

Modificación de carbón activado y zeolita natural para la remoción de Sulfato de Perfluorooctano del agua.

Activated carbon and natural zeolite modification for the removal of Perfluorooctane Sulfonate from water.

Camilo Serrano Fuentes¹, Martha L. Otero López², Z. Carolina Leyva Inzunza¹

¹ Laboratorio Nacional de Ciencia, Tecnología y Gestión Integrada del Agua (LNAGUA), CICATA-IPN (Unidad Legaria), Calz Legaria 694, Col. Irrigación, Miguel Hidalgo, 11500 Ciudad de México, Tel. 5557296000, camilosf.92@gmail.com, carolina.leyva.inz@gmail.com

² Universidad Autónoma Metropolitana (Unidad Iztapalapa), Av. San Rafael Atlixco 186, Leyes de Reforma 1ra Secc, Iztapalapa, 09340 Ciudad de México, Tel. 5558044600, marthaot@gmail.com

Palabras clave: carbón activado, sulfonato de perfluorooctano, zeolita

Keywords: activated carbon, perfluorooctane sulfonate, zeolite

INTRODUCCIÓN

Los contaminantes emergentes están constituidos por una amplia clase de productos químicos ampliamente utilizados en la vida cotidiana, como fragancias sintéticas, filtros UV, antisépticos, antioxidantes y repelentes de insectos. El sulfonato de perfluorooctano (PFOS) es uno de los microcontaminantes más estudiados, debido a sus potencialmente altos efectos cancerígenos en humanos, persistencia y estabilidad en medios acuáticos. En México, este compuesto no está regulado y los estudios relacionados con su detección y remoción de cuerpos de agua son limitados. Los estudios de métodos de adsorción en materiales para la remoción de este compuesto del agua, han ido aumentando en la comunidad científica, debido a la eficiencia para eliminar este compuesto sin productos secundarios involucrados. En este trabajo se obtuvieron materiales potenciales para la remoción de este contaminante a partir de zeolitas modificadas y carbón activado.

METODOLOGÍA

Modificación de la zeolita natural.

Se empleó un método descrito por Chao y Chen para la modificación de zeolita con Bromuro de Hexadeciltrimetilamonio (HDTMA), el cual se describe a continuación (Chao y Chen, 2012). La zeolita, tipo Clinoptilolita (5,0 g) y el HDTMA (2,5 g) se colocaron en un vaso de precipitados y luego se añadió agua mili-Q hasta 200 ml. La capacidad de intercambio catiónico externo (ECEC) de la clinoptilolita se determinó mediante el método de Ming y Dixon (Ming y Dixon, 1987) y fue de 0.28 mmolM⁺/100g, este valor representa la capacidad de la zeolita para intercambiar sus cationes externos (Na⁺, Ca²⁺, etc.) por otros iones con la misma carga y es importante estimar la magnitud del intercambio en la superficie de la zeolita; se utilizó Plasma Acoplado Inductivamente con Espectrometría de Emisión Óptica (ICP-OES, Perkin - Elmer Optima 8000) para la determinación de ECEC, monitorizando Na⁺. La concentración micelar crítica (CMC) de HDTMA es aproximadamente 0,9 mmolL⁻¹, por lo tanto, la concentración añadida de

HDTMA fue mayor que la CMC y la ECEC de la zeolita, asegurando una saturación completa de los sitios externos de intercambio catiónico de esta. La solución se agitó durante 24 h a 25 °C y luego se pasó a través de un papel de filtro. El sólido se enjuagó con 500 mL de agua desionizada. Finalmente se colocó el sólido en horno a 70 °C durante 6 h para obtener el compuesto Clinop_HDTMA.

Modificación de carbón activado.

Con el objetivo de recubrir el carbón activado (GAC) con quitosano (CH), se vertieron 5,0 g de carbón activado en ácido oxálico 0,2 M durante 4 h. El carbón activado se lavó con agua desionizada después de la filtración y se secó en un horno a 70 °C durante 12 h. Luego, se añadieron 2,5 g de quitosano (Sigma - Aldrich, peso molecular medio) a 250 ml de solución de ácido oxálico 0,2 M con agitación continua a 45°C para formar un gel viscoso. Se añadieron lentamente alrededor de 5,0 g de carbón activado tratado con ácido al gel de quitosano y se agitó durante 12 h a 45 °C. Las perlas de carbón activado cubierto con quitosano, se prepararon mediante la adición gota a gota de una mezcla de gel de carbón activado en un baño de precipitación de NaOH 0,7 M y se lavaron varias veces con agua desionizada hasta un pH neutro. Las perlas se secaron en una estufa a 50 °C (Hydari y col. 2012).

Análisis de PFOS mediante UPLC-QDa.

Para la detección de PFOS se utilizó un método de gradiente, con fases móviles de acetato de amonio y metanol 2 mM. Con estas condiciones, se obtuvieron los cromatogramas, curvas de calibración y espectro de masas para PFOS. Para la determinación cuantitativa de PFOS, el voltaje del cono del espectrómetro de masas, se optimizó a 50 V para transmitir el ion $[M-H]^-$ ($m/z = 499$).

Estudio de la cinética de adsorción de PFOS.

Se realizaron experimentos para estudiar de cinética de adsorción para cada material de partida (GAC, Clinop.) y modificado (GAC_CH, Clinop_HDTMA). Las pruebas se realizaron en batch, agregando 250 mg (m1) y 500 mg (m2) de cada material adsorbente en 25 mL, con concentración inicial de PFOS de 1 mgL⁻¹. Todos los experimentos se realizaron en un agitador Wrist-Action®. La temperatura se controló a 25 °C y el pH se mantuvo en 7.0. Se tomaron alícuotas de 300 µl en cortos intervalos de tiempo durante 30 h y se pasaron a través de filtros de jeringa (0,22 µm). Las muestras recolectadas de los experimentos se midieron mediante un sistema UPLC-QDa para determinar las concentraciones de PFOS en solución. En este trabajo, se aplicaron tres modelos cinéticos para estudiar la cinética del proceso de adsorción: pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y difusión intrapartículas (Hydari y col. 2012).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

ATR-IR.

La **Figura 1a** muestra una comparación entre los espectros IR-ATR de los materiales de partida (Clinoptilolita y HDTMA) y el material modificado Clinop_HDTMA. Los cambios de bandas de absorción en el nuevo material evidencian la presencia del tensoactivo en la estructura del material.

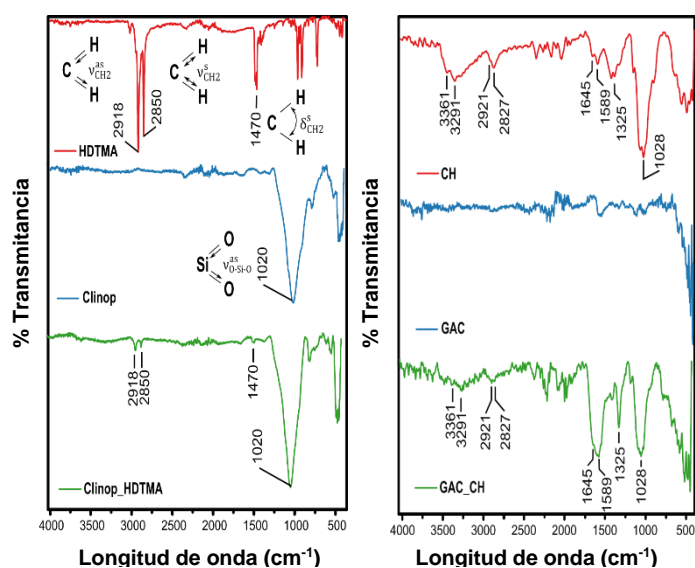


Figura 1. Comparación de espectros IR: a) HDTMA, Clinoptilolita, Clinop_HDTMA. b) Quitosano, GAC, GAC_CH.

Las bandas atribuidas al HDTMA (2918 cm⁻¹, 2850 cm⁻¹ y 1470 cm⁻¹) aparecen en el espectro de Clinop_HDTMA como evidencia de la modificación superficial de la Clinoptilolita con el surfactante.

En la **Figura 1b** se muestra una comparación de los espectros infrarrojos de carbón activado y modificado con quitosano. El carbón activado incorporó el quitosano de peso molecular medio. Los espectros del material de partida no muestran ninguna señal porque el carbono adsorbe toda la longitud de onda, debido a su color negro. Sin embargo, el espectro del carbono modificado, muestra bandas características de quitosano.

Potencial Z.

Las mediciones del Potencial Zeta de la zeolita inicial y modificada mostraron un aumento de la carga neta superficial, de -17,09 mV a 21,30 mV, cuando la zeolita se trató con HDTMA. Hecho que también es evidencia de la modificación.

Cinética de adsorción.

La cinética de adsorción de PFOS se evaluó tanto en los materiales de partida, como en los modificados. En la **Figura 2** se pueden observar las dependencias del porcentaje de

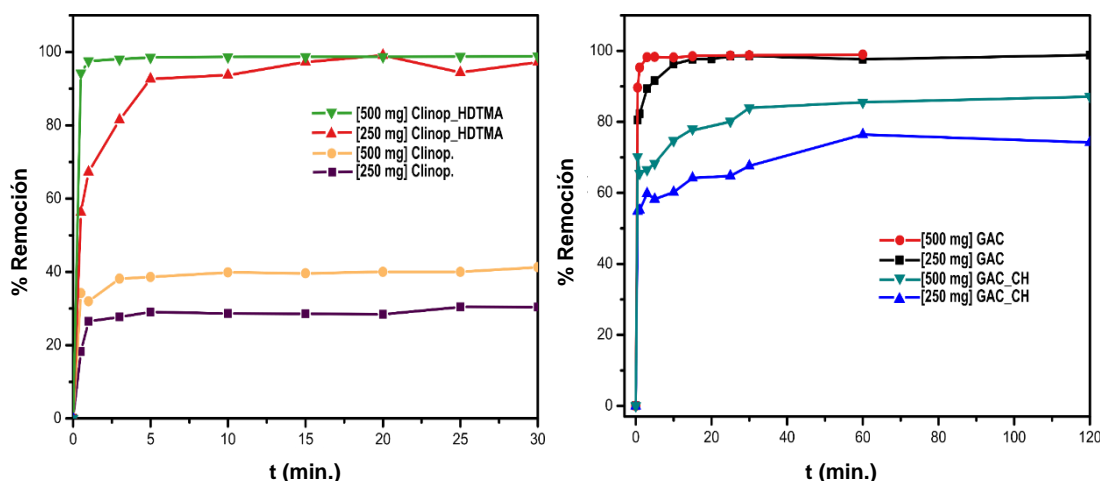


Figura 2. Porcentaje de remoción en función del tiempo: a) Clinoptilolita, Clinop_HDTMA; b) GAC, GAC_CH

remoción de PFOS con el tiempo de interacción y la masa de sustrato. De las pruebas de adsorción se puede concluir que ambos materiales adsorben las sustancias de interés. La clinoptilolita tiene poca capacidad de adsorción para PFOS debido a su carga superficial

negativa, alrededor del 30% y 40% con 250 mg y 500 mg de adsorbente, respectivamente, como se puede observar en la **Figura 2a**. Sin embargo, la Clinoptilolita modificada aumenta su capacidad de adsorción, eliminando alrededor del 100% del contaminante de la solución. Este hecho podría atribuirse al aumento de la carga superficial, de valores negativos a positivos, debido al incremento de posibles interacciones electrostáticas entre la cabeza aniónica del tensoactivo y la superficie de la zeolita modificada. Además, fue suficiente con 250 mg de Clinop_HDTMA para eliminar más del 99% de PFOS en solo 15 minutos.

La **Figura 2b** muestra la dependencia de la eficiencia de remoción con el tiempo y la masa de sustrato cuando se emplean GAC y GAC_CH como adsorbentes. En este caso, el PFOS, además de interactuar con las cargas positivas en la superficie del GAC, puede establecer adicionalmente enlaces por puentes de hidrógeno con los grupos hidroxilo presentes en la superficie del GAC, resultando en una mayor adsorción de esta molécula. Por otro lado, la disminución en la adsorción de PFOS cuando se usa el compuesto GAC_CH puede atribuirse, entre otros factores, a que también se pueden establecer enlaces de hidrógeno entre los grupos NH₂ del quitosano y los grupos hidroxilo en la superficie de GAC, limitando al PFOS a solo interactuar con los sitios con densidad de carga positiva en la superficie y reduciendo así la capacidad de adsorción del material.

En todos los casos, se pudo comprobar que la cinética de adsorción está regulada por una cinética de pseudo-segundo orden, indicando que el paso determinante en la velocidad de adsorción es el traslado del adsorbato desde el seno de la solución a la superficie del material adsorbente. Hecho que se vio reflejado en los elevados coeficientes de ajuste ($R^2 = 0.999$) para dicho modelo.

CONCLUSIONES

Se obtuvo un material funcional para la remoción de PFOS del agua introduciendo, en una zeolita natural (tipo Clinoptilolita), una modificación con HDTMA. Con GAC como material de partida, se obtuvo un compuesto mediante una modificación con quitosano, para la eliminación de PFOS del agua. Los materiales Clinop_HDTMA y GAC removieron el PFOS con una elevada eficiencia (~ 100%). De acuerdo con estudios de cinética de adsorción, el paso determinante de la velocidad del proceso de adsorción en la todos los materiales utilizados, está determinado por una cinética de pseudo-segundo orden.

REFERENCIAS

Hydari, S.; Sharififard, H.; Nabavinia, M.; Parvizi, M. (2012); *A comparative investigation on removal performances of commercial activated carbon, chitosan biosorbent and chitosan/activated carbon composite for cadmium*. Chemical Engineering Journal. 194: 276-282.

Ming, D. W.; J. B. Dixon. (1987); *Quantitative Determination of Clinoptilolite in Soils by a Cation-Exchange Capacity Method*. Clays & Clay Minerals. 35(6): 463–68.

Shen, M.; Wang, Chao. (2017); *Perfluorooctane sulfonate adsorption on powder activated carbon: Effect of phosphate (P) competition, pH, and temperature*. Chemosphere. 182: 215-222.