disolución como a la carga superficial específica del material asociada a la funcionalización superficial. Un comportamiento similar ha sido observado para otros adsorbentes funcionalizados tales como celulosa modificada con grupos amino,

nanopartículas de Chitosan o NPMs recubiertas de grupos fosfonio (*Anirudhan et al., 2010a; Anirudhan et al., 2010b; Saha y Sarkar, 2012; Badruddoza et al., 2013*). Por otro lado el proceso de desorción en las condiciones estudiadas no se ve afectado por el tiempo de contacto, alcanzándose las condiciones de equilibrio en tiempos iguales o inferiores a 1 hora.

Cuando el material previamente cargado se pone en contacto con agua a modo de ensayo en blanco, se produce una baja liberación de arsénico (<1,5%), lo que confirma el efecto insignificante del agua en la elución de arsénico, además no se observa liberación del hierro presente en la funcionalización superficial (F3), lo que confirma la estabilidad del material. Este comportamiento se asocia al favorable equilibrio de adsorción As(V)/CS-F3 observado en condiciones de pH neutro (*Saiz et al., 2014a; Tuutijärvi et al., 2012*). Los porcentajes de desorción promedio obtenidos con 0,05 mol L⁻¹ de HCl y NaOH fueron 17,2% y 84%, respectivamente. Por lo tanto, al mismo nivel de concentración del agente de desorción, el hidróxido de sodio es aproximadamente 5 veces más eficaz que el ácido clorhídrico. Los prometedores resultados obtenidos con NaOH se atribuyen a la tendencia de la base a neutralizar la acidez de la funcionalización superficial (F3) haciendo que los grupos amino estén desprotonados debido al elevado pH de la disolución (Funcionalización F1).

La Figura 3.28 muestra los porcentajes de adsorción de arseniato obtenidos tras el contacto durante una hora de una disolución con 20 mg As L⁻¹ y el material CS-F3 recién sintetizado (material fresco) y tras la etapa de desorción durante 1 hora con HCl y NaOH. El material CS-F3 se empleó inmediatamente después de la de desorción tras un lavado con agua desionizada.

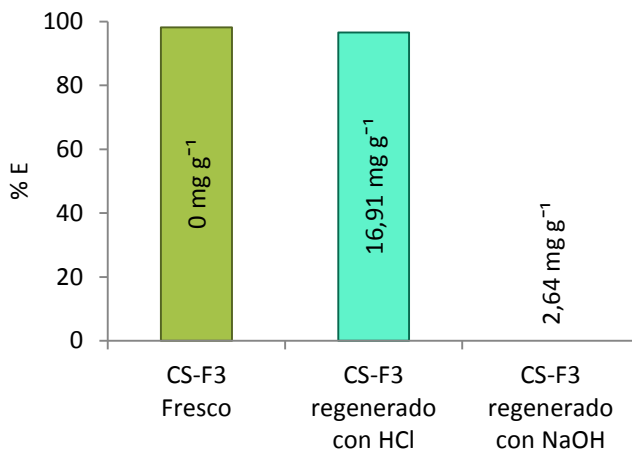


Figura 3.28. Comparación de la eficacia de adsorción de arseniato con el material CS-F3 recién sintetizado y tras la etapa de desorción con HCl y NaOH ($C_i=20 \text{ mg L}^{-1}$; $V=15 \text{ mL}$; $m=15 \text{ mg}$). Los valores dentro o encima de las barras representan la concentración de arsénico en el sólido antes de la etapa de adsorción (q_0).

Se observa que, a pesar de las bajas eficacias de desorción obtenidas empleando HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (<20%) como agente de desorción, los porcentajes de adsorción de As(V) son prácticamente iguales a los obtenidos con el sólido fresco (>96%). Este comportamiento se explica de acuerdo a dos razones: i) la carga superficial del material tratado con HCl no se ve afectada y, ii) el bajo valor de la concentración de arsénico en la superficie del sólido tras la etapa de desorción ($16,91 \text{ mg As(V) g}^{-1}$) en comparación con la capacidad máxima de adsorción observada para el material CS-F3, $121 \pm 4,1 \text{ mg As(V) g}^{-1}$ (Saiz *et al.*, 2014a). El valor teórico del porcentaje de eliminación de arsénico, calculado con la Ecuación (3.1) combinada con la expresión de la isoterma de Langmuir (Ec. 3.4) y con los parámetros característicos mostrados en la Tabla 3.1 ($q_m=121 \pm 4,1 \text{ mg g}^{-1}$ y $K_L=0,383 \pm 0,066 \text{ L mg}^{-1}$), es de aproximadamente un 94%, el cual es similar al valor experimental observado en la Figura 3.28. Por tanto, se puede concluir que bajo las condiciones de operación seleccionadas, el material CS-F3 tratado con HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, a pesar de su bajo rendimiento de desorción, mantiene, al menos parcialmente, la funcionalización F3 no viéndose afectado por limitaciones de equilibrio en la etapa de adsorción.

Cuando el material tratado con NaOH $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ se reutilizó, el porcentaje de adsorción de arsénico resultó ser insignificante, tal y como se observa en la Figura 3.28. Tal y como se había mencionado al analizar los resultados de

desorción mostrados en la Figura 3.27, el NaOH neutraliza la acidez de la funcionalización F3 obteniendo nuevamente un material con funcionalización F1 donde los grupos amino se comportan como bases débiles con carga neutra o negativa que no son capaces de adsorber los aniones arseniato tal y como se había demostrado en el análisis de la etapa de adsorción (Saiz *et al.*, 2014b; Saha y Sarkar, 2012). Asimismo la Figura 3.29 muestra la medida del potencial zeta del material CS-F3 justo después de ser sintetizado y después de su regeneración con ácido clorhídrico e hidróxido de sodio. Dichas medidas se realizaron mediante la suspensión de los materiales en agua desionizada.

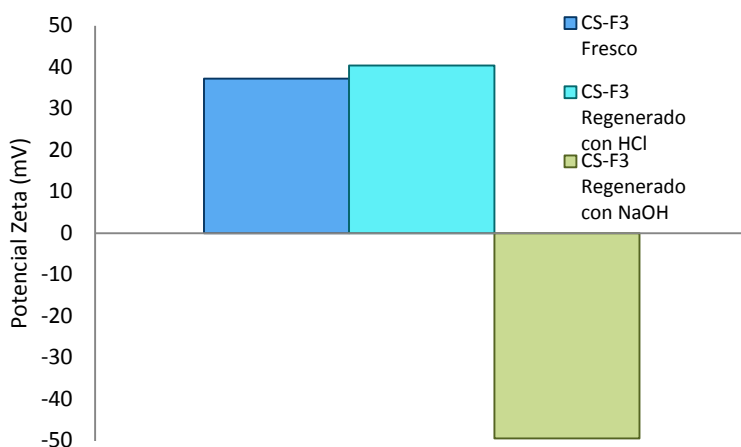


Figura 3.29. Comparación de los valores de potencial zeta para el sólido CS-F3 recién sintetizado y tras la etapa de desorción en medio ácido y básico.

A partir de los valores de potencial zeta mostrados en la Figura 3.29 se observa que el material CS-F3 recién sintetizado y el sólido agotado tratado con HCl presentan valores positivos de potencial zeta en torno a 36,5 mV. De este modo se confirma la carga superficial positiva de ambos materiales y por tanto su capacidad de adsorción de oxoaniones arseniato, como se observa en los datos presentados en la Figura 3.28. Por otro lado, el material tratado con NaOH mostró valores de potenciales zetas negativos, próximos a -53 mV, que son reflejo de la carga superficial negativa del material, y explican su nula capacidad de re-adsorción debido a los efectos de repulsión. Asimismo, los valores de potencial zeta superiores a ± 25 mV obtenidos para los sólidos regenerados, confirman su estabilidad frente a posibles fenómenos de agregación (Honary y Zahir 2013; Jacobs *et al.*, 2000).

Yokoi et al. (Yokoi et al, 2004) observaron y cuantificaron la liberación de hierro en la etapa de desorción de arseniato cuando se contacta una disolución de HCl 4 mol L⁻¹ con un material de sílice mesoporosa con una funcionalización similar al CS-F3. La Figura 3.30 muestra la evolución de la concentración de hierro en las disoluciones empleadas en la etapa de desorción cuando se pone en contacto el material CS-F3 con agua, HCl 0,05 mol L⁻¹ y NaOH mol L⁻¹ durante distintos tiempos.

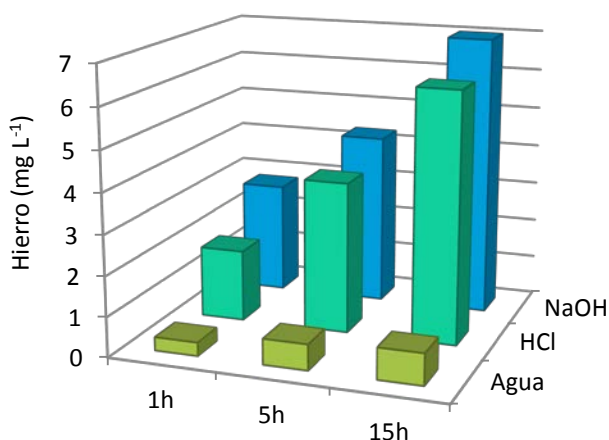


Figura 3.30. Influencia del tiempo de contacto y del agente de desorción en la lixiviación de hierro del material CS-F3.

Se observa que la concentración de hierro en agua, tras el contacto durante 15 horas con el sólido CS-F3 es menor de 0,5 mg L⁻¹ confirmando así la estabilidad en condiciones de pH neutro del material funcionalizado, como ya se mencionó en la etapa de adsorción. Por otra parte, se observa que la concentración de hierro en las disoluciones de desorción aumenta con el tiempo de contacto de manera similar para ambos agentes de desorción, alcanzándose valores de concentración entre 2 y 7 mg L⁻¹. La lixiviación en medio ácido del hierro coordinado a los grupos alcóxilano se puede explicar por la inestabilidad de los complejos organometálicos bajo condiciones ácidas fuertes que provocan la protonación de aminas. En el trabajo de Vasiliev et al. (Vasiliev et al., 2009) se evaluó la lixiviación de diferentes elementos metálicos (Cu, Zn, Ni, Pb y Cd) previamente coordinados a compuestos aminoalcóxilanos anclados en materiales porosos. A pesar de que los porcentajes de lixiviación de los metales dependían fuertemente del metal coordinado y de las condiciones de pH del medio, en todas las situaciones estudiadas los valores variaron en el intervalo

entre el 45% y el 100% cuando se empleaba ácido acético $1,7 \text{ mol L}^{-1}$ como acidificante. Aunque en el caso del contacto con un agente básico, se podría pensar en que se produce la precipitación del hierro trivalente en forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, experimentalmente y a nivel cualitativo no se ha podido confirmar la formación de dicho precipitado porque las suspensiones del material CS-F3 y de hidróxido férrico tienen una apariencia muy similar. Analizando de forma conjunta los resultados relativos a la eficacia de desorción, a la eficacia de adsorción del material sometido a desorción, los valores de potencial zeta y la lixiviación de hierro durante la etapa de desorción se pueden deducir las siguientes conclusiones:

- i) La pérdida de hierro del material CS-F3 tratado con HCl se asocia a una pérdida progresiva de la funcionalización F3 a medida que aumenta el tiempo de contacto; asimismo el material quedaría parcialmente funcionalizado con un nivel F2 debido a la protonación de los grupos amino por contacto con la disolución ácida. Tal y como se observa en los resultados de reutilización, la pérdida parcial de la funcionalización F3 podría no afectar a la eficacia del proceso en bajo número de ciclos de adsorción/desorción ya que el material CS-F2 también posee la capacidad de adsorber arseniato. Sin embargo, este material tiene valores más bajos de la capacidad máxima de adsorción, ($45,5 \pm 2,0 \text{ mg As(V) g}^{-1}$), hecho que podría afectar el rendimiento a largo plazo y la selectividad del proceso (*Saiz et al., 2014b*). Es por ello que el material sometido a desorción con HCl necesite de ser regenerado mediante una etapa de re-funcionalización F3 con FeCl_3 para recuperar las propiedades del material CS-F3 original.
- ii) Igualmente la lixiviación de hierro cuando se pone en contacto el material CS-F3 con NaOH es un indicador de la pérdida progresiva de la funcionalización F3. Sin embargo, como la eficacia de la desorción es independiente del tiempo de contacto, el control de este parámetro resulta decisivo para minimizar la pérdida progresiva de la funcionalización F3. Las condiciones básicas de la etapa de desorción provocan que los grupos amino vuelvan a su forma básica, nivel de funcionalización F1. Es por ello que el material sometido a desorción con NaOH necesite de ser regenerado mediante dos etapas de re-funcionalización F2 con HCl y F3 con FeCl_3 para recuperar las propiedades del material CS-F3 original.

Tarea 6. Influencia de la concentración del agente de desorción

Esta sección tiene como objetivo evaluar la influencia de la concentración del agente desorción, tanto para el HCl como para el NaOH, siguiendo el procedimiento de adsorción/desorción indicado en el apartado anterior. En el caso de HCl, la eficacia en el proceso de desorción se demostró que era moderada, por lo que el estudio se llevó a cabo mediante el aumento de la concentración de HCl en el intervalo entre $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ y 4 mol L^{-1} . La reutilización del material se realizó tras una etapa de re-funcionalización F3 del material tal y como se había concluido en la Tarea 5. El estudio de la influencia de la concentración de NaOH se llevó a cabo empleando valores de concentración en el intervalo entre $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ y $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ y reduciendo el tiempo de contacto a tiempos entre 15 y 60 minutos. La reutilización del material se realizó tras someter al material CS-F3 a una (F2) o a dos (F2+F3) etapas de re-funcionalización tal y como se había concluido en la Tarea 5. La selección de las condiciones del estudio se fundamenta en el hecho de que el contacto de materiales que están formados por sílice mesoporosa con soluciones alcalinas concentradas durante tiempos elevados, puede afectar la estructura del sólido, lo que puede limitar la aplicabilidad del material a largo plazo (Pham *et al.*, 2012; Saha y Harkar, 2012). Pham y colaboradores (Pham *et al.*, 2012) observaron que bajo condiciones alcalinas fuertes se produce una disolución de las partículas de sílice entre 2% y 5% en menos de 30 minutos. Además, la presencia de grupos aminoalcoxisilanos, puede aumentar la velocidad de disolución de la sílice hasta tres veces, debido al elevado pH básico localizado en la superficie de la sílice, causada por la basicidad natural de los grupos amino (Pham *et al.*, 2012). Por ello se concluye que la estabilidad del proceso a largo plazo requiere de la minimización del tiempo de contacto y de la concentración de NaOH en la disolución de regeneración.

Comenzando con los resultados obtenidos cuando se emplea HCl, las Figuras 3.31 a 3.34 muestran respectivamente, los resultados correspondientes a la eficacia de las etapas de desorción y de re-adsorción así como a la lixiviación de hierro cuando se varía la concentración de ácido clorhídrico en el rango entre 0 y 4 mol L^{-1} .

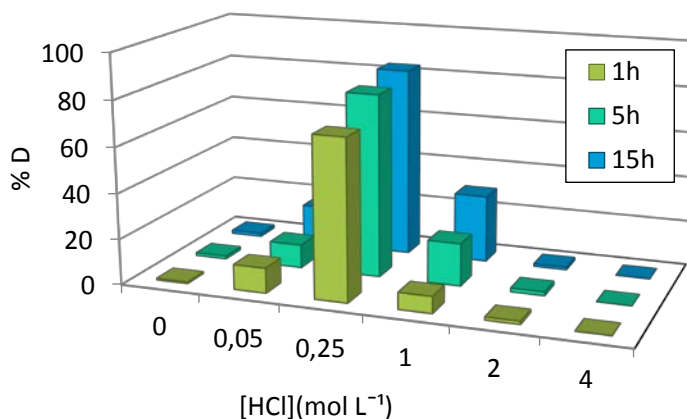


Figura 3.31. Influencia de la concentración de HCl y del tiempo de contacto en el porcentaje de desorción de As(V). ($q_e=20,34\pm1,52$ mg g⁻¹; $V_d=15$ mL; $m_d=15$ mg)

Bajo las condiciones de operación seleccionadas, la desorción de arsénico se ve fuertemente influenciada por la concentración de ácido clorhídrico y débilmente afectada por el tiempo de contacto. El porcentaje de desorción de As(V) alcanza un valor máximo de 83,5% cuando se emplea una concentración de HCl de 0,25 mol L⁻¹ después de 15 horas de contacto. Sorprendentemente, para concentraciones de HCl superiores a 0,25 mol L⁻¹ la concentración de As(V) en la disolución de regeneración disminuye cuando la concentración el ácido aumenta, alcanzando valores cercanos a cero para los niveles más altos de concentración. Además, se observa un cierto nivel de coloración de la solución de desorción, cuando se emplean concentraciones de HCl superiores a 2 mol L⁻¹ que podrían estar relacionados con fenómenos de degradación del material.

A partir del análisis de los resultados obtenidos para la reutilización de los materiales sometidos a un ciclo de desorción con HCl y a una etapa de refuncionalización F3 que se muestran en la Figura 3.31, se pueden deducir las siguientes conclusiones:

- i) El material tratado con disoluciones que contienen concentraciones de HCl menores que 1 mol L⁻¹ mantiene la capacidad de adsorber el arsénico, de forma similar a lo observado para el material CS-F3 recién sintetizado.

- ii) Los porcentajes de re-adsorción disminuyeron del 96,2% al 66,6% cuando la concentración de HCl varía de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ a 1 mol L^{-1} .
- iii) A concentraciones de HCl superiores a 1 mol L^{-1} parece producirse un daño o modificación en la estructura del material o en la funcionalización superficial, ya que el rendimiento de adsorción disminuye hasta valores próximos a cero.

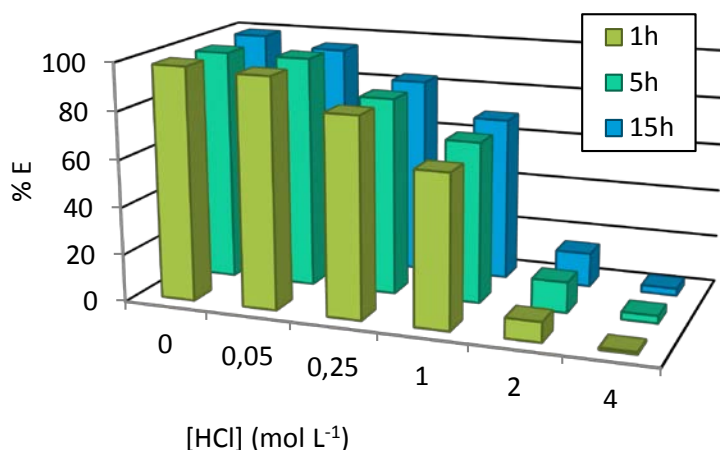


Figura 3.32. Evolución de los porcentajes de adsorción de As(V) con el material CS-F3 fresco y los materiales previamente tratados con HCl a distintos tiempos y concentraciones ($C_i=20 \text{ mg L}^{-1}$; $V_a=15 \text{ mL}$; $m_a=15$).

Del análisis de los resultados relacionados con la lixiviación de hierro durante la etapa de desorción en medio ácido mostrados en la Figura 3.33, no resulta evidente establecer una correlación válida para todo el rango de las condiciones de operación entre la liberación de hierro y el comportamiento observado en las etapas de desorción y reutilización del material regenerado. A valores de concentración de HCl inferiores a $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, la liberación de hierro y la desorción de arsénico crecen a medida que aumenta la concentración de ácido. En condiciones ácidas fuertes, la concentración de hierro en la disolución de desorción alcanza valores alrededor de 25 mg L^{-1} que son similares a la concentración inicial de hierro sobre el sólido, reportados por Yokoi (*Yokoi et al, 2004*), tras el tratamiento con ácido 4 M, en el que obtuvieron 31 mg L^{-1} , bajo condiciones de desorción (relación sólido/líquido, tiempo de contacto, etc.) similares a las empleadas en esta tesis.

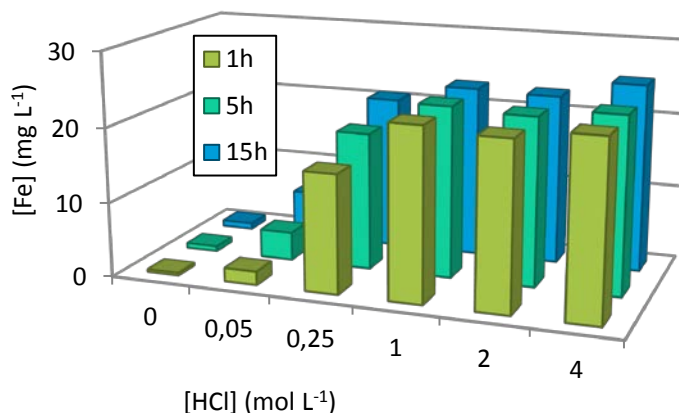


Figura 3.33. Influencia de la concentración de HCl y el tiempo de contacto en la lixiviación de hierro del material CS-F3.

Finalmente, se estudió el posible deterioro de la funcionalización del material CS-F3 tras el contacto con disoluciones con elevada concentración de HCl. En los experimentos de desorción con disoluciones de HCl con concentraciones superiores a 1 mol L^{-1} , no se detectó mediante el método analítico del arseniato-molibdato la presencia de As(V) en la disolución de desorción tras su contacto con el material cargado. Por ello se determinó la concentración total de arsénico en dichas disoluciones mediante espectroscopia de ICP-OES, con el propósito de evaluar la potencial reducción de arseniato a especies como arsenito o arsina. Los resultados se muestran en la Figura 3.34.

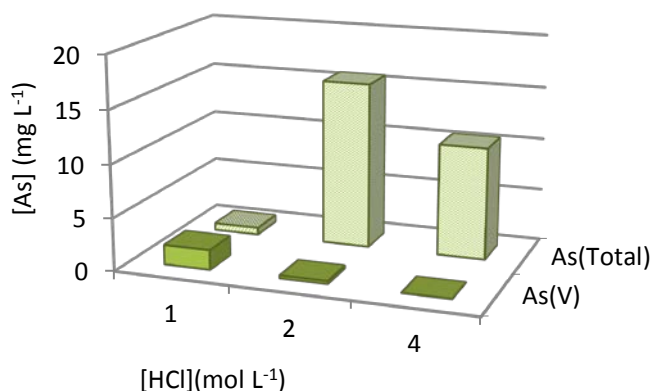
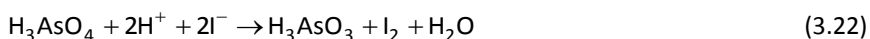


Figura 3.34. Comparación de las concentraciones de As(V) (método arseniato-molibdato) y arsénico total (espectroscopia de ICP-OES) después de 15 horas de contacto del material CS-F3 cargado ($q_e = 20,34 \pm 1,52 \text{ mg g}^{-1}$) con las disoluciones de HCl 1, 2 y 4 mol L^{-1} .

En el caso en el que se empleó HCl 1 mol L⁻¹, los resultados analíticos muestran valores similares para la concentración total de arsénico y la concentración de As(V), lo cual indica que no está teniendo lugar la reducción de As(V) a As(III). Para las concentraciones de HCl superiores a 2 mol L⁻¹, la reducción de arseniato a arsenito se confirma por la diferencia entre las concentraciones de As(V) (muy próximas a cero) y la concentración total de arsénico (llegando a valores de 15,8 mg L⁻¹). Se sabe que en exceso de HCl (concentración ≈ 3 mol L⁻¹) el arseniato se reduce a arsenito en presencia de un agente reductor, como puede ser el anión yoduro, de acuerdo a la siguiente reacción redox (Dick, 1979):



Las evidencias analíticas, la coloración de la disolución tras la desorción y la pérdida de la capacidad de adsorción del material, permiten concluir que a concentraciones elevadas de HCl se producen procesos redox que afectan a la estabilidad de los grupos funcionales anclados en la superficie del sólido. Sin embargo para confirmar la hipótesis propuesta, se requiere un estudio más profundo y riguroso de la química de la funcionalización superficial antes y después de la etapa de desorción. Estos resultados son coincidentes con la bibliografía donde se demuestra que los materiales de sílice mesoporosa son atacados por contacto con ácidos minerales siendo dicho ataque dependiente de la concentración del ácido y del tiempo de contacto (Pham *et al.*, 2012; El Mourabit *et al.*, 2012).

La Figura 3.35 muestra los valores del porcentaje de desorción de As(V) cuando dicha etapa se lleva a cabo en condiciones alcalinas.

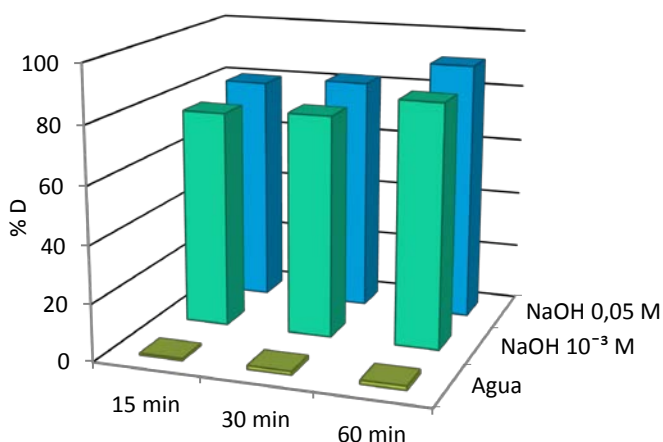


Figura 3.35. Influencia de la concentración de NaOH y del tiempo de contacto en la eficiencia en la etapa de desorción de As(V) ($q_e=21,79\pm0,25$ mg g⁻¹; $V_d=15$ mL; $m_d=15$ mg).

Los valores del porcentaje de desorción en torno al 90% confirman que la desorción de As(V) del material CS-F3 se puede realizar de manera eficaz en 30 minutos empleando una disolución de NaOH 10⁻³ mol L⁻¹. Asimismo se observa que la eficacia del proceso de desorción no se ve mejorada con el aumento de la concentración de NaOH hasta valores de 0.05 mol L⁻¹. Al final del proceso de desorción se detectaron valores de concentración de hierro de 1,7 mg L⁻¹ y 0,4 mg L⁻¹ para los experimentos realizados durante 30 minutos de contacto y con concentraciones de NaOH de 0,05 mol L⁻¹ y 10⁻³ mol L⁻¹, respectivamente. Se observa por tanto una ligera influencia de la concentración del agente de desorción en la lixiviación de hierro. Asimismo estos valores son inferiores a los mostrados en la Figura 3.30 para tiempos de desorción mayores, confirmando así la importancia del tiempo de contacto sobre la estabilidad de la funcionalización F3.

Finalmente, la Figura 3.36 muestra los resultados relativos a la adsorción de As(V) cuando se reutilizan los materiales tratados con NaOH a diferentes concentraciones tras ser sometidos a una (F2) o dos (F2+F3) etapas de regeneración.

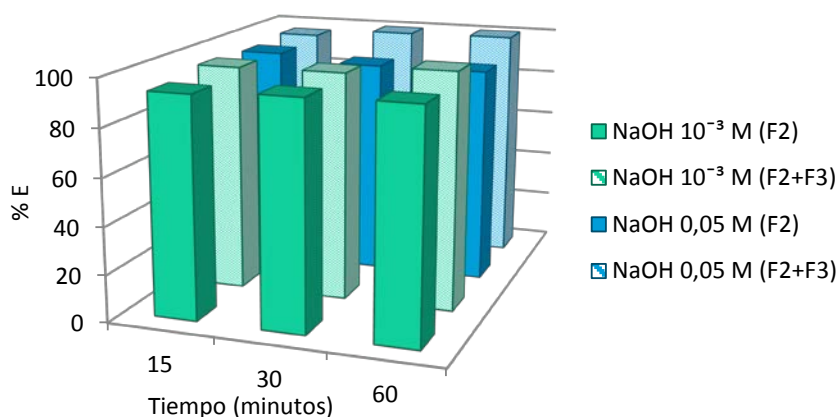


Figura 3.36. Comparativa de la capacidad de adsorción de As(V) del material CS-F3 sometidos a desorción con diferentes concentraciones de NaOH y regenerados mediante una (F2) o dos (F2+F3) etapas de re-funcionalización ($C_i=20 \text{ mg L}^{-1}$; $V_a=15 \text{ mL}$; $m_a=15 \text{ mg}$).

Bajo las condiciones de operación seleccionadas, se obtuvieron porcentajes de adsorción de As(V) en torno al 90%, independientemente del tiempo de contacto, la concentración de NaOH empleada en la etapa de desorción y del nivel de re-funcionalización del material. Como se discutió previamente, se espera que para un uso prolongado de los materiales en la eliminación de arsénico, el nivel de re-funcionalización pueda tener mayor influencia sobre la eficacia del proceso debido a las limitaciones impuestas por el equilibrio a mayores niveles de concentración en el sólido.

Comparando los resultados obtenidos tras las etapas de regeneración y reutilización bajo condiciones ácidas y básicas se concluye que:

- La concentración del agente de desorción y el tiempo de contacto son menores que los empleados en otros trabajos disponibles en la bibliografía para lograr eficacias similares.
- Se lograron rendimientos similares para la desorción (80-90%) con HCl $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ o NaOH $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.
- Cuando se utiliza NaOH en la etapa de desorción del material debe ser regenerado mediante re-funcionalización con al menos HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

- iv) Los materiales descargados bajo cualquiera de las condiciones ácidas o alcalinas deben ser regenerados por lavado con FeCl_3 para reintroducir el hierro y asegurar así la selectividad del material.

Tarea 7. Análisis de la estabilidad del adsorbente en ciclos consecutivos de adsorción/desorción/regeneración

Con el objetivo de evaluar la posible pérdida de eficacia del material CS-F3, en esta sección se estudia el comportamiento del sólido tras ser sometido a ciclos consecutivos de adsorción/desorción/regeneración empleando $\text{NaOH } 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ y bajos tiempos de contacto, seleccionados en base a los satisfactorios resultados obtenidos en la Tarea 6. Para ello se sigue la misma metodología experimental empleada en experimentos anteriores. Se empleará el material resultante de la etapa de desorción tras ser regenerado mediante una (F2) o dos (F2+F3) etapas de re-funcionalización. En todos los casos se emplearon 15 mg de adsorbente y 50 mL de disolución con una concentración de arsénico de 5 mg L^{-1} . Los porcentajes de adsorción y desorción son evaluados a través de dos enfoques experimentales diferentes:

Opción 1. Realizando ciclos consecutivos en los que se alternan las etapas de adsorción/desorción seguidas de una etapa de re-funcionalización F2 (Figura 3.37.a) o de dos etapas de re-funcionalización F2+F3 (Figura 3.37.b).

Opción 2. Realizando ciclos consecutivos que consisten en la realización de varias etapas de adsorción consecutivas seguidas de una etapa de desorción seguida de dos etapas de re-funcionalización F2+F3 (Figura 3.38).

Se puede observar que después de cinco ciclos de adsorción y desorción, cuando solo se lleva a cabo un paso de re-funcionalización (F2) (Figura 3.37.a), los porcentajes de adsorción y de desorción disminuyen en torno a un 12,9% y a un 28,2%, respectivamente. En el caso de regenerar el material mediante una re-funcionalización en dos pasos (F2+F3) (Figura 3.37.b) se obtienen resultados similares, observándose reducciones en los rendimientos de adsorción y de desorción del 5,7% y del 26%, respectivamente. El similar comportamiento de ambos materiales regenerados con diferente nivel de funcionalización superficial se justifica en base a la similitud de los equilibrios de adsorción para los sistemas $\text{As(V)}/\text{CS-F2}$ y $\text{As(V)}/\text{CS-F3}$ para bajas concentraciones de arsénico en el sólido tal y como indican las constantes de adsorción de Langmuir de ambos materiales: $K_L (\text{CS-F2})=0,344 \text{ mg L}^{-1}$ y $K_L (\text{CS-F3})=0,383 \text{ mg L}^{-1}$.

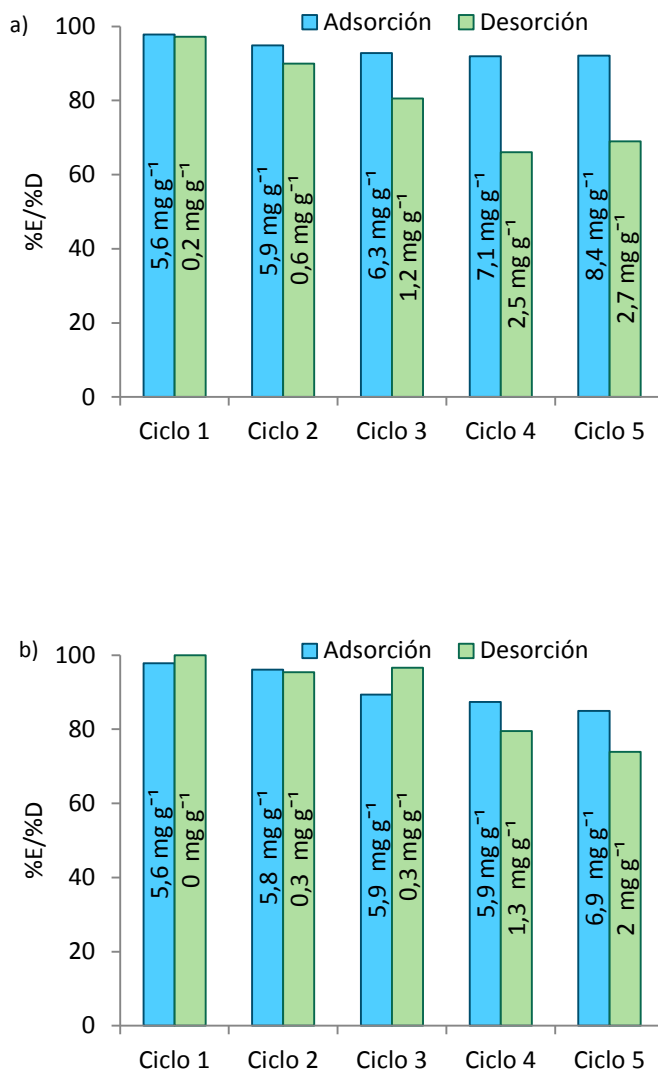


Figura 3.37. Evolución de las eficacias de adsorción/desorción y de la concentración de As(V) en el sólido CS-F3 (valores dentro de las barras) de acuerdo a la Opción 1: a) material regenerado mediante una etapa de re-funcionalización F2 y b) material regenerado mediante dos etapas de re-funcionalización F2+F3.

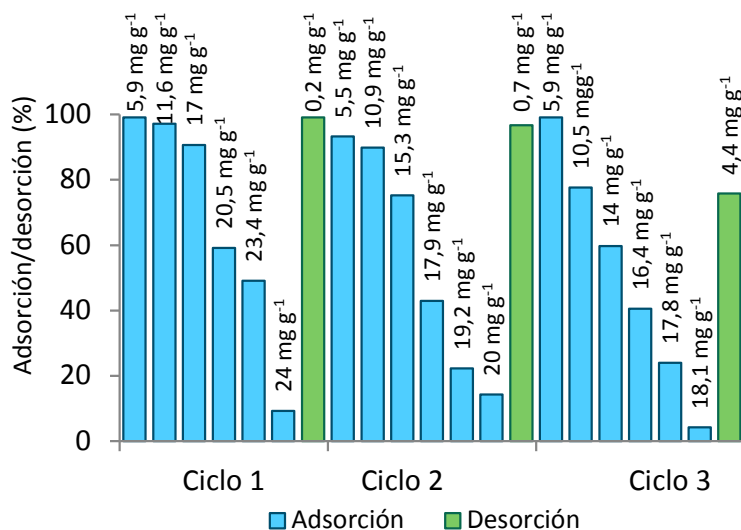


Figura 3.38. Evolución de las eficacias de adsorción/desorción y de la concentración de As(V) en el sólido CS-F3 de acuerdo a la Opción 2 regenerado mediante dos etapas de re-funcionalización F2+F3.

Finalmente, la Figura 3.38 representa la eficacia del proceso cuando el material CS-F3 se somete a tres ciclos de adsorción/desorción, donde cada ciclo consta de seis etapas de adsorción consecutivas, seguido por la etapa de desorción con $\text{NaOH } 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ y la re-funcionalización F2+F3 entre cada ciclo. De los resultados de adsorción se observa que la concentración de arsénico en el sólido varía entre 24 mg g^{-1} (Ciclo 1) y $18,1 \text{ mg g}^{-1}$ (Ciclo 3). En cada ciclo de carga, se observa que la eficacia de adsorción disminuye durante las 6 adsorciones consecutivas, de un $\approx 100\%$ a un $\approx 10\%$ debido a las limitaciones de equilibrio esperadas en el rango de las condiciones de operación. Teniendo en cuenta las seis etapas de adsorción que se realizan en cada ciclo, los porcentajes globales promedio de adsorción varían del 80% (ciclo 1) al 60% (ciclo 3). Por otra parte, la eficacia de regeneración disminuye de 96% en el primer ciclo al 80% tras el tercer ciclo.

Los resultados obtenidos muestran que en general el material tiene buen comportamiento para la eliminación de As(V) hasta que comienza a verse afectado por las limitaciones del equilibrio. Sin embargo cuando se emplea el material en el tratamiento de aguas con una composición similar de las aguas subterráneas (bajas concentraciones de arsénico y presencia de especies competitivas), cabría esperar desviaciones respecto al comportamiento

observado para el material sometido a ciclos de adsorción/desorción en sistemas monocomponente. En este sentido se evaluó la estabilidad del material CS-F3 frente a ciclos de adsorción/desorción/re-funcionalización F2+F3 bajos tres escenarios diferenciados en los que se empleó:

- i) Disoluciones monocomponente con una concentración inicial de As(V) de 500 $\mu\text{g L}^{-1}$.
- ii) Disoluciones multicomponente con 500 $\mu\text{g As(V) L}^{-1}$ con la composición de las aguas subterráneas simuladas mostrada en la Tabla 3.5.
- iii) Disoluciones multicomponente con la misma composición que en (ii) pero sin fosfato.

La Figura 3.39.a representa la eficacia del proceso cuando el material es sometido a cinco ciclos consecutivos de adsorción empleando las disoluciones descritas anteriormente seguido por una etapa de desorción y re-funcionalización F2+F3. Asimismo se evaluó la variación del tamaño de partícula (Figura 3.39.b) y del potencial zeta (Figura 3.39.c) con el fin de ampliar la información sobre la estabilidad del material.

Con respecto a la eficacia de la etapa de adsorción mostrada en la Figura 3.39.a, se observa que la eliminación de arsénico se mantiene en torno al 100% tras cinco ciclos consecutivos de adsorción cuando se emplean disoluciones monocomponente de arseniato. Al trabajar con sistemas multicomponente conteniendo fosfato, se obtiene un porcentaje de eliminación empleando el sólido fresco cercano al 70% que va disminuyendo hasta valores próximos a cero tras el cuarto ciclo consecutivo de adsorción. Este comportamiento viene justificado por el equilibrio de adsorción más desfavorable observado para sistemas multicomponentes (ver Sección 3.3.1).

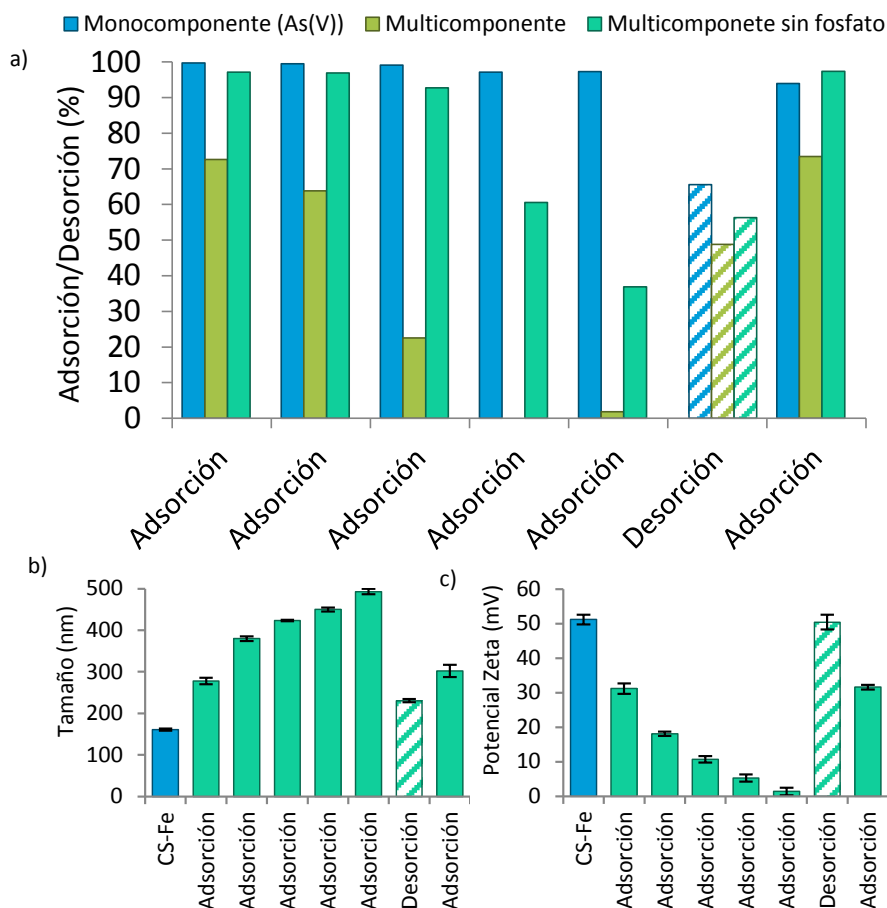


Figura 3.39. Evolución de las eficacias de adsorción/desorción (a), tamaño de partícula (b) y potencial zeta (c) cuando se pone en contacto el material CS-F3 con disoluciones monocomponente y multicomponente.

Cuando se elimina el fosfato de las disoluciones problema, los porcentajes de eliminación de arsénico en los tres primeros ciclos de adsorción son similares a los obtenidos para el sistema monocomponente. Para un mayor número de ciclos de adsorción la eficacia del proceso disminuye hasta un 60% en el cuarto ciclo y hasta un 40% en el quinto contacto consecutivo.

En cuanto a los porcentajes de desorción se observan valores que varían de un 66% a un 49% para sistemas monocomponente y multicomponente, respectivamente. Estos valores son sensiblemente más bajos a los observados en la Figura 3.38 en el estudio realizado en sistemas monocomponente con

mayor nivel de concentración de arsénico. El mejor comportamiento del equilibrio de adsorción a bajas concentraciones, permite entender que el equilibrio de desorción para niveles inferiores de concentración de arsénico en el sólido pueda estar desfavorecido en relación a lo observado en niveles de concentración superior. A pesar de los discretos valores de la eficacia de la desorción, al evaluar la eficacia de adsorción del sólido sometido a desorción y a re-funcionalización, se obtuvieron valores similares a los que se lograron en la primera etapa de adsorción, para los tres escenarios analizados.

Por último se evaluó la evolución del tamaño de partícula, Figura 3.39.b, y del potencial zeta, Figura 3.39.c, para el material CS-F3 después de cada una de las etapas de adsorción y desorción para el caso particular de las disoluciones multicomponente sin fosfato. Se puede observar que la evolución de ambas variables sigue una tendencia inversa. El potencial zeta disminuye desde valores cercanos a 50 mV, valor que se obtiene para el material fresco sin contactar con As(V), a valores cercanos a cero tras el quinto contacto consecutivo. Esta evidencia relacionada con la pérdida de carga superficial positiva, permite explicar la disminución de la capacidad de adsorción del material tras varios ciclos de adsorción. Asimismo, la disminución del potencial zeta favorece la interacción entre las partículas justificando el aumento del tamaño de partícula desde 160,9 nm para el material fresco, hasta valores cercanos a 500 nm después del quinto contacto. Por último, cabe mencionar que los valores de tamaño y de potencial zeta tras las etapas de desorción y re-funcionalización son similares a los del material fresco.

3.4 Conclusiones

El objetivo de este capítulo es evaluar la viabilidad técnica de los nanomateriales magnéticos funcionalizados cuando se emplean en la eliminación de arsénico de aguas sintéticas que simulan la composición de aguas subterráneas contaminadas. El capítulo se ha estructurado en dos grandes bloques: i) evaluación técnica de la etapa de adsorción de arsénico empleando los materiales sintetizados y caracterizados en el Capítulo 2 y ii) análisis de viabilidad de las etapas de desorción, regeneración y reutilización del material con mejor rendimiento frente a la adsorción. En el bloque (i) se ha realizado en primer lugar un análisis de viabilidad para evaluar el comportamiento de los diferentes materiales sintetizados frente a la adsorción de As(III) y As(V). En segundo lugar se estudió el equilibrio de adsorción en

sistemas monocomponente y en sistemas multicomponente con una composición similar a la de las aguas subterráneas. Asimismo, se analizó la cinética de adsorción de arsénico bajo diferentes condiciones de operación, tanto a nivel experimental como teórico. En el bloque (II) se seleccionó el agente de desorción más adecuado y se evaluó la influencia de su concentración sobre el proceso de desorción y sobre la estabilidad del material. En segundo lugar se cuantificó la eficacia de adsorción del material regenerado cuando se le somete a ciclos sucesivos de carga y descarga.

Las principales conclusiones que se derivan del análisis del proceso de adsorción de arsénico mediante NPMs se enumeran a continuación:

1. Los diferentes materiales sintetizados (MAG, MCM-41 y CS) y funcionalizados (F1, F2 y F3) fueron probados para la eliminación de As(V) y As(III). De todos ellos, los materiales con las funcionalizaciones F2 y F3, sea cual sea el material base son capaces de eliminar As(V) a pH neutro, debido a las interacciones electrostáticas derivadas de la carga superficial positiva del material y del carácter anionico de las especies de arseniato. Sin embargo, ninguno de los materiales mostró elevada afinidad hacia las especies reducidas debido a que el As(III) está mayoritariamente presente en forma de especies neutras cuando la disolución tiene un pH próximo a la neutralidad.
2. Del análisis de las isothermas de equilibrio, se puede concluir que el material CS-F3 muestra los mejores resultados para la adsorción de As(V) a altas concentraciones. Mientras que para concentraciones bajas los materiales CS-F3, CS-F2 y MAG-F3 muestran un comportamiento bastante similar. Sin embargo, la presencia del hierro coordinado a los grupos funcionales anclados en la superficie del material se plantea como una alternativa para incrementar la selectividad del proceso de eliminación de arsénico frente a otras especies competitivas.
3. Para el material CS-F3 se obtuvieron capacidades máximas de adsorción de As(III) y As(V) de $14,7 \pm 0,3 \text{ mg g}^{-1}$ y de $121 \pm 4,1 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente. Para el material CS-F2 los valores de las capacidades para ambas especies fueron de $7,9 \pm 0,3 \text{ mg As(III) g}^{-1}$ y $45,5 \pm 2,0 \text{ mg As(V) g}^{-1}$, respectivamente. Por su parte para el material MAG-F3 se obtuvo una capacidad máxima de adsorción de As(V) de $20,4 \pm 0,7 \text{ mg g}^{-1}$. En todos los casos el equilibrio de adsorción se describió satisfactoriamente a través de la isoterma de

Langmuir. Adicionalmente el material CS-F3 mostró muy baja sensibilidad frente a la temperatura en el rango entre 288 K y 308 K. Se concluye por tanto que en términos globales el material CS-F3 muestra un mejor comportamiento frente a la adsorción de As(V).

4. En general, cuanto menor es la relación S/L y/o más alta la concentración inicial de arsénico, más lenta es la cinética de adsorción y por lo tanto se requieren tiempos más largos para lograr las condiciones de estado estacionario. Para la relación S/L más elevada (1/1), la influencia de la concentración inicial en la cinética de adsorción es despreciable y se alcanzan condiciones de equilibrio en menos de 5 minutos, con porcentajes de eliminación superiores a 93%. La cinética de adsorción se puede describir satisfactoriamente mediante un modelo cinético de pseudo-segundo orden, hecho que normalmente se asocia a una cinética global controlada por la velocidad de la etapa de adsorción directa.
5. Trabajando en el rango de bajas concentraciones de As(V), $50 \mu\text{g L}^{-1}$ a $1000 \mu\text{g L}^{-1}$, el nanoadsorbente CS-F3 exhibe un mayor rendimiento frente a la adsorción de arseniato en comparación a lo observado para el arsenito, tal y como sucedía en el estudio realizado a mayores niveles de concentración. Los datos de equilibrio se describieron mediante isothermas lineales cuyos parámetros característicos para As(III) y As(V) fueron respectivamente $K_H=2,49 \text{ L g}^{-1}$ y $K_H=278,79 \text{ L g}^{-1}$. La baja eficacia observada en la eliminación de As(III) permite sugerir que el tratamiento de aguas subterráneas contenidas en acuíferos bajo condiciones anaerobias, necesitaría una etapa de oxidación de As(III) a As(V) previa al tratamiento.
6. Los valores del parámetro de equilibrio varían de $K_H=278,8 \text{ L g}^{-1}$ a $K_H=262,3 \text{ L g}^{-1}$ cuando la fuerza iónica varía en el rango entre ≈ 0 a $0,02 \text{ mol L}^{-1}$. Las variaciones del parámetro de equilibrio inferiores al 6% permiten concluir que la fuerza iónica en el rango típico de las aguas subterráneas ($<0,02 \text{ mol L}^{-1}$) tiene una débil influencia sobre el equilibrio de adsorción para el sistema As(V)/CS-F3.
7. El rendimiento de la adsorción de As(V) en sistemas multicomponente con presencia de carbonato, sulfato, silicato, nitrato, fosfato, cloruro, hierro y fluoruro simulando la composición de aguas subterráneas reales, se vio considerablemente afectado en relación a los resultados obtenidos bajo condiciones ideales. El valor del parámetro de equilibrio obtenido a partir de

la isoterma de adsorción de arsénico en sistemas multicomponente fue $K_H=1,82 \text{ L g}^{-1}$ el cual es unas 150 veces más pequeño que el observado en condiciones ideales. Para niveles similares de concentración de arsénico, su porcentaje de eliminación disminuía desde valores próximos al 100% en sistema multicomponente a valores en torno al 30% en presencia de especies competitivas.

8. Finalmente se evaluó la contribución de las diferentes especies potencialmente competitivas a la pérdida de eficacia en la adsorción de As(V) en condiciones reales empleando el material CS-F3. Para ello se evaluaron los porcentajes de eliminación de arsénico en sistemas binarios trabajando con diferentes relaciones molares ion/As(V) para las especies consideradas en el sistema multicomponente. De este análisis se concluyó que el carbonato y el fosfato son los aniones que mostraron una influencia mayor en la reducción de la eficacia en el proceso de adsorción de As(V). La similitud química entre el arsénico y el fosfato hace que la competencia entre ambas especies sea muy fuerte observándose que el porcentaje de eliminación de arsénico varía desde un 99% a un 40% cuando las relaciones molares $\text{PO}_4^{3-}/\text{As(V)}$ varían desde 0,5 a 50. Estos resultados permiten concluir que el diseño del proceso hace necesario considerar la presencia de las especies competitivas, especialmente del fosfato, mediante un sobredimensionamiento del proceso de adsorción o mediante la inclusión de etapas de pre tratamiento que permitan eliminar total o parcialmente las especies competitivas.

Las principales conclusiones que se derivan del análisis de la etapa de regeneración y reutilización del adsorbente se enumeran a continuación:

9. Para la misma concentración de agente de desorción ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) las condiciones alcalinas conducen a mayores rendimientos que los obtenidos en condiciones ácidas, llegando a valores de alrededor de 84% de desorción de As(V), 5 veces más que los mejores valores obtenidos en medio ácido.
10. La desorción/regeneración con HCl en el intervalo entre $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ y 4 mol L^{-1} es dependiente del nivel de concentración de HCl, con una eficacia máxima de 83,5% a $0,25 \text{ mol L}^{-1}$. Para concentraciones superiores a 2 mol L^{-1} de HCl, la cantidad de As(V) desorbido disminuye, alcanzando valores cercanos a cero, hecho que se atribuyó a la posible modificación de los grupos aminopropilo en la superficie, posiblemente por un proceso

redox. La reutilización del material tratado con HCl no requiere la etapa de re-protonación (F2); sin embargo la pérdida de hierro durante la etapa de regeneración sugirió la necesidad de una etapa de re-funcionalización (F3).

11. La desorción en medio alcalino se realizó satisfactoriamente con NaOH 10^{-3} mol L⁻¹ tras 30 minutos de tratamiento, logrando rendimientos en torno al 90%, lo que no se mejoró mediante la utilización NaOH 50 veces más concentrado. Por otra parte, la reutilización del material sometido a desorción en medio básico necesita dos etapas de re-funcionalización para activar los grupos amino en la forma protonada (F2) y para coordinar el hierro liberado (F3) en los grupos funcionales de la superficie.
12. Para el uso prolongado del material CS-F3, después de 5 ciclos de adsorción/desorción usando las condiciones mencionadas anteriormente, la eficacia de desorción disminuyó un 26% valor similar a los obtenidos en otros trabajos encontrados en la bibliografía. Sin embargo, la capacidad de adsorción del material después de varias etapas sólo disminuyó un 5,7%, siendo esta disminución asumible dentro de los márgenes del error experimental observado.
13. Cuando se realiza la adsorción de As(V) bajo condiciones de concentración similares a las que se pueden encontrar en las aguas subterráneas, el rendimiento del proceso varía respecto al obtenido a altas concentraciones. Cuando solo hay presencia de As(V) el proceso se ve muy favorecido, pero con la inclusión de otras especies iónicas, especialmente fosfato y carbonato, el rendimiento del proceso de adsorción disminuye. Por otro lado la etapa de re-funcionalización es capaz de restaurar las propiedades del material, tanto adsorbentes como de tamaño y potencial zeta.

3.5 Referencias

1. Allen, S.J., Gan, Q., Matthews, R., Johnson, P.A. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. *Bioresource Technology*, **2003**, 8:2, 143-152
2. Andreu, J.S., Camacho, J., Faraudo, J., Benelmekki, M., Rebollo, C., Martínez, L.M. Simple analytical model for the magnetophoretic separation of superparamagnetic dispersions in a uniform magnetic gradient. *Physical Review E*, **2011**, 84, 021402.
3. Anirudhan, T.S., Divya, L., Parvathy, J. Arsenic adsorption from contaminated water on Fe(III) coordinated amino functionalized poly (glycidylmethacrylate) grafted TiO₂-densified cellulose. *J Chem Technol Biot*, **2012**, 88, 878-886
4. Anirudhan, T.S., Rijith, S., Suchithra, P. S. Preparation and characterization of iron(III) complex of an amino-functionalized polyacrylamide-grafted lignocellulosics and its application as adsorbent for chromium(VI) removal from aqueous media. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010a**, 115, 2069-2083.
5. Anirudhan, T.S., Suchithra, P.S. Synthesis and Characterization of Iron(III)-Coordinated Amine-Modified Poly(glycidylmethacrylate)-Grafted Densified Cellulose and Its Applicability in Defluoridation from Industry Effluents. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010b**, 49, 12254.
6. Azizian, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2004**, 276(1), 47-52.
7. Badruddoza, A. Z., Shawon, Z. B. Z., Rahman, T., Hao, K. W., Hidajat, K., Uddin, M. S. Ionically modified magnetic nanomaterials for arsenic and chromium removal from water. *Chem. Eng. J.*, **2013**, 225, 607.
8. Baig, A.S., Sheng, T., Hu, Y., Lv, H., Xu, X. Adsorptive removal of arsenic in saturated sand filter containing amended adsorbents, *Ecological Engineering*, 60, **2013**, 345-353.
9. Basu, T., Ghosh, U.C. Arsenic(III) removal performances in the absence/presence of groundwater occurring ions of agglomerated Fe(III)-Al(III) mixed oxide nanoparticles. *J Ind Eng Chem*, **2011**, 17, 834-844.
10. Bortun, A., Bortun, M., Pardini, J., Khainakov, S.A., García, J.R. Effect of competitive ions on the arsenic removal by mesoporous hydrous

- zirconium oxide from drinking water, *Materials Research Bulletin*, 45(11), **2010**, 1628-1634
11. Calace, N., Di Muro, A., Nardi, E., Petronio, B.M., Pietroletti, M. Adsorption isotherms for describing heavy-metal retention in paper mill sludges. *Ind Eng Chem Res*, **2002**, 41, 5491-5497.
 12. Carabante, I. Arsenic (V) Adsorption on Iron Oxide, Implications for Soil Remediation and Water Purification. Luleå University of Technology, **2012**.
 13. Chen, X., Lam, K. F., Zhang, Q., Pan, B., Arruebo, M. and Yeung, K.L.: Synthesis of highly selective magnetic mesoporous adsorbent. *J. Phys. Chem.*, **2009**, 113:22, 9804-9813.
 14. Chien S. H., Clayton, W. R. Application of Elovich Equation to the Kinetics of Phosphate Release and Sorption in Soils. *Soil Science Society America Journal*, **1980**, 44:2, 265-268.
 15. Chowdhury, S.R., Yanful, E.K., Pratt, A.R. Arsenic removal from aqueous solutions by mixed magnetite-maghemite nanoparticles. *Environ Earth Sci*, **2011**, 64, 411-423.
 16. Dabrowski, A. Adsorption: from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science* **2001**. 135, 224.
 17. Deliyanni, E.A., Bakoyannakis, D. N., Zouboulis, A. I., Matis, K. A. Sorption of As(V) ions by akaganeite-type nanocrystals. *Chemosphere*. **2003**, 50, 155.
 18. Di Natale, F., Erto, A., Lancia, A. J. Desorption of arsenic from exhaust activated carbons used for water purification. *J. Hazard. Mater.* **2013**, 260, 451.
 19. Dick, J.G. Química Analítica. *El Manual Moderno S.A.*, Madrid, España. **1979**.
 20. Dixit, S., Hering, J.G.: Comparison of arsenic (V) and arsenic (III) sorption on iron oxide minerals: implications for arsenic mobility, *Environ. Sci. Tech.*, **2003**, 37, 4182-4189.
 21. El Mourabit, S., Guillot, M., Toquer, G., Cambedouzou, J., Goettmann, F., Grandjean, A. Stability of mesoporous silica under acidic conditions. *RSC Advances*. **2012**, 2, 10916.

22. Fan, H.T., Fan, X., Li, J., Guo, M., Zhang, D., Yan, F., Sun, T. Selective removal of arsenic(V) from aqueous solution using a surface-ion-imprinted amine-functionalized silica gel sorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51, 5216.
23. Febrianto, J., Kosasih, A.N., Sunarso, J., Ju, Y.H., Indraswati, N., Ismadji, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 162:2-3, 616-645.
24. Feng, L., Cao, H., Ma, X., Zhu, Y., Hu, Y., Superparamagnetic high-surface-area Fe₃O₄ nanoparticles as adsorbents for arsenic removal. *J Hazard Mater*, **2012**, 217, 439-446.
25. Frau, F., Addari, D., Atzei, D., Biddau, R., Cidu, R., Rossi A., Influence of Major Anions on As(V) Adsorption by Synthetic 2-line Ferrihydrite. Kinetic Investigation and XPS Study of the Competitive Effect of Bicarbonate. *Water, Air, and Soil Pollution*, **2010**, 205, 25-41.
26. Fryxell, G.E., Liu, J., Hauser, T.A., Nie, Z., Ferris, K.F., Mattigod, S., Gong, M., Hallen, R.T. Design and Synthesis of Selective Mesoporous Anion Traps. *Chem Mater*, **1999**, 11, 2148-2154.
27. Ghosh, A., Mukiibi, M., Ela, W. Leaching of arsenic from solid residuals under landfill conditions. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 4677.
28. Goswami, R., Deb, P., Thakur, R., Sarma, K.P., Basumallick, A. Removal of As(III) from aqueous solution using functionalized ultrafine iron oxide nanoparticles. *Sep Sci Technol*, **2011**, 46, 1017-1022.
29. Gu, Z., Deng, B. Use of iron-containing mesoporous carbon (IMC) for arsenic removal from drinking water. *Environ Eng Sci*, **2007**, 24, 113-121.
30. Gupta, S.S., Bhattacharyya, K.G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, **2011**, 162-1, 39-58.
31. Hajdú, A., Illés, E., Tombácz, E., Borbáth, I. Surface charging, polyanionic coating and colloid stability of magnetite nanoparticles. *Colloids Surf. A*, **2009**, 347, 104-108.
32. Ho, Y.S., McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, **1999**, 34:5, 451-465.

33. Honary, S., Zahir, F. Effect of zeta potential on the properties of nano-drug delivery systems - A review (Part 2). *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*. **2013**, 12, 265.
34. Jackson, B.P., Miller, W.P. Effectiveness of phosphate and hydroxide for desorption of arsenic and selenium species from iron oxides. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* **2000**, 64, 1616.
35. Jacobs, C., Kayser, O., Müller, R.H. Nanosuspensions as a new approach for the formulation for the poorly soluble drug tarazepide. *Int. J. Pharm.* **2000**, 196, 161.
36. Kanel, S.R., Charlet, B., Choi, L. Removal of As(III) from groundwater by nanoscale zerovalent iron. *Environ Sci Technol.*, **2005**, 39, 1291-1298.
37. Kanematsu, M., Young, T.M., Fukushi, K., Green, P.G., Darby, J.L., Arsenic(III, V) adsorption on a goethite-based adsorbent in the presence of major co-existing ions: Modeling competitive adsorption consistent with spectroscopic and molecular evidence, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2013**, 106(1), 404-428
38. Kärger, J., Ruthven, D.M. Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids, *Wiley*, New York, NY, USA. **1992**.
39. Kennedy, L.J., Vijaya, J.J., Sekaran, G., Kayalvizhi, K. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of m-cresol onto micro- and mesoporous carbon. *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, 149(1), 134-143.
40. Kielland, J. Individual Activity Coefficients of Ions in Aqueous Solutions *Journal of the American Chemical Society*, **1937**, 59(9), 1675-1678.
41. Kim, H.S., Son, O.T., Kim, K.H., Kim, S.H., Maeng, S., Jung, H.I. Separation of apoptotic cells using a microfluidic device. *Biotechnol Lett*, **2007**, 29, 1659-1663.
42. Kundu, S., Gupta, A.K. Adsorptive removal of As(III) from aqueous solution using iron oxide coated cement (IOCC): Evaluation of kinetic, equilibrium and thermodynamical models. *Sep Purif Technol*, **2006**, 51, 165-172.
43. Lagergren, S., Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, **1898**, 24:4, 139.

44. Lenoble, V., Deluchat, V., Serpaud, B., Bollinger J.C. Arsenite oxidation and arsenate determination by the molybdene blue method. *Talanta*, **2003**, 61, 267-276.
45. Leung, K., Nielsen, I.M.B., Criscenti, L.J., Elucidating the bimodal acid-base behavior of the water-silica interface from first principles. *J AmChemSoc*, **2009**, 131, 18358-18365.
46. Litter, M.I., Sancha, A.M., Ingallinella, A.M. IBEROARSEN, *Tecnologías económicas para el abatimiento de arsénico en aguas*. CYTED. Argentina. **2010**.
47. Luther S, Borgfeld, N., Kim, J., Parsons, J.G. Removal of arsenic from aqueous solution: A study of the effects of pH and interfering ions using iron oxide nanomaterials. *Microchemical J*, **2012**, 101: 30-36.
48. Luxton, T.P., Eick, M.J., Rimstidt, D.J., The role of silicate in the adsorption/desorption of arsenite on goethite, *Chem. Geol.*, **2008**, 252, 125-135.
49. Maiti, A., Sharma, H., Basu, J.K., & De, S. Modeling of arsenic adsorption kinetics of synthetic and contaminated groundwater on natural laterite, *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 172, 928-934.
50. McKay, G., Ho, Y.S., Ng, J.C.Y. Biosorption of Copper from Waste Waters: A Review. *Separation & Purification Reviews*, **1999**, 28(1), 87-125.
51. McNaught, A.D., Wilkinson, A. *Compendium of Chemical Terminology*, IUPAC, Blackwell Scientific Publications, Oxford, UK, **1997**.
52. Meng, X.G., Korfiatis, G.P., Bang, S., Bang, K.W., Combined effects of anions on arsenic removal by iron hydroxides. *Toxicol. Lett.*, **2002**, 133, 103-111.
53. Mondal, P., Bhowmick, S., Chatterjee, D., Figoli, A., Van der Bruggen, B. Remediation of inorganic arsenic in groundwater for safe water supply: a critical assessment of technological solutions. *Chemosphere*, **2013**, 92, 157-170.
54. Nilchi, A., Rasouli, S., Garmarodi, S., Janitabar, D. Removal of arsenic from aqueous solutions by an adsorption process with titania-silica binary oxide nanoparticle loaded polyacrylonitrile polymer. *J Appl Polym Sci*, **2011** 119, 3495-3053.

55. Pamme, N., Manz, A. On-Chip Free-Flow Magnetophoresis: Continuous Flow Separation of Magnetic Particles and Agglomerates. *Anal. Chem.*, **2004**, 76, 7250-7256.
56. Pham, A.L.T., Sedlak, D.L., Doyle, F.M. Dissolution of mesoporous silica supports in aqueous solutions: implications for mesoporous silica-based water treatment processes. *Appl. Catal. B-Environ.* **2012**, 126, 258.
57. Plazinski, W., Rudzinski, W., Plazinska, A. Theoretical Models of Sorption Kinetics Including a Surface Reaction Mechanism: A Review, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2009**, 152, 2-13.
58. Rudzinski, W., Plazinski, W. On the Applicability of the Pseudo-Second Order Equation to represent the Kinetics of Adsorption at Solid/Solution Interfaces: A Theoretical Analysis Based on the Statistical Rate Theory, *Adsorption*, **2009**, 15, 181-192.
59. Ruthven, DM. Principal of adsorption and adsorption processes. *Wiley-Interscience*; New York, NY, USA. **1984**.
60. Saha, S.; Sarkar, P. Arsenic remediation from drinking water by synthesized nano-alumina dispersed in chitosan-grafted polyacrylamide. *J. Hazard. Mater.* **2012**, 15, 227.
61. Saiz, J., Bringas, E., Ortiz, I. Functionalized magnetic nanoparticles as new adsorption materials for arsenic removal from polluted waters. *J. Chem. Technol. Biot.* **2014a**, 89:6, 909-918.
62. Saiz, J., Bringas, E., Ortiz, I. New Functionalized Magnetic Materials for As5+ Removal: Adsorbent Regeneration and Reuse. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014b**, 10.1021/ie500912k
63. Sarkar, S., Greenleaf, J.E., Gupta, A., SenGupta, A.K., Sustainable engineered processes to mitigate the global arsenic crisis in drinking water: challenges and progress. *Annu Rev Chem Biomol Eng*, **2012**, 3, 497-517.
64. Shipley, H.J., Yean, S., Kan, A.T., Tomson, M.B. A sorption kinetics model for arsenic adsorption to magnetite nanoparticles. *Environmental Science Pollution Research*. **2010**, 17, 1053.
65. Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem*, **2002**, 17:5, 517-568.

66. Tanboonchuy, V., Hsu, J.C., Gridanurak N, Liao, C.H. Impact of selected solution factors on arsenate and arsenite removal by nanoiron particles. *Environ Sci Pollut R*, **2011**, 18:857-864.
67. Thomas, W.J., Crittenden B. Adsorption technology and design: *Butterworth-Heinemann*, Oxford, UK, **1998**.
68. Tuutijärvi, T., Lu, J., Sillanpää, M., Chen, G. As(V) adsorption on maghemite nanoparticles. *J Hazard Mater*, **2009**, 166:1415-1420.
69. Tuutijärvi, T., Vahala, R., Sillanpää, M., Chen, G. Maghemite nanoparticles for As(V) removal: desorption characteristics and adsorbent recovery. *Environ. Technol.* **2012**, 33, 1927.
70. Ungarish, M., Aharoni, C. Kinetics of Chemisorption: Deducing Kinetic Laws from Experimental Data. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1981**, 77, 975-985.
71. Vasiliev, A.N., Golovko, L.V., Trachevsky, V.V., Hall, G.S., Khinast, J.G. Adsorption of heavy metal cations by organic ligands grafted on porous materials. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2009**, 118, 251
72. Wypych, G. Handbook of Solvents. *Hardcover.*, New York, NY, **2000**.
73. Xia, N., Hunt, T.P., Mayers, B.T., Alsberg, E., Whitesides, G.M., Westervelt, R.M., Ingber, D.E. Combined microfluidic-micromagnetic separation of living cells in continuous flow. *Biomed Microdevices*, **2006**, 8, 299-308.
74. Yang, L., Shahrivari, Z., Liu, P.K.T., Sahimi, M., Tsotsis. T.T. Removal of Trace Levels of Arsenic and Selenium from Aqueous Solutions by Calcined and Uncalcined Layered Double Hydroxides (LDH). *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 6804-6815
75. Yavuz, C.T., Mayo, J.T., Yu, W.W., Prakash, A., Falkner, J.C., Yean, S., Cong, L., Shipley, H.J., Kan, A., Tomson, M., Natelson, D., Colvin, V.L. Low-field magnetic separation of monodisperse Fe₃O₄ nanocrystals. *Science*, **2006**, 314, 964.
76. Yean, S., Cong, L., Yavuz, C.T., Mayo, J.T., Yu, W.W., Kan, A.T., Colvin, V.L., Tomson, M.B. Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate. *J. Mater. Res.*, **2005**, 20(12), 3255-3264.
77. Yokoi, T., Tatsumi, T., Yoshitake, H. Fe³⁺ coordinated to amino-functionalized MCM-41: an adsorbent for the toxic oxyanions with high

- capacity, resistibility to inhibiting anions, and reusability after a simple treatment. *J Colloid Interf Sci*, **2004**, 274, 451-457.
78. Yoshitake, H., Yokoi, T., Tatsumi, T. Adsorption behavior of arsenate at transition metal cations captured by amino-functionalized mesoporous silica, *Chem Mater*, **2003**, 15, 1713-1721.
79. Zhang, Y., Yang, M., Huang, X., Arsenic(V) removal with a Ce(IV)-doped iron oxide adsorbent. *Chemosphere*, **2003**, 51, 945-952.

4

Conclusions and further work

Groundwater representing 97% of available fresh water is an essential part of the hydrological cycle which requires environmental protection. Water quality depends on its chemical composition which is usually related to the characteristics of the water bearing. One of the main environmental problems which affects the quality of groundwater worldwide, is the pollution caused by the presence of arsenic compounds coming from the partial dissolution of rocks and sediments. The high toxicity of this element has promoted the coming into force of specific regulations incorporating limits of arsenic concentration for drinking water in the range between $10 \mu\text{g L}^{-1}$ and $50 \mu\text{g L}^{-1}$. Therefore, it is required to develop efficient technologies able to achieve such as demanding requirements under the complex characteristics of real groundwater i.e. presence of competitive species and organic matter, variable pH conditions and species concentration, etc. Between the available technologies for arsenic removal, adsorption has been selected in this PhD thesis due to its simplicity and low cost and the possibility of designing novel functionalized materials able to improve the selectivity of the separation process. In particular, the use of magnetic nanomaterials in adsorption processes seems to be a promising alternative due to the excellent properties of the materials in the nanoscale as compare to their performance at the mesoscale, i.e. ease of surface functionalization, high specific surface area, superparamagnetic behavior, etc.

This work aimed at the development of the methodology for analyzing the performance of an adsorption process based on the use of functionalized magnetic nanomaterials as adsorbents, to carry out the selective separation of the target compound, arsenic, from a multicomponent mixture which simulates the typical composition of polluted groundwater. To fulfill with the general objective, the following partial objectives were defined:

- 1) To synthesize and characterize different magnetic nanomaterials functionalized with specific moieties with affinity towards arsenic species.
- 2) To carry out the technical evaluation of both the adsorption and desorption stages and the long-term performance of the synthesized materials in their application to the treatment of monocomponent solutions containing As(V) or As(III).
- 3) To compare the efficiency of the adsorption process working with multicomponent solutions which simulate the characteristics of real polluted groundwater (composition and ionic strength) with the observed performance under ideal conditions (Objective 2).

The main conclusions achieved from the analysis of the results obtained in the thesis are as follows:

Objective 1. Synthesis and characterization of magnetic nanomaterials

Different nanomaterials with different composition and structure were synthesized: non-magnetic mesoporous silica (MCM-41), non-porous magnetite (MAG) and magnetic and porous $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ composites (CS). The synthesis procedure for CS nanoparticles consists of two in series steps: i) synthesis of MAG by a co-precipitation method using ferric and ferrous chloride as iron source and ii) covering of MAG by a mesoporous silica layer produced by hydrolysis and condensation reactions from the silicon precursor tetraethylortosilicate (TEOS). The materials functionalization was performed in three in series steps: i) grafting of amino-alcoxysilanes by covalent bonding with the silanol or hydroxyl groups on the materials surface (F1), ii) protonation of the amino groups by contacting the material with an acid solution (F2) and iii) coordination of Fe^{3+} to the functional groups grafted on the surface.

Several properties of the synthesized materials were determined in order to predict their expected adsorption performance: i) specific surface area, pore size distribution and pore volume by BET analysis, ii) particle size and zeta potential of suspended nanoparticles by dynamic light scattering (DLS), iii) degree and composition of the surface functionalization by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA), iv) atomic and molecular structure by X-ray diffraction and v) magnetic properties namely magnetic saturation and coercivity by magnetometry. Table 4.1 which compiles the main properties of materials CS-F3 and MAG-F3 confirms that magnetic materials with F3 functionalization reported suitable characteristics to be employed as adsorbents in the removal of anionic compounds.

Table 4.1. Properties of magnetic materials CS-F3 and MAG-F3

Property	CS-F3	MAG-F3
Specific surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	293,6	54,7*
Average particle size (nm)	160,9	46,8
Zeta potential (mV)	47	41,7
% Surface functionalization	≈20%	≈12%
Magnetic saturation (emu g^{-1})	11,6	52,9

*estimated value from the average particle size

Objective 2. Technical evaluation of adsorption and desorption processes under ideal conditions

Initially, a viability analysis was conducted in order to analyze the adsorption performance of MCM-41, MAG and CS nanomaterials as synthesized and after functionalization stages F1, F2 and F3. F2 and F3 functionalized materials were able to efficiently remove arsenate anions (adsorption percentages from 70% to 95%) under neutral pH conditions due to their positive surface charge derived from the positive values of the zeta potential. On the other hand, all the materials reported low adsorption percentages of As(III) because of the neutral charge of its major species. Therefore, the treatment of polluted groundwater containing arsenite species needs of a previous oxidation step.

From the analysis of the adsorption equilibrium, it is concluded that in the range of high concentrations, from 5 mg L^{-1} to 50 mg L^{-1} , the isotherms were accurately described by the Langmuir model. In addition, the material CS-F3 reported the best adsorption performance of As(V) being the maximum adsorption capacity $121 \pm 4,1 \text{ mg g}^{-1}$. In the range of low concentrations, from $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ to 1000 mg L^{-1} , the adsorption equilibrium for the system As(V)/CS-F3 were satisfactorily described by means of a linear isotherm being its characteristic parameter $K_H = 278,79 \text{ L g}^{-1}$. Under these conditions, the residual arsenate concentrations in the feed solutions after the adsorption step were lower than the recommended concentration limit, $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Finally, it was demonstrated that the influence of the temperature varying from 288K to 308 K on the adsorption equilibrium As(V)/CS-F3 can be considered negligible.

Moreover the adsorption kinetics of As(V) using the material CS-F3 was fast enough to reach equilibrium conditions in less than 30 minutes of operation. On the other hand, high values of the solid/liquid ratio and low values of the initial arsenic concentration positively affect the adsorption kinetics which was satisfactorily described by a pseudo-second order kinetic model.

From the analysis of the adsorption results it is concluded that the solid CS-F3 exhibited the best global characteristics to be selected as adsorbent material for the removal of As(V). However, the desorption process and the solid reuse were studied in order to confirm the overall viability of the process.

The desorption efficiency of arsenate from loaded CS-F3 materials with NaOH $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ was five times more effective than the best results obtained with HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. As the material stability depends not only upon the contact time for desorption but also upon the desorption agent concentration, the

influence of both operation variables on the desorption efficiency under basic conditions was assessed. Therefore, desorption efficiencies higher than 90% were obtained in less than 30 minutes working with solutions of NaOH 10^{-3} mol L^{-1} . On the other hand, the reuse of the material subjected to desorption under basic conditions needs of two re-functionalization steps F2 and F3 to recover its initial adsorption performance and its original characteristics of size and zeta potential.

Finally, the solid CS-F3 was subjected to five consecutive cycles of adsorption/desorption leading to reductions on the adsorption and desorption efficiencies around 26% and 5,7%, respectively.

Objective 3. Technical evaluation of adsorption and desorption processes under non-ideal conditions

First of all, the influence on the adsorption equilibrium of the ionic strength in the typical range found in groundwater was evaluated. The variations on the equilibrium parameter were lower than 6% when the ionic strength varied in the range from ≈ 0 ($K_H=278,8$ L g^{-1}) to $0,02$ mol L^{-1} ($K_H=262,3$ L g^{-1}). Therefore, the influence of this variable on the adsorption equilibrium As(V)/CS-F3 can be considered negligible.

The efficiency of arsenate adsorption from multicomponent systems containing carbonate, sulphate, silicate, nitrate phosphate, chloride, iron and fluoride was considerably affected in comparison with the results obtained working with monocomponent solutions. The equilibrium parameter obtained under real conditions $K_H=1,82$ L g^{-1} is more than 150 times lower than the obtained under ideal conditions. For similar values of the initial arsenate concentration, the adsorption percentages decrease from values around 100% for monocomponent solutions to values near 30% in the presence of competitive species.

Finally it was concluded that the presence of sulphate, nitrate silicate, fluoride and iron had a slight influence on the reduction of the process efficiency. The presence of carbonate influences the adsorption equilibrium for high values of the molar ratio CO_3^{2-}/As^{5+} . However, the similar chemical structure of arsenate and phosphate anions promotes the competition between both species leading to values of the adsorption percentage varying from 99% to 40% when the molar ratio PO_4^{3-}/As^{5+} varied from 0,5 to 50. These results led us to conclude that in the presence of competitive species, especially phosphate, the process

should be oversized or incorporate efficient pretreatment steps to remove the species affecting the efficiency of the adsorption process.

Although this PhD thesis represents a novel contribution to the design of adsorption processes based on the use of functionalized magnetic nanomaterials, there are several challenges which should be faced to guarantee the development and implementation of this technology. The main issues which require stronger efforts to demonstrate the process viability are as follows:

- 1) Development of efficient alternatives to carry out the magnetic recovery of the nanoadsorbents from the solution minimizing the loss of both the treated water and the adsorption material.
- 2) Increase the efficiency of arsenite removal by the incorporation of a pre-oxidation step or by the development of specific functionalization by the incorporation on the material superface of moieties with high affinity towards As(III).
- 3) Assessment of alternatives for the management of both the spent desorption solutions and the spent nanoadsorbents with special attention to those which promote material recovery.
- 4) Process design and technical evaluation to allow the comparison between emerging materials and commercial adsorbents.

Anexo

5.1 Artículos publicados

Research Article



Received: 29 May 2013

Revised: 16 July 2013

Accepted: 16 July 2013

(wileyonlinelibrary.com) DOI 10.1002/jctb.4331

Functionalized magnetic nanoparticles as new adsorption materials for arsenic removal from polluted waters

Juan Saiz, Eugenio Bringas* and Inmaculada Ortiz

Abstract

BACKGROUND: One of the most harmful pollutants to human health present in natural water is arsenic. In this work magnetic silica/magnetite nanoparticles functionalized with aminopropyl groups incorporating Fe^{3+} (S1-F3) were investigated for their suitability as materials to adsorb As^{5+} and As^{3+} from polluted groundwater.

RESULTS: Magnetite nanoparticles obtained by a co-precipitation method were coated with a mesoporous silica layer generated by hydrolysis and condensation of tetraethyl orthosilicate. The resultant material was grafted with amino derivatives coordinated with Fe^{3+} . The synthesis was confirmed by FT-IR, TGA and BET analyses. After analysis of the affinity of solids with different degrees of functionalization towards arsenate and arsenite species, the material S1-F3 resulted in maximum arsenic adsorption capacities ($14.7 \pm 0.3 \text{ mg As}^{3+} \text{ g}^{-1}$ and $121 \pm 4.1 \text{ mg As}^{5+} \text{ g}^{-1}$). The adsorption equilibrium was satisfactorily described by the Langmuir model and exhibited low sensitivity to temperatures in the range 288–308 K. Kinetic data were correlated with a pseudo-second-order kinetic model based on solid capacity that considers the rate of the surface reaction as the rate-limiting step.

CONCLUSION: The promising results confirm that the material S1-F3 is an effective adsorbent for the removal of arsenate from polluted water. More research is being conducted to analyse the influence of competing anions and sorbent regeneration.

© 2014 Society of Chemical Industry

Keywords: magnetic nanoparticles; functionalization; arsenic uptake; polluted groundwater

INTRODUCTION

Water scarcity has adverse effects on all populations in every continent, as stated by the United Nations Children's Fund (UNICEF) and the World Health Organization (WHO) which demonstrated that a large proportion of the world's population does not have access to adequate and safe sources of water.^{1,2}

Groundwater, constituting 97% of global freshwater and used for drinking by more than 50% of the world population, serves as the only economically viable option for many communities in developing countries. However, the presence of several naturally occurring and human induced elements may greatly degrade the water quality.^{1–4}

One of the most harmful pollutants recognized worldwide is arsenic which usually occurs in groundwater due to natural weathering of minerals and ores.⁵ Traditionally, very high concentrations of arsenic are found in waters in South America (Argentina and Chile), North America (Mexico and United States) and Asia (China, India, Bangladesh, Vietnam and Pakistan).^{6,7} Arsenic exposure through drinking water is also a serious problem in some countries of eastern and southern Europe.⁸ Exposure to high levels of arsenic can cause problems in humans ranging from gastrointestinal symptoms to arsenicosis, a chronic disease resulting from extended exposure.⁹ Although, the EU Council Directive 98/83/EC and the WHO recommended a value of $10 \mu\text{g L}^{-1}$ for arsenic as safe in drinking water, recent studies suggest that even concentrations below this value are harmful to human health.^{10,11}

Arsenic is present in aquatic environments as arsenate (As^{5+}), which is more prevalent in aerobic surface waters, or arsenite (As^{3+})

which is more likely to occur in anaerobic groundwaters. As^{3+} species are more stable than arsenate and therefore cannot be easily removed by conventional methods and usually process integration strategies are required. Depending on both the water composition and the scale of the process, different conventional and emerging technologies for arsenic removal have been reported in the literature:^{12–14} (i) coagulation followed by filtration using ferric chloride or aluminum sulphate;¹⁵ (ii) membrane-based processes such as reverse osmosis,¹⁶ nanofiltration¹⁶ and electrodialysis;¹⁷ and (iii) adsorption and ion exchange.^{18,19} In general, precipitation methods often fail in reducing arsenic concentration below the limits established for drinking water while membrane-based processes are essentially non-selective for exclusion of ions across semipermeable membranes.¹³ On the other hand, adsorption is considered to be one of the most reliable alternatives due to its simplicity and low cost.²⁰ In particular, nanomaterials exhibit an array of properties such as ease of functionalization and large surface area which make them suitable for designing novel selective separation processes.²¹ If magnetic properties are incorporated in the nanosized structure, high gradient magnetic separation of the

* Correspondence to: Eugenio Bringas, Dept. Ingenierías Químicas y Biomoleculares, ETSII y T, Universidad de Cantabria, Avda Los Castros s/n, 39005 Santander, Spain. E-mail: bringase@unican.es

Dept. Ingenierías Químicas y Biomoleculares, ETSII y T, Universidad de Cantabria, Avda. Los Castros s/n, 39005, Santander, Spain

adsorbent^{22,23} can be performed overcoming the pressure drop problems expected in fixed bed configurations.²⁴

Different examples of applications employing superparamagnetic magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles as adsorbent for arsenic removal have been reported in the literature due to their strong adsorption activity and their properties of being easily separated and collected by an external magnetic field.^{25–27} However, these adsorbents are difficult to recycle due to their tendency to oxidation when exposed to atmosphere and the ease of aggregation caused by the anisotropic dipolar attraction.²⁸ Therefore, the development of composite materials incorporating magnetite nanoparticles is a feasible solution to overcome limitations of iron oxide. Mesoporous silica is known to be one of the most ideal coating layers for magnetite nanoparticles due to its reliable chemical stability, high surface area and facile surface modification.²⁸ Different applications of mesoporous silica core-shell nanoparticles containing magnetite nanocrystals ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$) for the removal of pollutants from water have been reported elsewhere: lead,^{29–31} mercury,^{29,30,32} cadmium,³¹ copper,^{31,33} uranium,²⁸ hexavalent chromium³⁴ and basic dye pollutants.³⁵ To our best knowledge only one study focused on the synthesis and characterization of magnetite-silica nanocomposites functionalized with aminopropyls coordinated with Fe^{3+} for arsenate removal has been reported.³⁴

Fryxell *et al.*³⁶ demonstrated for the first time the affinity towards dissolved metallic pollutants of cationic transition metals complexes adsorbed on organic ligands bound to the surface of silica nanoparticles. In the case of As^{5+} and As^{3+} species besides the usual coulombic interactions between ionic species and functionalized materials (ion exchange), Lewis acid-base interactions are expected due to their capacity for donating lone pairs of electrons. Therefore, synthetic cyclic compounds are expected to provide higher affinity towards arsenic species over competing anions than traditional ion-exchange materials.¹³

Starting from the synthesis and grafting method proposed by Chen and co-workers,³⁴ in this work magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ composite particles are investigated as a suitable adsorption material to remove As^{5+} and As^{3+} from polluted groundwater. After demonstrating the viability of the adsorption process, this work analyses the next steps needed for the design of the separation process, i.e. the adsorption equilibrium and kinetics have been experimentally and mathematically analyzed.

MATERIAL AND METHODS

Synthesis of materials

Figure 1 summarizes the different steps followed in the synthesis and functionalization of the materials analyzed in this work: (i) SPION: superparamagnetic iron oxide nanoparticles; (ii) S1: mesoporous silica nanoparticles containing SPION; (iii) S1-F1: amine base-functionalized S1 material; (iv) S1-F2: amine acid-functionalized S1 material; and (v) S1-F3: Fe^{3+} -coordinated to amine acid-functionalized S1 material. Moreover, the non-magnetic mesoporous silica material MCM-41 (referred as R1) with different degrees of functionalization was employed as reference material.

Synthesis of SPION

Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs) were synthesized by co-precipitation of iron salts with ammonia according to the Bruce method.³⁷ In brief, a mixture of ferric chloride hexahydrate ($0.8 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Sigma-Aldrich) and ferrous chloride

tetrahydrate ($0.4 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Sigma-Aldrich) previously dissolved in $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ (Panreac) was added drop-wise in a round bottom flask reactor containing 50 mL of ammonium hydroxide ($0.7 \text{ M NH}_4\text{OH}$, Panreac). As iron oxide began to precipitate the solution turned black, and the reaction continued for 30 min at room temperature under stirring conditions in a N_2 atmosphere. Then, the black solid product was sonicated for 15 min and separated from the solution by centrifugation, washed three times and re-dispersed in 50 mL of deoxygenated water. Finally, SPION were stabilized with sodium citrate, before being coated with silica, in order to obtain nanocomposites with a smaller mean size and narrower particle size distribution.³⁸ Then, 15 mL of sodium citrate ($0.2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Sigma-Aldrich) was added to the nanoparticles dispersion and stirred for 2 h at 333 K . Magnetite nanoparticles were washed three times, centrifuged and re-dispersed in 50 mL deoxygenated water. The ferrofluid was stored at 277 K under N_2 atmosphere.

Synthesis of S1

To synthesize the magnetic solid S1, iron oxide nanoparticles were coated with mesoporous silica, according to the modified Stöber method by hydrolysis and condensation of tetraethyl orthosilicate (TEOS; Sigma-Aldrich).^{29,34,39,40} The cationic surfactant hexadecyltrimethylammonium bromide (1 g CTAB; 1.00 g) was first dissolved in 480 mL of deionized water at 308 K . Then, 3.5 mL of NaOH 2 mol L^{-1} and 20 mL of the stabilized ferrofluid (concentration of SPION 10 g L^{-1}) previously synthesized was added to the reaction media to obtain composite nanoparticles containing $20\% \text{ wt.}$ of magnetite. Once the temperature reached 343 K , TEOS (5 mL) was added dropwise to the suspension. The mixture was stirred for 2 h to give a brown-reddish precipitate, which was collected by centrifugation, washed three times with deionized water and dried at 363 K overnight. Finally, the solid was calcined at 823 K in an oxidant atmosphere for 8 h (a temperature ramp rate of 3 K min^{-1} was set during the first 3 h) to remove the template and thus, obtain the mesoporous structure. Occasionally, the content of magnetite in the composite material was modified to $10\% \text{ wt}$ or $5\% \text{ wt}$ by reducing the volume of ferrofluid incorporated in the reaction media.

Functionalization of S1

Silica-coated magnetite nanoparticles (S1) were functionalized with N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine (TMPEd). A certain amount of solid S1 was dispersed in 50 mL of dry toluene containing 2 mL of TMPEd. The mixture was initially sonicated and then was stirred vigorously at 383 K under inert atmosphere for 3 h . The material was separated from solution by centrifugation, washed three times with 2-propanol, and dried at 373 K overnight. The functionalized material obtained was designated S1-F1.^{34,39}

In a second step the functionalized solid was treated with 0.1 mol L^{-1} hydrochloric acid to generate the amine acid-functionalized material by protonation of the ethylenediamine groups anchored in the previous step. A certain amount of solid S1-F1 was dispersed in HCl (in a solid:liquid ratio of 1 g of nanoparticles per 500 mL of HCl) by ultrasonication, and stirred at ambient temperature for 6 h . The material was separated from solution by centrifugation, washed three times with DI-water, and dried at 373 K overnight. The functionalized material obtained was designated S1-F2.

Finally, the incorporation of Fe^{3+} into the nanoparticles was carried out by contacting (2 h at ambient temperature) the material

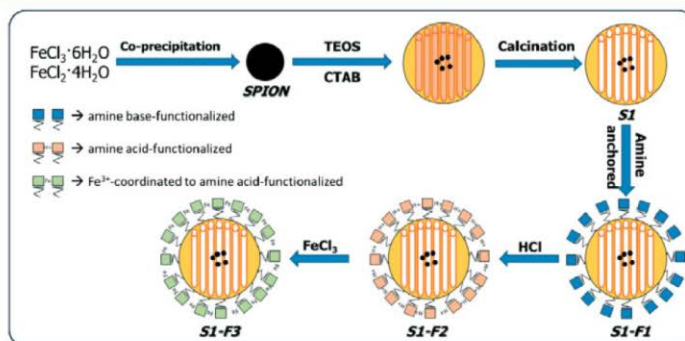


Figure 1. Synthesis of solids S1, S1-F1, S1-F2 and S1-F3.

S1-F2 with a solution of ferric chloride in 2-propanol previously sonicated for 20 min. The solid was collected by centrifugation, washed three times with 2-propanol, and dried at 373 K overnight and denoted as S1-F3. The stability of solid S1-F3 was confirmed at the end of the functionalization procedure in terms of lack of iron leaching in water.

Materials characterization

Thermogravimetric analyses (TGA) of S1-F3 containing different amounts of SPION were carried out in thermobalance (TGA/DTA Shimadzu DTG-60) working with a temperature range varying from 298 K to 1023 K at a constant heating rate of 10 K min⁻¹ and constant nitrogen flow rate of 20 mL min⁻¹. The surface area of solids R1, S1 (5%, 10% and 20% of SPION), S1-F1, S1-F2 and S1-F3 was determined from the nitrogen adsorption–desorption isotherm employing a surface area analyser (ASAP 2000; Micromeritics) and suitable degassing conditions. In particular, the BET specific surface area was calculated using adsorption data at relative pressures ranging from 0.05 to 0.3. The pore size distribution of solid S1-F3 was calculated from the adsorption branches of isotherms using the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) correlation. The solid S1-F3 was also analysed by Fourier transformed infrared spectroscopy (FT-IR 4200; Jasco). The sample was crushed, sieved and dried to obtain a free-flowing powder. A KBr sample pellet was placed in a sample holder and the diffuse reflectance spectrum was taken between 400 and 4000 cm⁻¹ at a resolution of 4 cm⁻¹ for 150 scans with an optical path difference velocity of 2 mm s⁻¹.

Batch adsorption of arsenate (As⁵⁺) and arsenite (As³⁺) by magnetic materials

Adsorption viability

Initially the viability of the adsorption step was evaluated through batch adsorption experiments in which 15 mL of arsenite (Na₂HAsO₄·7H₂O, Sigma) and arsenate (NaAsO₂, Aldrich) solutions with concentrations of 20 mg L⁻¹ were contacted at constant temperature under stirring conditions with 50 mg of the synthesized materials (S1, S1-F1, S1-F2 and S1-F3) and the functionalized reference material (R1). Once equilibrium was reached, the solution and the adsorbent were separated and the supernatant liquid characterized in terms of pH and arsenic concentration. The

experiments were duplicated, with an experimental error margin of less than 5%.

The concentration of As⁵⁺ in the solutions was determined by the molybdenum blue method that produces a molybdate–arsenate blue complex whose absorbance is measured at 868 nm wavelength using a UV–visible spectrophotometer (UV-1800; Shimadzu).⁴¹ The concentration of As³⁺ was measured as total arsenic using an ICP–OES spectrometer (Plasma 400; Perkin–Elmer). Each sample was analysed twice and the coefficient of variation in the duplicate samples was 4.3%.

Experimental and theoretical analysis of the adsorption equilibria

The adsorption equilibrium isotherms were determined at 298 K following the aforementioned procedure and employing arsenite and arsenate solutions with concentrations in the range 5–750 mg L⁻¹ and solid amounts between 5–50 mg. After analysis of the residual arsenic concentration the amount of arsenic adsorbed per unit mass (q_e , mg g⁻¹) was calculated by mass balance using Equation 1:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

where C_i and C_e are the initial and equilibrium arsenic concentrations in the solution (mg L⁻¹), m , is the dry mass of contacted solid (g) and V is the volume of solution (L).

The comparison of experimental adsorption equilibrium data with theoretical Langmuir and Freundlich isotherms was performed by fitting experimental data to the following equations:³⁴

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (2)$$

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3)$$

where q_m is the maximum adsorption capacity of the solid (mg g⁻¹), K_L and K_F are the Langmuir and Freundlich adsorption constants, respectively, and n is an empirical Freundlich constant.

Finally, the influence of temperature in the range 288 to 308 K on the adsorption equilibrium of arsenate oxyanions was evaluated by controlling the temperature of the contactor employed for the batch adsorption experiments.

Experimental and theoretical analysis of the adsorption kinetics

The adsorption kinetics of arsenate species were analysed at room temperature by contacting the solid S1-F3 and solutions with concentration of As^{5+} between 2 and 20 mg L⁻¹ and solid/liquid (S/L) ratios of 1/1, 1/5 and 1/10 mg mL⁻¹. In order to evaluate the stability of the solid S1-F3 during the adsorption process, occasional measurements of iron were carried out by atomic absorption spectroscopy (AAS-3110, Perkin-Elmer). The experiments were duplicated, with an experimental error margin of less than 5%.

In order to predict the rate at which arsenic removal takes place, kinetic data were fitted by least-square procedures to kinetic models extensively analysed in the literature that consider pseudo-first-order and pseudo-second-order rate expressions referred to the solid capacity and assuming that the sorption capacity is proportional to the number of active sites occupied on the sorbent.^{42,43}

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_{so} \cdot [q_e - q(t)]^n \quad t = 0 \Rightarrow q(0) = 0 \quad (4)$$

where n is the kinetic order, k_{so} is the solute sorption rate constant (gⁿ⁻¹ mg¹⁻ⁿ h⁻¹), $q(t)$ and q_e represent the amount of sorbate on the solid at time t and at equilibrium conditions respectively. Integration of Equation 4 for pseudo-first-order ($n=1$) and pseudo-second-order ($n=2$) kinetics leads to the following expressions:

$$\ln \frac{q_e - q(t)}{q_e} = k_{s1} \cdot t \quad (5)$$

$$\frac{1}{q_e - q(t)} = \frac{1}{q_e} + k_{s2} \cdot t \quad (6)$$

If diffusion through the boundary liquid film is rate controlling, the pseudo-first-order model provides a suitable kinetic approach, the parameter k_{s1} being dependent on the particle size and the fluid dynamic conditions while it is non-dependent on the solute concentration.⁴² On the other hand, pseudo-second-order kinetics are usually associated with a situation where the overall sorption kinetics is controlled by the rate of direct adsorption involving valency forces through sharing or exchange of electrons between sorbent and sorbate, the parameter k_{s2} being dependent on both the temperature and the concentration of the sorbate.^{42,43} In the case of heavy metals removal, the rate of the ion exchange reaction occurring on the solid surface is the limiting step and thus the kinetic order of this reaction is two with respect to the number of adsorption sites available for exchange.⁴³

RESULTS AND DISCUSSION

Materials characterization

FT-IR analyses

The surface chemistry of solid S1-F3 containing 20% wt SPION was monitored by infrared spectroscopy. The FT-IR spectra of solid S1-F3 depicted in Fig. 2 shows several representative transmittance peaks identified at different wavelengths: 590 cm⁻¹ is for

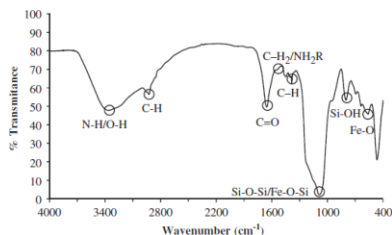


Figure 2. FTIR spectra for S1-F3.

Fe-O stretching,^{44,45} the broad peak between 1050 cm⁻¹ and 1250 cm⁻¹ is for Si-O-Si and Fe-O-Si.⁴⁴ The moderate peak at 1375 cm⁻¹ is due to the C-H symmetric deformation of -CH₃ group and the peaks observed at 1460 cm⁻¹ indicate the presence of -CH₃ and -NHR₂ type nitrogen groups.⁴⁶ The peak at 1637 cm⁻¹ could be attributed to C=O from chemisorbed carbon dioxide as well as from the O-H bending of adsorbed water due to the higher hydration.³⁴ The C-H stretching from the -CH₂ group is obtained as a peak at 2983 cm⁻¹, and the peak at 3500–3250 cm⁻¹ is for -NH₃⁺ and the hydrogen bonded O-H stretching vibration.⁴⁶ The typical infrared signals of MCM-41 like materials at 940 cm⁻¹ and 3740 cm⁻¹ corresponding to Si-OH moieties are very low due to the grafting of aminopropyls on the material surface.³⁴ This analysis is in good agreement with the previous results reported by Chen and co-workers³⁴ thus confirming the synthesis of Fe³⁺-coordinated to amine acid-functionalized S1 material.

Thermogravimetric analyses (TGA)

Figure 3 shows the results of TGA analyses of solid S1 containing 5, 10 and 20% wt. of SPION with different levels of functionalization (S1-F1, S1-F2 and S3-F3). It is noticed that under the selected analysis conditions, from 298 K to 1023 K, non-functionalized materials exhibit weight losses lower than 10% which are not dependent on the magnetite/silica weight ratio. All the samples show slight weight reductions between 323 K and 373 K associated with the decomposition of volatile matter adsorbed on the material surface during the synthesis procedure.³¹ Weight losses at temperatures below 473 K are attributed to water desorption from the surface of the silica layer. On the other hand, weight losses at higher temperatures (above 873 K) are related to the release of water from the mesoporous structure.

In the selected range of temperatures, the functionalized materials prepared from the solid S1 with 20% wt SPION exhibit weight losses around 20%, higher than those related to water loss events, resulting from the decomposition of aminopropyl groups grafted to the silica surface, as was confirmed by the FT-IR results discussed above.^{47,48}

BET surface area

Nitrogen adsorption-desorption isotherms of non-functionalized solids R1 and S1 containing 5, 10 and 20% wt of SPION were determined after solids degasification for 5 h at 623 K. On the other hand, functionalized materials were degassed for 12 h at 423 K due to the changes in the surface functionalization expected from the thermogravimetric analyses. Table 1 reports the values of the BET surface area of the different materials.

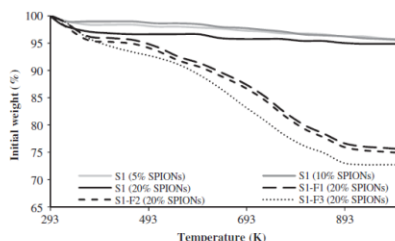


Figure 3. TGA of the S1 solids with different content of SPION (5, 10 and 20% wt.) and degree of functionalization (F1, F2 and F3).

Table 1. BET surface area of the reference material (R1) and solids S1 with different content of SPION (5, 10 and 20% wt.) and degree of functionalization (F1, F2 and F3)

Material	BET surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
R1	1065.4 ± 42.7
S1 (5% wt. SPION)	1019.6 ± 6.1
S1 (10% wt. SPION)	970.7 ± 13.9
S1 (20% wt. SPION)	911.9 ± 7.8
S1-F1	260.3 ± 10.7
S1-F2	296.7 ± 13.2
S1-F3	293.6 ± 5.2

From the results reported in Table 1 it is observed that the surface area is reduced from $1019.6 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ to $911.9 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ as the mass percentage of magnetite increases from 5% to 20%. Furthermore, the surface area of magnetic composites is smaller than the BET surface area of the reference material R1 (MCM-41) determined as $1065.4 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$. This behaviour is attributed to the higher material density caused by incorporation of the iron oxide nanoparticles in the mesoporous structure.³⁴ On the other hand, it is observed that the amino-functionalization of the mesoporous materials causes a decrease in the specific surface area leading to a final value of $293.6 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ in the case of the solid S1-F3. This trend has been found previously by Yokoi and co-workers^{39,49} who reported values of the BET surface area of $310 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ for the Fe^{3+} coordinated to amino-functionalized MCM-41 solids. On the other hand Chen *et al.*³⁴ reported values of surface area of $500 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ corresponding to magnetite-silica nanocomposites functionalized with aminopropyls coordinated with Fe^{3+} . The discrepancy between both values can be attributed to slight modification of the synthesis procedure (stabilization of SPION with sodium citrate) or to the difference in the degasification conditions.

The average pore diameter, 2.87 nm , and total pore volume, $0.21 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$, of the solid S1-F3 are comparable with the values reported in the literature for similar functionalized materials.³⁴ The pore diameter of S1-F3 allows high accessibility of solute inorganic ions to the Fe^{3+} adsorption sites in the pore.³⁹

Adsorption of arsenic by functionalized magnetite-silica nanocomposites

Adsorption process viability

After the synthesis, functionalization and characterization of the different materials the viability of adsorbing arsenate and arsenite

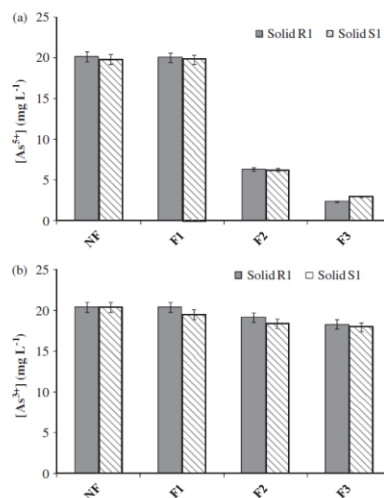


Figure 4. (a) Removal of As^{5+} ; (b) removal of As^{3+} . $[\text{As}_{\text{total}}]_{\text{initial}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$; mass/volume ratio = $10:3 \text{ mg mL}^{-1}$.

by solids S1, S1-F1, S1-F2 and S1-F3 was demonstrated and compared with the results obtained with both the non-functionalized and functionalized reference material R1. It should be mentioned that in all the adsorption experiments the solid S1 was synthesized with 20% wt of SPION due to its better magnetic performance that had previously been analyzed by Chen *et al.*³⁴ who reported values of magnetic saturation varying from 4 to 12 emu g^{-1} as the iron content was increased from 5 to 20% wt. These values are in good agreement with those previously reported by Bringas *et al.*⁴⁰ for a similar magnetite/silica material. Figure 4 shows the residual As^{5+} (Fig. 4(a)) and As^{3+} (Fig. 4(b)) concentrations in the synthetic polluted water after its contact with the different synthesized materials.

The minimum differences observed in the results obtained with the magnetic (S1) and non-magnetic (R1) materials led to the conclusion that the incorporation of SPION into the mesoporous silica structure does not affect the adsorption performance. It is also noticed that the adsorption percentages of arsenate and arsenite by solids S1 and S1-F1 and the analogous reference materials are almost negligible (<1%). The surface of the non-functionalized (NF) materials S1 and R1 contains silanol groups (SiH_3OH) that exhibit different behaviour depending on the pH conditions. Operating at pH values lower than 3, silanol groups are protonated ($\text{pK}_a \text{ silanol} \approx 3.5$),⁵⁰ otherwise silanols are expected to be found as neutral species on the silica surface. In a similar way, the amino groups ($-\text{NH}$ and $-\text{NH}_2$) on the surface of F1-functionalized materials behave as weak bases ($\text{pK}_a > 9$) conferring a neutral behaviour to the particle surface.³ Under the slightly basic initial pH conditions ($\text{pH} \approx 8$) observed in the synthetic polluted waters, arsenate is mainly present as a combination of two anionic species, HAsO_4^{2-} and H_2AsO_4^- while arsenite is mainly dissolved in neutral form, HAsO_2 (Fig. 5). In conclusion, the lack of adsorption capacity

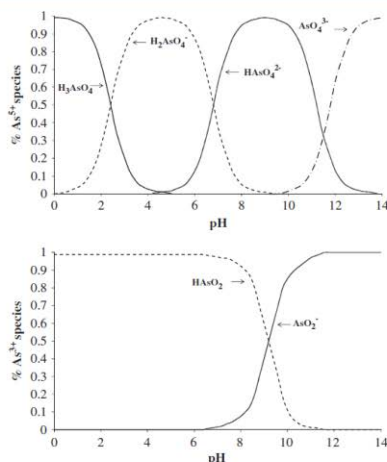


Figure 5. Influence of pH on arsenate and arsenite speciation; diagrams calculated with Medusa software at $[As_{total}] = 20 \text{ mg L}^{-1}$ and $T = 298 \text{ K}$.

of the materials S1, R1, S1-F1 and S1-F2 is related to the negligible coulombic interaction between the materials and arsenic species.

On the other hand, the solid S1-F2 obtained by contacting the material S1-F1 with a HCl solution leads to As^{5+} and As^{3+} adsorption percentages of 68.2 and 8.0%, respectively, and arsenic concentrations on the solid surface of 4.3 and 0.6 mg g^{-1} . The higher arsenate adsorption capacity of S1-F2 over S1-F1 is attributed to the change on the surface charge caused by the protonation of the grafted aminopropyls (i.e. $-RNH_3^+$) which enhances the electrostatic interactions between the positively charged nanoparticles and the arsenate oxyanions. This fact is also supported by the negligible adsorption of non-ionized arsenite ($HAsO_2$) as expected from the lack of coulombic interactions.

Once Fe^{3+} is coordinated with the aminopropyl chains in the solid S1-F3, the percentages of arsenate and arsenite increase to 85.4 and 10.2%, respectively, the arsenic concentrations on the material surface being 5.2 mg g^{-1} (arsenate) and 0.7 mg g^{-1} (arsenite), respectively. The better arsenate adsorption performance of this material can be explained through two different hypothesis: (i) the increase of positively charged sorption sites caused by incorporation of iron enhancing the coulombic interaction between arsenate and Fe^{3+} ; and (ii) the Lewis interactions between Fe^{3+} , a relatively soft Lewis acid, and the basic arsenate oxyanions.¹³

Experimental and theoretical analysis of the adsorption equilibria

If kinetic phenomena are neglected, adsorption equilibrium, which depends on both the adsorbate/adsorbent characteristics and temperature, quantifies the maximum amount of the target species potentially collected by the solid and the thermodynamic behaviour of the adsorption process. From the viability results, Fig. 4, it was concluded that the materials S1-F2 and S1-F3 are suitable for arsenate adsorption. The equilibrium state is thus described by the respective adsorption isotherms of As^{5+} and

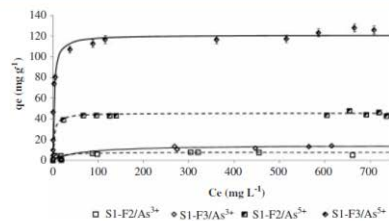


Figure 6. Adsorption isotherms of As^{5+} and As^{3+} and the solids S1-F2 and S1-F3. Dots represent equilibrium data and solid lines are predicted isotherms using the Langmuir model.

As^{3+} at 298 K and initial values of $pH \approx 8$ with the solids S1-F2 and S1-F3 which are depicted in Fig. 6.

First of all the shape of the equilibrium isotherms, vertical and closed to the ordinate axis, confirms from a qualitative point of view the favourable adsorption equilibrium specially at low arsenic concentration levels. A further analysis of the equilibrium results leads to the following conclusions, which are in good agreement with the viability analysis previously discussed: (i) the solid S1-F3 shows the best arsenate adsorption performance at high equilibrium concentrations ($C_e > 20 \text{ mg L}^{-1}$ and $q_e > 40 \text{ mg g}^{-1}$); (ii) at lower equilibrium concentrations the solids S1-F2 and S1-F3 exhibit similar efficacy on the arsenate removal. However, the presence of Fe^{3+} on S1-F3 is expected to enhance the selectivity towards arsenic in the presence of competitive species; and (iii) the removal of arsenite is less effective than the oxidized species uptake and does not depend on the level of the solid functionalization confirming the conclusions obtained in the viability analysis. Although the solid S1-F3 exhibits a certain affinity towards arsenite species, the treatment of polluted groundwaters contained in confined aquifers under anaerobic conditions needs a pre-oxidation step.¹⁴

Equilibrium data were fitted to the Langmuir and Freundlich adsorption models given by Equations 2 and 3. Table 2 summarizes the values of the specific parameters obtained by fitting experimental data to both adsorption models and the values of the regression coefficients (R^2) as proof of the goodness of the fit.

Concerning the mathematical description of the adsorption equilibrium it is noticed that the Langmuir ($0.93 < R^2 < 0.97$) model provides a better fit than the Freundlich model ($0.81 < R^2 < 0.93$). The Langmuir isotherm model assumes that adsorption occurs at specific homogeneous adsorption sites within the adsorbent and all the adsorbent sites are independent of the neighbouring sites. The Langmuir behaviour is typical of materials with

Table 2. Parameters of the Langmuir and Freundlich equilibrium models obtained by fitting experimental data to Equations 2 and 3

Adsorbate/ Adsorbent	Langmuir model			Freundlich model		
	$q_m \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$K_L \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	R^2	K_F	$1/n$	R^2
$As^{5+}/S1-F2$	45.5 ± 2.0	0.344 ± 0.024	0.93	0.280	0.055	0.81
$As^{5+}/S1-F3$	121 ± 4.1	0.383 ± 0.066	0.97	2.90	0.146	0.87
$As^{3+}/S1-F2$	7.90 ± 0.3	0.074 ± 0.009	0.93	33.4	0.595	0.93
$As^{3+}/S1-F3$	14.7 ± 0.3	0.016 ± 0.004	0.96	49.6	0.177	0.83

homogenous pore openings that provide a greater number of sorption sites. On the contrary the Freundlich model describes the adsorption on a heterogeneous surface with uniform energy.⁵¹ The results from this study indicate that the As^{3+} and As^{5+} bindings to amine-coordinated iron nanomaterials occur in a monolayer, as was previously suggested in the literature.^{36,39}

The information listed in Table 3 confirms that the maximum As^{5+} and As^{3+} capacities of the solid S1-F3, 121 and 14.7 mg g^{-1} , respectively, are similar or even higher than values reported in the literature for magnetic nanoparticles and functionalized mesoporous nanomaterials. In a similar way, the values of the affinity parameter K_L , that quantifies the affinity between the target species and the adsorbent, follow the same trend observed for the maximum capacity. Furthermore, the values of K_L obtained in this work (Table 2) have the same order of magnitude as the values previously reported in literature for emerging nanoadsorbents (Table 3).

Finally, the influence of temperature in the range 288 K to 308 K on the adsorption equilibrium was analyzed for the system As^{5+} /S1-F3 in the range of arsenic concentrations between 5 and 750 mg L^{-1} at fixed initial pH values of approximately 8.0. The equilibrium isotherms plotted in Fig. 7 show that the temperature in the studied range exerts a weak influence on the adsorption equilibrium especially at low concentration levels where the data deviation is within the limits of the experimental error. At higher arsenic concentrations, it is noticed that the experimental maximum capacity decreases from 130 mg g^{-1} at 288 K to 105 mg g^{-1} at 308 K, which indicates that the adsorption process is exothermic in nature.⁴⁵ Despite the selected temperatures falling within the typical ranges studied in the literature focused on the adsorption of arsenic,^{50,54,62,63} the low sensitivity of the adsorption equilibrium data to temperature in the studied range hampered the calculation of the corresponding thermodynamic parameters.

Experimental and theoretical analysis of the adsorption kinetics

After having demonstrated the excellent affinity of the solid S1-F3 towards As^{5+} species, the influence of the initial concentration and S/L ratio on the adsorption kinetics was analyzed. Figures 8–10

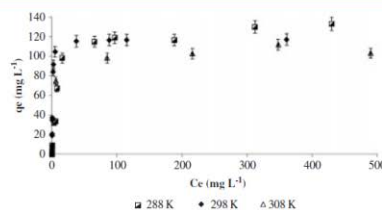


Figure 7. Influence of temperature on the adsorption equilibrium for the system As^{5+} /S1-F3.

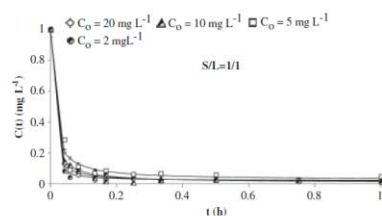


Figure 8. Change with time of the aqueous As^{5+} concentration; solid S1-F3 and S/L = 1/1. Dots represent experimental data and solid lines are predicted data with Equation 6.

depict the evolution with time of the residual dimensionless arsenate concentration, $C(t)$, at different initial concentrations ($C_0 = 2, 5, 10$ and 20 mg L^{-1}) and S/L ratios of 1/1 (Fig. 8), 1/5 (Fig. 9) and 1/10 (Fig. 10).

From the analysis of the kinetic results the following conclusions are extracted: (i) in general, the lower the S/L ratio and the higher the initial arsenic concentration in water the slower the adsorption

Table 3. Maximum Langmuir adsorption capacities (q_m) of As^{3+} and/or As^{5+} with different nanomaterials reported in literature

Adsorbent	$q_m (\text{mg g}^{-1})$		$K_L (\text{L mg}^{-1})$	
	As^{3+}	As^{5+}	As^{3+}	As^{5+}
Amine functionalized mesoporous silica (MCM-41) ³⁶	---	75	---	---
Amine functionalized mesoporous silica (MCM-48/SBA-41) ⁴⁹	---	121–189	---	---
Ce ⁴⁺ -doped iron oxide ⁵²	---	70.4	---	0.011
Akaganeite nanocrystals ⁵³	---	168	---	0.653
Amine functionalized mesoporous silica (MCM-41) ³⁹	---	90–117	---	---
Iron oxide coated cement ⁵⁴	0.73	---	0.435	---
Iron-containing mesoporous carbon ⁵⁵	5.5	5.5	---	---
Maghemite nanoparticles ⁵⁶	---	55	---	---
Carboxyl coated Fe_3O_4 nanoparticles ²⁷	10.5	---	0.004	---
Agglomerated $\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ mixed oxide nanoparticles ⁵⁷	58.3	---	0.0126	---
Nano zero valent iron ⁵⁸	102	118	0.0024	0.42
Magnetite nanoparticles ²⁵	4.8	5	---	---
Fe_3O_4 and Fe_2O_3 nanoparticles ⁵⁹	5.6–20	4.8–4.9	---	---
Ascorbic acid coated Fe_3O_4 nanoparticles ⁶⁰	46.1	16.6	0.168	1.42
Fe(III)-Si binary oxide adsorbent ⁶¹	15.4–21.1	3.3–11.3	0.713–1.24	0.068–27.8
Amino-functionalized cellulose ⁴⁶	---	123.9	---	0.21

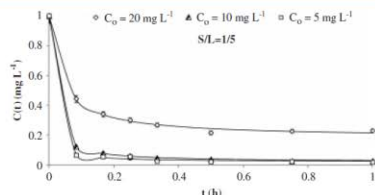


Figure 9. Change with time of the aqueous As^{5+} concentration; solid S1-F3 and $\text{S/L}=1/5$. Dots represent experimental data and solid lines are predicted data with Equation 6.

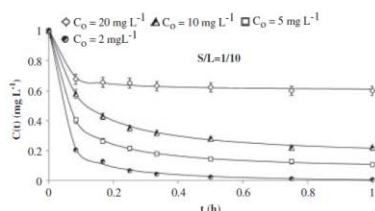


Figure 10. Change with time of the aqueous As^{5+} concentration; solid S1-F3 and $\text{S/L}=1/10$. Dots represent experimental data and solid lines are predicted data with Equation 6.

kinetics thus longer times are required to achieve steady state conditions; (ii) at $\text{S/L}=1/1$ near-equilibrium conditions are reached in less than 5 min with percentages of arsenic removal higher than 93% and negligible influence of the initial arsenic concentration; (iii) no iron leaching in the liquid solution was observed during the adsorption process thus confirming the stability of the functionalized material.

Next, the kinetic data were fitted to the pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models with respect to the amount of arsenic adsorbed given by Equations 5 and 6. Table 4 shows the values of parameters, k_{11} , k_{12} and q_e , and correlation coefficients, R^2 , obtained from the fitting of kinetic data. Solid lines in Figs (8)–(10) are obtained with the pseudo-second-order model given by Equation 6 and the characteristic parameters reported in Table 4.

From analysis of the regression coefficients reported in Table 4 it is concluded that the fitting to the pseudo-second-order kinetic model (Equation 6) by a least-square method is slightly better than the corresponding fit to the first-order kinetic approach (Equation 5) specially at higher sorbate/sorbent ratios (lower S/L ratios). This behaviour is usually justified in the literature by the ability of second-order models to 'smooth' the experimental data.^{43,64} Although the values of the parameter k_{11} vary with the initial concentration a clear correlation with the operating variable is not found. On the other hand, in almost all the selected operating condition the observed constant k_{12} increases as the initial concentration decreases due to the longer time required to reach equilibrium conditions as the initial content of arsenate increases. This fact is commonly related to the interpretation of k_{12} as a time-scaling factor.⁴³ Dzombak and Morel⁶⁵ found a

similar trend for the adsorption of Cd^{2+} on hydrous ferric oxide which was described by a pseudo-first-order kinetic model at low sorbate/sorbent ratios while a second-order model is required at higher ratios.

Table 4 includes also the values of the amount of solute adsorbed on the solid S1-F3 when the equilibrium conditions are reached which are obtained from the fitting of kinetic data to Equation 6 and the values of q_e predicted from the Langmuir adsorption model with the parameters reported in Table 2. It is noticed that higher solid concentrations are achieved as the S/L ratio decreases reaching maximum values of q_e at steady-state conditions of $82.1 \pm 3.0 \text{ mg g}^{-1}$, which are lower than the maximum capacity of S1-F3 ($q_m=121 \pm 4.1 \text{ mg g}^{-1}$, see Table 2). In several experiments the correlated values of q_e fall within the range of values calculated from the equilibrium model while other data exhibit a certain deviation despite the same order of magnitude being achieved. This behavior has been previously justified by the error propagation caused by the fitting of experimental data to linearized equilibrium and kinetic model.⁴³

From the discussion reported above it is possible to conclude that although empirical models are simple and useful to compare kinetic data obtained under different experimental conditions, a more rigorous approach based on fundamental theories would be more appropriate to give significance to the kinetic parameters allowing a more accurate description of batch adsorption processes.

CONCLUSIONS

This research aims at the design of a batch adsorption process with magnetic recovery of the adsorbent to carry out the removal of arsenic from polluted groundwater. As a contribution to the global objective, this work analyzed the performance of magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ composite nanoparticles functionalized with aminopropyl groups incorporating Fe^{3+} in the removal of As^{5+} and As^{3+} from synthetic water. After having demonstrated the viability of the adsorption process the adsorption equilibrium and kinetics were studied. The main results of this contribution can be summarized as follows:

- 1 Functionalized magnetic nanoparticles were obtained through a three-step method: (i) synthesis of SPIONs by co-precipitation of iron salts; (ii) coating of SPIONs with a mesoporous silica layer obtained by hydrolysis and condensation of tetraethyl orthosilicate (solid S1), and (iii) functionalization of the solid S1 by a post-grafting method using amino derivatives as bridging agents (solids S1-F1 and S1-F2) coordinated with Fe^{3+} (solid S1-F3). The characterization by FT-IR and TGA confirms the correct composition of synthesized materials while surface area analysis reported values of BET surface areas around $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.
- 2 At $\text{pH} \approx 8$ the materials S1-F2 and S1-F3 are able to take up arsenate anions owing to the coulombic attraction exerted by the positively charged solids. On the other hand, the arsenite species mainly present as neutral species are less efficiently adsorbed.
- 3 From the equilibrium analysis it is concluded that the solid S1-F3 shows the best arsenate adsorption performance at high equilibrium concentrations while the solids S1-F2 and S1-F3 exhibit similar efficacy for arsenate removal at lower equilibrium concentrations. Nevertheless the presence of Fe^{3+} on S1-F3 is expected to enhance the selectivity towards arsenic in the presence of competitive species.

Table 4. Comparison of first- and second-order kinetic parameters obtained at different initial arsenate concentrations and S/L ratios

Initial concentration	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order			Langmuir q_e (mg g ⁻¹)
	k_{s1} (h ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R ²	k_{s2} (g h ⁻¹ mg ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R ²	
S/L=1/1							
$C_0=20$ mg L ⁻¹	49.3	19.6	0.999	9.78	19.8	0.999	19.8–26.4
$C_0=10$ mg L ⁻¹	46.0	9.79	0.996	13.5	10.1	0.998	7.43–11.0
$C_0=5$ mg L ⁻¹	38.6	4.57	0.995	21.0	4.73	0.992	8.32–12.3
$C_0=2$ mg L ⁻¹	71.0	1.75	0.998	195	1.77	0.999	0.804–1.22
S/L=1/5							
$C_0=20$ mg L ⁻¹	14.3	79.1	0.995	0.299	85.4	0.999	71.1–85.9
$C_0=10$ mg L ⁻¹	29.1	45.8	0.999	2.02	47.1	1.000	9.79–14.3
$C_0=5$ mg L ⁻¹	40.1	23.0	0.999	8.70	23.4	1.000	3.74–5.60
S/L=1/10							
$C_0=20$ mg L ⁻¹	21.4	75.2	0.990	0.537	79.8	0.997	92.6–105
$C_0=10$ mg L ⁻¹	8.65	71.7	0.996	0.148	81.2	1.000	46.8–60.8
$C_0=5$ mg L ⁻¹	13.0	41.8	0.996	0.474	45.6	1.000	16.4–23.5
$C_0=2$ mg L ⁻¹	19.2	18.5	0.996	2.09	19.5	1.000	0.398–0.564

- The material S1-F3 reported maximum arsenic adsorption capacities (14.7 ± 0.3 mg As³⁺ g⁻¹ and 121 ± 4.1 mg As⁵⁺ g⁻¹). The adsorption equilibrium was satisfactorily described by the Langmuir model and exhibited low sensitivity to temperature in the range 288–308 K. This behaviour confirms that arsenic adsorption occurs in a monolayer as was previously reported in the literature.
- The kinetics of arsenate removal with the solid S1-F3 under different initial arsenic concentrations and S/L ratios were analyzed. In general, the lower the S/L ratio and the higher the initial arsenic concentration in water the slower the adsorption kinetics thus longer times are required to achieve steady-state conditions. Adsorption kinetics were satisfactorily described by a pseudo-second-order kinetic model with respect to the amount of arsenic adsorbed, a fact that is usually associated with a situation where the overall sorption kinetics is controlled by the rate of direct adsorption.

In spite of the promising results obtained in this work, additional research is being conducted to analyse the influence on the adsorption kinetics of competing anions, the viability of the magnetic separation and solid regeneration step and the long-term performance of the separation process. In particular, the total regeneration of the loaded solid has been achieved using sodium hydroxide 10^{-3} mol L⁻¹ as regeneration solution, allowing the reuse of the adsorbent during several adsorption–desorption cycles.

ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support from projects CTQ2008-00690 (MICINN, Spain), CTQ2012-31639 (MINECO, Spain - FEDER 2007-2013) and INDIGO-DST1-017 (PRI-PIMNIN-2011-1462, MINECO, Spain) is gratefully acknowledged.

REFERENCES

- World Health Organization. *Guidelines for Drinking Water Quality*, vol. 1, 3rd edn. World Health Organization (2006).
- Howard G, Bartram J, Pedley S, Schmoll O, Chorus I and Berger P. Groundwater and public health, in *Protecting Groundwater for Health*, ed by Schmoll O, Howard G, Chilton J and Chorus I. World Health Organization, 1–14 (2006).

- Alonso AI, Irabien A and Ortiz MI. Nondispersive extraction of Cr(VI) with aliquat 336: influence of carrier concentration. *Sep Sci Technol* 31:271–282 (1996).
- Carrera JA, Bringas E, San Román MF and Ortiz I. Selective membrane alternative to the recovery of zinc from hot-dip galvanizing effluents. *J Membr Sci* 326:672–680 (2009).
- Brunson LR and Sabatini DA. An evaluation of fish bone char as an appropriate arsenic and fluoride removal technology for emerging regions. *Environ Eng Sci* 26:1777–1784 (2009).
- Kim SH, Kim K, Ko KS, Kim Y and Lee KS. Co-contamination of arsenic and fluoride in the groundwater of unconsolidated aquifers under reducing environments. *Chemosphere* 87:851–856 (2012).
- Murcott S. *Arsenic Contamination in the World. An International Sourcebook*. International Water Association, London (2012).
- Petrusevski B, van der Meer W, Baker J, Kruis F, Sharma SK and Schippers JC. Innovative approach for treatment of arsenic contaminated groundwater in central Europe. *Water Sci Technol: Water Supply* 7:131–138 (2007).
- Villaescusa I and Bollinger JC. Arsenic in drinking water: sources, occurrence and health effects (a review). *Rev Environ Sci Biotechnol* 7:307–323 (2008).
- Camacho LM, Gutierrez M, Alarcón-Herrera MT, Villalba ML and Deng S. Occurrence and treatment of arsenic in groundwater and soil in northern Mexico and southwestern USA. *Chemosphere* 83:211–225 (2011).
- Chakraborti D, Das B and Murrill MT. Examining India's groundwater quality management. *Environ Sci Technol* 45:27–33 (2011).
- Jain CK and Singh RD. Technological options for the removal of arsenic with special reference to South East Asia. *J Environ Manage* 107:1–18 (2012).
- Sarkar S, Greenleaf JE, Gupta A, Uy D and SenGupta AK. Sustainable engineered processes to mitigate the global arsenic crisis in drinking water: challenges and progress. *Annu Rev Chem Biomol Eng* 3:497–517 (2012).
- Mondal P, Bhowmick S, Chatterjee D, Figoli A and Van der Bruggen B. Remediation of inorganic arsenic in groundwater for safe water supply: a critical assessment of technological solutions. *Chemosphere* 92:157–170 (2013).
- Höll WH. Mechanisms of arsenic removal from water. *Environ Geochem Health* 32:287–290 (2010).
- Shih MC. An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes. *Desalination* 172:85–97 (2005).
- Ali I, Khan TA and Asim M. Removal of arsenic from water by electrocoagulation and electrodialysis techniques. *Sep Purif Rev* 40:25–42 (2011).
- Mohan D and Pittman CU. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents - a critical review. *J Hazard Mater* 142:1–53 (2007).

- 19 Yadonapathi SKR, Graybill D and von Wandruszka R, Adsorbents for the removal of arsenic, cadmium, and lead from contaminated waters *J Hazard Mater* **171**:1–15 (2009).
- 20 Chen R, Zhi C, Yang H, Bando Y, Zhang Z and Sugur N, Arsenic(V) adsorption on Fe₃O₄ nanoparticle-coated boron nitride nanotubes. *J Colloid Interface Sci* **359**:261–268 (2011).
- 21 Hristovski K, Baumgardner A and Westerhoff P, Selecting metal oxide nanomaterials for arsenic removal in fixed bed columns: from nanopowders to aggregated nanoparticle media. *J Hazard Mater* **147**:265–274 (2007).
- 22 Moeser GD, Roach KA, Green WH, Hatton TA, Laibinis PE, High-gradient magnetic separation of coated magnetic nanoparticles. *AIChE J* **50**:2835–2838 (2004).
- 23 Wu X, Wu H and Hu Y, Enhancement of separation efficiency on continuous magnetophoresis by utilizing L/T-shaped microchannels. *Microfluid Nanofluid* **11**:11–24 (2011).
- 24 Hubbuck JJ, Matthiessen DB, Hobley TJ and Thomas ORT, High gradient magnetic separation versus expanded bed adsorption: a first principle comparison. *Bioseparation* **10**:99–112 (2001).
- 25 Feng L, Cao M, Ma X, Zhu Y and Hu C, Superparamagnetic high-surface-area Fe₃O₄ nanoparticles for arsenic removal. *J Hazard Mater* **217**:218–239 (2012).
- 26 Chowdhury SR, Yanful EK and Pratt AR, Arsenic removal from aqueous solutions by mixed magnetite-magnetite nanoparticles. *Environ Earth Sci* **64**:411–423 (2011).
- 27 Goswami R, Deb P, Thakur R, Sarma KP and Basumallik A, Removal of As(III) from aqueous solution using functionalized ultrafine iron oxide nanoparticles. *Sep Sci Technol* **46**:1017–1022 (2011).
- 28 Fan FL, Qin Z, Bai J, Rong WD, Fan FY, Tian W, Wu XL, Wang Y and Zhao L, Rapid removal of uranium from aqueous solutions using magnetic Fe₃O₄@SiO₂ composite particles. *J Environ Radioactiv* **106**:40–46 (2012).
- 29 Hu H, Wang Z and L, Synthesis of monodisperse Fe₃O₄@silica microspheres and their application for removal of heavy metal ions from water. *J Alloy Compd* **492**:656–661 (2010).
- 30 Li G, Zhao Z, Liu J and Jiang G, Effective heavy metal removal from aqueous systems by thiol mesoporous silica. *J Hazard Mater* **192**:277–283 (2011).
- 31 Wang J, Zheng S, Shao Y, Liu J, Xu Z and Zhu D, Amino-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals. *J Colloid Interface Sci* **349**:293–299 (2010).
- 32 Girginova PI, Daniel-da-Silva AL, Lopes CB, Figueira P, Otero M, Amaral VS, Pereira E and Trindade T, Silica coated magnetite particles for magnetic removal of Hg²⁺ from water. *J Colloid Interface Sci* **345**:234–240 (2010).
- 33 Kim Y, Lee B and Yi J, Preparation of functionalized mesostructured silica containing magnetite (MSM) for the removal of copper ions in aqueous solutions and its magnetic separation. *Sep Sci Technol* **38**:2533–2548 (2003).
- 34 Chen X, Lam KF, Zhang Q, Pan B, Arrueto M and Yeung KL, Synthesis of highly selective magnetic mesoporous adsorbent. *J Phys Chem* **113**:9804–9813 (2009).
- 35 Fu X, Chen X, Wang J and Liu J, Fabrication of carboxylic functionalized superparamagnetic mesoporous silica microspheres and their application for removal basic dye pollutants from water. *Micropor Mesopor Mater* **139**:8–15 (2011).
- 36 Fryxell GE, Liu J, Hauser TA, Nie Z, Ferris KF, Mattigod S, Gong M and Hallen RT, Design and synthesis of selective mesoporous anion traps. *Chem Mater* **11**:148–2154 (1999).
- 37 Bruce IJ, Taylor J, Todd M, Davies MJ, Borioni E, Sangregorio C, Sen T, J. *Magn Magn Mater* **284**:145–160 (2010).
- 38 Mohammad-Beigi H, Yaghmaei S, Roostaazad R, Bardania H and Arpanaei A, Effect of pH, citrate treatment and silane-coupling agent concentration on the magnetic, structural and surface properties of functionalized silica-coated iron oxide nanocomposite particles. *Physica E* **44**:618–627 (2011).
- 39 Yokoi T, Tatsumi T and Yoshitake H, Fe³⁺ coordinated to amino-functionalized MCM-41: an adsorbent for the toxic oxyanions with high capacity, reusability to inhibiting anions, and reusability after a simple treatment. *J Colloid Interface Sci* **274**:451–457 (2004).
- 40 Bringas E, Koyşüren Ö, Quach, DV, Mahmoudi M, Azar E, Roehling JD, Marcos, MD, Martínez-Máñez R and Stroeve P, Triggered-release in lipid bilayer-capped mesoporous silica nanoparticles containing SPION using an alternating magnetic field. *Chem Comm* **48**:5647–5649 (2012).
- 41 Lenoble V, Deluchat V, Serpaud B and Bollinger JC, Arsenite oxidation and arsenate determination by the molybdenum blue method. *Talanta* **61**:267–276 (2003).
- 42 Ho YS and McKay G, Pseudo-second-order model for sorption processes. *Process Biochem* **34**:451–465 (1999).
- 43 Plazinski W, Rudzinski W and Piazinski A, Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: a review. *Adv Colloid Interface* **152**:2–13 (2009).
- 44 Toulemon D, Pichon BP, Cattoën X, Man MWC and Begin-Colina S, 2D assembly of non-interacting magnetic iron oxide nanoparticles via 'click' chemistry. *Chem Commun* **47**:11954–11956 (2011).
- 45 Andrade AL, Souza DM, Pereira MC, Fabris JD and Domingues RZ, Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles coated with silica through a sol-gel approach. *Cerâmica* **55**:420–424 (2009).
- 46 Anirudhan TS, Divya L and Parvathy J, Arsenic adsorption from contaminated water on Fe(III)-coordinated amino-functionalized poly(glycidylmethacrylate)-grafted TiO₂-densified cellulose. *J Chem Technol Biotechnol* **88**:878–886 (2012).
- 47 Zhang J, Zhai S, Li S, Xiao, Song Y, An Q and Tian G, Pb(II) removal of Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ core-shell nanomaterials prepared via a controllable sol-gel process. *Chem Eng J* **152**:215–216 (2013).
- 48 Lei Z, Li Y and We X, A facile two-step modifying process for preparation of poly(SSNa)-grafted Fe₃O₄/SiO₂ particles *J Solid State Chem* **181**:480–486 (2008).
- 49 Yoshitake H, Yokoi T and Tatsumi T, Adsorption behavior of arsenate at transition metal cations captured by amino-functionalized mesoporous silica. *Chem Mater* **15**:1713–1721 (2003).
- 50 Leung K, Nielsen IMB and Criscienti LJ, Elucidating the bimodal acid-base behavior of the water-silica interface from first principles. *J Am Chem Soc* **131**:18358–18365 (2009).
- 51 Calace N, Di Muro A, Nardi E, Petronio BM and Pietrolletti M, Adsorption isotherms for describing heavy-metal retention in paper mill sludges. *Ind Eng Chem Res* **41**:5491–5497 (2002).
- 52 Zhang Y, Yang M and Huang X, Arsenic(V) removal with a Ce(IV)-doped iron oxide adsorbent. *Chemosphere* **51**:945–952 (2003).
- 53 Deliyanni EA, Bakoyannakis DN, Zouboulis AI and Matis KA, Sorption of As(V) ions by akaganite type nanocrystals. *Chemosphere* **50**:155–163 (2003).
- 54 Kundu S and Gupta AK, Adsorptive removal of As(III) from aqueous solution using iron oxide coated cement (IOCC): evaluation of kinetic, equilibrium and thermodynamic models. *Sep Purif Technol* **51**:165–172 (2006).
- 55 Gu Z and Deng B, Use of iron-containing mesoporous carbon (IMC) for arsenic removal from drinking water. *Environ Eng Sci* **24**:113–121 (2007).
- 56 Tuutijärvi T, Lu J, Sillanpää M and Chen G, As(V) adsorption on magnetite nanoparticles. *J Hazard Mater* **166**:1415–1420 (2009).
- 57 Basu T and Ghosh UC, Arsenic(III) removal performances in the absence/presence of groundwater occurring ions of agglomerated Fe(III)-Al(III) mixed oxide nanoparticles. *J Ind Eng Chem* **17**:834–844 (2011).
- 58 Tanboonchuy V, Hsu JC, Grisdanurak N and Liao CH, Impact of selected solution factors on arsenate and arsenite removal by nanoiron particles. *Environ Sci Pollut R* **18**:857–864 (2011).
- 59 Luther S, Borgfeldt N, Kim J and Parsons JG, Removal of arsenic from aqueous solution: a study of the effects of pH and interfering ions using iron oxide nanomaterials. *Microchem J* **101**:30–36 (2012).
- 60 Feng L, Cao H, Ma X, Zhu Y and Hu Y, Superparamagnetic high-surface-area Fe₃O₄ nanoparticles as adsorbents for arsenic removal. *J Hazard Mater* **217**:439–446 (2012).
- 61 Zeng L, Arsenic adsorption from aqueous solutions on an Fe(III)-Si binary oxide adsorbent. *Water Qual Res J Canada* **39**:267–275 (2004).
- 62 Kanel SR, Charlet B and Choi L, Removal of As(III) from groundwater by nanoscale zerovalent iron. *Environ Sci Technol* **39**:1291–1298 (2005).
- 63 Nilchi A, Rasouli S, Garmarodi S and Janitabar D, Removal of arsenic from aqueous solutions by an adsorption process with titania-silica binary oxide nanoparticle loaded polyacrylonitrile polymer. *J Appl Polym Sci* **119**:3495–3503 (2011).
- 64 Bringas E, San Román MF, Irabien JA and Ortiz I, An overview of the mathematical modeling of liquid membrane separation processes in hollow fibre contactors. *J Chem Technol Biotechnol* **84**:1583–1614 (2009).
- 65 Dzombak DA and Morel FMM, Sorption of cadmium on hydrous ferric oxide at high sorbate/sorbent ratios: equilibrium, kinetics and modeling. *J Colloid Interface Sci* **112**:588–598 (1986).

New Functionalized Magnetic Materials for As⁵⁺ Removal: Adsorbent Regeneration and Reuse

Juan Saiz, Eugenio Bringas, Inmaculada Ortiz

Ind. Eng. Chem. Res. 2014, 53, 49, 18928-18934

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie500912k>

5.2 Contribuciones a Congresos



9th European Congress of Chemical Engineering

La Haya, Holanda.

21-25 Abril 2013

J. Saiz, E. Bringas, I. Ortiz. The use of tailored magnetic nanoparticles for arsenic removal from polluted ground-waters.

Tipo de participación: **Poster**



9th World Congress of Chemical Engineering WCCE9

Coex, Seoul, República de Corea

18-23 Agosto 2013

J. Saiz, S. Jadhav, E. Bringas, K. V. Marathe, V. K. Rathod, G. D. Yadav, I. Ortiz. Integrated process for the simultaneous removal of arsenic and fluoride from groundwaters.

Tipo de participación: **Poster**



XXXIV Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química (Santander).

Santander, España

15-18 Septiembre 2013

J. Saiz, E. Bringas, I. Ortiz. Functionalized silicon-based porous nanomaterials and their application onto arsenic adsorption.

Tipo de participación: **Poster**



II International Congress of Chemical Engineering of ANQUE

Madrid, España

1-4 Julio 2014

J. Saiz, E. Bringas, I. Ortiz. Removal of arsenic from groundwaters by magnetic functionalized nanomaterials: effects of interfering species.

Tipo de participación: **Oral**

Sobre el autor

Nací en Santander (España) el 19 de Septiembre de 1986. Cursé mis estudios de Ingeniería Química en la Universidad de Cantabria (2004-2010). Inicié los estudios de doctorado bajo la supervisión de la Prof. Dr. Inmaculada Ortiz y del Dr. Eugenio Bringas. En 2011 complementé mi formación con el título en Ingeniería Industrial especialidad Química Industrial, así como el Máster en Ingeniería Química “Producción y Consumo Sostenible”, ambos por la Universidad de Cantabria. En 2014 realicé una estancia en el departamento de Ingeniería Química y medioambiental de la Universidad de Oulu en Finlandia, bajo la supervisión de la Prof. Dr. Riitta Keiski. Actualmente soy autor de cinco documentos científicos, así como de seis contribuciones a congresos internacionales.

About the author

I was born in Santander (Spain) on 19th September, 1986. I studied Chemical Engineering at the Universidad de Cantabria (2004-2010). I started my PhD studies under the supervision of Prof. Dr. Inmaculada Ortiz and Dr. Eugenio Bringas. In 2011 I complemented my training with a Bachelor Degree in Industrial Engineering specialty in Industrial, as well as the Master in Chemical Engineering “Sustainable Production and Consumption”, both at Universidad de Cantabria. In 2014 I conducted an internship period in the Environmental and Chemical Engineering department at the Oulu University in Finland, under the supervision of Prof. Dr. Riitta Keiski. Currently, I am the author of five scientific documents, as well as six contributions in international conferences and three in national conferences.



El agua subterránea puede verse afectada por una gran cantidad de actividades, derivando en contaminación y disminuyendo la calidad de la misma. Entre uno de los principales contaminantes a este medio se encuentra el arsénico el cual puede llegar a provocar gran cantidad de problemas al ser humano, especialmente en países donde no tienen un acceso adecuado a fuentes de agua apropiadas.

La presente Tesis Doctoral propone un procedimiento para la síntesis, caracterización y aplicación de nanomateriales para la eliminación de arsénico presente en aguas subterráneas que están destinadas al consumo humano.

"Cada descubrimiento abre un nuevo campo para la investigación y nos muestra la imperfección de nuestras teorías"

(Joseph John Thomson, 1856 - 1940)

