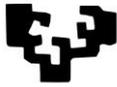


eman ta zabal zazu



Universidad del País Vasco
Euskal Herriko Unibertsitatea



ZTF-FCO
Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología



FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA. LEIOA

TRABAJO FIN DE GRADO INGENIERÍA QUÍMICA

MEJORA DE LA CALIDAD DEL AGUA DE CONSUMO MEDIANTE EL CONTROL Y LA ELIMINACIÓN DE ANIONES TÓXICOS

Alumno/a Losada Zarzosa, Andrea
Fecha Junio 2014

Director/a
Dr. Federico Mijangos Anton

Curso Académico
2013/2014

ÍNDICE

PRÓLOGO.....	iii
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
2. FUNDAMENTO.....	3
2.1. ÓXIDOS DE HIERRO	3
2.1.1. Hematita (α -Fe ₂ O ₃)	4
2.1.2. Lepidocrocita (γ -FeOOH)	5
2.2. SOPORTE: ARCILLAS	8
2.3. ANIONES TÓXICOS	9
2.4. MECANISMO DE ELIMINACIÓN	11
2.5. ANTECEDENTES	13
3. PROCEDIMIENTO DE TRABAJO	15
3.1. CROMATOGRAFÍA	15
3.1.1. Curva de calibrado	17
3.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	17
3.2.1. Preparación de los óxidos de hierro	18
3.2.2. Preparación de la muestra patrón	18
3.2.3. Comprobación eficacia eliminación arcilla.	18
3.2.4. Comprobación eficacia de los óxidos.....	18
3.2.5. Comprobación eficacia eliminación mezclas.	19
3.2.6. Comprobación eficacia óxidos de hierro soportados.	19
3.2.7. Caracterización de los materiales.....	21
3.3. MATERIAL Y EQUIPO EMPLEADO.....	21
4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	23
4.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES	23
4.1.1. Análisis del agua problema.....	23
4.1.2. Comprobación eficacia de la arcilla	24
4.1.3. Comprobación eficacia de los óxidos.....	25
4.1.4. Comprobación eficacia de las mezclas óxido-arcilla.	28
4.1.5. Comprobación eficacia de los óxido soportados.....	29
4.1.6. Caracterización de materiales	32
4.2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	36
5. CONCLUSIONES	39
6. NOMENCLATURA	41

7. BIBLIOGRAFÍA42

ANEXO 1..... .

PRÓLOGO

El agua es un bien necesario para la vida. Por ello, la problemática del tratamiento de agua es un tema de gran interés a nivel mundial. Las desviaciones que se pueden producir en el sistema de potabilización actual hacen necesario encontrar nuevos métodos para la eliminación de las sustancias tóxicas que puedan estar presentes en el medio.

Dentro de estas sustancias tóxicas destacan los aniones inorgánicos debido, en gran medida, al impacto de la actividad humana sobre las reservas de agua, para su eliminación existen numerosas alternativas. No obstante, diversos estudios plantean el uso de los óxidos de hierro ya que han demostrado ser eficaces para la eliminación de un gran rango de sustancias, por este motivo, se decide trabajar con ellas.

Para aumentar la eficacia de eliminación, los óxidos son soportados a un mineral de arcilla, la montmorillonita.

El objetivo principal de este trabajo es el análisis de la eficacia de varios óxidos de hierro asociados a un mineral de arcilla para eliminar una batería de aniones tóxicos compuesta por cloruro, clorato, fluoruro, fosfato, nitrato y sulfato de una muestra de agua.

Pese a ser una línea de estudio novedosa, es conveniente prever lo que va a ocurrir por lo que la búsqueda bibliográfica es un apartado de gran importancia.

El trabajo a realizar en el laboratorio es el siguiente. Primeramente se sintetizan y caracterizan los óxidos elegidos (hematita y lepidocrocita) con una pureza adecuada, así como, el material soportado con la proporción óxido-material soporte seleccionada.

Una vez se han sintetizado todos los materiales, se ha de evaluar su eficacia de adsorción. Para ello, se genera una disolución de agua patrón con una concentración de 10ppm de cada uno de los aniones previamente mencionados.

Tras esto, se pone en contacto con agitación cierta cantidad de sólido con un volumen concreto de agua patrón y transcurridos 30 minutos, se analiza la muestra empleando la cromatografía como herramienta básica.

De la comparación de la muestra patrón inicial y la muestra final se obtiene, gracias a esta herramienta y tras el tratamiento de datos, los resultados de eficacias y capacidades, obteniéndose valores de en torno al 85% de eficacia y capacidades de 0.199mg/g para la eliminación de fluoruro.

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El agua es un bien necesario para la vida, de ahí que la disponibilidad de agua de calidad con una composición dentro de los límites determinados por la OMS (Organización Mundial de la Salud) para el consumo en hogares de todo el mundo tenga un gran interés para toda la comunidad científica.

Es por ello que en los últimos 50 años el número de estudios y con ello de alternativas planteadas para el tratamiento de aguas se haya disparado.

El tratamiento de potabilización actual en los países desarrollados consta de un sistema de cloración, decantación por gravedad, separación y eliminación de los lodos, filtración y una nueva cloración.

Con esta secuencia de operaciones primeramente se eliminan los gérmenes y sustancias patógenas que puedan estar presentes mediante la adición de hipoclorito de sodio o sustancias similares. Tras esto, se forman los lodos por decantación de las impurezas presentes en el agua, proceso que se acelera con la adición de floculantes y coagulantes.

Estos lodos son posteriormente tratados, y el agua decantada se filtra para retirar partículas de pequeño tamaño. El agua filtrada se vuelve a clorar y se ajusta el pH para su posterior distribución.



Figura 1.1. Esquema del proceso de potabilización de agua.

Si bien con estos procesos queda garantizada la viabilidad del agua de consumo, esto no implica que el proceso de potabilización se pueda mejorar y se puedan evitar desviaciones o abrir nuevas alternativas que puedan llegar a llevarse a cabo en otras regiones económicamente más desfavorables.

No obstante actualmente se obtiene agua de muy elevada calidad por lo que para la modificación del proceso vigente es imprescindible encontrar un método o sistema que conjugue simplicidad, seguridad, adaptabilidad y que sea económicamente viable. De entre todas las alternativas que actualmente se están planteando es el tratamiento con óxidos de hierro asociados a un soporte el que parece presentar buenas expectativas.

Diversos estudios Noubactep (2013) han demostrado que este material dispone de gran capacidad de eliminación de un amplio rango de sustancias, tanto orgánicas como inorgánicas.

A pesar de que los últimos estudios Li y cols (2012), Knoerr y cols (2013) se han centrado en la capacidad y eficacia de eliminación de sustancias muy contaminantes y peligrosas como el arseniato cabe destacar que los óxidos de hierro tienen unas propiedades adecuadas para eliminar otras sustancias más comunes, pero no por ello menos importantes, cuya presencia en el agua disminuye o afecta en gran medida a su calidad.

Como es sabido, el agua de consumo no tiene una composición fija sino que está compuesta por gran cantidad de sustancias cuya presencia y concentración varía en función de la situación geográfica y la fuente de procedencia.

Pese a esta variabilidad, existen ciertas sustancias cuya presencia es común en las aguas de todo el mundo: los aniones como fluoruro, cloruro, nitrato, fosfato, etc. A pesar de que son sustancias habituales y en ocasiones su presencia es necesaria, su concentración debe estar dentro de unos límites determinados ya que si no pueden llegar a desembocar en el desarrollo de ciertas enfermedades.

La actividad humana, especialmente la agricultura a gran escala, ha provocado que la cantidad de estos aniones, especialmente nitratos y fosfatos, presentes en acuíferos submarinos aumente en gran medida, por lo que es necesario encontrar algún método que permita disminuir la concentración de las mismas. En esta línea se enmarca el objetivo de este proyecto.

El objetivo de este proyecto es evaluar la eficacia de los óxidos de hierro soportados sobre un mineral de arcilla (montmorillonita) como adsorbentes para la eliminación de una batería de aniones presentes en el agua de consumo que pueden resultar nocivos para la salud.

A largo plazo se busca encontrar un material que pueda ser empleado a gran escala en el proceso de potabilización y tratamiento de agua con el fin de evitar las posibles desviaciones que puedan producirse.

Por ello, se van a sintetizar en el laboratorio diversos óxidos de hierro (hematita y lepidocrocita) que se van a asociar a un mineral de arcilla (montmorillonita) y se evaluará la eficacia del proceso de eliminación en tanque agitado.

Se pretende con ello simular, recrear, en la medida de lo posible una etapa de tratamiento de potabilización de agua.

2. FUNDAMENTO

En este apartado se procede a explicar con mayor detalle los conceptos más importantes del proyecto.

2.1. ÓXIDOS DE HIERRO

Como ya se ha indicado previamente el trabajo se fundamenta en la utilización de óxidos de hierro. Los óxidos de hierro son compuestos químicos que, tal y como su propio nombre indica, están compuestos por hierro y oxígeno. Existen 15 variedades conocidas que se agrupan como óxidos o hidróxidos y oxihidróxidos.

Las aplicaciones de estos materiales para el tratamiento de agua se pueden dividir en dos grupos, por un lado tecnologías que emplean los óxidos de hierro como adsorbentes y por otro, tecnologías que lo emplean como fotocatalizadores para eliminar o convertir los contaminantes en formas menos tóxicas.

Tabla 2.1. Principales óxidos e hidróxidos de hierro Schwertmann y Cornell (2000).

Oxihidróxidos		Óxidos	
Fórmula	Mineral	Fórmula	Mineral
α -FeOOH	Goethita	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ferrihidrita
β -FeOOH	Akaganeita	α - Fe_2O_3	Hematita
γ -FeOOH	Lepidocrocita	γ - Fe_2O_3	Maghemita
δ' -FeOOH	Feroxihita	Fe_3O_4	Magnetita

En este trabajo se va a evaluar su aplicabilidad como adsorbentes de aniones presentes en el agua. Desde ese punto de vista los más interesantes, dado que su eficacia para el tratamiento de agua ha sido comprobada, son la ferrihidrita, akaganeíta, goethita, lepidocrocita, que atendiendo a la clasificación previamente hecha son hidróxidos, y magnetita y hematita que se clasifican como óxidos.

La adsorción de aniones sobre la superficie del mineral está influenciada principalmente por la carga superficial y los grupos superficiales que éste presenta. De acuerdo a este hecho, la hematita es considerada adsorbente modelo debido a su estructura cristalográfica y a que es fácilmente sintetizable en el laboratorio.

Por este motivo de entre todos los óxidos e hidróxidos propuestos se ha decidido trabajar con la hematita y la lepidocrocita. El método empleado para la preparación de ambas sustancias es el descrito por Schwertmann y Cornell (2000). A continuación se indica el material necesario, el procedimiento a seguir y algunas de sus características básicas.

Tabla 2.2. Propiedades de distintos (hidr)óxidos sintetizados Swchertmann (2000).

Mineral de hierro	Hematita	Lepidocrocita
Estructura cristalográfica	Trigonal/hexagonal	Ortorómbica/bipiramidal
Fórmula nominal	α -Fe ₂ O ₃	γ -FeOOH
Composición química	Fe ₂ O ₃ :100%	Fe ₂ O ₃ : 89.86% H ₂ O:10.14%
Densidad (g/cm ³)	5.26	4.09
pH	8.3±0.1	7.4
Área superficial específica (m ² /g)	-	85
Masa molar (g/mol)	159.69	88.85

2.1.1. Hematita (α -Fe₂O₃)

Es el óxido de hierro más termodinámicamente estable que existe por lo que muchos óxidos acaban, con el tiempo, teniendo esa estructura. Es un compuesto isoestructural cuya celda unidad es hexagonal.

Pese a que se puede sintetizar de diversos métodos se elige la preparación por hidrólisis forzada de soluciones de Fe³⁺ debido a su simplicidad y a la disponibilidad de reactivos y material.

Para la síntesis de hematita se requiere un vaso de precipitados de 2L de capacidad y una estufa/horno. El procedimiento para su preparación es el descrito a continuación:

Se calientan en un vaso de precipitados dos litros de disolución 0.002M HNO₃ hasta una temperatura de 98°C en un horno. Una vez se alcanza dicha temperatura, se extrae el vaso y se añaden 16.16g de cristales de Fe(NO₃)₃·9H₂O con agitación vigorosa. Se observa cómo en ese momento la disolución cambia de color a marrón rojizo.

Inmediatamente después, se cierra el vaso y se introduce de nuevo en el horno durante 7 días a una temperatura de 98°C. Transcurrido este tiempo, se centrifuga el precipitado rojo que se ha formado, se lava y seca.

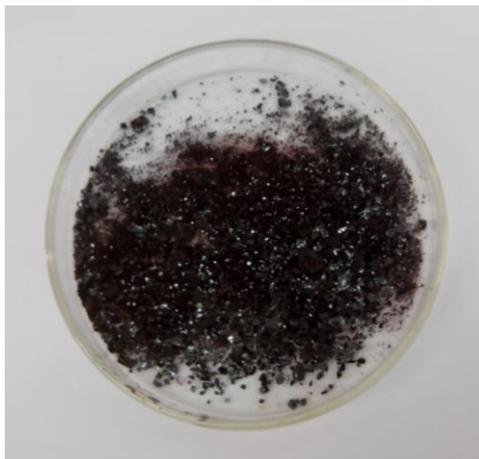


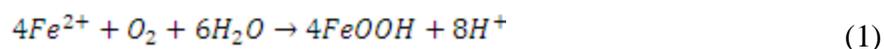
Figura 2.1. Hematita obtenida por el procedimiento descrito por Schwertmann y Cornell (2000).

Siguiendo este método se producen 3 gramos de hematita con un área superficial aproximada de $30\text{m}^2/\text{g}$.

2.1.2. Lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$)

Se forma a través de la oxidación de hierro o mezclas férricas en condiciones neutras o ligeramente ácidas, su celda unidad es ortorómbica.

Se sintetiza mediante la oxidación del Fe^{2+} contenido en la disolución a un pH cercano a 7. Mantener el nivel de pH en este nivel es esencial ya que durante todo el proceso se producen protones debido al proceso de oxidación descrito por la siguiente ecuación.



Para la producción de lepidocrocita en el laboratorio se requiere de un vaso de precipitados de 600mL, un agitador magnético, electrodo de pH, una entrada de gas y una bureta. La bureta debe estar conectada a un pH- estator conectado con una válvula magnética.

De tal manera que el montaje quede del modo que se expone en la Figura 2.2.

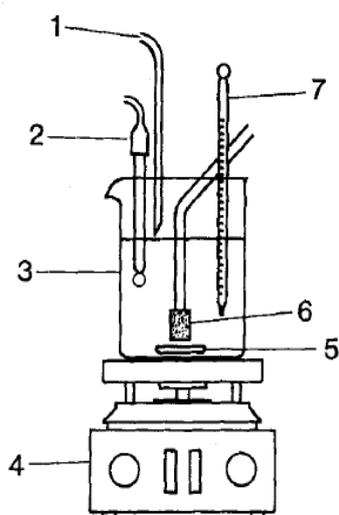


Figura 2.2. Equipo necesario para la síntesis de lepidocrocita: 1. Entrada de NaOH, 2. Electrodo, los puntos 1 y 2 deben estar conectados a un pH-estator, 3. Vaso de reacción, 4. Agitador magnético, 5. Imán, 6. Difusor cerámico para la entrada de aire.

El procedimiento a seguir para la síntesis es el siguiente:

Para preparar la lepidocrocita se añaden 300mL de agua destilada en un vaso de precipitados y se disuelve 11.93g de cristales de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ con agitación. Se ajusta el pH de la disolución ácida a 6.7-6.9 con NaOH 1M.

Se abre la entrada de aire y se ajusta el caudal a 100mL/min. Durante la oxidación, el color de la suspensión cambia de verde oscuro a gris para finalmente tornar a naranja de la manera que se observa en la Figura 2.3. Los protones producidos son neutralizados por el NaOH añadido a través de la bureta.

Tras el consumo de 120mL de NaOH, finaliza la oxidación y el pH permanece constante. Esto requiere un tiempo aproximado de 2-3 horas, transcurrido el cual, se ha de centrifugar y lavar el producto.



Figura 2.3. Evolución en el color de la suspensión durante la formación de lepidocrocita en el procedimiento descrito por Schwertmann y Cornell (2000)..

Siguiendo este método se obtiene aproximadamente 6 gramos de lepidocrocita.



Figura 2.4. Lepidocrocita seca obtenida tras el proceso descrito por Schwertmann y Cornell (2000).

Como se ha indicado previamente, el control de pH es crucial para obtener un producto puro. El pH no debe bajar por debajo de 5 para evitar la formación de ferrihidrita, ni debe exceder el valor de 7.5-8 para evitar que se origine magnetita.

Los valores altos de pH se pueden producir cerca de la entrada de NaOH a causa de un defecto de agitación. Cabe destacar que una vez se ha formado magnetita no se puede eliminar y es fácilmente reconocible debido a su color negro y a sus propiedades magnéticas, tal y como se muestra en la Figura 2.5.

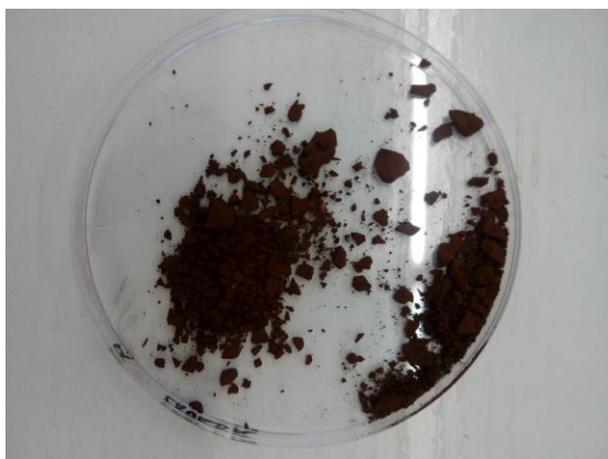


Figura 2.5. Magnetita obtenida al elevar el pH por encima de 7.5 durante el proceso de formación de lepidocrocita.

2.2. SOPORTE: ARCILLAS

Los óxidos de hierro deben estar asociados a otra sustancia que no modifique las propiedades ni características del medio, esto es pH, turbidez... y a su vez aumente la eficacia de eliminación, por ello se asocian a otra sustancia.

La elección de la sustancia soporte es de vital importancia ya que ésta influye sobre la eficacia de eliminación de los compuestos inorgánicos presentes en el agua. Sus propiedades físicas, especialmente su porosidad, son un factor de vital relevancia para la eliminación ya que existirá una relación óptima entre la cantidad de óxido de hierro y soporte.

En estudios recientes llevados a cabo Blaney y cols (2007) se ha intentado asociar los óxidos de hierro a zeolitas, resinas de intercambio catiónico o carbón activo. En este trabajo se opta por trabajar con arcillas al ser sustancias naturales, de no muy elevado coste, que encajan con el objetivo deseado a largo plazo (aplicabilidad al tratamiento de agua) al poseer unas condiciones adecuadas para ello.

El término arcilla presenta una cierta complejidad ya que es utilizado en dos contextos distintos por un lado, se plantea el significado mineralógico y por otro, el que hace referencia al tamaño de partícula.

Según el criterio granulométrico se considera arcilla toda fracción integrada por minerales cuyo tamaño de grano (isodímetro) sea inferior a 2 micras. Mientras que desde el punto de vista mineralógico, se considera arcilla a aquellos minerales de la subclase filosilicatos cuyas capas de tetraedros de SiO_4 y octaedros de AlO_6 están apiladas y unidas por enlaces de tipo residual o por moléculas de agua y que en caso de presentar cationes entre estas capas, éstos no constituyen elemento estructural interlaminar.

Para evitar posibles confusiones los comités de nomenclatura de la AIPEA y la CMS propusieron una definición para el término arcilla y otra para el término mineral de la arcilla (Guggenheim y Martin 1995).

Arcilla: Material natural compuesto fundamentalmente por minerales de granulometría fina, que presenta generalmente un comportamiento plástico con contenidos apropiados de agua y que endurece tras el secado o la cocción. Las fases asociadas de la arcilla pueden incluir a materiales que no proporcionen plasticidad y a la materia orgánica.

Mineral de la arcilla: Minerales del grupo de los filosilicatos, que imparten plasticidad y que endurecen con el secado o la cocción.

De acuerdo a esta definición se emplea el mineral de arcilla Montmorillonita k10 de Aldrich Chemistry. Siendo la montmorillonita un mineral del grupo de los silicatos, subgrupo filosilicatos. Un hidroxisilicato de magnesio y aluminio, con otros posibles elementos.

Se caracteriza por una composición química inconstante, ser soluble en ácidos y expandirse al contacto con agua. Estructuralmente se compone por una capa central que contiene aluminio y magnesio coordinados octaédricamente en forma de óxidos e hidróxidos. Dicha capa central está rodeada por otras dos capas. Las capas externas están formadas por óxidos de silicio coordinados tetraédricamente.

La asociación de los dos materiales, óxido y soporte, tiene lugar por co-precipitación y se realiza en la etapa inicial de la síntesis de los óxidos, en la cual se añade cierta cantidad proporcional de arcilla. Esto tiene como objetivo mantener una relación arcilla/óxido menor del 50%, para lograr así obtener una arcilla en cuyos poros o superficie se encuentre el óxido de hierro deseado sin que se encuentre saturada.

Debido a sus propiedades y al objetivo final, primeramente se plantea un pretratamiento para la adecuación de este material ya que debido a su composición química al entrar en contacto con el agua es posible que se liberen algunos aniones en vez de eliminarlos.

Este pretratamiento consiste en el lavado del mineral de arcilla con HCl y NaOH 0.01M y consiste en primeramente poner en contacto la arcilla con HCl 0.01M ($20\text{cm}^3/\text{g}$) durante 20 minutos, tras esto filtrarla y lavarla con agua ultrapura.

Seguidamente se pone en contacto la arcilla con una disolución de NaOH 0.01M durante otros 20 minutos y se vuelve a filtrar y lavar con agua ultrapura. Tras esto se da por concluido el lavado de la misma por lo que únicamente habría que secarla para que se encuentre en las condiciones óptimas para su utilización.

2.3. ANIONES TÓXICOS

Como ya se ha mencionado previamente los óxidos de hierro han demostrado ser sustancias válidas para la eliminación tanto de sustancias orgánicas como de sustancias inorgánicas.

A pesar de ello, el estudio realizado se ha centrado en su capacidad de eliminación de los componentes inorgánicos del agua. De estos, los más característicos y de mayor interés desde el punto de vista científico, al ser de los más comunes y estar relacionados con el desarrollo de varias enfermedades si no se mantienen dentro de unos límites adecuados, son:

Fluoruro (F^-).

A pesar de que este anión en ocasiones es añadido a la red de agua potable en países desarrollados para evitar problemas bucales especialmente en niños, en algunos países, especialmente países subdesarrollados o en vía de desarrollo como la India, el exceso de este anión en la red de agua provoca diversas enfermedades como fluorosis dental o del esqueleto. Es por ello que la OMS ha establecido el límite de concentración de esta sustancia en 1.5mg/L para el agua de consumo.

Nitrato (NO_3^-).

Es uno de los principales contaminantes que existen en el agua debido en parte a su gran solubilidad en el agua. Al igual que en el caso del fluoruro, su presencia en el agua de consumo está relacionada con el desarrollo de diversas enfermedades como metahemoglobinemia, por lo que la concentración máxima permitida por la OMS es de 50mg/L si se trata de una exposición a corto plazo mientras que la EPA (Environmental Protection Agency) establece el límite en 10mg/L .

Cloruro (Cl^-)

Como bien es sabido el cloro es empleado para la desinfección del agua en plantas depuradoras, por lo que en el agua potable queda cierta cantidad residual. No obstante está

cantidad debe estar limitada ya que un exceso de cloruro altera el sabor del agua y puede causar irritación así como otras enfermedades como cáncer. Es por ello la OMS establece el límite de concentración en 250 mg/L

Clorato (ClO_3^-).

Su presencia en el agua de consumo es consecuencia del uso de desinfectantes como el cloro/ácido hipocloroso, dióxido de cloro... actualmente el valor de referencia establecido por la OMS es de 0.7mg/L, aunque es un valor de referencia provisional debido a que es probable que la desinfección resulte en un valor que sea excedido. Aún así se incluye en este trabajo debido a que se están realizando estudios sobre los efectos de su exposición a largo plazo ya que es una sustancia que contribuye a la oxidación de los glóbulos rojos.

Fosfato (PO_4^{3-}).

Su presencia en el agua está directamente relacionada con la actividad humana ya que la entrada de este anión en los efluentes de agua deriva de la actividad industrial y de la emisión a ríos de residuos biológicos y de la actividad agrícola. Si el agua de consumo presenta un exceso de esta sustancia, puede causar problemas de salud como la osteoporosis, por ello el límite establecido para los ríos es de 0.1 mg/L.

Pese a que las concentraciones de estas sustancias están limitadas por la OMS a nivel mundial, a nivel estatal es el Real Decreto 140/2003 el que determina el intervalo máximo de concentración permisible siendo por ejemplo para el fluoruro la cantidad permisible de 1.5ppm y la del nitrato 50ppm.

A continuación se presenta una tabla que resume las principales propiedades de los aniones que se han mencionado en este apartado.

Tabla 2.3. Propiedades de diferentes aniones Kumar y cols (2014).

Parámetro	Fluoruro	Nitrato	Cloruro	Fosfato
Fórmula molecular	F^-	NO_3^-	Cl^-	PO_4^{3-}
Carga	Monovalente	Monovalente	Monovalente	Trivalente
Masa molecular (g/mol)	18.9984	62.0049	35.453	94.97
Solubilidad en agua (Na sal) (g/L)	40.4 (20°C)	912.0 (25°C)	359.0	88.0 (25°C)
Radio iónico (R_{ion})(10^{-10} m)	1.3	3.0	1.8	-
Radio Stokes (R_{stokes}) (10^{-10} m)	1.7	1.3	1.2	-
Radio hidratado (R_{hid}) (10^{-10} m)	3.4	5.1	3.8	3.39
Energía libre hidratación (ΔG_{hid})(kJ/mol)	-500.83	-300.85	-347	-
Coefficiente de difusión, 25°C (D_w) (10^{-9} m ² /s)	1.46	1.9	2.03	-

La eliminación de estas sustancias del medio es llevada a cabo por los óxidos de hierro, no obstante es preciso conocer cómo se lleva a cabo para poder optimizar al máximo el proceso. Es por ello que en el siguiente apartado se expone el mecanismo de eliminación que tiene lugar.

2.4. MECANISMO DE ELIMINACIÓN

El mecanismo de eliminación de estas sustancias del medio acuoso ha sido ampliamente discutido en diversos estudios. En la mayoría de ellos se plantea el mecanismo de eliminación de los sistemas Fe/H₂O mientras que en este trabajo se parte de óxidos de hierro (Fe³⁺).

A pesar de esto, es preciso remarcar que en todos los casos son los óxidos de hierro las sustancias encargadas de eliminar los aniones o demás sustancias presentes en el medio acuoso.

Así, para los sistemas de Fe⁰ aunque en un inicio se consideraba que la eliminación se debía principalmente a la reducción del Fe, estudios recientes han demostrado que no se debe a esto.

No se discute el hecho de que la reducción sí es una etapa que interviene en el proceso de eliminación siendo la que determina la eficiencia de eliminación, pero no es un mecanismo de por sí.

De todos los mecanismos de eliminación (i) adsorción ii) co-precipitación, iii) precipitación iv) exclusión de tamaño y v) volatilización) el que parece reproducir más fielmente el proceso de eliminación de sustancias inorgánicas en los sistemas Fe/H₂O de acuerdo a Noubactep (2013) es el de adsorción y co-precipitación.

Según esta teoría el reactivo se corroe debido a la diferencia de potencial eléctrico existente entre la parte catiónica y aniónica de la superficie del Fe⁰, Noubactep (2010). El metal se oxida en el ánodo donde ocurre la siguiente reacción.



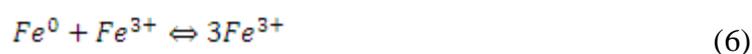
A su vez se produce la reducción en el cátodo. Los procesos catódicos son los siguientes.



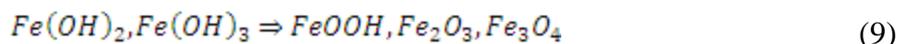
Los electrones producidos en el ánodo son conducidos a través del metal mientras que los iones formados se transportan por el electrolito. A su vez el Fe²⁺ puede ser oxidado a Fe³⁺.



El Fe³⁺ es un agente oxidante para el Fe⁰.



Finalmente el Fe^{2+} y Fe^{3+} generados formarán hidróxidos de hierro y estos se irán transformando progresivamente en óxidos cristalinos amorfos.



Así, el Fe es oxidado por el H_2O y los productos de la corrosión que se generan, los óxidos de hierro, atrapan los contaminantes que pueden ser transformados químicamente. Dicho en otras palabras los contaminantes son adsorbidos y co-precipitan con óxidos e hidróxidos de Fe insolubles.

En el estudio que se plantea a lo largo de este trabajo, como ya se ha indicado, se parte de los óxidos de hierro, esto es, partimos de la situación reflejada en la Ecuación 9 que como se ha mencionado previamente son las sustancias clave encargadas de la eliminación por adsorción de las sustancias de interés.

La adsorción de los contaminantes aniónicos de acuerdo a Kumar y cols (2014) tiene lugar por reacciones de intercambio en la superficie del óxido. Al estar en contacto el óxido con el agua se genera una capa de hidratación en la cual se unen los aniones formando complejos.

Estos complejos pueden ser o internos o externos en función de la naturaleza de las fuerzas de interacción entre los aniones y los óxidos.

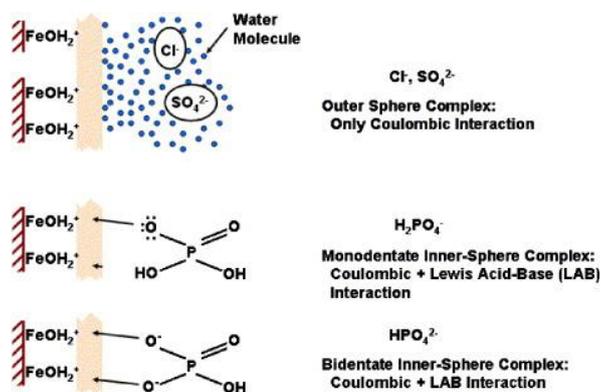


Figura 2.6. Ilustración esquemática de la formación de complejos de esferas interiores mono- y bidentadas entre el fosfato y los grupos de óxido de hierro hidratado de la superficie de un material; los aniones de sulfato y cloruro únicamente forman complejos exteriores. Blanley y cols (2007).

Debido a que el hierro es un contaminante potencial del agua, su concentración máxima está limitada por la EPA (Environmental Protection Agency) a 0.3mg/L. Por este motivo, cuando se usan estos materiales se requiere asegurar que la cantidad residual de hierro se mantiene por debajo de ese límite.

Para estar dentro del intervalo de seguridad se toman dos medidas, por un lado el pH debe ser mayor de 4.5, punto a partir del cual la solubilidad del hierro es adecuada para evitar que la concentración residual supere la esa cantidad. Además como doble medida preventiva al plantearse su utilización para el tratamiento de aguas queda asegurada la eliminación de las sustancias formadas y que no se supere esta concentración ya que sería eliminado en etapas posteriores.

2.5. ANTECEDENTES

Pese a que en este trabajo se plantea el empleo de los óxidos de hierro para la eliminación de una batería de aniones, el uso de los óxidos o nanopartículas de hierro como adsorbente ya ha sido estudiado con anterioridad. Es interesante evaluar los resultados bibliográficos existentes para así prever los resultados que se van a obtener.

Como ya se ha indicado previamente, la mayor parte de los estudios que contemplan el uso de los óxidos de hierro tienen como fin la eliminación de arsénico. No obstante, existen otros estudios que plantean su utilización para la eliminación de otras sustancias, entre ellos los más numerosos son los que hacen referencia a la eliminación de metales pesados como el cromo Larraza y cols (2012) o selenio Zelmanov y Semiat (2013)

Dentro de los que a eliminación de los aniones de interés se refiere destacan los siguientes:

En el estudio realizado por Chen y cols (2011) se concluye que los óxidos de hierro asociados a un material cerámico poroso son muy adecuados para la eliminación de fluoruro, obteniéndose capacidades de adsorción a temperatura ambiente de 1.79mg/g. Cabe decir que en este estudio se evalúa la influencia de la presencia de otros aniones como el nitrato, el sulfato o el carbonato sobre la eficacia de adsorción, se concluye que mientras que el carbonato y el fosfato tienen un efecto muy negativo en la capacidad de eliminación de fluoruro, el nitrato presenta cierto efecto positivo mientras que cloruro y sulfato no afectan a la misma.

Así mismo, Bhatnagar y cols (2011) recogen que la montmorillonita así como otros minerales de arcilla son buenos adsorbentes para el fluoruro con unas capacidades que oscilan entre 1.485mg/g y 0.263mg/g.

De acuerdo con estos estudios se puede prever que el material que se va a sintetizar a partir de óxidos de hierro y montmorillonita será útil para la eliminación de fluoruro, si bien no se puede conocer la capacidad esperada puesto que habrá que evaluar la acción conjunta de todos los aniones presentes sobre la eficacia de adsorción.

Por otro lado, Blaney y cols (2007) en un estudio para la eliminación de fosfato emplean un óxido de hierro hidratado asociado a una resina polimérica de intercambio aniónico obteniendo resultados muy positivos con una alta selectividad hacia el fosfato.

Pese a que según este estudio se podría esperar que el material sintetizado también eliminase fosfato, esta eliminación no se prevé tan clara como en el caso del fluoruro ya que existe gran competencia entre el fosfato y otros aniones.

Por otro lado, si se evalúan los estudios en los cuales se trata específicamente con los óxidos de hierro con los cuales se trabaja se obtiene la siguiente información.

Para la hematita Teutli-Sequeira y cols (2013) en sus estudios referidos a la adsorción de fluoruro sobre hidróxido de aluminio modificado con hematita recogen una capacidad de adsorción de 116.75mg/g. Así mismo Horányi y Joó (2000) han probado su eficacia para la eliminación de sulfato.

En lo que a la lepidocrocita se refiere Borggaard (1983) y posteriormente Kim y cols (2011) probaron la eficacia de la lepidocrocita para la eliminación de fosfato obteniendo una capacidad de adsorción de 1.9 aniones de fosfato nm^{-2} (basado en el área superficial). A su vez Borggaard (1983) también ha comprobado la eficacia de este material para la eliminación de fluoruro obteniendo una capacidad de adsorción referida al área específica entre $5.1-7\mu\text{MF}^{-}\text{m}^{-2}$.

Para la magnetita Daou y cols (2007) consiguieron una capacidad de adsorción máxima para el fosfato de 5.2Pmg/g, produciéndose dicha adsorción a través de la formación de una capa en la superficie del mineral.

También se ha empleado este óxido modificado por diversas técnicas para la eliminación de otros aniones como el fluoruro, así en el caso de Poursaberi y cols (2012) empleando una magnetita modificada obtienen una eficiencia de eliminación del $92.0\pm 1.7\%$.

En conclusión, de acuerdo a los resultados bibliográficos consultados, con el material sintetizado a pesar de que la intención inicial era eliminar la mayor parte de los aniones de la batería propuesta, únicamente se espera obtener resultados optimistas en lo que se refiere a la eliminación de fluoruro, sulfato y fosfato ya que no se obtiene ningún dato en lo referido a la eliminación de otros aniones como nitrato.

Por último, es importante destacar que se plantea la posibilidad de que en alguno de los casos se llegue a añadir cierta cantidad de cloruro, al estar sintetizados la magnetita y la lepidocrocita a partir de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ es posible que quede cierta cantidad residual de cloruro que no se eliminaría con el lavado.

3. PROCEDIMIENTO DE TRABAJO

Todos los trabajos de laboratorio requieren de una planificación y unas pautas que se han de seguir para garantizar que los resultados obtenidos, tanto buenos como malos, sean válidos y que los datos estén obtenidos en condiciones adecuadas (correcta limpieza del material, conservación de las muestras...) para que no exista contaminación que pueda llevar a conclusiones erróneas.

Así mismo se requiere disponer de las herramientas adecuadas para la obtención y el tratamiento de esos datos. En este apartado se abordarán ambos puntos, por un lado aspectos básicos de las herramientas necesarias para la obtención de los datos y por otro, la metodología experimental a seguir en el laboratorio.

3.1. CROMATOGRAFÍA

Para poder cumplir el objetivo del proyecto y cuantificar la capacidad de adsorción tanto de los óxidos sintetizados como de los soportes y de las mezclas correspondientes se va a emplear como herramienta básica la cromatografía.

La cromatografía es un método físico de separación en el que los componentes a separar se distribuyen entre dos fases, una inmóvil (lecho estacionario) y otra móvil (fase móvil) la cual percola a través de la primera.

El proceso cromatográfico se da como resultado de repetidos procesos de sorción-desorción que tienen lugar durante el movimiento de arrastre de los componentes de la mezcla por la fase móvil a lo largo del lecho estacionario (elución). La separación se produce debido a las diferencias en las constantes de distribución de los componentes de la mezcla entre la fase estacionaria y la móvil. A la distribución final de los componentes en función de su posición sobre el lecho estacionario o del tiempo en que eluyen se le denomina cromatograma.

Cromatografía de intercambio iónico

Las separaciones por intercambio iónico se llevan a cabo con materiales insolubles de textura porosa los cuales presentan grupos reactivos asociados a iones lábiles capaces de intercambiarse con los del medio que les rodea, por lo que inevitablemente este tipo de cromatografía ha de realizarse en medio líquido.

Un sistema de cromatografía iónica está constituido por un eluyente, una bomba de alta presión, un inyector de muestra, una columna de separación, un supresor químico, una celda de conductividad y un sistema de recopilación de datos.

El eluyente suele ser una disolución acuosa que puede contener cantidades moderadas de metanol u otros disolventes orgánicos miscibles con el agua. En general, los iones de la fase móvil compiten con los iones del analito por los puntos activos del relleno del intercambiador iónico.

Antes de introducir y evaluar la muestra, el sistema es calibrado usando una disolución estándar. Las muestras de iones son identificadas y cuantificadas comparando la información obtenida de la muestra con la obtenida de la disolución estándar.

El sistema de recopilación de datos, generalmente un ordenador con un software sobre cromatografía, genera un cromatograma, convirtiendo cada muestra a un pico del mismo. Dentro del cromatograma cada pico, cada constituyente, se caracteriza por un tiempo de retención que representa el tiempo transcurrido entre el instante de la introducción de la muestra en la columna y el momento en el que el constituyente alcanza el máximo de señal en el detector.

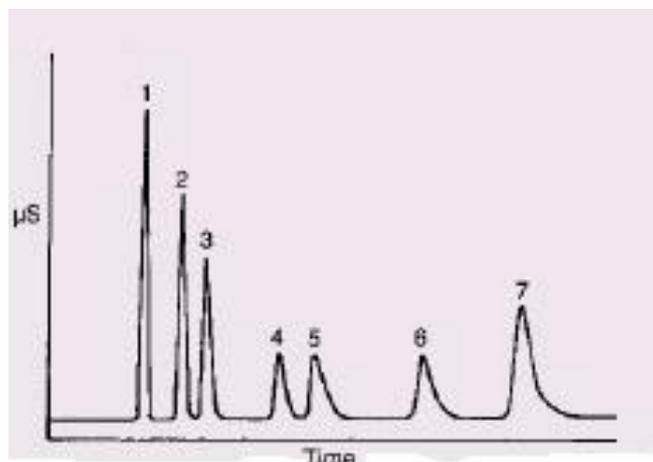


Figura 3.1. Cromatograma típico en el cual se representa en el eje de abscisas el tiempo de retención en minutos y en el eje de ordenadas la conductividad en μS . Cada pico representa un compuesto.

Como el objetivo principal del trabajo es la medida de la capacidad de eliminación de las sustancias sintetizadas en el laboratorio es preciso realizar un análisis cuantitativo de los datos obtenidos en el cromatograma esto se puede realizar bien a partir de la medida de la altura del pico cromatográfico o del área del mismo.

De estos dos métodos el más exacto es el de la medida del área. Generalmente y a pesar de que existen gran cantidad de alternativas para la medición de esa área, se emplea la medición por integración electrónica.

Para poder identificar cada uno de los aniones presentes y determinar la concentración de cada uno de ellos se opta por la comparación directa de los parámetros de retención de los picos de las muestras con los de sustancias patrón.

Esto es, se sigue el siguiente procedimiento de trabajo:

1. Se prepara una muestra patrón con una concentración conocida de los aniones a eliminar.
2. Se analiza en el cromatógrafo dicha muestra.
3. Se pone en contacto la muestra de agua con la concentración conocida con el material sintetizado.
4. Transcurrido el tiempo oportuno se vuelve a analizar la muestra en el cromatógrafo.
5. Se comparan los cromatogramas obtenidos por métodos informáticos.

Para la correcta comparación y obtención de la concentración de cada anión obtenida es preciso la generación de la curva de calibración del cromatógrafo.

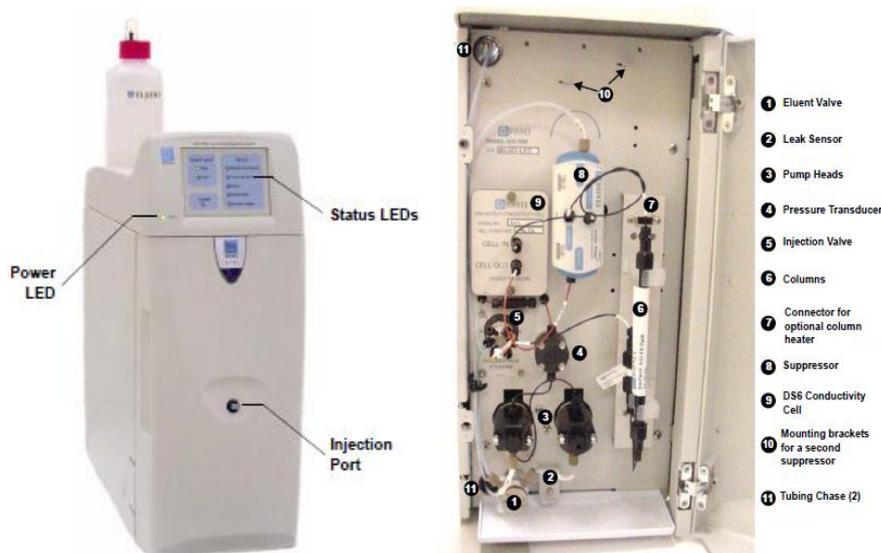


Figura 3.2. Esquema del cromatógrafo DIONEX ICS-1000.

3.1.1. Curva de calibrado

La calibración del equipo es fundamental para el correcto análisis e interpretación de los resultados. Para la generación de la curva de calibrado se requiere la preparación de tres disoluciones de muestra patrón de diferente concentración (5ppm, 10 ppm y 20ppm)

Para ello se va a seguir el mismo procedimiento descrito en el apartado 3.2.2. Preparación de la muestra patrón.

Una vez se han preparado las tres disoluciones se pinchan en el cromatógrafo, sobre los cromatogramas obtenidos se identifican las sustancias añadidas y se guardan definiéndose en el sistema como curva de calibrado.

Gracias a este sencillo paso se obtiene de modo directo el valor de la concentración de cada anión que se dispone en cada cromatograma.

3.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Previamente a la experimentación se concluyó que el esquema de trabajo que se debía seguir era el siguiente:

1. Preparación óxidos/hidróxidos de hierro: hematita y lepidocrocita.
2. Preparación óxidos/hidróxidos de hierro soportados sobre arcilla.
3. Prueba eficacia eliminación aniones:
 - a. Arcilla.
 - b. Óxidos de hierro.

- c. Mezclas arcilla-óxido en tanque agitado.
 - d. Óxido soportado sobre arcilla
4. Caracterización de los materiales.

Este esquema resume en gran medida el trabajo realizado en el laboratorio.

3.2.1. Preparación de los óxidos de hierro

En orden cronológico primeramente se procede a sintetizar los óxidos/hidróxidos para lo cual se sigue el procedimiento indicado en el Apartado 2.1. Óxidos de hierro.

Una vez se han sintetizado estos materiales se procede a evaluar su eficacia de eliminación. Para ello, se prepara una muestra patrón con los 6 aniones que se desea eliminar del agua.

3.2.2. Preparación de la muestra patrón

Una muestra patrón es una disolución de una sustancia que se usa como referencia, en este caso, es una disolución que contiene todos los aniones que se desea eliminar con una concentración conocida. Para el estudio se emplea una concentración de 10ppm de cloruro, fluoruro, nitrato, clorato, fosfato y sulfato.

Su preparación se realiza a partir de patrones de 1000 ppm de cada uno de los aniones, por lo que para preparar un litro de disolución se ha de tomar 10 mL de cada uno y luego enrasar con agua ultrapura el matraz hasta un volumen de 1L.

Preparada la muestra patrón se ha de analizar en el cromatógrafo para así obtener la base sobre la cual comparar la eficacia de eliminación de los sólidos.

Una vez se ha pinchado la muestra patrón en el cromatógrafo, se procede a comprobar la eficacia de eliminación de los sólidos.

3.2.3. Comprobación eficacia eliminación arcilla.

Para analizar la eficacia de eliminación de la arcilla se ha de añadir en un tanque 5 g de arcilla y 100 cm³ de agua patrón. Una vez adicionados ambos elementos, se mantienen en contacto con agitación durante 30 minutos y, siguiendo con el proceso de análisis, se introduce la muestra en el cromatógrafo.

3.2.4. Comprobación eficacia de los óxidos.

Para evaluar la eficacia de los óxidos se sigue el mismo procedimiento que con la arcilla.

Es preciso añadir 1 g de cada óxido dentro de un tanque agitado en el cual también se adicionan 25 cm³ de muestra patrón. Se mantiene el óxido en contacto con el agua con agitación durante 30 min.

Transcurrido este tiempo, se toma una muestra del agua mediante una jeringa, en la cual se incorpora un filtro para evitar que entre cualquier sólido en la columna, y se analiza en el cromatógrafo.

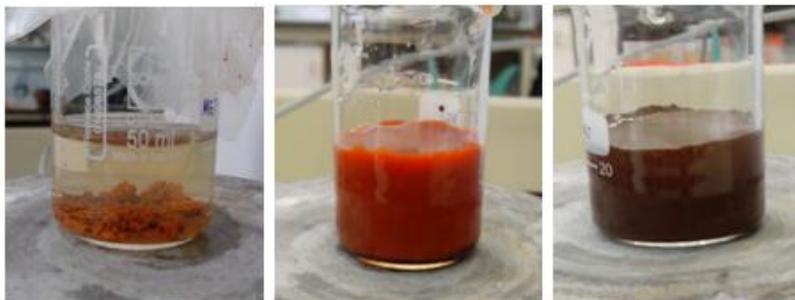


Figura 3.3. Óxidos (lepidocrocita/hematita/magnetita) en contacto con el agua problema.

A partir de la comparación de los cromatogramas obtenidos se obtiene la capacidad de eliminación de los óxidos.

3.2.5. Comprobación eficacia eliminación mezclas.

El procedimiento que se sigue para la mezclas óxido-arcilla es el mismo que el descrito con anterioridad lo único que en este caso al tanque se añade una cantidad determinada de óxidos de hierro, 1 g, y en proporción 5 g de arcilla que son puestos en contacto con un volumen de 75cm^3 de agua patrón durante 30 minutos.

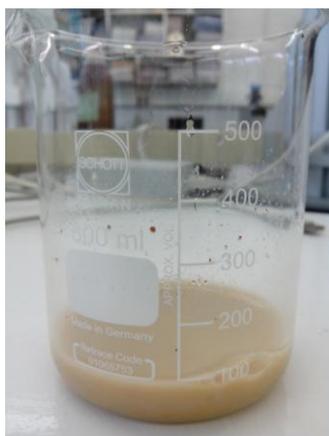


Figura 3.4. Aspecto de la mezcla lepidocrocita- arcilla.

3.2.6. Comprobación eficacia óxidos de hierro soportados.

Para la evaluación de la capacidad de los óxidos soportados sobre arcilla el procedimiento es exactamente igual, lo único que varía es que previamente a la preparación/soporte del material se requieren ciertos cálculos iniciales para evitar que la superficie de la arcilla este saturada con el óxido.

Estos cálculos están relacionados con la relación hierro/arcilla que se decide emplear. En este caso se elige, de modo arbitrario, una relación del 2% con el único objetivo de garantizar que la superficie de la arcilla no se encuentre saturada de hierro y se favorezcan así las reacciones de intercambio y la formación de complejos en la superficie libre.

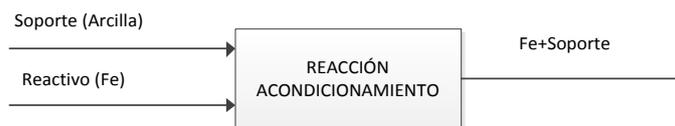


Figura 3.5. Esquema del proceso de soporte del hierro.

El método de síntesis que se va a emplear es el de reacción conjunta, se va a añadir la arcilla al recipiente en el cual se va a sintetizar el óxido correspondiente. Es preciso, por tanto, realizar los cálculos correspondientes para modificar la cantidad de óxido a formarse para lograr así obtener la relación 0.02g Fe/g arcilla.



Figura 3.6. Cambio de color experimentado en la síntesis de lepidocrocita soportada sobre arcilla en el reactor.



Figura 3.7. Aspecto del soporte hematita-arcilla en el momento inicial de su preparación.

Una vez se ha soportado el óxido a la arcilla, se procede a la evaluación de su eficacia para lo cual se añade 1 g de material en 25 cm³ de agua patrón y tras permanecer en contacto 30 minutos se analiza en el cromatógrafo.

Cabe destacar que durante todo este tiempo no se cesa de producir óxidos, ya que en el caso de la hematita para poder producir 3 g se requiere 8 días de preparación por lo que se requiere no cesar en la producción de los mismos.

3.2.7. Caracterización de los materiales

La caracterización de los óxidos sintetizados y de los óxidos soportados es realizada en servicios generales utilizando la técnica de difracción de rayos X.

Para ello se muele/homogeniza manualmente una porción de la muestra haciendo uso de un mortero de ágata, y se analiza mediante DRX de polvo, en un difractor PANalytical Xpert PRO, equipado con tubo de cobre ($ICuK\alpha_{media}=1,5418\text{Å}$, $ICuK\alpha_1=1,54060\text{Å}$ y $ICuK\alpha_2=1,54439\text{Å}$), goniómetro vertical (geometría Bragg-Brentano), rendija programable de divergencia, intercambiador automático de muestras, monocromador secundario de grafito y detector PixCel.

Las condiciones de medida son 40 KV y 40 mA, con un barrido comprendido entre 5 y $70^\circ 2\theta$. En el difractograma se representa la intensidad medida frente al ángulo 2θ .

Para el tratamiento informático de este difractograma e identificación de las fases presentes se emplea el *software* específico PANalytical X'pert HighScore, en combinación con la base de datos PDF2 del ICDD.

3.3. MATERIAL Y EQUIPO EMPLEADO

Para la realización de este trabajo y el seguimiento de la metodología de trabajo expresada en el punto anterior, se ha empleado el siguiente equipo y material que se agrupa en función de su uso.

Para la síntesis de los Óxidos de Hierro se emplea el material recogido en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Material principal y empleado para la síntesis de los óxidos de hierro.

Equipo	Función
Balanza Sartorius Handy H110	Peso de reactivos
Bomba de vacío	Filtración y lavado precipitados obtenidos
Centrífuga TDL 80-2B	Centrifugado hematita y lepidocrocita
Estufa kowell DPI-I	Secado Productos
Mettler Toledo Titration excellence	Control del pH y adición NaOH 1M
Placa RCT basic IKA WERKE	Agitación
Cromatógrafo DIONEX ICS 1000	Interpretación de los resultados
Reactivos	Fórmula
Ácido nítrico	HNO_3
Cloruro de hierro tetrahidratado	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$

Tabla 3.1. Continuación. Material principal y empleado para la síntesis de los óxidos de hierro.

Reactivos	Fórmula
Hidróxido sódico	NaOH
Nitrato de hierro III nonahidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este apartado se exponen los cromatogramas obtenidos al poner en contacto los diferentes materiales de estudio con el agua patrón, siguiendo el procedimiento descrito en el Apartado 3.2. Metodología Experimental.

Así mismo se incluyen los datos que surgen de la integración automática de los mismos, una vez se ha realizado la curva de calibrado según el procedimiento descrito en el Apartado 3.1.1. Curva de Calibrado.

4.1.1. Análisis del agua problema

Tal y como se indica en el apartado 3.2.2. Preparación de la muestra patrón, la concentración de cada anión presente en el agua problema que se va a emplear para comprobar la capacidad de adsorción de los distintos materiales es de 10ppm.

Aunque se realizan los cálculos y medidas pertinentes para generar la disolución es preciso comprobar la concentración real de cada anión para ello se analizan las muestras de agua patrón.

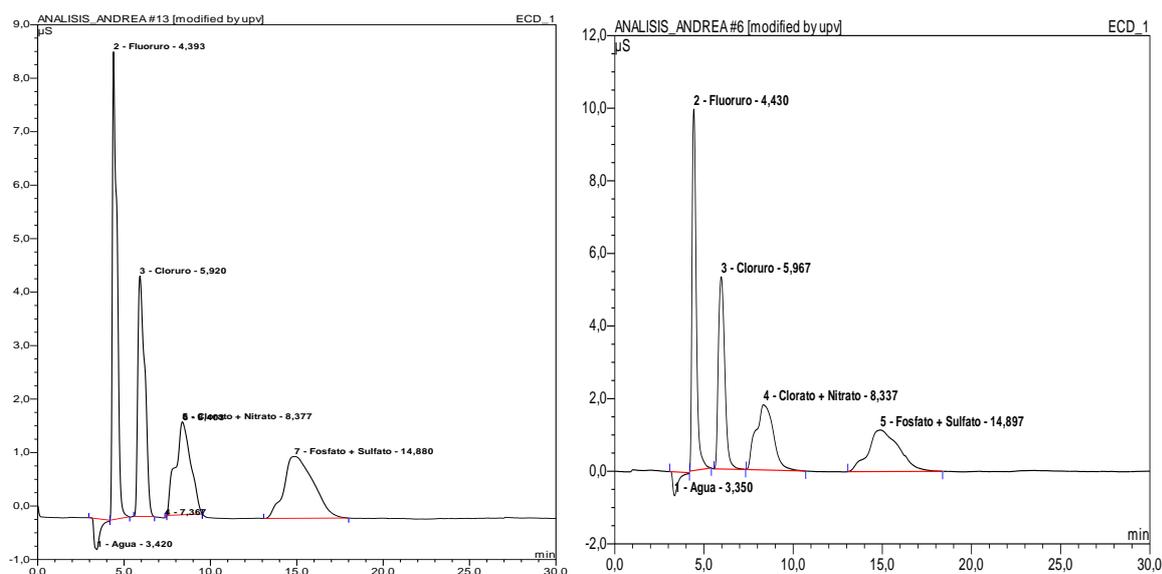


Figura 4.1. Cromatogramas correspondientes al ensayo de las muestras de agua patrón 1 (izquierda) y patrón 2 (derecha).

En la Figura 4.1 se pueden ver los cromatogramas obtenidos, en ellos únicamente se observan 4 picos bien definidos, esto se debe a que clorato y nitrato y fosfato y sulfato respectivamente tienen un tiempo de retención muy similar y debido a las características del equipo no se han podido separar. Por este motivo se ha decidido considerar cada par, clorato-nitrato y fosfato-sulfato, como una única sustancia.

La identificación de las sustancias en un cromatograma viene determinada por el tiempo de retención de las sustancias. Teniendo en cuenta los aniones introducidos, el orden de aparición es el siguiente:

Primeramente aparece hacia abajo el pico del agua seguido por el fluoruro y el cloruro, después aparece el par clorato y nitrato y por último el par fosfato y sulfato.

Si se integra el cromatograma, se comprueba que se ha preparado de manera adecuada las muestras patrón, siendo la cantidad de cada anión la recogida en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Datos obtenidos de la integración de los cromatograma de la muestra Patrón 1 y Patrón 2.

Orden	T _{retención} , min	Pico	Concentración Patrón 1, ppm	Concentración Patrón 2, ppm
1	4.39	Fluoruro	9.95	9.93
2	5.92	Cloruro	9.94	10.37
3	8.38	Clorato-Nitrato	10.75	12.64
4	14.88	Fosfato-Sulfato	11.54	11.52

La cantidad de cada anión, tal y como se recoge en la Tabla 4.1, es de 10 ppm o una cantidad muy próxima. La ligera variación se debe, entre otras cosas, al grado de incertidumbre de los instrumentos de medida empleados para la preparación de ambos patrones.

Para comprobar la eficacia de los distintos materiales se emplean estas dos muestras patrón, en cada caso quedará indicado cual se ha empleado, y por ello hay que partir de estas concentraciones iniciales.

4.1.2. Comprobación eficacia de la arcilla

El mineral de arcilla que se emplea como soporte es la Montmorillonita K10, primeramente se realiza un tratamiento de la misma siguiendo el procedimiento indicado en el Apartado 2.2. Soporte: Arcillas. No obstante, en vista a los resultados obtenidos, se decide repetir el procedimiento sin lavar la arcilla para observar lo beneficioso del método.

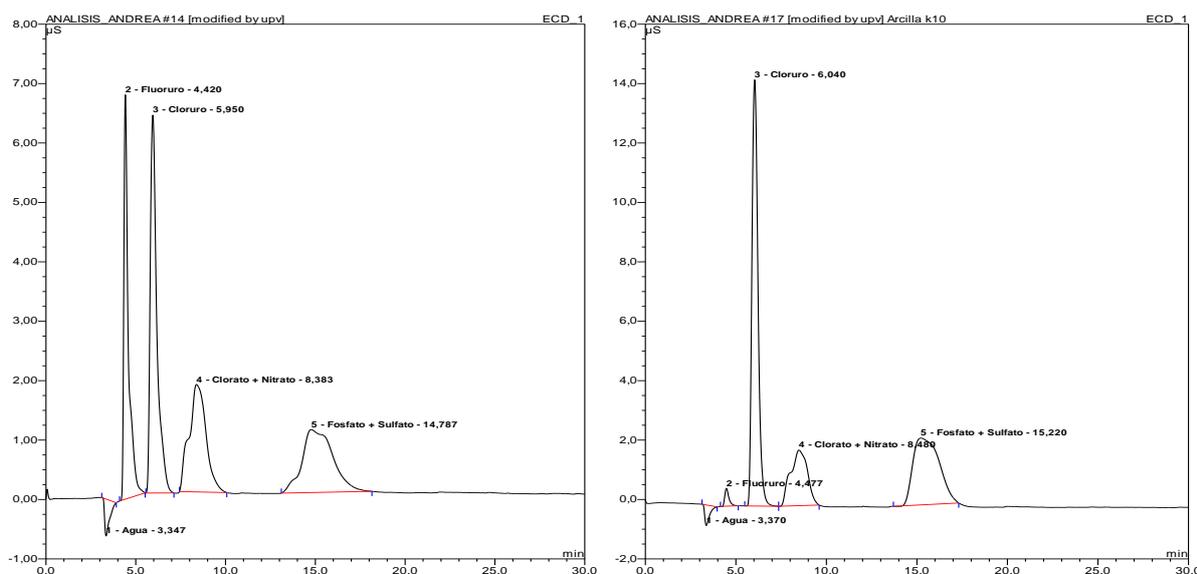


Figura 4.2. Cromatogramas correspondientes al ensayo de eliminación de aniones de la muestra de agua patrón 1 con arcilla k10 lavada (izquierda) y sin tratar (derecha).

De acuerdo a lo consultado a la bibliografía y previamente expuesto en el Apartado 2.5. Antecedentes, la montmorillonita es un adsorbente eficaz para la eliminación de fluoruro tal y como demuestran Bhatnagar y cols (2011). Comparando los datos de concentración recogidos en la Tabla 4.1 y los recogidos en la Tabla 4.2, se observa cómo con la arcilla lavada sí disminuye la cantidad de este anión, aunque no en la proporción esperada, y a su vez añade cloruro y clorato-nitrato.

Repitiendo el proceso en este caso utilizando la arcilla sin tratar, se puede comprobar cómo hay una disminución muy notable en la cantidad de fluoruro, mientras que se produce un aumento en la cantidad de los demás aniones, especialmente en la cantidad de cloruro y fosfato-sulfato

Esta mayor eficacia de eliminación de fluoruro con la arcilla sin tratar se puede ver, a simple vista, en la Figura 4.2, en la cual si se analiza el tamaño del pico del fluoruro, primer pico por encima de la línea base, se observa que su altura menor.

Tabla 4.2. Datos de concentración obtenidos de la integración del cromatograma para la arcilla lavada y la arcilla sin tratar

Orden	T _{retención} , min	Pico	Concentración Arcilla lavada, ppm	Concentración Arcilla sin tratar, ppm
1	4.42	Fluoruro	7.17	-
2	5.95	Cloruro	12.91	24.69
3	8.38	Clorato-Nitrato	12.14	12.43
4	14.79	Fosfato- Sulfato	10.58	19.29

Debido a dificultades operacionales y de equipo que impiden realizar un lavado exhaustivo de la arcilla, la gran pérdida que se produce en el proceso, así como el rendimiento de eliminación que se obtiene, se opta por trabajar con la arcilla sin tratar.

4.1.3. Comprobación eficacia de los óxidos

4.1.3.1. Hematita

Debido a la dificultad de filtrar la suspensión, tal y como se observa en a Figura 3.3, no se puede realizar el ensayo de eliminación de aniones de este óxido.

4.1.3.2. Lepidocrocita

Poniendo en contacto la lepidocrocita con la muestra de agua patrón 1 se obtiene el siguiente cromatograma:

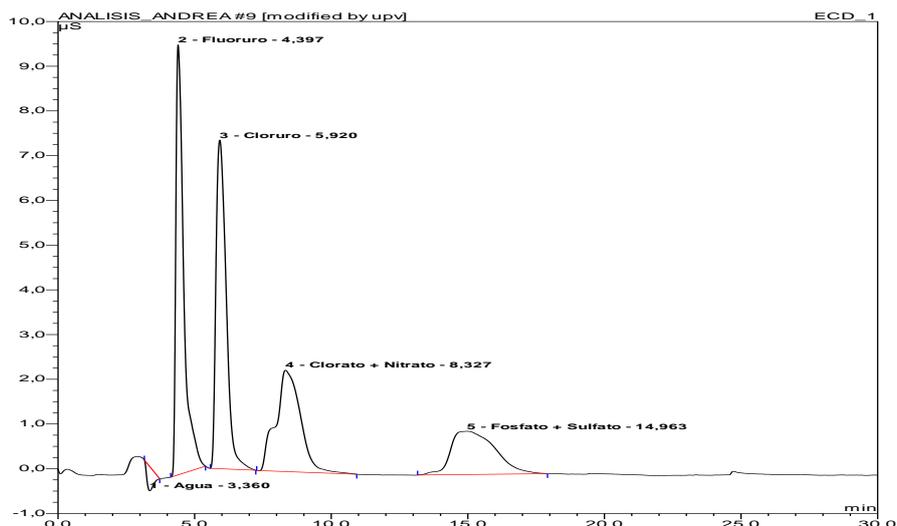


Figura 4.3. Cromatograma correspondiente al ensayo de eliminación de aniones de la muestra de agua patrón 1 con lepidocrocita.

Tabla 4.3. Datos obtenidos de la integración del cromatograma obtenido para el agua en contacto con lepidocrocita.

Orden	T _{retención} , min	Pico	Altura, µS	Área, µS*min	Área rel, %	Concentración, ppm
1	4.40	Fluoruro	9.61	3.21	30.32	11.37
2	5.92	Cloruro	7.35	3.18	30.08	13.80
3	8.33	Clorato -Nitrato	2.27	2.37	22.42	12.86
4	14.96	Fosfato-Sulfato	0.97	1.82	17.18	8.85

Analizando la concentración de cada anión tras el ensayo con lepidocrocita, tras la comparación de los datos de la Tabla 4.3 con los de la Tabla 4.1, se observa que el uso de este material está restringido a la eliminación de fosfato y sulfato, confirmando los datos bibliográficos consultados Borggaard (1983) y Kim y cols (2011).

Por otro lado, se observa que la cantidad de cloruro es ligeramente superior a la del agua patrón empleada, esto se debe a que para la síntesis de este material se emplea $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ por lo que es posible que tras el lavado del material quede cierta cantidad residual de hierro en la estructura.

4.1.3.3. Magnetita

Como se ha indicado con anterioridad, el correcto lavado de los materiales es esencial para la obtención de unos datos correctos. A continuación se presentan los datos obtenidos para la evaluación de la eficacia de la magnetita en las dos condiciones, con el material lavado y con el material sin tratar.

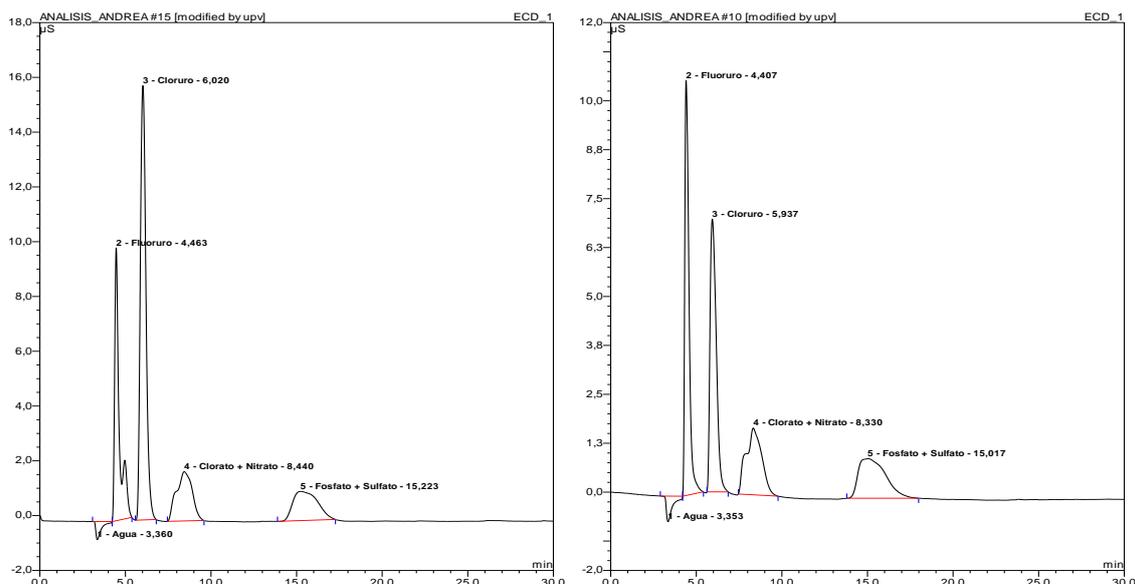


Figura 4.4. Cromatogramas correspondientes al ensayo de eliminación de aniones de la muestra de agua patrón 1 con magnetita sin tratar (izquierda) y magnetita lavada (derecha).

Analizando la Figura 4.4 de modo cualitativo, se puede concluir que con el lavado del material se consigue reducir la cantidad de cloruro presente en el mismo. Este exceso es previsible ya que en la síntesis del material se emplea $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ como reactivo con lo que es posible que queden restos de cloro en la estructura del óxido de hierro.

Para la cuantificación de la mejora que se produce con el lavado del material es preciso analizar los datos de concentraciones recogidos en la Tabla 4.4. Ahí se demuestra cómo se pasa de una concentración de cloro de 26 ppm a 13 ppm con el lavado, mientras que en el resto de aniones las concentraciones permanecen prácticamente invariables.

Tabla 4.4. Datos obtenidos de la integración del cromatograma obtenido para el agua en contacto con magnetita lavada y la magnetita sin tratar.

Orden	T _{retención} , min	Pico	Concentración magnetita sin tratar, ppm	Concentración magnetita lavada, ppm
1	4.41	Fluoruro	11.39	11.09
2	5.94	Cloruro	26.49	13.85
3	8.33	Clorato -Nitrato	11.73	11.02
4	15.02	Fosfato- Sulfato	8.64	9.14

Respecto a la eficacia de eliminación de la magnetita, analizando la concentración de la magnetita lavada se demuestra que ésta es eficaz para la eliminación del par fosfato-sulfato, aunque en una pequeña proporción. De nuevo se confirman los datos bibliográficos consultados Daou y cols (2007).

4.1.4. Comprobación eficacia de las mezclas óxido-arcilla.

4.1.4.1. Hematita-arcilla

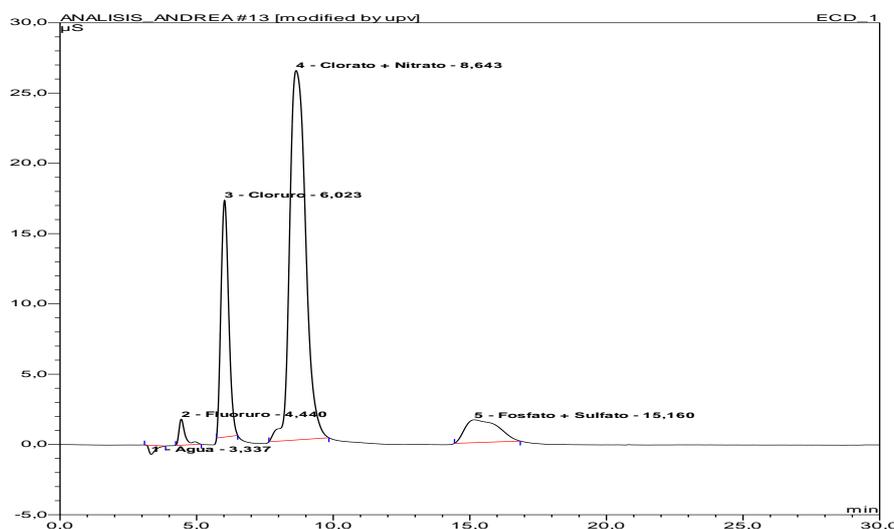


Figura 4.5. Cromatograma correspondiente al ensayo de eliminación de aniones de la muestra de agua patrón 2 con la mezcla de arcilla y hematita.

A simple vista en el cromatograma se puede apreciar que la cantidad del par clorato-nitrato de este ensayo es muy superior a cualquier otro. Cabe decir que esto se debe a que no se ha podido lavar el producto debido a las dificultades para filtrar el material una vez se ha puesto éste en contacto con el agua, por este motivo existe gran cantidad de NO_3^- residual ya que la hematita se ha sintetizado a partir de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Por otro lado, evaluando los datos de la Tabla 4.5, se observa una gran cantidad de cloruro haciéndose notable el efecto negativo que posee la arcilla. Siendo eficaz la eliminación únicamente para fluoruro y una pequeña cantidad de fosfato-sulfato.

Tabla 4.5. Datos obtenidos de la integración del cromatograma obtenido para el agua en contacto con la mezcla arcilla y hematita.

Orden	T _{retención} , min	Pico	Altura, μS	Área, $\mu\text{S} \cdot \text{min}$	Área rel, %	Concentración, ppm
1	4.44	Fluoruro	1.86	0.48	1.84	1.23
2	6.02	Cloruro	16.85	5.47	21.00	24.35
3	8.64	Clorato -Nitrato	26.28	17.84	68.48	70.00
4	15.16	Fosfato- Sulfato	1.63	2.26	8.68	11.43

4.1.4.2. Lepidocrocita y arcilla

En la Figura 4.6 se pueden diferenciar claramente los 4 picos a los que queda reducido el sistema. Pese a que se observa que la altura del pico de cloruro es elevada, se puede concluir que el sistema es eficaz para la eliminación de fluoruro ya que el pico inicial, Figura 4.1 queda casi totalmente eliminado.

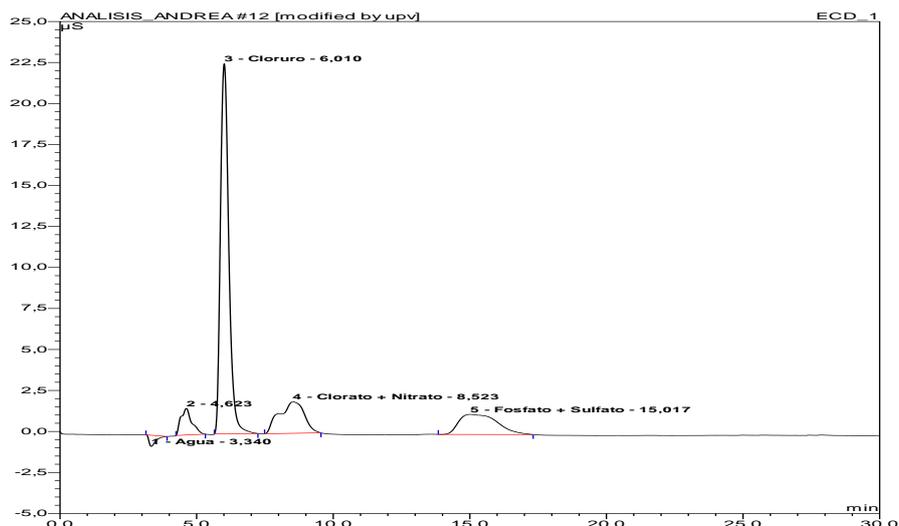


Figura 4.6. Cromatograma correspondiente al ensayo de eliminación de aniones de la muestra de agua patrón 2 con la mezcla de arcilla y lepidocrocita.

Tabla 4.6. Datos obtenidos de la integración del cromatograma obtenido para el agua en contacto con la mezcla arcilla y lepidocrocita.

Orden	T _{retención} , min	Pico	Altura, μS	Área, $\mu\text{S} \cdot \text{min}$	Área rel, %	Concentración, ppm
1	4.62	Fluoruro	1.62	0.75	5.86	-
2	6.01	Cloruro	22.56	8.02	62.66	33.419
3	8.52	Clorato -Nitrato	1.92	2.04	15.94	12.514
4	15.02	Fosfato- Sulfato	1.19	1.99	15.55	9.909

Tras la integración de los datos se puede concluir que en la mezcla de arcilla lepidocrocita el efecto de la arcilla sobre la eliminación de fluoruro es más que notable. A su vez la lepidocrocita actúa sobre el par fosfato-sulfato reduciendo en su concentración. Sin embargo, se observa un gran aumento en la concentración de cloruro debido a la acción combinada de la arcilla y al cloruro residual presente en la estructura de la lepidocrocita.

4.1.5. Comprobación eficacia de los óxido soportados.

4.1.5.1. Hematita-arcilla

La capacidad de adsorción de aniones de la hematita no ha podido ser evaluada por la dificultad de filtrar la suspensión después del contacto. En cambio, no existe ningún problema para separar del líquido de la muestra correspondiente a la prueba de la hematita soportada sobre la arcilla.

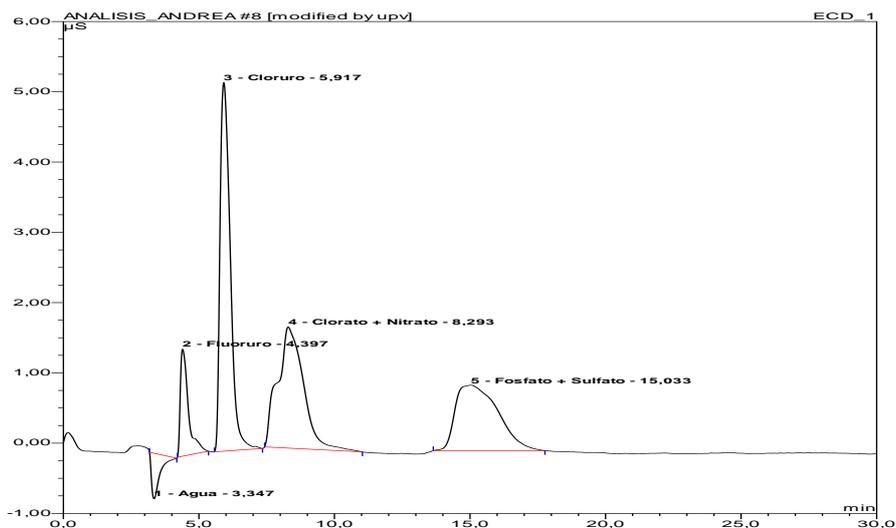


Figura 4.7. Cromatograma correspondiente al ensayo de eliminación de aniones de la muestra de agua patrón 2 con hematita soportada sobre arcilla.

Si se analiza el cromatograma de la Figura 4.7 y se compara con el de la muestra patrón 2, Figura 4.1, queda demostrado que la hematita soportada sobre arcilla es eficaz para la eliminación de fluoruro.

Una vez se han estudiado los datos de concentración recogidos en la Tabla 4.7, se concluye que además de ser un excelente adsorbente de fluoruro es un material adecuado para la eliminación de fosfato y sulfato, mientras que no actúa sobre el resto de la batería de aniones.

Tabla 4.7. Datos obtenidos de la integración del cromatograma obtenido para el agua en contacto con la hematita soportada sobre arcilla.

Orden	T _{retención} , min	Pico	Altura, μS	Área, μS*min	Área rel, %	Concentración, ppm
1	4.45	Fluoruro	1.52	0.53	8.26	1.42
2	5.97	Cloruro	5.24	2.30	35.83	10.81
3	8.35	Clorato- Nitrato	1.72	1.90	29.60	11.60
4	15.04	Fosfato-Sulfato	0.93	1.69	26.32	8.08

4.1.5.2. Lepidocrocita-arcilla

Para el análisis del material lepidocrocita soportada sobre la arcilla se emplea la muestra patrón 2, si se observa el cromatograma obtenido Figura 4.8 se puede ver como la influencia de la arcilla en la eliminación de fluoruro es muy notable, mientras que para los otros aniones no se observa un descenso tan acusado.

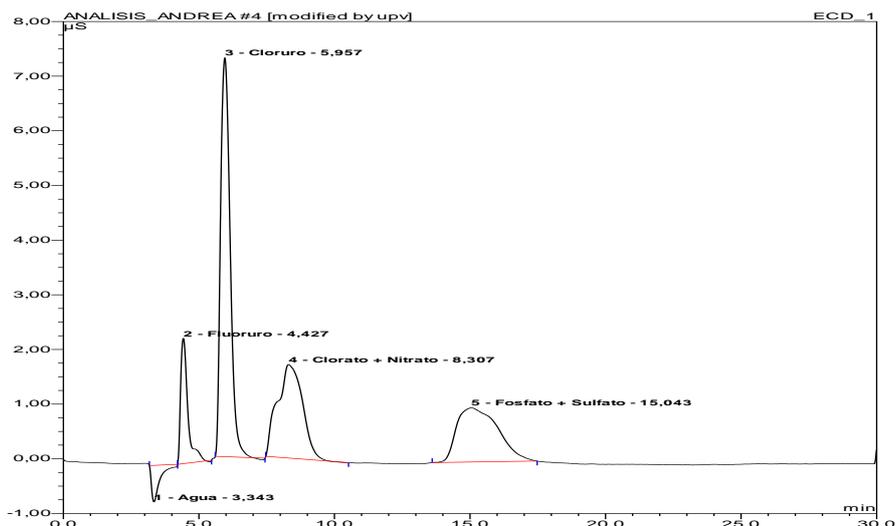


Figura 4.8. Cromatograma correspondiente al ensayo de eliminación de aniones de la muestra de agua patrón 2 con lepidocrocita soportada sobre arcilla

En lo que hace referencia a las concentraciones, de los datos resultantes de la integración y de la comparativa de la figura 4.8 con la figura 4.1, se percibe que la cantidad de cloruro aumenta mientras que de los demás aniones o bien disminuye o permanece invariable, esto se debe a que en la síntesis de lepidocrocita se emplea como reactivo $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ por lo que se puede concluir que a pesar de que el material se ha lavado existe cierta cantidad residual de cloro que no se puede extraer con el lavado.

Tabla 4.8. Datos obtenidos de la integración del cromatograma obtenido para el agua en contacto con la lepidocrocita soportada sobre arcilla.

Orden	T _{retención} , min	Pico	Altura, μS	Área, $\mu\text{S} \cdot \text{min}$	Área rel, %	Concentración, ppm
1	4.43	Fluoruro	2.29	0.70	9.68	2.12
2	5.96	Cloruro	7.29	2.98	41.02	14.01
3	8.31	Clorato- Nitrato	1.71	1.83	25.25	11.14
4	15.04	Fosfato-Sulfato	0.99	1.75	24.06	8.42

A continuación en la Tabla 4.9 se muestra un resumen de todos los ensayos que involucran a la lepidocrocita.

Tabla 4.9. Tabla resumen que contiene los datos de concentración de los distintos ensayos de eliminación de aniones con arcilla, con lepidocrocita y con la mezcla.

Pico	Arcilla Concentración, ppm	Lep Concentración, ppm	Lep-soportada Concentración, ppm	Mezcla lep- arcilla Concentración, ppm
Fluoruro	-	11.73	2.12	-
Cloruro	24.69	14.93	14.01	33.419
Clorato-Nitrato	12.43	14.67	11.14	12.514
Fosfato-Sulfato	19.29	8.85	8.42	8.43

En esta tabla se puede ver claramente como en el caso de la mezcla lepidocrocita-arcilla se obtiene una adición de propiedades, mientras que en el caso de la lepidocrocita soportada se obtiene unas propiedades mucho mejores que no son la suma de las propiedades de los materiales de manera individual.

4.1.6. Caracterización de materiales

Tras enviar las muestras al servicio de rayos X, se obtienen los siguientes difractogramas en las cuales por comparación con la base de datos se han identifican para cada material sus fases.

Para la arcilla está constituida por cuarzo y filosilicatos tal y como se deduce de la identificación de las fases de la Figura 4.9.

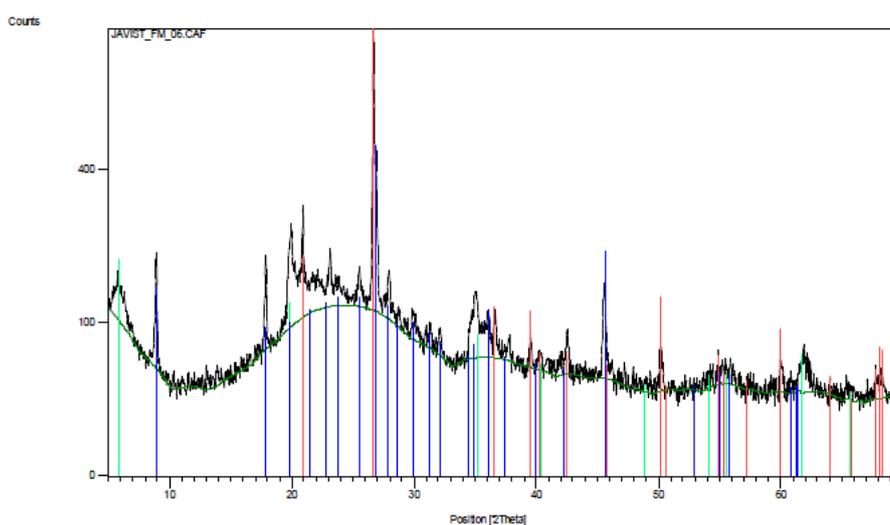


Figura 4.9. Difractograma de la arcilla en la cual se observa en rojo Cuarzo SiO₂ trigonal, en azul Filosilicatos del grupo de la mica o illita y en verde Filosilicatos del grupo de la esmectita.

En la hematita sintetizada por el método descrito por Schwertmann y Cornell se encuentra la fase hematíes por lo que se puede asegurar que el procedimiento de síntesis ha generado un material puro Figura 4.10.

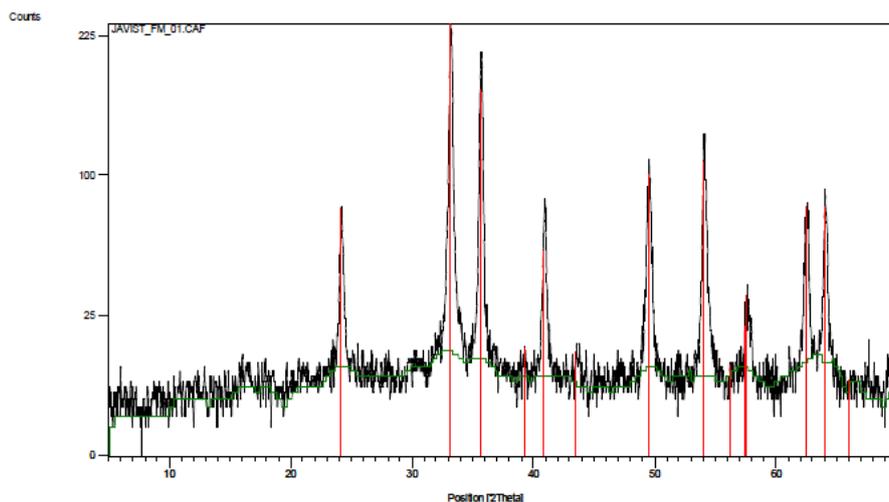


Figura 4.10. Difractograma de la hematita sintetizada en la cual se observa en rojo la fase hematites Fe_2O_3 trigonal.

La Figura 4.11 hace referencia al difractograma de la lepidocrocita, en ella se observa como en análisis de la muestra se ha identificado lepidocrocita, en color rojo, y halita en color azul.

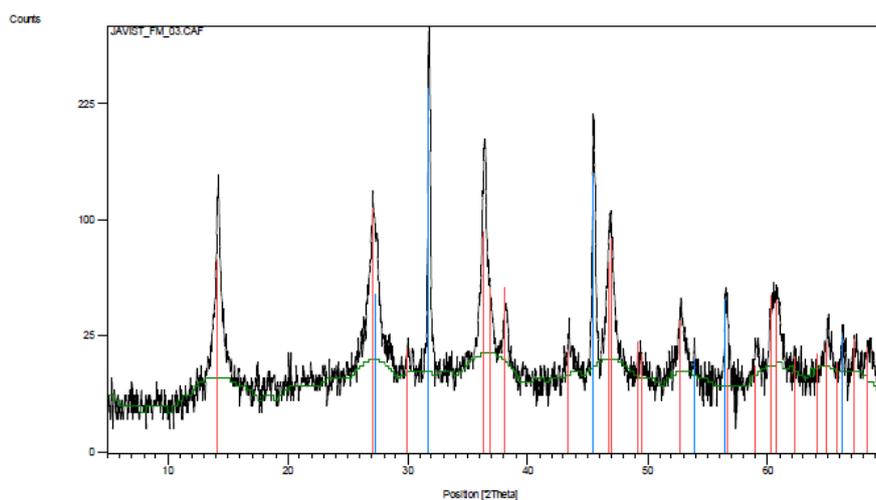


Figura 4.11. Difractograma de la lepidocrocita sintetizada en la cual se observa en rojo la fase Lepidocrocita $FeO(OH)$ ortorrómbico y en azul Halita $NaCl$ cúbico.

Cabe destacar que la presencia de $NaCl$ en la estructura de la lepidocrocita explica el hecho de que los materiales sintetizados a partir de este material añadan cloruro.

El difractograma de la magnetita recogido en la Figura 4.12 demuestra que el material obtenido sí es magnetita a pesar de que se generó por un aumento en el pH de la disolución durante la síntesis de lepidocrocita.

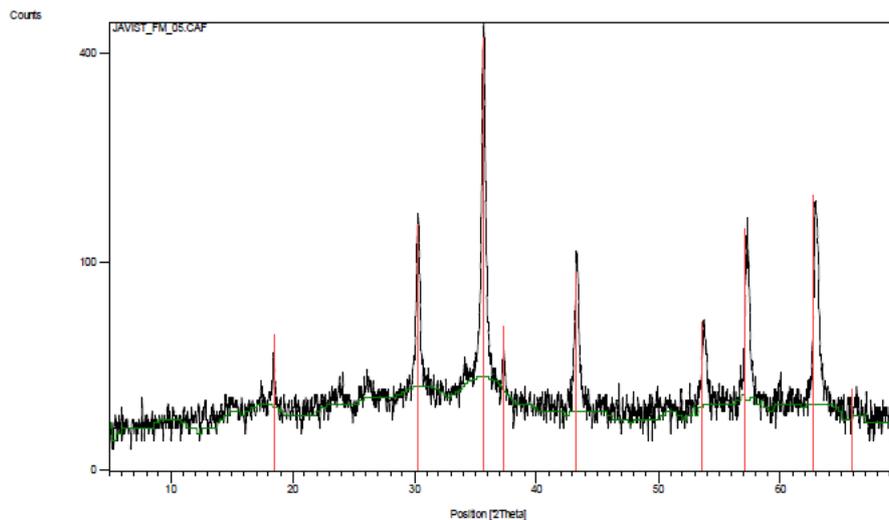


Figura 4.12. Difractograma de la magnetita sintetizada en la cual se observa en rojo la fase Magnetita Fe_3O_4 cúbico.

Una vez analizados los materiales base se procede a caracterizar la hematita y lepidocrocita soportados sobre arcilla, no obstante debido al tiempo de medición o a la cristalografía del material soporte no se ha conseguido apreciar las fases de hierro en los difractogramas. Únicamente se pueden ver en sus difractogramas Figura 4.13 y Figura 4.14 las fases de la arcilla.

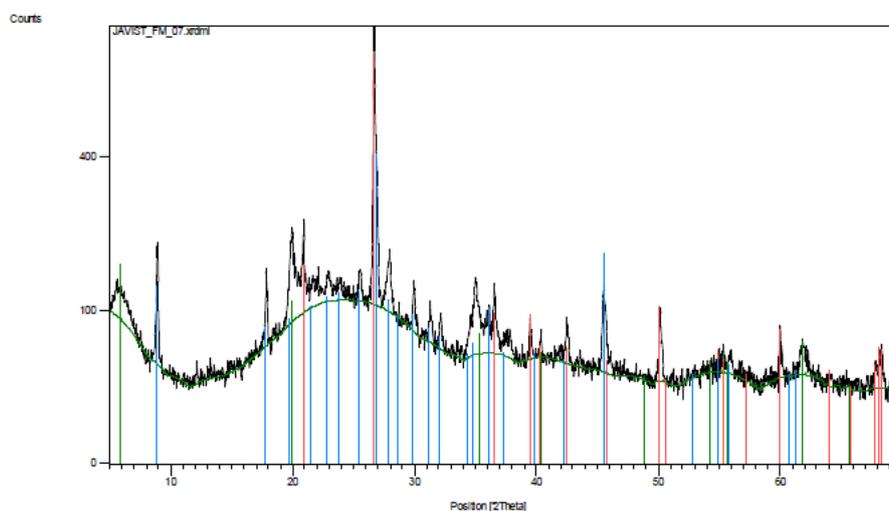


Figura 4.13. Difractograma de la hematita soportada en la cual se observa en rojo cuarzo SiO_2 trigonal, en azul filosilicatos del grupo de la mica o illita y en verde filosilicatos del grupo de la esmectita.

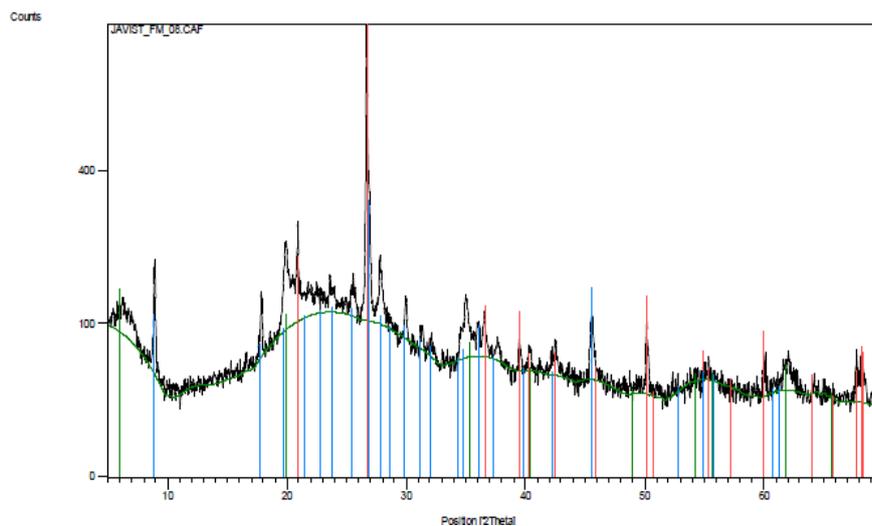


Figura 4.14. Difractograma de la lepidocrocita soportada en la cual se observa en rojo cuarzo SiO₂ trigonal, en azul filosilicatos del grupo de la mica o illita y en verde filosilicatos del grupo de la esmectita.

4.2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Una vez se dispone de la concentración de cada uno de los aniones gracias a la curva de calibrado, es preciso definir la capacidad de adsorción del material para cada uno de los aniones.

El parámetro de referencia que se emplea para la caracterización de un material que denota la idoneidad del mismo para su empleo como adsorbente es la capacidad de adsorción q (mg/g), que se define de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{W} \quad (10)$$

Donde V (L) es el volumen de disolución, W (g) es el peso de material seco, C_0 (ppm) y C_e (ppm) es la concentración inicial y de equilibrio respectivamente.

A su vez es preciso determinar la eficacia de eliminación que se define del siguiente modo:

$$E = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (11)$$

De este modo empleando la Ecuación 10 y la Ecuación 11 para cada material se obtienen los siguientes resultados. Se añade en el Anexo 1 los datos a partir de las cuales se han obtenido estas tablas.

Tabla 4.10. Capacidad de adsorción, mg/g, de cada material obtenida tras la aplicación de Ecuación 10.

Aniones	Arcilla	Lep.	Mag.	Mezcla hem- arcilla	Mezcla lep-arcilla	Hem. soportada	Lep. soportada
Fluoruro	0.199	-	-	0.087	0.087	0.198	0.19
Cloruro	-	-	-	-	-	-	-
Clorato-Nitrato	-	-	-	-	-	0.024	0.037
Fosfato-Sulfato	-	0.062	0.063	0.001	0.001	0.08	0.075

Tabla 4.11. Eficacia de eliminación, %, de cada material obtenida tras la aplicación de Ecuación 11.

Aniones	Arcilla	Lep.	Mag.	Mezcla hem- arcilla	Mezcla lep-arcilla	Hem. soportada	Lep. soportada
Fluoruro	100	-	-	87.61	100	85.71	78.61
Cloruro	-	-	-	-	-	-	-
Clorato-Nitrato	-	-	-	-	1.04	8.22	11.89
Fosfato-Sulfato	-	23.32	20.82	0.78	14	29.87	26.9

Evaluando la capacidad de adsorción y la eficacia de la arcilla se observa que esta es únicamente útil para la eliminación de fluoruro, obteniendo una eficacia de adsorción del 100 y una capacidad de adsorción lógica de acuerdo a lo descrito en el apartado 2.5. Antecedentes.

En el caso de la Lepidocrocita, tal y como se refleja en la bibliografía, es únicamente eficaz en la eliminación del par fosfato-sulfato. Si bien es cierto que no debería añadir más cantidad de ningún otro anión, debido al procedimiento de síntesis del material y al error introducido por la integración electrónica en los resultados aumenta la concentración del resto de aniones de la batería.

En lo que a la magnetita se refiere ocurre algo similar a lo de la lepidocrocita, es eficaz para la eliminación del par fosfato-sulfato pero debido al error introducido por la integración y al procedimiento de síntesis, el mismo que el de la lepidocrocita, aumenta la concentración del resto de iones de la batería.

Si graficamos la eficacia de eliminación de los óxidos sintetizados en la Figura 4.15 a simple vista se puede concluir que los óxidos son únicamente eficaces para la eliminación del par fosfato-sulfato, siendo la lepidocrocita mejor adsorbente que la magnetita con una eficacia de eliminación ligeramente inferior al 25%.

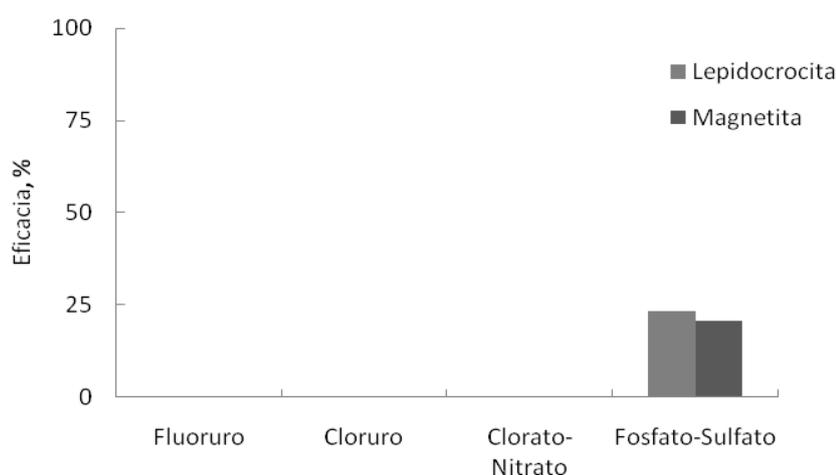


Figura 4.15. Eficacia de eliminación de los óxidos de hierro.

Analizando la capacidad de adsorción y la eficacia de la hematita soportada, se puede concluir que este material es adecuado para el tratamiento de agua al eliminar todos los aniones de la batería menos el cloruro, cuya concentración permanece invariable.

La misma conclusión se obtiene si se evalúan los datos referidos a la lepidocrocita soportada. En este caso, sí se observa una concentración final de cloruro mayor a la inicial debido a la cantidad de cloruro residual que permanece en la estructura del material.

Aún así, si evaluamos las eficacias de eliminación obtenidas para ambos materiales se observa que son muy similares aunque los de de la hematita son ligeramente superiores. Esto se puede observar claramente en la Figura 4.16, en la que se observa como ambos materiales son útiles para eliminar todos los aniones menos el cloruro y como la hematita soportada es mejor

adsorbente, tiene eficacias de eliminación mayores para todos los aniones menos el par clorato-nitrato.

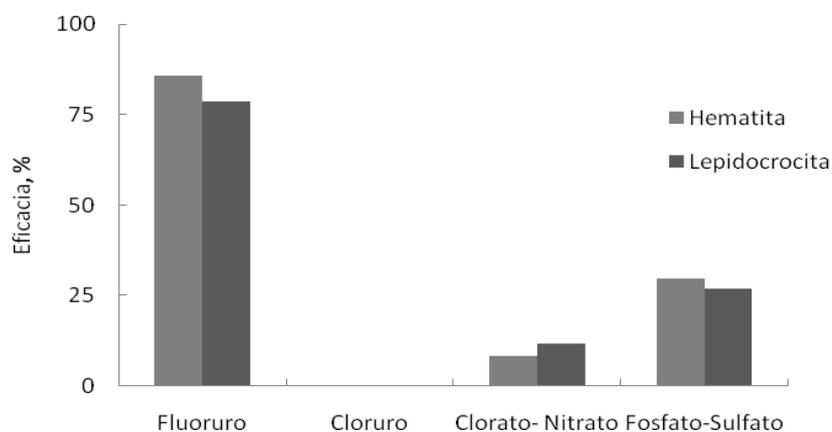


Figura 4.16. Eficacias de eliminación de los óxidos soportados.

Por último, haciendo referencia a los ensayos en los que se analiza la acción conjunta de la arcilla y el óxido de hierro añadidos por separado se puede concluir que cada material por separado mantiene sus propiedades, esto es la arcilla elimina fluoruro y el óxido elimina el par fosfato-sulfato, tal y como se observa si se analiza la Figura 4.17 en la que se recoge la eficacia de eliminación de las mezclas.

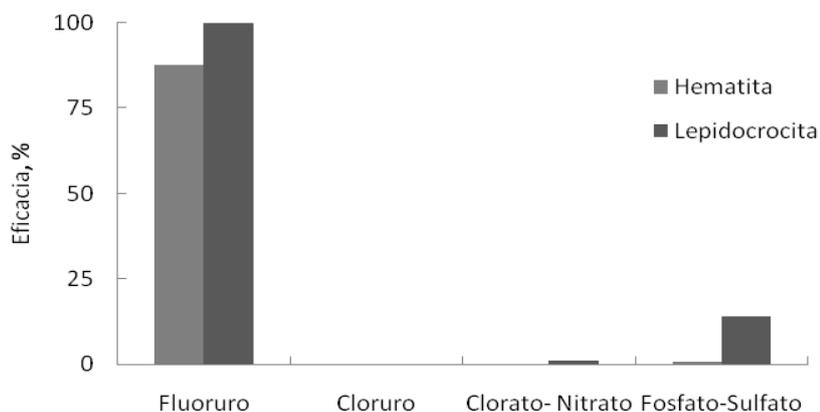


Figura 4.17. Eficacia de eliminación de las mezclas.

Esta suma de propiedades muy beneficiosa para la eliminación de fluoruro y fosfato y sulfato pero poco beneficiosa en lo que a la cantidad de cloruro se refiere ya que se produce una suma de la concentración de cloruro que añade la arcilla y la que añade el óxido, no como en el material soportado.

5. CONCLUSIONES

De la realización de este trabajo, el cual tiene como objetivo el uso de óxidos de hierro soportados en arcillas para la eliminación de aniones, se concluye lo siguiente:

Por un lado, se puede concluir que el correcto lavado de los óxidos sintetizados es esencial para obtener unos materiales adsorbentes en condiciones óptimas como se puede ver en los ensayos de la Figura 4.4.

Se observa a su vez, que el procedimiento de síntesis de los óxidos puede reducir la eficacia de eliminación debido a que existe cierta cantidad de cloruro residual que no se elimina con el lavado del material, tal y como se demuestra con la caracterización del material lepidocrocita Figura 4.11.

Por otro lado, evaluando la capacidad y eficacia del soporte se confirman los datos bibliográficos siendo la montmorillonita un mineral muy eficaz para la eliminación de fluoruro con una capacidad de 0.199mg/g y una eficacia de eliminación del 100%.

Se podría plantear incluso su utilización para este fin por separado pero en sería preciso encontrar un método de tratamiento o lavado en profundidad que manteniendo la capacidad de eliminación de fluoruro no añadiese ningún otro anión.

En lo que a los óxidos de hierro se refiere, queda demostrado que tanto la lepidocrocita como la magnetita son útiles para la eliminación del par fosfato-sulfato, obteniéndose una capacidad de 0.062mg/g y 0.063mg/g, respectivamente.

Por otro lado, se puede concluir que en el caso de las mezclas óxido-soporte se obtienen unas concentraciones finales en cada ensayo correspondientes a los efectos aportados por cada material.

Sin embargo, para los óxidos soportados se logran obtener unas capacidades y eficacias de eliminación mejoradas, superiores a la suma de las propiedades de los materiales de manera individual, encontrando un efecto sinérgico.

A pesar de los relativamente buenos resultados obtenidos con los óxidos y el soporte por separado, gracias a la comparativa entre los ensayos de mezcla y los ensayos en los que se soporta el material conjuntamente se concluye que material de óxido soportado sobre arcilla es el que mejores propiedades tiene.

Así, para el material de hematita soportada se obtiene una capacidad de 0.198mg/g para el fluoruro, 0.024mg/g para el par clorato-nitrato y 0.08mg/g para el par fosfato-clorato. En el caso de la lepidocrocita soportada las capacidades son 0.19mg/g, 0.037mg/g y 0.075mg/g, respectivamente.

Ambos materiales son útiles para eliminar todos los aniones introducidos menos del cloruro. La hematita soportada sobre arcilla presenta unas capacidades y unas eficacias ligeramente superiores. A su vez, cabe destacar que debido al método empleado para la síntesis de lepidocrocita, tanto el óxido solo como la mezcla añaden cloruro ya que como se ha indicado en diversos apartados de este trabajo existe cierta cantidad de cloruro residual que permanece en la estructura del material.

Este hecho junto con los mejores datos de eficacia y capacidad de adsorción obtenidos para la hematita-arcilla convierten a este material al mejor de los sintetizados para el fin de eliminar aniones del medio acuoso.

El Real Decreto 140/2003 establece que las cantidades de estos aniones que deben permanecer en el agua de consumo especialmente para el fluoruro han de ser bajas por lo que con estas capacidades quedaría asegurado que se cumplirían los requisitos de calidad de agua exigidos.

A pesar de que las fuentes bibliográficas consultadas plantean el uso de los óxidos de hierro o nanopartículas de hierro para la eliminación de metales pesados, en este trabajo se ha evaluado su eficacia para la eliminación de aniones. Los datos obtenidos que demuestran que estos materiales son válidos para su uso en el tratamiento de potabilización de agua.

No obstante, todavía queda gran cantidad de trabajo y muchos parámetros por evaluar para que estos materiales puedan convertirse en una alternativa viable.

Los resultados expuestos se han obtenido con una proporción hierro/soporte del 2%, así mismo no se ha evaluado la capacidad de regeneración de los materiales estudiados. Por ello se plantean otras vías de estudio complementarias como puede ser el análisis del efecto sobre la eficacia de eliminación de la relación hierro soporte o el método y eficacia de regeneración.

6. NOMENCLATURA

C_0	Concentración inicial	ppm
C_f	Concentración final	ppm
E	Eficacia de eliminación	%
V	Volumen disolución	L
Q	Capacidad de adsorción	mg/g
W	Peso sólido seco	g

7. BIBLIOGRAFÍA

Bhatnagar, A., Kumar E., Sillanpää, M., 2012, Fluoride removal from water by adsorption- A review, *Chem. Eng. J.*, 171, 811-840.

Blaney, L.M., Cinar, S., SenGupta, A.K., 2007, Hybrid anion exchanger for trace phosphate removal from water and wastewater, *Water. Res.*, 41, 1603-1613.

Borggaard, O.K., 1983, Effect of surface area and mineralogy of iron oxides on their surface charge and anion-adsorption, *Clays Clay. Miner.*, 31, 230-232.

Chen, N., Zhang, Z., Feng, C., Zhu, D., Yang, Y., Sugiura, N., 2011, Preparation and characterization of porous granular ceramic containing dispersed aluminum and iron oxides as adsorbents for fluoride removal from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.*, 186, 863-868.

Daou, T.J., Begin-Colin, S., Grenèche, J.M., Thomas, F., Derory, A., Bernhardt p. et al., 2007, Phosphate adsorption properties of magnetite-based nanoparticles, *Chem. Mater.*, 19, 4494-4505.

Guggenheim, S., Martin, R.T., 1995, Definition of clay and clay mineral: Joint report of the AIPEA and CSM nomenclature committees, *Clay Miner.*, 30, 257-259.

Horányi, G., Joó, P., 2000, In situ study of the specific adsorption of $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ ions on hematite by radiotracer technique, *J. Colloid Interface Sci.*, 227, 206-211.

Johnson, P.D., Girinathannair, P., Ohliger, K.N., Ritchie, S., Teuber, L., Kirby, J., 2008. Enhanced Removal of heavy metals in primary treatment using coagulation and flocculation. *Water Environ. Res.*, 80(5) 472-479.

Knoerr, R., Brendlé, J., Lebeau, B., Demais, H., 2013, Preparation of ferric oxide modified diatomite and its application in the remediation of As(III) species from solution, *Micro. Meso. Mater.*, 169, 185-191.

Kim, J., Li, W., Philips, B.L., Grey, C.P., 2011, Phosphate adsorption on the iron oxyhydroxides goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), akaganeite ($\beta\text{-FeOOH}$), and lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$): a ^{31}P NMR Study, *Energy Environ. Sci.*, 4, 4298-4305.

Kumar, E., Bhatnagar, A., Hogland, W., Marques, M., Sillanpää, M., 2014. Interaction of inorganic anions with iron-mineral adsorbents in aqueous media- A review, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 203, 11-21.

Larraza, I., López-González, M., Corrales, T., Marcelo, G., 2012, Hybrid materials: Magnetite-Polyethylenimine-Montmorillonite, as magnetic adsorbents for Cr(VI) water treatment, *J. Colloid Interface Sci.*, 385, 24-33.

Li, X., He, K., Pan, B., Zhang, S., Lu, L., Zhang, W., 2012, Efficient As(III) removal by macroporous anion exchanger-supported Fe-Mn binary oxide: Behavior and mechanism, *Chem. Eng. J.*, 193-194, 131-138.

Noubactep, C., 2010, Metallic iron for safe drinking water worldwide, *Chem. Eng. J.*, 165, 740-749.

Noubactep, C., 2013, Metallic iron for water treatment: A critical review, *Clean Soil Air Water*, 41(7), 702-710.

Poursaberi, T., Hassanisadi, M., Torkestani, K., Zare, M., 2012, Development of zirconium (IV)-metalloporphyrin grafted Fe₃O₄ nanoparticles for efficient fluoride removal, *Chem. Eng. J.*, 189-190, 117-125.

Schwertmann, U., Cornell, R.M., 2000, *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*, 2 Edition Wiley-Vch. Weinheim.

Teutli-Sequeira, A., Martínez-Miranda, V., Solache-Ríos, M., Linares-Hernández, I., 2013, Aluminium and lanthanum effects in natural materials on the adsorption of fluoride ions, *J. Fluor. Chem.*, 148, 6-13.

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, *Sci. Environ.*, 424, 1-10.

Zelmanov, G., Semiat, R., 2013, Selenium removal from water and its recovery using iron (Fe³⁺) oxide/hydroxide-based nanoparticles sol (nanoFe) as an adsorbent, *Sep. Purif. Technol.*, 103,167-172.

Páginas web:

BOE

http://www.boe.es/diario_boe/txt.php?id=BOE-A-2003-3596 02/06/2014

Cromatografía

<http://www.teknokroma.es/es/Productos/cromatografia-de-hplc/5/cromatografia-ionica/45/792/icsep-ansc.aspx> 28/05/2014

Datos sobre Montmorillonita

<http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=ES&language=es&productNumber=281522&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2F281522%3Flang%3Des> 21/05/2014

Guías para la calidad del agua potable

http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/es/ 16/05/2014

Potabilización del agua

<http://www.consorcioedeaguas.com/web/CicloAgua/ciclodelagua.aspx?id=potabilizacion> 25/05/2014

ANEXO 1.

A continuación se incluyen los datos partir de los cuales se han generado las Tablas 4.10 y 4.11, que incluyen la concentración inicial y final para cada ensayo realizado.

Tabla 1. Capacidad de adsorción y eficacia de la arcilla Montmorillonita k 10.

Aniones	C ₀ , ppm	C _t , ppm	q, mg/g	Eficacia, %
Fluoruro	9.95	0	0.199	100
Cloruro	9.936	24.693	-	-
Clorato- Nitrato	10.748	12.429	-	-
Fosfato -Sulfato	11.541	19.293	-	-

Tabla 2. Capacidad de adsorción y eficacia de la lepidocrocita.

Aniones	C ₀ , ppm	C _t , ppm	q, mg/g	Eficacia, %
Fluoruro	9.95	11.37	-	-
Cloruro	9.94	13.80	-	-
Clorato- Nitrato	10.75	12.86	-	-
Fosfato-Sulfato	11.54	8.85	0.062	23.32

Tabla 3. Capacidad de adsorción y eficacia de la magnetita.

Aniones	C ₀ , ppm	C _t , ppm	q, mg/g	Eficacia, %
Fluoruro	9.95	11.09	-	-
Cloruro	9.94	13.85	-	-
Clorato-Nitrato	10.745	11.02	-	-
Fosfato-Sulfato	11.54	9.14	0.063	20.82

Tabla 4. Capacidad de adsorción y eficacia de la hematita soportada.

Aniones	C ₀ , ppm	C _t , ppm	q, mg/g	Eficacia, %
Fluoruro	9.93	1.42	0.198	85.71
Cloruro	10.37	10.81	-	-
Clorato-Nitrato	12.65	11.61	0.024	8.22
Fosfato-Sulfato	11.52	8.08	0.080	29.87

Tabla 5. Capacidad de adsorción y eficacia de la lepidocrocita soportada.

Aniones	C ₀ , ppm	C _t , ppm	q, mg/g	Eficacia, %
Fluoruro	9.93	2.12	0.190	78.61
Cloruro	10.37	14.01	-	-
Clorato- Nitrato	12.65	11.14	0.037	11.89
Fosfato-Sulfato	11.52	8.42	0.075	26.90

Tabla 6. Capacidad de adsorción y eficacia de la mezcla arcilla- hematita.

Aniones	C₀, ppm	C_t, ppm	q, mg/g	Eficacia, %
Fluoruro	9.93	1.23	0.087	87.61
Cloruro	10.37	24.35	-	-
Clorato-Nitrato	12.65	70	-	-
Fosfato-Sulfato	11.52	11.43	0.001	0.78

Tabla 7. Capacidad de adsorción y eficacia de la mezcla arcilla- lepidocrocita.

Aniones	C₀, ppm	C_t, ppm	q, mg/g	Eficacia, %
Fluoruro	9.93	0.00	0.191	100.00
Cloruro	10.37	33.42	-	-
Clorato-Nitrato	12.65	12.51	0.003	1.04
Fosfato-Sulfato	11.52	9.91	0.031	14.00