

La presencia de contaminantes en los ecosistemas acuosos constituye un grave peligro para el medio y para los seres vivos que lo habitan. La búsqueda de tecnologías limpias, eficientes y económicas para la eliminación de dichos contaminantes supone un importante reto para la sociedad del siglo XXI.

Este trabajo se centra en el estudio de eliminación de arsénico en aguas mediante procesos de adsorción con materiales híbridos sintetizados a partir de materiales naturales o derivados de residuos agrícolas e industriales. El estudio de la síntesis y optimización de de los materiales híbridos constituye una parte fundamental de esta tesis. El trabajo se completa con el estudio de los parámetros físico-químicos que afectan al proceso de adsorción de arsénico con cada uno de los materiales sintetizados.

DESARROLLO DE MATERIALES HÍBRIDOS PARA LA  
ELIMINACIÓN DE ARSÉNICO DE MEDIOS ACUOSOS

2017  
María Martínez Cabanas

## DESARROLLO DE MATERIALES HÍBRIDOS PARA LA ELIMINACIÓN DE ARSÉNICO DE MEDIOS ACUOSOS

Tesis Doctoral 2017

María Martínez Cabanas



# **Desarrollo de Materiales Híbridos para la Eliminación de Arsénico de Medios Acuosos**

M. Martínez-Cabanas

Tesis Doctoral 2017

Directores: Dr. Roberto Herrero Rodríguez

Dr. José Luis Barriada Pereira

Programa Oficial de Doctorado en Química Ambiental y Fundamental



# **Development of Hybrid Materials for Arsenic Removal in Aqueous Media**

M. Martínez-Cabanas

PhD Thesis 2017

Supervisors: Dr. Roberto Herrero Rodríguez

Dr. José Luis Barriada Pereira

PhD in Fundamental Environmental Chemistry





ROBERTO HERRERO RODRÍGUEZ y JOSÉ LUIS BARRIADA PEREIRA, Profesores Titulares del Departamento de Química Física e Enxeñaría Química I de la Universidade da Coruña,

CERTIFICAN

que el presente trabajo de investigación titulado *Desarrollo de materiales híbridos para la eliminación de arsénico de medios acuosos* ha sido realizado por la Licenciada en Química María Martínez Cabanas en el Departamento de Química Física e Enxeñaría Química I, grupo de Físico-Química de Aguas Naturales, y que, como Directores del mismo, autorizan su presentación como Tesis Doctoral para optar al grado de Doctora con Mención Internacional y a fin de que pueda ser juzgada por el tribunal correspondiente.

Y para que así conste, expiden y firman la presente en A Coruña, a 9 de Enero de 2017.

Fdo. Roberto Herrero Rodríguez

Fdo. José Luis Barriada Pereira



*“Escribe libros. No cartas. Escríbelos por mí. Por Penélope.  
Y conserva tus sueños. Nunca sabes cuándo te van a hacer falta.”*

*La Sombra del Viento. Carlos Ruiz Zafón*





## ***Agradecimientos***

*Y para poner punto y final a esta tesis toca escribir los agradecimientos. Me gustaría incluir aquí a todas las personas que han estado presentes durante esta etapa, tanto a nivel laboral como personal. Este trabajo es también un poco suyo.*

*En primer lugar, quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Manuel Sastre de Vicente por todos los consejos e ideas interesantes aportadas a este trabajo, y por toda su ayuda desde el inicio de mi etapa predoctoral.*

*A mis directores, los doctores Roberto Herrero y José Luis Barriada, de los que he aprendido mucho y que con su trabajo y orientación han hecho posible el desarrollo de esta tesis. Gracias por vuestra paciencia, disponibilidad, cercanía y confianza.*

*A Tere y Pilar, por acogerme tan bien desde el principio y por todos los buenos momentos durante estos tres años.*

*I would like to thank Dr. Eric Achterberg for giving me the opportunity to complete my work in his research group in the Geomar Helmholtz Centre for Ocean Research in Kiel (Germany). I also wish to thank Dr. Martha Gledhill for all the help and the time spent in the measure of my TNT samples. Y por supuesto, muchísimas gracias al Dr. Pablo Lodeiro por toda su ayuda en la preparación de mi estancia en Kiel y también durante la misma, así como por su supervisión e ideas que sin duda, han hecho mejor mi trabajo.*

*Al Ministerio de Economía y Competitividad por financiar el proyecto que me proporcionó mi primer trabajo remunerado como química. Muchas gracias también a Barri*

*por contratarme. A las becas Inditex-UDC por financiar mi estancia de tres meses en el Geomar, una gran experiencia tanto laboral como personal.*

*A toda la gente de grado que ha pasado por el laboratorio durante este tiempo, porque con compañía siempre se trabaja mejor: Antía, Cris, Leti, Paula...y en especial a Iago y a Folgoso, por todas las tardes de risas y porque aunque ya son mayores, siempre serán "mis niños del labo".*

*Thanks to all the people in Geomar who made my time there great: JC, Pablo, Lúcia, Matt, Felix, Alex,...and especially to Nicola, because we always understand each other even if we don't know the vocabulary ☺; and to the best office mates in the world: Jan, who always made me smile; and Tim for all the help with the HPLC equipment. Gracias también a Lucía Pita, por toda su ayuda desde el principio y por tener el piso más bonito de Kiel! Y por supuesto, a Leire, la mejor compañera de estancia que nadie puede tener y principal responsable de que ahora me guste la cerveza (aunque no sé si debería de darte las gracias por eso XD).*

*A mis "hermanas mayores" y las mejores consejeras de asuntos profesionales y vitales: Leti (que pronto nos traerá a Martín), por ser un gran apoyo desde el principio, por verme con tan buenos ojos, y por todas las cantidades enormes de optimismo y cariño que siempre recibo de ti. A Antía, por "reñirme" cuando me pongo ceniza y por llevarme a los bares para rescatarme del agobio de la escritura. A Marta, porque este trabajo é tamén teu. Gracias por todas as ideas e os consellos para melloralo, por todos os ánimos e por creer en min. E sobre todo, moitas gracias por estar sempre para escoitar os meus monólogos infinitos (últimamente de temática pouco variada), por ser unha das personas que mellor me entende e porque sempre tes razón.*

*Gracias también al Dr. Carlos Rey por todos sus consejos y ayuda a nivel laboral, y por los buenos ratos compartidos.*

*A mis niñas de química. A Lu, que se ilusiona cuando consigo publicar un artículo, mucho ánimo en tu nueva etapa investigadora. A Marti, por los consejos mutuos, y por las charlas y cenas tan necesarias para liberarme del estrés intrínseco de escritora de tesis. A Ta, porque siempre nos entendemos, por compartir mi gusto por los chistes frikis y porque a pesar de lo desastrosas que somos para comunicarnos, entre nosotras no se nota el paso del tiempo. A Silvia, la mejor compañera pre-doc (a pesar de ser analítica XD). Gracias por animarme cuando la escritura de la FT me superaba. Gracias también a Ana y a Laia por los buenos momentos y las risas; y a Sara y Elena, porque los años de facultad no hubieran sido lo mismo sin vosotras.*

*Al resto de mis amigos, todos ellos distintos y tan geniales como necesarios. A Sil, por seguir sintiendo, a pesar de la distancia, que vives en la casa de al lado. A Noe, por todos los recuerdos desde tiempos inmemoriales, porque aunque no consigamos vernos en meses, sé que siempre estás; y por seguir haciéndonos mayores juntas. A Marty y Sarinni, por los audios de cinco minutos para analizar nuestros males crónicos, y porque los otoños trágicos se llevan mejor con vosotras. Al resto de mis patacas: Ara (que este año aportará un nuevo miembro al grupo ☺), Cris, Gelo y Sofi, por todas las risas, los viajes y los recuerdos tan especiales, y por todo lo que nos queda por vivir. A Cande, Yago y Lucía, por todos los momentos juntos, y por ser tres de las personas con las que mejor estoy. Gracias también a Ángel (y sus aportaciones paralelas) y a Admula, que son ya parte de la “familia”.*

*A mi familia. A mis tíos y mis primos (Ana, Javi y también, Javi y Lenny) por hacer que la suya sea mi segunda casa; y a Helena la mejor y más bonita prueba de lo mayores que nos hacemos todos. Qué rápido creces!!*

*A Jesús, la única persona con capacidad para hacer que me enfade y me ría a la vez, un cocinero y compañero de piso bastante decente..., y sin duda, el mejor hermano del mundo!!*

*A mis padres, por trabajar siempre tan duro para darnos lo mejor. Gracias por enseñarme continuamente, por animarme y apoyarme en todo lo que hago y, sobre todo, gracias por quererme tanto siempre.*

*Y ahora la parte científica...*

*A mis padres y a mi abuela*



## RESUMEN

La contaminación de ecosistemas acuáticos presenta un gran riesgo tanto para los organismos que habitan en ellos como para los seres humanos. La búsqueda de tecnologías limpias, eficaces y económicas para la descontaminación de aguas constituye uno de los mayores retos de la sociedad actual. En las últimas décadas se han desarrollado numerosos estudios en los que se utilizan materiales naturales o residuos de actividades agrícolas e industriales para la eliminación de contaminantes en agua.

En este trabajo se ha llevado a cabo la síntesis de materiales híbridos a partir de materiales naturales o de bajo coste. Los híbridos sintetizados se han utilizado como adsorbentes para la eliminación de arsénico en aguas. La síntesis y caracterización de la estructura de dichos materiales híbridos constituye una parte fundamental de esta tesis. Por otra parte, se han estudiado los distintos parámetros físico-químicos que afectan al proceso de adsorción de arsénico con cada uno de los materiales sintetizados. Además, se han realizado estudios de adsorción en columna para comprobar la viabilidad del proceso a escala industrial.

Finalmente, se han realizado estudios de eliminación de cadmio y 2,4,6-trinitrotolueno para probar la efectividad de los materiales híbridos en la eliminación de otro tipo de contaminantes.



## RESUMO

A contaminación dos ecosistemas acuosos presenta un alto risco tanto para os organismos que habitan neles como para os seres humanos. A busca de tecnoloxías limpas, eficaces e económicas para a descontaminación de augas constitúe un dos maiores retos da sociedade actual. Nas últimas décadas realizáronse numerosos estudos nos que se utilizan materiais naturais ou residuos de actividades agrícolas e industriais para a eliminación de contaminantes en auga, normalmente mediante procesos de adsorción.

Neste traballo levóuse a cabo a síntese de materiais híbridos a partir de distintos materiais naturais ou de baixo custo. Os materiais sintetizados utilizáronse como adsorbentes para a eliminación de arsénico en augas. O estudo das condición de síntese e da caracterización da estrutura dos novos materiais híbridos constitúe unha parte fundamental deste traballo de tese. Por outra parte, realizáronse estudos dos diferentes parámetros físico-químicos que afectan ó proceso de adsorción de arsénico con cada un dos materiais sintetizados. Ademais, leváronse a cabo estudos de adsorción en columna para comprobar a viabilidade do proceso de adsorción a escala industrial.

Finalmente, realizáronse tamén estudos de eliminación de cadmio e 2,4,6-trinitrotolueno para probar a efectividade dalgúns dos materiais híbridos na eliminación doutro tipo de contaminantes.

## SUMMARY

Aquatic environmental pollution constitutes a great risk for living organisms and humans. The search of efficient, economic and environmentally friendly techniques is one of the major challenges for the XXI century. A large number of studies of water pollutants removal using natural materials or agricultural and industrial residues were developed in the last decades. The majority of these studies are focused in sorption processes.

In this work the synthesis of new hybrid materials was carried out using natural and low cost materials. The synthesized hybrid materials were used as adsorbents for arsenic removal in water. The study of the synthesis conditions and the structure characterization of the new materials constitute an important part of this dissertation. On the other hand, several studies were developed to evaluate the effect of the physico-chemical parameters in arsenic sorption process. In addition, column sorption studies were carried out in order to assess the viability of the process for industrial applications.

Finally, cadmium and 2,4,6-trinitrotoluene removal studies were performed in order to probe the efficiency of some of the hybrid materials for the removal of other pollutants.



## RESUMEN DEL CONTENIDO

La contaminación de ecosistemas acuáticos presenta un gran riesgo tanto para los organismos que habitan en ellos como para los seres humanos. En la antigüedad el consumo de aguas con alto contenido bacteriano o de residuos fecales constituía uno de los mayores problemas sanitarios y causaba un gran número de muertes. A partir de la revolución industrial, con la industrialización de la sociedad aparecieron las tecnologías de saneamiento y depuración de agua que ayudaron a reducir la presencia de agentes infecciosos en las aguas de bebida y la incidencia de las enfermedades derivadas de los mismos. Sin embargo, la industria es actualmente una de las mayores fuentes de contaminación ambiental, los procesos industriales provocan la liberación de numerosos compuestos tóxicos al aire, el agua o el suelo. Desde la Segunda Guerra Mundial la producción y uso de compuestos químicos sintéticos ha experimentado un aumento constante. Este tipo de compuestos representan una potencial fuente de contaminación de las masas de agua, por lo que las autoridades ambientales y sanitarias de los distintos países han establecido una serie de normas para regular el tratamiento de los residuos industriales y limitar su presencia en aguas. Entre los compuestos considerados contaminantes prioritarios se encuentran metales pesados como el mercurio o el cadmio y compuestos orgánicos como los fenoles, los pesticidas organoclorados o los colorantes.

La búsqueda de tecnologías limpias, eficaces y económicas para la descontaminación de aguas constituye uno de los mayores retos de la sociedad actual. En las últimas décadas se han desarrollado numerosos estudios en los que

se utilizan materiales naturales o residuos de actividades agrícolas e industriales para la eliminación de contaminantes. Una de las técnicas más utilizadas es la adsorción, dicha técnica consiste en la extracción de una sustancia (adsorbato) de una fase (normalmente gaseosa o líquida) a la superficie de otra que suele ser un sólido (adsorbente). Los procesos de adsorción con materiales de bajo coste (algas, residuos agrícolas, minerales,...) se han utilizado con éxito en la eliminación de contaminantes de distinta naturaleza: iones metálicos tanto en forma catiónica, como el plomo, como en forma aniónica, como el cromato, y compuestos orgánicos como el azul de metileno o el ibuprofeno.

El objetivo principal de esta tesis es la eliminación de arsénico en aguas mediante adsorción con materiales derivados de productos naturales o de bajo coste. Los datos bibliográficos de estudios previos muestran la afinidad del arsénico por oxihidróxidos de cationes metálicos como el hierro o el aluminio. El arsénico se enlaza a estos compuestos mediante complejación. Teniendo esto en cuenta, en este trabajo se ha llevado a cabo la síntesis de materiales híbridos a partir de materiales naturales o de bajo coste inmovilizados en matrices porosas. La inmovilización de los adsorbentes permite obtener un material final con un tamaño uniforme de partícula y evita problemas como los atascos o fluctuaciones de presión cuando se trabaja en sistemas en continuo, o la tendencia de algunos biomateriales a desintegrarse e hincharse (swelling) cuando están en disolución. Los materiales híbridos sintetizados se han utilizado en estudios de adsorción de arsénico en aguas. El estudio de la síntesis y caracterización de la estructura de los nuevos materiales híbridos constituye una parte fundamental de este trabajo de tesis. Por otra parte, se han estudiado los distintos parámetros físico-químicos que afectan al proceso de adsorción de

arsénico con cada uno de los materiales sintetizados. Además, se han realizado estudios de adsorción en columna para comprobar la viabilidad del proceso a escala industrial.

Con el objetivo de comprobar la capacidad de los materiales híbridos sintetizados para la eliminación de contaminantes distintos al arsénico, se han realizado estudios de eliminación de cadmio (un catión divalente) y de 2,4,6-trinitrotolueno (un explosivo nitroaromático) con algunos de los materiales híbridos sintetizados para este trabajo de tesis.

Los resultados obtenidos en los estudios de esta tesis pueden estructurarse en función del tipo de material utilizado para eliminar el contaminante del agua:

-Composites de hierro y helecho para la eliminación de arsénico y cadmio.

-Estudios de eliminación de arsénico mediante el uso de híbridos poliméricos/inorgánicos con base de lodo rojo o magnetita.

-Síntesis verde de nanopartículas de óxidos de hierro y su utilización para la eliminación de arsénico y 2,4,6-trinitrotolueno.

-Desarrollo de materiales híbridos magnéticos para su uso en estudios de adsorción de arsénico.

-Utilización de nanopartículas de óxidos de hierro para la degradación de 2,4,6-trinitrotolueno mediante un proceso tipo Fenton.

A continuación se resumen los resultados obtenidos en los estudios realizados con cada uno de los materiales sintetizados.

## **1. Composites de hierro y helecho para la eliminación de arsénico y cadmio**

En primer lugar y antes de sintetizar los materiales híbridos, se realizó un barrido de materiales de distinta procedencia con disoluciones de arsénico para comparar su capacidad de adsorción de dicho contaminante y poder así elegir los componentes de los composites. En el ensayo se utilizaron geomateriales como la goethita y la bauxita, y biomateriales como la cáscara langostino o la hoja de vid. Los resultados mostraron la gran capacidad de los geomateriales con alto contenido en hierro para adsorber arsénico. Por el contrario, los biomateriales utilizados en el barrido demostraron tener una baja efectividad para su uso como adsorbentes de arsénico. Estos resultados pueden explicarse teniendo en cuenta la repulsión de cargas entre los grupos carboxilo de la biomasa y las especies de arsénico predominantes en el rango de pH al que se realizaron los experimentos ( $\text{pH} \approx 4$ ) ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ). Los buenos resultados obtenidos con los geomateriales estudiados corroboran los datos bibliográficos en los que se pone de manifiesto la afinidad del arsénico por los oxihidróxidos de cationes metálicos.

Teniendo en cuenta estos resultados y las buenas características de los biomateriales para su uso en estudios de adsorción, se decidió preparar los materiales híbridos a partir de biomasa cargada con un catión metálico, el hierro.

Para la síntesis de los materiales híbridos se realizaron pruebas con dos tipos de biomasa: helecho y *Fucus vesiculosus*, un alga parda. Los biomateriales se inmovilizaron en una matriz de sílice mediante el proceso sol-gel. Para obtener unos geles estables y resistentes se optimizaron parámetros como la proporción sílica/agua, la cantidad de biomasa inmovilizada, el pH o el tiempo de agitación. Una vez obtenidos los geles con biomasa se llevó a cabo la carga de los mismos con disoluciones de hierro (II) de distinta concentración mediante un proceso en *batch* durante 24 horas. Los geles compuestos por *F. vesiculosus* y sílice mostraron una resistencia mucho menor que los de helecho. Estos geles resultaron ser inestables, deshaciéndose al entrar en contacto con la disolución de hierro. Por tanto, fueron descartados y se decidió sintetizar materiales híbridos a partir de geles de helecho cargados con hierro (II).

Una vez optimizado el proceso de síntesis de los materiales híbridos, los nuevos composites hierro-helecho se utilizaron para la realización de estudios de adsorción de arsénico. Con el objetivo de probar la influencia de la concentración de hierro en los composites para su capacidad de adsorción del contaminante, los estudios fueron realizados con composites sintetizados con disoluciones de hierro de dos concentraciones: 200 y 400  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Se obtuvieron altos porcentajes de eliminación de arsénico con los dos tipos de composites, aunque como se esperaba los composites con mayor contenido en hierro mostraron una efectividad mucho mayor. Los datos de estos estudios permitieron construir la isoterma de adsorción, y su ajuste al modelo de Freundlich. El tiempo de equilibrio del proceso fue determinado mediante la realización de estudios cinéticos. Se comprobó que el equilibrio de adsorción de



arsénico se alcanza tras tres horas de contacto entre la disolución y el adsorbente.

Por último, se comprobó la capacidad de los composites hierro-helecho para la eliminación de un catión divalente tras su uso en la adsorción de arsénico. Para ello se realizaron estudios de adsorción de cadmio con dichos materiales. Se obtuvieron buenos porcentajes de eliminación de cadmio con los materiales sintetizados. Los resultados obtenidos indican que la cantidad de arsénico adsorbida en experimentos previos no afecta al proceso de adsorción de cadmio. Sin embargo, la concentración de hierro en los composites influye fuertemente en su capacidad de adsorción del metal. Cuanto mayor es la concentración de hierro en los composites, menor es la adsorción de cadmio. Esto indica una competición del hierro y del cadmio por los sitios de enlace del helecho.

## **2. Estudios de eliminación de arsénico mediante el uso de híbridos poliméricos/inorgánicos con base de lodo rojo o magnetita**

En este caso, se eligieron dos geomateriales como componentes principales de los materiales híbridos: magnetita sintética y lodo rojo. La estructura de los dos geomateriales fue caracterizada mediante XRD, SEM, EDS, isoterma BET y FTIR. Asimismo, se realizaron estudios de dependencia de pH con los geomateriales sin inmovilizar y se observó que la adsorción de arsénico transcurre favorablemente a pH menor a 7. Este pH fue utilizado también para los estudios con los materiales híbridos ya que, debido al método utilizado para su síntesis, éstos presentan un pH próximo a 7 de forma natural.

Los dos geomateriales mostraron una excelente capacidad de adsorción de arsénico en el rango de pH seleccionado.

Una vez realizadas las pruebas con los materiales sin inmovilizar se llevó a cabo la selección de la matriz de inmovilización. Se hicieron pruebas de inmovilización de lodo rojo y magnetita en cuatro matrices distintas: gel de sílice, quitosano, alginato y espuma de poliuretano. Tras las pruebas realizadas se eligió el quitosano como matriz inmovilizadora, ya que con este material los híbridos demostraron tener una mayor capacidad de eliminación del contaminante.

Se realizaron estudios cinéticos y de equilibrio con los materiales híbridos y con los dos geomateriales sin inmovilizar para comparar sus cualidades como adsorbentes de arsénico. La inmovilización de los geomateriales para formar los materiales híbridos dio lugar a tiempos de equilibrio mucho mayores pasando de menos de 5 minutos con el lodo rojo sin inmovilizar a 15 horas en el caso del lodo rojo inmovilizado. Sin embargo, el material inmovilizado presenta ciertas ventajas que pueden compensar los largos tiempos de equilibrio: no es necesaria la adición de ácido para ajustar el pH de la disolución ya que los materiales híbridos presentan un pH natural alrededor de 7, el adsorbente se separa fácilmente de la disolución y presenta mayor resistencia mecánica, lo que lo hace más adecuado para procesos a gran escala. Los datos cinéticos para los materiales híbridos se ajustaron al modelo de pseudo-segundo orden. Sin embargo, los datos obtenidos para los geomateriales sin inmovilizar no han podido ajustarse a ningún modelo debido a la rapidez del proceso. En cuanto a los estudios de equilibrio, se obtuvieron las isothermas de

adsorción para el lodo rojo y la magnetita sin inmovilizar y para los dos materiales híbridos formados a partir de la inmovilización de ambos geomateriales. Los datos se ajustaron al modelo de Freundlich para los cuatro materiales. Se observó una clara disminución de la capacidad de adsorción del lodo inmovilizado con respecto al mismo material sin inmovilizar. Con la magnetita sucede lo contrario, el material inmovilizado presenta mayor capacidad de adsorción. Estos comportamientos se explican por el proceso de formación de los dos materiales híbridos que da lugar a la pérdida de sitios de enlace en el caso del lodo rojo y a una mayor superficie específica en el caso de la magnetita.

Por último, se realizaron estudios en columna con los materiales híbridos sintetizados a partir de lodo rojo y quitosano. Los resultados obtenidos indicaron que el tratamiento de disoluciones concentradas de arsénico con estos materiales es más efectivo mediante procesos en batch.

### **3. Síntesis verde de nanopartículas de óxidos de hierro y su utilización para la eliminación de arsénico y 2,4,6-trinitrotolueno.**

La capacidad reductora de la materia vegetal se conoce desde hace décadas. Los vegetales contienen diversas sustancias fitoquímicas que actúan como antioxidantes naturales. En contacto con sales metálicas, estas sustancias actúan como reductoras y se produce la formación de nanopartículas. Esta es una de las técnicas más conocidas de síntesis verde y, a diferencia de los métodos tradicionales, es una técnica sencilla, económica y limpia.

Esta parte del trabajo de tesis se ha centrado en la obtención de nanopartículas de hierro para su posterior utilización en la síntesis de materiales híbridos adsorbentes de arsénico. En primer lugar, se realizó el estudio de la capacidad antioxidante de una serie de extractos de sustancias vegetales utilizando tres métodos de caracterización: dos de los métodos tradicionales (Folin-Ciocalteu y DPPH) y un método desarrollado recientemente fundamentado en la obtención de nanopartículas de plata (SNPAC). Al comparar los resultados obtenidos con los tres métodos, se observó una tendencia similar al caracterizar la capacidad antioxidante de los distintos extractos. Cuatro de los extractos sintetizados destacaron por su elevada capacidad antioxidante: roble, eucalipto, té verde y tomillo blanco. Se eligió el extracto de hojas de eucalipto para llevar a cabo la síntesis de las nanopartículas debido a su gran abundancia en los bosques gallegos y la facilidad de obtención en todas las épocas del año.

### *3.1. Desarrollo de materiales híbridos magnéticos para su uso en estudios de adsorción de arsénico*

La síntesis verde de nanopartículas de óxidos de hierro se llevó a cabo poniendo en contacto el reductor (extracto de eucalipto) con una sal de hierro (III). Se estudiaron distintos métodos de síntesis variando las proporciones de la sal y el reductor. Las nanopartículas obtenidas se caracterizaron por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las imágenes obtenidas por TEM permitieron evaluar el tamaño medio de las nanopartículas formadas, sin embargo no se observaron diferencias significativas entre las nanopartículas obtenidas con distintas proporciones de hierro y extracto de eucalipto.

El pequeño tamaño de las nanopartículas dificulta su utilización como adsorbentes, por tanto se llevó a cabo su inmovilización en esferas de quitosano. La inmovilización de las nanopartículas obtenidas a partir de distintas proporciones de hierro y extracto da lugar a materiales híbridos con distinto color, distinta resistencia mecánica y distintas propiedades magnéticas. Se observó que los materiales híbridos formados a partir de nanopartículas presentan magnetismo cuando la proporción de extracto de eucalipto en la mezcla es mayor o igual que la de hierro. Esto deja patente la importancia de la cantidad de extracto para la obtención de materiales híbridos con propiedades magnéticas. La estructura de los distintos materiales híbridos se caracterizó mediante la obtención de las curvas de magnetización y el espectro de Rayos-X. Dicho espectro permitió demostrar que los híbridos magnéticos presentan una estructura del tipo magnetita/maghemita.

Para la realización de los estudios de adsorción de arsénico se eligieron los materiales híbridos formados con la misma proporción de hierro y extracto de eucalipto, ya que son los que presentaron mayor resistencia, mayor homogeneidad de tamaño y mejores propiedades magnéticas. Una vez elegidos los materiales híbridos, se realizaron estudios de dependencia del pH con disoluciones de arsénico para determinar la influencia de este parámetro en el proceso de adsorción. Se determinó que el pH óptimo de trabajo se encuentra alrededor de 7, por lo que no fue necesario realizar ningún ajuste de pH en las disoluciones empleadas. A continuación se realizaron estudios cinéticos para determinar el tiempo de equilibrio necesario para que tenga lugar el proceso de adsorción de arsénico. Se observó que el equilibrio se alcanza tras dos horas de contacto entre la disolución y el adsorbente. Los datos cinéticos se ajustaron al

modelo de Boyd. Adicionalmente, se determinó la capacidad máxima de adsorción de los materiales híbridos mediante la obtención de la isoterma de adsorción. Los datos obtenidos se ajustaron a dos modelos: Langmuir y Langmuir-Freundlich.

Con el objetivo de comprobar la viabilidad de los nuevos materiales para su uso en procesos en continuo, se llevó a cabo un experimento de adsorción de arsénico en una columna de lecho fijo. Los datos de la curva de ruptura demostraron que los nuevos híbridos magnéticos son adecuados tanto para realizar la adsorción de arsénico en procesos en discontinuo como en columnas. Por último, se realizaron estudios de desorción con los adsorbentes y se comprobó que su regeneración se consigue fácilmente aplicando un medio ligeramente básico.

Los resultados obtenidos en estos estudios indican que los materiales híbridos magnéticos obtenidos a partir de la inmovilización de nanopartículas de hierro en esferas de quitosano presentan una elevada capacidad de eliminación de arsénico, cinéticas bastante rápidas y buenas cualidades para su uso en procesos a gran escala.

### *3.2. Utilización de nanopartículas de óxidos de hierro para la degradación de 2,4,6-trinitrotolueno mediante un proceso tipo Fenton*

El 2,4,6- trinitrotolueno (TNT) es un explosivos nitroaromático. Su presencia en las aguas se debe a su masiva utilización en actividades bélicas a principios del siglo XX. El proceso Fenton es un método de oxidación avanzada en el que se lleva a cabo la degradación de un compuesto orgánico por el radical

hidroxilo. La formación de dicho radical se consigue mediante la adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y una sal del Fe (II) a la disolución contaminada. La sal de hierro actúa de catalizador para la rápida formación del radical.

En este caso, se llevó a cabo un proceso tipo Fenton utilizando las nanopartículas de hierro obtenidas por síntesis verde como catalizador para la obtención del radical hidroxilo. En primer lugar se llevó a cabo la optimización de la cantidad de reactivo Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2$  + nanopartículas de hierro) para conseguir los mejores resultados de eliminación de TNT. A continuación, se realizaron estudios de la cinética del proceso para conocer el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de degradación del contaminante. El proceso de degradación de TNT mostró unas velocidades de reacción muy rápidas con las cantidades elegidas de reactivo Fenton.

Por otra parte, se realizaron experimentos de degradación de TNT mediante el método Fenton clásico, utilizando una sal de hierro (II) como catalizador. Los resultados obtenidos se compararon con de la reacción catalizada por las nanopartículas de hierro sintetizadas con el extracto de eucalipto. Los datos de los dos experimentos muestran porcentajes de eliminación de TNT similares para las mismas cantidades de reactivo, lo que indica que los dos catalizadores muestran una efectividad similar. Por último, se realizaron experimentos con muestras de TNT preparadas en agua de mar para comprobar si la matriz de la muestra influye en la efectividad del proceso. Se han obtenido porcentajes de eliminación de TNT superiores al 90 % para todas las muestras de este estudio, lo que demuestra la gran eficacia del método tipo Fenton con nanopartículas de hierro. En cuanto a las diferencias observadas

entre las muestras en agua de mar y las muestras en agua ultrapura, los porcentajes de eliminación son ligeramente menores en las primeras. Por tanto, puede afirmarse que el efecto matriz es prácticamente despreciable.





## ÍNDICE

Resumen.....	i
Resumen del contenido .....	v
Índice .....	xix
Abreviaturas y acrónimos .....	1

### 1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1. Introducción.....	5
1.2. Contaminación de aguas.....	7
1.3. Arsénico .....	12
1.3.1. Propiedades fisicoquímicas.....	13
1.3.2. Distribución en el medio.....	16
1.3.3. Fuentes de arsénico.....	17
1.3.4. Toxicidad.....	20
1.3.5. Métodos de eliminación.....	22
1.4. Otros contaminantes.....	36
1.4.1. Cadmio.....	36
1.4.1. TNT.....	39
1.4.3. Hierro .....	43
1.5. Materiales.....	46

1.5.1. Biomateriales .....	46
1.5.2. Geomateriales .....	58
1.5.3. Nanomateriales.....	66
1.5.4. Materiales híbridos.....	93
1.6. Modelización de los procesos de equilibrio .....	105
1.6.1. Isoterma de Langmuir .....	107
1.6.2. Isoterma de Freundlich.....	110
1.6.3. Isoterma de Langmuir-Freundlich.....	111
1.7. Modelos cinéticos .....	111
1.7.1. Ecuación de pseudo-primer orden.....	112
1.7.2. Ecuación de pseudo-segundo orden.....	116
1.7.3. Modelo de Boyd.....	120
1.8. Estudios en columna.....	122
1.8.1. Columnas de lecho fijo .....	124
1.9. Referencias bibliográficas.....	129

## 2. OBJETIVOS

Objetivos.....	157
----------------	-----

## 3. ACHIEVING SUB-10 PPB ARSENIC LEVELS WITH IRON BASED BIOMASS-SILICA GEL COMPOSITES

3.1. Abstract .....	161
---------------------	-----

3.2. Introduction .....	162
3.3. Experimental section .....	165
3.3.1. Chemicals.....	165
3.3.2. Materials.....	166
3.3.1. Screening of materials.....	166
3.3.4. Synthesis of composites.....	167
3.3.5. Composites characterization.....	169
3.3.6. Arsenic and cadmium sorption experiments.....	169
3.3.7. Arsenic kinetic studies .....	170
3.4. Results.....	171
3.4.1. Materials screening with arsenic solutions.....	171
3.4.2. Iron loading sorption experiments.....	173
3.4.3. Arsenic sorption studies.....	179
3.4.4. Cadmium uptake by arsenic loaded composites .....	184
3.5. Conclusions .....	186
3.6. References.....	189

#### **4. NEW POLYMERIC/INORGANIC HYBRID SORBENTS BASED ON RED MUD AND NANOSIZED MAGNETITE FOR LARGE SCALE APPLICATIONS IN As(V) REMOVAL**

4.1. Abstract .....	197
4.2. Introduction .....	197
4.3. Experimental section .....	201
4.3.1. Chemicals.....	201
4.3.2. Materials.....	201
4.3.3. Effect of solution pH .....	203

4.3.4. Matrix selection .....	204
4.3.5. Kinetic studies.....	204
4.3.6. Equilibrium studies.....	205
4.3.7. Column experiments.....	206
4.4. Results.....	207
4.4.1. Raw materials characterization.....	207
4.4.2. Effect of solution pH.....	210
4.4.3. Matrix selection .....	212
4.4.4. Kinetic studies.....	215
4.4.5. Equilibrium studies.....	218
4.4.6. Column experiments.....	223
4.5. Conclusions.....	226
4.6. References.....	229

## **5. USING ANTIOXIDANT PLANT EXTRACTS FOR GREEN PRODUCTION OF NANOPARTICLES**

5.1. Abstract .....	237
5.2. Introducción.....	237
5.3. Experimental section .....	241
5.3.1. Chemicals.....	241
5.3.2. Materials .....	242
5.3.3. Preparation of plant extracts .....	242
5.3.4. Folin-Ciocalteu method .....	243
5.3.5. DPPH radical scavenging capacity .....	243
5.3.6. Silver nanoparticle antioxidant capacity method.....	244
5.3.7. Direct synthesis of iron and silver nanoparticles.....	244

5.3.8. Nanoparticles characterization .....	244
5.4. Results.....	245
5.4.1. Determination of total antioxidant capacity of extracts.....	245
5.4.2. Antioxidant capacity determination by synthesis of nanoparticles .....	248
5.4.3. Direct synthesis and characterization of metallic nanoparticles .....	260
5.5. Conclusions .....	262
5.6. References.....	265

## **6. GREEN SYNTHESIS OF IRON OXIDE NANOPARTICLES. DEVELOPMENT OF MAGNETIC HYBRID MATERIALS FOR EFFICIENT AS(V) REMOVAL**

6.1. Abstract .....	273
6.2. Introduction .....	273
6.3. Experimental section .....	277
6.3.1. Chemicals.....	277
6.3.2. Materials.....	278
6.3.3. Green synthesis of iron oxide nanoparticles .....	279
6.3.4. Synthesis of chitosan based magnetic hybrid materials .....	279
6.3.5. Characterization methods .....	280
6.3.6. As(V) adsorption studies .....	281
6.4. Results.....	283
6.4.1. Green synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles .....	283
6.4.2. Synthesis and characterization of chitosan based magnetic hybrid materials.....	286

6.4.3. As(V) adsorption studies.....	291
6.5. Conclusions.....	301
6.6. References.....	303

## **7. REMOVAL OF 2,4,6-TRINITROTOLUENE USING GREEN SYNTHETIC IRON OXIDE NANOPARTICLES. A PRELIMINARY STUDY**

7.1. Abstract .....	311
7.2. Introduction.....	311
7.3. Experimental section .....	319
7.3.1. Chemicals.....	319
7.3.2. Materials .....	319
7.3.3. Studies of Fenton-like process optimization .....	320
7.3.4. Kinetic studies.....	321
7.3.5. Classic Fenton studies .....	322
7.3.6. Matrix effect studies.....	322
7.3.7. Determination of TNT .....	324
7.4. Results.....	325
7.4.1. Optimization of Fenton-like process .....	325
7.4.2. Kinetic experiments.....	330
7.4.3. Comparison with Classic Fenton process.....	332
7.4.4. Matrix effect assessment.....	335
7.5. Conclusions.....	338
7.6. References.....	339

Conclusions.....	345
Appendix I.....	351
Appendix II .....	357
Appendix III.....	369
Appendix IV .....	375





---

## ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

$Q_e$	Capacidad de adsorción en el equilibrio
$Q_t$	Capacidad de adsorción a un tiempo $t$
$Q_{max}$	Capacidad máxima de adsorción
$C_i$ o $C_0$	Concentración inicial
$C_e$	Concentración en el equilibrio
$C_t$	Concentración a un tiempo dado
$V$	Volumen
$m$	Masa de adsorbente seco
$K_M$ o $b$	Constante de afinidad o de Langmuir
$K_f$	Constante de Freundlich
$n$	Constante de Freundlich, grado de heterogeneidad de la superficie
$k_1$	Constante de velocidad del modelo de pseudo-primer orden
$k_2$	Constante de velocidad del modelo de pseudo-segundo orden
$F$	Equilibrio fraccional para un tiempo dado (Modelo de Boyd)
$D_i$	Coefficiente de difusión
$r$	Radio
$h$	Altura
$V_{ads}$	Volumen ocupado por el adsorbente en la columna
$t_{rh}$	Tiempo de retención hidráulico
$K$	Caudal
ACN	Acetonitrilo
AOPs	Advanced oxidation processes/ Procesos de oxidación avanzada

CM	Chitosan coated magnetite/ Magnetita inmovilizada en quitosan
CRM	Chitosan coated red mud/ Lodo rojo inmovilizado en quitosan
DLS	Dynamic light scattering/ Dispersión dinámica de luz
Eq/ Ec	Equation/ Ecuación
US-EPA	Environmental protection agency/ Agencia Americana de Protección del Medio Ambiente
F-C	Método Folin-Ciocalteu
FeNPs	Nanopartículas de óxidos de hierro obtenidas por síntesis verde
FTIR	Espectroscopía infrarrojo con transformada de Fourier
IFC	Iron fern composites/ Composites de hierro y helecho
INPB	Iron oxide nanoparticles beads/ Esferas de nanopartículas de óxidos de hierro
MeOH	Metanol
NPs	Nanopartículas
SEM	Scanning electron microscopy/ Microscopía electrónica de barrido
SNPAC	Silver nanoparticle antioxidant capacity method/ Método determinación capacidad antioxidante a través de NPs de plata
TAC	Total antioxidant capacity/ Capacidad antioxidante total
TEM	Transmission electron microscopy/ Microscopía electrónica de transmisión
TNT	2,4,6-trinitrotolueno
WHO	World Health Organization/ Organización Mundial de la Salud
XRD	X-Ray Diffraction/ Difracción de Rayos-X

## **1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**

---



## 1.1. INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental y, en concreto, la contaminación de los ecosistemas acuáticos es uno de los grandes problemas de la sociedad del siglo XXI. El desarrollo de tecnologías de descontaminación que sean limpias, efectivas y económicas constituye un paso fundamental para solventar este problema. La adsorción con materiales naturales o residuos de otras actividades puede encuadrarse dentro de dichas tecnologías. La aplicación de procesos de adsorción a la eliminación de arsénico en aguas constituye el objetivo principal de este trabajo de Tesis.

En este apartado se dará una visión general de los problemas derivados de la contaminación de aguas, prestando especial atención a los efectos causados por la aparición de arsénico en el medio acuoso. Se evaluarán también, aunque más brevemente, los efectos de otros dos contaminantes: el cadmio y el TNT.

Para comprender los efectos de los contaminantes en el medio es necesario conocer las características y propiedades físico-químicas de los mismos, la forma en que se distribuyen en el medio ambiente y la toxicidad de sus distintas especies; así como las aplicaciones y usos de los mismos, ya que el desarrollo de dichas actividades es una de las principales causas de la aparición de los contaminantes en el medio. Todos estos aspectos se detallarán ampliamente en esta parte del trabajo.

Los estudios de eliminación de contaminantes llevados a cabo en este trabajo se han realizado con materiales de bajo coste de distinta procedencia y con materiales híbridos formados a partir de la modificación de materiales

naturales o residuos de actividades antropogénicas. En esta revisión bibliográfica se hace una evaluación detallada de las características de los materiales utilizados en los estudios de adsorción, sus propiedades y la forma en que interaccionan con los contaminantes.

Por último, se lleva a cabo una revisión teórica de todos los aspectos físico-químicos que influyen en el proceso de eliminación de contaminantes del agua, explicando los modelos cinéticos y de equilibrio que se han aplicado en los ensayos llevados a cabo en esta tesis. La evaluación de los factores físico-químicos que influyen en la adsorción permite conocer el funcionamiento del proceso y optimizarlo para obtener los mejores resultados posibles en la eliminación de los contaminantes.

## 1.2. CONTAMINACIÓN DE AGUAS

La contaminación de aguas es un problema de extrema gravedad ya que representa un riesgo potencial para el medio y los seres vivos. A lo largo de la historia la salud de los seres humanos se ha visto afectada por el consumo de agua contaminada o su utilización en actividades como la irrigación. La contaminación por aguas fecales constituía uno de los mayores problemas sanitarios en la antigüedad, mermando la población de ciudades enteras. Actualmente, aunque puede haber episodios puntuales de epidemias bacterianas o víricas causadas por agentes infecciosos, las enfermedades transmitidas por el agua están controladas y puede decirse que las aguas de bebida están libres de agentes infecciosos, al menos en los países en los que disponen de las tecnologías de tratamiento y depuración adecuadas.

La industrialización y modernización de la sociedad ha dado lugar a numerosos avances y tecnologías como las mencionadas técnicas de depuración de aguas de bebida. Sin embargo, la industria es también una de las mayores fuentes de contaminación ambiental, los procesos industriales provocan la liberación de numerosos compuestos tóxicos al aire, al suelo y también a las aguas subterráneas y superficiales. Desde la Segunda Guerra Mundial la producción y el uso de compuestos químicos sintéticos ha experimentado un gran aumento. Este tipo de compuestos constituye una importante fuente de contaminación para las masas de agua. Ejemplo de esto son los pesticidas y herbicidas utilizados para actividades agrícolas que llegan a los acuíferos por escorrentía, o las descargas industriales en aguas superficiales (Manahan, 2004).



Los metales pesados y los metaloides constituyen uno de los mayores problemas para los ecosistemas acuáticos. Su aparición en las aguas está asociada normalmente a actividades antropogénicas, aunque en ocasiones pueden aparecer también debido a ciertos fenómenos naturales. La peligrosidad de dichos compuestos y por tanto, la necesidad de eliminarlos del medio, deriva de su elevada toxicidad y persistencia en el medioambiente. Su tendencia a acumularse en el organismo de los seres vivos los hace especialmente peligrosos para la salud humana, lo que motiva las grandes restricciones impuestas en la legislación medioambiental en cuanto a la presencia de metales pesados en efluentes acuosos (Manahan, 2004).

Las principales actividades industriales que generan la aparición de dichos contaminantes en los ecosistemas son las siguientes (Volesky, 2003):

- **Industrias de anodizado, electrodeposición y galvanizado:** en este tipo de industrias se modifica la superficie de ciertos metales mediante procesos de tipo físico y químico para incrementar su resistencia a la corrosión o mejorar ciertas características del material. Los efluentes procedentes de estos procesos suelen presentar no sólo grandes cantidades de sólidos en suspensión, sino también metales como Cr, Cu, Cd, Pb, Ni y Zn.
- **Efluentes procedentes de la industria minera:** el principal problema de contaminación en las industrias mineras se produce cuando el agua de lluvia o de alguna corriente subterránea entra en contacto con sulfuros, principalmente presentes en piritas, dando lugar a residuos férricos ácidos, que consiguen extraer metales pesados de las

menas. Esto supone una importante fuente de contaminación que ha dado lugar a graves problemas ambientales como la contaminación de más de 2600 Ha de terreno en las minas de Aznalcóllar, en Abril de 1998. Los metales que aparecen comúnmente en este tipo de efluentes son Pb, Zn, Cu, As, Cd, etc.

- **Centrales térmicas:** este tipo de plantas son una gran fuente de emisión de metales. Aunque la composición del efluente depende del tipo de carbón empleado, los metales que normalmente suelen estar presentes son Al, As, Cd, Cr, Cu, Mn, Fe, Pb, Hg, Ni, Zn y V.

La toxicidad e impacto ambiental de cada metal determina la prioridad de su eliminación. Mercurio, plomo y cadmio son los mayores causantes de daño ambiental. En una escala menor de toxicidad aparecen arsénico, selenio, vanadio, cobre, cinc, níquel..., que también pueden afectar gravemente a la salud de los seres vivos, pero su aparición en el medio tiende a ser más localizada (Volesky, 2003; Wase & Forster, 1997).

Los metales pesados y metaloides no son los únicos contaminantes peligrosos para las masas de agua. La aparición de compuestos orgánicos de distinta naturaleza en aguas subterráneas y superficiales debido a descargas industriales o a productos agrícolas es también un problema importante. La peligrosidad de los contaminantes orgánicos viene dada, además de por su propia toxicidad, por la formación de productos de degradación tóxicos después de su tratamiento. Por otra parte, algunos de ellos no se degradan y se bioacumulan en la cadena trófica pudiendo llegar a los seres vivos (Manahan, 2004).

Los colorantes constituyen uno de los grupos de contaminantes orgánicos más frecuentes en las masas de aguas. Su aparición en el medio está asociada a descargas de industrias como la textil o la papelera. La peligrosidad de estos compuestos no deriva únicamente de su elevada toxicidad, sino también de su color. La presencia de colorantes en el agua impide la penetración de la luz y dificulta la actividad fotosintética de los organismos acuáticos. Por otra parte, la compleja estructura de estos compuestos hace que sean más estables y más difíciles de degradar (Aksu, 2005).

Los fenoles son considerados contaminantes prioritarios debido a su elevada peligrosidad para los organismos vivos incluso a bajas concentraciones. Su presencia en aguas de bebida incluso en niveles alrededor de  $0.005 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  causa significativos problemas de olor y sabor en las mismas. El consumo de agua con contenido alto en fenoles causa severos problemas en el sistema circulatorio de los seres humanos, dañando severamente los capilares y pudiendo causar la muerte. Por otra parte, los procesos de cloración en aguas con contenido fenólico dan lugar a la formación de clorofenoles, que también presentan una elevada toxicidad para los seres vivos. Los residuos fenólicos que llegan a las aguas proceden de fuentes tan diversas como la producción de pinturas, disolventes o papel, la industria farmacéutica o la fabricación de acero y coque (Aksu, 2005).

Otro grupo de compuestos orgánicos que generan una gran preocupación son los pesticidas. Su producción y uso se incrementan cada día. De hecho se han detectado niveles preocupantes de estos compuestos en aire, suelo y aguas alrededor del mundo. Se ha demostrado que muchos de estos

compuestos son tóxicos, carcinogénicos, producen mutaciones y son persistentes en el medio. La aparición de los pesticidas en los ecosistemas acuáticos puede deberse a descargas de las plantas de producción de los mismos, lixiviado, esorrentía, lavado de equipos, etc. Entre las muchas clases de pesticidas, los más célebres son los pesticidas organoclorados (DDT, PCBs, dieldrin,...). Estos contaminantes presentan una elevada estabilidad en el medio, por lo que se acumulan en los tejidos biológicos y van ascendiendo en la cadena trófica (Aksu, 2005).

Además de los compuestos ya mencionados, otros como la atracina, la simacina o la cianacina, utilizados en la fabricación de herbicidas, el tolueno o los derivados del benceno; muestran también gran toxicidad para los ecosistemas acuáticos y los seres vivos (Manahan, 2004).

Los peligrosos efectos de la contaminación antropogénica en las aguas, tanto sobre el medio como sobre los seres vivos, hacen necesario el control y tratamiento de los residuos generados en las distintas actividades humanas. Por ello, las instituciones gubernamentales de los distintos países han promulgado normas y leyes en las que se establecen las concentraciones máximas permitidas en aguas de las sustancias contaminantes. La agencia americana para la protección del medio ambiente (US-EPA) publicó en 1972 la Clean Water Act, una norma donde se establece la estructura básica para regular las descargas de contaminantes en las aguas de EEUU, y en la que se establecen los estándares de calidad para las aguas superficiales para todos los contaminantes (U.S.Government, 1972). La Directiva Marco del Agua promulgada en el año 2000 por la Comisión Europea establece los principios para prevenir y reducir la

contaminación de las aguas, fomentar su uso sostenible, proteger el medio acuático y paliar efectos de sequías e inundaciones. Además, en su modificación del año 2008 se establecen los valores de concentración máxima admisible para un listado de sustancias contaminantes (Comisión Europea, 2008). En cuanto a las normas de calidad de agua en España, se han adoptado las normas impuestas por la directiva europea mediante el Real Decreto 817/2015 (Ministerio de Agricultura Alimentación y Medio Ambiente, 2015).

### **1.3. ARSÉNICO**

El arsénico fue aislado por Alberto Magno en el año 1250 DC. Desde entonces, ha sido utilizado en aplicaciones tan variadas como la agricultura, la metalurgia, la fabricación de pinturas e incluso la medicina. El arsénico, concretamente el  $As_2O_3$ , es también conocido por su alto carácter venenoso. Conocido en el siglo XV como “polvo de sucesión”, su uso dio lugar a un gran número de muertes a través de los siglos. Su buena solubilidad, color blanco y ausencia de olor y sabor, facilitaban su mezcla con los alimentos; lo que unido a su elevada toxicidad hicieron del arsénico uno de los venenos más célebres y utilizados a lo largo de la historia. De hecho, se cree que las muertes de personajes históricos como Nerón y Napoleón están relacionadas con envenenamientos por arsénico.

En la actualidad, el poder carcinogénico del arsénico es bien conocido, incluso a bajos niveles de concentración. Por tanto, es de vital importancia la búsqueda de técnicas efectivas para su eliminación del medio.

### 1.3.1. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS

El arsénico (As) es un metaloide, de número atómico 33 y masa atómica 74.9. Existe en su forma elemental a temperatura ambiente como arsénico metálico o gris y como arsénico amarillo, que es inestable. Presenta cuatro estados de oxidación (-3,0, 3 y 5) en el medio, formando especies iónicas y neutras. El arsénico puro es insoluble en agua y presenta toxicidad, pero en contacto con el aire se oxida fácilmente a la especie  $\text{As}_2\text{O}_3$ , que como se ha mencionado anteriormente es un potente veneno (Merian & Clarkson, 1991).

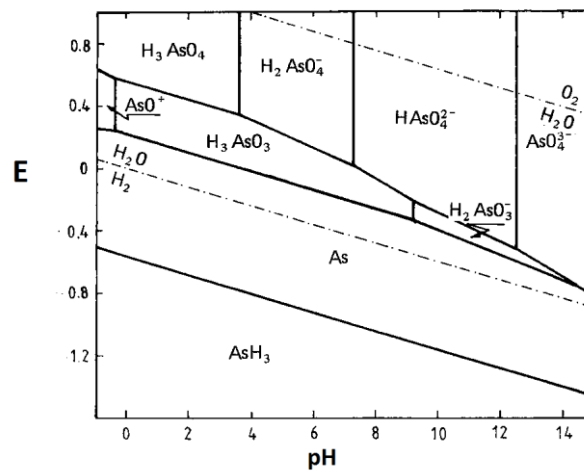
En aguas, el medio de principal interés para esta tesis, el arsénico aparece mayoritariamente en forma de especies inorgánicas como oxoaniones de arsenita (As(III)) o de arsenato (As(V)). La arsenita es la especie más tóxica, presenta una gran afinidad por los grupos sulfhidrilo de aminoácidos como la cisteína, por lo que puede actuar inhibiendo la actividad de algunas enzimas (Fendorf et al., 1997). Aunque los iones arsenato son las especies dominantes y su movilidad es reducida, es necesario eliminarlas para evitar un aumento de la toxicidad debido a procesos de reducción de las mismas. En cuanto a las especies orgánicas, aunque son poco habituales en aguas, pueden llegar a generarse con la actividad microbiana. La presencia de estas especies suele ser anecdótica excepto en zonas en las que la contaminación industrial es muy importante.

La especiación del arsénico en agua está influida por factores como el pH, el potencial redox, la presencia de otros iones o la actividad microbiana. A diferencia de la mayoría de los cationes metálicos ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , ...) cuya solubilidad es muy limitada a pHs cercanos al neutro, (el pH típico de las

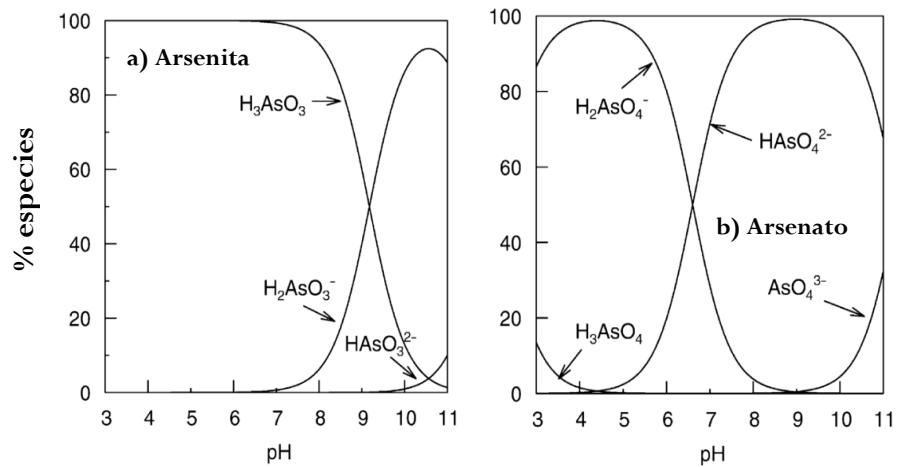
aguas subterráneas), los oxoaniones como el arsenato pueden permanecer en disolución en concentraciones relativamente elevadas. Por otra parte, la gran movilidad del arsénico en un rango amplio de potenciales redox aumenta su peligrosidad para el medio ambiente. Esto lo diferencia de otros elementos formadores de oxoaniones como el cromo o el selenio que sólo presentan movilidad en ambientes oxidantes. A pesar de su relativa movilidad en condiciones reductoras, en presencia de concentraciones elevadas de azufre reducido y en medio ácido, el arsénico precipita en forma de especies como el oropimente ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), el realgar ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ) y otros sulfuros minerales (Smedley & Kinniburgh, 2002).

En la **Figura 1.1** se representa el diagrama de Pourbaix para el arsénico. Estos diagramas dan una idea de las especies que aparecen en el medio para disoluciones acuosas diluidas, sin hacer consideraciones cinéticas y en ausencia de complejantes. Se observa que bajo condiciones oxidantes predominan las especies de As(V), en concreto  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  a pH ácido, y  $\text{HAsO}_4^{2-}$  a pH básico. Además, a condiciones de pH extremas pueden aparecer otros dos compuestos,  $\text{H}_3\text{AsO}_4^0$  a pH muy ácido, y  $\text{AsO}_4^{3-}$  a pH muy alcalino. A medida que disminuye el potencial redox aparecen en el medio las especies de As(III), entre las que destaca la forma neutra de la arsenita ( $\text{H}_3\text{AsO}_3^0$ ) que aparece en un amplio rango de pH. En cuanto al arsénico elemental, aparece en disolución a potenciales redox cercanos a cero y en todo el rango de pH. Por último, a condiciones extremadamente reductoras, la especie predominante en el medio es la arsina ( $\text{AsH}_3$ ), un gas incoloro y muy reductor que se produce en las reacciones de reducción de arsénico por reductores fuertes (Burriel Martí et al., 1985; Merian & Clarkson, 1991; Smedley & Kinniburgh, 2002). La distribución

de las especies de arsénico en función del pH aparece detallada en los diagramas de especiación de la **Figura 1.2**.



**Figura 1.1.** Diagrama E-pH para el arsénico;  $[As] = 10^{-2} M$  (Burriel Martí et al., 1985).



**Figura 1.2.** Diagrama de especiación de arsénico en función del pH (fuerza iónica alrededor de 0.01 M). a) Arsenita; b) Arsenato (Smedley & Kinniburgh, 2002).



### 1.3.2. DISTRIBUCIÓN EN EL MEDIO

El arsénico aparece de forma natural en la corteza terrestre, el agua, el aire, el suelo, los sedimentos y los organismos vivos; es por tanto, un elemento ubicuo.

El arsénico es el vigésimo elemento más abundante en la corteza terrestre. Su contenido medio en rocas ígneas y sedimentarias es de  $3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , aunque se han encontrado concentraciones mayores en algunos sedimentos arcillosos y en fosforitas. Existen alrededor de doscientas formas minerales de arsénico, siendo la más abundante la arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ). La erosión de las rocas se considera una de las mayores fuentes naturales de arsénico, liberando al año unas 45000 toneladas en forma de especies inorgánicas como la arsenita y el arsenato. En suelos, los niveles de arsénico son mayores que en las rocas observándose concentraciones medias de  $6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , aunque éstas varían en función de las zonas geográficas. Los principales factores que determinan la aparición de arsénico en suelos son la roca madre y las actividades humanas; factores como el clima, los componentes orgánicos e inorgánicos del mismo, y el potencial redox influyen pero en menor medida (Merian & Clarkson, 1991; Smedley & Kinniburgh, 2002).

En el aire, el metaloide suele aparecer absorbido a materia particulada y a concentraciones muy bajas, por lo que no representa un riesgo para los humanos. En aguas naturales la concentración de arsénico varía dependiendo de la fuente de As y las condiciones geoquímicas del medio. En agua dulce y agua de mar este metaloide aparece en un rango de concentraciones de entre  $0.15\text{-}0.45 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  y  $0.09\text{-}24 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  respectivamente. De forma general, las mayores

concentraciones de As se encuentran en aguas subterráneas debido a la gran influencia de las interacciones agua-roca; y a que en los acuíferos las condiciones físicas y geoquímicas para movilización y acumulación de arsénico suelen ser más favorables. En zonas de aguas minerales y termales la concentración de arsénico puede llegar a ser 300 veces mayor que en aguas subterráneas (Bissen & Frimmel, 2003a). Las plantas lo contienen también de forma natural, excediendo rara vez la cantidad de  $1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Sin embargo, debido a la capacidad que tiene el arsénico de bioacumularse, la concentración del mismo en plantas y demás seres vivos puede aumentar dependiendo de la cantidad de arsénico a la que estén expuestos.

El arsénico es móvil en el medioambiente y puede circular muchas veces en varias formas a través de la atmósfera, el agua y el suelo hasta alcanzar finalmente su último destino, los sedimentos (Mandal & Suzuki, 2002; Merian & Clarkson, 1991; Smedley & Kinniburgh, 2002).

### 1.3.3. FUENTES DE ARSÉNICO

Los niveles naturales de arsénico en el medioambiente pueden verse aumentados por reacciones de meteorización, emisiones volcánicas y, sobre todo, por actividades humanas como emisiones de las centrales térmicas de carbón, el uso de pesticidas o la minería. La mayoría de los problemas ambientales relacionados con el arsénico, como la aparición de grandes masas de agua contaminada en acuíferos en Bangladesh, son derivados de su movilización en condiciones naturales. Sin embargo, el uso de este metaloide en actividades como la minería o la industria favorecen la liberación al medio de grandes cantidades de dicho contaminante. A continuación se detallan las principales

fuentes antropogénicas de arsénico (Bissen & Frimmel, 2003a; Mandal & Suzuki, 2002):

### **Minería**

La fundición de menas de metales como Cu, Pb, Ni o Zn, implica la liberación de aproximadamente 62000 toneladas anuales de arsénico al medio; y representa su principal fuente antropogénica. La concentración de arsénico en suelos cercanos a las zonas de fundición aumenta drásticamente con respecto a los niveles naturales, llegando en algunas ocasiones a niveles de  $9.3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  en zonas cercanas a fundiciones de oro. La contaminación de aguas subterráneas por arsénico derivado de actividades mineras constituye también un grave problema en muchas zonas como el sureste de Asia, África o América latina, en las que se han detectado niveles de As en aguas subterráneas de entre  $5 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  y  $72 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### **Medicina**

El uso de fármacos con contenido en arsénico era una práctica habitual antes de la aparición de los antibióticos. En la antigüedad los campesinos utilizaban el arsénico para mejorar la higiene y la suavidad de la piel, y para curar problemas respiratorios. Muchos compuestos medicinales tradicionales contenían cierta cantidad del arsénico; por ejemplo la Solución Fowler (1% de arsenita potásica) utilizada en la cura de la leucemia y la psoriasis; la Solución Donovan (yoduro de arsénico) utilizada contra la artritis, el asma, la tuberculosis o la diabetes; o el arsenato de sodio que se utilizaba para curar enfermedades crónicas de la piel, enfermedades bacterianas y anemia. En la

actualidad, se está planteando volver a usar compuestos con arsénico para el tratamiento de cáncer.

### **Agricultura**

La fabricación de pesticidas a partir de compuestos de arsénico fue una práctica habitual hasta la aparición del DDT y otros pesticidas orgánicos a mediados del siglo XX. Estos productos contenían grandes cantidades de especies como arsenatos de plomo, sodio o calcio, usados como pesticidas en árboles frutales; o metilarsenato de sodio, utilizado como desecante en las plantaciones de algodón. Dichos compuestos presentan una elevada persistencia en el medio; por lo que, a pesar de que su uso para fines agrícolas está actualmente prohibido en muchos países, aún se siguen encontrando concentraciones elevadas de los mismos en los suelos. Actualmente aún se siguen utilizando ciertos compuestos con alto contenido en arsénico como conservantes en la industria maderera.

### **Industria**

Los primeros usos industriales del arsénico estaban relacionados con la industria del curtido, la fabricación de aditivos para piensos y la producción de tintes como el verde París o el verde de Scheele. Actualmente su uso se limita a la fabricación de cristal, aleaciones, semiconductores y catalizadores. Otras actividades como la quema de combustibles fósiles en las centrales térmicas contribuyen a aumentar la emisión de arsénico al medio, ya que al quemar el carbón se produce la volatilización de compuestos como el  $\text{As}_4\text{O}_6$ .

### 1.3.4. TOXICIDAD

El peligro de la presencia de concentraciones elevadas de arsénico en el medio ambiente viene derivado de sus efectos tóxicos sobre los seres vivos que lo habitan. A pesar de que el arsénico puede formar especies con varios estados de oxidación distintos, los estudios toxicológicos suelen centrarse en las especies de arsénico trivalente y pentavalente.

El estudio de la toxicidad del arsénico implica el conocimiento del mecanismo de acción de las especies tóxicas. Los arsenatos ( $\text{As(V)}$ ), cuya estructura y propiedades son similares a las de los fosfatos, actúan reemplazándolos en las reacciones bioquímicas. En cuanto a los compuestos de arsénico trivalente, actúan mediante la formación de enlaces con grupos funcionales de ciertas enzimas y coenzimas como los tioles, llegando a inhibir su actividad (Mandal & Suzuki, 2002).

Los efectos tóxicos del arsénico son bien conocidos y se distinguen dos grados de toxicidad, aguda y crónica. La toxicidad aguda está relacionada con la forma química y el estado de oxidación que presente el metaloide. En general, el arsénico trivalente es causante de episodios más graves de intoxicación aguda que el pentavalente. Los síntomas de intoxicación aguda incluyen diarrea, vómitos, sangre en la orina, anuria o convulsiones; y en muchos caso el enfermo puede entrar en coma e incluso morir. Se estima que la dosis letal de arsénico para el ser humano se encuentra en un rango de  $1\text{-}3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . En cuanto a los efectos a largo plazo, se ha demostrado que la arsenicosis crónica es responsable de diversas afecciones como diabetes mellitus, desórdenes del sistema nervioso

y reproductor, cambios de pigmentación en la piel, enfermedad del pie negro, o varios tipos de cáncer (Hughes, 2002; Mandal & Suzuki, 2002).

Entre las zonas afectadas por la contaminación de arsénico destaca el sur de Asia, donde el número de personas afectadas por episodios de contaminación aguda y arsenicosis crónica es tan elevado que constituye un grave problema de salud ambiental. Un ejemplo de esto es la contaminación de aguas de pozo en Bangladesh, uno de los problemas ambientales más graves del siglo XX. En los años 70 UNICEF había promovido la colocación de varios millones de pozos con el objetivo de disponer de cantidades abundantes de agua potable, combatiendo así enfermedades como el cólera y la disentería, muy comunes en esa zona. El éxito obtenido en la paliación de esas enfermedades se vio empañado en 1992 cuando se conoció la existencia de altas concentraciones de arsénico en las aguas de muchos de esos pozos y miles de personas empezaron a mostrar síntomas de arsenicosis. Según un informe publicado en abril de este mismo año por la ONG Human Rights Watch, 20 años después de su detección este problema sigue aún vigente en las zonas más pobres del país. En dicho informe se estima que la intoxicación por arsénico causa unas 43000 muertes al año (HRW, 2016). Bangladesh es actualmente el país con mayor número de población afectada por la arsenicosis, seguido por Bengala Occidental en India. Otras zonas que han sufrido episodios graves de contaminación de arsénico son China, EEUU, Japón o Méjico (Mohan & Pittman Jr., 2007).

La elevada toxicidad del arsénico y los episodios de contaminación registrados alrededor del mundo hicieron que en 1993 la Organización Mundial de la Salud (WHO) revisara su recomendación para el valor límite de arsénico

en agua de bebida, reduciéndolo de 50 a 10  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (World Health Organization, 2011). Este valor límite fue adoptado también por la agencia americana para la protección del medioambiente (USEPA) en el año 2001, identificando al arsénico como el único carcinogénico cuya exposición al agua de bebida tiene una toxicidad probada (US-EPA, 2001). La legislación española estableció la concentración de 10  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  como valor máximo de arsénico permitido en el año 2003 (Ministerio de Presidencia, 2003).

### 1.3.5. MÉTODOS DE ELIMINACIÓN

La elevada toxicidad de contaminantes como el arsénico hace necesaria su eliminación del medio acuoso. El desarrollo de técnicas que permitan eliminar dichos contaminantes de forma eficaz y económica es de vital importancia para evitar riesgos ambientales derivados de su presencia en el medio. Las técnicas aplicadas habitualmente para el tratamiento de efluentes contaminados con arsénico se detallan a continuación (Choong et al., 2007):

#### 1.3.5.1. Coagulación y floculación

Constituye uno de los métodos más utilizados para la eliminación de arsénico en aguas. Aunque en muchas ocasiones coagulación y floculación, tienen lugar al mismo tiempo; son procesos diferentes. La coagulación consiste en la desestabilización de los coloides de la disolución mediante la neutralización de las fuerzas que los mantienen separados y la formación de núcleos microscópicos. La floculación es la aglomeración de las partículas desestabilizadas para formar agregados de mayor tamaño o flóculos; y tiene

lugar mediante la formación de puentes o la neutralización de cargas entre unas partículas y otras.

Es habitual el uso de compuestos de aluminio como coagulantes de As(V). El proceso suele ir precedido de una oxidación con cloro para transformar el As(III) en As(V) y conseguir una eliminación más efectiva. La cloración puede representar un problema debido a la formación de subproductos derivados de su uso que pueden dañar la calidad del agua. Las sales de hierro son también coagulantes muy comunes. Muestran una mayor eficacia que los compuestos de aluminio para la eliminación de arsénico. Sin embargo, se requiere sedimentación y filtración posteriores para completar el proceso de eliminación.

### 1.3.5.2. Precipitación

La precipitación consiste en la adición al medio acuoso de sustancias químicas que, al contacto con el contaminante, formen con él un precipitado insoluble. Al igual que en los procesos de coagulación/floculación, los compuestos de aluminio y hierro muestran una gran eficacia para conseguir la precipitación del contaminante. La utilización de aluminio para la obtención del precipitado se suele llevar a cabo a pH 7 o menor y con un proceso previo de cloración. El uso de sales de hierro tales como  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  o  $\text{FeCl}_3$ , favorece la obtención del precipitado de una forma sencilla, barata y selectiva. El arsénico del agua se combina con el hierro formando un oxihidróxido de hierro en forma de lodo que precipita y se elimina por filtración. El control del pH del medio y de la dosis de hierro permite eliminar de forma selectiva los contaminantes



traza. Puede combinarse también con un proceso de oxidación previa mediante cloración.

Otro de los métodos habituales para la precipitación de contaminantes metálicos es el ablandamiento con cal. En primer lugar, el arsénico se oxida con  $\text{Cl}_2$ . Posteriormente, los contaminantes precipitan mediante la adición de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  al agua. Habitualmente es necesario realizar una adición de ácido para bajar el pH después de este tratamiento. La combinación con eliminación de hierro o manganeso es otro de los procedimientos más frecuentes para precipitar el arsénico. Se aprovecha la capacidad de esos metales para adsorber al metaloide para, posteriormente, oxidarlos y formar el precipitado.

Diversos estudios muestran también la capacidad de reactivos como el  $\text{H}_2\text{O}_2$ , el óxido de calcio o el cemento Portland como precipitantes de arsénico.

### 1.3.5.3. Tecnologías de membrana

Representan otra de las técnicas tradicionales de tratamiento de aguas contaminadas; y consiste en hacer pasar el agua contaminada con ayuda de presión a través de una membrana semipermeable en la que se quedan retenidos los contaminantes. En general, existen cuatro tipos de técnicas de membrana que se pueden clasificar de menor a mayor selectividad de la siguiente forma:

1. Microfiltración: capacidad para eliminar bacterias y sólidos en suspensión. Tamaño de poro entre 0.1 y 1  $\mu\text{m}$ .
2. Ultrafiltración: capacidad para eliminar sustancias coloidales, algunas proteínas y virus. Tamaño de poro entre 0.003 y 0.1  $\mu\text{m}$ .

3. Nanofiltración: separación física basada en tamaño molecular y en la carga. Tamaño de poro entre 0.001 y 0.003  $\mu\text{m}$ .
4. Ósmosis inversa o hiperfiltración: se utiliza fundamentalmente para desalinización. Tamaño alrededor de 0.0005  $\mu\text{m}$ .

Los datos bibliográficos muestran la gran eficacia de los procesos de ultrafiltración y ósmosis inversa para la eliminación de arsénico en aguas, con valores de retención del contaminante del 99 %. Sin embargo, su uso suele limitarse a efluentes con gran carga contaminante (además de arsénico, presencia de sulfatos, nitratos, carbonatos, etc.) debido a que el coste de estos materiales es elevado y requieren mantenimiento (Choong et al., 2007; Mohan & Pittman Jr., 2007).

Además de los procedimientos tradicionales de tratamiento de aguas, existen técnicas alternativas con las que también se obtienen buenos datos de eliminación de arsénico. Algunas de ellas se describen a continuación:

#### **1.3.5.4. Bioremediación**

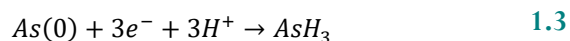
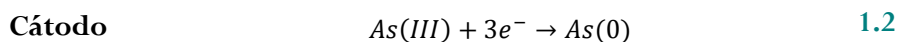
Los tratamientos de origen biológico representan una alternativa real a las técnicas tradicionales de eliminación de contaminantes metálicos de aguas. Son respetuosos con el medio ambiente, no generan residuos e incluso algunos son autosostenibles.

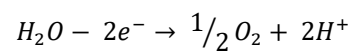
Un ejemplo de estos tratamientos es la eliminación de As(III) y As(V) durante la oxidación biológica del hierro. En este caso las bacterias tienen una función doble, oxidan el As(III) y mejoran la eliminación del As(V). El uso de biomasa muerta también puede ser efectivo para la eliminación de metales. El

hongo *P. chrysogenum*, del que se obtiene la penicilina, muestra una gran capacidad para eliminar As(V) de aguas mediante bioadsorción (Choong et al., 2007).

### 1.3.5.5. Tratamiento electroquímico

La eliminación de arsénico por métodos electroquímicos ha captado la atención de los científicos en los últimos años. Diversos estudios muestran buenos resultados de eliminación de As(III) mediante su reducción a arsénico elemental. Sin embargo, se ha comprobado que el proceso no es favorable con As(V) por lo que habría que realizar un paso previo de reducción química. Otro problema que aparece al aplicar la reducción electroquímica con compuestos de arsénico es la tendencia del arsénico elemental a reducirse a su forma más tóxica, la arsina ( $AsH_3$ ). Para solventar este inconveniente se han llevado a cabo experimentos en los que el arsénico se depositaba sobre un cátodo de carbono tridimensional y la reacción se llevaba a cabo usando una celda dividida y se aplican potenciales catódicos desfavorables para continuar la reducción. De esta forma se consigue maximizar el rendimiento del arsénico elemental (Choong et al., 2007). La reacción que tiene lugar en la celda electroquímica es la siguiente:



**Ánodo****1.4**

### 1.3.5.6. Adsorción

La adsorción es un fenómeno superficial en el que se produce la extracción de una sustancia de una fase (normalmente líquida o gaseosa) a la superficie de otra (generalmente un sólido). La sustancia extraída se denomina “adsorbato”, y la fase sobre la que se adsorbe es el “adsorbente”.

El tratamiento de aguas contaminadas a través de procesos de adsorción es una técnica muy extendida, especialmente cuando se usa carbón activo como adsorbente. El uso de carbón activo para la filtración de agua se remonta a la antigüedad y las primeras muestras de su producción a nivel industrial para el uso en tratamiento de aguas datan de principios del siglo XX. El carbón activo es la forma cruda del grafito, cuya estructura amorfa y altamente porosa muestra una amplia gama de tamaños de poro, algunos incluso de nivel molecular. Las materias primas más utilizadas para la fabricación de carbón activo son la madera, la turba, el carbón, la cáscara de coco y el lignito (Mohan & Pittman Jr., 2007).

El uso de carbón activo en procesos de adsorción presenta dos inconvenientes: su baja efectividad para la eliminación de la mayoría de contaminantes metálicos, y su elevado coste (Wase & Forster, 1997). La búsqueda de adsorbentes alternativos y más económicos que el carbón activo ha dado lugar al desarrollo de los procesos de adsorción con materiales de bajo coste. El término materiales de bajo coste se utiliza para designar a aquellos

materiales que están presentes en grandes cantidades en la naturaleza o que son residuos de actividades agrícolas e industriales, y que muestran potencial adsorbente sin apenas requerir tratamiento (Bailey et al., 1999).

La eliminación de arsénico mediante adsorción con materiales de bajo coste es el tema central de este trabajo de tesis, por lo que en este apartado se desarrollarán los aspectos generales de la técnica y las características concretas del desarrollo del proceso con dicho metaloide.

#### *1.3.5.6.1. Factores que afectan al proceso de adsorción*

El funcionamiento de los procesos de adsorción no depende únicamente de la naturaleza del contaminante a eliminar, sino también de su concentración en el medio, del tipo de adsorbente utilizado y de una serie de parámetros físico-químicos que se explican a continuación (Volesky, 2003):

##### **- Influencia del pH:**

Es uno de los factores de mayor importancia en los procesos de adsorción. El pH puede influir en el proceso de adsorción mediante el cambio del estado químico de los sitios de enlace del adsorbente, haciéndolos más o menos disponibles para enlazarse con los contaminantes en la disolución; o modificando la especiación de los metales en disolución.

La realización de estudios de adsorción variando el pH del medio permite conocer el valor óptimo de pH para llevar a cabo el proceso y predecir el mecanismo del mismo. Además, estos estudios dan una idea del

estado en que se encuentran los grupos funcionales del adsorbente durante el proceso de adsorción.

- **Efecto de la fuerza iónica:**

En general el incremento de la fuerza iónica afecta de forma negativa al proceso de adsorción de metales. El aumento de la fuerza iónica va asociado a la presencia de sales en el medio. Los iones de dichas sales pueden competir por los sitios de enlace del adsorbente con los iones metálicos a través de procesos electrostáticos. En general, en la adsorción de cationes metálicos se observa que los metales ligeros se enlazan de forma más débil que los metales pesados. En cuanto a la adsorción de aniones, se han detallado casos en los que la presencia de cationes en disolución puede aumentar su eliminación al mejorar la unión con la carga negativa.

- **Temperatura:**

Los efectos de este parámetro sobre el proceso de adsorción no son demasiado evidentes. A no ser que se trabaje con rangos de temperatura bastante elevados, no suelen observarse variaciones apreciables de la capacidad de adsorción del adsorbente. En algunos casos, se ha notado un ligero aumento de los sitios de enlace con incrementos de temperatura a niveles de 40 °C. Con temperaturas más elevadas ( $T \approx 60$  °C), la capacidad de adsorción disminuye notablemente debido a la pérdida de sitios de enlace provocada por el deterioro de la estructura del adsorbente.

- **Tiempo de contacto:**

Este factor es también fundamental para el desarrollo efectivo del proceso. Conocer el tiempo que tarda el contaminante en adsorberse al material es necesario para la optimización del mismo y para llevar a cabo el resto de los ensayos. Ciertas variables como la dosis de adsorbente o la concentración de contaminante son determinantes en la cinética del proceso de adsorción.

La elección del adsorbente adecuado y la optimización y control de los parámetros aquí detallados, son factores fundamentales para el desarrollo efectivo del proceso de adsorción de los contaminantes en aguas.

**1.3.5.6.2. Mecanismo del proceso de adsorción**

Los mecanismos de los procesos de adsorción con materiales de bajo coste son difíciles de identificar debido a que dichos materiales suelen presentar estructuras complejas con distintos tipos de grupos funcionales y sitios activos. Los bioadsorbentes, por ejemplo, contienen un gran número de células y una estructura compleja con diversos grupos funcionales los cuales incluso pueden formar enlaces mediante varios tipos de mecanismos. Por otra parte, el mecanismo del proceso de adsorción se ve influenciado también por las condiciones externas del medio (**apartado 1.3.5.6.1**).

En general, la formación de enlaces en los procesos de adsorción tiene lugar mediante tres tipos de mecanismos: intercambio iónico, adsorción de especies neutras y microprecipitación (Volesky, 2003).

El término intercambio iónico se utiliza para designar un proceso en el que la carga de los iones captados por el adsorbente es igual a la carga de los iones liberados a la disolución, manteniéndose así la neutralidad de la partícula. La adsorción y el intercambio iónico son el resultado de tres tipos de fuerzas de enlace:

1. Fuerzas químicas: se forman enlaces muy fuertes, tipo covalente. Son fuerzas de corta distancia.
2. Fuerzas físicas, pueden dividirse en:
  - Electroestáticas: interacciones entre iones o entre iones y dipolos. La magnitud de la fuerza es proporcional a la carga de cada ion.
  - London-van der Waals: interacciones dipolo-dipolo, dipolo inducido o fuerza de dispersión de London. Más débiles que la electroestáticas.
3. Combinación de fuerzas químicas y físicas.

La fuerza principal del intercambio iónico es la atracción del adsorbente por el soluto o adsorbato. Los metales pueden enlazarse a la superficie del adsorbente mediante atracción electrostática o mediante complejación con los ligandos de dicha superficie. Puede tener lugar también la formación de quelatos mediante el enlace de un metal a un ligando de la superficie que tenga al menos dos grupos funcionales activos. La formación de complejos a través de enlaces covalentes o atracciones electrostáticas, es otro de los posibles mecanismos de eliminación de contaminantes en los procesos de adsorción (Lopez-Garcia et al., 2013; Volesky, 2003).



En cuanto a los términos adsorción y microprecipitación, se utilizan para describir la acumulación de especies neutras en la superficie del adsorbente sin la necesidad de liberación estequiométrica de especies iónicas enlazadas previamente. La diferencia entre adsorción y microprecipitación radica en que en la primera existe afinidad entre el adsorbato y el adsorbente, mientras que en la segunda, la acumulación de las especies tiene lugar por una limitada solubilidad de las mismas.

Por otra parte, hay que considerar también la existencia de procesos redox, bastante habituales en procesos de eliminación de contaminantes con adsorbentes naturales. Un ejemplo de este tipo de procesos es la adsorción de aniones cromato sobre el alga *Sargassum sp.* En este caso, la adsorción del contaminante tiene lugar en medio ácido a través de la reducción de cromato a Cr (III) por parte de los grupos funcionales del alga, y de la posterior adsorción del Cr (III) sobre los grupos ácidos de la misma (Volesky, 2003).

#### **1.3.5.6.3. Adsorción de arsénico**

Como ya se ha mencionado al inicio del **apartado 1.3.5.6**, en general el carbón activo es menos efectivo para la eliminación de iones metálicos que para la adsorción de compuestos orgánicos. La capacidad de adsorción del carbón activo viene determinada por la materia prima con que se fabricó y la forma de activarlo, las propiedades de la sustancia química a eliminar y otros factores del medio de disolución como la temperatura, el pH o la fuerza iónica. Existen numerosas fuentes bibliográficas en las que se estudia la capacidad de adsorción de distintos carbones activos, tanto comerciales como sintéticos, con resultados muy variables. A pesar de lo extendido de su uso, pocos carbones

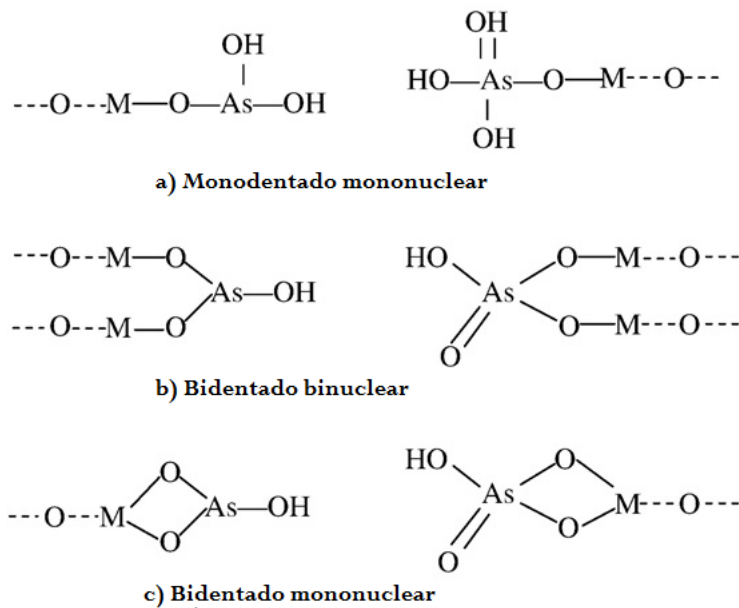
activos muestran verdadera selectividad para la eliminación de metales. Esto, unido a su elevado precio y la incapacidad de regenerarlos, limita su uso como adsorbentes de compuestos metálicos (Mohan & Pittman Jr., 2007).

Otros materiales bien conocidos como la alúmina o las resinas de intercambio iónico han sido utilizados como adsorbentes de arsénico. Estos materiales muestran buenos resultados de adsorción, especialmente las resinas, pero su coste es elevado y tienen un tiempo de vida limitado (Bissen & Frimmel, 2003b).

En los últimos años se han realizado numerosos estudios de eliminación de arsénico mediante adsorción con materiales de bajo coste. Dichos materiales tienen distinta procedencia, desde residuos agrícolas e industriales como cáscara de arroz o lodo rojo a constituyentes del suelo como minerales de arcilla o zeolitas, pasando por bioadsorbentes como los hongos (Genç-Fuhrman et al., 2004; HounghAloune et al., 2014; Mohan & Pittman Jr., 2007).

Entre los materiales de bajo coste más utilizados para la remediación de arsénico destacan los oxihidróxidos de cationes metálicos como Fe, Al o Mn. Se ha confirmado mediante estudios espectroscópicos que tanto el As(III) como el As(V) pueden formar complejos de esfera interna en la superficie de esos minerales (**Figura 1.3**). Estos complejos se forman por procesos específicos de adsorción en los que el anión se incorpora como ligando intercambiándose con grupos funcionales de la superficie del adsorbente. Además, el As(III) puede formar complejos de esfera externa mediante un proceso de adsorción no específica, en el que la adsorción de los aniones tiene lugar mediante interacciones electrostáticas con cargas positivas de la superficie del mineral.

Estos complejos contienen una o más moléculas de agua entre el grupo funcional de la superficie del adsorbente y el ion adsorbido. Los complejos de esfera interna son mucho más fuertes que los de esfera externa, lo que hace más permanente la inmovilización de arsénico (Wang & Mulligan, 2006; Wang & Mulligan, 2008).



**Figura 1.3.** Configuración esquemática de los complejos de esfera interna de As(III) y As(V); (M=Fe, Al) (Wang & Mulligan, 2008).

La afinidad del arsénico por los oxihidróxidos de cationes metálicos se ha aprovechado para el desarrollo de materiales adsorbentes efectivos y normalmente de coste reducido, ya que la mayoría se encuentran en la naturaleza o se sintetizan modificando levemente otros materiales. En la **Tabla 1.1** se muestran ejemplos de adsorbentes de este tipo usados para la remediación de arsénico.

**Tabla 1.1.** Adsorbentes basados en óxidos de cationes metálicos para adsorción de arsénico. Los valores de  $Q_{\max}$  se han obtenido ajustando los datos experimentales al modelo de Langmuir.

Adsorbente	Adsorbato	$Q_{\max}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Referencias
Composite goethita- quitosano	As(V)/	11.31/	(He et al., 2016)
	As(III)	8.46	
Hidróxido Al/Fe	As(V)	67	(Masue et al., 2007)
Nanocomposite $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - grafito- $\text{MnO}_2$	As(V)/As(III)	12.22/	(Luo et al., 2012)
		14.04	
Staphylococcus xylosus tratado con Fe	As(V)/As(III)	61.4/ 54.35	(Aryal et al., 2010)
Montmorillonita modificada con Al/Fe	As(V)/As(III)	21.23/19.11	(Ramesh et al., 2007)
Biochar de jacinto modificado con $\text{Fe}_3\text{O}_4$	As(V)	8.19	(Zhang et al., 2016)
Nanotubos de Carbono funcionalizados con ferroceno	As(V)/As(III)	6.37/5.99	(Sankararamkrishnan et al., 2016)
Óxido binario Y-Al	As(V)	63.23	(Han et al., 2016)
Carbón activo impregnado con Fe	As(V)	>17	(Lodeiro et al., 2013)
Schwertmanita	As(V)	44.26	(Burton et al., 2009)

## 1.4. OTROS CONTAMINANTES

El estudio de métodos de eliminación de arsénico está sobradamente justificado debido a su elevada toxicidad y a la existencia de importantes masas de agua contaminada en diversas zonas alrededor del mundo. Sin embargo, el arsénico no es el único elemento cuya aparición en aguas resulta problemática para el medio y los seres vivos. Aunque el principal tema de esta tesis es la eliminación de arsénico, se han hecho también estudios de adsorción de otros dos contaminantes, el cadmio y el TNT. Estos estudios dan una idea del comportamiento de los adsorbentes usados para arsénico con otros tipos de contaminantes como los cationes divalentes o los compuestos orgánicos.

Como se ha mencionado en el apartado anterior, los materiales adsorbentes que contienen oxihidróxidos de hierro y otros metales muestran una buena afinidad por el arsénico. Teniendo en cuenta esto, el hierro se ha utilizado como base para todos los materiales adsorbentes utilizados en este trabajo. Por tanto, es importante conocer sus características y comportamiento en medios acuosos.

En los siguientes apartados se detallan los aspectos más relevantes de estos tres compuestos.

### 1.4.1. CADMIO

El cadmio (Cd), de número atómico 48 y masa atómica 112.4, presenta como estado de oxidación más frecuente el  $\text{Cd}^{2+}$ . Es un metal blanco-plateado, brillante y dúctil.

La presencia de cadmio en el medio viene derivada de procesos naturales y antropogénicos. El cadmio aparece de forma natural junto a menas de zinc y otros metales como el plomo o el cobre. En cuanto a las fuentes antropogénicas, destaca su uso como agente anticorrosivo en industrias de chapados metálicos, como estabilizante para PVC y para la fabricación de baterías recargables Ni/Cd. Además, el metal se usa también para la fabricación de pigmentos y aleaciones, y es un componente habitual de fertilizantes fosfatados. En los años 90 el consumo de cadmio se redujo en Europa de forma considerable debido a la implantación de una legislación ambiental más restrictiva. Sin embargo, la falta de medidas similares en otras áreas del mundo hace que los productos de cadmio no se reciclen y que su producción, consumo y emisiones hayan aumentado mucho durante el siglo XX (Manahan, 2004; Merian & Clarkson, 1991).

El cadmio está considerado como uno de los metales pesados más tóxicos. El aumento de los niveles naturales de dicho metal da lugar a la contaminación de los ecosistemas, en los que se acumula a través de la cadena trófica. La contaminación de suelos por dicho metal representa un grave peligro para la salud humana, ya que implica el incremento del cadmio captado por las plantas y, por tanto, también el consumido por los humanos. En cuanto a la contaminación de aguas, la aparición de cadmio en las mismas viene derivada fundamentalmente de descargas de residuos industriales o mineros (Manahan, 2004). La agencia americana para la protección del medioambiente (USEPA) califica el cadmio como uno de los compuestos químicos más tóxicos y uno de los contaminantes acuáticos más peligrosos. El impacto de este metal en los organismos acuáticos depende de la forma química en la que aparezca, ya que la

toxicidad y los factores de bioconcentración son diferentes. La legislación española establece un valor límite de cadmio en aguas de consumo de  $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (Ministerio de Presidencia, 2003).

Los efectos de intoxicación aguda por cadmio son muy graves: alta presión sanguínea, daño renal, destrucción del tejido testicular y de los glóbulos rojos. La inhalación de óxidos de cadmio causa graves problemas respiratorios que pueden acabar en necrosis pulmonar. La exposición a largo plazo a ciertas cantidades de cadmio produce daños severos en la estructura ósea de los humanos. Esta patología se detectó por primera vez en Japón en 1950 y se conoce como enfermedad de Itai-Itai, una combinación entre osteoporosis y osteomalacia. La causa de la misma es el uso de agua contaminada con cadmio para el riego de los arrozales. Es probable que la mayor parte de los efectos que el cadmio causa en el organismo se deban a su similitud con el zinc, pudiendo reemplazarlo en algunas enzimas alterando su estructura y perjudicando su actividad catalítica (Järup, 2003; Manahan, 2004; Merian & Clarkson, 1991).

En cuanto a los métodos de eliminación, tradicionalmente se han usado técnicas habituales en descontaminación de aguas como la precipitación, oxidación-reducción, procesos de intercambio iónico o separación sólido-líquido. Estas tecnologías presentan una gran eficiencia para concentraciones elevadas de contaminantes metálicos en los efluentes acuosos (Wase & Forster, 1997). El gran inconveniente de algunas de ellas, como la precipitación, es que generan una elevada cantidad de residuos sólidos o lodos. Además, no resulta muy efectiva para la eliminación de metales a niveles traza y la recuperación de los metales contenidos en los lodos es costosa y difícil (Volesky, 2003). Al igual

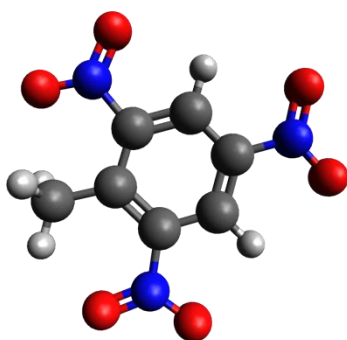
que en los procesos de eliminación de arsénico, la adsorción con materiales de bajo coste representa una alternativa económica y eficiente para la eliminación de cadmio (Herrero et al., 2006; Lodeiro et al., 2006a; Lodeiro et al., 2006b; Lodeiro et al., 2006c).

#### 1.4.2. TNT

Los compuestos nitroaromáticos son contaminantes muy habituales en el medio, especialmente en ambientes subsuperficiales. Su uso está muy extendido en diversos campos como la fabricación de agroquímicos, explosivos, tintes, disolventes, etc. (Haderlein et al., 1996). A pesar de sus múltiples aplicaciones, la mayor parte de la contaminación ambiental producida por estas sustancias viene asociada a su uso como explosivos debido a que dichos productos se manufacturaban, probaban y usaban a gran escala. Tanto los explosivos nitroaromáticos como sus productos de degradación (arilaminas, arilhidroxilaminas, azo compuestos, etc.) presentan una gran toxicidad; algunos como las aminas aromáticas o las hidroxilaminas son potentes carcinógenos. Además, los explosivos nitroaromáticos muestran una gran persistencia en el medio debido a la presencia de los grupos nitro que retiran carga del anillo de benceno dificultando el ataque electrófilo y haciéndolos resistentes a la oxidación química y biológica y a la hidrólisis (Rodgers & Bunce, 2001).

El 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) es uno de los compuestos nitroaromáticos más conocidos (**Figura 1.4**). Es un sólido inodoro, amarillo, cristalino a temperatura ambiente y altamente explosivo. El TNT no existe en el medio de forma natural, sino que se forma por combinación de tolueno con ácido nítrico y sulfúrico.





**Figura 1.4.** Estructura de la molécula de 2,4,6-trinitrotolueno (TNT).

El TNT es uno de los explosivos más utilizados para usos militares debido a su resistencia a los choques y la fricción, la munición se fabrica con el compuesto puro o en mezclas binarias. Además de su uso en el ámbito militar, el TNT tiene otras aplicaciones como el uso como intermedio químico en la fabricación de tintes o reactivos fotográficos y la fabricación de explosivos para voladuras subterráneas. La producción de TNT tuvo su punto álgido a principios del siglo XX durante la Primera y Segunda Guerra Mundial, cuando cantidades ingentes de dicho compuesto se fabricaban tanto a nivel comercial como gubernamental. Gran parte de la contaminación generada tiene lugar durante el proceso de fabricación del TNT, ya que se necesitan grandes cantidades de agua para purificarlo. Dichos residuos acuosos, conocidos como aguas rojas, pueden contener, además de TNT, hasta 30 compuestos nitroaromáticos más. Otro residuo habitual son las aguas rosas, generadas durante el ensamblado y embalaje de las municiones. Tras el periodo de entre guerras, países como Estados Unidos utilizaron la munición inservible para recuperar el TNT y otros compuestos explosivos. Estos procesos de desmilitarización generaron grandes cantidades de agua contaminada que se descargó a lagunas, embalses y playas sin

tratamiento previo. Esto dio lugar a altos niveles de contaminantes nitroarómicos en suelos y aguas subterráneas. Los primeros episodios de contaminación de aguas subterráneas por TNT no se detectaron hasta finales de los años 80 (Rodgers & Bunce, 2001; US-EPA, 2014).

La toxicidad de los compuestos nitroarómicos como el TNT se atribuye al ciclo redox de sus radicales libres y a la formación de metabolitos, resultado de procesos de foto y biodegradación, como el 1,3,5-trinitrobenceno (1,3,5-TNB), el 2,6-diamino-4-nitrotolueno o el 4-amino-2,6-dinitrotolueno. A diferencia de otros contaminantes, el TNT no tiene la capacidad de bioacumularse en animales, sin embargo sí es metabolizado por las plantas y algunas especies de árboles. La exposición al TNT fue causante de más de 17000 envenenamientos durante el siglo XX, resultando en más de 475 muertes. La inhalación de partículas de TNT puede causar necrosis del hígado y anemia aplásica. La exposición a largo plazo puede causar irritación en la piel y problemas de visión. Algunos estudios en animales han demostrado que la ingestión e inhalación de altas dosis de TNT puede causar daños al hígado, la sangre, el sistema inmunológico y el sistema reproductor. Los datos de efectos en seres humanos son más escasos, sin embargo hay indicios de disminución de volumen de semen y testosterona en trabajadores expuestos a altas dosis del contaminante. A la vista de estos datos, la US-EPA establece como nivel máximo recomendado en aguas de bebida un valor de  $2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  de TNT, para el cual no se observan efectos adversos sobre la salud humana. Este valor muestra la concentración de contaminante para la que no se observan efectos adversos sobre la salud humana (Kovacic & Somanathan, 2014; US-EPA, 2014).

En cuanto a los métodos de eliminación, la naturaleza y toxicidad del TNT y del resto de los explosivos nitroaromáticos limitan el uso de ciertas técnicas. Un ejemplo de esto es la incineración, con la que generan gases tóxicos (NO<sub>x</sub>), y que resulta muy cara cuando las concentraciones de contaminante son bajas. Una de las técnicas más habituales para el tratamiento del TNT es la biorremediación, en las que se utilizan microorganismos para eliminar el contaminante. El proceso suele llevarse a cabo en condiciones aerobias, ya que se suelen obtener mayores rendimientos, se forma una menor cantidad de lodo y se evita la aparición de malos olores. La ventaja de esta técnica es que es fácil y resulta económica, sin embargo en muchas ocasiones no se logra la completa mineralización del TNT. Otro método de eliminación habitual es la fitorremediación, es decir, el uso de plantas para la descontaminación de aguas o suelos. Este método incluye procesos como la fitoextracción (el contaminante se concentra en las zonas cosechables de la planta), la fitovolatilización (donde el contaminante es volatilizado por acción de la planta), la fitoestabilización (el contaminante se enlaza a los tejidos de la planta reduciéndose así su biodisponibilidad) o la fitodegradación (en la que tiene lugar la degradación del contaminante por la acción de las enzimas de la planta). La fitorremediación es una técnica económica que casi no requiere mantenimiento y apta para tratar altas concentraciones de contaminante. La eliminación del TNT también puede llevarse a cabo mediante procesos de reducción química en los que el contaminante se hidrogena a la amina correspondiente en presencia de un catalizador metálico (Pd, Fe, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/SiO<sub>2</sub>, etc). La adsorción es otra de las técnicas habituales para la eliminación de TNT del medio. El adsorbente más utilizado en este proceso es el carbono activo granular, muy efectivo para el

tratamiento de aguas subterráneas, pero poco eficaz para el tratamiento de aguas rojas (Rodgers & Bunce, 2001). Los procesos de oxidación avanzada constituyen uno de los métodos más habituales y efectivos para la eliminación de TNT. El oxidante actúa generando un radical  $\text{OH}^\cdot$  que inicia la apertura del anillo aromático. El TNT se elimina del medio degradándose a intermedios orgánicos menos peligrosos como oxalatos o acetatos, junto con iones  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NH}_4^+$  procedentes de la degradación de los grupos nitro del explosivo. Si la concentración de oxidante en el medio es la adecuada se puede llegar a la mineralización completa del TNT ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NO}_3^-$ ) (Ayoub et al., 2011). Estas técnicas se dividen en fotólisis homogénea (el radical se genera por la interacción de luz UV de onda corta con  $\text{H}_2\text{O}_2$  o  $\text{O}_3$ ), fotólisis heterogénea (el radical  $\text{OH}^\cdot$  se genera en la superficie de un semiconductor en presencia de luz UV de onda larga), y oxidación homogénea oscura (incluye métodos como el Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ ), peroxona ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3$ ) y la oxidación con agua hidrotermal) (Rodgers & Bunce, 2001).

### 1.4.3. HIERRO

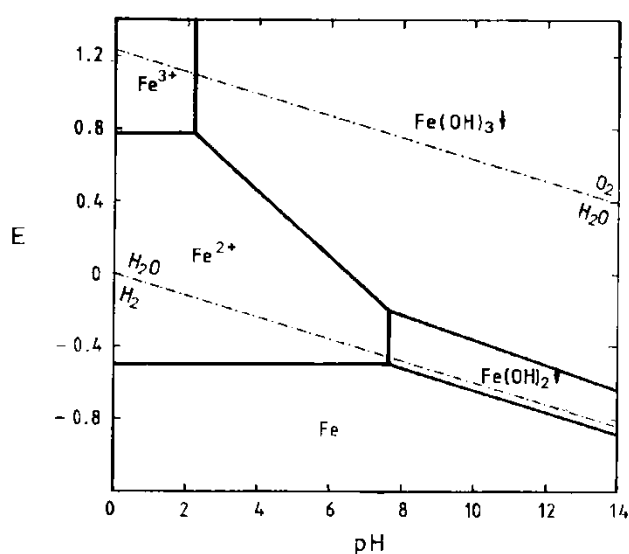
El hierro (Fe), de número atómico 26 y masa atómica 55.8, es un metal brillante, maleable y reactivo, aunque se mantiene estable en atmósfera seca y en agua libre de  $\text{CO}_2$ . En otras condiciones el hierro se oxida a  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , formándose  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , que son especies interconvertibles. La forma férrica ( $\text{Fe}^{3+}$ ) es muy propensa a sufrir hidrólisis dando lugar a un polímero insoluble de hidróxido de hierro. Bajo condiciones más fuertes pueden alcanzarse mayores estados de oxidación ( $\text{Fe}^{4+}$ ), sin embargo las especies predominantes en las aguas son el  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  y los complejos orgánicos ferrosos

y férricos. En condiciones aerobias y pH neutro las sales inorgánicas de hierro (III) son las especies más estables (Merian & Clarkson, 1991).

El hierro es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre, se extrae de diversos minerales como la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) o la limonita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ). Asimismo, es un elemento esencial para los procesos fisiológicos de los seres vivos. En plantas es necesario para la síntesis de la clorofila; en humanos, la deficiencia de hierro provoca anemia que resulta en el desgaste de enzimas esenciales para los tejidos.

En aguas naturales, la mayor parte del hierro aparece en forma reducida ( $\text{Fe}^{2+}$ ) y está asociado a cloruros ( $\text{FeCl}_2$ ), bicarbonatos [ $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ ] y sulfatos ( $\text{FeSO}_4$ ). En presencia de oxígeno se forma el hidróxido insoluble mencionado anteriormente ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), que es responsable de la reducción del diámetro de las tuberías y de la oclusión de válvulas para la distribución de agua (Merian & Clarkson, 1991).

En la **Figura 1.5** se muestra el diagrama de Pourbaix del hierro. Como se ha comentado en el párrafo anterior, en condiciones normales la especie más abundante es el hierro en forma reducida ( $\text{Fe}^{2+}$ ), mientras que a pH básico predomina el hidróxido insoluble. En cuanto a las especies cristalinas, sólo se forman en condiciones muy reductoras.



**Figura 1.5.** Diagrama E-pH para el hierro;  $[\text{Fe}] = 10^{-2} \text{ M}$  (Burriel Martí et al., 1985).

La eliminación de hierro en aguas de bebida es uno de los mayores objetivos de la potabilización. La aparición de iones de hierro en el agua de bebida puede deberse a la disolución del metal contenido en tuberías o el de aguas subterráneas. Otra fuente de hierro son los residuos de la minería, que liberan al medio  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ . Las altas concentraciones de este metal en aguas de consumo implican la aparición de malos olores y sabores, color rojizo y atascamientos en las tuberías asociados a la actividad bacteriana que utiliza el hierro para la obtención de energía. En cuanto a los efectos sobre la salud humana, el hierro es un nutriente esencial y su captación en dosis moderadas es beneficiosa. La dosis diaria recomendada de hierro varía entre 10 y 50  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  dependiendo de factores como la edad o el sexo; por tanto el hierro contenido en aguas naturales (normalmente entre 0-50  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) no debería representar un

peligro para la salud humana (Chaturvedi & Dave, 2012; Merian & Clarkson, 1991).

## **1.5. MATERIALES**

Los ensayos de eliminación de contaminantes objeto de estudio de esta tesis se han llevado a cabo en su mayoría, mediante procesos de adsorción con materiales de distinta procedencia (tanto naturales como sintetizados en el laboratorio). En este apartado se revisan las características y propiedades de los materiales utilizados en dichos procesos de eliminación. Teniendo en cuenta que los materiales sintetizados en el laboratorio son resultado de la interacción de distintos componentes de origen natural, el estudio de las propiedades de dichos componentes es también importante, por lo que aparece detallado en los siguientes apartados de este capítulo.

Por otra parte, considerando que la mayor parte de los procesos de eliminación de contaminantes realizados en esta tesis se han llevado a cabo mediante estudios de adsorción, en este capítulo se hará también una breve descripción de los factores que influyen en el funcionamiento de los mismos.

### **1.5.1. BIOMATERIALES**

En este trabajo de tesis, se utilizan los términos biomaterial o biomasa para referirse a todos aquellos materiales (o constituyentes de los mismos) que tienen origen biológico y que se utilizan en procesos de eliminación de contaminantes en agua (bioadsorción).

El concepto de bioadsorción describe el proceso de captación pasiva de contaminantes en efluentes acuosos por parte de la biomasa muerta. A diferencia de la bioacumulación, en la que interviene biomasa viva, no implica la actuación de ningún tipo de proceso metabólico (Davis et al., 2003). Varios estudios han establecido una mayor efectividad de la biomasa muerta en procesos de eliminación de metales pesados (He & Chen, 2014). Los estudios de descontaminación de aguas mediante procesos de bioadsorción son particularmente interesantes cuando el tratamiento se lleva a cabo con materiales de bajo coste. Se entiende por materiales de bajo coste aquellos biomateriales que se encuentran en la naturaleza de forma abundante o se obtienen como residuo o subproducto de actividades agrícolas o industriales, y que muestran potencial adsorbente sin apenas requerir tratamiento (Bailey et al., 1999).

La capacidad de la biomasa sólida para captar contaminantes en agua viene dada por la composición de su pared celular, en la que se encuentran diferentes grupos funcionales que muestran afinidad por unos contaminantes u otros eliminándolos de la disolución. El proceso de bioadsorción incluye distintos tipos de mecanismos como son el intercambio iónico, la adsorción, la complejación, la coordinación o la microprecipitación (Volesky, 2003; Wase & Forster, 1997).

En la naturaleza existen gran cantidad de materiales susceptibles de ser usados como bioadsorbentes para la eliminación de contaminantes. Entre los más utilizados se encuentran las algas, la quitina, materiales con lignina o los

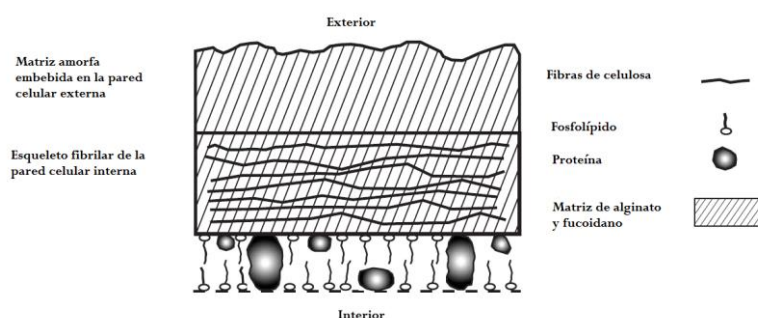


hongos (Gerente et al., 2007; He & Chen, 2014; Sud et al., 2008; Wang & Chen, 2009).

#### 1.5.1.1. Algas

El término algas se utiliza para definir a un grupo diverso de organismos que contienen clorofila y que realizan la fotosíntesis liberando oxígeno al medio (fotosíntesis oxigénica). Las algas pertenecen al reino de las plantas y se distinguen del resto de sus componentes en las bases de su reproducción. La mayoría de las algas muestran tamaño microscópico y son consideradas microorganismos, sin embargo existen diversas especies que presentan una morfología macroscópica. Dichas especies se forman a partir de agregados de células y serán las que se estudien en este trabajo de tesis (Davis et al., 2003).

Los procesos de bioadsorción en algas están asociados a la formación de enlaces entre el contaminante y los componentes de su pared celular. Dicho proceso tiene lugar principalmente a través de interacciones iónicas y covalentes. Las proteínas y polisacáridos de la pared celular del alga son los mayores responsables de la formación de enlaces con el contaminante. La pared celular de un alga (**Figura 1.6**) está constituida por una parte rígida formada normalmente por cadenas de celulosa, y una matriz amorfa, formada por biopolímeros como los alginatos o los homofucanos, embebida en ella. Atendiendo a la composición de su pared celular, las algas pueden clasificarse mayoritariamente en tres grandes grupos: algas pardas o feófitas, algas rojas o rodófitas y algas verdes o clorófitas (Percival & McDowell, 1967).



**Figura 1.6.** Estructura de la pared celular de un alga (Davis et al., 2003).

Como se ha mencionado en el párrafo anterior, la capacidad de las algas para adsorber los contaminantes viene determinada por los componentes de su pared celular, por lo que es necesario conocer las características que presentan cada uno de los tres grupos. Además de una parte rígida o esqueleto fibrilar de celulosa, todas las algas contienen una matriz amorfa formada por distintos tipos de polisacáridos que determinan su capacidad de enlace con unos contaminantes u otros. La matriz amorfa de algas pardas está formada por ácido algínico o alginato (sal de ácido algínico) (**Figura 1.7**) y en menor cantidad, por un polisacárido sulfatado, el fucoidano (**Figura 1.8**). Los polisacáridos predominantes en las algas rojas son los galactanos (agar, carragenanos, etc); mientras que las algas verdes contienen complejos de polisacáridos sulfatados. Las algas rojas y pardas presentan un mayor potencial para la bioadsorción debido a que el contenido de polisacáridos en su matriz es mucho mayor que el de las verdes (Davis et al., 2003; Percival & McDowell, 1967; Wase & Forster, 1997).

La gran matriz de polisacáridos contenida en las algas rojas y pardas hace de ellas un material muy efectivo para la bioadsorción (Percival & McDowell, 1967; Wase & Forster, 1997).

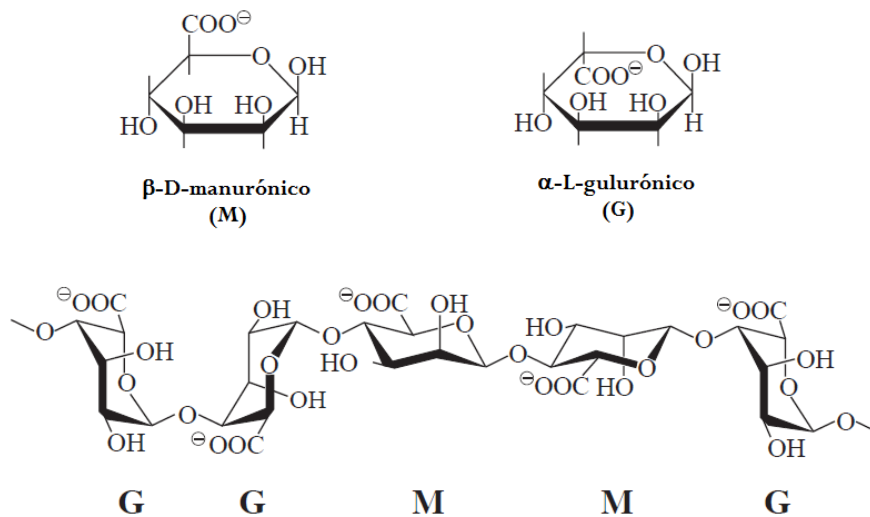
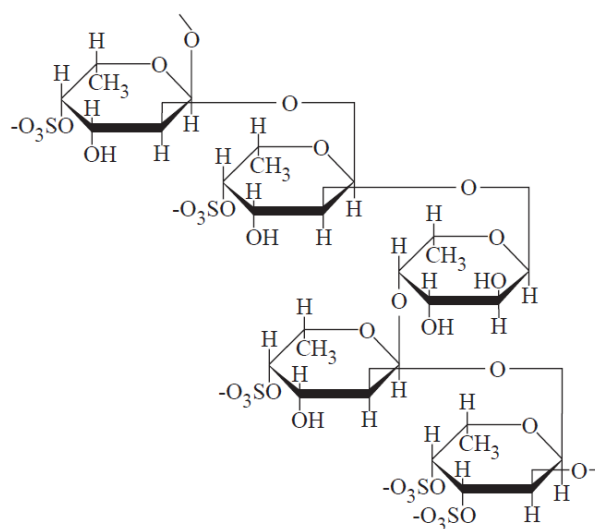


Figura 1.7. Estructura del alginato. Monómeros y polímero (Davis et al., 2003).



**Figura 1.8.** Cadena de fucoidano (Davis et al., 2003).

El mecanismo de los procesos de bioadsorción de metales con algas se desarrolla en dos fases: una primera fase de intercambio iónico con la participación de los grupos ácidos de la pared celular y una segunda de difusión de los iones en la estructura de la celda. Los ácidos carboxílicos son unos de los máximos responsables de la capacidad de las algas para secuestrar contaminantes, especialmente en las algas pardas. De hecho, el ácido alginico (ácido manurónico + ácido gulurónico) puede constituir más del 40% del alga seca. La capacidad de adsorción de un alga es directamente proporcional a la presencia de sitios ácidos en la cadena de alginato. (Cordero et al., 2004; Davis et al., 2003; Lodeiro et al., 2005). Se han realizado diversos estudios en los que se demuestra el papel de los ácidos carboxílicos del alga en la adsorción de metales. La esterificación de dichos grupos funcionales en el alga da lugar a una disminución en su capacidad de captación de metales (Davis et al., 2003; Lodeiro et al., 2008). Aunque las cadenas de alginato están compuestas por los

dos ácidos urónicos antes mencionados, la proporción de los mismos en dichas cadenas no es constante, sino que varía siguiendo factores como la especie, la edad, el origen o la estación en que las algas sean recogidas. La distinta proporción de grupos ácidos justifica, por tanto, la diferencia en la capacidad de adsorción de unas algas y otras. Las algas verdes y rojas contienen una proporción mucho menor de grupos carboxílicos, lo que justifica la mayor capacidad de eliminación de metales que presentan las algas pardas (Volesky, 2003).

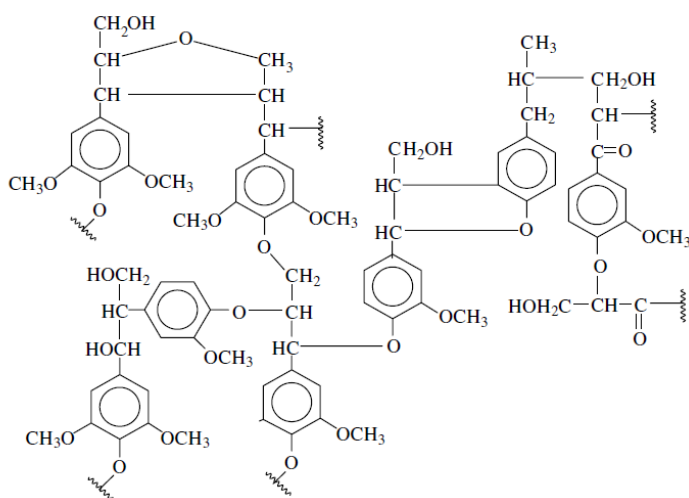
Además de los ácidos carboxílicos, las algas contienen otros grupos ácidos que pueden enlazarse a los contaminantes, los ácidos sulfónicos como el fucoídano. Estos grupos juegan un papel secundario en la capacidad de adsorción del alga excepto cuando el enlace con el contaminante tiene lugar a valores bajos de pH. Por último, cabe destacar también la presencia de grupos hidroxilo en los polisacáridos del alga. Sin embargo, su papel en el proceso de bioadsorción es testimonial hasta alcanzar valores de pH mayores de 10 en los que aparece cargado negativamente. Esto limita su importancia en procesos de adsorción de contaminantes metálicos, ya que suelen realizarse a valores bajos de pH (Davis et al., 2003; Volesky, 2003; Volesky & Holan, 1995).

Las propiedades y características descritas en este apartado de la tesis muestran la adecuada capacidad de las algas para ser utilizadas como bioadsorbentes en procesos de descontaminación de aguas, especialmente para contaminantes metálicos. Además de poseer una estructura con un contenido elevado de grupos activos para enlazarse con el contaminante, las algas son un material abundante en la naturaleza, por lo que se suelen obtener de forma fácil

y económica. La mayoría de los ensayos realizados con algas en este trabajo de tesis se han llevado a cabo con dos algas pardas, *Sargassum muticum* y *Fucus vesiculosus*, la primera, un alga invasora procedente de las costas de Japón, y la segunda un alga típica de las costas atlánticas. Diversos estudios realizados con estos dos biomateriales muestran su capacidad de adsorción de metales (Carro et al., 2013; Herrero et al., 2006; Lopez-Garcia et al., 2012). Debido a la tendencia del alginato a actuar como intercambiador iónico, se espera que este mecanismo sea muy importante en el proceso de bioadsorción.

#### 1.5.1.2. Materiales con lignina

La lignina es una macromolécula compleja tridimensional y aromática, que está presente en la pared celular de las plantas, y que surge de la polimerización enzimática de tres alcoholes: coniferílico, p-cumarílico y sinápico (ver **Figura 1.9**). La molécula resultante contiene en su estructura un gran número de grupos funcionales (hidroxilos, carboxilos, fenoles, aldehídos,...) y más de diez tipos diferentes de enlaces. Es, tras la celulosa, el polímero natural más abundante en plantas terrestres (Guo et al., 2008; Tejado et al., 2007).



**Figura 1.9.** Estructura de la lignina propuesta por Adler en 1977 (Tejado et al., 2007).

Las propiedades físico-químicas de la lignina, así como sus posibles usos, varían de forma notable dependiendo de la procedencia de la misma y del método utilizado para su extracción. La lignina se ha utilizado tradicionalmente como dispersante y emulsionante en procesos industriales, en fabricación de resinas de intercambio iónico, como combustible en la obtención de pasta de celulosa (proceso Kraft) o como materia prima para la síntesis de vainillina. Diversos estudios destacan el potencial de la lignina como bioadsorbente para la eliminación de metales en aguas contaminadas (Basso et al., 2002; Harmita et al., 2009; Miretzky & Cirelli, 2010; Shukla & Pai, 2005; Sidiras et al., 2013) debido al ya mencionado elevado número de grupos funcionales en su estructura. La captación de los contaminantes metálicos por parte de los materiales lignocelulósicos tiene lugar a través de un enlace con alguno de los grupos funcionales de su estructura. Este proceso se lleva a cabo mediante tres

posibles mecanismos: adsorción, intercambio iónico o complejación (Salman et al., 2015; Tejado et al., 2007).

Como se ha mencionado anteriormente, la lignina está presente en las paredes celulares de los vegetales, por tanto hojas de plantas como la zarza o el helecho, la turba, el musgo y ciertos residuos de actividades agrícolas se incluyen en el apartado de materiales lignocelulósicos. La mayor parte de los estudios realizados en esta tesis con materiales lignocelulósicos se han llevado a cabo con helecho (*Pteridium aquilinum*). El helecho es una planta ubicua muy extendida en los montes gallegos, por lo que se puede obtener de forma fácil y económica para su uso en procesos de biadsorción. Diversos estudios muestran el potencial de este biomaterial en procesos de descontaminación de aguas (Barriada et al., 2009; Lodeiro et al., 2008; Lopez-Garcia et al., 2010)

### 1.5.1.3. Taninos

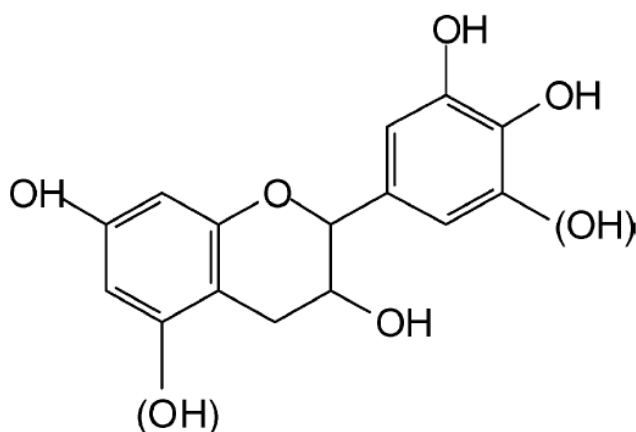
El tanino es un polímero natural cuya estructura está compuesta mayoritariamente por polihidroxifenoles. Estos grupos funcionales son los máximos responsables de la capacidad de los taninos para adsorber contaminantes. El proceso de adsorción con biomateriales que contienen taninos tiene lugar básicamente mediante intercambio iónico con los grupos hidroxilos de los polifenoles de su estructura y da lugar a la formación de quelatos con el contaminante.

El uso de biomasa con taninos en procesos de descontaminación de aguas tiene un inconveniente, en ocasiones se puede producir la coloración de las aguas por el lixiviado de algunos fenoles solubles. Estos problemas pueden



solventarse realizando un pretratamiento de la biomasa (acidificación, basificación, tratamiento con formaldehído, etc), lo que a su vez conlleva un encarecimiento del proceso de descontaminación.

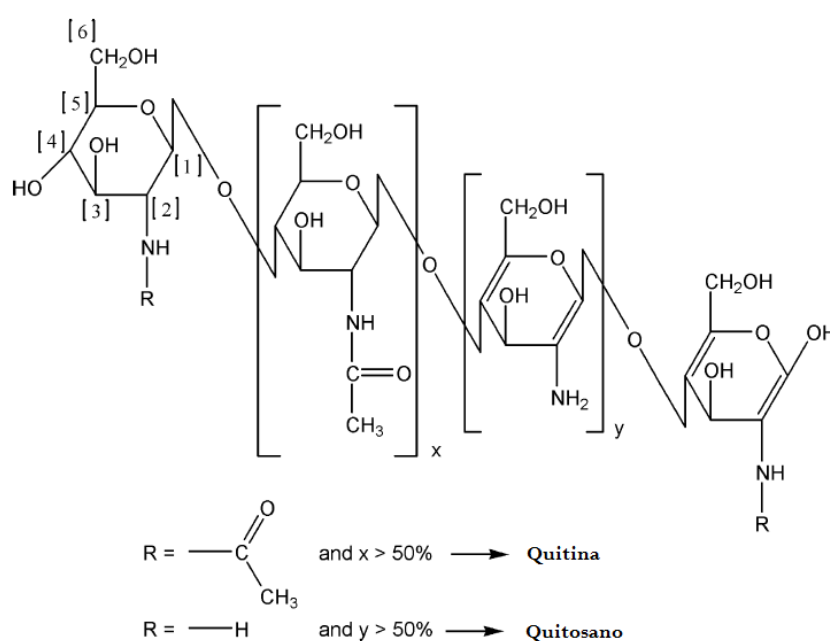
Entre los biomateriales que contienen taninos se encuentran los granos de café, el té, las cáscaras de cacahuete o la corteza de los árboles (Bailey et al., 1999; Gurung et al., 2013; Tondi et al., 2009; Vázquez et al., 2002).



**Figura 1.10.** Estructura de un tanino condensado (Tondi et al., 2009).

#### 1.5.1.4. Quitina y quitosano

La quitina es uno de los biopolímeros estructurales de mayor abundancia en la naturaleza, al igual que el colágeno y la celulosa su misión es aportar integridad estructural y protección a los organismos que la contienen (Pillai et al., 2009). La quitina forma parte de los exoesqueletos de crustáceos y otros artrópodos, y aparece también en la pared celular de algunos hongos y microorganismos. La estructura de la quitina se muestra en la **Figura 1.11**.



**Figura 1.11.** Estructura de la quitina y del quitosano (Pillai et al., 2009).

El quitosano es el derivado desacetilado de la quitina y puede sintetizarse a partir de la misma, aunque también se encuentra de forma natural en las paredes celulares de algunas especies de hongos (ver **Figura 1.11**). El quitosano es, por tanto, un polímero abundante y que se puede obtener de forma fácil y económica. Además de esto, diversos estudios muestran la capacidad del mismo para adsorber metales (Evans et al., 2002; Miretzky & Cirelli, 2009; Rangel-Mendez et al., 2009). Dicha capacidad de adsorción depende de factores como su cristalinidad, su porcentaje de desacetilación o la cantidad de grupos amino que contiene, y generalmente suele ser alrededor de seis veces mayor que la de la quitina. Esto se debe a la aparición de grupos amino libres tras la desacetilación. El quitosano es soluble en disoluciones ácidas y cuando se lleva a pH alrededor de 7.5 con NaOH o NH<sub>4</sub>OH forma flóculos

debido a la desprotonación y a su insolubilidad a pH neutro. Esta capacidad de flocular hace del quitosano un material muy adecuado para la formación de geles y para su uso como matriz de recubrimiento de otros compuestos. (Bailey et al., 1999; Rinaudo, 2006).

Además de sus buenas capacidades adsorbentes, la quitina y el quitosano muestran unas excelentes biocompatibilidad y biodegradabilidad que, unidas a su baja toxicidad y su actividad antimicrobiana, hacen que sean unos de los biomateriales más versátiles y más utilizados en campos tan diversos como la medicina, la alimentación o la cosmética (Pillai et al., 2009; Rinaudo, 2006).

### **1.5.2. GEOMATERIALES**

En el contexto de esta tesis, el término geomateriales se aplica a todos aquellos materiales que se pueden encontrar en el medio ambiente de forma natural y que no tienen un origen biológico, es decir, que no proceden ni forman parte de organismos vivos. Al igual que los biomateriales, los geomateriales pueden ser adsorbentes eficaces y económicos para la eliminación de contaminantes en aguas. Algunos de los materiales utilizados como adsorbentes en esta tesis están formados parcialmente o en su totalidad por un material de origen geológico, el lodo rojo.

A continuación se hace una descripción de algunos de los principales geomateriales utilizados como adsorbentes en procesos de adsorción de contaminantes.

### 1.5.2.1. Zeolitas

Las zeolitas son minerales de silicato que aparecen de forma natural en la corteza terrestre, aunque pueden obtenerse también de manera sintética. Estos minerales poseen una estructura tridimensional en la que se intercalan largos canales cargados negativamente. Esta carga negativa viene dada por la sustitución de iones silicio ( $\text{Si}^{4+}$ ) en el tetraedro, por iones  $\text{Al}^{3+}$ . La carga negativa es compensada por iones intercambiables como el sodio o el potasio que ocupan los canales interiores de la estructura de las zeolitas. La capacidad de adsorción de estos geomateriales viene dada por tanto por su estructura, que hace que actúen como intercambiadores iónicos naturales. Los contaminantes cargados positivamente se intercambian con los cationes intercambiables y quedan así retenidos en la estructura de la zeolita (Bailey et al., 1999; Perić et al., 2004; Sprynskyy et al., 2006).

En cuanto a su capacidad de adsorción de aniones, diversos trabajos muestran la capacidad de eliminación de iones como  $\text{CrO}_4^{2-}$  y  $\text{HAsO}_4^{2-}$  con zeolitas que previamente han sido funcionalizadas con compuestos orgánicos (Bailey et al., 1999; Chutia et al., 2009; Yusof & Malek, 2009).

### 1.5.2.2. Arcillas

Las arcillas son, al igual que las zeolitas, minerales de silicato cuya estructura está cargada negativamente. Por tanto, son potenciales adsorbentes de compuestos catiónicos como los metales pesados. El proceso de adsorción está favorecido además, por su gran área superficial de estos minerales, normalmente por encima de  $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (Bailey et al., 1999).

Las arcillas se clasifican en tres clases: caolinitas, micas y esmectitas. Dentro de la clase de las esmectitas se encuentra la montmorillonita, uno de los minerales arcillosos más utilizados en estudios de adsorción debido a que posee una gran área superficial y los cristales más pequeños. Se espera, por tanto, que la montmorillonita sea una de las arcillas con mayor capacidad adsorbente. De hecho, ciertos trabajos muestran que la montmorillonita tiene una capacidad de adsorción de mercurio cinco veces mayor que la caolinita (Bailey et al., 1999).

La modificación de la estructura de las arcillas puede mejorar su capacidad de adsorción. Un ejemplo de esto es la sustitución de los cationes intercambiables de la superficie por un compuesto orgánico catiónico como el ión tetrametil amonio ( $\text{TMA}^+$ ). La presencia de este compuesto hace que la superficie de la arcilla se vuelve más hidrofóbica, aumentando su capacidad de adsorción de metales como el  $\text{Pb}^{2+}$  (Bailey et al., 1999; Bhattacharyya & Gupta, 2008; Lin & Juang, 2002).

Los minerales arcillosos como la montmorillonita son unos de los geomateriales con mayores cualidades para ser utilizados en procesos de adsorción: son muy abundantes, se obtienen de forma económica y muestran grandes capacidades de adsorción (sobre todo para cationes metálicos) (Bailey et al., 1999; Ferhat et al., 2016; Klika et al., 2016; Özcan & Özcan, 2004).

### 1.5.2.3. Cenizas volantes

Las cenizas volantes son materiales formados por carbón y óxidos de silicio, aluminio y hierro que se forman como subproductos o residuos en las centrales térmicas. La composición y propiedades de estos materiales son muy

variables y dependen en gran medida de su contenido en cal. Las cenizas volantes muestran un área superficial en un rango de  $1-6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (Bailey et al., 1999).

Estos materiales contienen puzolanas, materiales con alto contenido en silicio y aluminio que muestran una alta tendencia a reaccionar con hidróxido de calcio y agua a temperatura ambiente, dando lugar a materiales cementosos. Esto es una ventaja para su uso en procesos de adsorción, ya que las cenizas se solidifican fácilmente al contacto con el agua. Hay que tener en cuenta también, que las cenizas volantes pueden contener metales pesados o trazas de elementos radiactivos, por lo que hay que evaluar los posibles lixiviados o la existencia de reacciones competitivas antes de utilizarlas en estudios de descontaminación de aguas (Janoš et al., 2003; Mall et al., 2005; Srivastava et al., 2006).

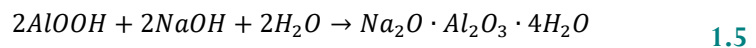
#### 1.5.2.4. Lodo rojo

El lodo rojo es un residuo sólido formado durante la producción industrial de la alúmina a partir de la bauxita, lo que se conoce como Proceso Bayer (Liu et al., 2011). En la **Figura 1.12** aparece una imagen de una balsa de lodo rojo de una planta de obtención de alúmina.

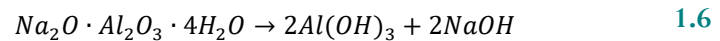


**Figura 1.12.** Balsa de lodo rojo de Alcoa en San Cibrao, Cervo (Lugo).

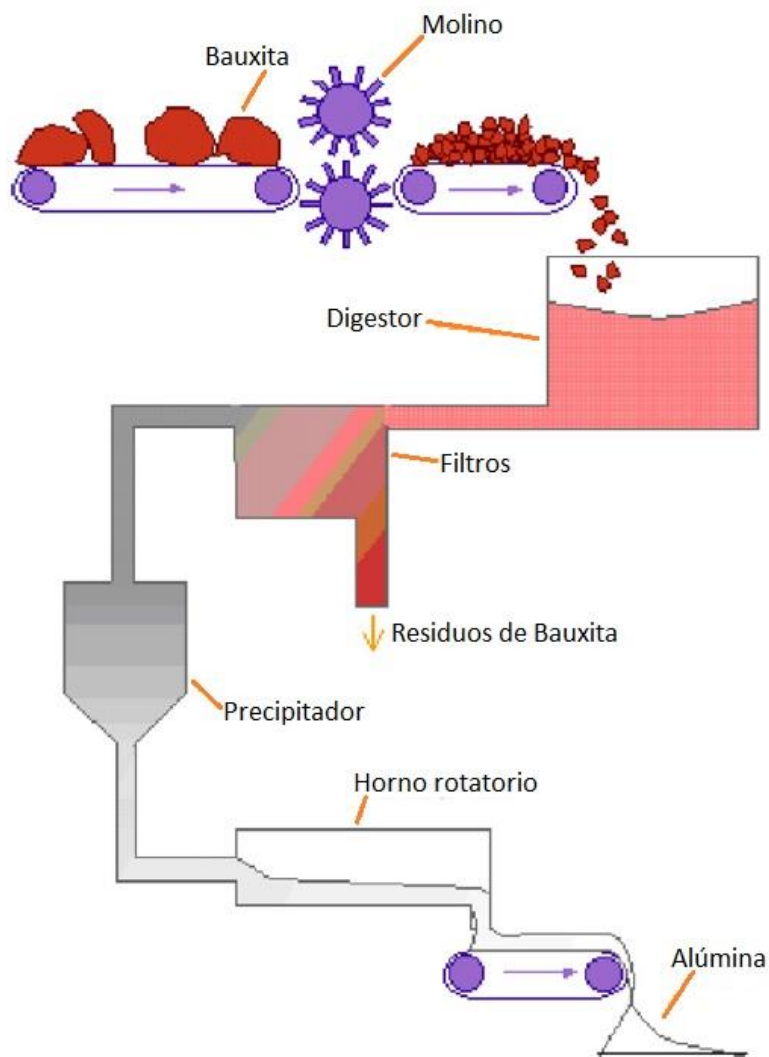
Las menas de bauxita están formadas normalmente por una mezcla de minerales ricos en óxidos de aluminio hidratados ( $\gamma$ -AlO(OH),  $\alpha$ -AlO(OH) y Al(OH)<sub>3</sub>), junto con minerales de hierro (goethita y hematita), silicio (caolinita) o titanio (anatasa). Alrededor del 95% de la alúmina producida en el mundo se fabrica mediante el proceso Bayer. Este método se utiliza para el procesado de bauxita de alta calidad, aquella con bajo contenido en silicio (Liu et al., 2011). Durante el proceso Bayer se realiza la digestión del mineral. La bauxita lavada y molida se mezcla con sosa cáustica (NaOH) y con una pequeña cantidad de cal y se mantiene a 100 °C durante unas horas para conseguir la predesilicación. Después, la temperatura se eleva (240-280 °C) para lograr la disolución de los compuestos de aluminio (**Ecuación 1.5**). El licor resultante contiene una disolución de aluminato de sodio y residuos de bauxita con alto contenido en hierro, titanio y silicio. Estos residuos se separan por sedimentación y dan lugar al lodo rojo.



La disolución de aluminato de sodio se bombea a tanques precipitadores de grandes dimensiones, en los que se añaden grandes cantidades de partículas finas de alúmina para promover la precipitación de la gibbsita ( $Al(OH)_3$ ) (**Ecuación 1.6**). Las partículas sedimentadas en el fondo del tanque se extraen y se pasan a través de un calcinador rotatorio a 1100 °C para eliminar el agua y obtener así la alúmina pura. La sosa cáustica se recupera y se reutiliza (Ma et al., 2009; Rubinos, 2008). En la **Figura 1.13** aparece un esquema del desarrollo del proceso Bayer.







**Figura 1.13.** Esquema del proceso Bayer (Rubinos, 2008).

El lodo rojo es un material particulado muy fino, el tamaño medio de la partícula suele ser menor a  $10\ \mu\text{m}$ . Es también un material poroso y su área superficial varía entre  $10$  y  $25\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . En cuanto a su composición, es variable y depende de la bauxita de la que proviene. De forma general está compuesto

mayoritariamente por óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), seguido por alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sílice ( $\text{SiO}_2$ ) y óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ); además de otros constituyentes traza (Na, K, Cr, V, Ni, etc). Debido a la gran cantidad de NaOH utilizado durante el proceso de digestión de la bauxita, el lodo presenta un pH fuertemente alcalino (10-12.5).

Las cantidades de lodo rojo generadas por la industria del aluminio son enormes, por cada tonelada de alúmina producida se generan de 1 a 2 toneladas de lodo rojo. La producción mundial anual de este residuo se sitúa aproximadamente en 90 millones de toneladas. Actualmente, la mayor parte del lodo rojo producido en las plantas de alúmina es depositado en grandes balsas y vertederos o es vertida al mar. Las grandes cantidades de lodo producidas, unidas a su elevada alcalinidad, su tendencia a lixiviar y a las especies químicas que contiene, pueden constituir un riesgo para el medio ambiente. Además, la necesidad de disponer de grandes espacios para su almacenamiento implica también un elevado aporte económico (Liu et al., 2011; Wang et al., 2008). Por tanto, es necesario buscar usos y aplicaciones para este residuo.

En los últimos años se ha estudiado la capacidad del lodo rojo para su uso como adsorbente de bajo coste en la eliminación de contaminantes en aguas. Su estructura porosa, su área superficial y su composición hacen de este residuo un material muy prometedor para la adsorción de diversos contaminantes. En muchos casos, la elevada alcalinidad del lodo hace necesario aplicar un pretratamiento antes de su utilización como adsorbente. Entre los métodos utilizados para reducir el pH del lodo rojo se encuentran la neutralización ácida, el lavado con agua de mar o el tratamiento térmico.

Los datos bibliográficos muestran la gran efectividad del lodo rojo (crudo o activado) para la adsorción de contaminantes de diversa naturaleza. Desde compuestos orgánicos como colorantes o fenoles (Sahu & Patel, 2015; Shirzad-Siboni et al., 2014; Tor et al., 2009), a metales pesados o metaloides como el Cd, el Hg o el Cr (Bertocchi et al., 2006; Cui et al., 2016; Gupta & Sharma, 2002; Rubinos & Barral, 2015; Smičiklas et al., 2013); pasando por aniones como los fosfatos, los nitratos o los fluoruros (Cengeloglu et al., 2006; Grace et al., 2015; Prajapati et al., 2016). En cuanto al mecanismo del proceso de adsorción, la composición del lodo rojo da lugar a la existencia de procesos como complejación, intercambio iónico, precipitación o difusión de partícula.

Además de su uso como adsorbente de bajo coste, otros estudios de valorización del lodo rojo se centran en su utilización en procesos catalíticos, fabricación de pigmentos y pinturas, producción de cerámica, acondicionamiento de suelos o fabricación de cementos (Liu et al., 2011; Wang et al., 2008).

### 1.5.3. NANOMATERIALES

El prefijo nano-, que se utiliza para designar un factor de  $10^{-9}$ , deriva de la palabra griega “*nanos*” que literalmente significa enano (Alam et al., 2013). La US-EPA define nanotecnología como el estudio y control de la materia en dimensiones entre 1 y 100 nm, cuyo tamaño proporciona unas propiedades únicas y diferentes a las del mismo material a escala macroscópica (US-EPA, 2007). Por tanto, se denominan nanopartículas (NPs) todas aquellas sustancias o materiales que al menos en una dimensión, presentan un tamaño inferior a 100

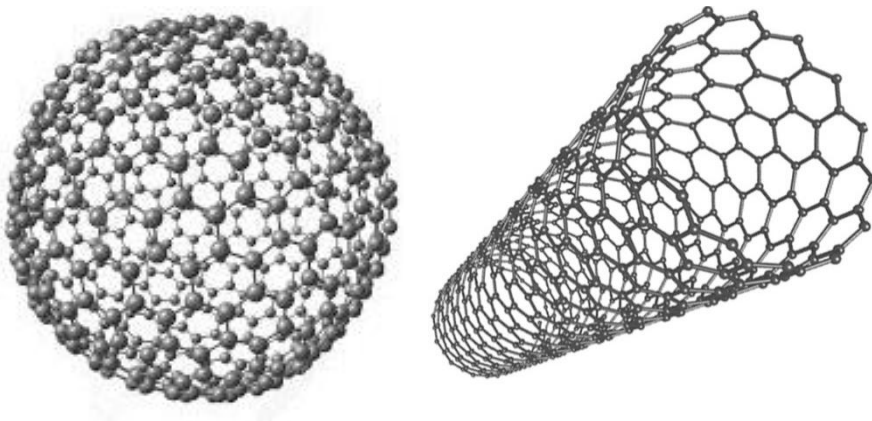
nm. Las NPs pueden presentar distintas formas (esféricas, tubulares, triangulares,...) y aparecer separadas o formando agregados.

Las nanopartículas pueden generarse en el medio de forma natural o pueden tener un origen antropogénico. Aunque en su definición del término nanotecnología la US-EPA excluye a los materiales de tamaño nanoparticulado que se obtienen de forma inintencionada o que se generan en el medio de forma natural (US-EPA, 2007), en este apartado se hace una breve descripción de los distintos tipos de NPs que existen (incluyendo las de origen natural y las que se sintetizan inintencionadamente).

Entre las NPs de origen natural se encuentra parte de la materia coloidal de las aguas que incluye, mayoritariamente, tres tipos de compuestos: coloides inorgánicos, biopolímeros y sustancias húmicas. La presencia de NPs inorgánicas es muy frecuente también en suelos y sistemas geológicos, y en la atmósfera en forma de aerosoles. Estas últimas suelen actuar como precursores en la formación de partículas de mayor tamaño, y tienen gran influencia en el clima, la visibilidad y el transporte de contaminantes. Aunque aparecen de forma menos frecuente, existen también fullerenos y nanotubos de carbono originados naturalmente. La mayoría de ellos se forman a partir de hidrocarburos aromáticos policíclicos procedentes de la transformación de algas a altas temperaturas; aunque también pueden proceder de procesos de combustión naturales, e incluso de cometas o asteroides que llegan a la Tierra. Por último, hay que mencionar la presencia de residuos de procesos de combustión naturales como el hollín, que es emitido a la atmósfera desde donde se distribuye y se acaba depositando en aguas y suelos (Nowack & Bucheli, 2007).

En cuanto a las NPs de origen antropogénico, hay que diferenciar entre las que se producen de forma intencionada y aquellas que se generan como subproductos de otras actividades, mayoritariamente procesos de combustión. Las NPs producidas intencionalmente o NPs comerciales pueden clasificarse en cuatro tipos (US-EPA, 2007):

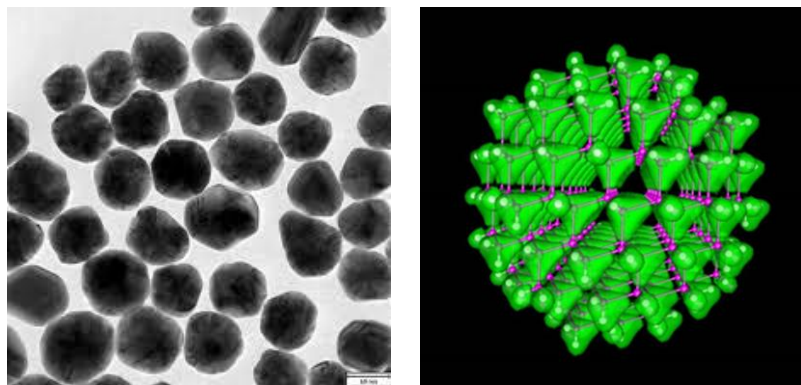
1. **Materiales con base de carbono:** el componente mayoritario de este tipo de NPs es, evidentemente, el carbono. Aparecen normalmente en forma de esferas huecas y elipsoides (fullerenos) o formando cilindros (nano tubos). Este tipo de partículas se utilizan en aplicaciones tan diversas como la electrónica, obtención de materiales más ligeros y resistentes o en mejora de películas y recubrimientos.



**Figura 1.14.** Estructuras típicas de un fullereno (izquierda) y de nanotubos de carbono (derecha).

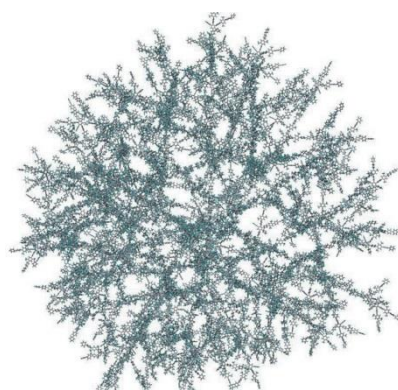
2. **Nanopartículas inorgánicas:** en este grupo se incluyen NPs de metales como las de oro o plata, NPs de óxidos metálicos como las de

TiO<sub>2</sub>, y puntos cuánticos (estructuras cristalinas muy compactas y semiconductoras de tamaño nanométrico).



**Figura 1.15.** Imagen NPs de plata obtenida por microscopía electrónica de transmisión (TEM) (izquierda); estructura de un punto cuántico (GaAs) (derecha) (US-EPA, 2007).

3. **Dendrímeros:** son polímeros tridimensionales de tamaño nanométrico compuestos por unidades ramificadas (**Figura 1.16**). Esta estructura tan específica hace que su superficie esté repleta de distintos grupos funcionales de gran utilidad para aplicaciones como la catálisis. Una de las aplicaciones más interesantes de este tipo de compuestos es el transporte de medicamentos. Esto es posible gracias a las cavidades existentes en su estructura, que permiten albergar otras moléculas en su interior.



**Figura 1.16.** Estructura típica de un dendrímero

4. **Composites:** están constituidos por la combinación de distintas nanopartículas entre sí o con otro tipo de materiales de mayor tamaño. Los composites surgen de la necesidad de mejorar ciertas propiedades de los materiales originales como la resistencia mecánica o térmica, o sus propiedades ignífugas. Sus aplicaciones van desde piezas de automóviles a materiales de envasado.

El pequeño tamaño de las nanopartículas, así como el gran número de átomos en su superficie, hace que sus propiedades físicas, químicas, ópticas y magnéticas difieran mucho de las de los materiales de tamaño mayor. De hecho, una de las características más destacables de los nanomateriales es que presentan una elevada área superficial por unidad de masa, por lo que las NPs suelen poseer una gran energía superficial y por tanto, reactividades mayores que los mismos materiales a escala convencional. Esa gran energía superficial hace necesaria la utilización de agentes de recubrimiento (capping agents) para evitar la agregación de las partículas que, con el objetivo de reducir dicha energía, interaccionarían entre sí. Los agentes de recubrimiento pueden ser moléculas

orgánicas, moléculas biológicas o polímeros que actúan mediante diversos mecanismos (estabilización electrostática, estabilización estérica,...) y constituyen un componente fundamental de la mayor parte de NPs (Ju-Nam & Lead, 2008).

#### 1.5.3.1. Aplicaciones

Las singulares propiedades de las NPs las convierten en materiales muy prometedores para el desarrollo de nuevas aplicaciones. De hecho, en los últimos veinte años el uso de nanomateriales ha experimentado un gran aumento en campos tan diversos como la alimentación, la electrónica, la cosmética, la medicina o el medio ambiente (Stone et al., 2010).

Los nanotubos de carbono son unos de los nanomateriales más conocidos y estudiados debido a sus interesantes aplicaciones. Dichos materiales son robustos y rígidos, pero también flexibles; de hecho, se ha demostrado que son las fibras sintéticas más fuertes. Estos nanomateriales poseen además, excelentes propiedades eléctricas, por lo que se utilizan en la fabricación de vehículos, músculos artificiales, conductores eléctricos o en piezas para cohetes.

En cuanto a las NPs metálicas, su gran diversidad de composición da lugar a un gran número de aplicaciones. Entre las más utilizadas se encuentran las NPs de plata (AgNPs), cuyas propiedades antibacterianas favorecen su uso en aplicaciones biomédicas como la fabricación de resinas para piezas dentales o el recubrimiento de instrumentación médica como catéteres o sistemas de infusión. Las AgNPs son utilizadas también en la fabricación de cosméticos, en la obtención de zeolitas sintéticas y en otras aplicaciones industriales. Otras



como las NPs de  $\text{CeO}_2$  se usan para la fabricación de sensores de oxígeno, como aditivos para la gasolina, o en la reducción del estrés oxidativo en sistemas biológicos. Destaca también el uso de NPs de  $\text{ZnO}$  en la fabricación de cosméticos y cremas solares debido a su capacidad para bloquear los rayos UV-A y UV-B. Hay que mencionar también el uso de NPs magnéticas para el transporte de medicamentos dentro de sistemas vivos o en procesos de catálisis (Ju-Nam & Lead, 2008; Lu et al., 2007).

Otro de los campos en los que el uso de nanomateriales ha alcanzado gran importancia es el medio ambiente, en concreto el tratamiento de aguas contaminadas. Teniendo en cuenta que el trabajo desarrollado en esta tesis está centrado en la eliminación de arsénico de efluentes acuosos, en los siguientes párrafos se da una visión detallada del uso de nanomateriales para el tratamiento de aguas contaminadas.

#### *1.5.3.1.1. Tratamiento de aguas con nanomateriales*

La utilización de la nanotecnología en el tratamiento de aguas presenta ciertas ventajas con respecto a las técnicas tradicionales. En el caso de la adsorción, la reducción del tamaño del adsorbente implica un gran incremento de la relación superficie/volumen de los materiales. Por tanto, el número de átomos o moléculas disponibles en la superficie del adsorbente es también mayor, aumentando mucho su capacidad de adsorción de contaminantes. Además, la energía superficial aumenta significativamente. Esto conlleva una serie de ventajas para el proceso de purificación de aguas:

-Menor generación de residuos tras el tratamiento: se requiere una menor cantidad de material adsorbente para obtener una eliminación efectiva del contaminante.

-Eliminación efectiva del contaminante incluso a concentraciones muy bajas.

-El aumento del número de átomos en la superficie del adsorbente permite reacciones que no tienen lugar en el material a macro escala. Por ejemplo, el uso de NPs de metales nobles en la degradación de pesticidas.

Un ejemplo de la utilización de NPs para la descontaminación de aguas es la eliminación de microorganismos como *E. coli* o *Vibrio cholera* mediante NPs de plata. Como ya se ha comentado en este apartado, las NPs de plata muestran un fuerte potencial antimicrobiano, penetran fácilmente en las membranas de las células y las dañan uniéndose a grupos sulfuro de sus proteínas (Ibrahim & Hassan, 2016; Li et al., 2013). Aunque menos habituales, existen también estudios de eliminación de contaminantes orgánicos de efluentes acuosos con estas NPs metálicas. Se ha demostrado que las NPs de plata pueden degradar compuestos orgánicos a través de un proceso de transferencia de electrones. La oxidación mediante estas NPs está favorecida en ambientes acuosos, ya que hay una gran disponibilidad de electrones en la superficie de dichas nanopartículas. El electrón eliminado de la superficie de la partícula queda así disponible para reducir el contaminante orgánico (Anandan et al., 2008; Arabatzis et al., 2003; Yang et al., 2015).

Otros de los materiales nanoparticulados utilizados para el tratamiento de aguas son las nanopartículas con base de hierro (Li et al., 2006). Entre ellos cabe destacar las NPs de hierro cero-valente (NZVI), ya que cubren un amplio espectro de contaminantes: pesticidas, nitratos, compuestos halogenados o metales pesados (Boparai et al., 2013; Raman & Kanmani, 2016; Shin & Cha, 2008; Xiu et al., 2010; Zhu et al., 2009). El mecanismo de actuación de estas NPs es similar al mecanismo de corrosión del hierro. El hierro cero-valente se oxida liberando un electrón que actúa reduciendo los contaminantes. En la **Ecuación 1.7** se muestra un ejemplo de la reducción de un compuesto orgánico clorado con NZVI. La eliminación de especies metálicas ocurre de manera similar, las NPs actúan como un potente reductor de iones metálicos mostrando un potencial de reducción mayor que el de hierro. A pesar de sus buenas capacidades adsorbentes, el uso de NZVI presenta ciertos inconvenientes: la generación de subproductos tóxicos después del tratamiento de compuestos orgánicos clorados y la disminución de su efectividad debido a la corrosión de su superficie al entrar en contacto con el agua (Pradeep & Anshup, 2009; Stefaniuk et al., 2016).



Además del hierro cero-valente, hay otros nanomateriales con base de hierro que muestran excelentes capacidades para la eliminación de contaminantes en aguas, las NPs de óxidos de hierro. En la naturaleza los óxidos de hierro aparecen de distintas formas, de las cuales, las más comunes son magnetita ( $Fe_3O_4$ ), maghemita ( $\gamma-Fe_2O_3$ ) y hematita ( $\alpha-Fe_2O_3$ ). Los óxidos de hierro nanoparticulados son químicamente estables, fáciles de sintetizar y

modificar, y presentan baja toxicidad. Además, algunos de ellos muestran propiedades como el magnetismo, que permite separarlos con facilidad de la disolución, lo que los convierte en materiales muy interesantes para el tratamiento de aguas residuales a escala industrial. La utilización de NPs de óxidos de hierro para la descontaminación de aguas puede llevarse a cabo mediante dos procesos distintos: adsorción o degradación de contaminantes.

Las NPs de óxidos de hierro muestran un gran potencial como materiales adsorbentes, tanto para metales como para compuestos orgánicos, aunque para estos últimos la funcionalización de su superficie suele mejorar mucho la capacidad de adsorción. Además, los óxidos de hierro tienen la capacidad de tratar grandes volúmenes de agua y son más estables y baratos que otros adsorbentes habituales como el carbón activo, el hierro cero o los nanotubos de carbono. En la **Tabla 1.2** aparecen ejemplos del uso de óxidos de hierro nanoparticulados en procesos de adsorción de varios contaminantes.

En cuanto a su utilización en procesos de degradación de contaminantes, los óxidos de hierro suelen utilizarse como catalizadores en reacciones de oxidación para la degradación de compuestos orgánicos (Xu et al., 2012). Ejemplos de este tipo de procesos son la eliminación de 2,4-diclorofenol o del colorante negro ácido 194 mediante procesos tipo Fenton (Wang et al., 2014; Xu & Wang, 2012) o la utilización de procesos fotocatalíticos para la degradación del azul de metileno y del naranja de metilo (Muthukumar & Matheswaran, 2015).

**Tabla 1.2.** Datos de adsorción de distintos contaminantes con NPs de óxidos de hierro

Nanomaterial	Contaminante	$Q_{\max}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Referencia
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Cr (VI)	4.47	(Zhong et al., 2006)
Composite de NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -óxido de grafeno	Hg (II)	16.6	(Diagboya et al., 2015)
Composite de carbón activo y NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4$	Naranja de metilo	303.3	(Do et al., 2011)
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ NPs cubiertas con ácido húmico	Azul de metileno	93.1	(Zhang et al., 2013)
Carbón activo cargado con $\text{Fe}_3\text{O}_4$ NPs	Fenol	3.28	(Abussaud et al., 2016)
Óxido binario Fe-Mn	As(III)	47.76	(Shan & Tong, 2013)
NPs Ferrita magnética	As(V)/ As(III)	83.2/ 127.4	(Tang et al., 2013)

Otros materiales utilizados en la descontaminación de aguas son las nanoarcillas, las nanopartículas de alúmina o de  $\text{TiO}_2$ , o los nanotubos de carbono (Ju-Nam & Lead, 2008; Pradeep & Anshup, 2009).

Como se ha explicado al inicio de esta revisión bibliográfica (**apartado 1.3**), el arsénico muestra especial afinidad por los compuestos que contienen hierro (Wang & Mulligan, 2008). Esto se ha demostrado también en los

estudios de eliminación del metaloide con nanomateriales, en los que NPs de óxidos de hierro como la magnetita o la maghemita se encuentran entre los adsorbentes más eficaces (Chowdhury & Yanful, 2010; Habuda-Stanić & Nujić, 2015; Mayo et al., 2007; Zhang et al., 2016). Teniendo en cuenta estos datos, los estudios realizados con nanomateriales en esta tesis se llevarán a cabo con nanopartículas de óxidos de hierro.

### 1.5.3.2. Síntesis química

Las técnicas de síntesis de NPs deben de estar encaminadas, no sólo a la obtención de materiales a escala nanométrica, sino también a que dichos materiales tengan unas características que se adecúen a los usos a los que éstas se quieren destinar. Factores como el tamaño, la estructura cristalina, la composición, la forma o el estado de agregación, determinan las propiedades físicas y químicas y la movilidad de las partículas (Peralta-Videa et al., 2011).

Tradicionalmente los métodos de síntesis de nanopartículas se clasifican en dos categorías:

**Estrategias Top-down:** en este tipo de técnicas se obtienen los materiales de tamaño nanométrico partiendo de los mismos materiales en macroescala y aplicando distintos procedimientos para reducir su tamaño. Entre las métodos top-down más utilizados se encuentran distintos tipos de técnicas litográficas y otros procedimientos más convencionales como la molienda. Otras técnicas como la ablación láser o la descarga con arco han dado buenos resultados en la síntesis de estructuras nanométricas de carbono (fullerenos y nanotubos).

**Estrategias Bottom-up:** consisten en la síntesis de materiales nanoestructurados mediante el autoensamblaje de átomos y moléculas (precursores), es decir, las NPs se obtienen partiendo de sistemas más pequeños (átomos o moléculas) y haciéndolas crecer. La obtención del tamaño deseado se consigue controlando factores como la concentración, el pH o la temperatura, o funcionalizando la superficie de la partícula. Dentro de los métodos bottom-up se encuadran una gran variedad de procesos químicos como la coprecipitación, la síntesis hidrotermal, la pirolisis con llama o la polimerización (Biswas et al., 2012; Ju-Nam & Lead, 2008).

A pesar de que los métodos físicos (top-down) como la ablación láser, la evaporación o la descarga con arco son métodos muy extendidos, se ha demostrado que los métodos químicos (bottom-up) permiten controlar de forma más efectiva el tamaño y la forma de las NPs sintetizadas (Peralta-Videa et al., 2011).

Para el desarrollo de esta tesis se sintetizarán nanopartículas metálicas, principalmente de hierro, dado que son las más efectivas para la descontaminación de arsénico.

Uno de los métodos más habituales para la síntesis de NPs metálicas es la reducción de sales de iones metálicos. La utilización de disolventes con viscosidad elevada, reductores débiles, bajas concentraciones de sal y un adecuado agente de recubrimiento, dan lugar a cinéticas de crecimiento lentas que evitan la difusión de las nuevas partículas a través de la disolución y por tanto, la agregación de las mismas (Pradeep & Anshup, 2009). Uno de los

compuestos reductores más utilizados es el  $\text{NaBH}_4$ , sus aplicaciones en química orgánica son bien conocidas y su uso está muy extendido también en la obtención de nanopartículas a partir de sales metálicas. Las técnicas de síntesis mediante reducción con  $\text{NaBH}_4$  requieren del uso de agentes estabilizadores o de recubrimiento (aminas, tioles, arcillas, etc). Entre estas técnicas destaca el proceso Brust-Schiffrin, en el que la reducción de la sal tiene lugar en una fase agua-aceite, tras la cual se produce la estabilización de las partículas en la fase orgánica a través de moléculas de tiol. Otro de los compuestos reductores más utilizados en la síntesis de NPs metálicas es el citrato de sodio. Este reductor, más débil que el borohidruro sódico, puede actuar también como agente estabilizante, por ejemplo en la síntesis de NPs esféricas de oro y plata (Adil et al., 2015).

La aplicación de estos métodos para la síntesis de NPs metálicas, si bien resultan efectivos, presentan ciertos inconvenientes asociados al uso de reactivos químicos como el  $\text{NaBH}_4$ , que es corrosivo y genera subproductos muy inflamables, o los tioles que son muy tóxicos incluso a concentraciones moderadas. Estos problemas tienen también lugar cuando la síntesis se lleva a cabo utilizando otras técnicas como la litografía, la ablación láser o la reducción fotoquímica y se agravan cuando el proceso se realiza a escala industrial (Adil et al., 2015; Kharissova et al., 2013). Para minimizar los riesgos ambientales asociados a la síntesis de NPs se han desarrollado estrategias alternativas siguiendo los principios de la química verde. Dichas técnicas se detallan en el apartado siguiente.



### 1.5.3.3. Síntesis verde

El gran avance experimentado por la nanotecnología en las dos últimas décadas ha dado lugar al aumento de la producción de nanopartículas a nivel mundial. Las técnicas tradicionales de síntesis llevan asociada, en la mayoría de los casos, la utilización de reactivos químicos, materiales iniciales y disolventes que pueden resultar tóxicos o potencialmente peligrosos para los sistemas biológicos y el medio ambiente. Otro problema del uso de este tipo de métodos es la generación de subproductos tóxicos. Además, en muchos de los métodos tradicionales se emplean altas temperaturas; esto no es viable para la síntesis a gran escala, ya que encarece demasiado el proceso. Por otra parte, no está claro que las NPs sintetizadas con este tipo de métodos sean adecuadas para su uso en campos como la biomedicina, ya que pueden ser inestables y poco seguras en los sistemas vivos.

Como alternativa a las técnicas tradicionales surgen los métodos de síntesis verde, en los que se utilizan reactivos no tóxicos derivados de fuentes naturales. Dichas fuentes pueden abarcar un elevado rango de sistemas biológicos, desde organismos unicelulares a plantas. Estos productos naturales presentan estructuras muy diversas y muestran un amplio espectro de propiedades biológicas y medicinales, además de toxicidades muy bajas.

Existen un gran número de estudios de síntesis verde de NPs utilizando microorganismos tanto unicelulares como pluricelulares. En este tipo de métodos, la formación de las NPs tiene lugar mediante mecanismos de oxidación/reducción de los iones metálicos por parte de biomoléculas (proteínas, enzimas o carbohidratos) secretadas por los microorganismos. Los

métodos de cultivo de dichos organismos son de gran importancia para su capacidad de síntesis de NPs, y la optimización de parámetros como la luz, el pH, el medio o los nutrientes incrementan la actividad enzimática de los microorganismos y determinan las características de las NPs sintetizadas.

Entre los microorganismos más utilizados en este tipo de procesos destacan las bacterias que, mediante cambios en los estados redox, precipitación o complejación presentan resistencia a altas concentraciones de metales pesados en el medio; lo que se aprovecha para la formación de NPs. *Escherichia coli*, *Pseudomonas sp.*, *Bacillus cereus* o *Actinobacter sp.*, son algunas de las especies más estudiadas para la obtención de NPs metálicas (Byrne et al., 2015; Kumar & Mamidyala, 2011; Mandal et al., 2006; Saifuddin et al., 2009; Shah et al., 2015). Diversos estudios muestran también la capacidad de algunas especies de hongos para la obtención de NPs monodispersas y con un amplio rango de composiciones, tamaños y formas. Un ejemplo de esto es la habilidad de hongos como *Aspergillus sp.*, *Fusarium sp.*, y *Penicillium sp.* para la síntesis de NPs de oro y plata (Ahmad et al., 2003; Nayak et al., 2011; Shah et al., 2015). Se ha demostrado que los hongos tienen una mayor capacidad de sintetizar NPs que las bacterias, esto se debe a que segregan mayores cantidades de proteínas por unidad de biomasa. El uso de levaduras es también habitual en los procesos de síntesis verde de NPs. Los mecanismos de estabilización utilizados por estos organismos son muy variados (bioprecipitación, bioadsorción, formación de quelatos,...), por lo que se obtienen NPs con distintas propiedades, formas y tamaños. La utilización de levaduras ha resultado muy eficaz para la síntesis de NPs de plata, óxidos metálicos como el  $MnO_2$ , o puntos cuánticos como CdS o PbS (Kowshik et al., 2003; Narayanan & Sakthivel, 2010; Salunke et al., 2015;

Shah et al., 2015). Aunque menos frecuente, cabe destacar también la utilización de virus como biomasa para la síntesis de NPs. Estos organismos muestran una elevada reactividad con los iones metálicos debido a que su superficie está cubierta por una densa capa de proteínas. Entre los materiales nanoparticulados obtenidos mediante virus se encuentran óxidos como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  o  $\text{SiO}_2$ , sulfuros como el ZnS o el CdS, o metales como el oro (Narayanan & Sakthivel, 2010; Shah et al., 2015).

Como se ha mencionado en párrafos anteriores, el uso de plantas es también una práctica muy habitual en la obtención de nanomateriales, constituyendo uno de los métodos verdes más utilizados. Los estudios realizados para sintetizar NPs con biomasa vegetal son numerosos. Las plantas contienen en su estructura diversos compuestos fitoquímicos que tienen la capacidad de reducir iones metálicos y formar materiales nanoestructurados. Además, dichos compuestos pueden actuar también como agentes de recubrimiento, evitando el uso de otros reactivos químicos que eviten que las partículas sintetizadas formen agregados. Las NPs metálicas pueden obtenerse utilizando toda la planta o algunas partes (raíz, hojas o tallo); sin embargo, los agentes reductores se muestran más accesibles en los extractos que en la propia biomasa. Por tanto en la mayoría de los estudios realizados, la obtención de las partículas se lleva a cabo con extractos de plantas. Los datos bibliográficos muestran que el tipo de extracto utilizado influye en el tipo de NPs que pueden sintetizarse (algunos extractos sólo son capaces de reducir un par de metales), y también determina su tamaño y forma. Otros factores como la concentración de la sal, el pH del medio o la temperatura son también determinantes en las propiedades finales de

las NPs formadas. En la **Tabla 1.3** aparecen ejemplos de trabajos en los que se utilizan extractos vegetales para la obtención de nanopartículas metálicas.

La utilización de extractos de plantas para la síntesis de NPs tiene ciertas ventajas con respecto al uso de microorganismos. Es un proceso simple, reproducible, que tiene lugar normalmente en una sola etapa, y que no requiere condiciones específicas. En cambio, la síntesis verde con microorganismos se desarrolla en tres etapas, cada una de las cuales puede durar varios días (crecimiento de los microorganismos, síntesis y purificación de NPs); además es imprescindible mantener unas condiciones asépticas para facilitar el crecimiento de los mismos. Por otra parte, la utilización de microorganismos puede dar lugar a residuos peligrosos para el medio o para otros seres vivos, mientras que el uso de extractos de plantas no produce impacto en el medio ya que no se generan residuos peligrosos y el nivel de contaminación es prácticamente cero. Además, como se ha mencionado anteriormente, en la síntesis con extractos no es necesario el uso de reactivos o sustancias de recubrimiento (capping agents), ya que, además de reducir los iones metálicos, los compuestos fitoquímicos contenidos en la estructura de los extractos se adsorben a la superficie de las NPs formadas recubriéndolas y estabilizándolas e impidiendo su agregación. La síntesis verde de NPs mediante extractos de plantas constituye una verdadera alternativa a los métodos de síntesis química y a otros métodos de síntesis verde, ya que es un proceso fácil, sostenible y económicamente viable, incluso para procesos a escala industrial (Alam et al., 2013; Rajan et al., 2015).

**Tabla 1.3.** Obtención de NPs metálicas a partir de extractos vegetales.

Extracto	NPs sintetizadas	Referencia
<i>Detarium microcarpum</i>	Ag	(Labulo et al., 2016)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Au	(Xie et al., 2007)
Alcanforero ( <i>Cinnamomum camphora</i> )	Pd	(Yang et al., 2010)
Hojas de caqui ( <i>Diopyros kaki</i> )	Pt	(Song et al., 2009)
Aloe vera	Ag/Au	(Chandran et al., 2006)
Ajenjo ( <i>Artemisia absinthium</i> )	Ag	(Ali et al., 2016)
Extractos de frutos rojos	Ag/Au	(Nadagouda et al., 2014)
Citronela ( <i>Cymbogon sp.</i> )	Au	(Shankar et al., 2004)
<i>Sargassum muticum</i>	ZnO	(Azizi et al., 2014)
Amaranto espinoso ( <i>Amaranthus spinosus</i> )	FeO	(Muthukumar & Matheswaran, 2015)
Acedera ( <i>Rumex acetosa</i> )	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	(Makarov et al., 2014)

Los procesos de síntesis verde de NPs metálicas realizados en los estudios de esta tesis se han llevado a cabo utilizando extractos de distintos tipos

de biomasa vegetal. En la siguiente sección se detallan las características generales de los extractos de biomasa y se da una visión general de los métodos utilizados para determinar su potencial de reducción, es decir, su capacidad para formar NPs.

#### *1.5.3.3.1. Extractos de biomasa*

Se entiende por extracto de biomasa aquella fracción líquida resultante de un proceso de extracción llevado a cabo sobre cualquier biomaterial. Existen una gran variedad de métodos y formas de optimizar la obtención del extracto, de hecho el estudio de los métodos de extracción podría constituir en sí mismo un trabajo de tesis. En esta tesis los extractos de biomasa se han utilizado como materia prima para la obtención de nanomateriales adsorbentes. Con el objetivo de comparar las propiedades de los extractos de biomateriales distintos, éstos se han obtenido siguiendo un único método: extracción a reflujo en disolución acuosa durante 40 minutos.

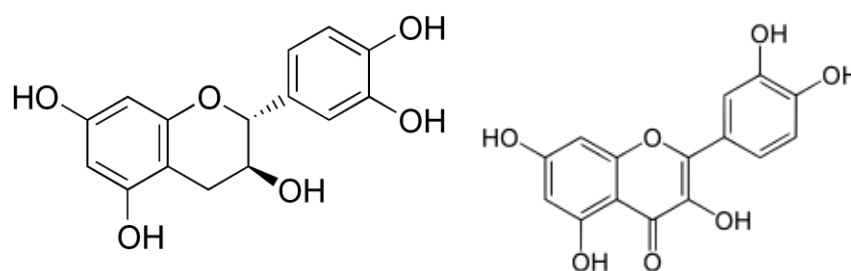
La composición de cada extracto depende tanto del tipo de biomaterial a partir del que se obtiene como del método de extracción empleado en su obtención. El proceso de biorreducción de metales por parte de los extractos es un proceso complejo y su mecanismo no se ha elucidado de forma clara. Sin embargo, es bien conocida la existencia de ciertos metabolitos como proteínas, carbohidratos, aminoácidos y todo tipo de polifenoles en la estructura de las plantas y, por tanto, en los extractos de las mismas. Diversos estudios de Infrarrojo con Transformada de Fourier (IR-FT) muestran la reacción de los grupos funcionales presentes en dichos metabolitos (hidroxilos, carboxilos o aminas) con los iones metálicos durante el proceso de formación de las

nanopartículas (Rajan et al., 2015). Por tanto, parece evidente que estos compuestos tienen un papel fundamental en la capacidad reductora de los extractos.

De entre los metabolitos presentes en los extractos de biomasa, los polifenoles son unos de los más conocidos y estudiados debido a su gran abundancia en la naturaleza, a su gran importancia en el crecimiento y la reproducción de las plantas y a sus conocidas propiedades como antimicrobianos, antialérgicos o antioxidantes naturales (Balasundram et al., 2006; Quideau et al., 2011). De hecho, el uso de los extractos de plantas no es algo exclusivo de la nanociencia. Las propiedades de estos compuestos se conocen desde la antigüedad en la medicina tradicional y actualmente muchas de las moléculas utilizadas en la síntesis de productos farmacéuticos están inspiradas en este tipo de productos (Alam et al., 2013). Los compuestos fenólicos son un grupo muy diverso que engloba desde moléculas simples a grandes polímeros. La unidad básica de los compuestos fenólicos es un anillo aromático con al menos un sustituyente hidroxilo. A pesar de esa gran diversidad estructural, se suele utilizar el término “**polifenoles**” para denominar a este tipo de compuestos. Los polifenoles se dividen en varias categorías, de las cuales flavonoides, ácidos fenólicos y taninos son los más abundantes en la dieta de los seres vivos.

Los flavonoides son el grupo más numeroso, representan alrededor de la mitad de los compuestos fenólicos naturales. Son compuestos de bajo peso molecular y suelen aparecer enlazados a azúcares. Su estructura básica consiste en dos anillos aromáticos enlazados entre sí por un puente de tres carbonos,

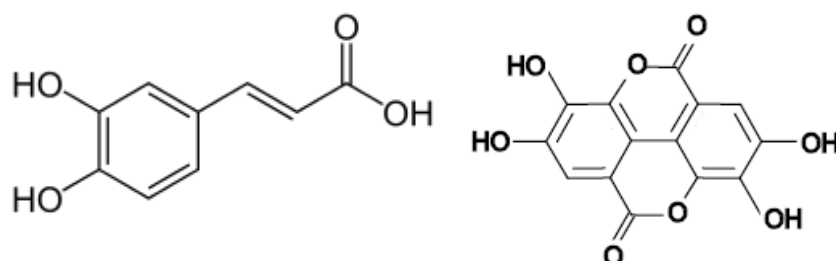
normalmente un anillo heterocíclico (ver **Figura 1.17**). Las variaciones en los sustituyentes de los anillos dan lugar a las distintas clases de flavonoides: antocianinas y antoxantinas. Las antocianinas son pigmentos de color rojo, verde o violeta. Las antoxantinas, que a su vez se dividen en flavonoles, flavonas, flavanoles e isoflavonas son moléculas incoloras, o de color blanquecino a amarillento. Entre los flavonoides más abundantes destacan la quercetina (flavonol) y la catequina (flavanol); ambas muy abundantes en el té.



**Figura 1.17.** Estructura de dos flavonoides: catequina (izquierda) y quercetina (derecha) (Quideau et al., 2011).

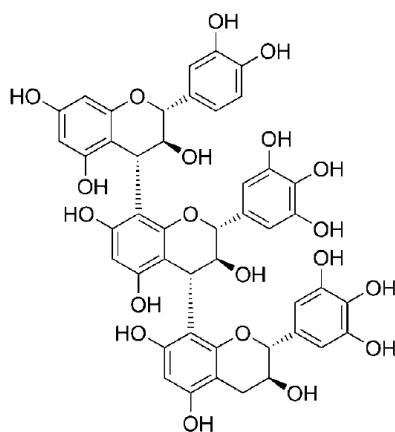
El grupo de los ácidos fenólicos engloba a los ácidos hidroxibenzoicos y a los ácidos hidroxicinámicos (**Figura 1.18**). Los primeros incluyen a compuestos como los ácidos gálico y elágico, muy abundantes en nueces y frutas del bosque. Los ácidos hidroxicinámicos están representados por los ácidos cafeico, ferúlico o p-cumárico. El ácido cafeico aparece combinado con el quínico para formar ácido clorogénico, muy abundante en granos de café o semillas de girasol.



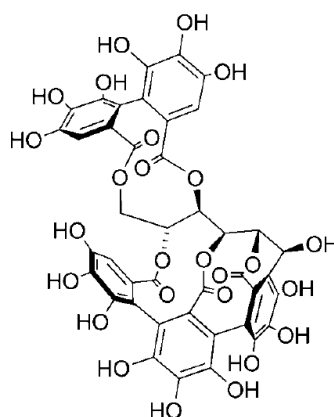


**Figura 1.18.** Estructuras de dos ácidos fenólicos: ácido cafeico (izquierda) y ácido elágico (derecha) (King & Young, 1999).

En cuanto a los taninos, son compuestos de alto peso molecular. En contacto con las proteínas de la boca producen una sensación de sequedad y amargor. Se clasifican en dos grupos: taninos condensados y taninos hidrolizables. Los taninos condensados (**Figura 1.19**) son polímeros de catequinas o epicatequinas (flavanoles), y se encuentran mayoritariamente en frutas, granos y legumbres. Los hidrolizables (**Figura 1.20**), en cambio, son polímeros de ácido gálico o elágico, y aparecen sobre todo en frutas del bosque y nueces (Balasundram et al., 2006; King & Young, 1999).



**Figura 1.19.** Estructura de un tanino condensado: Trímero mixto de procianidina-prodelphinidina (Quideau et al., 2011).

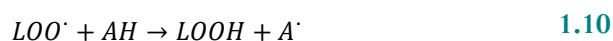


**Figura 1.20.** Estructura de un tanino hidrolizable: vescalagina (Quideau et al., 2011).

Como se ha mencionado en párrafos anteriores, una de las propiedades más destacables de los compuestos fenólicos o polifenoles es su capacidad antioxidante. Aunque los polifenoles son los antioxidantes más estudiados, otros compuestos presentes en la estructura de los vegetales como los carotenoides, la vitamina E o los derivados del ácido benzoico muestran también dicha propiedad. La IUPAC define un antioxidante como cualquier sustancia, que estando presente a concentración relativamente baja, comparándola con la del sustrato oxidable, retrasa o inhibe de forma significativa la oxidación de dicho sustrato. Las sustancias antioxidantes impiden la actuación de las especies reactivas de oxígeno como los radicales alcoxi ( $\text{RO}\cdot$ ), el radical hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ), el peroxilo ( $\text{ROO}\cdot$ ) o el ozono ( $\text{O}_3$ ) que pueden provocar daños en proteínas, ADN o lípidos, enfermedades neurodegenerativas y cáncer (Apak et al., 2013). La capacidad antioxidante de las moléculas viene dada por su tendencia a captar radicales libres, quelatar cationes metálicos y donar electrones o átomos de hidrógeno (Balasundram et al., 2006).

Los antioxidantes se dividen en dos grupos:

- **Primarios o rompedores de cadenas:** inhiben las reacciones radicalarias. Pueden actuar en la etapa de iniciación mediante su reacción con un radical lipídico (**Ecuación 1.8**) o en la etapa de propagación reaccionando con radicales alcoxilo o peroxilo (**Ecuaciones 1.9 y 1.10**). Los mecanismos de actuación de estos radicales se muestran a continuación:



- **Secundarios o preventivos:** retrasan la velocidad de oxidación. Esto puede llevarse a cabo de distintas formas, desde el bloqueo del oxígeno singlete a la eliminación del sustrato.

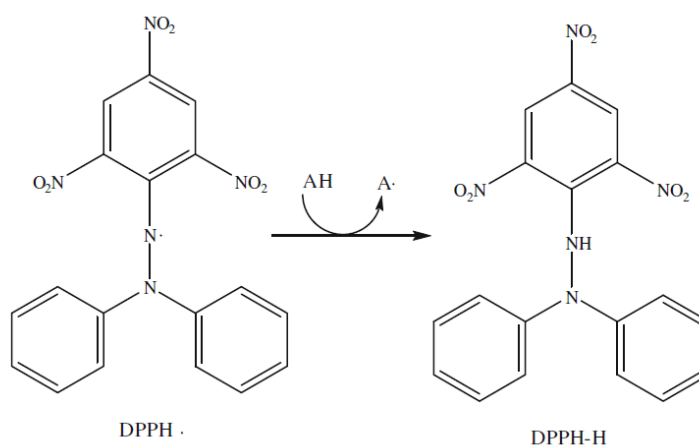
La gran diversidad de compuestos con carácter antioxidante hace complicada su separación y cuantificación en muestras biológicas, en las que su actuación conjunta es más relevante. Existen un gran número de métodos que permiten determinar la Capacidad Antioxidante Total (TAC de acuerdo a la nomenclatura inglesa) de los extractos vegetales. La medida de la TAC permite conocer la cantidad de sustancias antioxidantes contenidas en un extracto; es decir, da una medida de la cantidad de metabolitos (polifenoles, enzimas, carotenoides,...) que contiene y por tanto, de su capacidad reductora (Apak et al., 2013; Pisoschi & Negulescu, 2011).

En esta tesis se ha llevado a cabo la obtención de extractos vegetales de distinta naturaleza para su aplicación en la obtención de NPs de hierro y plata. Con el objetivo de comparar el poder reductor de dichos extractos y elegir el más adecuado, se ha llevado a cabo la determinación de su Capacidad Antioxidante Total. Estas medidas se han realizado utilizando dos de los métodos más comunes en la determinación del TAC: Folin-Ciocalteu y DPPH.

El método Folin-Ciocalteu o método de Determinación de Fenoles Totales fue desarrollado inicialmente para el análisis de la tirosina y el triptófano en proteínas. La determinación del contenido de fenoles tiene lugar mediante una reacción colorimétrica producida por la oxidación de los compuestos fenólicos al ponerse en contacto con una mezcla de ácido fosfomolibdico y ácido fosfotungstico (Folin & Ciocalteu, 1927). El método fue modificado por Singleton y Rossi en 1965, sustituyendo el reactivo original por una mezcla de complejos fosfomolibdicos y fosfotungsticos ( $(3\text{H}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-13\text{WO}_3-5\text{MoO}_3-10\text{H}_2\text{O})$  y  $(3\text{H}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-14\text{WO}_3-4\text{MoO}_3-10\text{H}_2\text{O})$ ) que no sólo reacciona con compuestos fenólicos, sino también es reducido por otras sustancias antioxidantes. Por tanto, a no ser que el resto de sustancias antioxidantes sean eliminadas del medio, no se puede considerar que este método determina el contenido total de fenoles en un extracto, sino más bien la capacidad reductora total de los mismos (Gülçin, 2012). La determinación del contenido total de compuestos antioxidantes se realiza con la medida espectrofotométrica del producto formado a 765 nm (Singleton & Rossi, 1965). El método Folin-Ciocalteu es una de las técnicas más extendidas para determinar el potencial antioxidante de la biomasa ya que, a pesar de no ser específico, es sencillo, económico y reproducible.

El método del DPPH está basado en la capacidad de los compuestos antioxidantes de captar radicales libres, en concreto el radical 2,2-difenil-1-picrilhidracilo (DPPH<sup>•</sup>). El DPPH<sup>•</sup> es uno de los pocos radicales orgánicos que son estables. En presencia de sustancias antioxidantes, el DPPH<sup>•</sup>, de color violeta, se reduce y se transforma a la correspondiente hidracina (de color amarillento). La determinación se realiza por espectroscopia UV-Vis a 515 nm. El método fue desarrollado en 1958 por Blois (Blois, 1958), aunque existen varias modificaciones. Los ensayos realizados en esta tesis se han llevado a cabo siguiendo la propuesta de Brand-Williams y colaboradores (Brand-Williams et al., 1995).

Se considera que el método del DPPH está basado principalmente en una reacción de transferencia de electrones y abstracción de átomos de hidrógeno. En el ensayo se mide la capacidad que tienen las sustancias antioxidantes de reducir al radical (Gülçin, 2012). El mecanismo del proceso se detalla en la **Figura 1.21**.



**Figura 1.21.** Mecanismo de la reacción de reducción del radical DPPH· en presencia de una sustancia antioxidante (AH) (Gülçin, 2012).

Los resultados de TAC obtenidos por los dos métodos se han utilizado en esta tesis como criterio para la elección de los extractos más adecuados para llevar a cabo la síntesis verde de NPs.

#### 1.5.4. MATERIALES HÍBRIDOS

Algunos de los materiales utilizados como adsorbentes de bajo coste presentan ciertos problemas operacionales para su uso en procesos de adsorción. Los biomateriales, por ejemplo tiene tendencia a desintegrarse e hincharse cuando el material seco se pone en contacto con una disolución, lo que lleva a ciertos problemas operacionales como atascos o fluctuaciones de presión cuando se está trabajando con sistemas en continuo, o enturbiamiento importante en trabajos en discontinuo (Wase & Forster, 1997). Otros materiales formados por partículas de pequeño tamaño, como el lodo rojo o las nanopartículas, pueden presentar dificultades para su uso en procesos en

columna o para ser separados de la disolución tras los procesos de adsorción en continuo. La inmovilización de los adsorbentes en soportes porosos es una forma habitual de solventar estos inconvenientes.

Esta inmovilización da lugar a materiales híbridos con una mayor estabilidad y resistencia mecánica, además de proporcionar un tamaño uniforme de partícula. Adicionalmente, esta técnica facilita la separación del adsorbente de la disolución y por tanto su reutilización. Por otra parte, como el tamaño de partícula se mantiene constante pueden obtenerse altas velocidades de flujo para sistemas en continuo (Chu & Hashim, 2007; Wase & Forster, 1997). Sin embargo, el proceso de inmovilización presenta también una serie de inconvenientes: puede dar lugar a cinéticas lentas y a la reducción de la capacidad de adsorción de los materiales debido al bloqueo de los sitios de enlace de los mismos (Volesky, 2003).

Las técnicas de inmovilización de los materiales se clasifican en tres tipos: atrapado, encapsulación e incrustación. En el método de atrapado (entrapment) se utiliza otro material para mantener las partículas de adsorbente unidas. La principal desventaja de esta técnica es que la matriz de atrapado, normalmente un gel, puede causar problemas de transferencia de masa de los iones en disolución. Además, si se atrapa demasiado material adsorbente dentro del soporte éste puede desintegrarse y perder propiedades mecánicas. Esta técnica es muy utilizada para la inmovilización de enzimas y células microbianas.

En la encapsulación, se utiliza una membrana permeable para envolver y mantener unidas las partículas de adsorbente. Es difícil preparar membranas con las propiedades mecánicas adecuadas para envolver materiales con el tamaño de

partícula requerido para procesos de adsorción. Las membranas muy finas suelen ser frágiles y se desintegran fácilmente.

Por último, los materiales pueden inmovilizarse también mediante su fijación sobre una superficie sólida, esta técnica se conoce como incrustación o grafting (Volesky, 2003).

La elección de la matriz de inmovilización es muy importante ya que determina las propiedades físicas y químicas del material final. Un material ideal para la inmovilización debe combinar estabilidad mecánica, térmica y química; limitada capacidad de hincharse (swelling) y porosidad controlada. Además, debe proporcionar protección mecánica, evitando daños durante la agitación, y facilitar el acceso a los sitios de enlace. Si se trabaja con células vivas es importante que dicha matriz sea biocompatible, mientras que otros usos como los biosensores o las aplicaciones biomédicas requieren una matriz biológicamente inerte y biodegradable (Coradin et al., 2009). Otro aspecto importante es el coste del proceso de inmovilización, debe ser rentable para trabajos a gran escala.

Hay diversos estudios de inmovilización en los que se utilizan distintas matrices como el alginato, el quitosano, el carragenano, el gel de sílice, la poli(acrilamida), el alcohol polivinílico o el poliuretano (Chu & Hashim, 2007; Ramachandran et al., 2009; Volesky, 2003; Wijffels, 2001).

Los materiales inmovilizados en soportes porosos pueden presentar características y propiedades distintas de las que presentan cuando están “libres”. Estas diferencias pueden manifestarse incluso en su capacidad de adsorción de



contaminantes, ya que en algunas ocasiones el soporte puede actuar también como adsorbente. Teniendo esto en cuenta, en esta tesis la inmovilización de adsorbentes en distintos soportes se considerará como un método de síntesis de nuevos materiales, cuyas capacidades adsorbentes se estudiarán de forma paralela a las de los originales. Por ello, se utiliza el término **materiales híbridos** para definir a todos los materiales sintetizados a partir de la inmovilización de alguno de los adsorbentes mencionados en los apartados anteriores (biomateriales, geomateriales o nanomateriales), en una matriz de encapsulación.

Los materiales híbridos utilizados para los estudios de esta tesis se sintetizaron mediante la inmovilización de distintos adsorbentes de bajo coste utilizando la técnica de atrapado y las siguientes matrices de inmovilización: gel de sílice, quitosano, alginato y espumas de poliuretano.

#### **1.5.4.1. Inmovilización en gel de sílice**

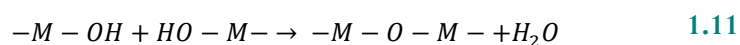
El gel de sílice se considera una buena matriz para procesos de inmovilización ya que presenta gran resistencia mecánica, es relativamente inerte, resistente a ataques microbianos y su capacidad de hincharse es despreciable si se compara con otros polímeros orgánicos. Además, su porosidad varía en un amplio rango de tamaños, es ópticamente transparente y no tóxico para el medio ambiente (Depagne et al., 2011; Ramachandran et al., 2009) Por otro lado, los grupos funcionales del silicio pueden proporcionar sitios de enlace para la fijación del material a inmovilizar e incluso retener contaminantes (Pereira et al., 2010). Sin embargo, hay estudios que demuestran que la fijación de los materiales mediante gel de sílice puede llevar a la pérdida

de parte de los sitios de enlace (Mahan & Holcombe, 1992; Soltmann et al., 2010).

La inmovilización de materiales con gel de sílice puede llevarse a cabo por dos vías (Coradin et al., 2009):

### 1. Precursores acuosos:

La sal de un ion metálico,  $M^{z+}$  se disuelve en una disolución acuosa y es solvatada por las moléculas de agua formándose la especie  $M(H_2O)_N^{z+}$ . Dependiendo de la electronegatividad, carga y tamaño del metal, y del pH de la disolución, estas especies pueden existir en forma acuosa, hidroxilo u oxo. Cuando en el medio de reacción están presentes especies con grupos hidroxilo, puede tener lugar una reacción de condensación llevando a la formación de enlaces metal-oxígeno-metal (**Ecuación 1.11**).

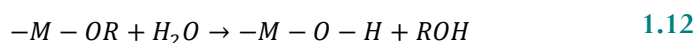


Si la condensación se propaga consumiendo todas las especies metálicas tiene lugar la formación de una red infinita de cadenas del metal y puentes oxo- cuya composición final corresponde con la fase  $M_xO_y$ . Esta reacción de polimerización ocurre en tres dimensiones y normalmente incluye entrecruzamientos internos entre los oligómeros de la cadena. De esta forma, al inicio del proceso de condensación, tiene lugar el crecimiento de especies coloidales en la disolución, formando lo que se denomina un sol. Esas nanopartículas pueden crecer o agregarse. Si se forman agregados estables en la disolución se obtiene un gel; de lo contrario, se obtiene un precipitado. Este proceso se denomina sol-gel.

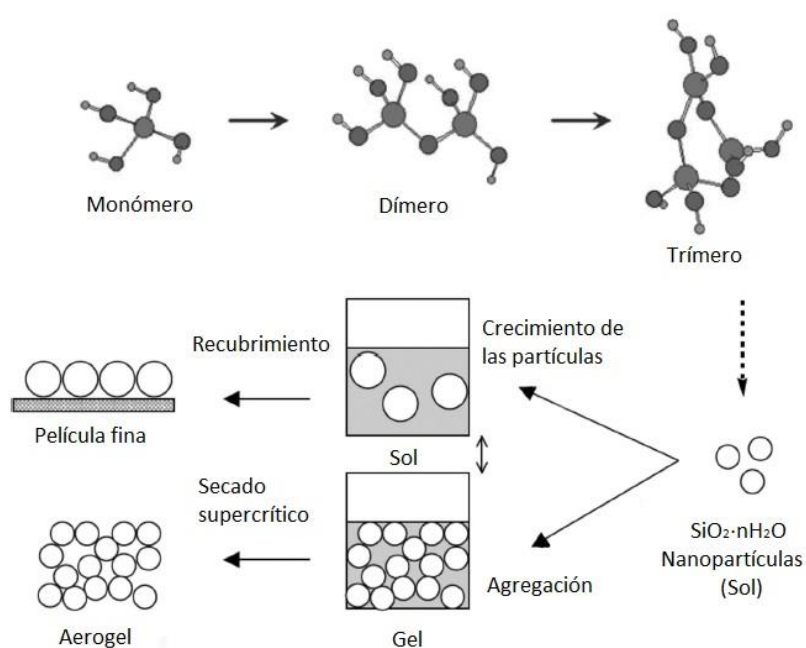
La formación de geles mediante especies acuosas ha sido ampliamente estudiada, sin embargo, su reactividad es demasiado fuerte, formándose normalmente precipitados en lugar de geles. Los silicatos son la excepción.

## 2. Precursores alcóxidos:

Los alcóxidos metálicos son moléculas de fórmula general  $M(OR)_N$ , donde R es un grupo orgánico, normalmente una cadena alquílica. Se diferencian de los precursores acuosos en que no contienen intrínsecamente grupos hidroxilo, necesarios para que la reacción de condensación (**Ecuación 1.11**) tenga lugar. Por tanto, en primer lugar tiene que darse una reacción de hidrólisis sobre estas moléculas (**Ecuación 1.12**).



La cinética de la reacción de hidrólisis depende de la naturaleza del metal. Para controlar el proceso de hidrólisis puede disolverse el precursor alcóxido en un disolvente orgánico, normalmente un alcohol del tipo ROH; o añadir un agente quelatante que forma especies intermedias más estables con el ion metálico  $M^{z+}$ . En la **Figura 1.22** aparece un esquema del proceso sol-gel.



**Figura 1.22.** Esquema de la reacción Sol-Gel para el sílice. Los monómeros polimerizan para formar un *sol* de nanopartículas de sílice que pueden crecer más y depositarse para obtener películas finas, o agregarse para formar un *gel* (Coradin et al., 2009).

La técnica de inmovilización en gel de sílice da lugar a la formación de dos de los materiales utilizados en esta tesis para los estudios de eliminación de arsénico:

- Composites de hierro-helecho
- Lodo rojo inmovilizado en gel de sílice

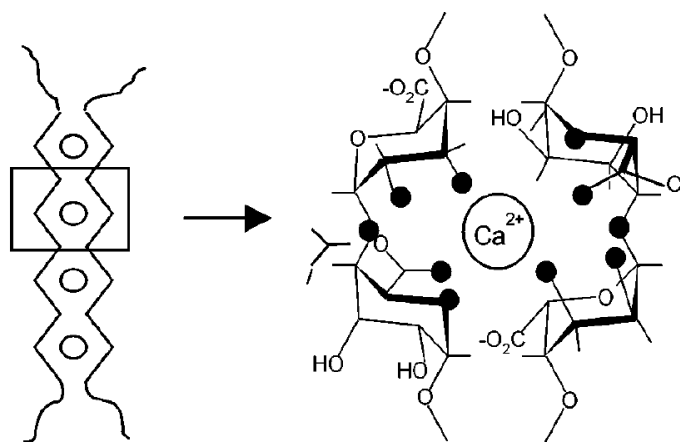
#### 1.5.4.2. Inmovilización en alginato

El alginato o sal de ácido algínico es uno de los componentes fundamentales de la pared celular de las algas pardas. Como se ha mencionado en el **apartado 1.5.1.1**, es un polímero formado por una combinación de moléculas de ácido gulurónico y manurónico (**ver Figura 1.7**). Los grupos carboxilo de las cadenas de ácido algínico son unos de los grupos funcionales responsables del enlace con los contaminantes durante los procesos de adsorción (Percival & McDowell, 1967; Wase & Forster, 1997).

Las sales de ácido algínico, así como el propio ácido son insolubles en presencia de cationes divalentes (excepto el  $Mg^{2+}$ ) y polivalentes, dando lugar a la formación de geles (Percival & McDowell, 1967; Wijffels, 2001). Estos geles presentan unas características que los hacen muy adecuados para su uso como matriz inmovilizadora: son biodegradables, fácilmente solubles, permiten la supervivencia y crecimiento de células vivas en su interior y resultan bastante económicos. Además, contienen una gran cantidad de grupos carboxílicos, pudiendo aumentar la capacidad de adsorción de los materiales híbridos sintetizados a partir de ellos. La fortaleza de los geles depende de la cantidad de moléculas de ácido gulurónico que contenga el alginato y del tipo de catión divalente al que esté enlazado. En general, el alginato procedente del alga *Laminaria hyperborea* es uno de los que posee un mayor contenido en ácido gulurónico; y los cationes  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  y  $Sr^{2+}$  son los que presentan una mayor afinidad para la formación de los enlaces que dan lugar al gel (Wijffels, 2001).

Se han descrito varios mecanismos posibles para la formación de los geles de alginato. Por un lado, se ha propuesto la unión de calcio con dos grupos

carboxílicos vecinos de una cadena y que se coordinan con grupos hidroxilo de otros monómeros pertenecientes a cadenas distintas. También se ha postulado que a bajas concentraciones de calcio el enlace requiere la participación de grupos hidroxilo y de una única cadena. Sin embargo, a altas concentraciones, el calcio actúa como puente entre dos cadenas y es necesaria la presencia de grupos carboxílicos y monómeros de ácido gulurónico. Por otra parte, Kohn propuso un valor de 0.6 nm para la distancia mínima entre dos grupos carboxílicos vecinos. Debido a que esta distancia es demasiado larga para la formación de quelatos de calcio, llegó a la conclusión de que la unión que tiene lugar se produce mediante un enlace intermolecular entre dos grupos carboxílicos y un catión divalente (calcio u otro de tamaño similar) (Kohn, 1975). Este modelo de enlace concuerda con el denominado modelo “caja de huevos” en el que los cationes divalentes se enlazan en una configuración zigzag entre dos cadenas de ácido gulurónico (ver **Figura 1.23**). La proximidad de los grupos carboxílicos en ambas cadenas favorece la unión intermolecular (Grant et al., 1973).



**Figura 1.23.** Modelo “caja de huevos” en presencia de iones calcio (Braccini & Perez, 2001). Posible mecanismo de formación del gel de alginato.

En esta tesis, los geles de alginato se han utilizado para la síntesis de dos de los materiales híbridos:

- Esferas de alginato y lodo rojo
- Esferas de alginato y magnetita

### 1.5.4.3. Inmovilización en quitosano

Las características y propiedades del quitosano se han detallado ampliamente en el **apartado 1.5.1.4**. Como ya se ha comentado, el quitosano es insoluble a pH neutro y se solubiliza en disoluciones ácidas. Al igual que el alginato, el quitosano gelifica fácilmente, lo que unido a sus características como su actividad antimicrobiana, su biodegradabilidad y su capacidad adsorbente hacen de él uno de los materiales más prometedores para su uso como matriz de inmovilización y la formación de nuevos adsorbentes.

La formación de los geles de quitosano tiene lugar por un proceso de floculación. Cuando la disolución de quitosano se lleva a un pH mayor de 7 con NaOH o  $\text{NH}_4\text{OH}$  se produce la formación de flóculos debido a la desprotonación de la molécula y a su baja solubilidad a ese pH (Bailey et al., 1999; Rinaudo, 2006).

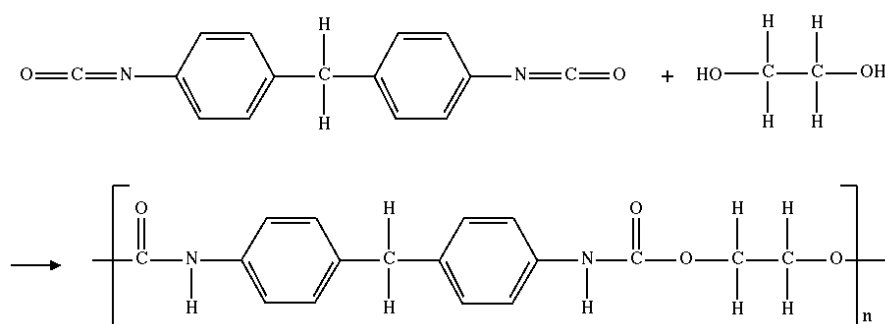
En esta tesis se ha llevado a cabo la síntesis de varios materiales híbridos utilizando quitosano como matriz inmovilizadora:

- Esferas de quitosano y nanopartículas de magnetita
- Esferas de quitosano y lodo rojo
- Esferas de quitosano y nanopartículas de óxidos de hierro

#### **1.5.4.4. Inmovilización en espumas de poliuretano**

Los poliuretanos son geles mecánicamente estables, fuertes y no biodegradables (Wijffels, 2001) que se obtienen mediante reacciones de polimerización entre un isocianato con al menos dos grupos funcionales y un polirol en presencia de un catalizador (aminas terciarias o compuestos metálicos) o de luz UV. La reacción entre los isocianatos y los polioles da lugar a polímeros que contienen enlaces uretano ( $-\text{RNHCOOR}'$ ). En la **Figura 1.24** se muestra un ejemplo de la reacción de polimerización.





**Figura 1.24.** Reacción de formación del poliuretano.

Cuando la reacción de polimerización tiene lugar en presencia de agua, el isocianato reacciona con ella dando lugar urea y  $\text{CO}_2$ . Este tipo de reacciones tiene como resultado la formación de poliuretanos con grupos funcionales uretano y urea. Esta última reacción es una de las que se utiliza para la formación de las espumas de poliuretano.

Las espumas de poliuretano son materiales plásticos y ligeros formados por la agregación de burbujas debido a la liberación de un gas durante la reacción de polimerización. El gas, normalmente  $\text{CO}_2$ , puede añadirse a la reacción de polimerización o, como se ha mencionado anteriormente, producirse durante la misma debido a la presencia de agua en el medio.

Las espumas de poliuretano son materiales bien conocidos y muy utilizados en campos como la automoción o la construcción. Asimismo, su ligereza y resistencia mecánica las hace muy atractivas para su uso como matrices inmovilizadoras en procesos de adsorción (Hu & Reeves, 1997; Rao et al., 1999; Sudha Bai & Abraham, 2003; Trokhimenko et al., 2000).

## 1.6. MODELIZACIÓN DE LOS PROCESOS DE EQUILIBRIO

La realización de un estudio completo de eliminación de contaminantes en aguas hace necesario conocer el mecanismo que tiene lugar en dicho proceso, así como la forma en que las condiciones del medio de reacción influyen en el mismo. En el caso concreto de los procesos de adsorción, variables como el pH del medio, la presencia de otros contaminantes o la temperatura, son determinantes para su desarrollo y para entender su mecanismo.

Los procesos de adsorción de contaminantes en aguas se basan en la distribución de un soluto (el contaminante) entre una fase líquida (el efluente contaminado) y una sólida (el adsorbente). Para describir el equilibrio de distribución del soluto entre las dos fases se han desarrollado diversos modelos matemáticos que permiten interpretar los datos experimentales y describirlos de forma cuantitativa (Benefield et al., 1982).

Uno de los objetivos fundamentales de este tipo de procesos es la determinación de la capacidad de adsorción del adsorbente. La capacidad de adsorción ( $Q_e$ ) se calcula a partir de un balance de materia y representa la cantidad de especie adsorbida por unidad de masa de adsorbente (**Ecuación 1.13**). La capacidad de adsorción es uno de los parámetros más importantes de un adsorbente y depende de las características del mismo (tamaño de poro, superficie específica o grupos funcionales en la superficie) y por ciertas condiciones del medio de reacción como el pH o la temperatura (Volesky, 2003).

$$Q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{m} \quad 1.13$$

donde  $V$  es el volumen de la solución que se pone en contacto con el adsorbente,  $C_i$  es la concentración inicial del contaminante en la disolución,  $C_e$  es la concentración del contaminante en el equilibrio, y  $m$  es la masa del adsorbente seco.

En los procesos de adsorción, el contaminante o adsorbato es atraído por el adsorbente mediante distintos mecanismos hasta que se alcanza el equilibrio. La caracterización del proceso de equilibrio se realiza mediante la obtención de su isoterma de adsorción. Se denomina isoterma de adsorción a la relación existente entre la cantidad de contaminante adsorbido por unidad de adsorbente ( $Q$ ), y la concentración del contaminante en la fase líquida ( $C_e$ ) a una temperatura determinada (Kinniburgh, 1986).

La mayoría de los modelos matemáticos utilizados para estudiar el equilibrio de adsorción están basados en el concepto de “adsorbente en fase sólida”, donde la adsorción tiene lugar por deposición del adsorbato sobre los poros físicos de la superficie del adsorbente. Estos conceptos no se pueden aplicar estrictamente a la adsorción con algunos materiales de bajo coste como los biomateriales, cuya estructura es mucho más compleja. Sin embargo, son útiles para interpretar los datos experimentales, por lo que se utilizan con frecuencia. Entre los modelos más utilizados se encuentran el de Langmuir, el de Freundlich y el de Langmuir-Freundlich (Volesky, 2003).

### 1.6.1. ISOTERMA DE LANGMUIR

En el modelo propuesto por Langmuir en 1918 se considera la adsorción como un fenómeno exclusivamente químico (quimisorción). A pesar de que este modelo no aporta información sobre el mecanismo del proceso de adsorción, permite conocer la capacidad máxima de adsorción de cada material adsorbente y refleja el comportamiento típico del proceso de adsorción (Farooq et al., 2010; Volesky, 2003).

Para describir la adsorción, Langmuir utilizó el modelo simplificado de la superficie de un sólido e hizo las siguientes suposiciones (Levine, 2004):

1. Existencia de un número fijo de sitios de enlace distribuidos homogéneamente por la superficie del adsorbente.
2. La adsorción tiene lugar en monocapas, ya que todos los sitios de enlace presentan la misma afinidad para la adsorción.
3. No existe interacción entre moléculas adsorbidas.
4. La adsorción es reversible.

El modelo de Langmuir fue desarrollado en un principio desde un punto de vista cinético, basándose en la adsorción de gases sobre sólidos.

Suponiendo una relación estequiométrica (1:1), el proceso de adsorción de una sustancia en fase líquida ( $M$ ) sobre un sólido ( $A$ ) puede representarse en su forma más sencilla con la siguiente ecuación:



Evidentemente, esta ecuación puede modificarse para esquematizar el proceso de forma más precisa. Para ello habría que tener en cuenta factores como los sitios de enlace, el mecanismo o el número de especies adsorbidas.

Aplicando la Ley de Acción de Masas a un equilibrio químico como el de la **Ecuación 1.14** se puede deducir una ecuación similar a la del modelo de Langmuir (Stumm & Morgan, 2013).

$$\frac{[AM]}{[A][M]} = K_M = \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}^\circ}{RT}\right) \quad 1.15$$

La concentración máxima de los sitios de adsorción  $[A_t]$  viene dada por la siguiente ecuación:

$$[A_t] = [A] + [AM] \quad 1.16$$

Combinando las ecuaciones **1.15** y **1.16** se obtiene:

$$[AM] = [A_t] \frac{K_M[M]}{1 + K_M[M]} \quad 1.17$$

Recordando que se ha definido  $Q_e$  como la cantidad de especie adsorbida por unidad de adsorbente se llega a la siguiente expresión:

$$Q_e = Q_{max} \frac{K_M[M]}{1 + K_M[M]} \quad 1.18$$

Siendo  $Q_{max}$  la cantidad máxima de adsorbato retenida por el adsorbente en las condiciones de trabajo y  $K_M$  la constante de equilibrio para la reacción planteada.  $K_M$  puede equipararse al parámetro  $b$  o constante de afinidad o de

Langmuir, relacionado con la energía del proceso de adsorción. Teniendo esto en cuenta, la expresión de la isoterma de Langmuir para un equilibrio de adsorción se puede representar de la siguiente forma:

$$Q_e = Q_{max} \frac{b[M]}{1 + b[M]} \quad 1.19$$

Donde  $b$  se utiliza como parámetro de ajuste. Este parámetro se utiliza normalmente como medida de la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato. La existencia en la isoterma de una pendiente inicial elevada es una muestra de que el adsorbente y el adsorbato son afines.

En el modelo de Langmuir se considera que el valor de  $Q_{max}$  coincide con la saturación de un número exacto de sitios de enlace del adsorbente y que no depende de la temperatura. Esto no es del todo correcto, ya que la capacidad máxima de un adsorbente se ve influida por otros factores como la accesibilidad del soluto a los sitios de enlace, la disponibilidad de esos sitios o la afinidad del soluto y dichos sitios de enlace. En cuanto a su dependencia con la temperatura, experimentalmente se observan ligeras variaciones de  $Q_{max}$  con los cambios térmicos. Esto refuerza la premisa de que la saturación del adsorbente está asociada a los grupos funcionales de la superficie más que a la existencia de sitios idénticos de enlace.

La variación de la temperatura afecta también a la constante de Langmuir ( $K_M$ ) y da información sobre la naturaleza del proceso de adsorción. En general, si la  $K_M$  desciende con el aumento de la temperatura el proceso de adsorción se considera exotérmico, lo que se corresponde con un proceso de adsorción de tipo físico. Si la  $K_M$  aumenta con el aumento de temperatura se

produce la situación contraria, el proceso es endotérmico y funciona mediante quimisorción. La exotermia o endotermia de un proceso de adsorción se determina aplicando la ecuación de Van't Hoff, que relaciona la constante de Langmuir,  $K_M$ , con la temperatura (Febrianto et al., 2009).

$$\frac{d \ln K_M}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad 1.20$$

### 1.6.2. ISOTERMA DE FREUNDLICH

La isoterma de Freundlich es un modelo de carácter empírico. Se aplica normalmente a adsorbentes con superficies heterogéneas o que presentan sitios de adsorción con distintas afinidades. Su principal desventaja es que no indica la capacidad de adsorción finita para el adsorbente, por lo que sólo debería aplicarse en rangos de concentración bajos o intermedios (Volesky, 2003). La expresión matemática para el modelo de Freundlich es la siguiente:

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad 1.21$$

donde  $K_f$  y  $n$  son las constantes de Freundlich.  $K_f$  se asocia a la fuerza de enlace y  $n$  al grado de heterogeneidad de la superficie.

En general, una adsorción favorable suele tener valores de  $n$  entre 1 y 10. Valores mayores de esta constante indican interacciones más fuertes entre el adsorbato y el adsorbente. Valores de  $1/n$  igual a 1 son indicativos de un proceso de adsorción lineal, lo que significa que las energías de adsorción son similares para todos los sitios (Febrianto et al., 2009).

### 1.6.3. ISOTERMA DE LANGMUIR-FREUNDLICH

El modelo de Langmuir-Freundlich surge para evitar las limitaciones de la ecuación de Freundlich. La ecuación propuesta es similar a la de Langmuir pero en ella se incluye el parámetro  $n$ , asociado a la heterogeneidad del sistema. La expresión matemática para el modelo de Langmuir-Freundlich es la siguiente:

$$Q_e = Q_{max} \frac{(b[M])^{1/n}}{1 + (b[M])^{1/n}} \quad 1.22$$

A bajas concentraciones de adsorbato la ecuación se reduce a la isoterma de Freundlich, mientras que a concentraciones elevadas se observa un comportamiento típico de adsorción en monocapa (isoterma de Langmuir) (Gerente et al., 2007).

## 1.7. MODELOS CINÉTICOS

Los estudios cinéticos son esenciales para adquirir un conocimiento detallado del proceso de adsorción. Dichos estudios permiten investigar el mecanismo que tiene lugar, y determinar la etapa limitante de la velocidad del proceso. Además, la información de la cinética del proceso de adsorción es vital para seleccionar las condiciones óptimas si el proceso de adsorción se quiere realizar a escala industrial.

El proceso de adsorción de contaminantes en una disolución puede dividirse en tres etapas: transporte del adsorbato hasta la superficie exterior del adsorbente; difusión del adsorbato en los poros del adsorbente y adsorción en la



superficie interior del adsorbente. El transporte del adsorbato hacia el adsorbente suele ser, bajo las condiciones adecuadas, la etapa limitante del proceso. Sin embargo, cambios en las condiciones del proceso (agitación, mezcla...) pueden dar lugar a que la etapa limitante de la velocidad de reacción sea la difusión intrapartícula, es decir, la difusión del adsorbato entre los poros del adsorbente, o que la etapa determinante en dicho proceso sea la interacción del adsorbato con el adsorbente (Aharoni & Sparks, 1991).

Existen un gran número de modelos teóricos utilizados para el estudio de la cinética de adsorción y de la etapa limitante de la velocidad de reacción. Los modelos utilizados para describir las cinéticas en los estudios llevados a cabo para esta tesis son: el modelo de pseudo-primer orden, el modelo de pseudo-segundo orden y el modelo de Boyd.

### 1.7.1. ECUACIÓN DE PSEUDO-PRIMER ORDEN

Este modelo cinético fue desarrollado por Lagergren en 1879 para describir la adsorción del ácido malónico y del ácido oxálico sobre carbón vegetal (Aharoni & Sparks, 1991). Es el primer modelo cinético que describe los procesos de adsorción en función de la capacidad del adsorbente utilizado. La expresión matemática para la ecuación de Lagergren es la siguiente:

$$\ln \frac{(Q_e - Q)}{Q_e} = -k_1 t \quad 1.23$$

$Q$  y  $Q_e$  representan respectivamente, la cantidad de soluto adsorbida por gramo de adsorbente a un tiempo dado y en el equilibrio; y  $k_1$  representa la constante de velocidad de pseudo-primer orden para el proceso de adsorción.

Azizian determinó las condiciones experimentales para el uso del modelo cinético de pseudo-primero orden a través de su deducción teórica, proporcionando además la expresión para su constante de velocidad (Azizian, 2004).

Considerando el proceso de adsorción y desorción de un soluto  $M$  en disolución como



donde  $k_a$  y  $k_d$  son las constantes de velocidad de adsorción y desorción, y  $A$  representa un sitio de enlace vacante. Las velocidades de adsorción y desorción son:

$$v_a = k_a C(1 - \theta) \quad 1.25$$

$$v_d = k_d \theta \quad 1.26$$

donde  $\theta$  es la fracción de recubrimiento ( $0 \leq \theta \leq 1$ ) y  $C$  es la concentración del soluto a un tiempo dado. Teniendo esto en cuenta, la ecuación de velocidad general del proceso es la siguiente:

$$\frac{d\theta}{dt} = v_a - v_d \quad 1.27$$

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a C(1 - \theta) - k_d \theta \quad 1.28$$

La concentración del soluto en disolución disminuye debido a su adsorción en la superficie del adsorbente:

$$C = C_0 - \beta\theta \quad 1.29$$

$C_0$  representa la concentración inicial del soluto y  $\beta$  es:

$$\beta = \frac{mQ_{max}}{MV} \quad 1.30$$

donde  $m$  es la masa del adsorbente (g),  $Q_{max}$  es la capacidad máxima de adsorción del adsorbente (g de soluto · g de adsorbente<sup>-1</sup>),  $M$  es la masa molar del soluto (g · mol<sup>-1</sup>) y  $V$  es el volumen de la disolución (L). La expresión puede reescribirse de la siguiente forma:

$$\beta = \frac{C_0 - C_e}{\theta_e} \quad 1.31$$

$C_e$  es la concentración del soluto una vez alcanzado el equilibrio y  $\theta_e$  es la fracción de recubrimiento en el equilibrio. Combinando las ecuaciones 1.28 y 1.29 se obtiene la ecuación general a partir de la que se deduce la ecuación de pseudo-primer orden. La ecuación resultante es la siguiente:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a(C_0 - \beta\theta)(1 - \theta) - k_d\theta \quad 1.32$$

Si las condiciones experimentales son tales que la concentración inicial es mucho más alta que el parámetro  $\beta\theta$ , este término puede despreciarse frente a  $C_0$  en la **Ecuación 1.32**. La expresión resultante es la siguiente:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a C_0 (1 - \theta) - k_d \theta \quad 1.33$$

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a C_0 - (k_a C_0 + k_d) \theta \quad 1.34$$

Si se definen las siguientes variables:

$$f = k_a C_0 \quad 1.35$$

$$k_1 = k_a C_0 + k_d \quad 1.36$$

Sustituyendo estas variables en la **Ecuación 1.34** se obtiene:

$$\frac{d\theta}{dt} = f - k_1\theta \quad 1.37$$

Integrando esta ecuación:

$$\int_0^\theta \frac{d\theta}{f - k_1\theta} = \int_0^t dt \quad 1.38$$

$$\ln\left(1 - \frac{k_1}{f}\theta\right) = -k_1 t \quad 1.39$$

Si se dividen las ecuaciones **1.35** y **1.36**, y se define la constante de equilibrio como  $K=k_a/k_d$ ; reordenando se llega a la siguiente expresión:

$$\frac{k_1}{f} = \frac{KC_0 + 1}{KC_0} \quad 1.40$$

En el equilibrio  $d\theta/dt=0$ , por lo que la **Ecuación 1.34** se transforma en:

$$\frac{1}{\theta_e} = \frac{KC_0 + 1}{KC_0} \quad 1.41$$

Si las ecuaciones **1.40** y **1.41** se introducen en la **1.39** se obtiene la siguiente expresión:

$$\ln\left(1 - \frac{\theta}{\theta_e}\right) = -k_1 t \quad 1.42$$

Teniendo en cuenta que  $(\theta/\theta_e)=(Q/Q_e)$ , la ecuación anterior se transforma en la siguiente expresión:

$$\ln \frac{(Q_e - Q)}{Q_e} = -k_1 t \quad 1.43$$

Esta es la ecuación global para el modelo cinético de pseudo-primer orden (Ec. 1.26), y el parámetro  $k_1$  representa la constante de velocidad para dicho proceso.

### 1.7.2. ECUACIÓN DE PSEUDO-SEGUNDO ORDEN

El modelo cinético de pseudo-segundo orden considera que el proceso de adsorción de contaminantes tiene lugar a través de mecanismos de quimisorción en los que se produce el intercambio de electrones entre el adsorbente y el adsorbato (Ho & McKay, 1999). Este modelo cinético es uno de los más utilizados en adsorción, ya que se adapta con facilidad a una gran variedad de situaciones experimentales y permite ajustar los datos de forma precisa y sencilla. La ecuación general del modelo de pseudo-segundo orden es la siguiente:

$$\frac{t}{Q} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad 1.44$$

El parámetro  $k_2$  representa la constante de pseudo-segundo orden.

Al igual que ocurría con el modelo de pseudo-primer orden, los estudios de Azizian permitieron obtener su deducción teórica y determinar las condiciones experimentales para su uso (Azizian, 2004).

Para llevar a cabo la deducción de este modelo se toma como base la **Ecuación 1.32** deducida en el apartado anterior. En este caso, se considera que la concentración inicial del soluto no es lo suficientemente elevada como para poder despreciar el término  $\beta\theta$ , por tanto hay que realizar la integración de la ecuación **1.32**. Reordenando se obtiene:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a\beta\theta^2 - \left(\beta + C_0 + \frac{1}{K}\right)k_a\theta + k_aC_0 \quad 1.45$$

Otra posibilidad es:

$$\frac{d\theta}{dt} = a\theta^2 + b\theta + f \quad 1.46$$

donde,

$$a = k_a\beta \quad 1.47$$

$$b = -\left(\beta + C_0 + \frac{1}{K}\right)k_a \quad 1.48$$

$$f = k_aC_0 \quad 1.49$$

Integrando la **Ecuación 1.46** se obtiene:

$$\int_0^\theta \frac{d\theta}{a\theta^2 + b\theta + f} = \int_0^t dt \quad 1.50$$

$$\frac{1}{\sqrt{b^2 - 4af}} \left[ \ln \left( \frac{2a\theta + b - \sqrt{b^2 - 4af}}{2a\theta + b + \sqrt{b^2 - 4af}} \right) - \ln \left( \frac{b - \sqrt{b^2 - 4af}}{b + \sqrt{b^2 - 4af}} \right) \right] = t \quad 1.51$$

Teniendo en cuenta las siguientes definiciones:

$$\lambda = \sqrt{b^2 - 4af} \quad 1.52$$

$$\gamma = b - \lambda \quad 1.53$$

$$\xi = b + \lambda \quad 1.54$$

$$\ln \frac{\gamma}{\xi} = \tau \quad 1.55$$

Si se sustituyen las ecuaciones de arriba en la **Ecuación 1.51** se obtiene la siguiente expresión:

$$\ln \left( \frac{2a\theta + \gamma}{2a\theta + \xi} \right) - \tau = \lambda t \quad 1.56$$

Despejando  $\theta$  se obtiene la siguiente ecuación:

$$\theta = \frac{\xi e^{\lambda t + \tau} - \gamma}{2a(1 - e^{\lambda t + \tau})} \quad 1.57$$

Esta ecuación representa la variación de la fracción de recubrimiento superficial ( $\theta$ ) con el tiempo. Para justificar esta ecuación, se aplican los límites de integración  $t=0$  y  $t = \infty$ .

Para  $t=0$  la **Ecuación 1.57** se convierte en:

$$\theta = \frac{\xi e^{\tau} - \gamma}{2a(1 - e^{\tau})} \quad 1.58$$

El numerador de esta ecuación es cero, por tanto para  $t=0$ ,  $\theta_0=0$ .

Para  $t = \infty$  o cuando la reacción ha alcanzado el equilibrio, la **Ecuación 1.57** se convierte en:

$$\theta_e = -\frac{\xi}{2a} \quad 1.59$$

$$\theta_e = \frac{KC_e}{1 + KC_e} \quad 1.60$$

esta última es la ecuación de la isoterma de Langmuir.

La **Ecuación 1.57** puede reorganizarse de la siguiente forma:

$$\theta = \frac{\xi e^{\lambda t} e^{\tau} - \gamma}{2a(1 - e^{\lambda t} e^{\tau})} \quad 1.61$$

y mediante la **Ecuación 1.55** se llega a la siguiente expresión:

$$\theta = \frac{\xi \gamma (e^{\lambda t} - 1)}{2a(\xi - \gamma e^{\lambda t})} \quad 1.62$$

Para valores pequeños de  $x$  se hace la siguiente aproximación:

$$e^x \approx 1 + x \quad 1.63$$

Reemplazando  $x = \lambda t$  y utilizando la expresión de arriba en la **Ecuación 1.62** se obtiene:

$$\theta \approx \frac{\xi \gamma (1 + \lambda t - 1)}{2a(\xi - \gamma - \gamma \lambda t)} \quad 1.64$$

o,

$$\theta \approx \frac{\xi \gamma \lambda t}{2a(2\lambda - \gamma \lambda t)} \quad 1.65$$

A  $t=0$ , la fracción de recubrimiento inicial es  $\theta_0=0$ . Sustituyendo la **Ecuación 1.59** en la **1.65** se obtiene:



$$\theta \approx -\frac{\theta_e \gamma \lambda t}{(2\lambda - \gamma \lambda t)} \quad 1.66$$

Reordenando se obtienen las siguientes expresiones:

$$\frac{1}{\theta} = -\frac{2}{\gamma \theta_e} \frac{1}{t} + \frac{1}{\theta_e} \quad 1.67$$

$$\frac{t}{\theta} = -\frac{2}{\gamma \theta_e} + \frac{1}{\theta_e} t \quad 1.68$$

Sustituyendo  $\theta = Q/Q_{max}$  y  $\theta_e = Q_e/Q_{max}$  se obtiene:

$$\frac{t}{Q} = -\frac{2}{\gamma Q_e} + \frac{1}{Q_e} t \quad 1.69$$

Si se define  $k_2$  como:

$$k_2 = -\frac{\gamma}{2Q_e} \quad 1.70$$

Sustituyendo la expresión anterior en la **Ecuación 1.69** se obtiene la ecuación global para el modelo cinético de pseudo-segundo orden (**Ec. 1.47**):

$$\frac{t}{Q} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad 1.71$$

### 1.7.3. MODELO DE BOYD

El modelo de Boyd (1947) fue propuesto inicialmente para el estudio de la cinética de un proceso de adsorción con zeolitas orgánicas, es decir, un proceso de intercambio de iones monovalentes (Boyd et al., 1947).

Como se ya se ha mencionado al inicio del **apartado 1.7**, los procesos de adsorción sobre sustancias porosas pueden dividirse en las siguientes etapas: en primer lugar, se produce la difusión del ion o sustancia contaminante a través de la disolución (difusión en disolución). Luego se produce la difusión desde la película de líquido que rodea al adsorbente hasta la superficie del adsorbato (difusión a través de la película). Por último, puede darse la difusión del ión a través de las partículas del adsorbente (difusión intrapartícula) o producirse un intercambio de iones en el interior de la partícula. Se asume que la etapa de intercambio iónico va a ser el paso más rápido de la reacción y que el transporte del adsorbente a través de la disolución es también despreciable aplicando las condiciones adecuadas de agitación y mezcla. Por tanto, hay dos posibles etapas límite de la velocidad de reacción: difusión a través de la película o difusión intrapartícula.

La ecuación propuesta por Boyd para describir la difusión de la partícula es la siguiente:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D_i \pi^2 n^2 t}{r^2}\right) \quad 1.72$$

$F$  representa el equilibrio fraccional a un tiempo  $t$ ,  $D_i$  es el coeficiente de difusión efectivo del ion en el adsorbente ( $\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ ) y  $r$  es el radio de la partícula de adsorbente (cm).

El parámetro  $F$  se define por la siguiente expresión:

$$F = \frac{Q_t}{Q_e} \quad 1.73$$

donde  $Q_t$  es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de adsorbente a tiempo  $t$  y  $Q_e$  es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de adsorbente en el equilibrio.

Por otra parte, se define el parámetro  $B$  como la constante de tiempo, expresada en  $\text{min}^{-1}$ , que viene dada por la siguiente expresión:

$$B = \frac{D_i \pi^2}{r^2} \quad 1.74$$

Además, el término  $B \cdot t$  puede describirse también con la siguiente ecuación:

$$Bt = -0.4977 \cdot \ln(1-F) \quad 1.75$$

Teniendo en cuenta las aproximaciones hechas por Boyd (Boyd et al., 1947), la etapa limitante del proceso de adsorción se identifica mediante la representación de  $B \cdot t$  (Ec. 1.75) frente al tiempo. Si la representación de  $B \cdot t$  vs  $t$  es una línea recta que pasa por el origen, la difusión intrapartícula es la etapa limitante del proceso; en caso contrario la etapa de difusión de la película sobre la superficie del adsorbato es la que gobierna el proceso.

## 1.8. ESTUDIOS EN COLUMNA

Los estudios de adsorción de contaminantes en agua pueden llevarse a cabo fundamentalmente mediante dos clases de ensayos: procesos en discontinuo o en batch, y procesos en continuo o en columna.

Los ensayos a escala de laboratorio se realizan habitualmente mediante estudios en continuo utilizando matraces como reactores en los que se pone en contacto el adsorbente con la disolución contaminada. En ocasiones, la separación del material adsorbente y el efluente tras la adsorción es complicada en este tipo de procesos, dificultando también la recuperación de dicho material para su posterior reutilización.

Los procesos en columna constituyen el método de contacto más efectivo para el adsorbente y la disolución contaminada. El adsorbente se sitúa en el interior de la columna a través de la que se hace pasar el efluente, por lo que se evita tener que realizar la separación posterior de las dos fases. Este sistema permite además, llevar a cabo procesos de lavado y regeneración del adsorbente sin tener que modificar el equipo de reacción (Volesky, 2003). Estas ventajas hacen de los procesos en continuo uno de los métodos más adecuados para el tratamiento de grandes volúmenes de disolución contaminada. De hecho, este tipo de procesos son muy utilizados a escala industrial. Entre los sistemas más utilizados para la realización de estudios de adsorción en continuo se encuentran: las columnas de lecho fijo, las columnas de lecho pulsado o las columnas de lecho móvil (Wase & Forster, 1997).

Los estudios en batch permiten estudiar la efectividad del proceso de adsorción mediante la obtención de las isothermas y la realización de estudios cinéticos. Sin embargo, no dan información suficiente para diseñar procesos a gran escala, ya que suele existir una falta de consistencia entre los datos de procesos en discontinuo y de procesos en columna. Esta falta de concordancia de los datos entre los dos métodos de adsorción se debe a tres factores:

1. La adsorción en procesos en continuo no tiene lugar necesariamente bajo condiciones de equilibrio, ya que a veces el tiempo de contacto entre la disolución y el adsorbente no es suficiente para alcanzarlo.
2. Las isotermas no son capaces de predecir los posibles cambios químicos o biológicos que se puedan producir en el adsorbente.
3. Los adsorbentes no suelen alcanzar la saturación en las columnas comerciales (Crini & Badot, 2010).

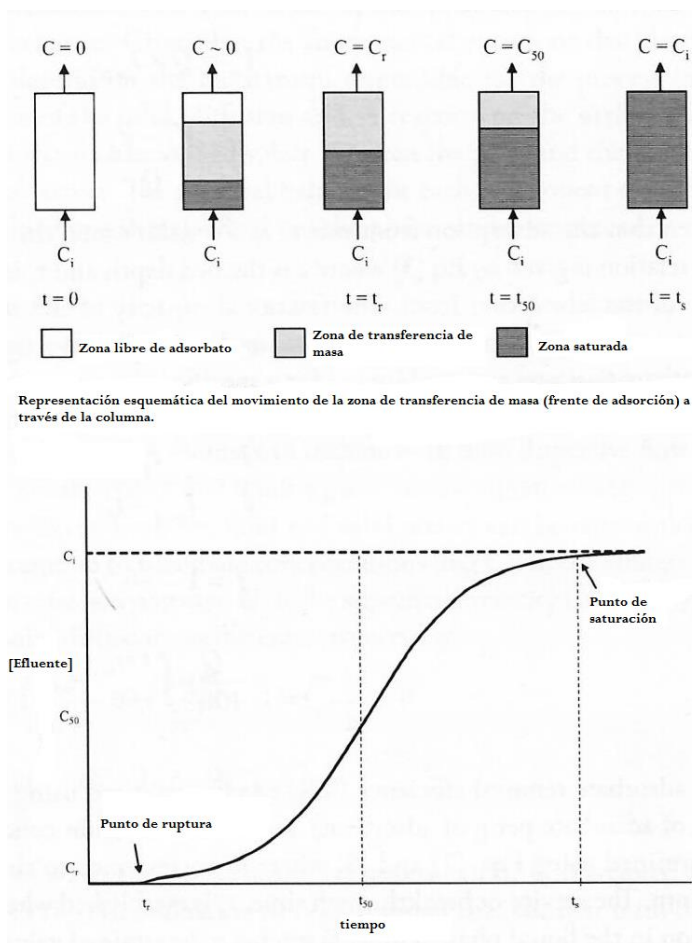
Por tanto, con el objetivo de conocer los parámetros para diseñar procesos de adsorción a escala industrial, se han desarrollado estudios de adsorción en columna con algunos de los materiales sintetizados para los estudios de esta tesis. Para la realización de estos ensayos se han utilizado columnas de lecho fijo. En trabajos previos a esta tesis, en este grupo de investigación se han llevado a cabo con éxito estudios en continuo con este tipo de columnas utilizando biomasa marina como adsorbente para la eliminación de varios contaminantes metálicos (Carro et al., 2013; Lodeiro et al., 2006a; Lodeiro et al., 2006c; Lopez-Garcia et al., 2010).

### **1.8.1. COLUMNAS DE LECHO FIJO:**

Este sistema está constituido por una columna en cuyo interior se encuentra empaquetado el adsorbente, la disolución se hace pasar a través de ella de manera que entra en contacto con el lecho del material. Los contaminantes presentes en la disolución se van eliminando gradualmente de la misma y a medida que ésta avanza a través de la columna, van apareciendo capas de adsorbente “limpio” que permiten continuar con el proceso de adsorción. De esta manera se consigue que la disolución salga de la columna completamente

libre de contaminantes o con concentraciones de los mismos prácticamente indetectables. Llega un momento en que la concentración de contaminante empieza a aumentar gradualmente en el efluente de salida hasta que iguala a la concentración de entrada, en ese momento se puede decir que el adsorbente está saturado (Volesky, 2003).

En procesos de adsorción en columna, el comportamiento del sistema contaminante-adsorbente suele expresarse a través de las denominadas curvas de ruptura. En estas gráficas se representa la sección de adsorción en el adsorbente de lecho fijo, lo que se conoce como zona de transferencia de masa mediante la relación de la concentración en el efluente frente al tiempo (Wase & Forster, 1997). La extensión de la zona de transferencia de masa varía desde el inicio hasta el final del proceso (donde abarca todo el lecho de adsorbente). A medida que la disolución contaminada va entrando en la columna, la zona de transferencia de masa se desplaza a través de ella y va saturando el adsorbente. Cuando la zona de transferencia de masa alcanza el final de la columna, la concentración de contaminante en el efluente de salida de la misma empieza a aumentar gradualmente, es lo que se conoce como su **punto de ruptura** o **tiempo de servicio**. En sentido práctico, puede decirse que en ese momento la “vida útil” de la columna ha terminado. Se considera que el adsorbente está saturado cuando la concentración de contaminante en el efluente de salida de la columna alcanza el 90-95% de la concentración del efluente de entrada (Crini & Badot, 2010; Volesky, 2003). En la **Figura 1.25** puede verse un esquema del proceso de transferencia de masa en una columna de lecho fijo, así como su respectiva curva de ruptura.



**Figura 1.25.** Esquema de un proceso de transferencia de masa en una columna de lecho fijo y su respectiva curva de ruptura (Crini & Badot, 2010).

Para conseguir un buen funcionamiento de la columna es importante tener en cuenta el tiempo de retención hidráulico ( $t_{th}$ ), es decir, el tiempo teórico de contacto entre el efluente y el adsorbente en la columna. Este parámetro puede calcularse con la siguiente expresión:

$$t_{rh} = \frac{V_{ads}}{K} \quad 1.76$$

donde  $V_{ads}$  es el volumen ocupado por el adsorbente en la columna y  $K$  es el caudal.  $V_{ads}$  puede calcularse estimando el volumen que ocupa el adsorbente en la columna:

$$V_{ads} = \pi r^2 h \quad 1.77$$

$r$  representa el radio de la columna y  $h$  es la altura del adsorbente en la misma.

En general, cuanto mayor es el tiempo de residencia, mayor es el grado de eliminación del contaminante, para que el proceso sea operativo hay que evitar alargarlo más de lo necesario. Los tiempos de residencia utilizados normalmente en procesos de adsorción con columnas de lecho fijo varían entre 15 y 30 minutos (Cooney, 1999).

Los sistemas de adsorción en continuo pueden ser sencillos o de una sola columna, o con varias columnas operando a la vez, en paralelo, en serie, o una combinación de ambas. Los sistemas de una sola columna se utilizan cuando en la curva de ruptura se observa un ascenso pronunciado desde el punto de ruptura, el adsorbente tiene un tiempo de vida suficiente como para que su sustitución o regeneración represente un coste mínimo dentro de todo el proceso, y cuando el coste del uso de otra columna no compensa económicamente.

Los sistemas en paralelo se utilizan cuando surgen problemas por la presión de flujo del efluente sobre el material adsorbente. Todas las columnas



reciben el mismo flujo de alimentación, por lo que la capacidad de adsorción del sistema aumenta considerablemente.

En los sistemas de columnas en serie, el efluente de una columna pasa a ser la alimentación de la siguiente. Estos sistemas se utilizan cuando se obtiene un ascenso gradual en la curva de ruptura o cuando se necesita una cantidad muy elevada de adsorbente para tratar volúmenes pequeños de efluente. A diferencia de los sistemas de una sola columna y de los sistemas en paralelo, cuando una de las columnas del sistema en serie se satura, se elimina del sistema y se coloca una nueva al final de la serie. De esta forma, el adsorbente se utiliza hasta su completa saturación y la eliminación del contaminante continúa en el resto de las columnas. Los costes de operación de este proceso suelen ser menores que los de los procesos de una sola columna o en paralelo (Wase & Forster, 1997).

## 1.9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abussaud, B., Asmaly, H.A., Ihsanullah, Saleh, T.A., Gupta, V.K., Laoui, T., Atieh, M.A. 2016. Sorption of phenol from waters on activated carbon impregnated with iron oxide, aluminum oxide and titanium oxide. *Journal of Molecular Liquids*, **213**, 351-359.
- Adil, S.F., Assal, M.E., Khan, M., Al-Warthan, A., Siddiqui, M.R.H., Liz-Marzan, L.M. 2015. Biogenic synthesis of metallic nanoparticles and prospects toward green chemistry. *Dalton Transactions*, **44**(21), 9709-9717.
- Aharoni, C., Sparks, D.L. 1991. Kinetics of Soil Chemical Reactions—A Theoretical Treatment. in: *Rates of Soil Chemical Processes*, (Eds.) D.L. Sparks, D.L. Suarez, Soil Science Society of America. Madison, WI, pp. 1-18.
- Ahmad, A., Mukherjee, P., Senapati, S., Mandal, D., Khan, M.I., Kumar, R., Sastry, M. 2003. Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles using the fungus *Fusarium oxysporum*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **28**(4), 313-318.
- Aksu, Z. 2005. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochemistry*, **40**(3-4), 997-1026.
- Alam, M.N., Roy, N., Mandal, D., Begum, N.A. 2013. Green chemistry for nanochemistry: exploring medicinal plants for the biogenic synthesis of metal NPs with fine-tuned properties. *RSC Advances*, **3**(30), 11935-11956.

- Ali, M., Kim, B., D. Belfield, K., Norman, D., Brennan, M., Ali, G.S. 2016. Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using *Artemisia absinthium* aqueous extract — A comprehensive study. *Materials Science and Engineering: C*, **58**, 359-365.
- Anandan, S., Sathish Kumar, P., Pugazhenthiran, N., Madhavan, J., Maruthamuthu, P. 2008. Effect of loaded silver nanoparticles on TiO<sub>2</sub> for photocatalytic degradation of Acid Red 88. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **92**(8), 929-937.
- Apak, R., Gorinstein, S., Boehm, V., Schaich, K.M., Ozyurek, M., Guclu, K. 2013. Methods of measurement and evaluation of natural antioxidant capacity/activity (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, **85**(5), 957-998.
- Arabatzis, I.M., Stergiopoulos, T., Bernard, M.C., Labou, D., Neophytides, S.G., Falaras, P. 2003. Silver-modified titanium dioxide thin films for efficient photodegradation of methyl orange. *Applied Catalysis B: Environmental*, **42**(2), 187-201.
- Aryal, M., Ziajova, M., Liakopoulou-Kyriakides, M. 2010. Study on arsenic biosorption using Fe(III)-treated biomass of *Staphylococcus xylosus*. *Chemical Engineering Journal*, **162**(1), 178-185.
- Ayoub, K., Nélieu, S., van Hullebusch, E.D., Maia-Grondard, A., Cassir, M., Bermond, A. 2011. TNT oxidation by Fenton reaction: Reagent ratio effect on kinetics and early stage degradation pathways. *Chemical Engineering Journal*, **173**(2), 309-317.
- Azizi, S., Ahmad, M.B., Namvar, F., Mohamad, R. 2014. Green biosynthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using brown marine

- macroalga *Sargassum muticum* aqueous extract. *Materials Letters*, **116**, 275-277.
- Azizian, S. 2004. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, **276**(1), 47-52.
- Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M., Adrian, D.D. 1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, **33**(11), 2469-2479.
- Balasundram, N., Sundram, K., Samman, S. 2006. Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. *Food Chemistry*, **99**(1), 191-203.
- Barriada, J.L., Caridad, S., Lodeiro, P., Herrero, R., Sastre de Vicente, M.E. 2009. Physicochemical characterisation of the ubiquitous bracken fern as useful biomaterial for preconcentration of heavy metals. *Bioresource Technology*, **100**, 1561-1567.
- Basso, M.C., Cerrella, E.G., Cukierman, A.L. 2002. Lignocellulosic materials as potential biosorbents of trace toxic metals from wastewater. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **41**(15), 3580-3585.
- Benfield, L.D., Judkins, J.F., Weand, B.L. 1982. *Process chemistry for water and wastewater treatment*. Prentice-Hall.
- Bertocchi, A.F., Ghiani, M., Peretti, R., Zucca, A. 2006. Red mud and fly ash for remediation of mine sites contaminated with As, Cd, Cu, Pb and Zn. *Journal of Hazardous Materials*, **134**(1-3), 112-119.
- Bhattacharyya, K.G., Gupta, S.S. 2008. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, **140**(2), 114-131.

- Bissen, M., Frimmel, F.H. 2003a. Arsenic - a review. Part 1: Occurrence, toxicity, speciation, mobility. *Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica*, **31**(1), 9-18.
- Bissen, M., Frimmel, F.H. 2003b. Arsenic - a review. Part II: Oxidation of arsenic and its removal in water treatment. *Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica*, **31**(2), 97-107.
- Biswas, A., Bayer, I.S., Biris, A.S., Wang, T., Dervishi, E., Faupel, F. 2012. Advances in top-down and bottom-up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects. *Advances in Colloid and Interface Science*, **170**(1-2), 2-27.
- Blois, M.S. 1958. Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. *Nature*, **181**(4617), 1199-1200.
- Boparai, H.K., Joseph, M., O'Carroll, D.M. 2013. Cadmium ( $\text{Cd}^{2+}$ ) removal by nano zerovalent iron: surface analysis, effects of solution chemistry and surface complexation modeling. *Environmental Science and Pollution Research*, **20**(9), 6210-6221.
- Boyd, G.E., Adamson, A.W., Myers Jr., L.S. 1947. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics. *Journal of the American Chemical Society*, **69**(11), 2836-2848.
- Braccini, I., Perez, S. 2001. Molecular basis of  $\text{Ca}^{2+}$ -induced gelation in alginates and pectins: The egg-box model revisited. *Biomacromolecules*, **2**(4), 1089-1096.
- Brand-Williams, W., Cuvelier, M.E., Berset, C. 1995. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT - Food Science and Technology*, **28**(1), 25-30.

- Burriel Martí, F., Arribas Jimeno, S., Lucena Conde, F., Hernández Méndez, J. 1985. *Química analítica cualitativa. 18th ed.* Thomson, Madrid.
- Burton, E.D., Bush, R.T., Johnston, S.G., Watling, K.M., Hocking, R.K., Sullivan, L.A., Parker, G.K. 2009. Sorption of Arsenic(V) and Arsenic(III) to Schwertmannite. *Environmental Science & Technology*, **43**(24), 9202-9207.
- Byrne, J.M., Muhamadali, H., Coker, V.S., Cooper, J., Lloyd, J.R. 2015. Scale-up of the production of highly reactive biogenic magnetite nanoparticles using *Geobacter sulfurreducens*. *Journal of the Royal Society Interface*, **12**(107), 10.
- Carro, L., Barriada, J.L., Herrero, R., Sastre de Vicente, M.E. 2013. Surface modifications of *Sargassum muticum* algal biomass for mercury removal: A physicochemical study in batch and continuous flow conditions. *Chemical Engineering Journal*, **229**, 378-387.
- Cengeloglu, Y., Tor, A., Ersoz, M., Arslan, G. 2006. Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud. *Separation and Purification Technology*, **51**(3), 374-378.
- Chandran, S.P., Chaudhary, M., Pasricha, R., Ahmad, A., Sastry, M. 2006. Synthesis of gold nanotriangles and silver nanoparticles using Aloe vera plant extract. *Biotechnology Progress*, **22**(2), 577-583.
- Chaturvedi, S., Dave, P.N. 2012. Removal of iron for safe drinking water. *Desalination*, **303**, 1-11.
- Choong, T.S.Y., Chuah, T.G., Robiah, Y., Gregory Koay, F.L., Azni, I. 2007. Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. *Desalination*, **217**(1-3), 139-166.

- Chowdhury, S.R., Yanful, E.K. 2010. Arsenic and chromium removal by mixed magnetite–maghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal. *Journal of Environmental Management*, **91**(11), 2238-2247.
- Chu, K.H., Hashim, M.A. 2007. Copper biosorption on immobilized seaweed biomass: Column breakthrough characteristics. *Journal of Environmental Sciences*, **19**(8), 928-932.
- Chutia, P., Kato, S., Kojima, T., Satokawa, S. 2009. Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, **162**(1), 440-447.
- Comisión Europea. 2008. Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 16 de diciembre de 2008 relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, por la que se modifican y derogan ulteriormente las directivas 82/176/CEE, 83/153/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE y 86/280/CEE del Consejo y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE, Diario Oficial de las Comunidades Europeas. Europa, pp. 84-97.
- Cooney, D.O. 1999. *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. CRC Press LLC.
- Coradin, T., Amoura, M., Roux, C., Livage, J., Flickinger, M.C. 2009. Biocers, Industrial Applications. in: *Encyclopedia of Industrial Biotechnology*, John Wiley & Sons, Inc.
- Cordero, B., Lodeiro, P., Herrero, R., Esteban Sastre de Vicente, M. 2004. Biosorption of Cadmium by *Fucus spiralis*. *Environmental Chemistry*, **1**(3), 180-187.

- Crini, G., Badot, P.M. 2010. *Sorption Processes and Pollution: Conventional and Non-conventional Sorbents for Pollutant Removal from Wastewaters*. Presses universitaires de Franche-Comté.
- Cui, Y.-W., Li, J., Du, Z.-F., Peng, Y.-Z. 2016. Cr(VI) Adsorption on Red Mud Modified by Lanthanum: Performance, Kinetics and Mechanisms. *PLOS ONE*, **11**(9), e0161780.
- Davis, T.A., Volesky, B., Mucci, A. 2003. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research*, **37**(18), 4311-4330.
- Depagne, C., Roux, C., Coradin, T. 2011. How to design cell-based biosensors using the sol-gel process. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **400**(4), 965-976.
- Diagboya, P.N., Olu-Owolabi, B.I., Adebowale, K.O. 2015. Synthesis of covalently bonded graphene oxide-iron magnetic nanoparticles and the kinetics of mercury removal. *RSC Advances*, **5**(4), 2536-2542.
- Do, M.H., Phan, N.H., Nguyen, T.D., Pham, T.T.S., Nguyen, V.K., Vu, T.T.T., Nguyen, T.K.P. 2011. Activated carbon/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle composite: Fabrication, methyl orange removal and regeneration by hydrogen peroxide. *Chemosphere*, **85**(8), 1269-1276.
- Evans, J.R., Davids, W.G., MacRae, J.D., Amirbahman, A. 2002. Kinetics of cadmium uptake by chitosan-based crab shells. *Water Research*, **36**(13), 3219-3226.
- Farooq, U., Kozinski, J.A., Khan, M.A., Athar, M. 2010. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature. *Bioresource Technology*, **101**(14), 5043-5053.



- Febrianto, J., Kosasih, A.N., Sunarso, J., Ju, Y.-H., Indraswati, N., Ismadji, S. 2009. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, **162**(2–3), 616-645.
- Fendorf, S., Eick, M.J., Grossl, P., Sparks, D.L. 1997. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite .1. Surface structure. *Environmental Science & Technology*, **31**(2), 315-320.
- Ferhat, M., Kadouche, S., Drouiche, N., Messaoudi, K., Messaoudi, B., Lounici, H. 2016. Competitive adsorption of toxic metals on bentonite and use of chitosan as flocculent coagulant to speed up the settling of generated clay suspensions. *Chemosphere*, **165**, 87-93.
- Folin, O., Ciocalteu, V. 1927. On tyrosine and tryptophane determinations in proteins. *Journal of Biological Chemistry*, **73**(2), 627-650.
- Genç-Fuhrman, H., Tjell, J.C., McConchie, D. 2004. Adsorption of Arsenic from Water Using Activated Neutralized Red Mud. *Environmental Science & Technology*, **38**(8), 2428-2434.
- Gerente, C., Lee, V.K.C., Cloirec, P.L., McKay, G. 2007. Application of Chitosan for the Removal of Metals From Wastewaters by Adsorption—Mechanisms and Models Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **37**(1), 41-127.
- Grace, M.A., Healy, M.G., Clifford, E. 2015. Use of industrial by-products and natural media to adsorb nutrients, metals and organic carbon from drinking water. *Science of The Total Environment*, **518–519**, 491-497.

- Grant, G.T., Morris, E.R., Rees, D.A., Smith, P.J.C., Thom, D. 1973. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations - Egg-Box model. *Febs Letters*, **32**(1), 195-198.
- Gülçin, İ. 2012. Antioxidant activity of food constituents: an overview. *Archives of Toxicology*, **86**(3), 345-391.
- Guo, X., Zhang, S., Shan, X.-q. 2008. Adsorption of metal ions on lignin. *Journal of Hazardous Materials*, **151**(1), 134-142.
- Gupta, V.K., Sharma, S. 2002. Removal of Cadmium and Zinc from Aqueous Solutions Using Red Mud. *Environmental Science & Technology*, **36**(16), 3612-3617.
- Gurung, M., Adhikari, B.B., Alam, S., Kawakita, H., Ohto, K., Inoue, K. 2013. Persimmon tannin-based new sorption material for resource recycling and recovery of precious metals. *Chemical Engineering Journal*, **228**, 405-414.
- Habuda-Stanić, M., Nujić, M. 2015. Arsenic removal by nanoparticles: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, **22**(11), 8094-8123.
- Haderlein, S.B., Weissmahr, K.W., Schwarzenbach, R.P. 1996. Specific adsorption of nitroaromatic explosives and pesticides to clay minerals. *Environmental Science & Technology*, **30**(2), 612-622.
- Han, C., Liu, H., Chen, H., Zhang, L., Wan, G., Shan, X., Deng, J., Luo, Y. 2016. Adsorption performance and mechanism of As(V) uptake over mesoporous Y–Al binary oxide. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **65**, 204-211.

- Harmita, H., Karthikeyan, K.G., Pan, X. 2009. Copper and cadmium sorption onto kraft and organosolv lignins. *Bioresource Technology*, **100**(24), 6183-6191.
- He, J., Bardelli, F., Gehin, A., Silvester, E., Charlet, L. 2016. Novel chitosan goethite bionanocomposite beads for arsenic remediation. *Water Research*, **101**, 1-9.
- He, J.S., Chen, J.P. 2014. A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. *Bioresource Technology*, **160**, 67-78.
- Herrero, R., Cordero, B., Lodeiro, P., Rey-Castro, C., Sastre de Vicente, M.E. 2006. Interactions of cadmium(II) and protons with dead biomass of marine algae *Fucus* sp. *Marine Chemistry*, **99**(1-4), 106-116.
- Ho, Y.-S., McKay, G. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, **34**(5), 451-465.
- HoungAloune, S., Kawaai, T., Hiroyoshi, N., Ito, M. 2014. Study on schwertmannite production from copper heap leach solutions and its efficiency in arsenic removal from acidic sulfate solutions. *Hydrometallurgy*, **147-148**, 30-40.
- HRW. 2016. Nepotism and Neglect. The failing response to arsenic in the drinking water of Bangladesh's rural poor., (Ed.) H.R. Watch.
- Hu, M.Z.C., Reeves, M. 1997. Biosorption of uranium by *Pseudomonas aeruginosa* Strain CSU Immobilized in a novel matrix. *Biotechnology Progress*, **13**(1), 60-70.
- Hughes, M.F. 2002. Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. *Toxicology Letters*, **133**(1), 1-16.

- Ibrahim, H.M.M., Hassan, M.S. 2016. Characterization and antimicrobial properties of cotton fabric loaded with green synthesized silver nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, **151**, 841-850.
- Janoš, P., Buchtová, H., Rýznarová, M. 2003. Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash. *Water Research*, **37**(20), 4938-4944.
- Järup, L. 2003. Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*, **68**(1), 167-182.
- Ju-Nam, Y., Lead, J.R. 2008. Manufactured nanoparticles: An overview of their chemistry, interactions and potential environmental implications. *Science of The Total Environment*, **400**(1-3), 396-414.
- Kharissova, O.V., Dias, H.V.R., Kharisov, B.I., Pérez, B.O., Pérez, V.M.J. 2013. The greener synthesis of nanoparticles. *Trends in Biotechnology*, **31**(4), 240-248.
- King, A.M.Y., Young, G. 1999. Characteristics and Occurrence of Phenolic Phytochemicals. *Journal of the American Dietetic Association*, **99**(2), 213-218.
- Kinniburgh, D.G. 1986. General purpose adsorption isotherms. *Environmental Science & Technology*, **20**(9), 895-904.
- Klika, Z., Seidlerová, J., Valášková, M., Kliková, C., Kolomazník, I. 2016. Uptake of Ce(III) and Ce(IV) on montmorillonite. *Applied Clay Science*, **132-133**, 41-49.
- Kohn, R. 1975. Ion binding on polyuronates - alginate and pectin. *Pure and Applied Chemistry*, **42**(3), 371-397.

- Kovacic, P., Somanathan, R. 2014. Nitroaromatic compounds: Environmental toxicity, carcinogenicity, mutagenicity, therapy and mechanism. *Journal of Applied Toxicology*, **34**(8), 810-824.
- Kowshik, M., Ashtaputre, S., Kharrazi, S., Vogel, W., Urban, J., Kulkarni, S.K., Paknikar, K.M. 2003. Extracellular synthesis of silver nanoparticles by a silver-tolerant yeast strain MKY3. *Nanotechnology*, **14**(1), 95-100.
- Kumar, C.G., Mamidyala, S.K. 2011. Extracellular synthesis of silver nanoparticles using culture supernatant of *Pseudomonas aeruginosa*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **84**(2), 462-466.
- Labulo, A.H., Adesuji, E.T., Dedeke, O.A., Bodede, O.S., Oseghale, C.O., Moodley, R., Nyamori, V.O., Dare, E.O., Adegoke, O.A. 2016. A dual-purpose silver nanoparticles biosynthesized using aqueous leaf extract of *Detarium microcarpum*: An under-utilized species. *Talanta*, **160**, 735-744.
- Levine, I.N. 2004. *Físicoquímica. 5a ed.* McGraw-Hill, Madrid.
- Li, C., Wang, X., Chen, F., Zhang, C., Zhi, X., Wang, K., Cui, D. 2013. The antifungal activity of graphene oxide–silver nanocomposites. *Biomaterials*, **34**(15), 3882-3890.
- Li, L., Fan, M., Brown, R.C., Van Leeuwen, J., Wang, J., Wang, W., Song, Y., Zhang, P. 2006. Synthesis, Properties, and Environmental Applications of Nanoscale Iron-Based Materials: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **36**(5), 405-431.

- Lin, S.-H., Juang, R.-S. 2002. Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*, **92**(3), 315-326.
- Liu, Y., Naidu, R., Ming, H. 2011. Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases. *Geoderma*, **163**(1–2), 1-12.
- Lodeiro, P., Cordero, B., Barriada, J.L., Herrero, R., Sastre de Vicente, M.E. 2005. Biosorption of cadmium by biomass of brown marine macroalgae. *Bioresource Technology*, **96**(16), 1796-1803.
- Lodeiro, P., Fuentes, A., Herrero, R., Sastre de Vicente, M.E. 2008. Cr(III) binding by surface polymers in natural biomass: the role of carboxylic groups. *Environmental Chemistry*, **5**(5), 355-365.
- Lodeiro, P., Herrero, R., Sastre de Vicente, M.E. 2006a. Batch desorption studies and multiple sorption–regeneration cycles in a fixed-bed column for Cd(II) elimination by protonated *Sargassum muticum*. *Journal of Hazardous Materials*, **137**(3), 1649-1655.
- Lodeiro, P., Herrero, R., Sastre de Vicente, M.E. 2006b. Thermodynamic and kinetic aspects on the biosorption of cadmium by low cost materials: A review. *Environmental Chemistry*, **3**(6), 400-418.
- Lodeiro, P., Herrero, R., Sastre de Vicente, M.E. 2006c. The use of protonated *Sargassum muticum* as biosorbent for cadmium removal in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, **137**(1), 244-253.
- Lodeiro, P., Kwan, S.M., Perez, J.T., González, L.F., Gérente, C., Andrés, Y., McKay, G. 2013. Novel Fe loaded activated carbons with tailored properties for As(V) removal: Adsorption study correlated with carbon surface chemistry. *Chemical Engineering Journal*, **215–216**, 105-112.

- Lopez-Garcia, M., Lodeiro, P., Barriada, J.L., Herrero, R., Sastre de Vicente, M.E. 2010. Reduction of Cr (VI) levels in solution using bracken fern biomass: Batch and column studies. *Chemical Engineering Journal*, **165**(2), 517-523.
- Lopez-Garcia, M., Lodeiro, P., Herrero, R., Barriada, J.L., Rey-Castro, C., David, C., Sastre de Vicente, M.E. 2013. Experimental evidences for a new model in the description of the adsorption-coupled reduction of Cr(VI) by protonated banana skin. *Bioresource Technology*, **139**, 181-189.
- Lopez-Garcia, M., Lodeiro, P., Herrero, R., Sastre de Vicente, M.E. 2012. Cr(VI) removal from synthetic and real wastewaters: The use of the invasive biomass *Sargassum muticum* in batch and column experiments. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **18**(4), 1370-1376.
- Lu, A.-H., Salabas, E.L., Schüth, F. 2007. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie International Edition*, **46**(8), 1222-1244.
- Luo, X., Wang, C., Luo, S., Dong, R., Tu, X., Zeng, G. 2012. Adsorption of As(III) and As(V) from water using magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-reduced graphite oxide–MnO<sub>2</sub> nanocomposites. *Chemical Engineering Journal*, **187**, 45-52.
- Ma, S.-h., Wen, Z.-g., Chen, J.-n., Zheng, S.-l. 2009. An environmentally friendly design for low-grade diasporic-bauxite processing. *Minerals Engineering*, **22**(9–10), 793-798.
- Mahan, C.A., Holcombe, J.A. 1992. Immobilization of algae cells on silica gel and their characterization for trace metal preconcentration. *Analytical Chemistry*, **64**(17), 1933-1939.

- Makarov, V.V., Makarova, S.S., Love, A.J., Sinitsyna, O.V., Dudnik, A.O., Yaminsky, I.V., Taliansky, M.E., Kalinina, N.O. 2014. Biosynthesis of stable iron oxide nanoparticles in aqueous extracts of *Hordeum vulgare* and *Rumex acetosa* plants. *Langmuir*, **30**(20), 5982-5988.
- Mall, I.D., Srivastava, V.C., Agarwal, N.K., Mishra, I.M. 2005. Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: Kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Chemosphere*, **61**(4), 492-501.
- Manahan, S.E. 2004. *Environmental Chemistry*. 8<sup>th</sup> ed. CRC Press.
- Mandal, B.K., Suzuki, K.T. 2002. Arsenic round the world: a review. *Talanta*, **58**(1), 201-235.
- Mandal, D., Bolander, M.E., Mukhopadhyay, D., Sarkar, G., Mukherjee, P. 2006. The use of microorganisms for the formation of metal nanoparticles and their application. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **69**(5), 485-492.
- Masue, Y., Loeppert, R.H., Kramer, T.A. 2007. Arsenate and Arsenite Adsorption and Desorption Behavior on Coprecipitated Aluminum:Iron Hydroxides. *Environmental Science & Technology*, **41**(3), 837-842.
- Mayo, J.T., Yavuz, C., Yean, S., Cong, L., Shipley, H., Shiple, H., Yu, W., Falkner, J., Kan, A., Tomson, M., Colvin, V.L. 2007. The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal. *Science and technology of advanced materials*, **8**(1-2), 71-75.
- Merian, E., Clarkson, T.W. 1991. *Metals and their compounds in the environment: occurrence, analysis, and biological relevance*. Weinheim : VCH.



- Ministerio de Agricultura Alimentación y Medio Ambiente. 2015. RD 817/2015 de 11 de septiembre por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental, Boletín Oficial del Estado. España, pp. 80582-80677.
- Ministerio de Presidencia. 2003. Real Decreto 140/2003, de 7 de Febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, Vol. BOE num. 45, Boletín Oficial del Estado, pp. 7228-7245.
- Miretzky, P., Cirelli, A.F. 2010. Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, **180**(1-3), 1-19.
- Miretzky, P., Cirelli, A.F. 2009. Hg(II) removal from water by chitosan and chitosan derivatives: A review. *Journal of Hazardous Materials*, **167**(1-3), 10-23.
- Mohan, D., Pittman Jr., C.U. 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, **142**, 1-53.
- Muthukumar, H., Matheswaran, M. 2015. *Amaranthus spinosus* leaf extract mediated FeO nanoparticles: physicochemical traits, photocatalytic and antioxidant activity. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **3**(12), 3149-3156.
- Nadagouda, M.N., Iyanna, N., Lalley, J., Han, C., Dionysiou, D.D., Varma, R.S. 2014. Synthesis of Silver and Gold Nanoparticles Using

- Antioxidants from Blackberry, Blueberry, Pomegranate, and Turmeric Extracts. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2**(7), 1717-1723.
- Narayanan, K.B., Sakthivel, N. 2010. Biological synthesis of metal nanoparticles by microbes. *Advances in Colloid and Interface Science*, **156**(1–2), 1-13.
- Nayak, R.R., Pradhan, N., Behera, D., Pradhan, K.M., Mishra, S., Sukla, L.B., Mishra, B.K. 2011. Green synthesis of silver nanoparticle by *Penicillium purpurogenum* NPMF: the process and optimization. *Journal of Nanoparticle Research*, **13**(8), 3129-3137.
- Nowack, B., Bucheli, T.D. 2007. Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. *Environmental Pollution*, **150**(1), 5-22.
- Özcan, A.S., Özcan, A. 2004. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, **276**(1), 39-46.
- Peralta-Videa, J.R., Zhao, L., Lopez-Moreno, M.L., de la Rosa, G., Hong, J., Gardea-Torresdey, J.L. 2011. Nanomaterials and the environment: A review for the biennium 2008–2010. *Journal of Hazardous Materials*, **186**(1), 1-15.
- Percival, E., McDowell, R.H. 1967. *Chemistry and enzymology of marine algal polysaccharides*. Academic Press.
- Pereira, A.S., Ferreira, G., Caetano, L., Martines, M.A.U., Padilha, P.M., Santos, A., Castro, G.R. 2010. Preconcentration and determination of Cu(II) in a fresh water sample using modified silica gel as a solid-phase extraction adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, **175**(1–3), 399-403.

- Perić, J., Trgo, M., Vukojević Medvidović, N. 2004. Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite—a comparison of adsorption isotherms. *Water Research*, **38**(7), 1893-1899.
- Pillai, C.K.S., Paul, W., Sharma, C.P. 2009. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. *Progress in Polymer Science*, **34**(7), 641-678.
- Pisoschi, A.M., Negulescu, G.P. 2011. Methods for total antioxidant activity determination: A review. *Biochemistry and Analytical Biochemistry*, **1**(1).
- Pradeep, T., Anshup. 2009. Noble metal nanoparticles for water purification: A critical review. *Thin Solid Films*, **517**(24), 6441-6478.
- Prajapati, S.S., Najar, P.A.M., Tangde, V.M. 2016. Removal of phosphate using red mud: an environmentally hazardous waste by-product of alumina industry. *Advances in Physical Chemistry*, **2016**, 9.
- Quideau, S., Deffieux, D., Douat-Casassus, C., Pouysegou, L. 2011. Plant Polyphenols: Chemical Properties, Biological Activities, and Synthesis. *Angewandte Chemie-International Edition*, **50**(3), 586-621.
- Rajan, R., Chandran, K., Harper, S.L., Yun, S.-I., Kalaichelvan, P.T. 2015. Plant extract synthesized silver nanoparticles: An ongoing source of novel biocompatible materials. *Industrial Crops and Products*, **70**, 356-373.
- Ramachandran, S., Coradin, T., Jain, P.K., Verma, S.K. 2009. *Nostoc calcicola* immobilized in silica-coated calcium alginate and silica gel for applications in heavy metal biosorption. *Silicon*, **1**(4), 215-223.

- Raman, C.D., Kanmani, S. 2016. Textile dye degradation using nano zero valent iron: A review. *Journal of Environmental Management*, **177**, 341-355.
- Ramesh, A., Hasegawa, H., Maki, T., Ueda, K. 2007. Adsorption of inorganic and organic arsenic from aqueous solutions by polymeric Al/Fe modified montmorillonite. *Separation and Purification Technology*, **56**(1), 90-100.
- Rangel-Mendez, J.R., Monroy-Zepeda, R., Leyva-Ramos, E., Diaz-Flores, P.E., Shirai, K. 2009. Chitosan selectivity for removing cadmium (II), copper (II), and lead (II) from aqueous phase: pH and organic matter effect. *Journal of Hazardous Materials*, **162**(1), 503-511.
- Rao, S.V.S., Lal, K.B., Narasimhan, S.V., Ahmed, J. 1999. Copper ferrocyanide — polyurethane foam as a composite ion exchanger for removal of radioactive cesium. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **240**(1), 269-276.
- Rinaudo, M. 2006. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*, **31**(7), 603-632.
- Rodgers, J.D., Bunce, N.J. 2001. Treatment methods for the remediation of nitroaromatic explosives. *Water Research*, **35**(9), 2101-2111.
- Rubinos, D.A. 2008. Utilización de lodos rojos de bauxita en la contención e inactivación de residuos tóxicos y peligroso, Univ Santiago de Compostela.
- Rubinos, D.A., Barral, M.T. 2015. Use of red mud (bauxite residue) for the retention of aqueous inorganic mercury(II). *Environmental Science and Pollution Research*, **22**(22), 17550-17568.

- Sahu, M.K., Patel, R.K. 2015. Removal of safranin-O dye from aqueous solution using modified red mud: kinetics and equilibrium studies. *RSC Advances*, **5**(96), 78491-78501.
- Saifuddin, N., Wong, C.W., Yasumira, A.A.N. 2009. Rapid Biosynthesis of Silver Nanoparticles Using Culture Supernatant of Bacteria with Microwave Irradiation. *E-Journal of Chemistry*, **6**(1), 61-70.
- Salman, M., Athar, M., Farooq, U. 2015. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions using indigenous and modified lignocellulosic materials. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, **14**(2), 211-228.
- Salunke, B.K., Sawant, S.S., Lee, S.I., Kim, B.S. 2015. Comparative study of MnO<sub>2</sub> nanoparticle synthesis by marine bacterium *Saccharophagus degradans* and yeast *Saccharomyces cerevisiae*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **99**(13), 5419-5427.
- Sankararamkrishnan, N., Chauhan, D., Dwivedi, J. 2016. Synthesis of functionalized carbon nanotubes by floating catalytic chemical vapor deposition method and their sorption behavior toward arsenic. *Chemical Engineering Journal*, **284**, 599-608.
- Shah, M., Fawcett, D., Sharma, S., Tripathy, S.K., Poinern, G.E.J. 2015. Green synthesis of metallic nanoparticles via biological entities. *Materials*, **8**(11), 7278-7308.
- Shan, C., Tong, M. 2013. Efficient removal of trace arsenite through oxidation and adsorption by magnetic nanoparticles modified with Fe–Mn binary oxide. *Water Research*, **47**(10), 3411-3421.

- Shankar, S.S., Rai, A., Ankamwar, B., Singh, A., Ahmad, A., Sastry, M. 2004. Biological synthesis of triangular gold nanoprisms. *Nature Materials*, **3**(7), 482-488.
- Shin, K.-H., Cha, D.K. 2008. Microbial reduction of nitrate in the presence of nanoscale zero-valent iron. *Chemosphere*, **72**(2), 257-262.
- Shirzad-Siboni, M., Jafari, S.J., Giahi, O., Kim, I., Lee, S.-M., Yang, J.-K. 2014. Removal of acid blue 113 and reactive black 5 dye from aqueous solutions by activated red mud. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **20**(4), 1432-1437.
- Shukla, S.R., Pai, R.S. 2005. Adsorption of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) on modified jute fibres. *Bioresource Technology*, **96**(13), 1430-1438.
- Sidiras, D., Politi, D., Batzias, F., Boukos, N. 2013. Efficient removal of hexavalent chromium from aqueous solutions using autohydrolyzed Scots Pine (*Pinus Sylvestris*) sawdust as adsorbent. *International Journal of Environmental Science and Technology*, **10**(6), 1337-1348.
- Singleton, V.L., Rossi, J.A. 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, **16**(3), 144-158.
- Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G. 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, **17**(5), 517-568.
- Smičiklas, I., Smiljanić, S., Perić-Grujić, A., Šljivić-Ivanović, M., Antonović, D. 2013. The influence of citrate anion on Ni(II) removal by raw red mud from aluminum industry. *Chemical Engineering Journal*, **214**, 327-335.

- Soltmann, U., Matys, S., Kieszig, G., Pompe, W., Bottcher, H. 2010. Algae-Silica Hybrid Materials for Biosorption of Heavy Metals. *Journal of Water Resource and Protection*, **2**, 115-122.
- Song, J.Y., Kwon, E.-Y., Kim, B.S. 2009. Biological synthesis of platinum nanoparticles using Diopyros kaki leaf extract. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, **33**(1), 159.
- Sprynskyy, M., Buszewski, B., Terzyk, A.P., Namieśnik, J. 2006. Study of the selection mechanism of heavy metal ( $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , and  $Cd^{2+}$ ) adsorption on clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, **304**(1), 21-28.
- Srivastava, V.C., Swamy, M.M., Mall, I.D., Prasad, B., Mishra, I.M. 2006. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **272**(1-2), 89-104.
- Stefaniuk, M., Oleszczuk, P., Ok, Y.S. 2016. Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications. *Chemical Engineering Journal*, **287**, 618-632.
- Stone, V., Nowack, B., Baun, A., van den Brink, N., von der Kammer, F., Dusinska, M., Handy, R., Hankin, S., Hasselov, M., Joner, E., Fernandes, T.F. 2010. Nanomaterials for environmental studies: Classification, reference material issues, and strategies for physico-chemical characterisation. *Science of the Total Environment*, **408**(7), 1745-1754.
- Stumm, W., Morgan, J.J. 2013. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. Wiley.

- Sud, D., Mahajan, G., Kaur, M.P. 2008. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - A review. *Bioresource Technology*, **99**(14), 6017-6027.
- Sudha Bai, R., Abraham, T.E. 2003. Studies on chromium(VI) adsorption-desorption using immobilized fungal biomass. *Bioresource Technology*, **87**(1), 17-26.
- Tang, W., Su, Y., Li, Q., Gao, S., Shang, J.K. 2013. Superparamagnetic magnesium ferrite nanoadsorbent for effective arsenic (III, V) removal and easy magnetic separation. *Water Research*, **47**(11), 3624-3634.
- Tejado, A., Peña, C., Labidi, J., Echeverria, J.M., Mondragon, I. 2007. Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. *Bioresource Technology*, **98**(8), 1655-1663.
- Tondi, G., Oo, C.W., Pizzi, A., Trosa, A., Thevenon, M.F. 2009. Metal adsorption of tannin based rigid foams. *Industrial Crops and Products*, **29**(2-3), 336-340.
- Tor, A., Cengeloglu, Y., Ersoz, M. 2009. Increasing the phenol adsorption capacity of neutralized red mud by application of acid activation procedure. *Desalination*, **242**(1), 19-28.
- Trokhimenko, O.M., Sukhan, V.V., Nabivanets, B.I., Ishchenko, V.B. 2000. Sorption preconcentration of thallium(I) on polyurethane foam modified with molybdophosphate. *Journal of Analytical Chemistry*, **55**(7), 626-629.
- U.S.Government. 1972. Federal Water Pollution Control Act. in: *33 U.S.C 1251*.



- US-EPA. 2007. Nanotechnology White Paper. U.S. Environmental Protection Agency Report, (Ed.) EPA. Washington DC 20460, USA.
- US-EPA. 2001. National primary drinking water regulations; arsenic and clarification to compliance and new source contaminants monitoring. Final Rule., (Ed.) U.E.P. Agency, Vol. 66FR6976, Federal Resgister, pp. 6976-7066.
- US-EPA. 2014. Technical Fact Sheet-2,4,6-Trinitrotoluene (TNT), (Ed.) U.-E.P. Agency, Vol. 505-F-14-009, pp. 1-8.
- Vázquez, G., González-Álvarez, J., Freire, S., López-Lorenzo, M., Antorrena, G. 2002. Removal of cadmium and mercury ions from aqueous solution by sorption on treated *Pinus pinaster* bark: kinetics and isotherms. *Bioresource Technology*, **82**(3), 247-251.
- Volesky, B. 2003. *Sorption and biosorption*. BV Sorbex, St. Lambert, Quebec.
- Volesky, B., Holan, Z.R. 1995. Biosorption of heavy-metals. *Biotechnology Progress*, **11**(3), 235-250.
- Wang, J., Chen, C. 2009. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*, **27**(2), 195-226.
- Wang, S., Ang, H.M., Tadó, M.O. 2008. Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes. *Chemosphere*, **72**(11), 1621-1635.
- Wang, S., Mulligan, C.N. 2006. Natural attenuation processes for remediation of arsenic contaminated soils and groundwater. *Journal of Hazardous Materials*, **138**(3), 459-470.

- Wang, S., Mulligan, C.N. 2008. Speciation and surface structure of inorganic arsenic in solid phases: A review. *Environment International*, **34**(6), 867-879.
- Wang, Z., Fang, C., Megharaj, M. 2014. Characterization of iron–polyphenol nanoparticles synthesized by three plant extracts and their fenton oxidation of azo dye. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2**(4), 1022-1025.
- Wase, D.A.J., Forster, C.F. 1997. *Biosorbents for metal ions*. Taylor & Francis, London ; Bristol, Pa.
- Wijffels, R.H. 2001. *Immobilized cells*. Springer-Verlag, Berlin.
- World Health Organization. 2011. *Guidelines for drinking-water quality*. 4th ed.
- Xie, J., Lee, J.Y., Wang, D.I.C., Ting, Y.P. 2007. Identification of Active Biomolecules in the High-Yield Synthesis of Single-Crystalline Gold Nanoplates in Algal Solutions. *Small*, **3**(4), 672-682.
- Xiu, Z.-m., Jin, Z.-h., Li, T.-l., Mahendra, S., Lowry, G.V., Alvarez, P.J.J. 2010. Effects of nano-scale zero-valent iron particles on a mixed culture dechlorinating trichloroethylene. *Bioresource Technology*, **101**(4), 1141-1146.
- Xu, L., Wang, J. 2012. Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, **123–124**, 117-126.
- Xu, P., Zeng, G.M., Huang, D.L., Feng, C.L., Hu, S., Zhao, M.H., Lai, C., Wei, Z., Huang, C., Xie, G.X., Liu, Z.F. 2012. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. *Science of The Total Environment*, **424**, 1-10.

- Yang, X., Li, Q., Wang, H., Huang, J., Lin, L., Wang, W., Sun, D., Su, Y., Opiyo, J.B., Hong, L., Wang, Y., He, N., Jia, L. 2010. Green synthesis of palladium nanoparticles using broth of *Cinnamomum camphora* leaf. *Journal of Nanoparticle Research*, **12**(5), 1589-1598.
- Yang, X., Qin, J., Jiang, Y., Chen, K., Yan, X., Zhang, D., Li, R., Tang, H. 2015. Fabrication of P25/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/graphene oxide heterostructures for enhanced solar photocatalytic degradation of organic pollutants and bacteria. *Applied Catalysis B: Environmental*, **166–167**, 231-240.
- Yusof, A.M., Malek, N.A.N.N. 2009. Removal of Cr(VI) and As(V) from aqueous solutions by HDTMA-modified zeolite Y. *Journal of Hazardous Materials*, **162**(2–3), 1019-1024.
- Zhang, F., Wang, X., Xionghui, J., Ma, L. 2016. Efficient arsenate removal by magnetite-modified water hyacinth biochar. *Environmental Pollution*, **216**, 575-583.
- Zhang, X., Zhang, P., Wu, Z., Zhang, L., Zeng, G., Zhou, C. 2013. Adsorption of methylene blue onto humic acid-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **435**, 85-90.
- Zhong, L.S., Hu, J.S., Liang, H.P., Cao, A.M., Song, W.G., Wan, L.J. 2006. Self-Assembled 3D Flowerlike Iron Oxide Nanostructures and Their Application in Water Treatment. *Advanced Materials*, **18**(18), 2426-2431.
- Zhu, H., Jia, Y., Wu, X., Wang, H. 2009. Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, **172**(2–3), 1591-1596.

## **2. OBJETIVOS**

---



## OBJETIVOS

El principal objetivo de esta tesis doctoral es el estudio de la eliminación de arsénico en aguas contaminadas mediante procesos de adsorción. El estudio y control de todos los factores que afectan al proceso de adsorción es fundamental para obtener un conocimiento completo del mismo, para ello se han establecido los siguientes objetivos parciales:

1. Realización de estudios de adsorción de arsénico con materiales de bajo coste para comprobar su eficacia en la eliminación del mismo.
2. Síntesis de materiales híbridos mediante la inmovilización de adsorbentes de bajo coste en distintas matrices porosas. El estudio de la optimización y caracterización de los nuevos materiales constituye una parte importante de todo el trabajo a realizar.
3. Realización de estudios de adsorción de arsénico con los nuevos materiales híbridos sintetizados y comparación de su eficacia con la de los materiales originales.
4. Estudio de los parámetros físico-químicos que afectan al proceso de adsorción del metaloide con cada uno de los materiales híbridos sintetizados.
5. Aplicación de los materiales híbridos a estudios de adsorción en continuo con el objetivo de comprobar la viabilidad de los mismos para la eliminación del contaminante a escala industrial.



**3. ACHIEVING SUB-10 PPB ARSENIC LEVELS  
WITH IRON BASED BIOMASS-SILICA GEL  
COMPOSITES**

---



This study was published in *Chemical Engineering Journal*, 279 (2015) 1-8

### 3.1. ABSTRACT

This work reports results of the synthesis of new composites for arsenic uptake from solution. Initial screening of materials was done to adequately choose the components of composites. Keeping in mind arsenic affinity for (hydro)oxides of metal cations, particularly iron-based, As(V) sorption experiments were carried out using various biomaterials treated with iron (II) solutions. Binding equilibrium between two biomaterials (fern, *Pteridium aquilinum*, and *F. vesiculosus*) and Fe(II) was accurately described in terms of Langmuir-Freundlich model. An immobilization method with a silica gel matrix was developed in order to solve operational problems of biomass in aqueous solution. Therefore, composites synthesis was carried out in two steps: biomass immobilization by the sol-gel process and loading of gels with Fe(II) solutions of two different concentrations (200 and 400 mg L<sup>-1</sup>). Composites surface was characterized by SEM and EDS analysis. Batch experiments were done with composites to evaluate arsenic sorption capacity. Results showed the high capacity of the new materials for arsenic uptake, especially the composites with the higher content of Fe(II). Cadmium sorption experiments were also developed to prove the capacity of composites to uptake other metals after arsenic sorption, so suggesting an additional application for arsenic loaded sorbents before final disposal.

### 3.2. INTRODUCTION

Arsenic is a well-known pollutant; its appearance in natural waters is a worldwide problem. The most common forms of arsenic in waters are arsenite ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ) and arsenate ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ). Arsenates are stable under aerobic or oxidant conditions while arsenites are stable under anaerobic or reducing conditions. Nowadays, arsenic contamination has been detected in several countries such as Canada, USA, Hungary, Argentina, China, India or Bangladesh (Mohan & Pittman Jr., 2007). The leaching process of the arsenic contained in rocks and sediments and other process like geochemical reactions, volcanic emissions and biological activity constitute a natural source of arsenic. However, arsenic occurrence in water is not only related to natural processes but also is due to anthropogenic activities like smelting of metal ores, combustion of fossil fuels or use of arsenic pesticides and wood preservative agents (Choong et al., 2007; Mohan & Pittman Jr., 2007).

In many areas of the world, chiefly in South Asia, arsenic toxicity is a major health problem (Bhattacharya et al., 2007). Different effects like vomiting, abdominal pain and bloody diarrhoea, have been reported from acute arsenic poisoning in human. Long term arsenic exposure or chronic arsenicosis results in muscular weakness, pigmentation changes, nausea and also skin, lung, bladder and kidney cancer (Choong et al., 2007; Mohan & Pittman Jr., 2007). In fact, arsenic is the only carcinogen with a proved toxicity in humans by both inhalation and ingestion (Bhattacharya et al., 2007). In 1993, the World Health Organization (WHO) revised the guideline for arsenic lowering the recommended value from 50 to 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  (50 to 10 ppb), this guideline was

adopted by the US-EPA in 2001. However, there are still some countries that retain the previous guideline value (Choong et al., 2007; Mohan & Pittman Jr., 2007; US-EPA, 2001; World Health Organization, 2011).

There are several methods to remove heavy metals from waters; the main technologies used in arsenic removal are chemical and air oxidation, coagulation, ion-exchange, sorption and membrane techniques. Most of them are only effective to remove one of the arsenic anions (As(III) or As(V)), they produce toxic sludge or are very expensive (Mohan & Pittman Jr., 2007). Sorption with low cost materials arises as an alternative removal technology for arsenic treatment.

Data from a number of studies show the natural attenuation of arsenic in water through its sorption onto ubiquitous solid phases such as (hydro)oxides of Fe, Al and Mn. Both As(III) and As(V) bind the (hydro)oxides and form inner-sphere complexes on the sorbent by ligand exchange with OH and OH<sub>2</sub> surface functional groups. Outer-sphere complexes may also form with As(III) by electrostatic interactions on the sorbents surface, however inner-sphere complexes are stronger and make the immobilization more stable (Fendorf et al., 1997; Wang & Mulligan, 2006). Keeping in mind the natural affinity of arsenic for iron (hydro)oxides, several sorption studies were carried out using different iron compounds as sorbents: red muds, zero-valent iron, iron (hydro)oxide-loaded cellulose beads, iron-loaded activated carbons, etc (Castaldi et al., 2010; Escudero et al., 2009; Guan et al., 2008; Lodeiro et al., 2013; Mohan & Pittman Jr., 2007; Tang et al., 2013).

Negative surface charges of biomaterials like algae, fern and many others, appear in a wide range of pH. These negative charges determine a well know capacity to remove cationic heavy metals from waters by biosorption processes (Bailey et al., 1999; Volesky, 2003; Wase & Forster, 1997), but they show a low affinity to anions as it happens in arsenic sorption (Sari et al., 2011). This work tackles the formation of new composites with biomaterials and iron in order to obtain a sorbent for complex effluents containing As and other metals.

One of the main drawbacks of the biosorption processes is the tendency of some biomaterials to swell or break up in solution, leading to operational problems like pressure fluctuations or column clogging. Biomass immobilization onto porous solids is a good way to avoid the problem of swelling and to enhance certain properties of the materials such as its stability and mechanical strength. In addition, the use of an immobilised biomaterial allows re-using the biomass and makes easier its separation from the solution. Besides since particle size is controlled, high flow rates can be achieved (Chu & Hashim, 2007; Wase & Forster, 1997). However, the immobilization process may also have some disadvantages like the reduction of biomass sorption capacity by blocking its binding sites or the deceleration of sorption kinetics (Volesky, 2003).

The choice of the immobilization matrix is an important step to the sorption process because it establishes the physical and chemical properties of the final material. A wide number of compounds have been used as immobilization matrixes, for example, alginate, silica, polyacrylamide, chitosan or polyvinyl alcohol (Carro et al., 2014; Chu & Hashim, 2007; LeMire et al.,

2010; Volesky, 2003; Wijffels, 2001). In this work, silica gel has been chosen to carry out the biomass immobilization because of its high mechanical strength, chemical inertness, no swelling and its tolerance to microbial attack. Additionally, silica gel has optical transparency, its porosity can be modified in a wide range of sizes and is environmentally-friendly (Coradin et al., 2009; Depagne et al., 2011; Ramachandran et al., 2009). The immobilization of the biomaterials into a silica matrix is carried out by the sol-gel process using the aqueous precursors method (Coradin et al., 2009).

To sum up, the aims of this work are to synthesize and characterize new hybrid materials formed by biomass immobilized in silica gel and loaded with an iron solution, to study arsenate removal with these materials and to try to reuse the previously loaded arsenic composites as potential sorbents for metal cations.

### 3.3. EXPERIMENTAL SECTION

#### 3.3.1. CHEMICALS

Reagents used to synthesize gels were sodium silicate purum from Sigma-Aldrich (Sigma-Aldrich Química, S.L) and HCl PA from Panreac (Panreac Química S.A., Barcelona, Spain). Iron, arsenic and cadmium salts ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  PA,  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  98% PA and  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  PA) from Panreac were used to prepare metal solutions. 1-10 Phenanthroline 1-hydrate PA, acetic acid PA and sodium acetate-trihydrate PA from Panreac were used to carry out iron measurement. Arsenic determination was performed by hydride generation using  $\text{NaBH}_4$  PA and HCl PA from Panreac and NaOH PA

from Merck (Merck KGaA, Darmstadt, Germany). All solutions were prepared with ultrapure water.

### 3.3.2. MATERIALS

Fern and *Fucus vesiculosus*, were collected in Galicia (North-West of Spain). Brown alga *F. vesiculosus* was washed with tap water to eliminate impurities and oven-dried at 60°C overnight, while the fern was already collected sundried. Then, the biomaterials were ground with an analytical mill (IKA A 10, IKA® Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Germany), sieved and stored in polyethylene flasks. Particles with size lower than 0.125 mm were collected and used for composites synthesis.

### 3.3.3. SCREENING OF MATERIALS

Sorption experiments were performed with 0.1g of each material and 40 mL of arsenic (V) solutions in conical flasks. The mixtures were stirred on a rotary shaker at 175 rpm for 24 h at room temperature and natural pH. After that, materials were separated from solutions and an aliquot of each mixture was centrifuged for 3 minutes at 10000 rpm. Then, arsenic concentration was determined by atomic absorption (Varian Spectra AA 55B Atomic Absorption Spectrometer). Hydride generation (HG-AAS) was used for low As(V) concentrations (1-12  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) following the procedure previously suggested by Moreda-Piñeiro and co-workers (Moreda-Piñeiro et al., 2001); and flame absorption (FAAS) was used for As(V) concentrations ranged from 3 to 30  $\text{mg L}^{-1}$ .

### 3.3.4. SYNTHESIS OF COMPOSITES

Composites synthesis was performed in two steps. First, biomass was immobilized in a silica gel matrix and then, gels were loaded with iron solutions.

#### 3.3.4.1. Immobilization of biomaterials in silica gel

The synthesis of these materials was carried out by a sol-gel process (Coradin et al., 2009) 0.1 g of the chosen biomass was mixed with 2 mL of H<sub>2</sub>O. Then 2 mL of 0.8 M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> solution was added and the mixture was stirred at 170 rpm (ELMI Sky line Shaker DOS-20M) to obtain a good dispersion of the biomass in the aqueous solution. After that, the required amount of 4 M HCl solution was added to achieve neutral pH. The mixture was continuously stirred until gel formation. Gels were refrigerated for at least 48 h and finally they were oven-dried during 2 h at 60°C.

##### 3.3.4.1.1. Loading of biomaterials with iron solutions

###### **On the raw biomass:**

Prior to gel formation, equilibrium studies were directly performed with the two biomaterials, fern and *F. vesiculosus*, and several iron solutions with concentrations ranging from 20 to 500 mg L<sup>-1</sup> were prepared by dissolving FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O in ultrapure water. The experiments were conducted in 100 mL conical flasks containing 0.1 g of the chosen biomass and 40 mL of metal solution. The mixtures were agitated on a rotary shaker at 175 rpm for 24 h at room temperature. Iron concentration was determined by 1-10 Phenanthroline



method (Clesceri et al., 1998) by UV-Vis spectrophotometry (ZUZI Spectrophotometer Model 4211/20).

Experimental equilibrium data were fitted to Langmuir-Freundlich model (Eq. 3.1), where  $Q_e$  is the amount of metal sorbed at equilibrium time,  $C_e$  is the equilibrium concentration in solution,  $Q_{max}$  represents the maximum adsorption capacity,  $b$  is an affinity parameter (a high value indicates a steep beginning of the isotherm reflecting the high affinity of the biosorbent for the sorbate); and  $n$  is an empirical parameter that varies with the degree of heterogeneity of sorbent surface.

$$Q_e = Q_{max} \frac{(bC_e)^{1/n}}{1 + (bC_e)^{1/n}} \quad 3.1$$

#### **On the system biomass-silicate gel:**

Gels formed under optimized conditions were also loaded with iron solutions by a sorption process. Every gel pellet was added to 20 mL of Fe(II) solutions. After 24 h of stirring, gels were removed from solution by decantation. Then, the solutions were centrifuged for 3 min at 10000 rpm and the iron concentration was determined as mentioned above. Two different iron solutions (200 and 400 mg L<sup>-1</sup>) were used in order to evaluate iron influence in arsenic removal.

### 3.3.5. COMPOSITES CHARACTERIZATION

SEM-EDS micrographs were done in order to analyse the morphology of the gels surface before and after iron load. Measurements were performed using a scanning electron microscope JEOL JSM 6400 (Jeol GmbH, München, Alemania) which includes an EDS system, Oxford Inca Energy 200 (Oxford Instruments, Abingdon, UK). This equipment allows qualitative analysis of compounds on gel surface.

### 3.3.6. ARSENIC AND CADMIUM SORPTION EXPERIMENTS

Batch experiments were performed to check composites efficiency in arsenic removal. Composites were added to 40 mL of As(V) solutions at initial concentrations ranging from 100 to 30000  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). All experiments were conducted at natural pH (typically between 4 and 6), room temperature (25°C) and 24 h of contact time. After that, gels were separated from solution by decantation. Then, the solution was centrifuged for 3 minutes and arsenic concentration was evaluated by HG-AAS and FAAS as mentioned before.

Obtained data were used to develop arsenic equilibrium studies fitting them to Freundlich model (Eq. 3.2), where  $Q_e$  is the amount of pollutant sorbed at equilibrium time,  $C_e$  is the concentration of the pollutant in solution,  $K_f$  is a constant value associated with the affinity or the bond strength, and  $n$  is an empirical parameter that varies with the degree of heterogeneity of sorbent surface.

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad 3.2$$

Afterwards, cadmium sorption experiments were conducted to evaluate arsenic-containing composites capacity to remove Cd(II) as a representative cationic heavy metal. Composites were added to 40 mL of Cd(II) solutions with initial concentrations of 0.1, 0.5 and 1 mmol L<sup>-1</sup>, shaken during 24 h at natural pH and room temperature. Cadmium final concentration was determined by FAAS.

### 3.3.7. ARSENIC KINETIC STUDIES

The experiments were done adding the composites to 40 mL of As(V) solutions (1000 µg L<sup>-1</sup>) at room temperature and natural pH. The As(V) content of the solution was measured by taking aliquots periodically.

The metal uptake for each moment was determined following the equation:

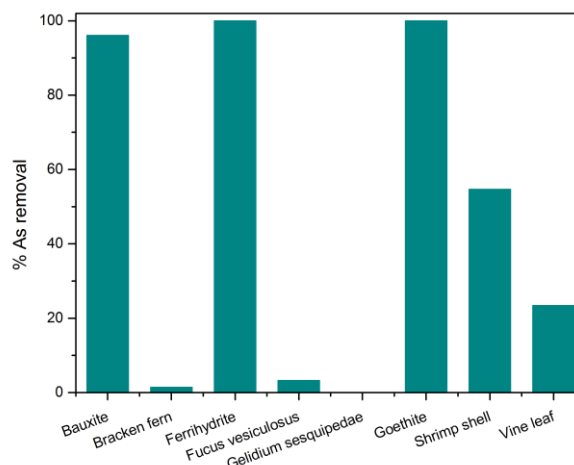
$$Q_t = \frac{V.(C_0 - C_t)}{m} \quad 3.3$$

where  $V$  is the volume of metal solution,  $C_0$  is the initial concentration of the metal,  $C_t$  is the metal concentration at a given time, and  $m$  is the mass of biomass contained in the composite.

## 3.4. RESULTS

### 3.4.1. MATERIALS SCREENING WITH ARSENIC SOLUTIONS

Different types of materials were put in contact with a  $60 \mu\text{g L}^{-1}$  arsenic solution during 24 hours in order to compare its sorption capacity. Experiments were done with a sorbent dosage of  $2.5 \text{ g L}^{-1}$ . Several materials of geological origin and biomaterials were chosen to perform the assay. The results presented as a percentage of arsenic eliminated from solution are shown in **Figure 3.1**.



**Figure 3.1.** Percentage of arsenic (V) sorption by different materials, initial metal concentration,  $C_0 = 60 \mu\text{g L}^{-1}$  and biomass dose of  $2.5 \text{ g L}^{-1}$ .

High removal percentages are observed with the geomaterials tested. This kind of materials are (hydro)oxides of Fe (goethite and ferrihydrate) and Al (bauxite) obtained from mining waste. Therefore, this fact agrees with literature data where arsenic affinity for Al, Fe and Mn (hydro)oxide is shown

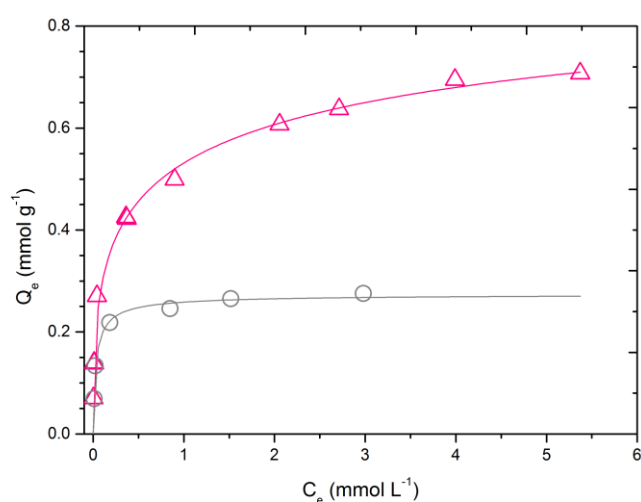
(Giles et al., 2011; Mohan & Pittman Jr., 2007; Wang & Mulligan, 2006; Wang & Mulligan, 2008) . Several studies have shown biomass capacity as sorbent to remove a wide range of pollutants, from dyes as methylene blue (Rubin et al., 2005) to heavy metals like cadmium (Herrero et al., 2008), lead (Barriada et al., 2007), chromium (Lodeiro et al., 2008; Lopez-Garcia et al., 2010) or mercury (Carro et al., 2009). However, results obtained in this experiment evidence the low efficacy of biomaterials for arsenic sorption, especially for medium and high pH values as is the case in this work, showing removal percentages below 25%, except the shrimp shell which showed a value of 54.5%. These data reflect the fact that for As(V) in aqueous solutions, the single negatively charged  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  predominates at pH values  $\approx 3-6$  and then the double charged  $\text{HAsO}_4^{2-}$  at pH up to 11 (Smedley & Kinniburgh, 2002). Repulsion with negatively charged carboxylic and other functional groups of biomass at  $\text{pH} \geq 3-4$ , explains the decrease of arsenate sorption as pH increases (Vaclavikova et al., 2008).

Results obtained emphasize the affinity of arsenic for Al and Fe compounds in sorption processes, as well as the low capacity of biomass. However, biomass is a low-cost and renewable resource, and its behaviour in solution is well-known. Therefore, in this work the benefits of biomaterials were used to synthesize a new material composed by biomass loaded with a metal cation, as iron. In addition, in order to improve the features of the new composite, immobilization methods were developed.

### 3.4.2. IRON LOADING SORPTION EXPERIMENTS

Fern and the alga *F. vesiculosus* were chosen to be loaded with iron solutions. Fern is a ubiquitous plant very common in Galician forests and *F. vesiculosus* is typical brown algae from Atlantic coasts. They have no commercial value, so the obtaining of these materials is easy and cost-effective.

Equilibrium studies have been carried out in order to find out how these materials behave on iron sorption process. The Fe(II) sorption isotherms have been performed varying initial concentrations with the chosen sorbents. **Figure 3.2** shows experimental data and also the fitting obtained using Langmuir-Freundlich model (**Eq.3.1**). The fitting parameters obtained from a non-linear regression analysis are listed in **Table 3.1** together with the correlation coefficients. Equilibrium data for fern and *F. vesiculosus* are fitted properly by Langmuir-Freundlich model.



**Figure 3.2.** Iron sorption isotherms for suspensions of 2.5 g L<sup>-1</sup> of fern (circles) and *F. vesiculosus* (triangles) in ultrapure water at 25°C, pH=3-5.

**Table 3.1.** Langmuir-Freundlich isotherm parameters for iron uptake obtained by non-linear regression analysis, pH=3-5.

Sorbent	$Q_{\max}$ (mmol·g <sup>-1</sup> )	$b$ (L·mmol <sup>-1</sup> )	$n$	$r^2$
Fern	0.27 ± 0.02	33 ± 10	1.2 ± 0.3	0.97
<i>F. vesiculosus</i>	1.1 ± 0.2	0.8 ± 0.7	2.5 ± 0.3	0.99

The alga *F. vesiculosus* has an iron sorption capacity higher than the fern. This fact is related with biomass cell wall composition. Brown algae like *F. vesiculosus* are mainly formed by alginate groups (Percival & McDowell, 1967; Rey-Castro et al., 2004a), while the main compound in fern structure are lignin and cellulose (Barriada et al., 2009; Bouanda et al., 2002). Both alga and

lignocelulosic materials contain several functional groups such as carboxylates, sulfonates, aldehydes and hydroxyl groups. Acid groups influence in biosorption of metals has been evaluated in several studies. The number of acid groups contained in fern ( $0.432 \text{ mmol g}^{-1}$ ) (Barriada et al., 2009) and *F. vesiculosus* ( $2.42 \text{ mmol g}^{-1}$ ) (Herrero et al., 2006) has been obtained in previous studies, showing that the algae presents a higher amount of carboxyl groups than fern. Taking into account that Fe(II) is a divalent cation, it could be supposed that the sorption process is developed by the interaction of acid groups and metallic cations following a 1:2 ratio. The maximum sorption capacity values ( $Q_{max}$ ) obtained for both biomaterials (**Table 3.1**) are around half of the number of acid groups. Therefore, the higher sorption capacity of algae has been widely proved. However, although fern sorption capacity is smaller than that of the *F. vesiculosus*, this biomaterial show a high sorption capacity at low concentrations of iron solutions as it is shown in the high value obtained for the constant  $b$  ( $33 \pm 10 \text{ L mmol}^{-1}$ ) and in the steep slope of the isotherm for low concentrations of iron (**Figure 3.2**).

Composites were done by immobilization of biomass in a silica gel structure. Several experiments were programmed to optimize the immobilization process, that is, the gel formation. The optimization of silica/water proportions as well as fern percentage and pH were carried out to obtain stable and resistant gels. Other factors to be controlled during the gel formation were stirring time, refrigeration and dry time and temperature.

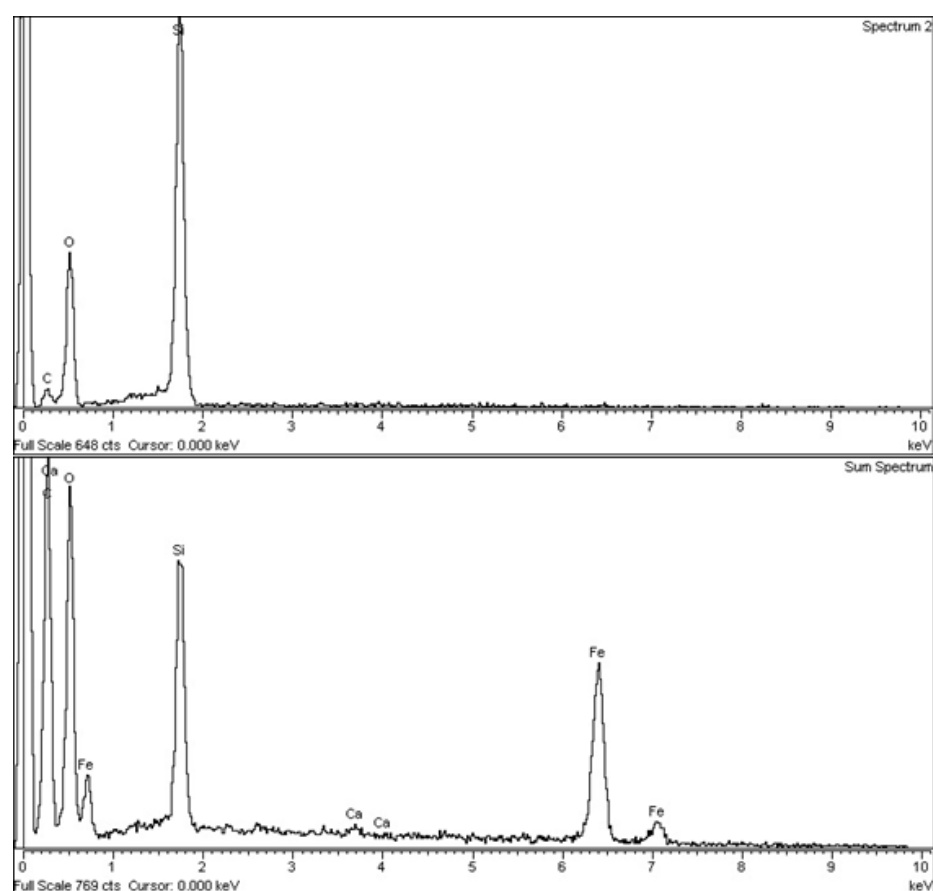
After proving iron sorption capacity of the natural biomaterials (fern and *F. vesiculosus*), sorption capacity of the immobilized biomass was evaluated.



Batch experiments were developed with a 200 mg L<sup>-1</sup> iron (II) solution and gels of fern and *F. vesiculosus*. In order to check matrix iron sorption capacity, blank silica gel was prepared without biomass and used as sorbent for batch experiments.

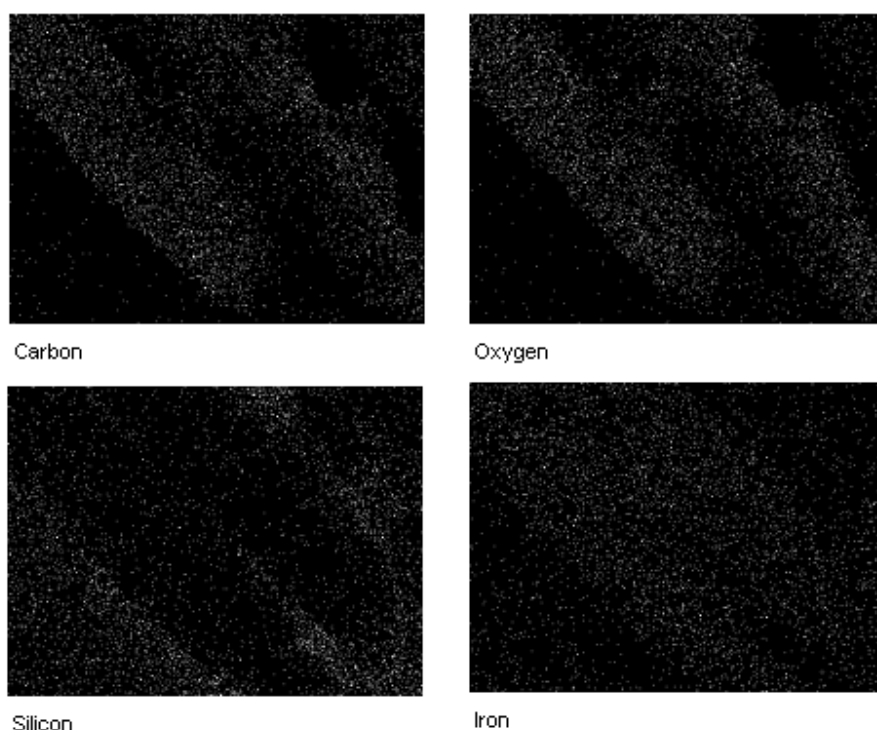
Biomass gels show a great sorption capacity with iron removal percentages above 90% for 200 mg L<sup>-1</sup> iron solutions. Blank gels have also a good sorption capacity showing iron removal percentages around 80%. However, these materials show lower stability and mechanical strength than the gels with encapsulated fern. Blank gels were weaker and they usually break down once in solution. A similar behaviour was also observed in gels formed with *F. vesiculosus*; these gels break in small fragments when they are put in contact with solution. In this case, the low stability was related to the high tendency of algae to swell in aqueous solution, promoting matrix disintegration (Rey-Castro et al., 2004b; Rey-Castro et al., 2003).

Composites were also characterized by SEM and EDS. These analyses allow proving the role of organic material in Fe sorption. EDS analysis of the surface and the inside of a fern composite have been done after iron load process (**Figure 3.3**). As it can be seen in **Figure 3.3**, iron can be clearly observed in the composite fraction corresponding to the surface of the pellet. On the contrary, no iron was found when the EDS analysis was performed in the fraction corresponding to the inside of the composite.



**Figure 3.3.** EDS analysis of the inside (up) and the surface (down) of a fern composite.

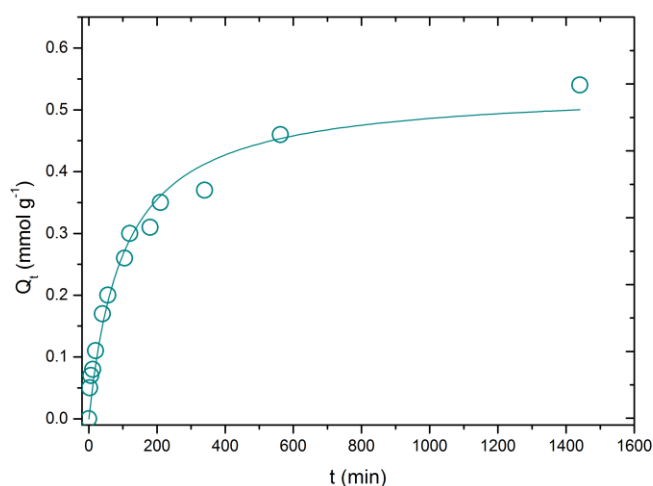
Therefore, iron adsorption is a surface process which takes place mainly on gels surface. These results could suggest that biomass has no influence in iron sorption, nevertheless X-ray map for fern composite surface (**Figure 3.4**) shows that iron distribution matches with the biomass carbon distribution. Therefore, although iron appears along the gel surface, it is mainly concentrated on carbon-rich biomass located in the gel surface. Additional characterization data can be found in the Supporting Information (**Appendix I**).



**Figure 3.4.** X-Ray map of an Iron-fern composite.

Taking into account the above results where fern gels showed the best properties to be used in solution, they were chosen to complete the composites synthesis, the iron solution load process.

Kinetic studies were also developed in order to know the time required to reach the equilibrium in Fe(II) sorption process by fern gels. Experimental data showed that equilibrium was obtained within 24 h (**Figure 3.5**). It can be noted that 50% of the total iron uptake was achieved in just about 100 min, showing that the rate of iron uptake is moderately fast.



**Figure 3.5.** Kinetics of iron uptake for a fern gel in ultrapure water at 25 °C,  $C_0=200 \text{ mg L}^{-1}$  and  $\text{pH}=4-5$ .

### 3.4.3. ARSENIC SORPTION STUDIES

As mentioned before, iron is involved in arsenic sorption with the formation of very stable inner sphere complex (Wang & Mulligan, 2006; Wang & Mulligan, 2008). Therefore, it is important to know the effect of Fe concentration in composites for arsenic uptake. For this reason, two Fe(II) concentrations were used to synthesize the new materials (200 and 400  $\text{mg L}^{-1}$  Fe(II) solutions). Hence, two types of composites were formed: 200  $\text{mg L}^{-1}$  iron-fern composites (IFC1) and 400  $\text{mg L}^{-1}$  iron-fern composites (IFC2). Iron retention in these two composites was 2.3 mg of Fe per gram of gel and 3.0 mg of Fe per gram of gel respectively. Arsenic sorption assays have been performed with these two composites. Batch experiments have been developed during 24 h with five different arsenic solutions (100, 200, 300, 1000 and 30000  $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

Arsenic concentrations that have been used for these assays are above the limit value ( $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ) established by The World Health Organization (WHO) and the United States Environmental Protection Agency (US EPA) for arsenic in drinking water (US-EPA, 2001; World Health Organization, 2011). Results obtained are shown in **Table 3.2**.

**Table 3.2.** Arsenic removal percentages obtained for batch experiments with composites, pH=4-6.

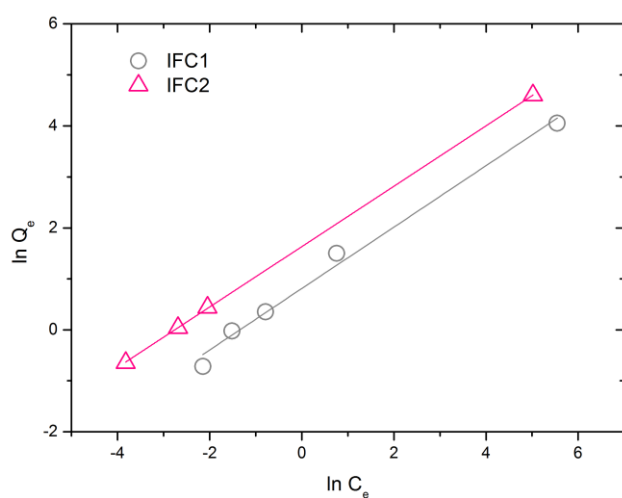
[As] ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	% Arsenic Removal		[As(V)] <sub>Remaining</sub> ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	
	IFC1	IFC2	IFC1	IFC2
100	91.2	98.4	8.8	1.6
200	91.8	97.4	16.5	5.1
300	88.7	96.8	34.0	9.7
1000	84.0	99.4	156	6.3
30000	36.0	62.2	19212	11342

High removal percentages have been reached for all experiments, especially with the solutions ranging between 100 and 1000  $\mu\text{g L}^{-1}$ , where the removal percentages obtained are higher than 80% for the two kinds of composites. In fact, arsenic values reached after treatment are lower than 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  for IFC2 experiments with initial concentrations of As(V) ranging 100-1000  $\mu\text{g L}^{-1}$ . However, in experiments with IFC1, final concentrations below the limit value was only reached with the 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  arsenic solution. These data

show the good potential of the new material for arsenic removal in water. Anyway, better results could be reached with a higher dose of sorbent.

Different removal percentages were observed for experiments with IFC1 and IFC2. Materials that have been synthesized with the higher amount of iron (II) (IFC2), shows a higher arsenic removal capacity. In fact, as it can be seen in data for experiments with  $30000 \mu\text{g L}^{-1}$  arsenic solutions, the more concentrated one, the larger differences between the two composites performance were observed. These results are consistent with literature data where arsenic affinity for iron compounds is indicated (Henke, 2009; Mohan & Pittman Jr., 2007; Wang & Mulligan, 2006; Wang & Mulligan, 2008). Therefore, as expected, iron presence in the composites is critical for arsenic sorption process.

Data from arsenic sorption experiments were also used to develop equilibrium studies. The As(V) sorption isotherms have been performed using the data obtained from sorption studies with the two types of composites and arsenic solutions of concentrations ranging  $100\text{-}30000 \mu\text{g L}^{-1}$ . **Figure 3.6** shows experimental data and also the fitting obtaining using Freundlich model (**Eq. 3.2**). The fitting parameters from a linear regression analysis and the correlation coefficients are listed in **Table 3.3**.



**Figure 3.6.** Arsenic (V) isotherm for iron-fern composites in ultrapure water at 25 °C, pH= 4-6.

**Table 3.3.** Freundlich isotherm parameters obtained by linear regression analysis, pH=4-6.

Sorbent	$K_f$	$n$	$r^2$
IFC1	$2.2 \pm 0.2$	$1.6 \pm 0.1$	0.98
IFC2	$5.12 \pm 0.04$	$1.69 \pm 0.01$	0.99

Freundlich model is suitable to fit equilibrium data for IFC1 and IFC2. Moreover, values obtained for the empirical parameter  $n$  (slightly higher than 1) shows that both composites surface have a little degree of heterogeneity.

**Table 3.4** lists some values of different studies done on arsenic removal. As it can be seen in this table, the materials showing good removal

behaviour generally are metal-containing materials (such as iron, aluminium or titanium). **Table 3.4** shows the maximum values obtained from a Langmuir fitting. In our case, Langmuir model could not be used because we have not reached saturation of our material. The highest adsorption observed in the present study was 7.46 expressed as mg of As removed per gram of biomass contained in the composite. This value is half-way the values reported in **Table 3.4**. However it is not possible to do a direct comparison as saturation was not achieved.

**Table 3.4.** Maximum sorption capacities of different sorbents for arsenic removal. Results taken from (Mohan & Pittman Jr., 2007).

Sorbent	$Q_{\max}$ (mg·g <sup>-1</sup> )
Iron oxide coated sand	0.043
Ferrihydrite	0.25
Waste Fe (III)/Cr (III)	11.02
Red Mud	0.514
MnO <sub>2</sub>	0.172
TiO <sub>2</sub>	37.46
Activated carbon produced from oat hulls	3.08
Goethite	12.5
Alumina	8.99
Alginate bead (doped and coated with iron)	0.014
Human hairs	0.012
Hematite	0.20

The equilibrium time of arsenic uptake was also determined by kinetic studies. The experiments were only developed with one of the composites (IFC1). Experimental data showed that equilibrium was reached in 24 h



(Figure 3.7). It can be observed that 50% of the total arsenic uptake was attained at about 3 h, showing that the rate of arsenic sorption process is moderate.

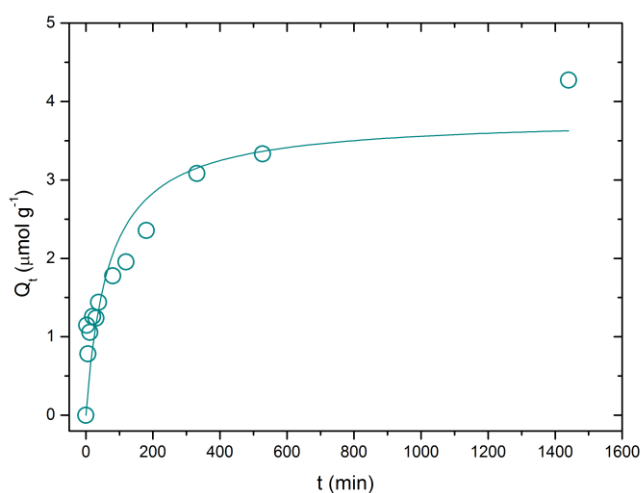


Figure 3.7. Kinetics of arsenic uptake for a composite (IFC1) in ultrapure water at 25 °C,  $C_0=1000 \mu\text{g L}^{-1}$  and  $\text{pH}=5.5-6$ .

#### 3.4.4. CADMIUM UPTAKE BY ARSENIC LOADED COMPOSITES

In order to check the arsenic-loaded composites capacity to remove other metals, sorption studies were performed using cadmium as a model of divalent cation. Experiments have been carried out with both IFC1 and IFC2 during 24 h and with three different cadmium concentrations (0.1, 0.5 and 1  $\text{mmol L}^{-1}$ ). Results in Table 3.5 show that cadmium sorption capacity of the composites depends on the amount of iron used in the loading process. The

quantity of iron containing IFC2 is twice the one contained in IFC1. Composites with the lower iron concentration (IFC1) remove about 100 % more than the other composite (IFC2). These data suggest that cadmium and iron, both divalent cations, are sorbed on the materials surface following the same mechanism. Both cations fill the same binding sites on composite surface. Therefore, in this case, on the contrary that happened on arsenic uptake, sorption process is more effective with IFC1 than with IFC2 when cadmium removal is studied.

**Table 3.5.** Cadmium removal percentages for batch experiments with composites after  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  arsenic treatment, pH=4-6.

% Cadmium Removal		
[Cd(II)] ( $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	IFC1	IFC2
0.1	93.4	78.3
0.5	64.2	36.9
1	41.7	21.6

A final experiment was performed to test the effect of As(V) concentration in the later cadmium sorption process. Experiments were done with composites after 100 and  $1000 \mu\text{g L}^{-1}$  arsenic treatment and with a  $0.5 \text{ mmol L}^{-1}$  cadmium solution (**Table 3.6**). Similar cadmium removal percentages were obtained in this case for the same type of composites after the treatment with arsenic solution of different concentrations. Hence, it can be concluded that cadmium sorption process is independent of arsenic sorption process.

Results obtained suggest that cadmium removal is controlled by the competition with iron loaded in composites synthesis. In addition, an application as cations sorbent before final solid disposal as spent material can also be optionally considered.

**Table 3.6.** Cadmium removal percentages for batch experiments with 0.5 mmol L<sup>-1</sup> cadmium solution, pH=4-6.

% Cadmium Removal		
Sorbent	[As(V)]=100 µg·L <sup>-1</sup>	[As(V)]=1000 µg·L <sup>-1</sup>
IFC1	64.2	69.9
IFC2	36.9	31.6

### 3.5. CONCLUSIONS

New composites formed by biomass, silica gel and iron (II) are useful for the treatment of polluted effluents containing arsenic and other metallic cations such as cadmium. These composites show a high capacity for arsenic removal attaining, in many cases, final concentrations of As(V) below the limit values proposed by the World Health Organization and the Environmental Protection Agency. Cadmium sorption onto arsenic loaded composites suggests an additional application before biomaterial disposal. No influence of arsenic presence is observed in the subsequent process of cadmium sorption, however, the competition between this divalent cation and the iron (II) sorbed in

composites synthesis is proved. Therefore, the sorption of divalent metals by the composites is limited by the amount of iron contained in these materials.



### 3.6. REFERENCES

- Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M., Adrian, D.D. 1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, **33**(11), 2469-2479.
- Barriada, J.L., Caridad, S., Lodeiro, P., Herrero, R., Sastre de Vicente, M.E. 2009. Physicochemical characterisation of the ubiquitous bracken fern as useful biomaterial for preconcentration of heavy metals. *Bioresource Technology*, **100**, 1561-1567.
- Barriada, J.L., Herrero, R., Prada-Rodriguez, D., Sastre de Vicente, M.E. 2007. Waste spider crab shell and derived chitin as low-cost materials for cadmium and lead removal. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **82**(1), 39-46.
- Bhattacharya, P., Welch, A.H., Stollenwerk, K.G., McLaughlin, M.J., Bundschuh, J., Panaullah, G. 2007. Arsenic in the environment: Biology and Chemistry. *Science of The Total Environment*, **379**(2-3), 109-120.
- Bouanda, J., Dupont, L., Dumonceau, J., Aplincourt, M. 2002. Use of a NICA-Donnan approach for analysis of proton binding to a lignocellulosic substrate extracted from wheat bran. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **373**(3), 174-182.
- Carro, L., Hablot, E., Coradin, T. 2014. Hybrids and biohybrids as green materials for a blue planet. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **70**(2), 263-271.

- Carro, L., Herrero, R., Barriada, J.L., Sastre de Vicente, M.E. 2009. Mercury removal: a physicochemical study of metal interaction with natural materials. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **84**(11), 1688-1696.
- Castaldi, P., Silveti, M., Enzo, S., Melis, P. 2010. Study of sorption processes and FT-IR analysis of arsenate sorbed onto red muds (a bauxite ore processing waste). *Journal of Hazardous Materials*, **175**(1–3), 172-178.
- Choong, T.S.Y., Chuah, T.G., Robiah, Y., Gregory Koay, F.L., Azni, I. 2007. Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. *Desalination*, **217**(1–3), 139-166.
- Chu, K.H., Hashim, M.A. 2007. Copper biosorption on immobilized seaweed biomass: Column breakthrough characteristics. *Journal of Environmental Sciences*, **19**(8), 928-932.
- Clesceri, L.S., Greenberg, A.E., Eaton, A.D. 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, (Ed.) A.P.H. Association. Washington, DC, pp. 366-368.
- Coradin, T., Amoura, M., Roux, C., Livage, J., Flickinger, M.C. 2009. Biocers, Industrial Applications. in: *Encyclopedia of Industrial Biotechnology*, John Wiley & Sons, Inc.
- Depagne, C., Roux, C., Coradin, T. 2011. How to design cell-based biosensors using the sol-gel process. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **400**(4), 965-976.
- Escudero, C., Fiol, N., Villaescusa, I., Bollinger, J.-C. 2009. Arsenic removal by a waste metal (hydr)oxide entrapped into calcium alginate beads. *Journal of Hazardous Materials*, **164**(2–3), 533-541.

- Fendorf, S., Eick, M.J., Grossl, P., Sparks, D.L. 1997. Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite .1. Surface structure. *Environmental Science & Technology*, **31**(2), 315-320.
- Giles, D.E., Mohapatra, M., Issa, T.B., Anand, S., Singh, P. 2011. Iron and aluminium based adsorption strategies for removing arsenic from water. *Journal of Environmental Management*, **92**(12), 3011-3022.
- Guan, X.-H., Wang, J., Chusuei, C.C. 2008. Removal of arsenic from water using granular ferric hydroxide: Macroscopic and microscopic studies. *Journal of Hazardous Materials*, **156**(1-3), 178-185.
- Henke, K.R. 2009. Waste Treatment and Remediation Technologies for Arsenic. in: *Arsenic*, John Wiley & Sons, Ltd, pp. 351-430.
- Herrero, R., Cordero, B., Lodeiro, P., Rey-Castro, C., Sastre de Vicente, M.E. 2006. Interactions of cadmium(II) and protons with dead biomass of marine algae *Fucus* sp. *Marine Chemistry*, **99**(1-4), 106-116.
- Herrero, R., Lodeiro, P., Rojo, R., Ciorba, A., Rodriguez, P., Sastre de Vicente, M.E. 2008. The efficiency of the red alga *Mastocarpus stellatus* for remediation of cadmium pollution. *Bioresource Technology*, **99**(10), 4138-4146.
- LeMire, L.E., Teixeira, M.A., Reed, B.E. 2010. Removal of As(V) using an iron-impregnated ion exchange bead. *Separation Science and Technology*, **45**(14), 2051-2063.
- Lodeiro, P., Fuentes, A., Herrero, R., Sastre de Vicente, M.E. 2008. Cr(III) binding by surface polymers in natural biomass: the role of carboxylic groups. *Environmental Chemistry*, **5**(5), 355-365.



- Lodeiro, P., Kwan, S.M., Perez, J.T., González, L.F., Gérente, C., Andrés, Y., McKay, G. 2013. Novel Fe loaded activated carbons with tailored properties for As(V) removal: Adsorption study correlated with carbon surface chemistry. *Chemical Engineering Journal*, **215–216**, 105-112.
- Lopez-Garcia, M., Lodeiro, P., Barriada, J.L., Herrero, R., Sastre de Vicente, M.E. 2010. Reduction of Cr (VI) levels in solution using bracken fern biomass: Batch and column studies. *Chemical Engineering Journal*, **165(2)**, 517-523.
- Mohan, D., Pittman Jr., C.U. 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, **142**, 1-53.
- Moreda-Piñeiro, J., Moscoso-Pérez, C., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S., Fernández-Fernández, E., Prada-Rodríguez, D. 2001. Multivariate optimisation of hydride generation procedures for single element determinations of As, Cd, Sb and Se in natural waters by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*, **53(4)**, 871-883.
- Percival, E., McDowell, R.H. 1967. *Chemistry and enzymology of marine algal polysaccharides*. Academic Press, London, New York.
- Ramachandran, S., Coradin, T., Jain, P.K., Verma, S.K. 2009. *Nostoc calcicola* immobilized in silica-coated calcium alginate and silica gel for applications in heavy metal biosorption. *Silicon*, **1(4)**, 215-223.
- Rey-Castro, C., Herrero, R., Sastre de Vicente, M.E. 2004a. Gibbs-Donnan and specific-ion interaction theory descriptions of the effect of ionic

- strength on proton dissociation of alginic acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **564**(1-2), 223-230.
- Rey-Castro, C., Herrero, R., Sastre de Vicente, M.E. 2004b. Surface charge and permeable gel descriptions of the ionic strength influence on proton binding to seaweed biomass. *Chemical Speciation and Bioavailability*, **16**(1-2), 61-69.
- Rey-Castro, C., Lodeiro, P., Herrero, R., Sastre de Vicente, M.E. 2003. Acid-base properties of brown seaweed biomass considered as a Donnan gel. A model reflecting electrostatic effects and chemical heterogeneity. *Environmental Science & Technology*, **37**(22), 5159-5167.
- Rubin, E., Rodriguez, P., Herrero, R., Cremades, J., Barbara, I., Sastre de Vicente, M.E. 2005. Removal of methylene blue from aqueous solutions using as biosorbent *Sargassum muticum*: an invasive macroalga in Europe. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **80**(3), 291-298.
- Sari, A., Uluozlu, O.D., Tuzen, M. 2011. Equilibrium, thermodynamic and kinetic investigations on biosorption of arsenic from aqueous solution by algae (*Maugeotia genuflexa*) biomass. *Chemical Engineering Journal*, **167**(1), 155-161.
- Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G. 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, **17**(5), 517-568.
- Tang, W., Su, Y., Li, Q., Gao, S., Shang, J.K. 2013. Superparamagnetic magnesium ferrite nanoadsorbent for effective arsenic (III, V) removal and easy magnetic separation. *Water Research*, **47**(11), 3624-3634.

- US-EPA. 2001. National primary drinking water regulations; arsenic and clarification to compliance and new source contaminants monitoring. Final Rule., (Ed.) U.E.P. Agency, Vol. 66FR6976, Federal Register, pp. 6976-7066.
- Vaclavikova, M., Gallios, G.P., Hredzak, S., Jakabsky, S. 2008. Removal of arsenic from water streams: an overview of available techniques. *Clean Technologies and Environmental Policy*, **10**(1), 89-95.
- Volesky, B. 2003. *Sorption and biosorption*. BV Sorbex, St. Lambert, Quebec.
- Wang, S., Mulligan, C.N. 2006. Natural attenuation processes for remediation of arsenic contaminated soils and groundwater. *Journal of Hazardous Materials*, **138**(3), 459-470.
- Wang, S., Mulligan, C.N. 2008. Speciation and surface structure of inorganic arsenic in solid phases: A review. *Environment International*, **34**(6), 867-879.
- Wase, D.A.J., Forster, C.F. 1997. *Biosorbents for metal ions*. Taylor & Francis, London ; Bristol, Pa.
- Wijffels, R.H. 2001. *Immobilized cells*. Springer-Verlag, Berlin.
- World Health Organization. 2011. *Guidelines for drinking-water quality*. 4th ed.

**4. NEW POLYMERIC/INORGANIC HYBRID  
SORBENTS BASED ON RED MUD AND  
NANOSIZED MAGNETITE FOR LARGE  
SCALE APPLICATIONS IN As(V) REMOVAL**

---

This study was accepted for publication in *Chemical Engineering Journal*, 311  
(2017) 117-125

## 4.1. ABSTRACT

Red mud (RM), a waste product generated in the industrial production of aluminium, was recovered for a second use as As(V) adsorbent. RM adsorption properties were compared to those obtained with a nanostructured in-lab synthesized iron oxide, magnetite. Operational problems associated with powdery consistency of raw materials were solved with the synthesis of new polymeric/inorganic hybrid sorbents by dispersing red mud and magnetite in chitosan. The behaviour of raw red mud and magnetite towards As(V) adsorption has been critically compared with that observed for the hybrid materials. pH dependence studies demonstrated that near neutral environments favour As(V) elimination. The sorption kinetics for the iron oxides showed that equilibrium was reached in less than 3 h for raw materials and up to 15 h for immobilized red mud and magnetite. The amount of arsenic sorbed on the four different sorbents as a function of the equilibrium arsenic concentration has been fitted to a Freundlich isotherm and a multilayer adsorption mechanism is proposed. Finally, continuous flow experiments were developed using chitosan immobilized red mud. Results allowed selecting batch conformation as the most effective for As(V) removal.

## 4.2. INTRODUCTION

Inorganic arsenic can occur in the environment in several forms, in drinking water it is mostly found in trivalent (As(III)) or pentavalent (As(V)) oxidation states. Pollution in natural waters due to this metalloid is a worldwide problem and has been reported recently in the USA, China, Chile, Bangladesh,

Taiwan, Mexico, Argentina, Poland, Canada, Hungary, New Zealand, Japan and India (Mohan & Pittman Jr., 2007). Arsenic dissolved in water is acutely toxic and can lead to a number of health problems. Arsenic is usually built up in the body through drinking water and food contaminated with arsenic and causes increased risks of cancer in the skin, lungs, liver, kidney, and bladder. To address the problem, the World Health Organization (WHO) guideline value and the European maximum permissible concentration (MPC) for arsenic in drinking water has been set as  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  (European Commission, 1998; World Health Organization, 2011). The US Environmental Protection Agency (USEPA) in 2001 also adopted a new standard for arsenic in drinking water at 10 ppb, replacing the old standard of 50 ppb (United States Environmental Protection Agency, 2001). A variety of arsenic-removal technologies are currently available including coprecipitation, adsorption in fixed-bed filters, anion exchange and reverse osmosis (Mohan & Pittman Jr., 2007); all of them are generally expensive. Arsenic removal in large-scale water treatment plants usually involves coagulation with Fe or Al salts. But processes based on adsorption and coprecipitation methods are promising because they can be used in small scale treatment plants, are easy to operate, may provide largely sludge-free operation, and may have a regeneration capability (Genç-Fuhrman et al., 2004). That is why an increasing attention is currently being paid to the development of new sorbents such as natural raw materials or agricultural and industrial wastes due to both their local abundance and low cost. Among the different available materials presenting arsenic sorption properties, those containing metals, and especially iron, are known for being very effective sorbents. Iron (hydr)oxides are regarded as promising adsorbent materials as

they have strong affinities towards inorganic arsenic species which result in high selectivity to arsenic in the sorption processes; moreover, they are low-cost and environmental friendly. Some examples of the different available materials presenting arsenic sorption are: iron hydroxide-coated alumina, manganese greensand and ferrihydrite (Boddu et al., 2008) as well as iron based biomass-silica gel composites (Martínez-Cabanas et al., 2015) or activated carbon loaded with iron (Lodeiro et al., 2013).

However, fine powdery materials are not very appropriate for the treatment of industrial effluents using column systems, due to clogging effects. In addition, preconditioning is frequently required, using agglomeration procedures, to control hydrodynamic properties, at the expense of a significant loss in sorption efficiency (Guibal, 2004). This fact has motivated research in the use of different encapsulating agents, which allows improving raw material characteristics for large-scale application. An example of widely used immobilization agent is chitosan, a poly-N-glucosamine obtained by the deacetylation of chitin, the second most abundant polysaccharide existing in the environment (Rinaudo, 2006). This biopolymer is highly hydrophilic and is characterized by a flexible polymer chain and by a large number of hydroxyl and amino groups that constitute potential adsorption sites. Moreover, it can be considered a low-cost material because it requires little processing, is abundant in nature and represents a by-product of fishery industry. The capacity of chitosan for removing cations is well established, however much less is known and investigated about the ability of chitosan and chitosan derivatives to remove anionic forms of heavy metals (Pontoni & Fabbicino, 2012). Chitosan can be moulded in several shapes: membranes, microspheres, gel beads and films, and



is able to provide a ratio surface area/mass that maximizes the adsorption capacity and minimizes the hydrodynamic limitation effects, such as column clogging and friction loss (Miretzky & Cirelli, 2009). Besides chitosan, other immobilization matrixes have also been studied, such as alginate to form beads incorporating the sorbent material, silicates to form soft gels where the sorbent can be dispersed, as well as polyurethane foams as supporting matrix of the active material (Wijffels, 2001).

Our research group has a wide experience in sorption studies of cationic metal pollutants using different types of biomass. However biomass has shown limited applicability for removing pollutants (metals or metalloids) as anionic species. Consequently our group has started the study of alternative sorbents for anionic pollutants. The present work deals with the adsorption properties of two iron oxide based materials, red mud (a Bayer process by-product) and in-lab synthesized magnetite nanoparticles. Magnetite was chosen as a model iron oxide with a well-defined structure and a high potential affinity for As(V) to compare its behaviour with the heterogeneous red mud powder, a cheap readily available industrial waste. Additionally, the magnetic properties of magnetite could be used for an easier way to remove this sorbent from solution. Moreover chitosan immobilization was also tested in order to improve raw adsorbents characteristics. Other immobilization matrixes were also tested, but showed worse to non-useful results. Raw materials were employed to select pH conditions for As(V) removal. Then, kinetic and equilibrium experiments were carried out to describe the adsorption process using both raw and immobilized adsorbents. Finally, batch results were compared with column experiments in order to select the best operational conformation for the application of chitosan

coated red mud in the purification of arsenic polluted waters. The broad objective of this study is to present a new hybrid polymeric/inorganic sorbent with good adsorption features for As(V) removal, that does not need pretreatment such as pH adjustment and does not alter the water quality forming fine particulated suspensions.

### 4.3. EXPERIMENTAL SECTION

#### 4.3.1. CHEMICALS

Reagents were used as supplied without further purification.  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$ , alginic acid,  $\text{CaCl}_2$ , chitosan, HCl,  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  98% PA were provided by Panreac (Panreac Química S.A., Barcelona, Spain), NaOH from Merck (Merck KGaA, Darmstadt, Germany) and sodium silicate purum from Sigma-Aldrich (Sigma-Aldrich Química, S.L). FOAM-iT!<sup>®</sup> 3 - 1A:1B kit (Smooth-on, Inc., Pennsylvania, US) was employed to obtain polyurethane foams. All solutions were prepared in deionized water.

#### 4.3.2. MATERIALS

Dry powdered red mud was obtained as a residue from an alumina production plant; this material was used without any pre-treatment. Nanoparticulated magnetite was synthesized following the procedure described by Yamaura and Alves (Yamaura & Alves Fungaro, 2013). Briefly, 500  $\mu\text{L}$  of NaOH 2.5 M were added into a  $\text{FeSO}_4$  solution in time intervals of 30 seconds until pH 11. After that, a black magnetic powder was observed in solution; this

black mixture was then boiled in a water bath during 75 min. Afterwards, a strong magnet was used to retain the magnetite. The solid obtained was washed with deionized water until neutralization and dried in a vacuum desiccator. Magnetite characterization was performed on powdered samples in a Siemens Smart CCD 1k diffractometer. Magnetite was also characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM). Studies were done with a JEOL JSM 6400 and a JEOL JEM 1010 (Jeol GmbH, München, Germany) respectively.

Hybrid materials were prepared from raw red mud and magnetite. Alginate based materials were prepared using 25 mL of 2% alginic acid solution where 0.3 g of raw material was mixed up. Once homogenized, the mixture was added into a 50 mM  $\text{CaCl}_2$  solution dropwise, obtaining alginate based beads. For chitosan based beads, 0.3 g of chitosan were dissolved in 25 mL of a 2% acetic acid solution. Then 0.3 g of raw material was added to the solution. Suspension was dripped into a 2 M NaOH solution, maintaining agitation during 12 h. Chitosan and alginate beads (diameter 2-3 mm) were washed with ultrapure water until neutralization and stored in ultrapure water in polyethylene bottles. Percentage of raw materials in the beads was close to 18%. The synthesis of silica based materials was carried out by a sol-gel process (Coradin et al., 2009) 0.1 g of the chosen sorbent material was mixed with 2 mL of  $\text{H}_2\text{O}$ . Then 2 mL of 0.8 M  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  solution was added and the mixture was stirred at 170 rpm (ELMI Sky line Shaker DOS-20M) to obtain a good dispersion of the material in the aqueous solution. After that, the required amount of 4 M HCl solution was added to achieve neutral pH. The mixture was continuously stirred until gel formation. Gels were refrigerated for at least 48 h

and finally they were oven-dried during 2 h at 60°C. Polyurethane foams were prepared adding 0.3 g of raw material to the preparation mixture following the supplier specifications for FOAM-iT!<sup>®</sup> 3 - 1A:1B kit. Polyurethane foams were cut up in small cubes ( $\approx 0.5$  cm) and stored in polyethylene flasks.

A stock solution of As (V) 1000 mg L<sup>-1</sup> was prepared by dissolving the appropriate amount of Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O in ultrapure water. As(V) solutions used in kinetic, adsorption and continuous flow experiments were prepared by diluting this stock solution with ultrapure water in order to obtain the desired As(V) concentrations.

### 4.3.3. EFFECT OF SOLUTION PH

pH effect on arsenic adsorption was tested only for raw materials putting in contact 0.05 g of raw red mud or magnetite with 20 mL of 50 µg L<sup>-1</sup> As(V) solutions. pH was adjusted using HCl or NaOH solutions as required. The experiments were developed at room temperature with rotary agitation during 3 h. After that, an aliquot of the supernatant solution was taken and centrifuged in a Nahita 2716 centrifuge (Auxilab, S.L., Navarra, Spain) for 3 min at 10000 rpm in order to separate the fine powder suspension. Total As concentration was determined by atomic adsorption spectrometry (Varian Spectra AA 55B Atomic Absorption Spectrometer). Hydride generation (HG-AAS) was used for low As(V) determination (1-10 µg L<sup>-1</sup>) (Moreda-Piñeiro et al., 2001) using NaBH<sub>4</sub>, HCl and NaOH as reagents. Limit of detection (LOD) for As(V) was below 1 µg L<sup>-1</sup>.

#### 4.3.4. MATRIX SELECTION

Several matrices, namely alginate, chitosan, silica and polyurethane foam were tested in order to select the best material for maximum As(V) removal. Batch experiments were carried out putting in contact 0.05 g of raw or hybrid materials with 20 mL of 50  $\mu\text{g L}^{-1}$  As(V) in a conical flask. Mixtures were stirred on a rotary shaker (Compact Shaker KS-15, Edmund Bühler GmbH, Hechingen, Germany) at 175 rpm during 3 h (raw materials) or 24 h (hybrid materials) at room temperature. Studies were carried out at natural pH ( $\approx 7$ ), except for red mud experiments, where natural pH was very high ( $\approx 10$ ), therefore the solution pH was adjusted to 6.5-7 by addition of small volumes of a concentrated HCl solution. Aliquots of the supernatant solution were taken and analysed as mentioned above.

#### 4.3.5. KINETIC STUDIES

Equilibrium times were estimated using raw and hybrid chitosan materials. For this purpose 0.5 g of each raw material were put in contact with 200 mL of 1  $\text{mg L}^{-1}$  As(V) solution in a thermostated vessel at 25°C. Red mud experiments were developed at pH 7 while in magnetite studies pH was not adjusted (natural pH=5).

For hybrid chitosan materials, kinetic experiments were developed following the same procedure used for raw adsorbents with the only difference of the material dose employed. For hybrid materials, the dose was higher than the one used with raw materials, in order to maintain the same raw adsorbent amount. Consequently, raw adsorbent percentage was determined for each wet

hybrid adsorbent set. Using this value, wet beads were weighted to obtain 2.5 g L<sup>-1</sup> of raw magnetite or red mud in each experiment. This allows comparing the results obtained with raw and hybrid materials on a raw material basis.

As(V) was determined by Flame atomic absorption spectrometry (FAAS); aliquots of each solution were taken at different times and centrifuged. Centrifuging was only required for batch experiments using raw materials, being very fine powders. Chitosan beads experiments did not require centrifugation of the already clear solution.

#### 4.3.6. EQUILIBRIUM STUDIES

The effect of initial concentration on adsorption capacities was studied putting in contact raw and hybrid chitosan materials with As(V) solutions in concentrations ranging between 1 and 1000 mg L<sup>-1</sup>. Raw adsorbent dose was maintained at 2.5 g L<sup>-1</sup>, as mentioned in the kinetic experiments section. Experiments were developed at room temperature; contact time was 3 h for raw materials and 24 h when hybrid materials were used. Once equilibrium was attained, aliquots were taken, centrifuged and As(V) concentration was determined using HG-AAS for low As(V) concentrations while FAAS was used for As(V) concentrations ranging from 3 to 30 mg L<sup>-1</sup>. Centrifugation step was not necessary with hybrid materials.

Adsorption capacities were represented by  $Q$ , the amount of As(V) adsorbed per gram of adsorbent, calculated as follows from a mass balance:

$$Q = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m} \quad 4.1$$

where  $C_i$  and  $C_f$  are the initial and final As(V) concentrations in  $\text{mg L}^{-1}$ ,  $V$  is the volume of solution in each experiment in L and  $m$  is the mass of adsorbate in g.

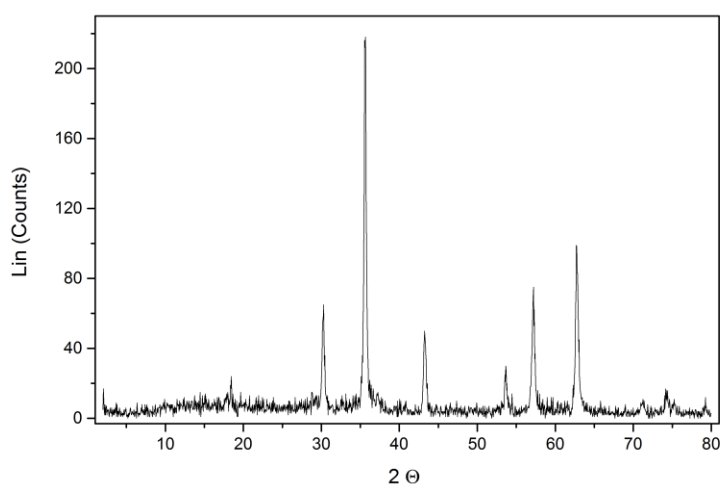
#### 4.3.7. COLUMN EXPERIMENTS

Continuous flow experiments were developed using a 3 cm internal diameter and 40 cm length column, filled with 20 g of chitosan coated red mud (CRM) (3.6 g of raw red mud), attaining a height in the column of 20 cm. A porous sheet was attached at the bottom of the column in order to support the adsorbent, and to ensure a uniform inlet flow and a good liquid distribution into the column. The top of the bed was closed with a 10 cm height layer of glass beads (1 mm diameter), which avoids the loss of material and also ensures a closely packed arrangement. A  $200 \mu\text{g L}^{-1}$  As(V) solution was fed through the bed in up-flow mode at  $5 \text{ mL min}^{-1}$  using a peristaltic pump (Watson Marlow) connected at the bottom of the column. With this flow rate, an Empty Bed Contact Time (EBCT) of 28.27 minutes was attained. The pH of the incoming solution was maintained at 7. Samples were collected periodically using a homemade computer controlled fraction collector and As(V) concentration was determined as mentioned before.

## 4.4. RESULTS

### 4.4.1. RAW MATERIALS CHARACTERIZATION

Magnetite,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , was characterized in order to know the structure of this in-lab synthesized material. X-ray diffraction (XRD) analyses were developed on powdered samples of synthesized material. XRD pattern is shown in **Figure 4.1**, the position and relative intensity of all peaks match well with standard  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  powder diffraction data (Kim et al., 2012), indicating that the analysed sample is crystalline.



**Figure 4.1.** XRD pattern of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

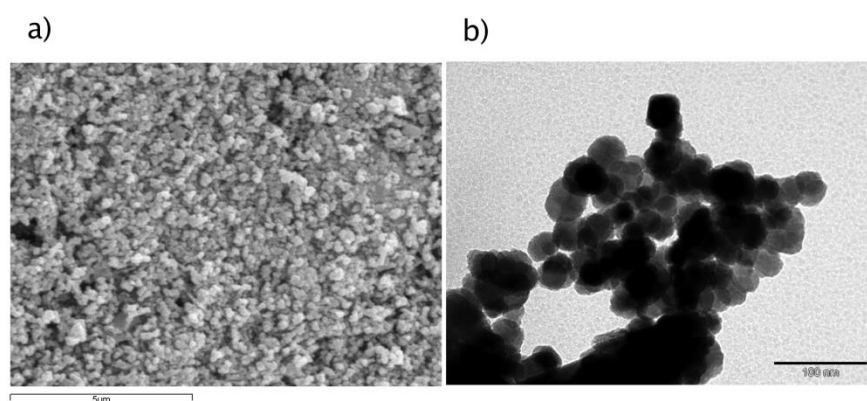
It is important to note that, what we are considering magnetite actually could be a mixture of magnetite and maghemite. Maghemite,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , being



the fully oxidized counterpart of magnetite, can coexist with the latter because smaller  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  crystals are more easily transformed to  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . However, it can also occur simultaneously with magnetite, the intermediate stages of magnetite oxidation result in nonstoichiometric oxides where magnetite actually seems to be partly oxidized (Vandenberghe et al., 2000). It is generally a problem how to distinguish between nonstoichiometric magnetite and magnetite/maghemite mixtures because X-ray diffraction results are not conclusive in that respect. In many previous studies, iron oxide particles have been successfully synthesized through various methods and indexed to maghemite or magnetite based on the fact that its lattice parameter was closer to one of the both phases (Cheng et al., 2005). There are also studies where the distinction between magnetite and maghemite is done through comparison of their XRD patterns (peak position and intensities)(Maity & Agrawal, 2007). In these studies, maghemite XRD pattern presented two peaks in the region  $23 < 2\Theta < 27$  which were not observed in our case in the magnetite pattern. As it can be seen in [Figure 4.1](#), XRD pattern obtained for our in-lab synthesized product did not show the characteristic peaks assigned to the presence of maghemite. As stated before, X-ray diffraction results do not provide enough information, so more detailed characterization would be necessary to determine the exact structure of the synthesized iron oxide powder. Nevertheless, the aim of this work is the application of these materials as adsorbents; regardless of their composition, both magnetite and maghemite are iron oxides with similar structural, size and magnetic properties which make them potentially useful for As(V) removal.

SEM and TEM images were also obtained for in-lab synthesized magnetite. The pictures allow concluding that magnetite is formed by

aggregates of nanoparticles. **Figure 4.2** shows a representative example of the obtained SEM and TEM images.



**Figure 4.2.** SEM (a) and TEM (b) images obtained for in-lab synthesized magnetite.

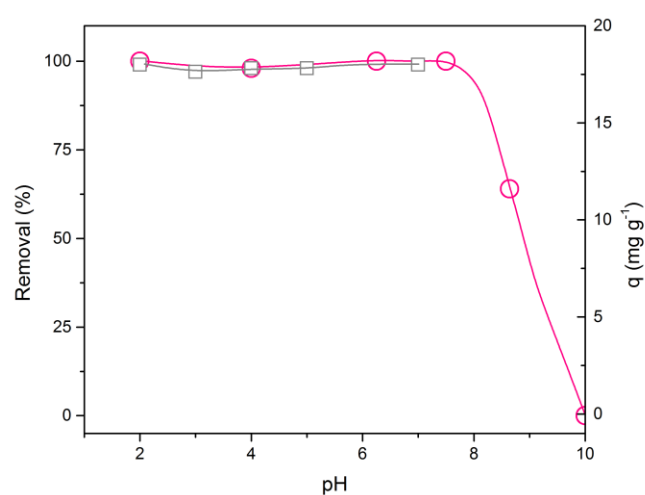
Raw red mud was also characterized by XRD (data included as Supporting Information in **Appendix II**). Its spectra pattern indicates that red mud is a mixture of oxihydroxides but it does not allow distinguishing any distinctive crystalline phase. Red mud is a mixture of coarse sand and finer particles. Its composition, properties and phase vary with the type of the bauxite and the alumina production process. The main chemical composition of red mud is  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  and  $\text{MgO}$  (Wang & Liu, 2012). The broad distribution of different phases makes that XRD does not provide any useful information. Supporting Information also includes a particle distribution analysis of red mud, showing an extremely wide variety of particle diameter distribution of this heterogeneous material. Other characterization

analysis of red mud and magnetite such as BET surface and FTIR spectra are also included in the [Appendix II](#).

#### 4.4.2. EFFECT OF SOLUTION PH

pH is a key parameter in adsorption processes due to its influence on metal speciation and surface ionization. For this reason, adsorption experiments were carried out varying pH of the media, in order to determine the most favourable conditions for adsorption using raw materials.

As a waste of Bayer process, red mud is a solid that, in water solution, generates a very alkaline environment, with pH values around 10. Adsorption was evaluated under these basic conditions, as well as at lower pH values; results are collected in [Figure 4.3](#). Good removal results were observed at pH below 7, achieving almost 100% of As(V) elimination. Nevertheless, at pH 10 no adsorption was observed. This fact can be explained taking into account the high hydroxyl concentration in solution that could inhibit the formation of complexes between As(V) anions and iron oxihydroxides.



**Figure 4.3.** Effect of solution pH on As(V) adsorption using red mud (pink circles) and magnetite (grey squares). As(V) initial concentration  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Considering these results, pH 7 was selected to develop further experiments with red mud. This pH value allows achieving high removal percentages and, at the same time, reduces the amount of acid required to adjust the desired pH. In the case of magnetite experiments, no pH effect was observed in the range 2-7; removal percentages close to 100% were obtained in this broad pH range. These results are in good agreement with previous works (Basu et al., 2015; Giménez et al., 2007). Thus, tests with magnetite were carried out at natural pH ( $\approx 5$ ).

pH is a key factor in adsorption processes that affects both ionization and speciation of the substances present in solution, but it also affects to the surface charge of the sorbent material. Moreover, oxidation state and ionization are significant parameters that help understanding the interaction between

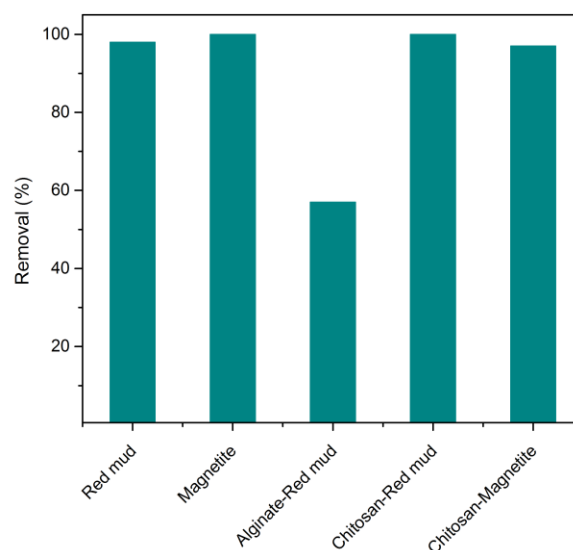
contaminants and adsorbents. Eh-pH diagrams show that, in the pH range between 2 and 11, As (V) predominant forms are  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  (at pH lower than 6.9) and  $\text{HAsO}_4^{2-}$ , both of them anionic species (Mohan & Pittman Jr., 2007). With respect to the ionization of the adsorbent surface, in the case of raw adsorbents, As(V) anions interact directly with the surface of the material. These materials, consisting of iron oxides, are positively or negatively charged depending on the pH. Zero charge potential pH ( $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ ) for iron oxides was found to be around 7 (Giménez et al., 2007); this means that the surface charge is positive below pH 7 and negative above it. Consequently the electrostatic interaction between the material surface and the arsenic anionic species is favourable for pH values below 7, achieving a 100% removal of arsenic as it can be seen in **Figure 4.3**.

Hybrid materials were not studied under various pH conditions. pH effect studied for raw materials indicates that As(V) removal is favourable at  $\text{pH} \approx 7$ , the natural pH obtained in the solution for hybrid materials, hence pH adjustment was not necessary.

#### 4.4.3. MATRIX SELECTION

As it has been mentioned, the powdery nature of the sorbent materials selected in this study represents an important problem for separation after solution treatment as well as operational difficulties in continuous flow experiments. Consequently several immobilization matrixes were studied. Alginate, chitosan, silica and polyurethane foam were selected for matrix screening studies as a first step in the study of As(V) elimination. The raw

materials tested demonstrated excellent removal capacities; attaining removal percentages close to 100% in all experiments as it can be seen in **Figure 4.4**. The experiment using magnetite was carried out at natural pH. However for red mud experiment the natural pH would raise close to 10, consequently the pH of the solution was adjusted to 6.5-7.



**Figure 4.4.** Removal percentages for arsenic. Material dose  $2.5 \text{ g L}^{-1}$ . Initial concentration  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ . No pH modification, natural pH close to 7, except for red mud, where pH was adjusted to 7. Contact time 24 h at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Silica gel (Carro et al., 2014; Depagne et al., 2011; Ramachandran et al., 2009) and polyurethane foam (Carrero et al., 2011; Valodkar et al., 2012) have been successfully use for immobilization in other studies, so they were tested in the present work. However, using these supporting materials arsenic elimination resulted completely inhibited and for this reason data were not

included in **Figure 4.4**. Hence, despite these immobilization matrices were successfully tested in bibliography for other contaminants and sorbents, here they resulted to be inappropriate for As(V) removal.

On the contrary, good adsorption results were attained using chitosan and alginate as matrices, as it can be seen in **Figure 4.4**. Taking into account these results, chitosan and alginate blanks were performed in order to determine the adsorption capacity of the supporting material used in magnetite and red mud immobilization. These experiments, at pH 7, showed negligible arsenic adsorption in the concentration range tested. This fact indicates that the active material for arsenic removal in hybrid materials is not the supporting matrix. Such conclusion can be related with the structural composition of chitosan and alginate chains. Chitosan is a linear polysaccharide, which is composed by polymers of glucosamine and N-acetyl glucosamine. Most of the properties of chitosan can be related to its cationic nature, its pKa depends on the deacetylation degree but in practice, it lies within 6.5-6.7 for fully neutralized amine functional groups (Crini & Badot, 2008). On the other hand, alginates are polysaccharides consisting of 1→4 linked β-d-mannuronic acid and its C-5 epimer α-l-guluronic acid. Several studies have determined that pKa of alginate functions is around 3.5-4.6 (De Stefano et al., 2005; Rey-Castro et al., 2004). Both chitosan and alginate have pKa values lower than the pH used in the experimental conditions, which means that their active groups are mostly deprotonated. Therefore, electrostatic interaction with arsenate anions is not favourable. **Figure 4.4** shows that chitosan immobilized materials are capable of retaining arsenic, maintaining high removal percentages. Hence, once immobilized, both red mud and magnetite keep up their capacity of retaining

As(V). Since immobilization with alginate decreases red mud adsorption capacity, immobilization of magnetite with alginate was not tested.

Taking into account the screening results, only one immobilization method was proposed, using chitosan as supporting matrix, in order to improve mechanical characteristics of the selected materials for a subsequent application on larger scale maintaining good As(V) removal rates. Besides this, further adsorption experiments were carried out with raw materials with the aim of comparing their adsorption features before and after immobilization process.

Leaching batch tests were also performed with chitosan immobilized red mud. These experiments allowed proving that the metal release of hybrid material is negligible for all the metals tested (Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, V, Sn).

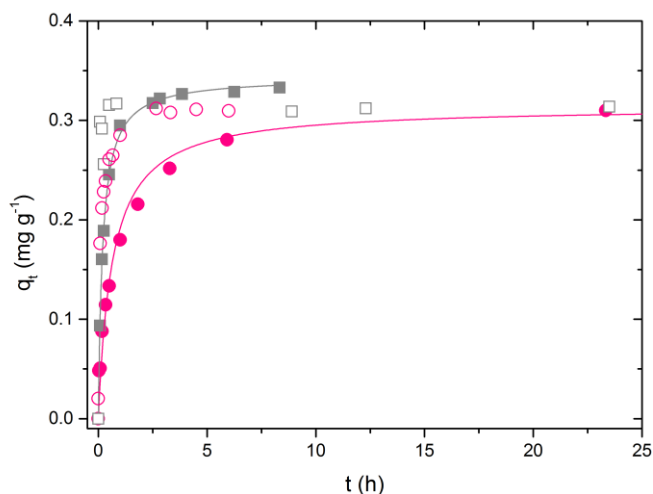
#### 4.4.4. KINETIC STUDIES

Kinetic studies were developed to determine the time necessary to attain the equilibrium in arsenic adsorption. These experiments were developed using both raw and immobilized materials.

First of all, equilibrium times were estimated using raw materials. In these studies As(V) concentration was fixed at  $1 \text{ mg L}^{-1}$  (see [Figure 4.5](#)). Arsenic present in polluted waters is in the range of  $\mu\text{g L}^{-1}$ , and the maximum limits established by government agencies are lower than the selected value ( $10 \mu\text{g L}^{-1}$  (European Commission, 1998; United States Environmental Protection Agency, 2001)); however,  $1 \text{ mg L}^{-1}$  As(V) solutions were tested to ensure that



equilibrium was attained using experimental conditions much more adverse than those found in arsenic polluted waters.



**Figure 4.5.** Kinetics of CRM (solid circles) and CM (solid squares) fitted to the pseudo second order model (solid lines). Material dose  $2.5 \text{ g L}^{-1}$ ,  $[\text{As(V)}]_0 = 1 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 7 at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Open symbols correspond to the kinetic study done with raw materials.

Both red mud and magnetite showed very fast As(V) removal. Equilibrium was almost instantaneous; in the first 5 min 80% of arsenic concentration was eliminated. In 10 min arsenic concentration in solution was negligible. Despite of the good removal results mentioned, these materials have some experimental drawbacks. As mentioned before, red mud solutions have a very high pH, which implies the need for adding large amounts of acid to maintain the optimum pH. Moreover, both red mud and magnetite have a powdery consistency, which implies that is very difficult to separate them from solution. In the case of magnetite, its magnetic nature makes easier its isolation

in batch experiments by using a magnet. Nevertheless, their powdery nature hinders the application at large scale in both batch and column processes. For this reason the kinetics of immobilized materials has also been analysed.

Adsorption kinetics by hybrid materials, CM (chitosan coated magnetite) and CRM (chitosan coated red mud), were developed using the experimental conditions described above. **Figure 4.5** shows the experimental data fitted using the pseudo second order model, which presents the following expression (Azizian, 2004):

$$Q_t = \frac{Q_e^2 k_2 t}{1 + Q_e \cdot k_2 t} \quad 4.2$$

where  $t$  represents the time in min,  $Q_t$  is the adsorption at any time expressed in  $\text{mg g}^{-1}$ ,  $Q_e$  is the equilibrium adsorption ( $\text{mg g}^{-1}$ ) and  $k$  is the rate constant ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ). A computer program was used to perform a non-linear fitting of time- $Q_t$  data using **Eq. 4.2**.

**Table 4.1** summarizes the fitting parameters obtained with this model.

**Table 4.1.** Pseudo -second order parameters obtained from experimental data fittings.

Material	$r^2$	$Q_e$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )
CRM	0.977	$0.31 \pm 0.01$	$0.08 \pm 0.01$
CM	0.998	$0.343 \pm 0.002$	$0.243 \pm 0.009$

Equilibrium times were severely affected after the immobilization process. Before chitosan coating just a few minutes were enough to attain the equilibrium; on the contrary, after immobilization CM needs around 5 hours to attain equilibrium and CRM up to 15 hours. This behaviour could be expected taking into account that all immobilization processes imply the retard in the transport of the solute through the aqueous regions among the polymer chains; similar results were reported by Escudero and co-workers when comparing adsorption kinetics of raw and calcium alginate coated (hydr)oxide waste (Escudero et al., 2009). So the increase in the equilibrium time can be assigned to a worse diffusion. It is worth noting that the equilibrium times after chitosan immobilization are similar to other ones reported in bibliography for As(V) adsorbents (Basu et al., 2015; Escudero et al., 2009), therefore these materials maintain adsorption properties but they improve their mechanical characteristics.

In spite of the increase of equilibrium times, there are several advantages associated to the coating process. Once immobilized, red mud and magnetite do not form a suspension, the mechanical stability of the beads formed is more appropriate for high scale application and beads allow working in near-neutral pH solutions, so extreme pH values are avoided.

#### **4.4.5. EQUILIBRIUM STUDIES**

Equilibrium studies were developed in order to determine the capacity of the materials employed for retaining As(V). The experiments were developed using both raw and immobilized materials, which allowed the

comparison of their adsorption capacities. Taking into account that the data obtained did not approach an asymptote at high concentrations, experimental data were fitted to the Freundlich model in all cases. Freundlich isotherm is an empirical equation, which can be written as it follows:

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad 4.3$$

where  $K_f$  and  $n$  are Freundlich constants related to the strength of the sorbent-sorbate interaction and to the distribution of bond strengths among the surface sites of heterogeneous sorbents, respectively.

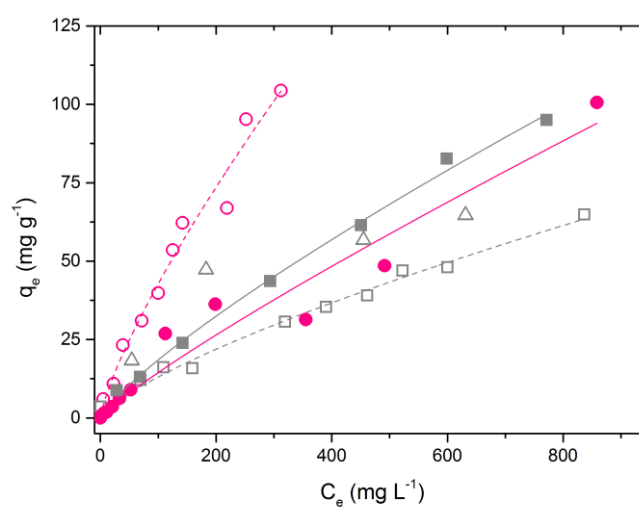
The larger deviation of  $n$  from 1, the wider is the distribution of bond energies. As common for most soils, the condition  $n > 1$  means that the bonding energies decrease with the increasing surface adsorption densities in concordance with preferential adsorption occupying surface sites in the order from strongest to weakest binding strength. Unlike the Langmuir equation, the Freundlich isotherm does not predict a maximum sorbate removal on the adsorption surface. This fact can be associated to the formation of a multilayer adsorption; in this case, the clearly defined maximum capacities envisioned by Langmuir isotherm may not occur.

The fitting values obtained for the Freundlich model are summarized in **Table 4.2**. As it can be seen, this model proved to be suitable to describe the experimental trend obtaining good regression coefficients for all fittings. Moreover, fitting parameter  $n$  was  $> 1$  for all materials, which indicates multilayer adsorption where adsorption sites are occupied preferentially in order of their strongest binding strength.

**Table 4.2.** Freundlich fitting parameters for the materials studied.

Material	$r^2$	$K_f$	$n$
Red Mud	0.979	$1.6 \pm 0.37$	$1.28 \pm 0.1$
CRM	0.943	$0.26 \pm 0.18$	$1.15 \pm 0.15$
Magnetite	0.988	$0.43 \pm 0.11$	$1.35 \pm 0.07$
CM	0.996	$0.4 \pm 0.1$	$1.23 \pm 0.05$

**Figure 4.6** shows the isotherms obtained for raw red mud and magnetite as well as the fitting curves corresponding to Freundlich model. Red mud is capable of adsorbing high amounts of As(V), with adsorption capacities up to  $100 \text{ mg g}^{-1}$ . Magnetite also shows very good properties as As(V) adsorbent, although its arsenic removal capacity is less effective than that of red mud.



**Figure 4.6.** Isotherms for magnetite (squares) and red mud (circles). Solid symbols correspond to chitosan immobilized materials and open symbols represent raw materials. Solid and dotted lines represent the Freundlich fitting. Adsorbent dose  $2.5 \text{ g L}^{-1}$ , pH 7. Triangles correspond to the experiments done with raw magnetite, dispersed with sonication.

It is interesting to compare the adsorption capacities obtained before and after immobilization; the modification in the behaviour of immobilized materials is also reflected in [Figure 4.6](#). As it can be seen in this figure, immobilization process obstructs the adsorption capacity of red mud to adsorb As(V); this fact can be associated to the decrease in the accessibility to the active surface of red mud after the immobilization with chitosan. Once immobilized the active sites of red mud are less accessible, which explains both the decrease in adsorption capacity and the increase in adsorption time necessary to attain the equilibrium, as mentioned before. Moreover, immobilization process can also proceed through the reaction of binding sites with the coating agent and thus reducing the adsorption capacity of red mud.

The case of magnetite shows that the observed behaviour is just the opposite; it can be seen that immobilized magnetite has better adsorption capacity than that of the raw material. This fact could be assigned to the immobilization process followed. During this process, the magnetite was dissolved in the coating agent using ultrasound agitation; the sonication may facilitate the dispersion of the aggregated magnetite nanoparticles. Once dispersed, magnetite particles have a larger surface area than the starting raw material, where the magnetite was formed by aggregates. The increase in the specific area would make that immobilized magnetite presented higher adsorption capacity than raw magnetite. This hypothesis was confirmed by developing several experiments (varying initial As(V) concentration) where raw magnetite was previously dispersed by ultrasonic agitation. These experiments showed that dispersed magnetite had better adsorption capacities than non-dispersed material, achieving an increase in the adsorption capacity of approximately 30% for low concentrations (initial concentration  $<400 \text{ mg L}^{-1}$ ) and around 25% when the initial concentration was higher than  $600 \text{ mg L}^{-1}$  (**Figure 4.6**). These results allowed confirming that ultrasonic dispersion affects the adsorption capacity of raw magnetite. Comparing these results with those obtained for CM they resulted to be quite similar, which means that immobilization processes did not affect the adsorption capacity once raw magnetite was previously dispersed by sonication.

Finally, **Figure 4.6** also allows comparing adsorption isotherms for both immobilized materials. After coating, adsorption capacities of red mud and magnetite become comparable, maintaining excellent adsorption capacities.

Maximum sorption capacities for other materials tested by other authors are collected in **Table 8.2** of the Supporting Information (**Appendix II**). Although our isotherms data did not achieve saturation values, the highest values observed with our materials (as high as  $100 \text{ mg g}^{-1}$ ) are among the highest values found for other materials tested in As(V) removal.

#### 4.4.6. COLUMN EXPERIMENTS

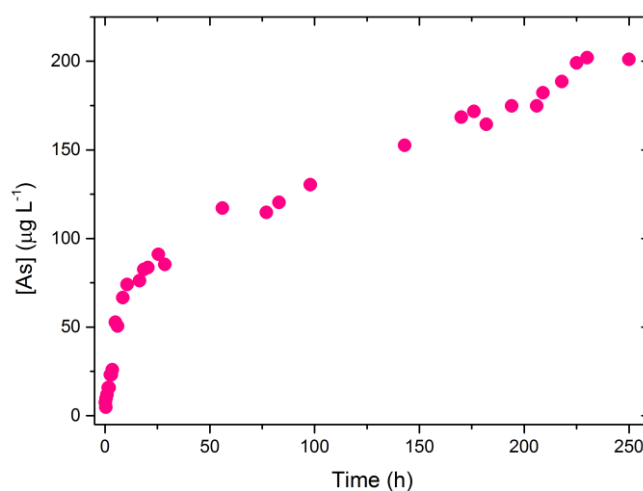
One of the main topics of debate in wastewater treatment is that of batch processing versus continuous flow. Batch process presents some advantages like flexibility when the feed water quality changes, easy cleaning, simple automatic controls or low investment cost. On the other hand, it is widely recognized that a fixed-bed sorption process is operationally simple, requires virtually no start-up time and avoids fluctuations in feed composition. In this work all experiments indicated that immobilized red mud and magnetite present good adsorption properties in batch mode, but it is also interesting to study the behaviour of these materials under continuous flow. This is the reason why column experiments were developed as a first approach to the application of the adsorbents studied in the industrial/natural wastewater treatment.

Taking into account batch experiments, CRM was selected as the best candidate to a high scale application. Immobilization process allowed solving experimental problems related to the high solution pH values or the small particle size associated to the use of raw red mud, maintaining high adsorption capacities and moderate equilibrium times. Raw red mud tends to raise the pH of the solution above 10, making necessary the addition of large amounts of acid



to compensate this undesirable pH value. Besides, its powdery nature makes red mud prone to clog any small size retention mesh located at the exit of the column meanwhile a large size retention mesh will be totally ineffective for material retention in the column. Moreover, red mud is considered as a residue and hence it is a cost-effective material. Magnetite was discarded in this continuous flow study because its time-consuming synthesis makes difficult to obtain the large amount of material required for filling the column. The price to prepare such a large amount of magnetite would also be another drawback to take into consideration.

Taking into account the high adsorption capacity of immobilized red mud observed in isotherm studies, a concentrated solution of As(V) was tested in the column experiment. **Figure 4.7** represents the breakthrough curve obtained.



**Figure 4.7.** Continuous experiment for As(V) removal. As(V) initial concentration  $200 \mu\text{g L}^{-1}$ , red mud dose  $3.60 \text{ g}$ , pH 7. Bed height  $20\text{cm}$  and flow rate  $5 \text{ mL min}^{-1}$ .

As it can be seen, the column was operating during more than 10 days before the inlet As(V) concentration was attained at the exit. This figure also shows how the breakthrough curve has two different regions; at short times the curve has a sharp slope, corresponding with the first 24 hours. After this time, the slope becomes less steep until the curve reaches the inlet concentration of  $200 \mu\text{g L}^{-1}$ . This could be related with the contribution of different kind of active sites in these two regions. Although a simple two parameter model have been proposed to describe column profiles (Chatterjee & Schiewer, 2014a; Chatterjee & Schiewer, 2014b), in our case, since the column does not show the typical sigmoid shape, this model cannot be applied. Numerical integration of the column profile allows calculating the amount of arsenic retained in the

column, which was 4.44 mg, so 1.23 mg per gram of red mud or 0.222 mg per gram of hybrid material.

Column test allowed confirming that, once saturated, CRM maintain its excellent physical and mechanical properties; which makes it a promising hybrid material with optimal characteristics to apply in hydrodynamic processes. The breakthrough curve obtained also showed that As(V) is present in the outlet since the beginning of the operation, which indicates that column process is not the best alternative for treating highly concentrated As(V) solutions. Therefore, for high As concentrations, batch process may be the best option for better arsenic removal results.

## 4.5. CONCLUSIONS

This study allowed comparing adsorption capacities of different geomaterials. Experimental results bore out the excellent capacity of iron oxihydroxides based materials to retain As(V) from solution. Further analysis concerning red mud and magnetite demonstrated the high efficiency of these materials in As(V) removal. Synthetic nanostructured magnetite was found as a pH-independent adsorbent, achieving high removal percentages in few minutes. On the other hand, red mud (a residual by-product of Bayer process) resulted in a better As(V) adsorbent than synthetic magnetite after an appropriate pH adjustment. At pH 7 red mud was capable of achieving legal standards for drinking water ( $<10 \mu\text{g L}^{-1}$ ) from an As(V) polluted water.

Immobilization process was studied using several matrixes. Chitosan coated materials showed the best results; hence this was the selected material for red mud and magnetite coating. Practical drawbacks of raw materials such as small particle size or high basicity were solved by chitosan coating; maintaining high adsorption capacities and moderate equilibrium times. Finally, batch application was selected as the best option for large-scale wastewater treatment considering the results obtained in continuous flow experiment.



## 4.6. REFERENCES

- Azizian, S. 2004. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, **276**, 47-52.
- Basu, H., Singhal, R.K., Pimple, M.V., Reddy, A.V.R. 2015. Arsenic Removal from Groundwater by Goethite Impregnated Calcium Alginate Beads. *Water, Air, & Soil Pollution*, **226**(2), 1-11.
- Boddu, V.M., Abburi, K., Talbott, J.L., Smith, E.D., Haasch, R. 2008. Removal of arsenic (III) and arsenic (V) from aqueous medium using chitosan-coated biosorbent. *Water Research*, **42**(3), 633-642.
- Carrero, D.M., Morales, J.M., Garcia, A.C., Florez, N., Delgado, P.A., Dussan, J., Uribe, A.C., Barrios, A.F.G. 2011. Comparative analysis for three different immobilisation strategies in the hexavalent chromium biosorption process using *Bacillus sphaericus* S-layer. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **89**(5), 1281-1287.
- Carro, L., Hablot, E., Coradin, T. 2014. Hybrids and biohybrids as green materials for a blue planet. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **70**(2), 263-271.
- Chatterjee, A., Schiewer, S. 2014a. Effect of Competing Cations (Pb, Cd, Zn, and Ca) in Fixed-Bed Column Biosorption and Desorption from Citrus Peels. *Water Air and Soil Pollution*, **225**(2).
- Chatterjee, A., Schiewer, S. 2014b. Multi-resistance kinetic models for biosorption of Cd by raw and immobilized citrus peels in batch and packed-bed columns. *Chemical Engineering Journal*, **244**, 105-116.

- Cheng, F.-Y., Su, C.-H., Yang, Y.-S., Yeh, C.-S., Tsai, C.-Y., Wu, C.-L., Wu, M.-T., Shieh, D.-B. 2005. Characterization of aqueous dispersions of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and their biomedical applications. *Biomaterials*, **26**(7), 729-738.
- Coradin, T., Amoura, M., Roux, C., Livage, J., Flickinger, M.C. 2009. Biocers, Industrial Applications. in: *Encyclopedia of Industrial Biotechnology*, John Wiley & Sons, Inc.
- Crini, G., Badot, P.-M. 2008. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, **33**(4), 399-447.
- De Stefano, C., Gianguzza, A., Piazzese, D., Sammartano, S. 2005. Modelling of proton and metal exchange in the alginate biopolymer. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **383**(4), 587-596.
- Depagne, C., Roux, C., Coradin, T. 2011. How to design cell-based biosensors using the sol-gel process. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **400**(4), 965-976.
- Escudero, C., Fiol, N., Villaescusa, I., Bollinger, J.-C. 2009. Arsenic removal by a waste metal (hydr)oxide entrapped into calcium alginate beads. *Journal of Hazardous Materials*, **164**(2-3), 533-541.
- European Commission. 1998. COUNCIL DIRECTIVE 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. in: *Official Journal of the European Union*, Vol. L 330.

- Genç-Fuhrman, H., Tjell, J.C., McConchie, D. 2004. Adsorption of Arsenic from Water Using Activated Neutralized Red Mud. *Environmental Science & Technology*, **38**(8), 2428-2434.
- Giménez, J., Martínez, M., de Pablo, J., Rovira, M., Duro, L. 2007. Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite. *Journal of Hazardous Materials*, **141**(3), 575-580.
- Guibal, E. 2004. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. *Separation and Purification Technology*, **38**(1), 43-74.
- Kim, W., Suh, C.-Y., Cho, S.-W., Roh, K.-M., Kwon, H., Song, K., Shon, I.-J. 2012. A new method for the identification and quantification of magnetite–maghemite mixture using conventional X-ray diffraction technique. *Talanta*, **94**, 348-352.
- Lodeiro, P., Kwan, S.M., Perez, J.T., Gonzalez, L.F., Gerente, C., Andres, Y., McKay, G. 2013. Novel Fe loaded activated carbons with tailored properties for As(V) removal: Adsorption study correlated with carbon surface chemistry. *Chemical Engineering Journal*, **215**, 105-112.
- Maity, D., Agrawal, D.C. 2007. Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **308**(1), 46-55.
- Martínez-Cabanas, M., Carro, L., López-García, M., Herrero, R., Barriada, J.L., Sastre de Vicente, M.E. 2015. Achieving sub-10 ppb arsenic levels with iron based biomass-silica gel composites. *Chemical Engineering Journal*, **279**, 1-8.



- Miretzky, P., Cirelli, A.F. 2009. Hg(II) removal from water by chitosan and chitosan derivatives: A review. *Journal of Hazardous Materials*, **167**(1–3), 10-23.
- Mohan, D., Pittman Jr., C.U. 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, **142**, 1-53.
- Moreda-Piñeiro, J., Moscoso-Pérez, C., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S., Fernández-Fernández, E., Prada-Rodríguez, D. 2001. Multivariate optimisation of hydride generation procedures for single element determinations of As, Cd, Sb and Se in natural waters by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*, **53**(4), 871-883.
- Pontoni, L., Fabbicino, M. 2012. Use of chitosan and chitosan-derivatives to remove arsenic from aqueous solutions - a mini review. *Carbohydrate Research*, **356**(0), 86-92.
- Ramachandran, S., Coradin, T., Jain, P., Verma, S. 2009. *Nostoc calcicola* Immobilized in Silica-coated Calcium Alginate and Silica Gel for Applications in Heavy Metal Biosorption. *Silicon*, **1**(4), 215-223.
- Rey-Castro, C., Herrero, R., Sastre de Vicente, M.E. 2004. Gibbs-Donnan and specific ion interaction theory descriptions of the effect of ionic strength on proton dissociation of alginic acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **564**, 223-230.
- Rinaudo, M. 2006. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*, **31**(7), 603-632.

- United States Environmental Protection Agency. 2001. National primary drinking water regulation; Arsenic and clarifications to the compliance and new source contaminants monitoring. *Daily Journal of the United States Government*, **66**(14), 6976-7066.
- Valodkar, M., Rathore, P.S., Sharma, P., Kanchan, D., Patel, M., Thakore, S. 2012. Immobilization of metal nanoparticles on polyurethane membranes: synthesis and electrical properties. *Polymer International*, **61**(12), 1745-1750.
- Vandenberghe, R.E., Barrero, C.A., da Costa, G.M., Van San, E., De Grave, E. 2000. Mössbauer characterization of iron oxides and (oxy)hydroxides: the present state of the art. *Hyperfine Interactions*, **126**(1-4), 247-259.
- Wang, P., Liu, D.-Y. 2012. Physical and Chemical Properties of Sintering Red Mud and Bayer Red Mud and the Implications for Beneficial Utilization. *Materials*, **5**(10), 1800.
- Wijffels, R.H. 2001. *Immobilized cells*. Springer-Verlag, Berlin ; New York.
- World Health Organization. 2011. Arsenic in drinking-water: background for development of WHO guidelines for drinking-water quality.
- Yamaura, M., Alves Fungaro, D. 2013. Synthesis and characterization of magnetic adsorbent prepared by magnetite nanoparticles and zeolite from coal fly ash. *Journal of Materials Science*, **48**(14), 5093-5101.



**5. USING ANTIOXIDANT PLANT  
EXTRACTS FOR GREEN PRODUCTION OF  
NANOPARTICLES**

---



## 5.1. ABSTRACT

In this work water extracts from different natural sources have been studied to evaluate their antioxidant capacity and their potential to form metal nanoparticles from aqueous solutions. Two traditional test, Folin-Ciocalteu assay and DPPH radical scavenging capacity experiments were compared with the most recent method based in the formation of silver nanoparticles. The silver nanoparticle antioxidant capacity method was optimized for its application in the characterization of extracts selected in this work, kinetic studies and extract concentration effect were also evaluated and nanoparticles obtained were characterized by transmission electron microscopy and dynamic light scattering. Among the extracts studied, oak, eucalyptus, white thyme and green tea showed the highest values of antioxidant capacity in the three characterization methods. Finally, a preliminary synthesis of silver and iron nanoparticles using eucalyptus extract demonstrated the efficiency of plant extract to form metallic nanoparticles from aqueous metal salt solutions.

## 5.2. INTRODUCTION

The U.S. Environmental Protection Agency define Nanotechnology as the research and control of matter with a scale between 1-100 nm; and the creation and use of structures with novel properties coming from their small size (US-EPA, 2007). The small size of the nanoparticles (NPs) results in great surface areas, high reactivity and tuneable nature of their properties. This fact has favoured the application of manufactured NPs in many areas of knowledge such as medicine, cosmetics, food, paints, electronics, environmental

remediation, etc (Kanmani & Rhim, 2014; Shah et al., 2015; Teng et al., 2013).

A great number of studies about NPs synthesis have been done in recent years. One of the most common methods of synthesis, in particular for metallic NPs, is the reduction of metal salts in solution. Synthesis of monodisperse NPs requires controlling certain parameters which affect to NPs rate of growth, like concentration of metal salts, viscosity of solvent, strength of reducing agents, etc. In addition, in most of cases a stabilizing agent is needed to avoid the aggregation of synthesized nanoparticles. These capping agents can be organic molecules, polymers and biological molecules. These agents generally work by either electrostatic stabilization (developing surface charge on the nanoparticle surface) or steric stabilization (anchor long-chain hydrocarbons on the nanoparticle surface) (Pradeep & Anshup, 2009). Besides that, other techniques like UV irradiation, lithography or photochemical reduction have also been used with successful results. Despite the good results, these synthesis techniques remain expensive and most of the reactants used in the chemical routes are toxic to the environment and the living systems.

As an alternative to traditional techniques of NPs production arise the green synthesis methods, based on the use of biocompatible reagents to reduce the toxicity of the manufactured nanoparticles and the environmental impact of the by-products (Kharissova et al., 2013). In these environmentally friendly techniques, the production of nanoparticles is carried out by microorganisms (Byrne et al., 2015; Salunke et al., 2015), plant extracts (Lee et al., 2010; Luo et al., 2015; Makarov et al., 2014; Shankar et al., 2003) or marine algae

(Asmathunisha & Kathiresan, 2013; Aziz et al., 2015; Azizi et al., 2013; Mahdavi et al., 2013). The microorganisms mediated synthesis is slower, more expensive and more complicated than synthesis with plant extracts. Besides, the maintenance of aseptic conditions is needed and some of the waste products of this synthesis are dangerous to the environment. NPs synthesis using plant extracts is a simple and effective procedure which involves the mixture of plant extracts with a metal salt solution. Generally, the reaction takes place at room temperature during a short period of time (from a few minutes to a few hours). The process is very cheap and the environmental impact is reduced. Besides, in some cases it can constitute a revalorization of a waste product. Therefore, nowadays most of studies of green synthesis of NPs are developed using plant extracts (Rajan et al., 2015).

Plant extracts play a double role in NPs synthesis process, they do not only mediate the reduction of metal salts but also act as capping agents to stabilize the produced NPs. Bioreduction with plants is a complex process where a large variety of plant components like terpenoids, flavonoids, phenols, alkaloids, saponins or proteins are involved. The antioxidant behaviour of these metabolites is well-known. Antioxidants are compounds capable to delay or inhibit the oxidation processes which occur under the influence of atmospheric oxygen or reactive oxygen species (Matsuura et al., 2008; Pisoschi & Negulescu, 2011). Results from FT-IR studies show that these components have functional groups like hydroxyls, carbonyls or amines; which reduce metal ions and also cap around the synthesized nanoparticles. The composition of the extracts determines the characteristics of synthesized NPs (size, shape, number...), due to each extract contains different concentrations and



combinations of reducing agents. The complex nature of the extracts hinders the understanding of the mechanistic process involved in nanoparticle formation (Adil et al., 2015). In fact, in many cases the same extract produces NPs with only one or two metals (Mittal et al., 2013; Rajan et al., 2015).

The diversity of natural antioxidants makes difficult to quantify them individually in a complex matrix such as a plant extract. Therefore, a great number of assays to determine the total antioxidant capacity (TAC) of natural matrices are employed. There are three types of methods of total antioxidant capacity assessment: spectrometric techniques like DPPH radical scavenging capacity assay, Ferric reducing antioxidant power method (FRAP) and Folin-Ciocalteu method; electrochemical techniques like cyclic voltammetry; and chromatographic techniques like HPLC. None of these methods can be considered universal or most suitable than the others. Each antioxidant assay has a different mechanism, reaction media, etc. A combination or at least two different methods is strongly recommended to determine the antioxidant capacity of natural compounds (Apak et al., 2013; Pisoschi & Negulescu, 2011; Szydłowska-Czeriak & Tułodziecka, 2013).

The main objective of this study is to evaluate the capacity of several aromatic plant and agricultural waste extracts to synthesize metal nanoparticles by the determination of their antioxidant capacity. Antioxidant capacity was determined with two of the simplest and most traditional methods: Folin-Ciocalteu and DPPH scavenging assays. Then, the characterization of reducing power was completed with the use of an alternative technique, the silver nanoparticle antioxidant capacity method (SNPAC). This method was

optimized evaluating kinetics and extract concentration influence in silver nanoparticles growth. Once the extracts characterization was completed, a preliminary synthesis of silver and iron nanoparticles was developed with the extract which showed the best reducing power. Silver and iron nanoparticles obtained were characterized in terms of size distribution and shape. The application of the NPs synthesised for water treatment will be studied in a future work.

## 5.3. EXPERIMENTAL SECTION

### 5.3.1. CHEMICALS

Reagents used to develop the total phenols determination of the extracts were Folin-Ciocalteus's Reagent for clinical diagnosis, gallic acid 1-hydrate, 99% PS and sodium carbonate anhydrous (PRS) from Panreac (Panreac Química S.A., Barcelona, Spain). The DPPH assay was carried out using 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl, ( $\pm$ )-6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethy-chromane-2-carboxylic acid from Sigma-Aldrich (Sigma-Aldrich Química, S.L, Madrid, Spain); and methanol for analysis from Panreac. Silver nitrate for analysis from Panreac and sodium citrate dihydrate from J.T. Baker (J.T. Baker B.V., Deventer, Holland) were used to synthesize silver nanoparticles. The synthesis of iron nanoparticles was developed using iron (III) nitrate 9-hydrate PRS from Panreac.

### 5.3.2. MATERIALS

Biomaterials used in this study were all collected in Galicia (North-West of Spain) except common and white thyme which were collected in Argañín de Sayago (Arribes del Duero), Zamora (Middle-West of Spain). First of all, leaves were washed with tap water to eliminate impurities and oven-dried at 60°C overnight, except green tea, which was employed both unused and exhausted (after a preparation of a tea for drink) to prove the capacity of tea leaves after a first extraction. Then, the biomaterials were ground with an analytical mill (IKA A 10, IKA® Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Germany), sieved and stored in polyethylene flasks. Particles with size between 0.5 and 1 mm were chosen to prepare the extracts.

### 5.3.3. PREPARATION OF PLANT EXTRACTS

1 g of biomass was put in contact with 100 mL of ultrapure water. The extraction was carried out by reflux during 40 minutes. After that, a vacuum filtration was used to separate the solid part from the extract. 11 extracts were obtained from different leaves: oak (*Quercus robur*), eucalyptus (*Eucalyptus globulus*), green tea (*Camellia sinensis*), white thyme (*Thimus mastichina*), common thyme (*Thimus vulgaris*), white cedar (*Thuja occidentalis*), mint (*Mentha sp.*), rosemary (*Rosmarinus officinalis*), laurel or bay laurel (*Laurus nobilis*), lemon tree (*Citrus limon*). An extract from the brown algae *Sargassum muticum* was also studied.

### 5.3.4. FOLIN-CIOCALTEU METHOD

An aliquot of each extract (0.5 mL) was mixed with 3.75 mL of ultrapure water. Then, 0.25 mL of Folin-Ciocalteus's Reagent (1:1 v/v) was added and the mixture was shaken in a vortex mixer (VELP Scientifica). 0.5 mL of 10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> were also added, the mixture was stirred again and after 45 minutes the absorbance was determined at 765 nm using an UV-Vis spectrophotometer (ZUZI Spectrophotometer Model 4211/20). The appearance of a blue colour in the mixture points out the presence of phenolic compounds. The concentration of phenolic groups in the extract is expressed as mmol·L<sup>-1</sup> of gallic acid equivalents (GAE).

### 5.3.5. DPPH RADICAL SCAVENGING CAPACITY

3 mL of a 0.06 mM DPPH solution (violet colour) in methanol were mixed with 75 µL of each extract. The mixture was vigorously stirred in a vortex mixer and the absorbance was determined at 515 nm using an UV-Vis spectrophotometer (ZUZI Spectrophotometer Model 4211/20). Several kinetic assays were developed to determine the average reaction time of the tested extracts with DPPH radical. From these assays 40 minutes was established as the necessary time to render the reaction. The antioxidant activity of each compound is shown through a change in the mixture colour, from violet to pale yellow. A natural antioxidant, the (±)-6-Hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchromane-2-carboxylic acid (trolox), was used to develop a calibration curve which allows obtaining the value of antioxidant activity of each extract, expressed as mmol·L<sup>-1</sup> of trolox equivalents (TE).

### 5.3.6. SILVER NANOPARTICLE ANTIOXIDANT CAPACITY (SNPAC) METHOD

First of all, silver seeds particles were synthesized (Ozyurek et al., 2012). 150 mL of  $\text{AgNO}_3$  1 mM solution were boiled for 10 minutes. Then, 15 mL of sodium citrate were added dropwise to the silver solution. The mixture was stirred vigorously and softly heated until the appearance of a pale yellow colour. After that, 2 mL of the initial silver seeds solution were mixed with an aliquot (x mL) of each extract and (0.8-x) mL of water. The mixtures were shaken, after that the absorbance was determined at 423 nm using an UV-Vis spectrophotometer (CARY 100 BIO, Varian) once the nanoparticle formation was achieved.

### 5.3.7. DIRECT SYNTHESIS OF IRON AND SILVER NANOPARTICLES

50 mL of a 0.1 M metal salt ( $\text{AgNO}_3$  or  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) were put in contact with 50 mL of eucalyptus extract. A change of colour into metal salt solution (from yellow to black with iron, and from colourless to brown with silver NPs) indicates the formation of nanoparticles. The synthesis was carried out at 25 °C.

### 5.3.8. NANOPARTICLES CHARACTERIZATION

Transmission Electron Microscopy (TEM) images were done in order to analyse the morphology of the synthesized silver nanoparticles.

Measurements were performed using a transmission electron microscope JEOL JEM 1010 (Jeol GmbH, Munchen, Germany).

Dynamic light scattering (DLS) analyses were done in order to determine the distribution of size of the silver nanoparticles formed with plant extracts. Measurements were performed using a Zetasizer Nano ZS from Malvern Instruments (Malvern Instruments Ltd, Worcestershire, England).

## 5.4. RESULTS

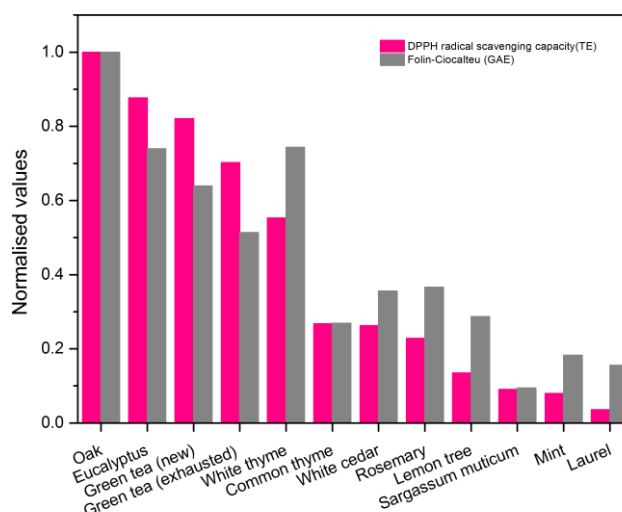
### 5.4.1. DETERMINATION OF TOTAL ANTIOXIDANT CAPACITY OF THE EXTRACTS

Two of the simplest and most traditional methods for the determination of the antioxidant capacity were chosen: DPPH radical scavenging capacity and Folin-Ciocalteu (F-C) methods. The data obtained from DPPH experiments show that the highest antioxidant activity appears in four extracts: oak, eucalyptus, green tea and white thyme; with values above 5 TE (mM trolox). *S. muticum*, mint and laurel, with values under 1 TE, are the extracts with the smallest value in DPPH analyses. As regard the total phenolic content, oak, eucalyptus, white thyme and green tea also stand out from the other extracts with values over 4 GAE (mM gallic acid). The lowest phenolic content was found in mint, laurel and the brown algae *S. muticum*. These last three extracts show values below 2 GAE. DPPH radical scavenging capacity method is based on the capacity of antioxidants compounds to reduce the stable free radical 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH<sup>•</sup>) to the respective hydrazine (Blois, 1958).

The reduction of the radical is shown by the disappearance of its violet colour, which is followed through the decrease in absorbance measured at 515 nm. Taking into account that this method follows a radical reaction, it could be supposed that antioxidant capacity determined using this assay is related with radical removal. The total polyphenol content was obtained for each extract following the method proposed by Folin and Ciocalteu (Folin & Ciocalteu, 1927) and improved by Singleton and Rossi in 1965 (Singleton & Rossi, 1965). The method lies in the reduction of the Folin reagent, a molybdotungstophosphoric heteropolyanion, by the phenols but also other reducing compounds in the sample, leading to a blue product of which absorbance is determined at 765 nm. Theoretically, F-C measurements give the amount of total phenols contained in the samples. Nevertheless the reaction which takes place is not selective (Conde et al., 2009); therefore we can suppose that the reduction of F-C reagent is carried out not only by phenols but also by other reducing agents in the sample.

Normalised values obtained in F-C and DPPH assays are shown in **Figure 5.1** in order to establish a comparison between the two methods. Data were normalised respect to the maximum values of the two assays, oak extract value (F-C= 8.13 GAE; DPPH= 9.59 TE). Obtained data with both F-C and DPPH analyses show a similar behaviour that can be divided in two different groups. The first group comprises the extracts with the highest antioxidant capacity, i.e. the highest reducing power. Oak, eucalyptus, white thyme and green tea extracts are included in this group. Oak stands out as the extract with the highest antioxidant capacity followed by eucalyptus. White thyme and green tea data present a few divergences between the two methods (F-C and DPPH).

White thyme shows the lowest value of the four extracts in DPPH experiments, while its value in Folin-Ciocalteu experiment is bigger than the value of green tea. This fact can be related to the different reagents, mechanisms and reaction medias used in both assays, so it is possible that complex natural matrices like plant extracts work different in each assay (Apak et al., 2013). In spite of that, obtained results by the two methods are comparable and show a similar trend. The other group represents extracts with low reducing power. This group includes extracts from common thyme, with medium reducing power, to *S. muticum*, with a very low reducing power. As it was observed in the group of extracts with the highest antioxidant capacity, data from Folin-Ciocalteu and DPPH assays also show some divergences.



**Figure 5.1.** Determination of total antioxidant capacity of plant extracts with traditional methods: Folin-Ciocalteu and DPPH radical scavenging capacity. Normalised values respect the maximum value of each assay.



Obtained results allow demonstrating that both methods are suitable to characterize the antioxidant capacity of the plant extracts although results cannot always be compared.

#### 5.4.2. ANTIOXIDANT CAPACITY DETERMINATION BY SYNTHESIS OF SILVER NANOPARTICLES

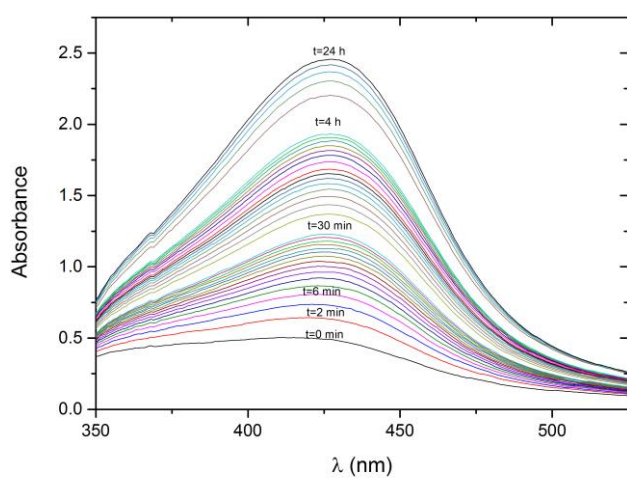
Özyürek and co-workers (Ozyurek et al., 2012) developed a new method for the determination of the antioxidant capacity or reducing power of natural samples based on the synthesis of silver NPs. Nanoscale metals dispersed in liquid media have the capacity to produce an UV-Vis absorption band (or surface plasmon resonance band) different from the bulk metal (Kharissova et al., 2013; Parsons et al., 2007). This phenomenon takes also place with silver NPs. The method proposed by Özyürek et al. establishes that growth of silver nanoparticles but not nucleation is responsible of the linear response dependent of the concentration. Therefore, first of all, monodisperse silver seeds particles are synthesized by reduction of  $\text{AgNO}_3$  using a weak reductant (sodium citrate). The absorbance of this initial silver seeds solution is determined at 423 nm ( $A_0$ ). After that, the antioxidant capacity of the extracts is measured putting in contact the silver seeds with each extract and determining their absorbance. The colour evolution of each mixture shows the growth of the silver nanoparticles and the increment of absorbances ( $\Delta A$ ) is related to the capacity of each extract to reduce metals.

The study of the antioxidant capacity was developed in three steps. First, growth nanoparticles kinetics was evaluated. Then, the growth of Ag

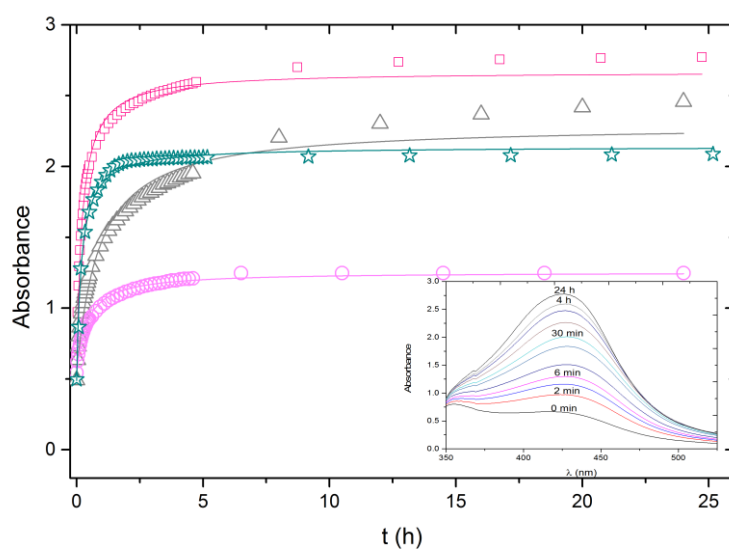
nanoparticles was studied as a function of extract concentration. Finally, the antioxidant capacity of the extracts was analysed and nanoparticles obtained were characterized.

#### 5.4.2.1. Kinetics of nanoparticles growth

The method proposed by Özyürek and co-workers, developed with commercial antioxidant reagents (gallic acid, ascorbic acid,...), establishes a reaction time of 30 minutes. Nevertheless, in this case, as the method is not developed with the same antioxidant compounds, a preliminary kinetic study was carried out with some of the selected extracts ( $V_{\text{extract}}=0.05 \text{ mL} = 1.8 \%$  total volume). Four extracts were chosen to make the kinetic experiments: oak, eucalyptus and white thyme (with high values in Folin-Ciocalteu and DPPH experiments); and white cedar (with low values in those experiments). **Figure 5.2** shows the absorption spectrum evolution of eucalyptus extract with time. It can be noted that the growth of the eucalyptus absorption band does require up to 24 hours; therefore a reaction time of 30 minutes is not enough for the type of antioxidant extracts used in the present work. The absorbance evolution in the maximum of the four extracts versus time is shown in **Figure 5.3**. This figure also includes an inset graph where the evolution of white thyme absorption spectra is shown.



**Figure 5.2.** Kinetic study of the spectrum of silver NPs growth with eucalyptus extract. Mixture: 2 mL of silver seeds, 0.75 mL of H<sub>2</sub>O and 0.05 mL of extract.



**Figure 5.3.** Absorption kinetics of the silver NPs growth with four different extracts: white thyme (squares), eucalyptus (triangles), oak (stars) and white cedar (circles). Inset shows the evolution of the white thyme absorption spectrum with time. Data were fitted to a second order model.

As it was observed in eucalyptus (**Figure 5.2**), spectrum growth still continues after 30 minutes. Among the four extracts selected, the fastest evolution was observed with oak which reached equilibrium in about 2 hours. White cedar required ca. 4 hours, meanwhile white thyme and eucalyptus extracts required longer times to achieve equilibrium, 12 and 24 hours respectively. The evolution of absorption spectra with time for silver NPs growth with oak and white cedar extracts is shown in the supporting information (**Appendix III**). These results lead us to choose a reaction time of 24 hours to develop silver nanoparticle growth experiments.

The data obtained were fitted to a simple second order kinetic model.

$$\frac{dC}{dt} = -kC^2 \quad 5.1$$

where  $C$  is the concentration of silver nanoparticles in  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $k$  is the rate constant in  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  and  $t$  is time in h.

Considering that the relationship between the absorbance and the concentration can be expressed as:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{A - A_\infty}{A_0 - A_\infty} \quad 5.2$$

where  $C_0$  is the initial concentration of silver seeds in  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  and  $A$ ,  $A_0$  and  $A_\infty$  are absorbance, initial absorbance and absorbance at infinity time.

The integration of **equation 5.1**, taking into account the **equation 5.2**, results in the following expression:

$$A = \frac{A_0 + k'A_\infty t}{1 + k't} \quad 5.3$$

where  $k'$  is a constant which comprises the rate constant of the NPs growth ( $k$ ) and the initial concentration of silver seeds in solution ( $C_0$ ), expressed in  $\text{h}^{-1}$ .

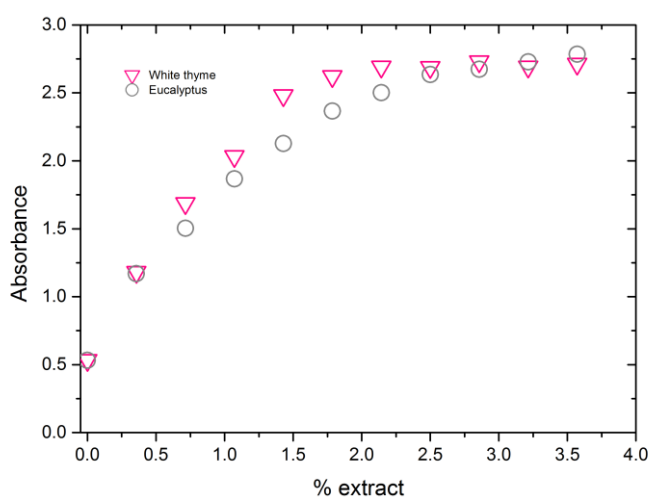
**Equation 5.3** fitted well experimental data for oak and white cedar, however selected model does not fit properly white thyme and eucalyptus data especially for high time values. This fact is related to the simplicity of the selected model, which does not consider, among others, the role of organic matter in the growth of silver nanoparticles. **Table 5.1** shows the values of the constant  $k'$  for the growth of Ag NPs with the four extracts tested.

**Table 5.1. Kinetic constants of silver NPs growth.**

Material	$k' (\text{h}^{-1})$
White thyme	$3.6 \pm 0.2$
Eucalyptus	$0.7 \pm 0.1$
Oak	$5.5 \pm 0.3$
<i>White cedar</i>	$1.9 \pm 0.1$

#### 5.4.2.2. Influence of extract concentration in nanoparticle growth

Once the reaction time was determined, several experiments were done in order to prove if the amount of extract used in kinetic studies (1.8 % v/v) is enough to reach the maximum absorbance values, i.e. to produce the maximum nanoparticles growth. White thyme and eucalyptus extracts were chosen to develop this assay because of the high absorbance values observed in kinetic studies. Experiments were carried out varying the percentage of extract added to silver seeds mixture and determining the absorption spectrum. **Figure 5.4** shows the increase of silver nanoparticles absorption maximum with percentage of antioxidant for eucalyptus and white thyme extracts.

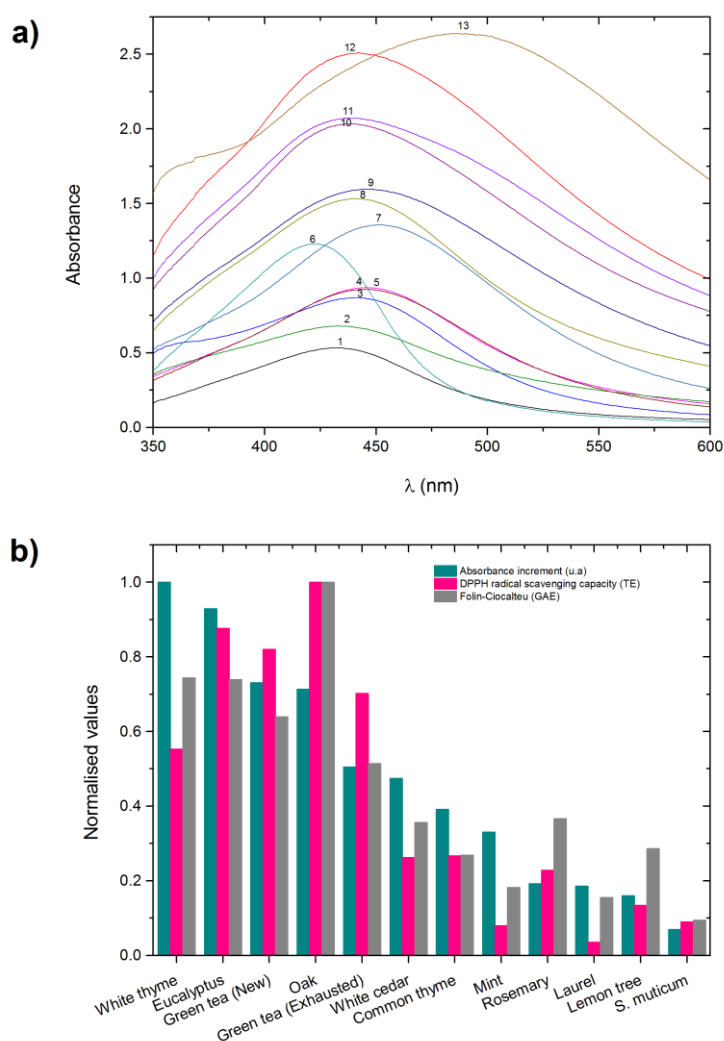


**Figure 5.4.** Influence of extract percentage in silver NPs growth.

A linear increase of absorbance is observed until extracts percentages approaches to 1.5 % (v/v). Then, the growth is progressively decreased until the extract percentages approaches to 2.5. At that ratio, a stabilization of absorbance is observed, especially in the mixture of silver nanoparticles reduced by white thyme extract. Taking into account that important absorbance increments are not observed with extracts percentages above 1.8 %, this amount was chosen to carry out the experiment of silver nanoparticles growth with all the extracts studied.

#### **5.4.2.3. Antioxidant capacity studies and characterization of nanoparticles**

After determination of reaction time and optimization of extract concentration, the SNPAC experiments were developed with each extract. **Figure 5.5a** shows the absorption spectra of the growth of initial silver seeds with the different natural compounds studied. It is worth to mention that a shift in absorption maxima, respect the maximum of initial silver seeds was observed with some of the extracts. Namely a shift towards the red was observed for mint and a shift to the blue was observed for white thyme. Moreover, another peak around 360 nm is observed in white thyme spectrum. The rest of materials have the absorption maximum in a similar position than silver seeds; a slightly shift to the blue is observed for common thyme, white cedar and green tea (exhausted) extract, but it is not as important as the shift observed with white thyme extract. This behaviour has already been noticed in silver NPs bibliography and indicates not only size but also shape transformations (Evanoff & Chumanov, 2005; Hou et al., 2013; Peretyazhko et al., 2014).



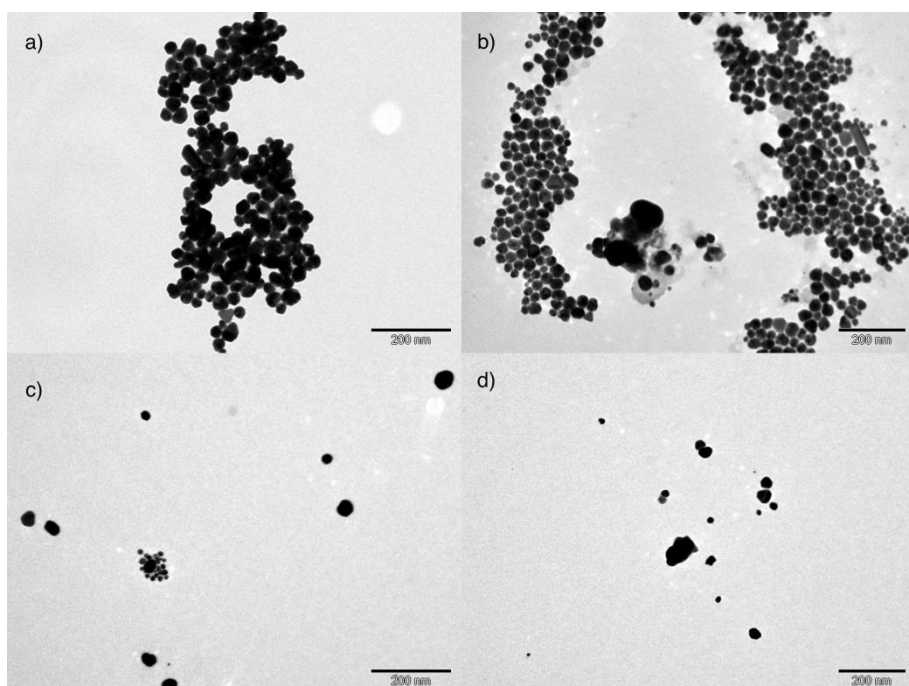
**Figure 5.5.** Silver NPs growth with plant extracts (0.05 mL). a) Absorption spectra: 1- silver seeds (SNP); 2- *S. muticum*; 3- lemon; 4- laurel; 5- rosemary; 6- mint; 7- common thyme; 8- white cedar; 9- green tea (exhausted) (GTE); 10- Oak; 11- green tea ( new) (GTN); 12- eucalyptus; 13- white thyme. b) Comparison of absorbance increments of NPs growth with Folin-Ciocalteu and DPPH data. Normalised values respect to the maximum value of each experiment.



Data in **Figure 5.5a** were used to calculate the absorbance increments ( $\Delta A$ ) produced by each extract. Silver seeds absorbance value (0.533 u.a) was taken as  $A_0$ . **Figure 5.5b** represent normalised  $\Delta A$  data together with F-C and DPPH normalised data. Normalised  $\Delta A$  data were calculated respect to the maximum value, which was observed in white thyme (2.1 a.u.). In terms of silver nanoparticle growth and concurring with F-C and DPPH results, two groups of extracts can be distinguished. The first group represents extracts with high capacity to make the nanoparticles grow. This group consists of white thyme, eucalyptus, green tea (new), oak and green tea (exhausted). The other extracts, which show a lower capacity to make the silver nanoparticles grow, are included in the second group. **Figure 5.5b** allows the comparison of the three methods described to estimate the antioxidant capacities of the extracts used. A general trend is observed; those extracts with high values in DPPH and F-C methods also provided large values in the increments of absorbance (SNPAC) namely white thyme, eucalyptus, oak and both tea extracts. The other extracts show moderate to low DPPH and F-C values and also SNPAC values. As regards to the trend observed in the traditional antioxidant tests respect to the SNPAC experiments, F-C shows a better agreement than DPPH. Hence, high polyphenol content will provide a large value in SNPAC analysis. DPPH test correspond to radical scavenging behavior of the extracts. But silver is present in the solution as a cation previously to the reduction to silver zero in nanoparticles. Therefore it could be an indication that during silver nanoparticle formation and growth no radical species are involved. However there is an important exception to this observation. Oak extract has a high F-C value, the highest observed, but this is not matching with a large value in the SNPAC test.

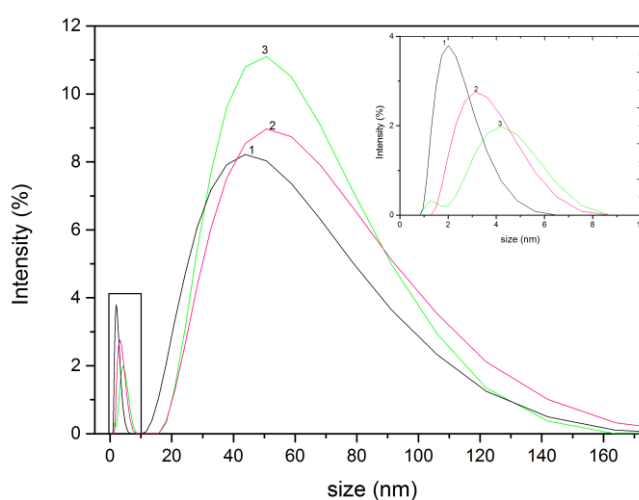
One possible explanation to this observation could be that an important fraction of the constituents in the oak extract are involved in a capping action of the nanoparticles and not participating in the redox process. Stabilization of NPs with low molecular weight substances has been previously reported (Makarov et al., 2014).

These results agree with TEM micrographs of synthesized silver nanoparticles (**Figure 5.6**). Images of silver NPs obtained with white thyme and eucalyptus extracts (**Figure 5.6a** and **b**) show large amounts of nanoparticles, forming groups, most of them with hexagonal shape; but spherical and even triangular and rod forms were also observed. As regard silver NPs size, TEM images show sizes around 50 nm. Images for synthesized NPs with oak extract (**Figure 5.6c**) also show important amounts of nanoparticles, but they appeared more dispersed throughout the entire sample. The size of silver NP obtained with oak extract is also somehow smaller. This observation could be an indication of a more important capping effect of the oak extract maintaining silver NPs smaller and at the same time dispersed in the solution. Finally, in the images of nanoparticles obtained with a moderate reductant, white cedar (**Figure 5.6d**) it can be observed that there is a smaller amount of NPs, most of them with sizes below 50 nm. In the **Appendix III**, the panoramic views of the silver NPs obtained with these four extracts are shown (**Figure 9.2**).



**Figure 5.6.** TEM images of silver NPs synthesized with extracts in SNPAC method: a) white thyme; b) eucalyptus; c) oak; d) white cedar.

Dynamic light scattering analyses were also made to determine the size distribution of particles formed in solution (**Figure 5.7**).



**Figure 5.7.** Dynamic Light Scattering diagram. Size distribution by intensity of silver NPs synthesized with extracts: 1- Silver seeds (SNP); 2- White cedar; 3- White thyme. Inset shows the peak distribution corresponding to the NPs with sizes below 8 nm.

Two size distributions can be observed for silver NPs obtained with different extracts, one of them around 2 nm and the other one around 57 nm. Particles with sizes around 57 nm were also observed in TEM micrographs (Figure 5.6). However the smaller particles (2 nm) were not noted. This fact could be related with equipment resolution; maybe the smaller NPs cannot be observed by the instrument or even they could be covered by the larger silver NPs. If we compare the initial silver seeds with the silver NPs synthesized with a strong reductant extract (white thyme) and a moderate reductant extract (white cedar), we observe an intensity increase in the peak corresponding to the larger nanoparticles, especially remarkable in the case of white thyme. A corresponding decrease is observed in the peak of the smaller nanoparticles

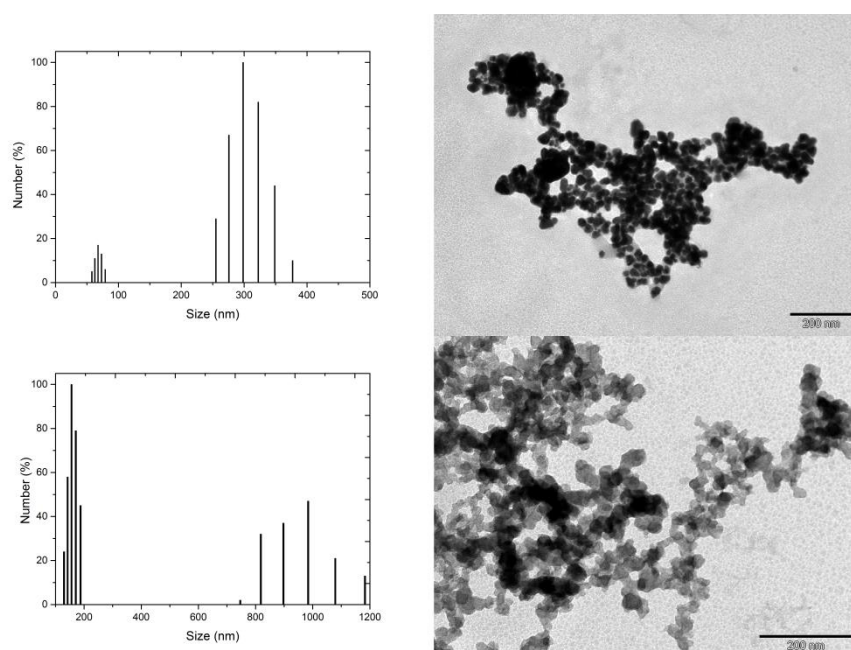
fraction, shifting also towards larger particles, centred ca. 4 nm. This observation fits with the changes observed in absorption spectrum of silver seeds after its reduction with natural extracts (**Figure 5.5**). The DLS diagrams for silver NPs growth with eucalyptus and oak extracts are shown in the supporting information (**Figure 9.3, Appendix III**).

### 5.4.3. DIRECT SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METALLIC NANOPARTICLES

After characterization of natural extracts with different methods, their reducing power was proved in the synthesis of metallic nanoparticles. Experiments were developed with eucalyptus extract which is, together with white thyme, the extract with the highest values in F-C and SNPAC methods. In addition, eucalyptus is a foreign and very spread species in Galician forests, so the use of the leaves constitutes a waste recovery. Also large amount of eucalyptus leaves could be collected as a by-product from pulpwood production for papermaking. On the contrary, white thyme has an important use as spice for food consumption.

Two metals were chosen to develop this experiments, silver and iron. Silver NPs are the most studied nanomaterial because of their distinctive properties which make easier their characterization, and their great number of applications in several fields including water purification due to their antibacterial effect. Iron NPs synthesis constitutes a field of interest to our research group, owing to their potential use in water pollution remediation.

The synthesis was carried out by mixing the metal salts with the same volume of eucalyptus extract (Azizi et al., 2013; Makarov et al., 2014). Then, the obtained nanoparticles were characterized by transmission electron microscopy (TEM) and dynamic light scattering (DLS). **Figure 5.8** shows TEM images and DLS diagrams for silver and iron NPs synthesized with eucalyptus extract.



**Figure 5.8.** Direct synthesis of nanoparticles with  $\text{AgNO}_3$  and  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  0.1 M at 25 °C: TEM images and DLS diagram: silver NPs (up); iron NPs (down).

Two size distributions are observed in DLS diagrams for both silver (**Figure 5.8 up**) and iron NPs (**Figure 5.8 down**). The main size distribution observed in silver NPs is around 300 nm. Particles with size between 50 and 100 nm are also observed, but they appearance is less frequent. In terms of iron NPs, particles with size between 100 and 200 nm are the most frequent in

solution. Besides that, another size distribution around 1000 nm is also observed. TEM images obtained for silver NPs show a large amount of particles, with heterogeneous shapes and sizes between 50 and 100 nm. However the separation between them is not as clear as it was observed in silver nanoparticles produced with SNPAC method (Figure 5.5). This little separation could explain the appearance of the size distribution of 300 nm in DLS diagram; maybe the equipment is considering groups of nanoparticles as single ones. This also applies to iron NPs, where the bigger size distribution (around 1000 nm) could correspond to a big group of nanoparticles. A large amount of particles with an average size below 100 nm is observed in TEM images for iron NPs. However, these nanoparticles do not seem to be completely formed and appear grouped in solution. The instability of iron NPs and their trend to aggregate into agglomerates was already reported (Makarov et al., 2014). Therefore, it is possible that distributions obtained in DLS are not for single particles but groups of them.

This preliminary study of green synthesis proved the capacity of eucalyptus extract to form metal nanoparticles. Both iron and silver NP presented suitable features in terms of size and shape. Application of NPs obtained in water treatment processes will be explored in further work.

## 5.5. CONCLUSIONS

Several vegetal extracts were obtained in order to use them as reductants in the green synthesis of metal nanoparticles. The antioxidant capacity of these extracts was characterized with three methods: Folin-

Ciocalteu, DPPH radical scavenging capacity and SNPAC method. Results obtained with the three methods show a similar trend and the highest values of antioxidant capacity are found in four extracts: white thyme, eucalyptus, oak and green tea. Despite that, Folin-Ciocalteu values show a better match with SNPAC method than DPPH. This fact could indicate that radical species are not involved in the formation of NPs.

Finally, a preliminary study of synthesis and characterization of silver and iron nanoparticles were developed using eucalyptus extract. Iron and silver NPs obtained in this study present two size distributions and mainly spherical shape. These NPs appear grouped in solution, especially iron ones, therefore in future works this synthesis will be optimized.





## 5.6. REFERENCES

- Adil, S.F., Assal, M.E., Khan, M., Al-Warthan, A., Siddiqui, M.R.H., Liz-Marzan, L.M. 2015. Biogenic synthesis of metallic nanoparticles and prospects toward green chemistry. *Dalton Transactions*, **44**(21), 9709-9717.
- Apak, R., Gorinstein, S., Boehm, V., Schaich, K.M., Ozyurek, M., Guclu, K. 2013. Methods of measurement and evaluation of natural antioxidant capacity/activity (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, **85**(5), 957-998.
- Asmathunisha, N., Kathiresan, K. 2013. A review on biosynthesis of nanoparticles by marine organisms. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **103**(0), 283-287.
- Aziz, N., Faraz, M., Pandey, R., Shakir, M., Fatma, T., Varma, A., Barman, I., Prasad, R. 2015. Facile algae-derived route to biogenic silver nanoparticles: Synthesis, antibacterial, and photocatalytic properties. *Langmuir* **31**(42), 11605-12.
- Azizi, S., Namvar, F., Mahdavi, M., Ahmad, M., Mohamad, R. 2013. Biosynthesis of silver nanoparticles using brown marine macroalga, *Sargassum Muticum* aqueous extract. *Materials*, **6**(12), 5942-5950.
- Blois, M.S. 1958. Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. *Nature*, **181**(4617), 1199-1200.
- Byrne, J.M., Muhamadali, H., Coker, V.S., Cooper, J., Lloyd, J.R. 2015. Scale-up of the production of highly reactive biogenic magnetite

- nanoparticles using *Geobacter sulfurreducens*. *Journal of the Royal Society Interface*, **12**(107), 10.
- Conde, E., Cara, C., Moure, A., Ruiz, E., Castro, E., Dominguez, H. 2009. Antioxidant activity of the phenolic compounds released by hydrothermal treatments of olive tree pruning. *Food Chemistry*, **114**(3), 806-812.
- Evanoff, D.D., Chumanov, G. 2005. Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays. *ChemPhysChem*, **6**(7), 1221-1231.
- Folin, O., Ciocalteu, V. 1927. On tyrosine and tryptophane determinations in proteins. *Journal of Biological Chemistry*, **73**(2), 627-650.
- Hou, W.-C., Stuart, B., Howes, R., Zepp, R.G. 2013. Sunlight-driven reduction of silver ions by natural organic matter: Formation and transformation of silver nanoparticles. *Environmental Science & Technology*, **47**(14), 7713-7721.
- Kanmani, P., Rhim, J.-W. 2014. Physicochemical properties of gelatin/silver nanoparticle antimicrobial composite films. *Food Chemistry*, **148**, 162-169.
- Kharissova, O.V., Dias, H.V.R., Kharisov, B.I., Pérez, B.O., Pérez, V.M.J. 2013. The greener synthesis of nanoparticles. *Trends in Biotechnology*, **31**(4), 240-248.
- Lee, J.-S., Kim, G.-H., Lee, H.G. 2010. Characteristics and antioxidant activity of *Elsholtzia splendens* extract-loaded nanoparticles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **58**(6), 3316-3321.
- Luo, F., Yang, D., Chen, Z., Megharaj, M., Naidu, R. 2015. The mechanism for degrading Orange II based on adsorption and reduction by ion-based

- nanoparticles synthesized by grape leaf extract. *Journal of Hazardous Materials*, **296**, 37-45.
- Mahdavi, M., Namvar, F., Ahmad, M., Mohamad, R. 2013. Green biosynthesis and characterization of magnetic iron oxide ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles using seaweed (*Sargassum muticum*) aqueous extract. *Molecules*, **18**(5), 5954-5964.
- Makarov, V.V., Makarova, S.S., Love, A.J., Sinitsyna, O.V., Dudnik, A.O., Yaminsky, I.V., Taliansky, M.E., Kalinina, N.O. 2014. Biosynthesis of stable iron oxide nanoparticles in aqueous extracts of *Hordeum vulgare* and *Rumex acetosa* plants. *Langmuir*, **30**(20), 5982-5988.
- Matsuura, R., Moriyama, H., Takeda, N., Yamamoto, K., Morita, Y., Shimamura, T., Ukeda, H. 2008. Determination of antioxidant activity and characterization of antioxidant phenolics in the plum vinegar extract of cherry blossom (*Prunus lannesiana*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **56**(2), 544-549.
- Mittal, A.K., Chisti, Y., Banerjee, U.C. 2013. Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts. *Biotechnology Advances*, **31**(2), 346-356.
- Ozyurek, M., Gungor, N., Baki, S., Guclu, K., Apak, R. 2012. Development of a silver nanoparticle-based method for the antioxidant capacity measurement of polyphenols. *Analytical Chemistry*, **84**(18), 8052-8059.
- Parsons, J.G., Peralta-Videa, J.R., Gardea-Torresdey, J.L. 2007. Chapter 21 Use of plants in biotechnology: Synthesis of metal nanoparticles by inactivated plant tissues, plant extracts, and living plants. in:

- Developments in Environmental Science*, (Eds.) R.D. Dibyendu Sarkar, H. Robyn, Vol. Volume 5, Elsevier, pp. 463-485.
- Peretyazhko, T.S., Zhang, Q., Colvin, V.L. 2014. Size-controlled dissolution of silver nanoparticles at neutral and acidic pH conditions: kinetics and size changes. *Environmental Science & Technology*, **48**(20), 11954-11961.
- Pisoschi, A.M., Negulescu, G.P. 2011. Methods for total antioxidant activity determination: A review. *Biochemistry and Analytical Biochemistry*, **1**(1).
- Pradeep, T., Anshup. 2009. Noble metal nanoparticles for water purification: A critical review. *Thin Solid Films*, **517**(24), 6441-6478.
- Rajan, R., Chandran, K., Harper, S.L., Yun, S.-I., Kalaichelvan, P.T. 2015. Plant extract synthesized silver nanoparticles: An ongoing source of novel biocompatible materials. *Industrial Crops and Products*, **70**, 356-373.
- Salunke, B.K., Sawant, S.S., Lee, S.I., Kim, B.S. 2015. Comparative study of MnO<sub>2</sub> nanoparticle synthesis by marine bacterium *Saccharophagus degradans* and yeast *Saccharomyces cerevisiae*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **99**(13), 5419-5427.
- Shah, M., Fawcett, D., Sharma, S., Tripathy, S.K., Poinern, G.E.J. 2015. Green synthesis of metallic nanoparticles via biological entities. *Materials*, **8**(11), 7278-7308.
- Shankar, S.S., Ahmad, A., Sastry, M. 2003. Geranium leaf assisted biosynthesis of silver nanoparticles. *Biotechnology Progress*, **19**(6), 1627-1631.
- Singleton, V.L., Rossi, J.A. 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, **16**(3), 144-158.

- Szydłowska-Czerniak, A., Tułodziecka, A. 2013. Comparison of a silver nanoparticle-based method and the modified spectrophotometric methods for assessing antioxidant capacity of rapeseed varieties. *Food Chemistry*, **141**(3), 1865-1871.
- Teng, Z., Luo, Y., Wang, T., Zhang, B., Wang, Q. 2013. Development and application of nanoparticles synthesized with folic acid conjugated soy protein. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **61**(10), 2556-2564.
- US-EPA. 2007. Nanotechnology White Paper. U.S. Environmental Protection Agency Report, (Ed.) EPA. Washington DC 20460, USA.



**6. GREEN SYNTHESIS OF IRON OXIDE  
NANOPARTICLES. DEVELOPMENT OF  
MAGNETIC HYBRID MATERIALS FOR  
EFFICIENT AS (V) REMOVAL.**

---



This study was published in Chemical Engineering Journal, 301 (2016) 83-91

## 6.1. ABSTRACT

New magnetic hybrid materials were developed by the encapsulation of iron oxide nanoparticles into a chitosan matrix. A green synthesis method to obtain metallic nanoparticles was conducted using eucalyptus extract as reducing agent. Well-formed iron oxide nanoparticles were successfully synthesized. Under precise conditions, the encapsulation of the synthesized iron oxide nanoparticles in chitosan beads leads to the formation of magnetic hybrid organic/inorganic materials. The XRD pattern of these materials shows peaks that match with structure similar to maghemite for those materials showing magnetic properties. The new hybrid materials were proved as sorbent in a complete arsenic removal study (pH dependence, kinetic and equilibrium experiments) showing good features and sorption capacity. The large scale sorption capacity of the new material was also successfully proved in a continuous flow study using a column filled with beads of the hybrid magnetic material.

## 6.2. INTRODUCTION

Nanoparticles (NPs) are defined as materials with a size between 1 and 100 nm. Their small size gives them greater surface areas than the corresponding bulk forms, higher reactivity and a tuneable nature of several properties. These special properties have stimulated the growth of nanoscience and the application of NPs in wide range of fields like biomedicine, cosmetics, electronic, food, environmental analysis and remediation or paints (Shah et al., 2015).

In recent years, the increase in the application of NPs has led to develop green synthetic routes. In these studies, the use of methods and reagents that produce toxic manufactured NPs and dangerous by-products are avoided so as to create environmentally friendly processes. One of the most extended alternative techniques is the use of plant extracts in order to obtain NPs through metallic salt reduction. This process is simple, low cost, eco-friendly and safe for human therapeutic application. In addition, it is a single step procedure and is suitable for large scale production. These features make this route a real alternative to traditional synthetic methods (physical and chemical); and even to microbial synthesis, much slower and with a limited range of sizes and shapes produced (Adil et al., 2015; Kharissova et al., 2013; Rajan et al., 2015).

Plant extracts play a double role in the process of NPs synthesis; they both reduce the metallic salts to NPs and act as stabilizing agents hindering the aggregation of the synthesized NPs. The structure of plant extracts is constituted by different metabolites like terpenoids, phenols, proteins or carbohydrates. These compounds are directly responsible of the extract capacity to carry out the NPs biosynthesis. Each extract contains different concentrations and combination of reducing and stabilizing agents, therefore extract composition determines the characteristics of synthesized NPs. In fact, bibliography data show that most of the plant extracts are not suitable to obtain more than one or two different types of nanoparticles (Mittal et al., 2013; Rajan et al., 2015). In this work a green synthesis has been developed so as to obtain iron oxide NPs using a eucalyptus extract.

As it is mentioned above, the small size of the NPs provides them their distinctive properties. Nevertheless, their size makes difficult their use in certain applications like water treatment due to the extremely complex separation of the material from solution. The immobilization of the synthesized materials onto porous solids is a good procedure to avoid this operational problem and to allow their reuse in several sorption cycles. In addition, the immobilization helps to enhance certain properties of the materials such as their stability and mechanical strength. However, the immobilization process may also imply some disadvantages such as the reduction of NPs sorption capacity by blocking their binding sites or the deceleration of sorption kinetics (Chu & Hashim, 2007; Volesky, 2003).

The choice of the immobilization matrix determines the physical and chemical properties of the final material; therefore the selection of an appropriate matrix is an important step to develop an adequate sorption procedure. Several compounds such as alginate, silica, polyacrylamide or polyvinyl alcohol have been used as immobilization matrixes (Carro et al., 2014; Chu & Hashim, 2007). Chitosan is one of the most extended compounds used as matrix for the immobilization process. Chitosan is the poly-N-glucosamine polymer obtained by the deacetylation of chitin, the most abundant natural polymer after cellulose. Its excellent biological properties (biodegradability, biocompatibility or antimicrobial and immunological activity) make it suitable to be used in food, pharmaceutical, medical or agricultural processes. Chitosan can also be employed as a biosorbent. The large number of  $\text{NH}_2$  groups is responsible of the capacity of this biopolymer to retain metallic cations in neutral solutions; while in acidic conditions the protonation of amine

groups promotes the sorption of metallic anions by ion exchange. Furthermore, chitosan can be moulded in different shapes and is able to provide a ratio surface area/mass that maximizes the sorption capacity and minimizes effects such as column clogging (Barriada et al., 2008; Pillai et al., 2009; Rinaudo, 2006).

Immobilization of iron oxide NPs onto chitosan beads leads to the formation of new hybrid materials with an organic/inorganic composition. These hybrid materials combine the good features of iron oxide NPs with the properties of chitosan. The capacity of the new composites to be used for water treatment has been tested in this work using them as sorbent in the removal of arsenic, a very toxic pollutant appearing in the environment as anionic species.

Arsenic pollution constitutes a problem in several countries like Canada, USA, Hungary, Argentina, China, India or Bangladesh (Mohan & Pittman Jr., 2007) as it has been detected in their natural waters. In fact, in areas like south Asia arsenic toxicity constitutes a major health problem. Long term arsenic exposure or chronic arsenicosis results in muscular weakness, pigmentation changes, nausea and also skin, lung, bladder and kidney cancer (Choong et al., 2007; Mohan & Pittman Jr., 2007). In fact, arsenic is the only carcinogen with a proved toxicity in humans by both inhalation and ingestion (Mandal & Suzuki, 2002). In 1993, the World Health Organization (WHO) revised the guideline for arsenic, lowering the recommended value from 50 to 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  (50 to 10 ppb); this guideline was also adopted by the US-EPA in 2001 (Choong et al., 2007; Mohan & Pittman Jr., 2007; US-EPA, 2001; World Health Organization, 2011).

Arsenic remediation has been widely studied. Bibliography data show the natural attenuation of arsenic in water through its sorption onto ubiquitous solid phases such as (hydro)oxides of Fe, Al and Mn. Arsenic binds the (hydro)oxides and forms outer/inner-sphere complexes on the sorbent by electrostatic interactions on the sorbent surface or ligand exchange with OH and OH<sub>2</sub> functional groups (Perez et al., 2014; Wang & Mulligan, 2006). Taking into consideration the natural affinity of arsenic for iron (hydro)oxides, several sorption studies were performed using different iron compounds as sorbents: red muds, zero-valent iron, iron (hydro)oxide-loaded cellulose beads, iron-loaded activated carbons, etc. (Altundođan et al., 2002; Lodeiro et al., 2013; Mohan & Pittman Jr., 2007).

In this work new organic/inorganic magnetic hybrid materials have been developed by green synthesis of iron oxide nanoparticles and their encapsulation into chitosan beads. Several sorption studies including pH dependence, kinetics and equilibrium studies have been performed with the new materials to prove their capacity to remove arsenic from water. In addition, column studies have been developed as a first step to large scale applications.

## 6.3. EXPERIMENTAL SECTION

### 6.3.1. CHEMICALS

The total phenols determination of the extracts was made using Folin-Ciocalteus's Reagent for clinical diagnosis, gallic acid 1-hydrate, 99% PS and

sodium carbonate anhydrous (PRS) from Panreac (Panreac Química S.A., Barcelona, Spain). The DPPH assay was done using 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl, ( $\pm$ )-6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethyl-chromane-2-carboxylic acid (Trolox) from Sigma-Aldrich (Sigma-Aldrich Química, S.L, Madrid, Spain); and methanol for analysis from Panreac.

The synthesis of iron oxide nanoparticles was developed using iron (III) nitrate 9-hydrate PRS from Panreac. The reagents used to synthesize chitosan beads were sodium hydroxide PA also from Panreac and Chitosan from crab shells from Sigma-Aldrich (Sigma-Aldrich Química, S.L).

Sodium hydrogen arsenate heptahydrate ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 98% PA from Panreac was used to prepare arsenic solutions. The determination of arsenic concentration was performed by hydride generation using  $\text{NaBH}_4$  PA and HCl PA from Panreac and NaOH PA from Merck (Merck KGaA, Darmstadt, Germany). All solutions were prepared with ultrapure water.

### 6.3.2. MATERIALS

Biomaterials used in this study were all collected in Galicia (North-West of Spain). First of all, leaves were washed with tap water to eliminate impurities and oven-dried at 60°C overnight. Then, the biomaterials were ground with an analytical mill (IKA A 10, IKA® Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Germany), sieved and stored in polyethylene flasks. Particles with diameter between 0.5 and 1 mm were chosen to prepare the extracts.

1 g of biomass was put in contact with 100 mL of ultrapure water. The extraction was carried out by reflux during 40 minutes. After cooling down to room temperature, the extract was separated from the solid part in two steps. Initially a common vacuum filtration was conducted with a coarse filter paper. The process was repeated although this time a cellulose nitrate filter from Sartorius (Sartorius AG, 37070 Goettingen, Germany) with a pore size of 0.45  $\mu\text{m}$  was used. Four extracts were obtained from different leaves: Chestnut tree (*Castanea sativa*), eucalyptus (*Eucalyptus globulus*), gorse (*Ulex europaeus*) and Pine (*Pinus pinaster*).

### 6.3.3. GREEN SYNTHESIS OF IRON OXIDE NANOPARTICLES

A 0.1 M iron metal salt ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) solution was added dropwise onto the eucalyptus extract. The change of colour of the mixture (from yellow to black) indicates the formation of nanoparticles. The synthesis was carried out at 25 °C. Different iron/extract mixtures were proved in order to optimize the NPs synthesis. Mixtures were made varying iron/extract v/v proportions as it follows: 10:50, 25:50, 50:50, 50:25, 50:10, 50:5.

### 6.3.4. SYNTHESIS OF CHITOSAN BASED MAGNETIC HYBRID MATERIALS

The preparation of iron oxide nanoparticle beads (INPB) was made by the following process: 1.2 g of chitosan were dissolved in 30 mL of a 2% acetic acid solution. Then 100 mL of iron oxide nanoparticle suspension were mixed



with the chitosan solution. This mixture was dripped into a 2 M NaOH solution, maintaining agitation during 12 h. Chitosan beads were washed with ultrapure water until neutralization and stored in water in polyethylene bottles.

### 6.3.5. CHARACTERIZATION METHODS

The characterization of the selected extracts was made using two methods: Folin-Ciocalteu method (Singleton & Rossi, 1965) which determines the total phenolic content of the extracts, and DPPH radical scavenging capacity (Conde et al., 2009) which determines the total antioxidant activity. Results from Folin-Ciocalteu method are expressed as miliequivalents of gallic acid per gram of biomass, while results from DPPH method are expressed as miliequivalents of Trolox per gram of biomass.

Iron oxide NPs characterization was done by Transmission Electron Microscopy (TEM). This technique allows analysing the morphology of the synthesized NPs. Measurements were performed using a transmission electron microscope JEOL JEM 1010 (Jeol GmbH, Munchen, Germany).

The structure of the iron oxide nanoparticles beads (INPB) was evaluated by X-Ray Diffraction (XRD), powder diffraction, using an X-Ray Diffractometer X D4 Endeavor Bruker-Nonius.

### 6.3.6. AS (V) ADSORPTION STUDIES

#### 6.3.6.1. pH dependence studies

pH effect on metal adsorption was studied putting in contact 1 g of each chitosan based hybrid material with 40 mL of  $600 \mu\text{g L}^{-1}$  As(V) solutions (a  $25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  dose of sorbent in solution). pH was adjusted using HCl or NaOH solutions as required. The experiments were developed at room temperature with rotary agitation during 24 h. Aliquots of each solution were taken and As(V) concentration was determined by atomic absorption (Varian Spectra AA 55B Atomic Absorption Spectrometer) with Hydride generation (HG-AAS) (Moreda-Piñeiro et al., 2001).

#### 6.3.6.2. Adsorption kinetics

Equilibrium times were determined putting in contact 2.5 g of hybrid material with 100 mL of  $600 \mu\text{g L}^{-1}$  As(V) solution in a thermostated vessel at  $25^\circ\text{C}$ . Experiments were developed at natural pH (pH=6-7). The adsorbent dose was maintained at  $25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , the same used in the pH dependence experiments. Aliquots of the solution were taken at different times and arsenic determination was made by HG-AAS.

#### 6.3.6.3. Equilibrium experiments

The effect of initial concentration on adsorption capacities was studied putting in contact the hybrid material with As(V) solutions in concentrations ranging from 300 to  $8000 \mu\text{g L}^{-1}$ . Adsorbent dose was maintained at  $25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Experiments were developed at room temperature and 3 hours of contact time.

Once equilibrium was reached, aliquots were taken and As(V) concentration was determined as mentioned before.

Adsorption capacities were represented by  $q$ , the amount of As(V) adsorbed per gram of adsorbent calculated as follows:

$$Q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{m} \quad 6.1$$

where  $C_i$  and  $C_e$  are the initial and final As(V) concentrations in  $\mu\text{g L}^{-1}$ ,  $V$  is the volume of solution in each experiment in L and  $m$  is the mass of sorbent in g.

#### 6.3.6.4. Column experiments

Column experiments were carried out in a glass column of 1 cm internal diameter and 35 cm length, filled with 26.53 g of iron oxide nanoparticle beads. A porous sheet was attached at the bottom of the column in order to support the material, and to ensure uniform inlet flow and a good liquid distribution into the column. The top of the bed was filled with a glass beads layer (glass beads diameter 1 mm, layer height 1 cm), which avoids the loss of sorbent material and also ensures a closely packed arrangement. A  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  As(V) solution was fed through the bed in up-flow mode at  $2 \text{ mL min}^{-1}$  using a peristaltic pump (Watson Marlow) connected at the bottom of the column. Samples at the column outlet were collected periodically with a homemade fractional collector, computer controlled. The concentration of As(V) remaining in solution were determined as mentioned above.

## 6.4. RESULTS

### 6.4.1. GREEN SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF IRON OXIDE NANOPARTICLES

This new green method for the synthesis of iron oxide nanoparticles was developed based on the use of plant extracts as reductants. The first step in this new synthesis was the selection of the plant extract with the best reductant characteristics. For this purpose eucalyptus and chestnut leaves, gorse branched thorns and pine needles (adult leaves) were selected. All these materials are abundant in Galician forests, therefore they can be considered as low cost residues. This feature makes them very attractive for economic, availability and reuse issues.

Crushed samples of each material underwent water extraction with reflux. The liquid fraction was then separated and filtered under vacuum before its characterization.

Antioxidant capacity of the selected extracts was determined following two different procedures; the Folin-Ciocalteu method (Singleton & Rossi, 1965), which measures the total phenolic content, and a free radical method to evaluate antioxidant activity (DPPH method) (Conde et al., 2009). The results are summarized in **Table 6.1** where it can be seen that eucalyptus and chestnut tree leaf extracts present remarkable values for both Folin-Ciocalteu and free radical methods. As it is mentioned above, Folin-Ciocalteu method is usually employed as a measure of total phenolic content, but DPPH method is also used

to determine reducing capacity as both methods are based in oxidation/reduction reactions. Taking into account this consideration it can be concluded that both eucalyptus and chestnut leaf extracts possess a high antioxidant capacity, which makes them interesting materials for their use as green reductants.

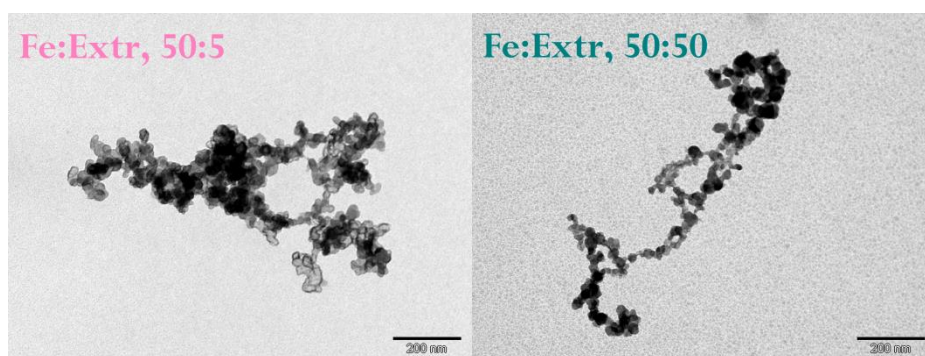
**Table 6.1.** Total phenolic content and antioxidant activity determined for plant leaf extracts.

Material	Total phenolic content (meq Gallic Acid·g <sub>material</sub> <sup>-1</sup> )	Antioxidand activity (meq Trolox·g <sub>material</sub> <sup>-1</sup> )
Eucalyptus leaves	6 ± 0.2	8.4 ± 0.2
Chestnut leaves	6.1 ± 0.07	11.5 ± 0.03
Pine needles	2.51 ± 0.04	2.20 ± 0.03
Gorse	0.91 ± 0.04	0.34 ± 0.02

Once antioxidant capacities were determined, eucalyptus leaf extract was selected for further investigation in its application for iron oxide NPs synthesis. This selection was done considering not only its antioxidant capacity but also its abundance and low cost. Moreover, eucalyptus leaves can be easily collected at any season as it is a perennial tree.

Once plant extract was selected, different iron/extract mixtures were tested to obtain iron oxide NPs. The ratio of iron solution/plant extract was varied from 10:50 to 50:5 (v/v). For that purpose iron (III) solutions (orange

colour) were dripped over eucalyptus leaf extracts (green/brownish colour) under magnetic stirring. The resulting solution turned black or dark brown (depending on the proportions) almost instantaneously for all the mixtures tested; this change in colour indicates the appearance of iron oxide nanoparticles (Wang et al., 2014). Magnetism was evaluated by approaching a strong magnet to the resulting mixtures and no effect was observed for any of them, discarding the presence of Fe(0) or other magnetic Fe compounds. Based on bibliography (Wang, 2013), iron oxide NPs formation was assigned to the formation of iron(II) and iron (III) oxides, as a consequence of the interaction of Fe (III) ions and the reductant groups present in the natural extracts. Iron oxide NPs were characterized by TEM obtaining the images showed in **Figure 6.1**.



**Figure 6.1.** TEM images of iron oxide NPs green synthesized. Proportions 50:5 and 50:50 (Fe:Extr), 100kx.

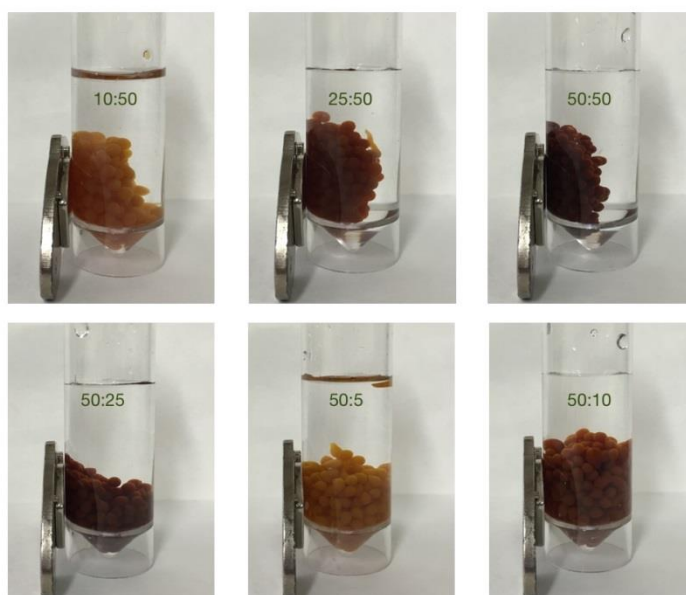
All the proportions tested were analysed by TEM and no significant differences were found in the images obtained. The pictures shown in **Figure 6.1** constitute an example of the general appearance observed in all the samples. As it can be seen, the particles obtained have nanosized structure where small

particles associate together forming nanosized clusters. These pictures confirmed that the suggested green synthesis allows obtaining iron oxide NPs.

#### 6.4.2. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CHITOSAN BASED MAGNETIC HYBRID MATERIALS

The application of iron oxide NPs in wastewater treatment has a major inconvenient, which is the subsequent separation from solution of this nanosized material. Once synthesized, iron oxide NPs were subjected to several centrifugation cycles and only a little amount was separated, most of the nanoparticles remaining in solution. This was the reason why the synthesis of a new hybrid material was proposed in order to solve the separation of iron oxide NPs from solution. This new hybrid material was designed to be constituted by a rigid matrix where the iron oxide NPs were embedded. Among the typical matrices studied in literature, chitosan is one of the most well-known.

New hybrid materials were synthesized from the different Fe:Extract proportions tested for iron oxide NPs synthesis. These solutions were mixed with the appropriate amount of chitosan and dripped over a concentrated NaOH solution in order to obtain iron oxide NPs beads. It is worth to mention that all mixtures, with exception of the proportion 50:50, turned to brown/red as soon as the Fe:Extract/chitosan mixtures got in contact with NaOH solution. In the case of the mixture 50:50, once formed, the chitosan beads were black but they turned into red/brown with time. **Figure 6.2** shows pictures of the materials obtained for each Fe:Extract proportion tested.



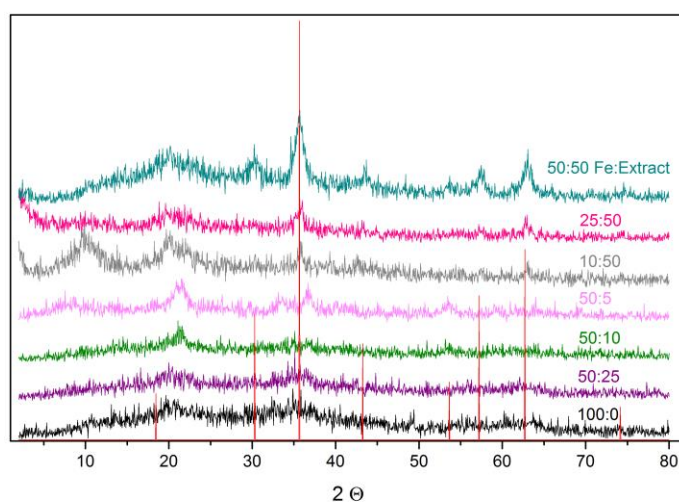
**Figure 6.2.** Pictures of iron oxide NPs beads obtained for different Fe:Extract ratios. Colour and magnetic features.

The most important aspect that it can be observed in **Figure 6.2** is the fact that the Fe:Extract ratio affects not only to the colour of the beads but also the magnetic behaviour and the stability of the beads formed. Iron oxide NPs mixtures with high extract content resulted in tougher beads with magnetic properties, whereas mixtures with low extract proportions rendered beads with very little or no magnetic properties and soft consistency. The appearance of magnetic properties can be associated to the formation of crystalline structured iron oxides like magnetite or maghemite, the most common iron oxides with magnetic properties. Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) is a black 1:2 Iron(II):Iron(III) oxide which belongs to the spinel group. On the other hand, maghemite (red/brown colour) is the fully oxidized counterpart of magnetite who can coexist with the



latter because smaller  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  crystals are easily transformed to  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Cornell & Schwertmann, 2003).

As the magnetism is associated to the formation of well-defined crystalline structures, XRD analyses were developed in order to establish if this structure could be observed for the hybrid materials obtained. It is worth to mention that it is very difficult to distinguish magnetite and maghemite structures from XRD studies, as their XRD patterns are nearly the same. In many previous studies, iron oxide particles have been successfully synthesized through various methods and indexed to maghemite or magnetite based on the fact that their lattice parameter was closer to one of these two phases (Cheng et al., 2005). There are also studies where authors did the distinction between magnetite and maghemite comparing their XRD patterns (peak position and intensities)(Maity & Agrawal, 2007). In these studies, maghemite XRD patterns presented two peaks in the region  $23 < 2\theta < 27$ . In our case, dried chitosan beads were also subjected to XRD analysis, the XRD patterns obtained are shown in **Figure 6.3**.



**Figure 6.3.** XRD patterns for INPB chitosan beads with different Fe:Extract ratios. Red solid vertical lines correspond with the pattern of in-lab synthesized magnetite.

This figure shows the diffraction patterns obtained for chitosan beads formed with the Fe:Extract ratios mentioned before and also with chitosan beads formed without extract (100/0) in order to determine the influence of mixture ratio on the formation of crystalline structures. **Figure 6.3** also includes the diffractogram of an in-lab synthesized magnetite sample (red vertical lines), which was used to compare the results obtained with chitosan Fe:Extract beads.

As it can be seen, noisy XRD patterns were obtained due to the high proportion of organic phase corresponding to chitosan and also polymeric plant extract. In fact, beads containing only iron solution (100:0) presented an amorphous phase in the XRD analysis. Nevertheless some peaks can be clearly

distinguished for some of the Fe:Extract mixtures in the beads synthesized. Namely, ratios 50:50, 25:50 and 10:50 presented defined peaks at  $2\theta$  values of 36 and 63, similar to the most intense peaks observed in magnetite/maghemite. In our case, the presence of the amorphous organic phase makes even more difficult a clear assignation of a specific structure based only in XRD patterns. The observed peaks do not allow calculating an accurate lattice parameter due to the low signal/noise ratio. Similarly, the presence of maghemite could not be confirmed due to the absence of its characteristic peaks in the diffractogram.

Taking into account other characteristics such as colour (see **Figure 6.2**), it is more likely that the orange/red colour corresponds to the formation of a maghemite crystalline phase within the chitosan beads. Consequently, during the chitosan bead formation, initial iron oxides (not magnetic) crystallized leading to the formation of maghemite. **Figure 6.2** also shows how the beads with a ratio 50:10 present some magnetism. When the XRD pattern obtained for this mixture is analysed no defined peaks are observed; this fact indicates that although magnetism is observed, there is not enough magnetite/maghemite crystalline phase to provide XRD clear peaks. Finally, beads formed with 50:5 and 50:25 mixtures show peaks that do not match the magnetite/maghemite pattern. If these last results are compared to those presented in bibliography (Cornell & Schwertmann, 2003), the observed peaks match the patterns obtained for lepidocrocite ( $\gamma$ -FeOOH) or hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Both of them are non-magnetic, orange/red iron oxides; which also match the characteristics observed in **Figure 6.2**.

The results obtained clearly demonstrate the relevance of the amount of eucalyptus extract in the formation of hybrid materials in order to observe magnetic properties. Beads containing 50% v/v extract present magnetic behaviour while beads synthesized with high Fe(III) percentages do not form any magnetic structure. The magnetization curves for the different chitosan beads can be found in the [Appendix IV](#).

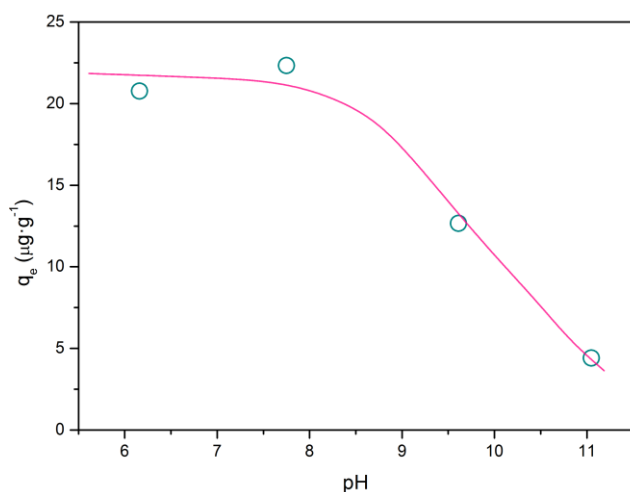
Regarding its structural characterization, the hybrid material with most interesting features is the one formed from the mixture 50:50 (Fe:Extract). Furthermore, it was the most homogeneous material in terms of bead size and also the one that formed tougher (squeezing resistant) beads. Taking into consideration these reasons, this material, abbreviated as INPB (iron-oxide nanoparticle beads), was selected to further investigate its potential use in the removal of As(V) from aqueous solutions.

### 6.4.3. AS (V) ADSORPTION STUDIES

Adsorption experiments were carried out in order to evaluate the efficiency of the selected hybrid material (INPB) for As (V) removal processes. Several experiments were developed in order to fully characterize the adsorption of As (V) onto INPB. Parameters that affect adsorption such as pH, time or As (V) initial concentration were evaluated to establish the best experimental conditions that allow obtaining the higher adsorption capacities in batch experiments. Column experiments were also developed in order to evaluate the adsorption of As (V) under continuous flow conditions.

### 6.4.3.1. pH dependence studies

It is well known that pH is a key parameter in adsorption processes due to its influence on metal speciation but also on the surface ionization state (Lodeiro et al., 2008; Lopez-Garcia et al., 2013; Lopez-Garcia et al., 2012). In this study, the most favourable conditions for adsorption were evaluated varying the solution pH. It is important to mention that high acidic conditions were not tested, as chitosan matrix is not stable in acidic media. The experiments were developed for an initial arsenic concentration of  $600 \mu\text{g L}^{-1}$ . Results are summarized in **Figure 6.4** where it can be seen that good removal results were observed from pH 6 to pH 8, achieving good As(V) adsorption values.



**Figure 6.4.** As (V) adsorption onto INPB as a function of solution pH.  $[\text{As}]_0 = 600 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ;  $25 \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  INPB dose.

To explain the behaviour observed in **Figure 6.4** it is important to consider factors such as ionization and oxidation state, which are significant

parameters that help understanding the interaction between contaminants and adsorbents. Thus, it is important to know the oxidation state and chemical form of arsenic species, and the ionization of main constituents on the surface of the materials. Eh-pH diagram shows that, in the pH range between 6 and 8, As (V) predominant forms are  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  (at pH lower than 6.9) and  $\text{HAsO}_4^{2-}$ , both of them anionic species (Mohan & Pittman Jr., 2007). As regards to the ionization of the adsorbent surface, it is necessary to analyse the behaviour of INPB. This hybrid material is composed by iron oxide nanoparticles embedded in a matrix of chitosan. Chitosan is a linear polysaccharide, a derivative of chitin, which is composed by monomers of glucosamine and N-acetyl glucosamine with less than 25% acetyl content. Most properties of chitosan can be related to its cationic nature; its pKa depends on the deacetylation degree but in practice, it lies within 6.5-6.7 for fully neutralized amine functional groups (Crini & Badot, 2008). Chitosan pKa values indicate that its active groups are mostly deprotonated in the pH range used in this study. Therefore, electrostatic interactions of chitosan with arsenate anions are not favourable. In fact it was experimentally determined that chitosan beads, without iron oxides, did not contribute in arsenic removal. The As(V) adsorption processes can be ascribed to the interaction between arsenic anionic species and magnetite/maghemite nanoparticles present in the hybrid material. The mechanism that describes the adsorption of As(V) species by iron compounds has been deeply analysed in bibliography (Wang & Mulligan, 2006). It has been assigned to the formation of highly stabilized inner sphere complexes involving bidentate arsenates where As(V) is surrounded by four oxygens (Farquhar et al., 2002).

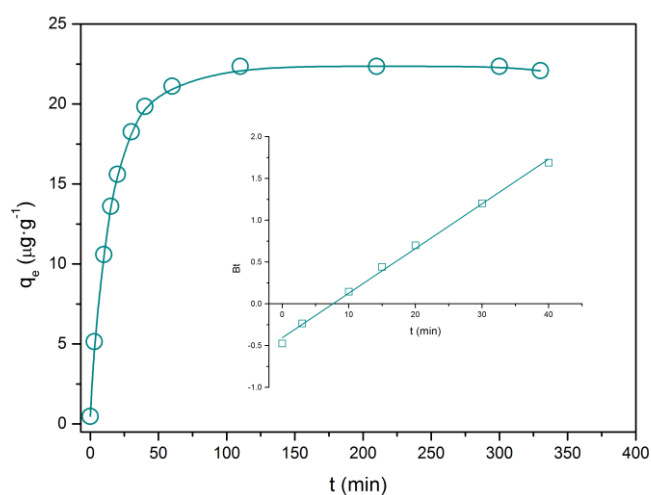
**Figure 6.4** also shows a pronounced decrease in adsorption capacity in the pH range between 8 and 11. This fact can be explained taking into account the higher hydroxyl concentration in solution that could inhibit the formation of complexes between As(V) anions and iron oxihydroxides.

Taking into account the results on these experiments, near neutral conditions allowed achieving maximum adsorption results. As INPB in contact with As(V) solutions generates a solution with pH around 7, no pH adjustment was necessary when further experiments were developed.

#### 6.4.3.2. Adsorption kinetics

Kinetic studies were designed to describe the kinetic elimination process of As(V) anionic species by INPB. As it can be seen in **Figure 6.5**, equilibrium is attained in less than two hours, which indicates a very fast adsorption process. Kinetic data were analysed using the model proposed by Boyd. Boyd's model was originally used to describe a sorption process based on monovalent ion exchange (Boyd et al., 1947). Our group has already used this model to describe the adsorption kinetics of other metallic pollutant (Carro et al., 2015). Commonly, a sorption process within a porous sorbent can be separated into the following steps: there is an initial ion diffusion through the solution (bulk diffusion). This is followed by diffusion from the film to the sorbate surface (film diffusion). After that, the ion diffuses through the adsorbent particle (intraparticle diffusion) or chemical exchange can take place. Usually this last step is accepted as a fast process. Besides, bulk diffusion is negligible if appropriate stirring is employed. Consequently, the sorption

process rate is usually governed by a film or intraparticle diffusion (Boyd et al., 1947).



**Figure 6.5.** Kinetics of As(V) removal by INPB. Inset figure shows data fitting to Boyd's model.  $[As]_0 = 600 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH} = 6-7$ ;  $25 \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  INPB dose.

The particle diffusion is describes according to Boyd's model through the following equation:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D_i \pi^2 n^2 t}{r^2}\right) \quad 6.2$$

where  $F$  is the fractional attainment of equilibrium at time  $t$ , defined by the expression:

$$F = \frac{Q_t}{Q_e} \quad 6.3$$



where  $Q_t$  is the amount of adsorbate on the sorbent at time  $t$ , while  $Q_e$  is the amount of adsorbate removed at equilibrium.

Boyd also defines  $B$  as the time constant ( $\text{min}^{-1}$ ) given by:

$$B = \frac{D_i \pi^2}{r^2} \quad 6.4$$

where  $D_i$  is the effective diffusion coefficient of the adsorbate in the sorbent phase ( $\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$ ) and  $r$  is the radius of the sorbent particle (cm).

Combining [equations 6.3](#) and [6.1](#), with only one element, the term  $Bt$  can also be described through the expression:

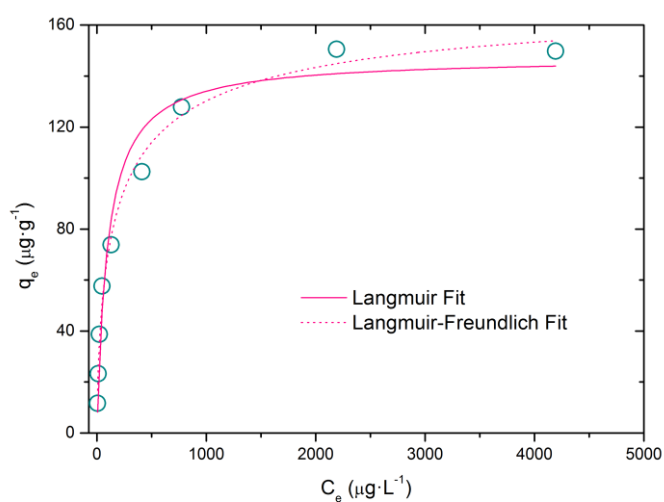
$$Bt = -0.4977 - \ln(1 - F) \quad 6.5$$

Particle diffusion is considered the limiting step when the fitting of  $Bt$  vs.  $t$  provides a straight line passing through the origin, otherwise it is assumed that the process is governed by film diffusion. The inset graph of [Figure 6.5](#) shows the  $Bt$  vs. time plot. As it can be seen in this figure, kinetic data fitted well a linear trend but it does not pass through the origin, which means that the adsorption limiting step corresponds to film diffusion.

#### 6.4.3.3. Isotherm experiments

The maximum adsorption capacity of INPB was determined by conducting isotherm experiments at neutral pH and 25°C. These results allow comparing INPB adsorption capacity with other materials previously tested in As(V) removal as well as they allow analysing parameters which characterize the adsorption process. Data were fitted to Langmuir and Langmuir-Freundlich

models, two of the most common models used to describe metal adsorption processes (Carro et al., 2013; Kinniburgh, 1986; Lodeiro et al., 2006). **Figure 6.6** shows the experimental data fitted to both models.



**Figure 6.6.** As(V) isotherm data for INPB fitted to Langmuir (pink line) and Langmuir-Freundlich (pink dotted line) models. 25 °C; pH= 6-7; 25  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  INPB dose.

The two models, Langmuir and Langmuir-Freundlich, describe properly the experimental data. As it can be seen in **Table 6.2**, Langmuir model provided lower fitting errors. The proposed models allowed determining the parameters characterizing the adsorption process.  $Q_{max}$ , defined as the maximum adsorption capacity, was comparable or even higher than other adsorption capacities presented in bibliography for other As(V) adsorbents, as it can be observed in **Table 6.3**. The value of  $Q_{max}$  obtained is referred to a wet weight basis, because the hybrid material used is a chitosan gel with a large

water content. Water constitutes 94.6% of the total weight of the hybrid material. If organic matter (i.e. chitosan) is removed from the dry material, the inorganic content is only 3.9% of the total wet weight. Considering that only the inorganic iron oxides are active in arsenic removal, the  $Q_{max}$  value is increased to 3.77 mg per gram of iron oxide.

**Table 6.2.** Isotherm models equations and fitting parameters.

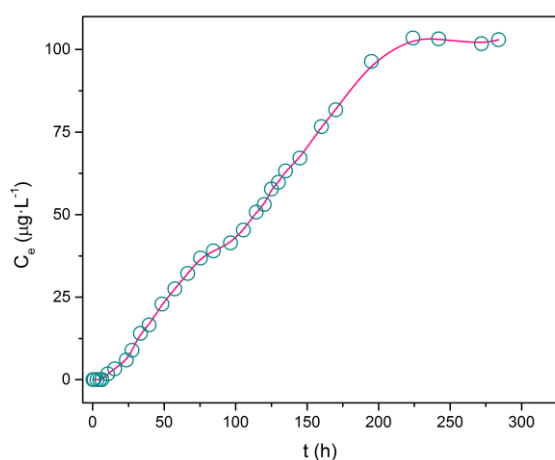
Model	Equation	Parameters	$r^2$
Langmuir	$Q = \frac{Q_{max}bC_e}{1 + bC_e}$	$Q_{max}$ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ $147 \pm 7$ <hr/> <b>b</b> $(\text{L}\cdot\mu\text{g}^{-1})$ $0.010 \pm 0.002$	0.961
Langmuir-Freundlich	$Q = \frac{Q_{max}(bC_e)^{1/n}}{1 + (bC_e)^{1/n}}$	$Q_{max}$ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ $175 \pm 12$ <hr/> <b>b</b> $(\text{L}\cdot\mu\text{g}^{-1})$ $0.005 \pm 0.002$ <hr/> <b>n</b> $1.6 \pm 0.2$	0.989

**Table 6.3.** Maximum adsorption capacity found in bibliography for different As(V) adsorbents.

Adsorbent	$Q_{\max}$ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	References
Red mud (RRM)	514	(Altundođan et al., 2002)
Hematite	218.8	(Singh et al., 1996)
INPB	147	This work
Jute stick activated carbon	75	(Jahan et al., 2008)
Activated carbon treated with 0.05 M $\text{FeCl}_3$	28	(Fierro et al., 2009)

#### 6.4.3.4. Column experiments

Column experiments were developed in order to determine the capacity INPB to remove As(V) from solution under continuous flow conditions. The data plotted in **Figure 6.7** show the evolution of As(V) concentration during the time that the column was tested.



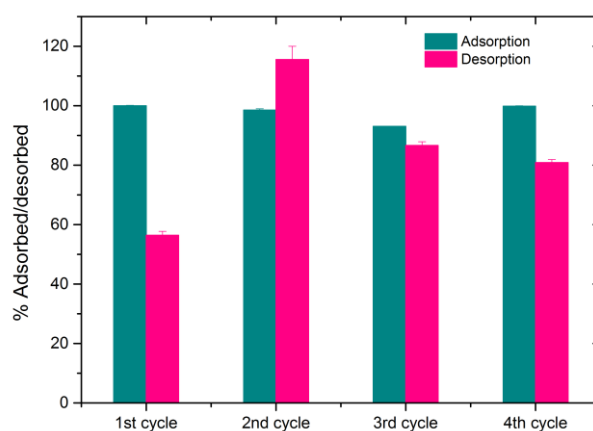
**Figure 6.7.** Continuous flow experiments for 26.53 g of INPB; flow rate= 2 mL·min<sup>-1</sup>; [As]<sub>0</sub>= 100 µg·L<sup>-1</sup>; 25 °C; pH= 6-7.

Under the selected conditions of bed depth and flow rate, 26.53 g of INPB were capable of eliminate almost 100% the incoming As(V) during 30 h, when the breakthrough point was attained. In this case, breakthrough point was established as the time when As(V) concentration in the column outlet is 10 µg L<sup>-1</sup>, the limit for As(V) concentration established by European and American legislation. At that moment 3.6 L of contaminated solution were already processed. After breakthrough point, the As(V) concentration in solution at the outlet increased very fast during 96.5 h, when the As(V) concentration reached 41.5 µg L<sup>-1</sup>. After this point, As(V) in solution remained almost constant during a couple of hours and then, it continued with a sharp increase until the initial concentration of 100 µg L<sup>-1</sup> was attained. **Figure 6.7** allows us to analyse the properties of this new hybrid material for removing As(V) present in solution. Both breakthrough point (3.6 L) and saturation point (26.8 L) were established,

and allow confirming the good features of INPB for As(V) remediation under continuous flow conditions.

#### 6.4.3.5. Desorption studies

Desorption experiments were done for INPB. In these experiments the hybrid material was treated with 40 mL of  $600 \mu\text{g L}^{-1}$  As(V) solution maintaining the sorbent dosage used in all the batch experiments,  $25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . After sorption process, the supernatant solution was separated and analysed, the INPB beads were rinsed with ultrapure water three times and 5 mL of 0.01 M NaOH solution were added as stripping solution. Aliquots of the supernatant basic solution were analysed to determine desorption percentage and INPB beads were rinsed again with ultrapure water. This process was repeated four times. The results obtained are shown in **Figure 6.8**.



**Figure 6.8.** Sorption-desorption experiments for INPB;  $[\text{As}]_0 = 600 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH} = 6\text{--}7$ ;  $25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  INPB dose; stripping solution 0.01 M NaOH.

As it can be seen in this figure, very large adsorption percentages were obtained after four cycles, above 93%. Desorption values were also high, above 80%, although in the first cycle only a 56% of desorption was attained. This moderate result did not affect adsorption in the second cycle, although desorption exceeded 100% in that cycle. This excess of desorption most likely is due to the arsenic excess remaining from the first cycle. Desorption studies show that INPB is a good candidate for arsenic remediation, being a material easy to regenerate using a moderate concentration basic solution.

## 6.5. CONCLUSIONS

Antioxidant capacity assessment of several plant extracts allowed selecting *Eucalyptus globulus* as the best choice for green synthesis of iron oxide NP. Several iron:extract ratios were successfully used to synthesize iron oxide NPs. The encapsulation of iron oxide NPs into a chitosan matrix resulted on the formation of new hybrid materials with different crystalized phases as a function of iron:extract proportion. The best magnetic and structural characteristics of the hybrid material prepared were found for the 50:50 mixture (INPB), which allowed its application in arsenic adsorption experiments.

INPB was found to be an effective As(V) adsorbent with short equilibrium times and good adsorption capacity at natural pH. Column experiments confirmed that this new hybrid magnetic material can be successfully employed under continuous conditions for effective As (V) remediation. Finally, desorption studies showed that the hybrid material can be easily regenerated using moderate concentration basic solutions.

## 6.6. REFERENCES

- Adil, S.F., Assal, M.E., Khan, M., Al-Warthan, A., Siddiqui, M.R.H., Liz-Marzan, L.M. 2015. Biogenic synthesis of metallic nanoparticles and prospects toward green chemistry. *Dalton Transactions*, **44**(21), 9709-9717.
- Altundođan, H.S., Altundođan, S., Tümen, F., Bildik, M. 2002. Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud. *Waste Management*, **22**(3), 357-363.
- Barriada, J.L., Herrero, R., Prada-Rodriguez, D., Sastre De Vicente, M.E. 2008. Interaction of mercury with chitin: A physicochemical study of metal binding by a natural biopolymer. *Reactive & Functional Polymers*, **68**(12), 1609-1618.
- Boyd, G.E., Adamson, A.W., Myers Jr., L.S. 1947. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics. *Journal of the American Chemical Society*, **69**(11), 2836-2848.
- Carro, L., Barriada, J.L., Herrero, R., Sastre de Vicente, M.E. 2015. Interaction of heavy metals with Ca-pretreated *Sargassum muticum* algal biomass: Characterization as a cation exchange process. *Chemical Engineering Journal*, **264**, 181-187.
- Carro, L., Barriada, J.L., Herrero, R., Sastre de Vicente, M.E. 2013. Surface modifications of *Sargassum muticum* algal biomass for mercury removal: A physicochemical study in batch and continuous flow conditions. *Chemical Engineering Journal*, **229**, 378-387.



- Carro, L., Hablot, E., Coradin, T. 2014. Hybrids and biohybrids as green materials for a blue planet. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **70**(2), 263-271.
- Cheng, F.-Y., Su, C.-H., Yang, Y.-S., Yeh, C.-S., Tsai, C.-Y., Wu, C.-L., Wu, M.-T., Shieh, D.-B. 2005. Characterization of aqueous dispersions of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and their biomedical applications. *Biomaterials*, **26**(7), 729-738.
- Choong, T.S.Y., Chuah, T.G., Robiah, Y., Gregory Koay, F.L., Azni, I. 2007. Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. *Desalination*, **217**(1-3), 139-166.
- Chu, K.H., Hashim, M.A. 2007. Copper biosorption on immobilized seaweed biomass: Column breakthrough characteristics. *Journal of Environmental Sciences-China*, **19**(8), 928-932.
- Conde, E., Cara, C., Moure, A., Ruiz, E., Castro, E., Dominguez, H. 2009. Antioxidant activity of the phenolic compounds released by hydrothermal treatments of olive tree pruning. *Food Chemistry*, **114**(3), 806-812.
- Cornell, R.M., Schwertmann, U. 2003. *The iron oxides : structure, properties, reactions, occurrences, and uses. 2nd, completely rev. and extended ed.* Wiley-VCH, Weinheim.
- Crini, G., Badot, P.-M. 2008. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, **33**(4), 399-447.

- Farquhar, M.L., Charnock, J.M., Livens, F.R., Vaughan, D.J. 2002. Mechanisms of arsenic uptake from aqueous solution by interaction with goethite, lepidocrocite, mackinawite, and pyrite: an X-ray absorption spectroscopy study. *Environmental Science & Technology*, **36**(8), 1757-1762.
- Fierro, V., Muñiz, G., Gonzalez-Sánchez, G., Ballinas, M.L., Celzard, A. 2009. Arsenic removal by iron-doped activated carbons prepared by ferric chloride forced hydrolysis. *Journal of Hazardous Materials*, **168**(1), 430-437.
- Jahan, M.I., Motin, M.A., Moniuzzaman, M., Asadullah, M. 2008. Arsenic removal from water using activated carbon obtained from chemical activation of jute stick. *Indian Journal of Chemical Technology*, **15**(4), 413-416.
- Kharissova, O.V., Dias, H.V.R., Kharisov, B.I., Pérez, B.O., Pérez, V.M.J. 2013. The greener synthesis of nanoparticles. *Trends in Biotechnology*, **31**(4), 240-248.
- Kinniburgh, D.G. 1986. General purpose adsorption isotherms. *Environmental Science & Technology*, **20**(9), 895-904.
- Lodeiro, P., Fuentes, A., Herrero, R., Sastre de Vicente, M.E. 2008. Cr(III) binding by surface polymers in natural biomass: the role of carboxylic groups. *Environmental Chemistry*, **5**(5), 355-365.
- Lodeiro, P., Herrero, R., Sastre de Vicente, M.E. 2006. Thermodynamic and kinetic aspects on the biosorption of cadmium by low cost materials: A review. *Environmental Chemistry*, **3**(6), 400-418.

- Lodeiro, P., Kwan, S.M., Perez, J.T., González, L.F., Gérente, C., Andrés, Y., McKay, G. 2013. Novel Fe loaded activated carbons with tailored properties for As(V) removal: Adsorption study correlated with carbon surface chemistry. *Chemical Engineering Journal*, **215–216**, 105-112.
- Lopez-Garcia, M., Lodeiro, P., Herrero, R., Barriada, J.L., Rey-Castro, C., David, C., Sastre de Vicente, M.E. 2013. Experimental evidences for a new model in the description of the adsorption-coupled reduction of Cr(VI) by protonated banana skin. *Bioresource Technology*, **139**, 181-189.
- Lopez-Garcia, M., Lodeiro, P., Herrero, R., Sastre de Vicente, M.E. 2012. Cr(VI) removal from synthetic and real wastewaters: The use of the invasive biomass *Sargassum muticum* in batch and column experiments. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **18(4)**, 1370-1376.
- Maity, D., Agrawal, D.C. 2007. Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **308(1)**, 46-55.
- Mandal, B.K., Suzuki, K.T. 2002. Arsenic round the world: a review. *Talanta*, **58(1)**, 201-235.
- Mittal, A.K., Chisti, Y., Banerjee, U.C. 2013. Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts. *Biotechnology Advances*, **31(2)**, 346-356.
- Mohan, D., Pittman Jr., C.U. 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, **142**, 1-53.

- Moreda-Piñeiro, J., Moscoso-Pérez, C., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S., Fernández-Fernández, E., Prada-Rodríguez, D. 2001. Multivariate optimisation of hydride generation procedures for single element determinations of As, Cd, Sb and Se in natural waters by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*, **53**(4), 871-883.
- Perez, C., Antelo, J., Fiol, S., Arce, F. 2014. Modeling oxyanion adsorption on ferrallic soil, part 2: Chromate, selenate, molybdate, and arsenate adsorption. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **33**(10), 2217-2224.
- Pillai, C.K.S., Paul, W., Sharma, C.P. 2009. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. *Progress in Polymer Science*, **34**(7), 641-678.
- Rajan, R., Chandran, K., Harper, S.L., Yun, S.-I., Kalaichelvan, P.T. 2015. Plant extract synthesized silver nanoparticles: An ongoing source of novel biocompatible materials. *Industrial Crops and Products*, **70**, 356-373.
- Rinaudo, M. 2006. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*, **31**(7), 603-632.
- Shah, M., Fawcett, D., Sharma, S., Tripathy, S.K., Poinern, G.E.J. 2015. Green synthesis of metallic nanoparticles via biological entities. *Materials*, **8**(11), 7278-7308.
- Singh, D.B., Prasad, G., Rupainwar, D.C. 1996. Adsorption technique for the treatment of As(V)-rich effluents. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **111**(1-2), 49-56.

- Singleton, V.L., Rossi, J.A. 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, **16**(3), 144-158.
- US-EPA. 2001. National primary drinking water regulations; arsenic and clarification to compliance and new source contaminants monitoring. Final Rule., (Ed.) U.E.P. Agency, Vol. 66FR6976, Federal Register, pp. 6976-7066.
- Volesky, B. 2003. *Sorption and biosorption*. BV Sorbex, St. Lambert, Quebec.
- Wang, S., Mulligan, C.N. 2006. Natural attenuation processes for remediation of arsenic contaminated soils and groundwater. *Journal of Hazardous Materials*, **138**(3), 459-470.
- Wang, Z. 2013. Iron complex nanoparticles synthesized by eucalyptus leaves. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **1**(12), 1551-1554.
- Wang, Z., Fang, C., Megharaj, M. 2014. Characterization of iron–polyphenol nanoparticles synthesized by three plant extracts and their fenton oxidation of azo dye. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2**(4), 1022-1025.
- World Health Organization. 2011. *Guidelines for drinking-water quality*. 4th ed.

**7. REMOVAL OF 2,4,6-TRINITROTOLUENE  
USING GREEN SYNTHETIC IRON OXIDE  
NANOPARTICLES. A PRELIMINARY  
STUDY.**

---

This study was developed in the Geomar Helmholtz Centre for Ocean Research in Kiel (Germany). The work was supervised by Dr. Eric P. Achterberg

## 7.1. ABSTRACT

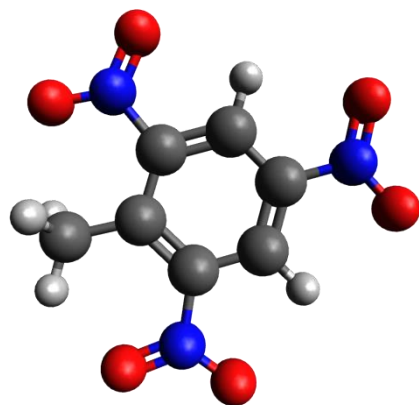
A preliminary study was developed to evaluate TNT removal by a Fenton-like process catalysed by green synthetic iron oxide nanoparticles. The optimization of Fenton-like reagent concentration was carried out studying oxidant and catalyst doses. A Fenton reagent ratio of  $[H_2O_2]/[FeNPs]= 46.4$  was chosen as the optimum dose to develop the subsequent studies. High removal percentages ( $> 95\%$ ) were attained for TNT degradation with Fenton-like process in the chosen conditions. Fenton-like reaction showed high removal rates for TNT degradation. Classic Fenton experiments were done with Fe (II) in order to compare the efficiency of both processes in TNT removal. Finally TNT samples were prepared in Baltic Sea water in order to test the matrix effect in Fenton-like process. High TNT removal percentages were obtained showing that the effect of the matrix is negligible.

## 7.2. INTRODUCTION

2,4,6-trinitrotoluene (TNT) is one of the most common compounds used in the fabrication of ammunition. In the first decades of the XX century the production and use of explosives was massive due to the military activity in World War I and II. This fact led to the appearance of great amounts of TNT and other explosive compounds in the environment of the areas involved in these conflicts, causing soil and water contamination (Ayoub et al., 2010; Smith et al., 2013).



TNT belongs to the group of nitroaromatic explosives and it is synthesized by a nitration process of toluene. TNT is one of the most recalcitrant explosives because of the symmetric location of their nitro groups in the aromatic ring, which make difficult its natural biodegradation (Esteve-Núñez et al., 2001). The structure of the TNT is shown in the **Figure 7.1**. In spite of its low solubility ( $130 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), TNT has an intermediate hydrophilic/hydrophobic behaviour ( $\log K_{ow}=1.6$ ) so it may be mobile in the environment. Besides that, it can be considered that this explosive is absent in the atmosphere because of his low value of vapour pressure ( $1.99 \times 10^{-4} \text{ mm Hg}$ ) (Ayoub et al., 2010).



**Figure 7.1.** Structure of 2,4,6-trinitrotoluene.

The presence of TNT and other nitroaromatic explosives in water is a great concern because of their high toxicity. During World War I and II TNT exposure caused fatal cases of aplastic anaemia and toxic jaundice in workers of ammunition companies. Moreover, TNT is a known mutagen, produces reproductive toxicity (decrease in the volume of semen and testosterone), and

certain illnesses related with the failure of bone marrow are reported after exposure to it. Several assays have confirmed that TNT is one of the most toxic nitroaromatic explosives. In fact, the Environmental Protection Agency (US-EPA) established a value of  $2\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  as lifetime health advisory level for TNT in drinking water (US-EPA, 2014). However, not only TNT but also its environmental transformation products are dangerous for environment and living systems. Aromatic amines and hydroxylamines are one of their most toxic transformation products. These compounds are known as carcinogenic intermediates, showing even more toxicity than TNT and other parent nitroaromatic compounds (Kovacic & Somanathan, 2014; Rodgers & Bunce, 2001).

The problem of nitroaromatic compounds pollution is a result of the big scale in which they are produced, tested and used. EEUU stopped TNT production in 1980; however explosive pollution is still detected because of the activities of demilitarization (Rodgers & Bunce, 2001). TNT and other nitroaromatic explosives appear in water due to three principal factors: red water, pink water and specially unexploded ordnance (UXO). TNT red water is produced during the purification stages in the manufacturing process of TNT. The composition of this wastewater is formed by dinitrotoluen (DNT) sulfonates and several incomplete nitration products like 2,4-DNT and 2,6-DNT, which are priority pollutants. Red water is a highly toxic residue and its discharge without treatment causes hazardous pollution in water and soils (Hao et al., 1994; Pouretedal et al., 2016). Pink water is the wastewater generated during the fabrication of ammunition; in the load, assemble and pack operations. This residue is also produced during the deactivation of old

munitions, and it is mainly composed by 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) and another explosive, cyclo trimethylene trinitramine (RDX) (Maloney et al., 2002). The unexploded ordnance (UXO) appears in soils and waters due to wartime activities (air attacks, warships sinkings,...) and military training. It is an important pollution source because of the potential leakage of nitroaromatic explosives from its frames. Despite the possibility of natural attenuation of the explosive in aquatic systems, the old military UXO can still constitute an important source of TNT and other nitroaromatic pollutants due to the high toxicity shown by these pollutants even in trace levels (Darrach et al., 1998; Monteil-Rivera et al., 2005).

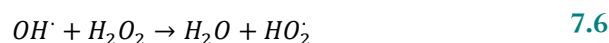
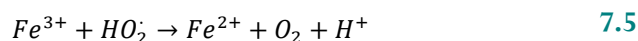
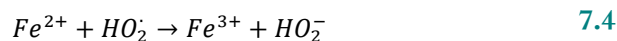
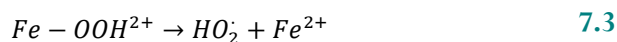
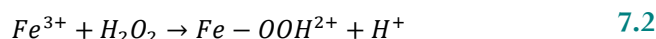
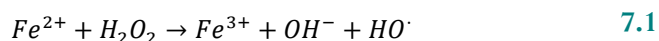
The high toxicity of nitroaromatic compounds in water, especially TNT, has led to develop a large number of studies where their removal is analysed. Bioremediation is one of the most common used techniques. Different microorganisms, like bacteria, are placed into reactors and degrade organic compounds in aerobic or anaerobic conditions. Nitroaromatic compounds and TNT are recalcitrant; their oxidation is difficult, and their complete mineralization rarely is achieved using bioremediation processes. Reduction pathway is the most usual bioremediation process for TNT removal (Esteve-Núñez et al., 2001; Spain, 1995). Aerobic bacteria reduce one or two of the nitro groups in TNT molecule and produce amino nitroaromatic compounds. The problem of this technique is in the transformation compounds, which can react among themselves to form more hazardous by-products, such as the azoxytetranitrotoluene, a dangerous mutagen. Adsorption processes are also used to remove TNT from water. The most common sorbent used for these processes is the granular activated carbon (GAC), but sorption processes with

clay minerals and biomass have been studied in recent years (Haderlein et al., 1996; Lee et al., 2007; Lee et al., 2006; Maloney et al., 2002; Pouretedal et al., 2016; Weissmahr et al., 1997). Adsorption allows removing TNT from water, but usually requires additional actions or treatments such as landfill, incineration or bioremediation. Moreover, activated carbon is an expensive material, so the treatment of high volumes of wastewater with this technique is not cost-effective. Other methods like reverse osmosis, alkaline hydrolysis or surfactant complexing also present these problems to be used for nitroaromatic explosives removal (Ayoub et al., 2010; Rodgers & Bunce, 2001).

Advanced oxidation processes (AOPs) are also used for decontamination of nitroaromatic-explosive polluted water. In these techniques the elimination of pollutants is developed employing reactive oxidizing agents like ozone or hydrogen peroxide, with or without photolysis or catalysis (Rodgers & Bunce, 2001). At optimum conditions, these techniques allow in most of cases the complete mineralization of organic matter. AOPs present some advantages respect other chemical and even biological methods, they are totally environmental friendly and they do not produce large amounts of hazardous sludge (Ayoub et al., 2010).

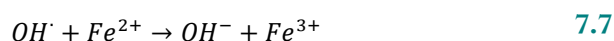
Fenton process is one of the most well-known AOPs and it was used for removal of both organic and inorganic pollutants either in laboratory conditions or in real systems. The process is based on the formation of oxidizing species ( $\text{HO}\cdot$ ) by the action of Fenton's reagent, a mixture of hydrogen peroxide and a ferrous salt in acidic medium. These oxidizing species are able to degrade the pollutants in water streams. Fenton reaction was first presented in 1894 when

Henry J. Fenton reported the oxidation of tartaric acid by  $H_2O_2$  activated with Fe (II) salts (Fenton, 1894). Nevertheless, the action of the hydroxyl radical ( $HO^\cdot$ ) in the process was not discovered until 1934 with the studies of Haber and Weiss (Haber & Weiss, 1934). The classical Fenton chemistry is based in the action of hydroxyl radicals ( $OH^\cdot$ ), but in the literature the action of other oxidizing specie is reported, the ferryl ion. It is worth to mention that both hydroxyl and ferryl species coexist in Fenton's mechanisms and the conditions of reaction and media determine which one predominates. The mechanism of Fenton reaction is quite complex, it was initially proposed by Barb and co-workers (Barb et al., 1949; Barb et al., 1951a; Barb et al., 1951b; Barb et al., 1955) and can be summarized as follows (Neyens & Baeyens, 2003):



Fenton process is initiated by the reaction of Fe (II) with hydrogen peroxide to produce hydroxyl radicals (**Eq. 7.1**). The propagation step is

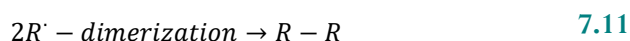
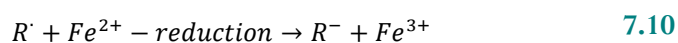
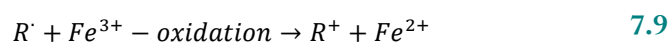
developed with the reduction of Fe (III) to Fe (II) (Eq. 7.2) and the formation of more radicals (Eq. 7.3-7.6) (Garrido-Ramírez et al., 2010). The last step of the hydroxyl radical generation is depicted by the next equation (Neyens & Baeyens, 2003):



The oxidation of organic pollutants (RH) by Fenton process takes place by the action of hydroxyl radicals which abstract protons of the organic species producing organic radicals (R $\cdot$ ):



The organic radicals produced in Eq. 7.8 are highly reactive and can be further oxidized, reduced or dimerised as follows (Neyens & Baeyens, 2003):



A variation of Fenton process, where the homogeneous catalyst (Fe(II) salt) is changed by a heterogeneous iron compound, is also developed in a large number of studies with excellent results. These processes are known as Fenton-like methods and show some advantages respect the original process: they allow the use of low cost materials with high iron content as catalyst and the process works in a wide range of pH (Garrido-Ramírez et al., 2010; Matta et al., 2008).

The mechanism of Fenton-like reaction is quite similar to the classic Fenton, but in this case the reaction is initiated with the reduction of Fe (III) to produce the ferrous ion (Eq. 7.2) (Neyens & Baeyens, 2003). Generally, Fenton-like processes are slower than classic Fenton due to that an additional step is needed to form the necessary Fe (II) to obtain HO<sup>•</sup> radicals. Both Fenton and Fenton-like processes constitute an excellent wastewater technique, as the reagents used are inexpensive, easy to handle, safe and environmentally friendly (Pignatello et al., 2006). In recent years, a large number of studies were developed to remove different pollutants in water with these methods (Davididou et al., 2017; Expósito et al., 2016; Narayani et al., 2017; Peng et al., 2016).

Beside Fenton processes, other AOPs like photocatalysis with TiO<sub>2</sub> or electrochemical reduction were used successfully for TNT removal (Ayoub et al., 2010).

In this work, a preliminary study of TNT removal by Fenton-like process was developed using green synthetic iron oxide nanoparticles (FeNPs) as catalyst. Several experiments were developed to optimize the conditions of the process and the kinetics was also analysed. A comparison with classic Fenton was carried out. Finally, the matrix effect in Fenton-like process was evaluated using TNT samples prepared in Baltic Sea water.

## 7.3. EXPERIMENTAL SECTION

### 7.3.1. CHEMICALS

2,4,6-trinitrotoluene stock solutions were prepared from a 1000 mg·L<sup>-1</sup> a TNT standard (2,4,6-Trinitrotoluene standard in acetonitrile, Restek<sup>®</sup> GmbH) in acetonitrile (ACN) (CHROMASOLV<sup>®</sup> HPLC gradient grade, Sigma-Aldrich) and were kept in refrigerator. TNT working solutions were prepared in a 10 % mixture of MeOH (ROTISOLV<sup>®</sup> HPLC gradient grade, Roth) and ultrapure water, except samples used for matrix effect experiments which were prepared in Baltic Sea water. Standard solutions for determination of TNT by UHPLC-MS were prepared daily from TNT stock solutions in a 50 % mixture of H<sub>2</sub>O/MeOH (the volume of ACN in the solution cannot exceed 10 %).

Fenton-like experiments were developed with hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 30% (Fluka, Analytical Trace Select) and iron oxide nanoparticles (FeNPs) obtained by green synthesis using iron (III) chloride-6-hydrate from Carl-Roth. Classic Fenton experiments were developed with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and a 0.05 M solution of iron (II) sulphate-7-hydrate from Merck in ultrapure water.

### 7.3.2. MATERIALS

Iron oxide nanoparticles (FeNPs) used as catalyst in Fenton-like processes were synthesized by a green synthetic route using eucalyptus extract.



*Eucalyptus (Eucalyptus globulus)* leaves were collected in Galicia (North-West of Spain). First, leaves were washed with tap water to eliminate impurities and oven-dried at 60 °C overnight. After that, the leaves were ground with an analytical mill (IKA A 10, IKA<sup>®</sup> Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Germany), sieved and stored in polyethylene flasks. Particles with diameter between 0.5 and 1 mm were chosen to prepare the extracts.

Extract preparation and FeNPs green synthesis was developed following the method proposed by (Martínez-Cabanas et al., 2016). The preparation of the extract was carried out as follows: 1 g of eucalyptus leaves was put in contact with 100 mL of ultrapure water. The extraction was carried out by reflux during 40 minutes. The extract was separated from the solid part by two vacuum filtration using two cellulose nitrate filters from Sartorius (Sartorius AG, 37070 Goettingen, Germany) with a pore size of 0.45 µm.

The green synthetic route to obtain the iron oxide nanoparticles (FeNPs) was developed as follows: 50 mL of a 0.1 M iron metal salt ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) was added dropwise onto 50 mL of eucalyptus extract. The appearance of black colour in the mixture indicates the formation of iron oxide nanoparticles. The concentration of the FeNPs suspension was 0.05 M.

### 7.3.3. STUDIES OF FENTON-LIKE PROCESS OPTIMIZATION

#### 7.3.3.1. Effect of the oxidant concentration

Experiments were developed in conic flasks putting in contact 20 mL of 1000 µg·L<sup>-1</sup> TNT solution with a fixed concentration of the catalyst (FeNPs).

Then, reactions were initiated by adding different concentrations of hydrogen peroxide. Experiments were carried out at natural pH ( $\text{pH} < 3$ ) and with two different concentrations of FeNPs suspension ( $[\text{FeNPs}]_{\text{final}} = 1$  and  $5$  mM). The mixtures were shaken during 24 hours in an orbital shaker. After this time, samples were filtrated by two syringe cellulose filters with a pore size of  $0.2$  and  $0.02$   $\mu\text{m}$ , in order to remove the FeNPs and stop the reaction. Samples were stored in refrigerator until the determination of TNT by HPLC-MS.

### 7.3.3.2. Catalyst effect studies

The procedure is similar as in the previous section.  $20$  mL of  $1000$   $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  TNT solution were put in contact with different amounts of FeNPs suspension. Then, reactions were initiated by adding a fixed amount of  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{final}} = 232$  mM). Experiments were developed at natural pH and samples were shaken during 24 hours. After that, reaction was stopped by removing FeNPs from solution with two sizes syringe filters. Samples were stored in the refrigerator until the determination of TNT by HPLC-MS.

### 7.3.4. KINETIC STUDIES

Equilibrium times were determined putting in contact  $100$  mL of a  $1000$   $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  TNT solution with two different concentrations of catalyst ( $[\text{FeNPs}]_{\text{final}} = 1$  and  $5$  mM) in conic flasks. Then, the required amount of  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{final}} = 232$  mM) was added to the mixture and the reaction was initiated. The mixture was shaken in an orbital shaker. Experiments were developed at natural pH ( $\text{pH} < 3$ ). Aliquots of the solution were taken at different times, filtered and stored in refrigerator until the determination of TNT by HPLC-MS.

### 7.3.5. CLASSIC FENTON STUDIES

Classic Fenton experiments were developed to compare two types of catalysis, homogeneous (classic Fenton) and heterogeneous (Fenton-like). Experiments were carried out in the same way that Fenton-like ones. 20 mL of a  $1000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  TNT solution were mixed with different volumes of a 0.05 M Fe (II) salt. After that the required volume of oxidant to obtain a concentration of 232 mM were added to the mixtures. Samples were shaken during 20 hours at natural pH ( $\text{pH}<3$ ). Then, they were filtered and stored in refrigerator until TNT determination.

### 7.3.6. MATRIX EFFECT STUDIES

Two  $250 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  TNT solutions were prepared in ultrapure water (UW) and in Baltic Sea Water (BSW) to determine the matrix effect in TNT degradation by Fenton-like process. Experiments were carried out in conic flasks putting in contact 20 mL of each sample (UW and BSW) with the required volume of FeNPs suspension to obtain a final concentration of 5 mM. After that, reactions were initiated by adding the volume of oxidant needed to obtain the desired hydrogen peroxide concentration ( $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{Final}}=232 \text{ mM}$ ). As in the rest of the experiments, samples were shaken during 20 hours at natural pH ( $\text{pH}<3$ ), and after this time they were filtered by two syringe filters of pores sizes of 0.2 and  $0.02 \mu\text{m}$ .

A extraction of the samples was followed in order to avoid the introduction of a high salt content solution in the HPLC-MS equipment. A TNT blank was also prepared in Baltic Sea water to evaluate the recovery of the

method without the action of Fenton-like reagent. Extraction was made with reverse-phase SPE columns functionalized with polymeric styrene divinylbenzene (ISOLUTE ENV + 200 mg 3mL, Biotage<sup>®</sup>). The extraction method was developed in an SPE vacuum manifold (Visiprep<sup>™</sup>, Supelco) in combination with a vacuum pump (WOB-L Pump 2522, Welch) (see **Figure 7.2**). First, the SPE extraction column set up was carried out in two steps: the column was rinsed with 10 mL ACN and with 30 mL of ultrapure water (gravity flow). The next step was the sample preconcentration. Samples were passed through the columns under vacuum. Then the salt in the samples was washed with 5 mL of ultrapure water. After that, columns were dried under vacuum for 5 minutes. Next, samples were eluted from the columns with 5 mL of ACN and stored in the refrigerator until the moment to be analysed. Right before the HPLC-MS analysis, the evaporation of ACN from samples was carried out using a N<sub>2</sub> sample concentrator (SBHCONC/1, Stuart. Bibby Scientific, UK) with heating plate (RH basic KT/C safety control, IKA). The evaporation was made at 20 °C during 45 minutes. Finally, the samples were redissolved in 5 mL of MeOH/H<sub>2</sub>O 50%, shaken during 20 seconds and analysed in the HPLC-MS equipment.

As the extraction process was followed by a concentration step, 250  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  TNT solutions were used as initial samples, these samples were concentrated four times, so the final concentration of TNT should be 1000  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

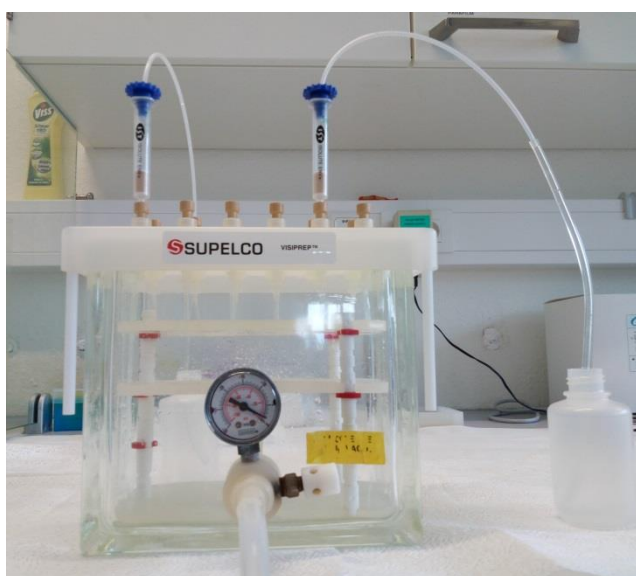


Figure 7.2. SPE extraction columns with vacuum manifold.

### 7.3.7. DETERMINATION OF TNT

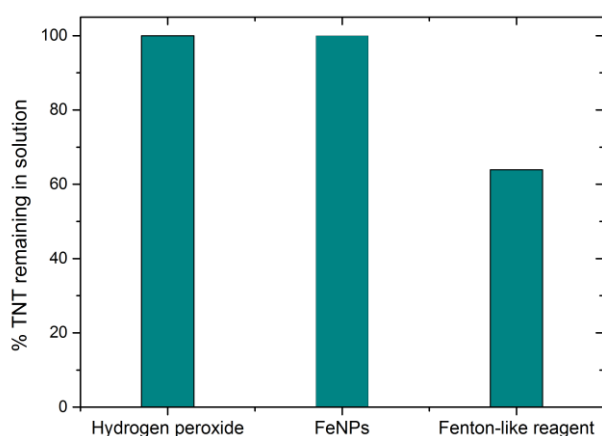
TNT concentrations were determined after ultra high performance liquid chromatography (UHPLC, Ultimate 3000, Thermo) with detection by absorbance at 254 nm and by heated electrospray ionisation mass spectrometry (HESI-MS, Q Exactive, Thermo). TNT was separated from other compounds using an Acclaim™ Explosive E2 silica based column (2.1x 100 mm, Thermo) by isocratic elution with 48:52 (v:v) methanol: water at a flow rate of 210  $\mu\text{L min}^{-1}$ . Mass spectrometer conditions were as follows: ionisation potential -4.0 V, Sheath gas flow rate and auxiliary gas flow rates 40 and 10 arbitrary units respectively, HESI temperature 300 °C and capillary temperature 350 °C. Mass spectra were collected between  $m/z$  100 and 500 at a resolution of 70,000. TNT produced a peak at 11.35 mins in the UV chromatogram and appeared at

11.54 min in the mass chromatograms with  $m/z$  of 226.011, representing the  $(M-H)^-$  ion (monoisotopic mass TNT = 227.018). TNT concentrations were estimated by comparison with a calibration curve obtained by diluting a TNT stock standard of  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  (Restek<sup>®</sup> GmbH) to concentrations between 100 and  $400 \text{ ug L}^{-1}$  in 50:50 methanol: water. The UHPLC-ESI-MS system was controlled and the data interpreted using the manufacturers software (Xcalibur, Thermo).

## 7.4. RESULTS

### 7.4.1. OPTIMIZATION OF THE FENTON-LIKE PROCESS

In order to check the efficiency of the Fenton-like process catalysed by the green synthetic iron oxide nanoparticles (FeNPs), a preliminary experiment was made. Batch experiments were developed during 24 hours with 10 mL of  $1000 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  TNT solution and a certain amount of Fenton-like reagent (ratio  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{FeNPs}]=290$ ). Blank experiments with hydrogen peroxide and FeNPs were also made to probe the action of each single component of Fenton-like reagent in TNT removal. Results are shown in [Figure 7.3](#).



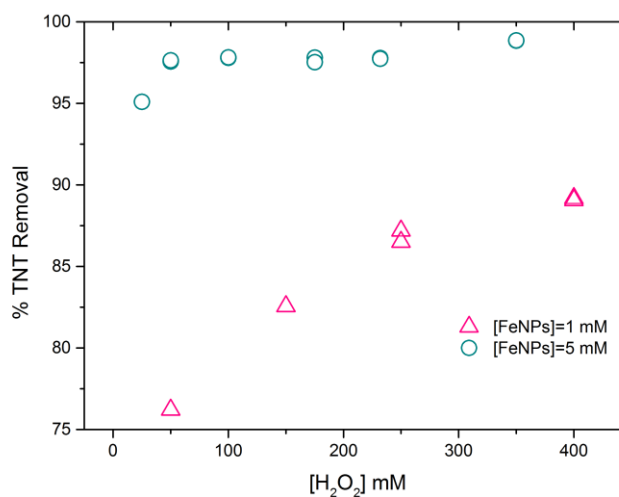
**Figure 7.3.** Preliminary study of TNT removal with Fenton-like reagent ( $\text{H}_2\text{O}_2$  + FeNPs) and blanks.  $[\text{TNT}]_0 = 1000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 232 \text{ mM}$ ;  $[\text{FeNPs}] = 0.8 \text{ mM}$ .

As it can be seen in the figure, neither hydrogen peroxide, nor FeNPs are useful to remove TNT from solution. Nevertheless, if these two reagents are used together (Fenton-like reagent), a TNT removal percentage around 36 % is achieved. The concentration of Fenton reagents is a key factor for the process (Neyens & Baeyens, 2003). In water treatment studies, the Fenton reagent ratio ( $[\text{Oxidant}]/[\text{Catalyst}]$ ) usually varies in the range from 100 to 1000 (Pignatello et al., 2006). The optimization of the oxidant ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) and catalyst (FeNPs) concentration is required in order to obtain the best TNT removal results.

#### 7.4.1.1. Effect of the oxidant concentration

The effect of the  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration was evaluated with a  $1000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  TNT solution and two different concentrations of catalyst ( $[\text{FeNPs}] = 1$  and  $5$

mM). Results are shown in **Figure 7.4**. Data from experiments developed with the lower concentration of catalyst ( $[\text{FeNPs}] = 1 \text{ mM}$ ) show a big increase in TNT removal percentage as the oxidant concentration grows. A steep slope is observed with  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentrations varying from 50 to 200 mM, where a TNT removal percentage around 85% is attained. Higher amounts of oxidant lead to small increases in TNT removal, and an important decrease in the removal trend is observed.



**Figure 7.4.** Effect of the oxidant concentration in Fenton-like process for TNT removal. Experiments developed with two concentrations of catalysts: 1 mM (triangles) and 5 mM (circles).  $[\text{TNT}]_0 = 1000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Experiments developed during 24 h.

Data from experiments with a 5mM FeNPs concentration show TNT removal percentages higher than 95% for every single  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration tested. Although a slight increase of TNT removal percentage is observed with oxidant concentrations increasing from 25 to 50 mM, it is negligible comparing

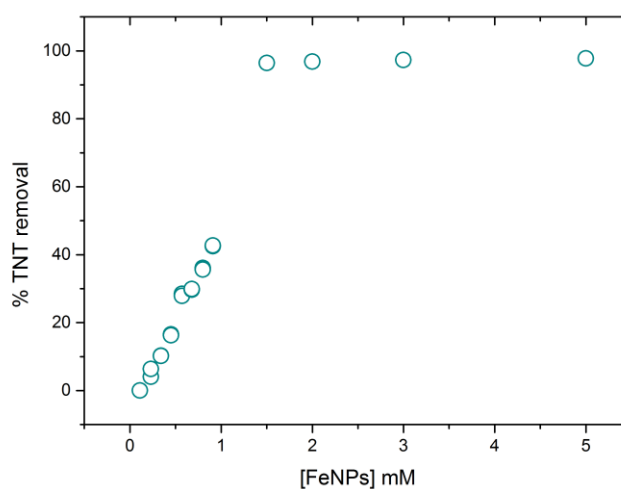


with the effect of oxidant concentration observed in experiments with  $[\text{FeNPs}] = 1 \text{ mM}$ . This fact shows the great importance of the catalyst concentration in TNT removal by Fenton-like reaction, and the necessity to study its effects in the reaction accurately.

Taking into account these results, a  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration of 232 mM was chosen to develop the following experiments in this preliminary study. This concentration provides a high and stable TNT removal percentage with the two FeNPs concentrations used.

#### **7.4.1.2. Catalyst effect**

The effect of the chosen catalyst, FeNPs, in the Fenton-like process for degradation of TNT was assessed with  $1000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  TNT solutions and the hydrogen peroxide concentration chosen in the previous section ( $[\text{H}_2\text{O}_2] = 232 \text{ mM}$ ). The concentration of FeNPs was varied from 0.1 to 5 mM, providing a Fenton-like reagent which  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{FeNPs}]$  ratios range from 46 to 2320. Results are shown in the next figure.

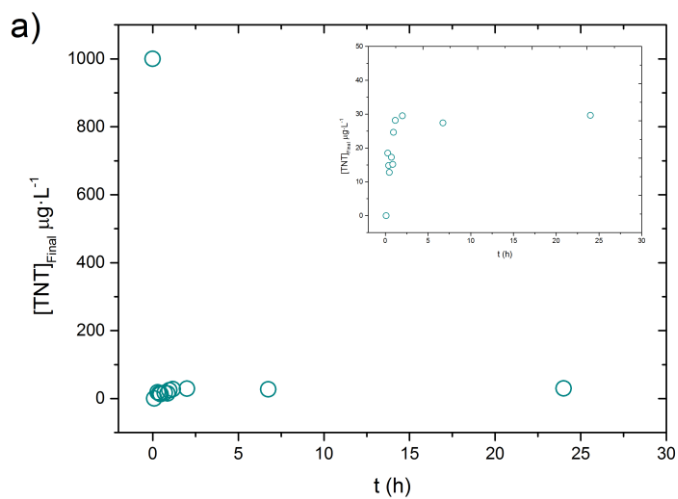


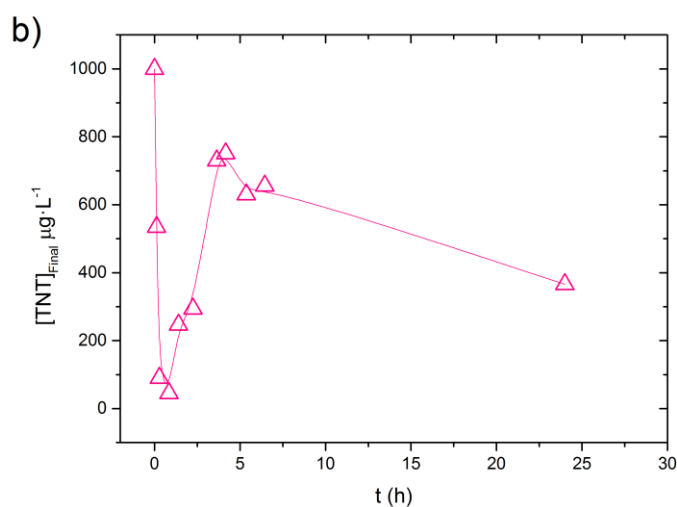
**Figure 7.5.** Effect of the catalyst concentration in the Fenton-like process for TNT removal.  $[\text{TNT}]_0 = 1000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 232 \text{ mM}$ . Experiments developed during 24 h.

Data from **Figure 7.5** show that small increases in FeNPs concentration lead to large increases in TNT removal percentages. This fact points out the importance of the catalyst concentration in the degradation of TNT by the Fenton-like process (Ayoub et al., 2011). As it can be seen in the figure, FeNPs concentrations above 1 mM almost provide the total elimination of the pollutant, with removal percentages above 95 %. A FeNPs concentration of 5 mM was chosen to develop the rest of the experiments in order to warrant the complete removal of TNT in solution.

### 7.4.2. KINETIC EXPERIMENTS

Kinetic experiments were designed to determine the equilibrium time of the TNT degradation by the Fenton-like process with FeNPs. Initially kinetic experiments were developed with the amounts of Fenton-like reagent ( $\text{H}_2\text{O}_2$  + FeNPs) optimized in the previous sections. Equilibrium time was attained in less than 20 minutes (**Figure 7.6a**). Another kinetic experiment was developed with a smaller concentration of catalyst ( $[\text{FeNPs}] = 1 \text{ mM}$ ), in order to observe more clearly the kinetic behaviour of the process (**Figure 7.6b**).





**Figure 7.6.** Kinetic experiments of TNT degradation by Fenton-like process ( $[\text{TNT}]_0=1000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]=232 \text{ mM}$ ): a)  $[\text{FeNPs}]=5 \text{ mM}$ , (re-scaled process can be seen in the inset graph); b)  $[\text{FeNPs}]=1 \text{ mM}$ .

The Fenton-like process is slower with the smaller concentration of catalyst (**Figure 7.6b**). Equilibrium time was not attained until almost 20 hours. Nevertheless, this experiment provides a clearer vision of the kinetic behaviour of the process. This behaviour could be also noted in the experiment done with the higher concentration of FeNPs if the graph is re-scaled (see inset graph in **Figure 7.6a**). After a few minutes of reaction, the almost totally extinction of TNT is observed in both experiments. Then a progressive TNT growth takes place in solution until it reaches percentages of 3% in the experiments with  $[\text{FeNPs}]=5 \text{ mM}$ , and percentages of around 40 % in the experiments with  $[\text{FeNPs}]=1 \text{ mM}$ .

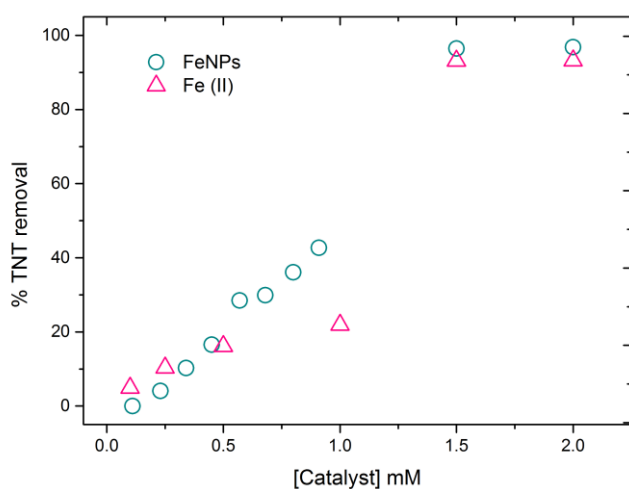
It is difficult to explain this unexpected behaviour. Taking into account data in **Figure 7.6**, the complete mineralization of the pollutant is rejected. If TNT was degraded to  $\text{CO}_2$ , it could not appear again in solution. Another possibility is that a sorption/desorption or a reduction/reoxidation is taking place by nanoparticles (FeNPs) before the reaction with  $\text{H}_2\text{O}_2$  takes place. No decrease in TNT concentration was observed in blank experiments with FeNPs (**Figure 7.3**), therefore reduction or sorption processes in these conditions do not seem possible unless the addition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  could activate FeNPs in some way. The third option is that a partial mineralization is occurring. Matta and co-workers have reported de total degradation and partial mineralization of TNT, and the formation of  $\text{NO}_3^-$ , formic and oxalic acid as end products (Matta et al., 2007). Moreover, Ayoub and co-workers have reported three possible degradation routes for TNT, with the formation of aromatic intermediates and the production of short chain carboxylic acid as end products (Ayoub et al., 2011). The behaviour observed might indicate that further complex reactions take place at longer exposure times. A deeper analysis of the intermediates and final products at different times is needed to determine if only oxidation pathways occur or reduction and sorption routes are also present in the reaction.

### 7.4.3. COMPARISON WITH CLASSIC FENTON PROCESS

As it was previously mentioned, the main difference between classic Fenton and Fenton-like processes is the type of catalyst used. Classic Fenton is developed with a homogeneous catalyst, an iron (II) solution in an acid medium; while in a Fenton-like process, a heterogeneous catalysis is carried out, usually

with solid iron compounds (Pan et al., 2016; Ramirez et al., 2007; Zhu et al., 2016). In this kind of processes, iron species are immobilized into the structure of the catalyst, therefore its stability is maintained over a wide range of pH. Catalyst surface is a key factor in Fenton-like processes, therefore certain parameters such as ionic strength, active sites and diffusion rate are decisive for the reaction success (Garrido-Ramírez et al., 2010; Matta et al., 2007).

Classic Fenton experiments were carried out in the same conditions of Fenton-like process with FeNPs ( $[\text{TNT}]_0=1000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2]=232 \text{ mM}$ ), in order to compare the efficiency of both processes. In this case, both processes were developed in the same pH range since, as it was mentioned in experimental section ([section 6.3.5](#)), the addition of both Fe (II) salt and FeNPs suspension to TNT solutions provides a natural acid pH (below  $\text{pH}=3$  in most of cases). As in Fenton-like experiments, the catalyst effect was evaluated varying its concentration in solution. Data in [Figure 7.7](#) show the results of the comparison of these two processes.



**Figure 7.7.** Comparison of classic Fenton and Fenton-like process with FeNPs.  $[\text{TNT}]_0 = 1000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 232 \text{ mM}$ .

Experimental data show a quite similar efficiency of both Fenton and Fenton-like processes. Although similar concentrations of FeNPs provide slightly higher TNT removal percentages than Fe (II) in most of the experiments, this difference is almost negligible and could be related to experimental errors.

On the other hand, the similar efficiency of both processes could be related to the composition of FeNPs. As it was mentioned in the experimental section, the iron oxide nanoparticles (FeNPs) were obtained by reduction of Fe (III) salt with eucalyptus extract and were characterized by transmission electron microscopy (TEM), but a complete characterization of their composition cannot be obtained with this technique. The oxidation state of iron in the nanoparticles is still unknown; it could be a mixture of Fe (II) and Fe (III),

only Fe (II). Matta and co-workers reported a better efficiency of Fenton-like catalyst with higher content in Fe (II) in TNT degradation than other with higher ferric composition (Matta et al., 2007; Matta et al., 2008). Therefore our results could indicate that the nanoparticles are formed by a large amount of Fe (II) and consequently their efficiency is similar to that of the classic Fenton process done with pure Fe(II) solution. Further characterization of the iron oxide nanoparticles (FeNPs) is needed to clarify its action as catalyst.

Another possibility to the similar efficiency of two processes is that the generation of OH<sup>•</sup> species in Fenton-like is taking place due to the dissolution of iron oxides in solution. Several studies have reported that the mechanism of Fenton-like process in acid medium involves the dissolution of iron oxides and the generation of ferrous iron (Fe (II)) in solution. The ferrous iron reacts with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to produce OH<sup>•</sup> species, and the degradation of the pollutant takes place through an homogeneous process, the classic Fenton (Garrido-Ramírez et al., 2010). Iron (II) determination experiments must be done in future studies in order to assess if the degradation of TNT is taking place by a classic Fenton reaction.

#### 7.4.4. MATRIX EFFECT ASSESSMENT

The efficiency of a Fenton-like process with green synthetic iron oxide nanoparticles (FeNPs) for the degradation of TNT in synthetic solutions was already proved in the previous sections of this work. Nevertheless, the ultimate goal of the study is the use of this process in natural systems, particularly in sea



water. In this section the matrix effect in TNT degradation process by a Fenton-like reaction is evaluated using TNT solutions prepared in Baltic Sea water.

The experiments were developed with the Fenton-like reagent as it was optimized in section 6.4.1 ( $[\text{H}_2\text{O}_2]=232$  mM,  $[\text{FeNPs}]=5$  mM), in order to achieve the maximum removal of TNT and to compare the efficiency of the process in both ultrapure and sea water. After the Fenton-like process, an extraction of the matrix was needed prior to determination of TNT remained in solution because the salt content in sea water is too high for the correct operation of HPLC-MS equipment.

Experiments were designed with two types of samples: TNT in ultrapure water (UW) and TNT in Baltic Sea water (BSW) in order to prove the matrix effect in the efficiency of the Fenton-like process for TNT degradation. A TNT blank in Baltic Sea water was also prepared to warrant the correct operation of the extraction process.

A 85% of recovery was established by TNT with the method of extraction used in these experiments. The determination of TNT concentration in the two blanks allows determining the correct operation of the extraction process. Results are shown in the next table.

**Table 7.1.** TNT recovery percentages after extraction process.

Sample	[TNT] <sub>Theoretical</sub> ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	[TNT] <sub>Experimental</sub> ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	% Recovery
Blank 1	1000	728.47	72.85
Blank 2	1000	785.38	78.54

High recovery percentages were obtained with the two blank samples, however not as higher as was established in method conditions. This fact means that the development of a extraction and concentration process was not perfect, and a certain amount of the samples was lost in some of the process steps.

Taking into consideration the recoveries obtained in the blank experiments, the removal percentages of TNT in the samples are shown in

**Table 7.2.****Table 7.2.** Matrix effect in TNT degradation by the Fenton-like process with FeNPs. Two types of matrixes: ultrapure water (UW) and Baltic Sea water (BSW). [TNT]<sub>0</sub>=1000 ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

Sample	[TNT] <sub>Final</sub> ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	% TNT removal
UW1	40.79	94.61
UW2	41.49	94.52
BSW1	73.54	90.28
BSW2	73.87	90.24

High removal percentages were obtained for the two types of samples. Although TNT removal was slightly higher in UW samples, the difference is small. Therefore we can say that there is a small matrix effect in the Fenton-like process for TNT removal in seawater but this effect is almost negligible. The Fenton-like process with FeNPs is an efficient method to remove TNT in both ultrapure and sea water samples.

## 7.5. CONCLUSIONS

Fenton-like process catalysed by green synthetic iron oxide nanoparticles has demonstrated to be highly efficient for TNT degradation. The optimization of Fenton-like reagent ratio has led to obtain TNT removal percentages higher than 95 %. High removal rates (less than 1 h) were achieved with the selected amount of Fenton-like reagent.

The comparison of Fenton-like process with classic Fenton reaction showed a quite similar efficiency of the two processes. High TNT removal percentages were attained in experiments with Baltic Sea water samples. This fact indicates that no matrix effect is observed or it is almost negligible in Fenton-like reaction with FeNPs. Further work is needed in order to assess intermediates and final degradation products, which will allow determining the mechanism of the reaction.

## 7.6. REFERENCES

- Ayoub, K., Nélieu, S., van Hullebusch, E.D., Maia-Grondard, A., Cassir, M., Bermond, A. 2011. TNT oxidation by Fenton reaction: Reagent ratio effect on kinetics and early stage degradation pathways. *Chemical Engineering Journal*, **173**(2), 309-317.
- Ayoub, K., van Hullebusch, E.D., Cassir, M., Bermond, A. 2010. Application of advanced oxidation processes for TNT removal: A review. *Journal of Hazardous Materials*, **178**(1-3), 10-28.
- Barb, W.G., Baxendale, J.H., George, P., Hargrave, K.R. 1949. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. *Nature*, **163**, 692-694.
- Barb, W.G., Baxendale, J.H., George, P., Hargrave, K.R. 1951a. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide .1. The ferrous ion reaction. *Transactions of the Faraday Society*, **47**(5), 462-500.
- Barb, W.G., Baxendale, J.H., George, P., Hargrave, K.R. 1951b. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide .2. The ferric ion reaction. *Transactions of the Faraday Society*, **47**(6), 591-616.
- Barb, W.G., Baxendale, J.H., George, P., Hargrave, K.R. 1955. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide .3. Reactions in the presence of alpha-alpha'-dipyridyl. *Transactions of the Faraday Society*, **51**(7), 935-946.
- Darrach, M.R., Chutjian, A., Plett, G.A. 1998. Trace explosives signatures from World War II unexploded undersea ordnance. *Environmental Science & Technology*, **32**(9), 1354-1358.

- Davididou, K., Monteagudo, J.M., Chatzisyneon, E., Durán, A., Expósito, A.J. 2017. Degradation and mineralization of antipyrine by UV-A LED photo-Fenton reaction intensified by ferrioxalate with addition of persulfate. *Separation and Purification Technology*, **172**, 227-235.
- Esteve-Núñez, A., Caballero, A., Ramos, J.L. 2001. Biological degradation of 2, 4, 6-trinitrotoluene. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, **65**(3), 335-352.
- Expósito, A.J., Monteagudo, J.M., Díaz, I., Durán, A. 2016. Photo-fenton degradation of a beverage industrial effluent: Intensification with persulfate and the study of radicals. *Chemical Engineering Journal*, **306**, 1203-1211.
- Fenton, H.J.H. 1894. LXXIII.-Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, **65**, 899-910.
- Garrido-Ramírez, E.G., Theng, B.K.G., Mora, M.L. 2010. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions — A review. *Applied Clay Science*, **47**(3–4), 182-192.
- Haber, F., Weiss, J. 1934. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*, **147**, 332-351.
- Haderlein, S.B., Weissmahr, K.W., Schwarzenbach, R.P. 1996. Specific adsorption of nitroaromatic explosives and pesticides to clay minerals. *Environmental Science & Technology*, **30**(2), 612-622.
- Hao, O.J., Phull, K.K., Chen, J.M. 1994. Wet oxidation of tnt red water and bacterial toxicity of treated waste. *Water Research*, **28**(2), 283-290.

- Kovacic, P., Somanathan, R. 2014. Nitroaromatic compounds: Environmental toxicity, carcinogenicity, mutagenicity, therapy and mechanism. *Journal of Applied Toxicology*, **34**(8), 810-824.
- Lee, J.-W., Yang, T.-H., Shim, W.-G., Kwon, T.-O., Moon, I.-S. 2007. Equilibria and dynamics of liquid-phase trinitrotoluene adsorption on granular activated carbon: Effect of temperature and pH. *Journal of Hazardous Materials*, **141**(1), 185-192.
- Lee, J.W., Hwang, K.J., Shim, W.G., Moon, I.S. 2006. Thermodynamic and kinetic behaviors of trinitrotoluene adsorption on powdered activated carbons. *Separation Science and Technology*, **41**(16), 3655-3672.
- Maloney, S.W., Adrian, N.R., Hickey, R.F., Heine, R.L. 2002. Anaerobic treatment of pinkwater in a fluidized bed reactor containing GAC. *Journal of Hazardous Materials*, **92**(1), 77-88.
- Martínez-Cabanas, M., López-García, M., Barriada, J.L., Herrero, R., Sastre de Vicente, M.E. 2016. Green synthesis of iron oxide nanoparticles. Development of magnetic hybrid materials for efficient As(V) removal. *Chemical Engineering Journal*, **301**, 83-91.
- Matta, R., Hanna, K., Chiron, S. 2007. Fenton-like oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene using different iron minerals. *Science of the Total Environment*, **385**(1-3), 242-251.
- Matta, R., Hanna, K., Kone, T., Chiron, S. 2008. Oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene in the presence of different iron-bearing minerals at neutral pH. *Chemical Engineering Journal*, **144**(3), 453-458.
- Monteil-Rivera, F., Beaulieu, C., Hawari, J. 2005. Use of solid-phase microextraction/gas chromatography–electron capture detection for

- the determination of energetic chemicals in marine samples. *Journal of Chromatography A*, **1066**(1–2), 177-187.
- Narayani, H., Augustine, R., Sumi, S., Jose, M., Nair, K.D., Samsuddin, M., Prakash, H., Shukla, S. 2017. Removal of basic and industrial azo reactive dyes from aqueous solutions via Fenton-like reactions using catalytic non-magnetic Pd-flyash and magnetic Pd-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-flyash composite particles. *Separation and Purification Technology*, **172**, 338-349.
- Neyens, E., Baeyens, J. 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, **98**(1–3), 33-50.
- Pan, Y., Zhou, M., Li, X., Xu, L., Tang, Z., Liu, M. 2016. Novel Fenton-like process (pre-magnetized Fe<sup>0</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) for efficient degradation of organic pollutants. *Separation and Purification Technology*, **169**, 83-92.
- Peng, J., Shi, H., Li, J., Wang, L., Wang, Z., Gao, S. 2016. Bicarbonate enhanced removal of triclosan by copper(II) catalyzed Fenton-like reaction in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, **306**, 484-491.
- Pignatello, J.J., Oliveros, E., MacKay, A. 2006. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **36**(1), 1-84.
- Pouretedal, H.R., Damiri, S., Alikhasti, M., Mahmoodi, H. 2016. Treatment of TNT red water by chemical-modified carbon adsorbent prepared

- from cheap raw materials of pine tree wood. *Desalination and Water Treatment*, **57**(45), 21294-21303.
- Ramirez, J.H., Costa, C.A., Madeira, L.M., Mata, G., Vicente, M.A., Rojas-Cervantes, M.L., López-Peinado, A.J., Martín-Aranda, R.M. 2007. Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay. *Applied Catalysis B: Environmental*, **71**(1–2), 44-56.
- Rodgers, J.D., Bunce, N.J. 2001. Treatment methods for the remediation of nitroaromatic explosives. *Water Research*, **35**(9), 2101-2111.
- Smith, R.W., Vlahos, P., Tobias, C., Ballentine, M., Ariyaratna, T., Cooper, C. 2013. Removal rates of dissolved munitions compounds in seawater. *Chemosphere*, **92**(8), 898-904.
- Spain, J.C. 1995. Biodegradation of Nitroaromatic Compounds. *Annual Review of Microbiology*, **49**(1), 523-555.
- US-EPA. 2014. Technical Fact Sheet-2,4,6-Trinitrotoluene (TNT), (Ed.) U.-E.P. Agency, Vol. 505-F-14-009, pp. 1-8.
- Weissmahr, K.W., Haderlein, S.B., Schwarzenbach, R.P., Hany, R., Nüesch, R. 1997. In situ spectroscopic investigations of adsorption mechanisms of nitroaromatic compounds at clay minerals. *Environmental Science & Technology*, **31**(1), 240-247.
- Zhu, Z., Chen, Y., Gu, Y., Wu, F., Lu, W., Xu, T., Chen, W. 2016. Catalytic degradation of recalcitrant pollutants by Fenton-like process using polyacrylonitrile-supported iron (II) phthalocyanine nanofibers: Intermediates and pathway. *Water Research*, **93**, 296-305.





## CONCLUSIONS

---



The next conclusions were obtained with the results presented in this dissertation:

- ✓ New hybrid materials were successfully synthesized by the combination of natural or low cost materials. These new hybrids show certain advantages respect the original: good mechanical strength, non-swelling, uniform particle size and easy separation.
- ✓ Iron content in hybrid materials has demonstrated to be a key factor in their efficiency for arsenic removal.
- ✓ Iron fern composites have shown great efficiency for both arsenic and cadmium removal. On the contrary that occurred with arsenic, higher cadmium removal percentages were attained with the hybrid formed with the smallest amounts of iron (II). This fact evidences the competition between the divalent cations (Fe (II) and Cd (II)) for the sorption sites in the fern surface.
- ✓ Raw geomaterials have shown a great efficiency for arsenic removal. pH influences arsenic sorption with red mud, while sorption with synthetic nanostructured magnetite is pH-independent in the range of 2-7. pH affect not only to ionization and speciation of the substances in solution, but also affects to the surface charge of the sorbent. Since iron compounds zero charge potential is around 7, these sorbents will be positive charged at pH below 7. Therefore the sorption of arsenic anions will be better around this pH. Raw red mud has shown a higher arsenic sorption potential than raw synthetic magnetite.
- ✓ The immobilization of red mud and synthetic magnetite into chitosan matrix has led to the formation of new hybrid materials with a very good capacity to remove arsenic. Hybrid materials formation avoids problems such us high basicity of red mud and the small particle size of both raw materials, which

would hinder the sorption process. On the other hand, the immobilization of both geomaterials has led to slower sorption rates.

✓ Results for continuous flow experiments with red mud and chitosan hybrid materials has shown that batch experiments are more suitable for large scale sorption processes.

✓ The three chosen antioxidant capacity methods (Folin-Ciocalteu, DPPH and SNPAC) have shown a similar trend in the evaluation of the antioxidant capacity of several plant extracts.

✓ White thyme, eucalyptus, oak and green tea extracts have shown the highest antioxidant capacity.

✓ Iron and silver nanoparticles were obtained by green synthesis with eucalyptus extract. Characterization experiments by TEM micrographs and DLS has demonstrated that these extract has a great potential to synthesize metallic nanoparticles with suitable sizes. This fact is a probe of the relation between the antioxidant capacity and the reduction potential of plant extracts.

✓ New magnetic hybrid materials were obtained by the immobilization of green synthetic iron oxide nanoparticles into a chitosan matrix.

✓ X-Ray diffraction indicates that magnetic hybrids structure could be magnetite/maghemite like.

✓ The magnetic hybrid materials have shown an excellent arsenic sorption capacity and short equilibrium times. Results in column experiments have probe the viability of these materials to be used in big scale processes. In addition, desorption studies have allowed to demonstrate the easy regeneration of the materials using slightly basic solutions.

- ✓ Iron oxide nanoparticles obtained by green synthesis with eucalyptus extract have been probed for the removal of TNT by a Fenton-like process. High TNT removal percentages and short equilibrium times were attained in the chosen Fenton-like conditions.
- ✓ A negligible matrix effect was observed for TNT degradation in Baltic Sea water samples. This fact demonstrates that Fenton-like process with green synthetic iron oxide nanoparticles is suitable to be used in sea water samples.



## **APPENDIX I**

---





Supporting information of the chapter 3 (*Achieving sub-10 ppb arsenic levels with iron based biomass-silica gel composites*) is shown in the present appendix.

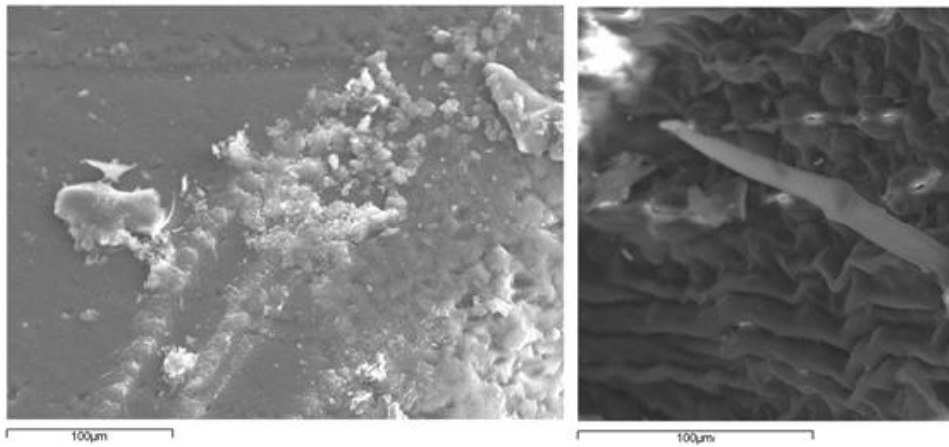
## 7.1. RESULTS

### 7.1.1. IRON LOADING SORPTION EXPERIMENTS

In this section, additional data are included in order to complete the characterization of the iron biomass-silica gel composites. Pictures of both blank and fern gels and their SEM micrographs are shown in **Figure 7.1** and **Figure 7.2** respectively.

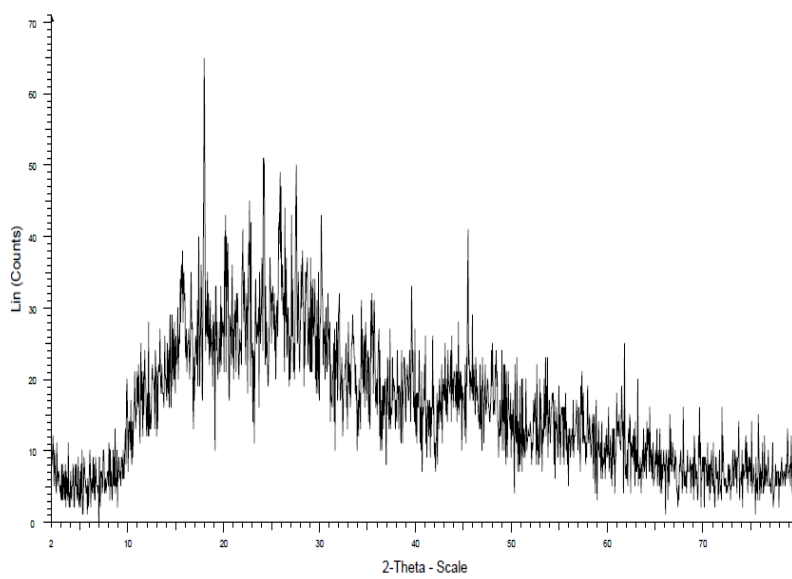


**Figure 7.1.** Pictures of the blank gel (left) and fern-containing gel (right) composite pellets. Pellet dimensions are 2.3 cm diameter and 0.5 cm height.



**Figure 7.2.** SEM micrograph of the composites. Left blank composite, right fern-containing composite.

The XRD pattern for iron loaded in organic matter is shown in the **Figure 7.3**. A broad band is observed and peaks are not well defined when organic matter is present. Peaks might be assigned to different iron oxy(hydroxide) phases, but identification would be speculative.



**Figure 7.3.** XDR pattern of iron in the presence of organic matter.



## **APPENDIX II**

---

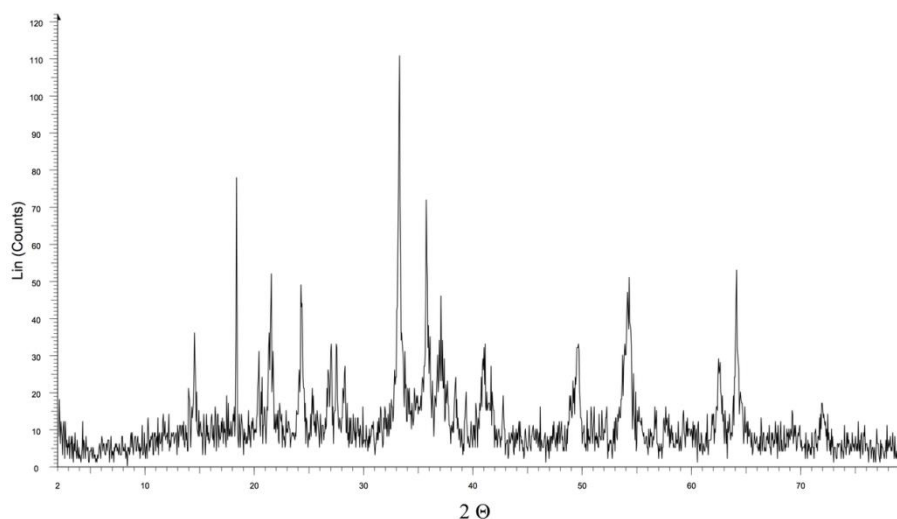


Supporting information of the chapter 4 (*New polymeric/inorganic hybrid sorbents based on red mud and nanosized magnetite for large scale applications in As(V) removal*) is shown in the present appendix.

## 8.1. RESULTS

### 8.1.1. RAW MATERIALS CHARACTERIZATION

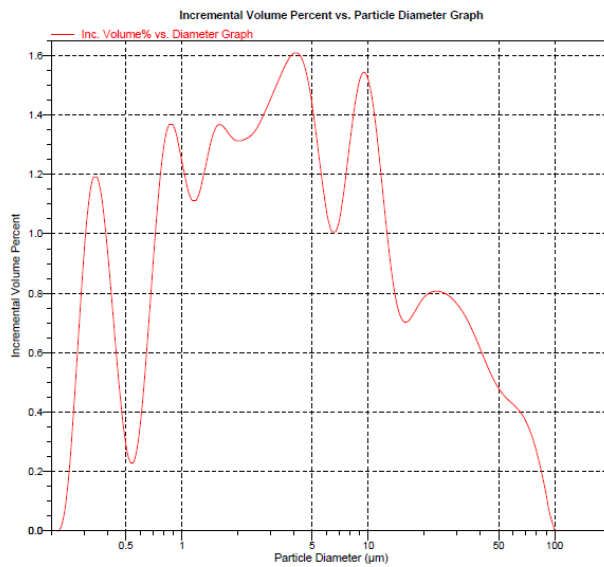
**Figure 8.1** shows the XRD pattern of the heterogeneous red mud powder used in the experiments. No clear phase identification can be made.



**Figure 8.1.** XRD pattern of red mud.



**Figure 8.2** shows the granulometry analysis done for red mud. As it can be seen, multiple fractions of different diameters can be seen, showing once again the heterogeneous nature of the raw material.



**Figure 8.2.** Granulometry analysis of red mud.

The FTIR spectra for both raw geomaterials appear in the following figures:

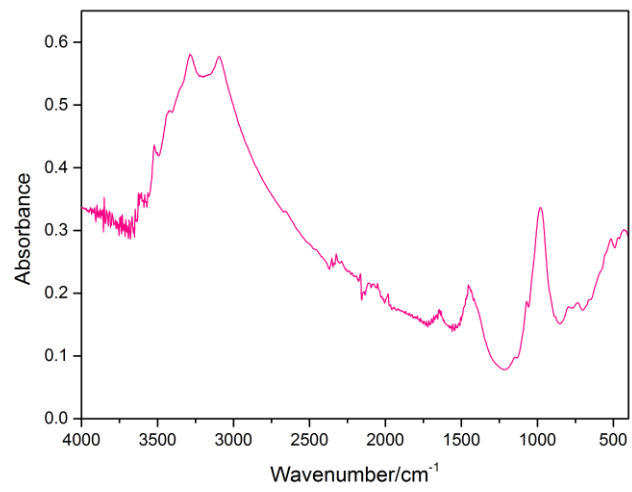


Figure 8.3. Red mud FTIR spectra.

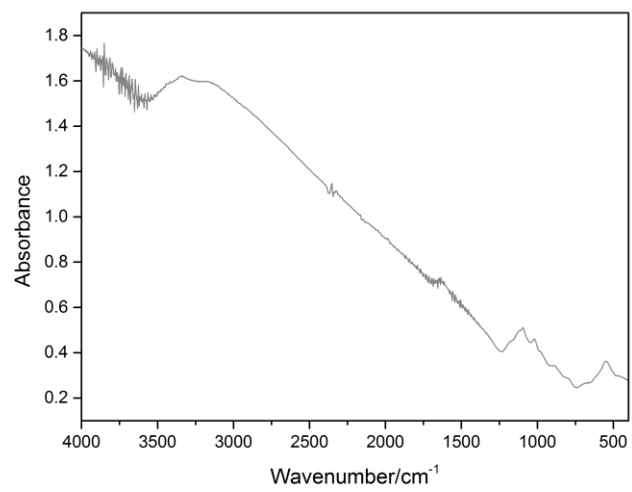


Figure 8.4. Magnetite FTIR spectra.

**Table 8.1** shows the BET surface analysis results obtained for raw red mud and magnetite.

**Table 8.1. BET specific surface of the raw materials employed.**

Sorbent	Surface area ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )
Red mud	15.08
Magnetite	37.05

### 8.1.2. MATRIX SELECTION

**Figure 8.5** shows an image of the chitosan red mud beads. An average size diameter of 2-3 mm can be observed.



**Figure 8.5.** Image of the chitosan red mud beads.

### 8.1.3. EQUILIBRIUM STUDIES

**Table 8.2** shows the results obtained for As(V) removal with different materials found in bibliography.

**Table 8.2.** Comparison of As (V) sorption capacity of different materials.  $Q_{\max}$  values were obtained fitting experimental data to Langmuir model.

Sorbent	$Q_{\max}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	References
Goethite-chitosan bionanocomposite	11.31	(He et al., 2016)
Termite mound	2.93	(Fufa et al., 2014)
Al:Fe Hydroxides	67	(Masue et al., 2007)
Magnesium ferrite	83	(Tang et al., 2013)
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ -graphite- $\text{MnO}_2$ nanocomposite	12.22	(Luo et al., 2012)
Ferric-impregnated volcanic ash	5.30	(Cheng et al., 2016)
Fe (III) treated <i>Staphylococcus</i> <i>xylosus</i>	61.4	(Aryal et al., 2010)
Silane grafted chitosan	11.81	(Lalhmunsiana et al., 2016)
Al/Fe modified Montmorillonite	21.23	(Ramesh et al., 2007)
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ modified hyacinth biochar	8.19	(Zhang et al., 2016)
Magnetic ferrite	14.35	(Tu et al., 2013)
Ferrocene functionalized carbon nanotubes	6.37	(Sankararamakrishnan et al., 2016)

Al (III) modified biochars	49.9	(Qian et al., 2013)
Y-Al binary oxide	63.23	(Han et al., 2016)
Fe loaded activated carbons	>17	(Lodeiro et al., 2013)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanoparticles	46.8	(Tang et al., 2011)
Mesoporous silica coated with Fe	6.52	(Glocheux et al., 2014)
Mesoporous silica coated with Al	31.49	(Glocheux et al., 2014)
Schwertmannite	44.26	(Burton et al., 2009)
Schwertmannite	114	(HoungAloune et al., 2014)
Magnetic sludge composite	18.5	(Wang et al., 2016)

## 8.2. REFERENCES

- Aryal, M., Ziagova, M., Liakopoulou-Kyriakides, M. 2010. Study on arsenic biosorption using Fe(III)-treated biomass of *Staphylococcus xylosus*. *Chemical Engineering Journal*, **162**(1), 178-185.
- Burton, E.D., Bush, R.T., Johnston, S.G., Watling, K.M., Hocking, R.K., Sullivan, L.A., Parker, G.K. 2009. Sorption of Arsenic(V) and Arsenic(III) to Schwertmannite. *Environmental Science & Technology*, **43**(24), 9202-9207.
- Cheng, Z., Fu, F., Dionysiou, D.D., Tang, B. 2016. Adsorption, oxidation, and reduction behavior of arsenic in the removal of aqueous As(III) by mesoporous Fe/Al bimetallic particles. *Water Research*, **96**, 22-31.
- Fufa, F., Alemayehu, E., Lennartz, B. 2014. Sorptive removal of arsenate using termite mound. *J. Environ. Manage.*, **132**, 188-196.
- Glocheux, Y., Albadarin, A.B., Galan, J., Oyedoh, E., Mangwandi, C., Gerente, C., Allen, S.J., Walker, G.M. 2014. Adsorption study using optimized 3D organised mesoporous silica coated with Fe and Al oxides for specific As(III) and As(V) removal from contaminated synthetic groundwater. *Microporous Mesoporous Mater.*, **198**, 101-114.
- Han, C., Liu, H., Chen, H., Zhang, L., Wan, G., Shan, X., Deng, J., Luo, Y. 2016. Adsorption performance and mechanism of As(V) uptake over mesoporous Y–Al binary oxide. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **65**, 204-211.

- He, J., Bardelli, F., Gehin, A., Silvester, E., Charlet, L. 2016. Novel chitosan goethite bionanocomposite beads for arsenic remediation. *Water Research*, **101**, 1-9.
- HoungAloune, S., Kawaai, T., Hiroyoshi, N., Ito, M. 2014. Study on schwertmannite production from copper heap leach solutions and its efficiency in arsenic removal from acidic sulfate solutions. *Hydrometallurgy*, **147-148**, 30-40.
- Lalhmunsiam, Lalchhingpuii, Nautiyal, B.P., Tiwari, D., Choi, S.I., Kong, S.-H., Lee, S.-M. 2016. Silane grafted chitosan for the efficient remediation of aquatic environment contaminated with arsenic(V). *J. Colloid Interface Sci.*, **467**, 203-212.
- Lodeiro, P., Kwan, S.M., Perez, J.T., González, L.F., Gérente, C., Andrés, Y., McKay, G. 2013. Novel Fe loaded activated carbons with tailored properties for As(V) removal: Adsorption study correlated with carbon surface chemistry. *Chemical Engineering Journal*, **215-216(0)**, 105-112.
- Luo, X., Wang, C., Luo, S., Dong, R., Tu, X., Zeng, G. 2012. Adsorption of As(III) and As(V) from water using magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-reduced graphite oxide-MnO<sub>2</sub> nanocomposites. *Chemical Engineering Journal*, **187**, 45-52.
- Masue, Y., Loeppert, R.H., Kramer, T.A. 2007. Arsenate and Arsenite Adsorption and Desorption Behavior on Coprecipitated Aluminum:Iron Hydroxides. *Environmental Science & Technology*, **41(3)**, 837-842.
- Qian, W., Zhao, A.-z., Xu, R.-k. 2013. Sorption of As(V) by Aluminum-Modified Crop Straw-Derived Biochars. *Water, Air, Soil Pollut.*, **224(7)**, 1-8.

- Ramesh, A., Hasegawa, H., Maki, T., Ueda, K. 2007. Adsorption of inorganic and organic arsenic from aqueous solutions by polymeric Al/Fe modified montmorillonite. *Separation and Purification Technology*, **56**(1), 90-100.
- Sankararamakrishnan, N., Chauhan, D., Dwivedi, J. 2016. Synthesis of functionalized carbon nanotubes by floating catalytic chemical vapor deposition method and their sorption behavior toward arsenic. *Chemical Engineering Journal*, **284**, 599-608.
- Tang, W., Li, Q., Gao, S., Shang, J.K. 2011. Arsenic (III,V) removal from aqueous solution by ultrafine  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles synthesized from solvent thermal method. *J. Hazard. Mater.*, **192**(1), 131-138.
- Tang, W., Su, Y., Li, Q., Gao, S., Shang, J.K. 2013. Superparamagnetic magnesium ferrite nanoadsorbent for effective arsenic(III, V) removal and easy magnetic separation. *Water Res.*, **47**(11), 3624-3634.
- Tu, Y.-J., You, C.-F., Chang, C.-K., Wang, S.-L. 2013. XANES evidence of arsenate removal from water with magnetic ferrite. *J. Environ. Manage.*, **120**, 114-119.
- Wang, L., Wang, J.-m., Zhang, R., Liu, X.-g., Song, G.-x., Chen, X.-f., Wang, Y., Kong, J.-l. 2016. Highly efficient As(V)/Sb(V) removal by magnetic sludge composite: synthesis, characterization, equilibrium, and mechanism studies. *RSC Adv.*, **6**(49), 42876-42884.
- Zhang, F., Wang, X., Xionghui, J., Ma, L. 2016. Efficient arsenate removal by magnetite-modified water hyacinth biochar. *Environmental Pollution*, **216**, 575-583.





## **APPENDIX III**

---



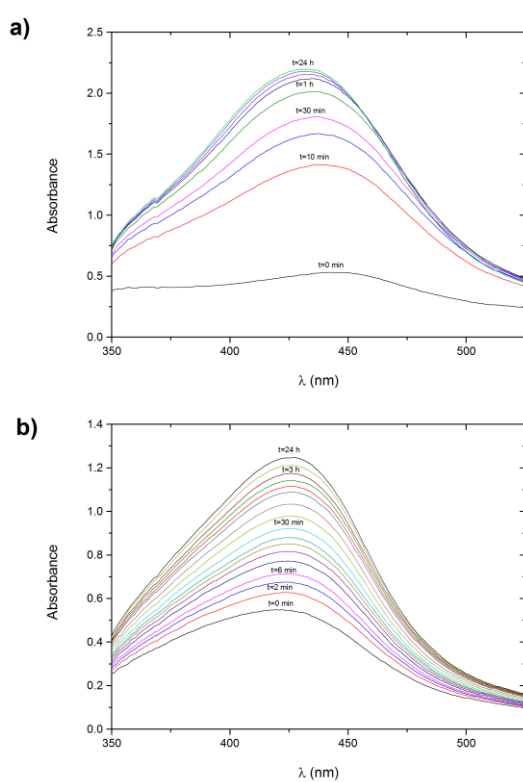
Supporting information of the chapter 5 (*Using antioxidant plant extracts for green production of nanoparticles*) is shown in the present appendix.

## **9.1. RESULTS**

### **9.1.1. ANTIOXIDANT CAPACITY DETERMINATION BY SYNTHESIS OF SILVER NANOPARTICLES**

#### **9.1.1.1. Kinetics of nanoparticles growth**

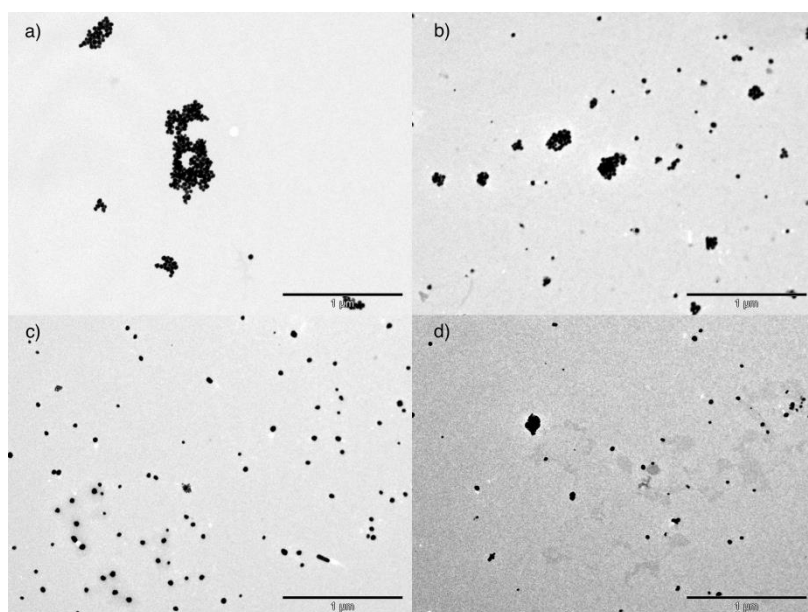
The evolution of absorption spectrums with time for both oak and white cedar extracts is shown in the **Figure 9.1**.



**Figure 9.1.** Kinetic study of the spectrum of silver NPs growth with oak (a) and white cedar extracts (b). Mixture: 2 mL of silver seeds, 0.75 mL of H<sub>2</sub>O and 0.05 mL of extract.

### 9.1.1.2. Antioxidant capacity studies and characterization of nanoparticles

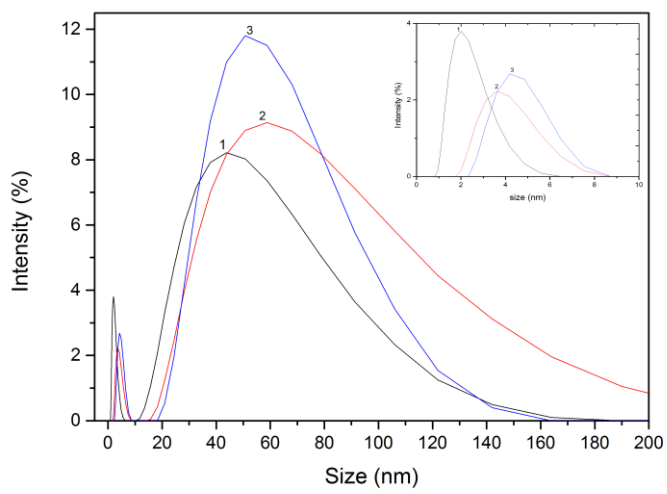
TEM micrographs with the panoramic views of the green synthetic silver nanoparticles are shown in the **Figure 9.2**.



**Figure 9.2.** TEM images of silver NPs synthesized with extracts in SNPAC method: a) white thyme; b) eucalyptus; c) oak; d) white cedar. Panoramic views.

As it was mentioned in the text (section 4.4.2.3. of the chapter 5) both white thyme and eucalyptus produce a big amount of silver NPs and they use to appear grouped into solution. Oak extract also produces an important sum of NPs, however they are more separated into solution. This effect is more noticeable in TEM panoramic views. As regard white cedar, the amount of synthesized NPs is lower than the three other extracts.

Finally, DLS diagrams for silver NPs growth with eucalyptus and oak extracts are shown in the **Figure 9.3**.



**Figure 9.3.** Dynamic Light Scattering diagram. Size distribution by intensity of silver NPs synthesized with extracts: 1- Silver seeds (SNP); 2- Eucalyptus; 3- Oak. Inset shows the peak distribution corresponding to the NPs with sizes below 10 nm.

## **APPENDIX IV**

---



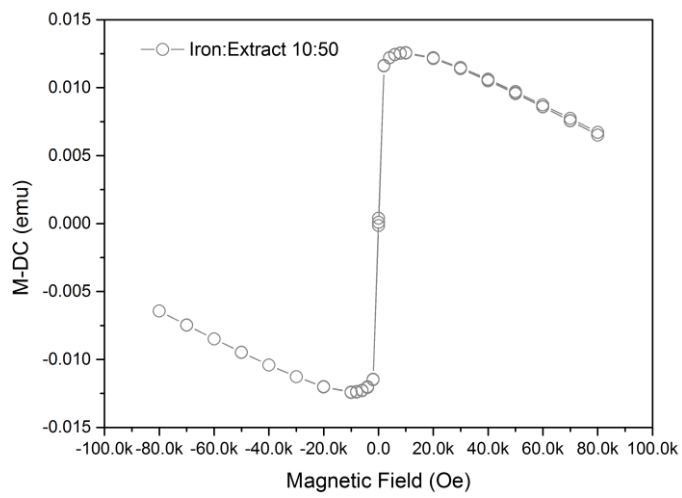


Supporting information of the chapter 6 (*Green synthesis of iron oxide nanoparticles. Development of magnetic hybrid materials for efficient As (V) removal*) is shown in the present appendix.

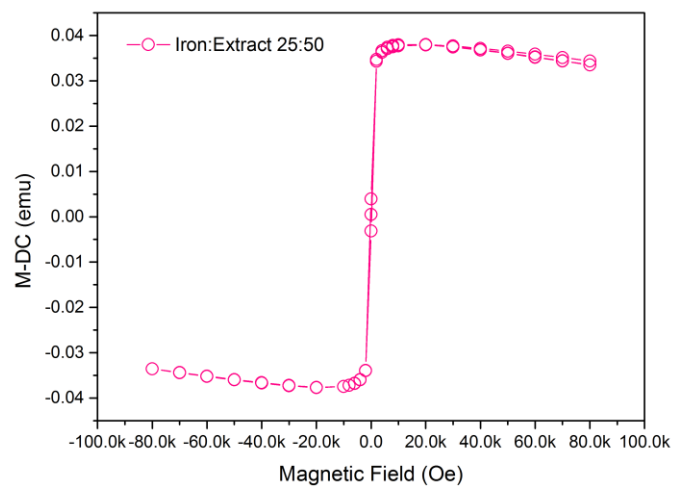
## 10.1. RESULTS

### 10.1.1. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CHITOSAN BASED MAGNETIC HYBRID MATERIALS

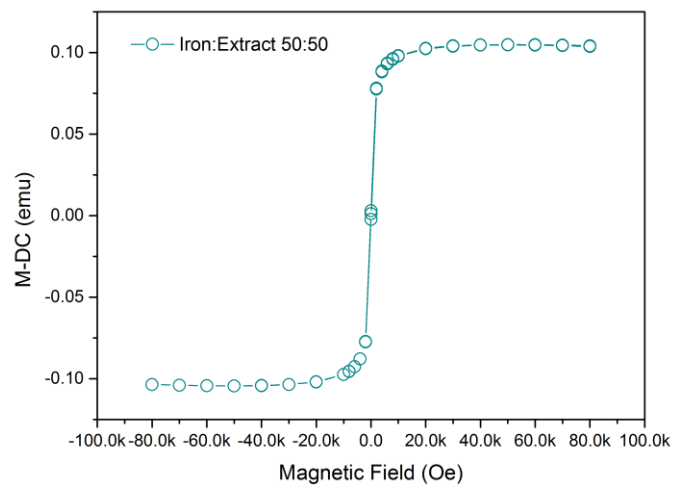
The magnetization curves for the iron oxide chitosan beads synthesized were determined at 298K. The beads obtained from the iron:extract mixture 50:50 are the ones showing the highest saturation moment, approximately 0.1 emu. The beads obtained for other iron:extract proportions showed much lower values. This follows the behavior observed in the laboratory when a strong magnet was approached to the beads. The 50:50 chitosan beads were the ones where a stronger magnetic attraction could clearly be observed. None of the curves shows either saturation remanence or coercivity. For the materials with little magnetic properties, it is observed that the magnetization curve decreases as the magnetic field increases. Magnetization moment has very small values, even for the most magnetic material. However it has to be noticed that these materials are chitosan gel based beads, with a very small amount of iron oxides (3.9% in the case of 50:50 beads) so large saturation moments cannot be expected.



**Figure 10.1.** Magnetization curve for the chitosan beads with iron:extract ratio 10:50. Temperature 298 K.



**Figure 10.2.** Magnetization curve for the chitosan beads with iron:extract ratio 25:50. Temperature 298 K.



**Figure 10.3.** Magnetization curve for the chitosan beads with iron:extract ratio 50:50. Temperature 298 K.

