

Termodinámica de la bi-adsorción de As(V) y F- sobre óxido de grafeno modificado con goetita

A. D. Gonzalez-Alvarez¹, M. D. Gurrola-Saldaña¹, A. Albarran-Garcia¹, A. Herrera-Acosta¹, C. A. Alvarado-Lainez², J. F. Rodríguez-Perez¹, C. E. Damián-Ascencio², A. Saldaña-Robles¹

¹División de Ciencias de la Vida Campus Irapuato - Salamanca.

²División de Ingenierías Campus Irapuato - Salamanca

Resumen

El agua es de gran importancia para los seres vivos. Los seres humanos la incluyen en todas sus actividades, por ende debe tener una calidad adecuada para el consumo humano ya que la mayoría de esta agua proviene de los mantos acuíferos, donde puede ser contaminada de manera natural con metales pesados. Dicha contaminación se da por la disolución de minerales en el agua debido a las condiciones fisicoquímicas. Dicha agua contaminada puede causar diversos daños a los seres humanos, tales como cáncer. Debido a lo anterior han surgido diversas técnicas para la remoción de estos contaminantes en agua; En la actualidad han emergido diferentes materiales para la remoción de contaminantes ambientales en agua, tales como los adsorbentes a base de grafeno. En este artículo se trabajó con el óxido de grafeno funcionalizado con urea y hierro (GOUFH) el cual ha mostrado tener una buena capacidad de adsorción para arsénico, sin embargo, en este trabajo se realizará un diseño de experimentos CCD 2⁵ en donde se estudiará el efecto de pH, temperatura, arsénico y flúor sobre la capacidad del adsorbente para remover arsénico y flúor. A través del análisis con superficie de respuesta podremos encontrar las tendencias, es decir como son los efectos de interacción de estos factores con respecto a la capacidad de remover arsénico y flúor en presencia de diferentes condiciones. En el presente trabajo se encontró que la capacidad de remover arsénico del agua se ve afectada por el pH y la temperatura, a menor pH y mayor temperatura se encontró que remueve una mayor cantidad de arsénico, sin embargo, para la remoción de flúor en agua, se encontró que tanto la temperatura pH, arsénico y mismo flúor inicial en agua, tienen un efecto importante sobre la remoción de flúor en agua, en donde se encontró que a mayor temperatura, mayor pH, mayor concentración inicial de arsénico y flúor el adsorbente presentó la mayor remoción de flúor.

Palabras clave: remoción, arsénico, flúor, contaminación, diseño de experimentos.

Introducción

La calidad del agua a nivel mundial ha venido disminuyendo rápidamente, lo anterior debido a la alta demanda de este recurso vital, su uso desmedido y a la falta de tratamiento de aguas residuales en los diferentes sectores que la consumen (Saldaña-Robles et al., 2020). El arsénico y el flúor son algunos de los elementos más tóxicos para los seres humanos, incluso si se exponen a bajos niveles de estos, dicha contaminación puede ser de origen natural o antropogénica, debido a reacciones geoquímicas, desechos industriales, uso de pesticidas e industrias de cerámica, entre otros. En la zona del bajío de Guanajuato se realizan actividades agrícolas como principal fuente económica, se sabe que el 75% del volumen de agua utilizado en México es empleado para el riego agrícola, generando un creciente déficit de este recurso. La extracción de agua a grandes profundidades ocasiona la contaminación con flúor (F) y arsénico (As), entre otros. En Guanajuato se ha presentado una gran problemática relacionada con el contenido de As y F presente en agua. El As al ser ingerido puede ser dañino para la salud, ya que puede ser causante de lesiones cutáneas, problemas respiratorios, complicaciones neurológicas y trastornos circulatorios (Chen et al., 2009). Los fluoruros en el agua en altas concentraciones pueden producir diversas enfermedades, tales como, fluorosis dental, pérdida ósea, etc. (Aguilar et al., 2001). Debido a lo anterior diversos organismos a nivel mundial han regulado las concentraciones presentes de los iones antes mencionados en el agua subterránea (Smedley et al., 2002).

La Organización Mundial de la Salud (OMS) regula la concentración de fluoruros en agua en 7 mg L⁻¹ y la concentración máxima de As en 10 µg L⁻¹. En México la NOM 127 SSA-1994 (2000) regula las concentraciones de fluoruros en 10 mg L⁻¹. Los límites permisibles de estos elementos de acuerdo con la

modificación a la Norma Oficial Mexicana-127-SSA1-1994 son de 0.05 mg L⁻¹ para As y de 1.5 mg L⁻¹ para F (Mesa-Lozano et al., 2016).

Algunas técnicas ya existentes son la oxidación, coagulación y filtración por membrana. Sin embargo estas técnicas han presentado dificultades económicas y poco viables, al ya no poder hacer uso del agua en actividades agrícolas para el As, mientras que para el F hay métodos de remoción como son osmosis inversa, técnica nalgonda e intercambio iónico. Así mismo la absorción es considerada el método más eficaz y económico, especialmente en un rango bajo de concentración para ambos elementos (ver Tabla 1).

Tabla 1. Descripción de los tratamientos para remoción de arsénico.

TRATAMIENTO	DESCRIPCIÓN	REFERENCIA
Coagulación/ Precipitación	En las plantas de tratamiento de agua, el As ⁺⁵ puede ser removido en forma efectiva por coagulación con sulfato de aluminio o hierro. Esta técnica es dependiente del pH del agua tratada, del tipo y dosis de coagulante, así como de la concentración inicial de este elemento.	Pérez, 2006
Adsorción	El arsénico puede ser fuertemente atraído a los sitios de adsorción sobre la superficie de varios materiales sólidos y el proceso puede usarse para remover efectivamente As de la solución. La alúmina activada muestra preferencia por los iones de acuerdo con la siguiente serie de selectividad: OH(HPO ₄) ₂ > HAsO ₄ ²⁻ > F ⁻ > SO ₄ ²⁻ > HCO ₃ ⁻ > Cl ⁻ > NO ₃ ⁻ . La remoción de fluoruro puede realizarse utilizando hidroxapatita, calcita, cuarzo, o bien, cuarzo activado por iones férricos. Se ha reportado que el fluoruro es más rápidamente adsorbido por cuarzo, calcita y fluoruro de calcio	Litter et al., 2010 Valenzuela et al., 2011
Nanofiltración	La nanofiltración es una técnica de separación por membrana diseñada inicialmente para la eliminación de iones divalentes. La nanofiltración presenta un rechazo bajo de iones monovalentes (sodio, potasio, bicarbonatos, nitratos); y un rechazo elevado de iones divalentes y carbono orgánico total, lo que permite obtener un permeado de mayor contenido en sales respecto de la ósmosis inversa y operar a presiones inferiores.	Robalino et al., 2017
Ósmosis inversa	Proceso esencialmente físico para remoción de iones y moléculas disueltos en el agua, en el cual por medio de altas presiones se fuerza el paso de la solución a través de una membrana semipermeable de porosidad específica, reteniéndose en dicha membrana los iones y moléculas de mayor tamaño. Este método es efectivo para remover arsénico de aguas subterráneas. El proceso es altamente eficaz para la eliminación de fluoruro, no se observa interferencia de otros iones. Una de las desventajas es la eliminación de todos los iones presentes en el agua por lo tanto se requiere la re-mineralización después del tratamiento.	NOM-127-SSA-1-1994 Meenakshi y Maheshwari (2006), Zhu et al., (2007).

Intercambio iónico	<p>Es un proceso físico y químico, en el cual los iones de una especie dada son desplazados de un material insoluble de intercambio (resina) por otros iones que se encuentran en solución es un proceso generalmente rápido y reversible.</p> <p>Los fluoruros se eliminan del agua con una resina de intercambio aniónico fuertemente básica que contiene grupos funcionales de amonio cuaternario. Está técnica tiene la desventaja de eficiencia reducida en presencia de iones como sulfato, carbonato y fosfato.</p>	<p>Poulopoulos et al., 2006.</p> <p>Zhu et al., (2007).</p>
Ablandamiento con cal	<p>La cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) se hidroliza y se combina con ácido carbónico para formar CaCO_3 el cual actúa como el agente adsorbente del As. Es usado con aguas duras y agua con un pH entre 10 a 12. Sin embargo, es difícil que se pueda llevar el arsénico a niveles bajos, particularmente por debajo de 1 mg L^{-1}, y puede necesitarse un tratamiento secundario.</p>	<p>De Esparza, 2004 Litter et al., 2010</p>

Debido al peligro que representa el As y F^- se requiere proteger las fuentes de agua tanto superficiales como subterráneas, desarrollando técnicas eficientes, confiables y económicas para tratar las aguas contaminadas y remover estos contaminantes. En los últimos años los procesos de adsorción han sido ampliamente utilizados para remover arsénico y fluoruros del agua debido al costo-beneficio. Los materiales adsorbentes a base de carbón, y en particular en los materiales adsorbentes a base de óxido de grafeno han sido desarrollados y modificados, buscando mejorar su capacidad de adsorción para remover dichos contaminantes del agua.

Materiales y métodos

Existen diversas técnicas para la remoción de arsénico y flúor en agua, siendo la adsorción uno de los más viables ya que es fácil y no requiere tanta energía como otras tecnologías, además los adsorbentes por lo general son de bajo costo. La adsorción es un proceso de transferencia de masa desde la fase líquida a la superficie de un sólido, esto es, la acumulación preferencial de una sustancia (adsorbato) de una fase fluida sobre la superficie de un sólido normalmente poroso (adsorbente).

Se realizó un diseño de experimentos central compuesto 2^4 , cuyos factores de entrada fueron: temperatura, pH, arsénico en solución, flúor en solución y las variables de respuesta fueron la concentración de As y F^- remanentes en solución. La Tabla 2 muestra las corridas que se realizaron por triplicado.

Tabla 2. Corridas experimentales del CCD 24

Std	Corrida	pH	Tempe	As(V)	F-		Std	Corrida	pH	Tempe	As(V)	F-
1	47	4	25	300	10		46	56	6	45	600	20
2	21	4	25	300	10		47	50	6	45	600	20
3	51	4	25	300	10		48	48	6	45	600	20
4	34	6	25	300	10		49	1	3	35	450	15
5	83	6	25	300	10		50	53	3	35	450	15
6	79	6	25	300	10		51	88	3	35	450	15
7	66	4	45	300	10		52	20	7	35	450	15
8	9	4	45	300	10		53	30	7	35	450	15
9	40	4	45	300	10		54	75	7	35	450	15
10	62	6	45	300	10		55	84	5	15	450	15
11	80	6	45	300	10		56	3	5	15	450	15
12	55	6	45	300	10		57	71	5	15	450	15
13	32	4	25	600	10		58	86	5	55	450	15
14	89	4	25	600	10		59	27	5	55	450	15
15	85	4	25	600	10		60	25	5	55	450	15
16	19	6	25	600	10		61	59	5	35	150	15
17	24	6	25	600	10		62	77	5	35	150	15
18	8	6	25	600	10		63	74	5	35	150	15
19	44	4	45	600	10		64	12	5	35	750	15
20	45	4	45	600	10		65	41	5	35	750	15
21	37	4	45	600	10		66	6	5	35	750	15
22	2	6	45	600	10		67	5	5	35	450	5
23	10	6	45	600	10		68	82	5	35	450	5
24	17	6	45	600	10		69	65	5	35	450	5
25	73	4	25	300	20		70	38	5	35	450	25
26	28	4	25	300	20		71	49	5	35	450	25
27	52	4	25	300	20		72	61	5	35	450	25
28	39	6	25	300	20		73	63	5	35	450	15
29	16	6	25	300	20		74	26	5	35	450	15
30	58	6	25	300	20		75	7	5	35	450	15
31	70	4	45	300	20		76	15	5	35	450	15
32	90	4	45	300	20		77	29	5	35	450	15
33	11	4	45	300	20		78	60	5	35	450	15
34	46	6	45	300	20		79	69	5	35	450	15
35	13	6	45	300	20		80	54	5	35	450	15
36	22	6	45	300	20		81	23	5	35	450	15
37	81	4	25	600	20		82	4	5	35	450	15
38	14	4	25	600	20		83	87	5	35	450	15
39	78	4	25	600	20		84	64	5	35	450	15
40	72	6	25	600	20		85	31	5	35	450	15
41	76	6	25	600	20		86	35	5	35	450	15
42	36	6	25	600	20		87	43	5	35	450	15
43	68	4	45	600	20		88	57	5	35	450	15
44	67	4	45	600	20		89	33	5	35	450	15
45	42	4	45	600	20		90	18	5	35	450	15

Para realizar las corridas mostradas en la Tabla 2, se siguió el procedimiento esquematizado en la Figura 1.

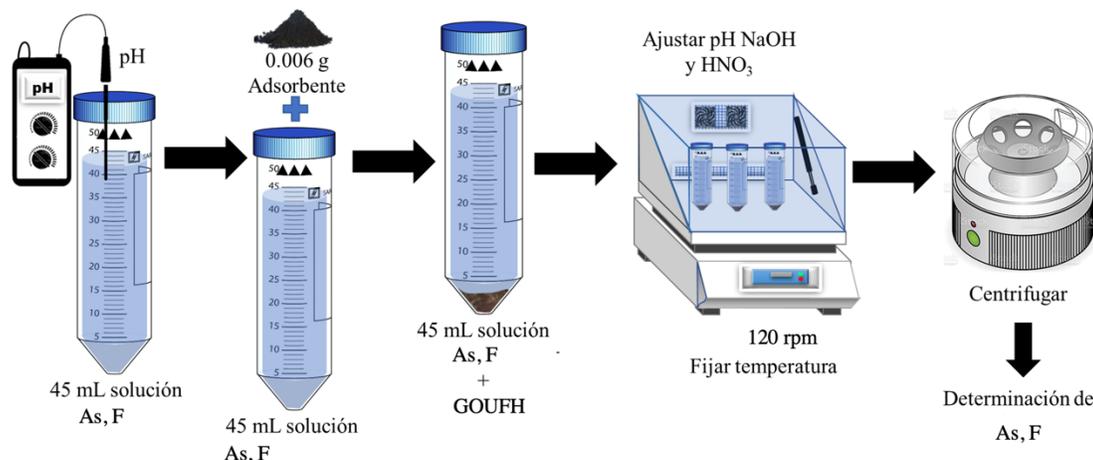


Figura 1. Diagrama de elaboración de isotermas según la Tabla 2.

Resultados

Del diseño de experimentos central compuesto 2⁴ que se realizó y analizado con superficie de respuesta se obtiene que las variables de pH, temperatura, las concentraciones de As y F⁻ en solución acuosa tienen un efecto sobre la remoción de flúor y arsénico en la solución remanente. En este caso en particular se alcanzó una remoción máxima del 60 % de flúor y hasta 88 % de arsénico en competencia, es decir, que se removieron estos porcentajes de flúor y arsénico al mismo tiempo.

Como se muestra en la Figura 2a la interacción As y F⁻ tiene un efecto significativo sobre el F⁻ remanente en solución, es decir, a mayor cantidad de F⁻ queda una mayor concentración de F⁻ remanentes en la solución, por otro lado, en la Figura 2 b y c, podemos observar que tanto el pH como la temperatura tienen un efecto importante sobre la remoción de flúor, esto es, a pHs bajos y temperaturas bajas en una concentración inicial baja de F⁻ se presenta una mayor capacidad de remoción de F⁻, es decir, en solución queda una menor concentración de F⁻ remanentes.

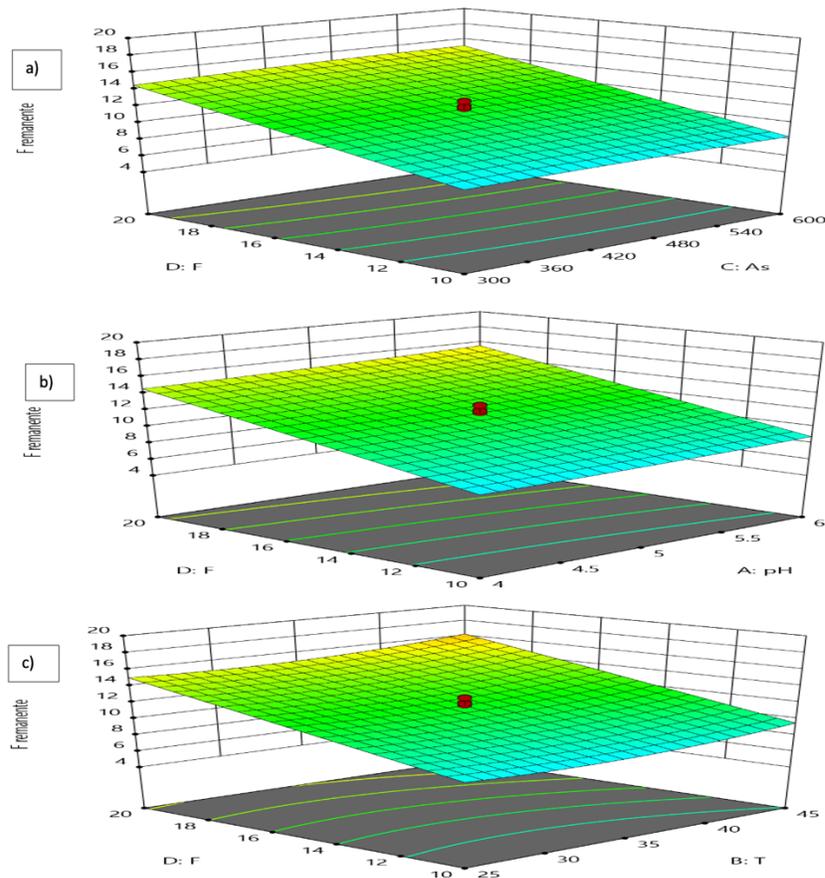


Figura 2. Superficie de Respuesta para las interacciones a) flúor-arsénico, b) flúor-pH, c) flúor-temperatura.

Por otro lado, en las determinaciones que se realizaron para As mostradas en la Figura 2 se encontró que las variables con un efecto significativo sobre la remoción de arsénico son el pH y la temperatura. Con respecto al pH se observa que a pHs altos queda una mayor cantidad de As en la solución por lo que la mayor remoción de As se da a pHs bajos. Con respecto a la temperatura observamos que a temperaturas altas queda una mayor concentración de As en solución, por lo que a temperaturas altas se llevó a cabo la mayor remoción de As en solución.

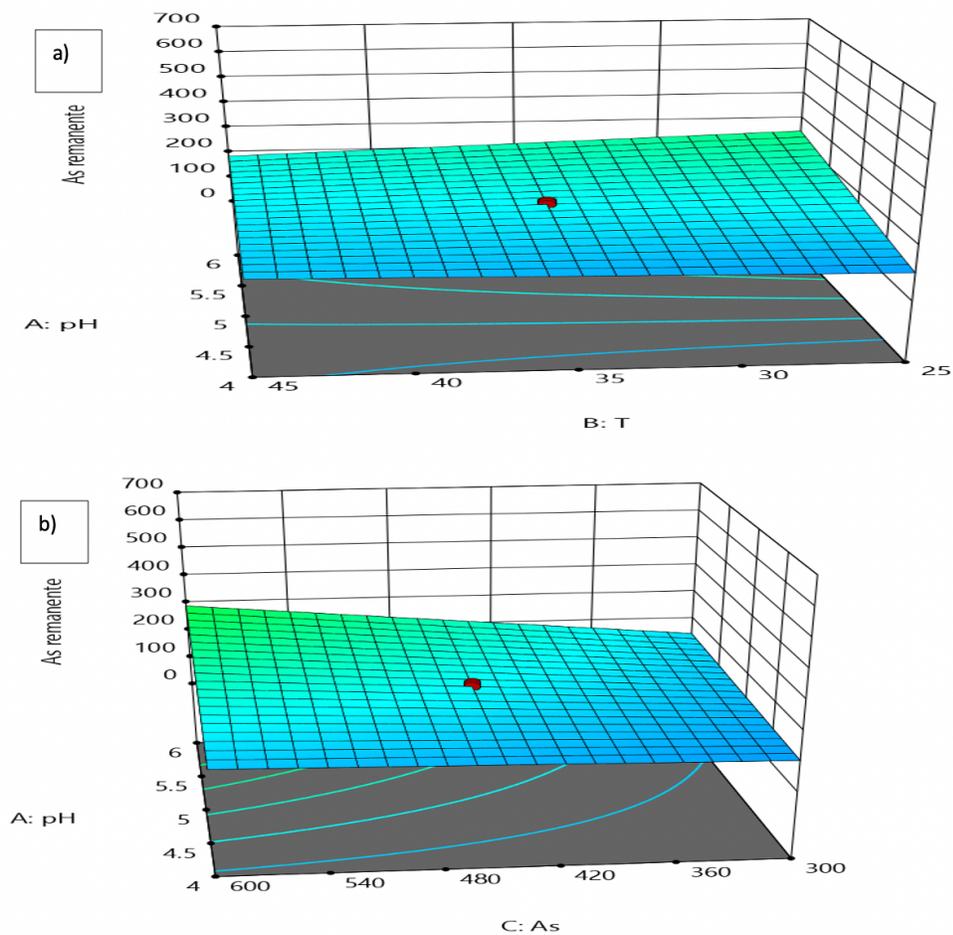


Figura 3. Superficie de Respuesta para las interacciones a) temperatura-pH, b) arsénico-pH.

Conclusión

El óxido de grafeno modificado con urea y óxihidróxidos de hierro tiene una gran capacidad de remoción de As y F^- , removiendo hasta el 60 % de flúor y 88 % de arsénico al mismo tiempo. Por lo cuál se considera que es buen material para remover estos contaminantes, lo que ayudaría a llevar agua con una mayor calidad y de esta manera represente un menor riesgo para el consumo del ser humano. Se considera que este trabajo es pre-eliminar, y se debería explorar de manera muy detallda la apacidad de remoción a través de modelos matemáticos de multiadsorción y comparar las tendencias obtenidas a través de modelos estadísticos tal como se realizó en este trabajo.

Bibliografía

- Basu, A., Saha, D., Saha, R., Ghosh, T., & Saha, B. (2014). A review on sources, toxicity, and remediation technologies for removing arsenic from drinking water. *Research on Chemical Intermediates*, 40(2), 447-485.
- Bazargan-Lari, R., Zafarani, H. R., Bahrololoom, M. E., & Nemati, A. (2014). Removal of Cu (II) ions from aqueous solutions by low-cost natural hydroxyapatite/chitosan composite: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(4), 1642-1648.
- Dubey, S., Gopal, K. and Bersillon, J. (2009). Utility of adsorbents in the purification of drinking water: A review of characterization, efficiency, and safety evaluation of various adsorbents *Journal of Environmental Biology*. 30(3):327-332.
- Litter, M. I., Sancha, A. M., & Ingallinella, A. M. (2010). *Tecnologías económicas para el abatimiento de arsénico en aguas*. Buenos Aires, Argentina: Editorial Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo.
- Meenakshi, Maheshwari, R.C. (2006). Fluoride in drinking water and its removal. *Journal of Hazardous Materials*. No. 137, p. 456-463.
- Rivas, Carlos F, Núñez, Oswaldo, Longoria, Francisco, & González, Lucy. (2014). Isoterma de Langmuir y Freundlich como modelos para la adsorción de componentes de ácido nucleico sobre WO₃. *Saber*, 26(1), 43-49.
- Smedley, P. L., & Kinniburgh, D. G. (2002). A review of the source, behavior, and distribution of arsenic in natural waters. *Applied geochemistry*, 17(5), 517-568.
- Treybal, R. (1985). *Operaciones de transferencia de masa*. (2a ed.). México: McGraw-Hill.
- Valenzuela, L., Ramírez-Hernández, J., Sol, J. A., & Reyes, J. A. (2011). Alternativas para la Eliminación Doméstica de Fluor en el Agua de Consumo Humano. *Información tecnológica*, 22(2), 23-32.
- Zhu, J., Zhao, H. and Ni, J. (2007). Fluoride distribution in electrocoagulation defluoridation process. *Separation and Purification Technology*. 56:184-191.