

Estudio de materiales filtrantes para remediación de arsénico y flúor

Study of filter materials for remediation of arsenic and fluoride in water

Presentación: xx/10/2024

Sandra B. Ulacco

Universidad Tecnológica Nacional, FRBB
sandraulacco@frbb.edu.ar

Nicolas Nario

Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur- INQUISUR (UNS-CONICET)
nicoanario@gmail.com

Ivana L. Lehr

Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur- INIEC (UNS-CONICET)
ivalehr@gmail.com

Ana P. Loperena

Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur- INIEC (UNS-CONICET)
paula.loperena@uns.edu.ar

Cecilia I. N. Morgade

Universidad Tecnológica Nacional, FRBB-
Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur-IFISUR (UNS-CONICET)
cmorgade@frbb.utn.edu.ar

Resumen

Los materiales fotocatalíticos como el dióxido de titanio (TiO_2) representan una alternativa promisoría para la remediación de aguas contaminadas. Sin embargo, una de las dificultades que presenta su utilización es la dificultad de extracción del medio remediado. Una alternativa es la adhesión del fotocatalizador en partículas capaces de sedimentar o de extraer por imantación. La propuesta de este trabajo es el estudio de la adhesión de TiO_2 rutilo sobre arena de cercanía (Monte Hermoso) que por su alto contenido en óxido férrico (Fe_2O_3) representa una solución superadora. La arena presenta excelentes propiedades como material filtrante y su contenido en óxido y sales de hierro contribuyen a la remoción de compuestos de arsénico. Por otra parte, el TiO_2 rutilo permite la remoción por adsorción de iones fluoruro. El presente estudio se inicia con la caracterización de la arena y el TiO_2 , el análisis de la afinidad entre ambos compuestos y el estudio de la remoción de arsénico y de fluoruro por los materiales aislados. Se continuará con estudios de remediación de TiO_2 soportado en arena para compuestos de arsénico y fluoruro en aguas.

Palabras clave: Arsénico- Flúor- TiO_2 rutilo-Arena- Fe_2O_3

Abstract

Photocatalytic materials such as titanium dioxide (TiO_2) represent a promising alternative for the remediation of contaminated waters. However, one of the difficulties that its use presents is the difficulty of extracting it of the remediated medium. An alternative is the adhesion of the photocatalyst in particles capable of settling or extracting by magnetization. The proposal of this work is the study of the adhesion of TiO_2 rutile on nearby sand (Monte Hermoso) which, due to its high content of ferric oxide (Fe_2O_3), represents a superior solution. Sand has excellent properties as a filter material and its oxide and iron salt content contribute to the removal of arsenic compounds. On the other hand, rutile TiO_2 allows the removal of fluoride ions by adsorption. The present study begins with the characterization of sand and TiO_2 , the analysis of the affinity between both compounds and the study of the removal

of arsenic and fluoride by the isolated materials. It will continue with remediation studies of TiO_2 supported in sand for compounds of arsenic and fluoride in water.

Keywords: Arsenic- Fluorine- TiO_2 rutile-Sand- Fe_2O_3

Introducción

La fotocatalisis heterogénea utilizando semiconductores como el dióxido de titanio (TiO_2) se ha convertido en una de las técnicas más eficientes en procesos de oxidación avanzados. Estos procesos pueden utilizarse para eliminar contaminantes presentes por ejemplo en aguas residuales. A pesar del progreso significativo realizado en el desarrollo de fotocatalizadores basados en TiO_2 , el pos-tratamiento puede resultar costoso y lento debido a la dificultad de recuperación de las partículas del óxido (Yan et al, 2006); (Zeng, 2011); (Pelaez et al, 2012). En la literatura pueden encontrarse estudios con diferentes materiales soporte, así como diferentes técnicas para la inmovilización del óxido (Dhananjeyan et al, 2001); (Bozzi et al, 2005); (Yuranova et al, 2006); (Yang et al, 2006); (Singh et al, 2013); (Djoic et al, 2006); (Kuo et al, 2007), (Fabiya and Skelton, 2000); (Liu and Chen, 2007); (Kammler et al, 2007).

En el presente trabajo, luego de haberse evaluado diferentes materiales soporte se estudia un método económico basado en un proceso de inmersión para desarrollar un fotocatalizador soportado que además mejore su capacidad remediadora para dos contaminantes frecuentes y generalmente asociados como son arsénico y flúor en aguas subterráneas en diferentes zonas geográficas del planeta.

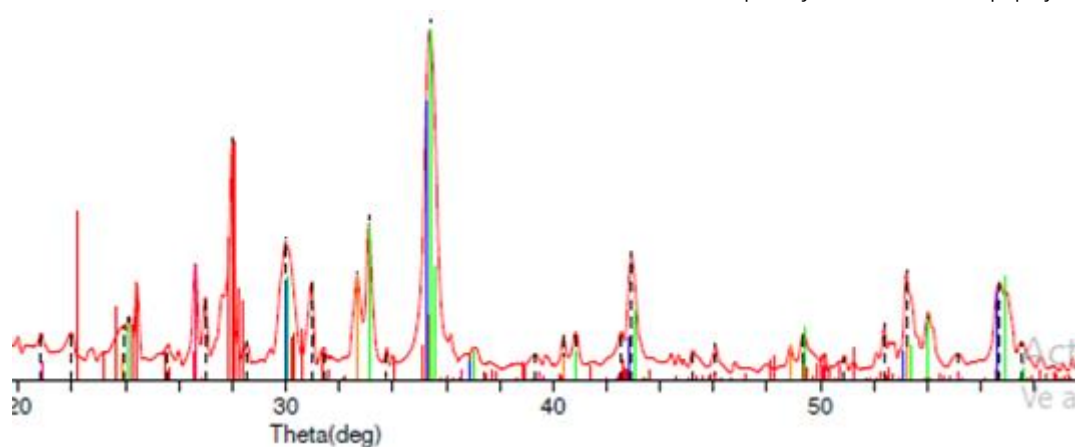
Se realizaron estudios de afinidad entre TiO_2 fase rutilo (suspensiones de de 1 g/L) y arena a diferentes temperaturas. A saber, temperatura ambiente (20°C), una temperatura fría (4°C) y una cálida (50°C) con el fin de estudiar si la misma se encuentra significativamente afectada por los cambios que pudieren darse debido a procesos naturales de amplitud térmica. Se consideraron condiciones extremas que pudiesen representar un dispositivo expuesto a las condiciones de ambiente externo con sol directo en el día y sin él, de noche. El estudio prevé expandirse negativas en la escala Celsius (-4°C).

Las arenas en general son atractivas como catalizador por su gran área superficial, su bajo costo y la facilidad con la que pueden ser separadas del agua remediada. En particular decidimos estudiar la arena proveniente de la localidad de Monte Hermoso no sólo por su cercanía sino por su alto contenido en hierro.

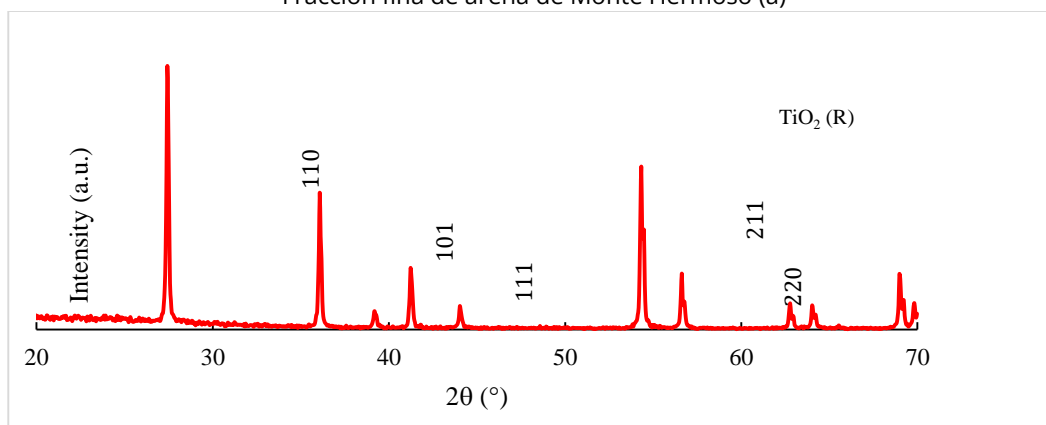
Desarrollo

Caracterización de los materiales

Se realizaron estudios de difracción de rayos x (DRX) con un equipo Rigaku D-Max IIC operado con radiación de $\text{Cu K}\alpha$ y monocromador de grafito a 35 kV y 15mA. Los mismos se realizaron a la fracción fina de la arena, la que pasa un filtro de 0,124 mm de diámetro de malla y al TiO_2 rutilo. Los mismos se presentan en Figura 1. En la imagen superior (a) se muestran los picos representativos de compuestos mayoritarios presentes en la arena mientras que en imagen inferior (b) se detallan los principales planos expuestos del TiO_2 rutilo



Fracción fina de arena de Monte Hermoso (a)



TiO₂ rutilo (b)

Figura. 1. Espectros de difracción de rayos X de arena de Monte Hermoso (a) y TiO₂ rutilo (b).

De los respectivos espectros se destaca la presencia de óxido férrico (Fe₂O₃) en la arena de la zona entre otros compuestos del mismo metal (magnetita (Fe₃O₄), junto a compuestos de silicio (quarzo SiO₂, albita (Na(AlSi₃O₈), titanio (Ilmenita FeTiO₃ y espinel (Zn(ZnTiO₄)). Del TiO₂ rutilo se evidencia la presencia de las superficies (110), (101), (111), (211) y (220) como las prioritarias.

Estudio de afinidad arena-TiO₂

Se estudió a diferentes tiempos de exposición (30 min, 120 min, 240 min, 480 min, 24 h, 48 h y 7 días) y 20°C la afinidad arena -rutilo. En la Figura 2 se muestra la variación de masa (masa adsorbida de TiO₂) posterior a la inmersión de 5 g de arena en 40 mL de una suspensión de 1 g/L de TiO₂ rutilo. La variación del peso se determinó a partir del método gravimétrico, utilizando una balanza analítica Adventurer Ohaus con un error de precisión de 0.0001 g. Las determinaciones se efectuaron por triplicado y con agitación constante de la suspensión. Los resultados muestran que la cantidad de rutilo adherido a la arena es aproximadamente 0,07 g cada 5 g de arena, resultado una concentración del 1,4%.

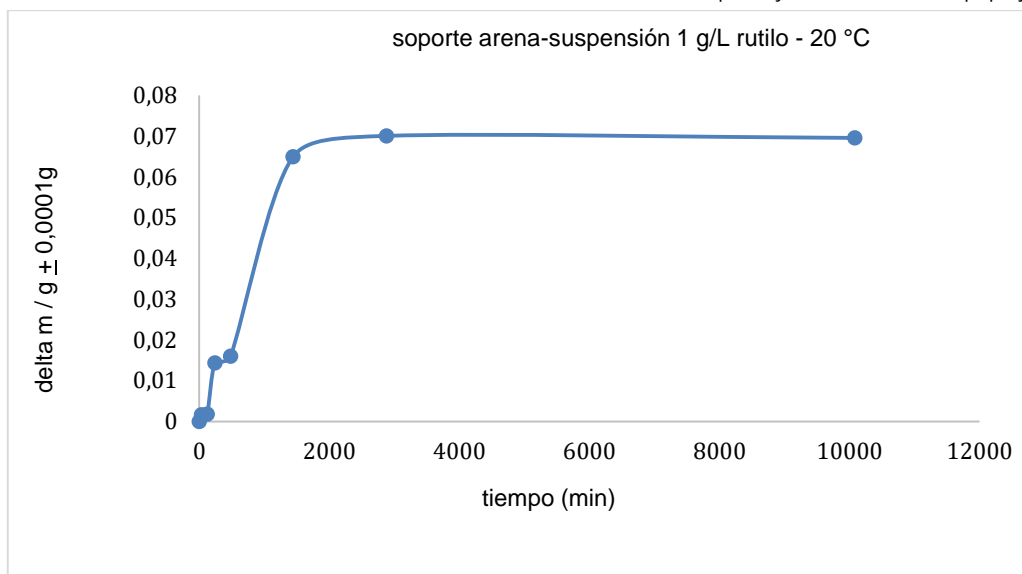


Figura 2. Diferencia de masa TiO_2 rutilo en arena y arena sola (TiO_2 rutilo adsorbido). Las medidas se hacen post secado en estufa a 20°C a los 30, 120, 240 y 480 min y 24, 48 y 120 h. Los tiempos en horas y días son mostrados en minutos en el gráfico para una homogeneización de las unidades del mismo. A saber 30, 120, 240, 480, 1440, 2880 y 10080 h

También se estudió el efecto de la temperatura en tiempos seleccionados con la finalidad de evaluar su influencia. Los mismos se presentan en Tabla 1. De los resultados parciales obtenidos se evidencia que la masa adsorbida a 4°C y 50°C es menor que a 20°C. Aún no se ha estudiado si la masa adsorbida a 20°C sufre inestabilidad con fluctuaciones amplias de temperatura. La figura 3 muestra una foto de TiO_2 rutilo adsorbido sobre arena de monte Hermoso después de 8 horas de inmersión.

Tiempo en horas	Masa TiO_2 rutilo adsorbida en arena (g ± 0.0001 g)		
	20°C	50°C	4°C
1	0.4502		
2	0.1055	0.0836	0.1064
4	0.1291		
6	0.1315	0.0834	0.0726
24	0.1334		
48	0.1473		

Tabla 1. Variaciones de masa (TiO_2 adsorbido sobre arena) a diferentes temperaturas y tiempos seleccionados



Figura 3. Imagen TiO₂ rutilo adsorbido en arena de Monte Hermoso luego de 8 h de inmersión en suspensión de 1 g/L 20 °C.

Remoción de arsénico y fluoruro

Se estudió para Fe₂O₃ y TiO₂ la remoción de arsénico y fluoruro con radiación (290 nm) y sin radiación de arsénico y fluoruro a partir de soluciones acuosas 200 ppb de As₂O₃ y 5 ppm de NaF respectivamente. En tubos separados, se ajustó el pH a pH= 3, pH= 7 y pH= 9 respectivamente y se adicionó el óxido adsorbente correspondiente en una concentración de 1g/L. El procedimiento se realizó para cada óxido y para cada pH con cada uno de los contaminantes. Los tubos se agitaron a 2000 rpm a diferentes tiempos (3, 8, 24 horas), se centrifugaron a 1500 rpm for 2 h. Las determinaciones de F⁻ se realizaron con un electrodo selectivo Orion pH/ISE metro 710 (Van London Co) y las de arsénico total mediante un espectrómetro de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES), Shimadzu Simultáneo 9000 según Norma EPA 200.7. Todas las determinaciones se realizaron por triplicado. Los respectivos porcentajes de remoción se informan en la Tabla 2.

	Porcentaje remoción					
	pH 3		pH 7		pH 9	
	As total	F ⁻	As total	F ⁻	As total	F ⁻
Fe ₂ O ₃ c/l	12.95		94.27		96.62	
Fe ₂ O ₃ s/L	96.99	15.37	96.18	30.12	96.62	42.47
TiO ₂ c/l	13.86				37.16	
TiO ₂ s/l	18.98	65.56	17.94	36.22	41.55	32.85

Tabla 2. Porcentajes de remoción de arsénico total y de fluoruro a pH 3, 7 y 9.

Los resultados de remoción muestran que para ambos contaminantes la adsorción es más favorable que la fotocatalisis. Para el arsénico la mejor remoción se obtiene a partir de Fe₂O₃, la que mejora a pH alcalino. Por otro lado, para el fluoruro el TiO₂ presenta una actividad removedora superior a la que presenta el Fe₂O₃ y ésta es superior a pH ácido. Los estudios con arena y en condiciones de competencia están en preparación.

Conclusiones

Los resultados parciales obtenidos a la fecha señalan a la arena no sólo como buen soporte para la extracción del catalizador de la solución tratada, sino que además su alto contenido en Fe₂O₃ le agrega interesante actividad remediadora para compuestos de arsénico. La afinidad arena-TiO₂ es buena siendo la cantidad de rutilo adherido 0,07 g cada 5 g de arena, resultando una concentración del 1,4%. Si bien los resultados del estudio son parciales, muestran un 96 % de remoción de arsénico a todos los pH estudiados por acción de Fe₂O₃ y entre un 30 y un 65 % de remoción de fluoruro en aguas por acción del TiO₂. Estudios específicos con TiO₂ rutilo adsorbido en arena son previstos a continuación.

Agradecimientos

Los investigadores agradecen el apoyo de esta investigación mediante los proyectos de la Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Bahía Blanca (UTN FRBB/UTN7758), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET/ PIP 11220200100722CO), Universidad Nacional del Sur (PGI: 24/Q084)

Referencias

- Bozzi, A., Yuranova, T., & Kiwi, J. (2005). Self-cleaning of wool-polyamide and polyester textiles by TiO₂-rutile modification under daylight irradiation at ambient temperature. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 172(1), 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.11.010>
- Dhananjeyan, M., Kiwi, J., Albers, P., & Enea, O. (2001). Photo-Assisted Immobilized Fenton Degradation up to pH 8 of Azo Dye Orange II Mediated by Fe³⁺/Nafion/Glass Fibers. *Helvetica Chimica Acta*, 84(11), 3433–3445. [https://doi.org/10.1002/1522-2675\(20011114\)84:11%3C3433::aid-hlca3433%3E3.0.co;2-a](https://doi.org/10.1002/1522-2675(20011114)84:11%3C3433::aid-hlca3433%3E3.0.co;2-a)
- Djošić, M. S., Mišković-Stanković, V. B., Janačković, D. T., Kačarević-Popović, Z. M., & Petrović, R. D. (2006). Electrophoretic deposition and characterization of boehmite coatings on titanium substrate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 274(1-3), 185–191. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.08.048>
- Fabiyi, M. E., & Skelton, R. L. (2000). Photocatalytic mineralisation of methylene blue using buoyant TiO₂-coated polystyrene beads. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 132(1-2), 121–128. [https://doi.org/10.1016/s1010-6030\(99\)00250-6](https://doi.org/10.1016/s1010-6030(99)00250-6)
- Kammler, H. K., Mädler, L., & Pratsinis, S. E. (2001). Flame Synthesis of Nanoparticles. *Chemical Engineering & Technology*, 24(6), 583–596. [https://doi.org/10.1002/1521-4125\(200106\)24:6%3C583::aid-ceat583%3E3.0.co;2-h](https://doi.org/10.1002/1521-4125(200106)24:6%3C583::aid-ceat583%3E3.0.co;2-h)
- Kuo, C.-S., Tseng, Y.-H., Huang, C.-H., & Li, Y.-Y. (2007). Carbon-containing nano-titania prepared by chemical vapor deposition and its visible-light-responsive photocatalytic activity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 270(1-2), 93–100. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.01.031>
- Liu, S., & Chen, X. (2007). Preparation and characterization of a novel activated carbon-supported N-doped visible light response photocatalyst (TiO₂-xNy/AC). *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 82(5), 453–459. <https://doi.org/10.1002/jctb.1688>
- Martinez, S. A., & Rodriguez, M. G. (2007). Dynamical modeling of the electrochemical process to remove Cr (VI) from wastewaters in a tubular reactor. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 82(6), 582–587. <https://doi.org/10.1002/jctb.1705>
- Niu, Z., Gao, F., Jia, X., Zhang, W., Chen, W., & Qian, K. (2006). Synthesis studies of sputtering TiO₂ films on poly(dimethylsiloxane) for surface modification. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 272(3), 170–175. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.07.024>
- Pelaez, M., Nolan, N. T., Pillai, S. C., Seery, M. K., Falaras, P., Kontos, A. G., Dunlop, P. S. M., Hamilton, J. W. J., Byrne, J. A., O'Shea, K., Entezari, M. H., & Dionysiou, D. D. (2012). A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 331–349. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>
- Singh, S., Mahalingam, H., & Singh, P. K. (2013a). Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review. *Applied Catalysis A: General*, 462-463, 178–195. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.04.039>
- Yang, J.-H., Han, Y.-S., & Choy, J.-H. (2006). TiO₂ thin-films on polymer substrates and their photocatalytic activity. *Thin Solid Films*, 495(1-2), 266–271. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.195>
- Yuranova, T., Mosteo, R., Bandara, J., Laub, D., & Kiwi, J. (2006). Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive SiO₂/TiO₂ coating. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 244(1-2), 160–167. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.08.059>
- Zeng, H. C. (2011). Preparation and integration of nanostructured titanium dioxide. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 1(1), 11–17. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2011.07.002>