

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE BIOSORBENTES BASADOS EN COMPÓSITOS DE MWCNT-MAGNETITA- HIDROXIAPATITA Y SU POTENCIAL APLICACIÓN EN LA REMOCIÓN DE METALES PESADOS

Golfer Muedas Taipe^{*a}, Andrea Leticia Almandoz Landa^a,
Fátima Amanda Santillán Espinoza^a

RESUMEN

En el presente estudio, se prepararon nuevos biosorbentes basados en compósitos de magnetita (Fe_3O_4), hidroxiapatita (HAp) y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT). Los materiales preparados fueron caracterizados mediante técnicas de dispersión dinámica de luz (DLS) espectroscopía infrarroja (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM), magnetometría de muestra vibrante (VSM), espectroscopía Raman y voltamperometría de onda cuadrada. La magnetita sintetizada presentó un comportamiento ferromagnético. La HAp tuvo menor tamaño mediante la síntesis hidrotermal. Además, se evaluó el posible uso del compósito que involucraba a los tres materiales de partida (Fe_3O_4 /MWCNT/HAp) en la remoción de un metal pesado como As(V) en solución acuosa, teniendo en cuenta la influencia de factores como pH, masa de adsorbente y tiempo de contacto. Se obtuvo los valores máximos de porcentaje de remoción de este metal (mayor a 85 %) a condiciones de pH 6, dosis de adsorbente de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ y un tiempo de contacto de 2 h.

Palabras clave: compósitos, magnetita, hidroxiapatita, nanotubos de carbono de pared múltiple, remoción.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF BIOSORBENTS BASED ON MWCNT-MAGNETITE-HYDROXYAPATITE COMPOSITES AND ITS POTENTIAL APPLICATION IN THE REMOVAL OF HEAVY METALS

ABSTRACT

In the present study, new biosorbents based on magnetite (Fe_3O_4), hydroxyapatite (HAp) and multiple-walled carbon nanotubes (MWCNT) composites were prepared. The materials were characterized by dynamic light scattering (DLS), infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), vibrating sample magnetometry (VSM), raman spectroscopy

^{*a}Escuela Profesional de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Lima 25, Perú. E-mail: gmuedast@uni.edu.pe

and square wave voltammetry (SWV). The synthesized magnetite presented a ferromagnetic behavior. HAp was smaller by hydrothermal synthesis. In addition, the possible use of the composite involving the 3 starting materials (Fe₃O₄/MWCNT/HAp) in the removal of a heavy metal such as As(V) in aqueous solution was evaluated, taking into account the influence of factors such as pH, adsorbent mass and contact time. The maximum values of percentage of removal of this metal (greater than 85 %) were obtained under conditions of pH 6, adsorbent dose of 0.5 g L⁻¹ and a contact time of 2 hours.

Key words: composites, magnetite, hydroxyapatite, multi-walled carbon nanotubes, arsenic, removal.

INTRODUCCIÓN

Los metales pesados son altamente perjudiciales para la salud humana¹, incluso a bajas concentraciones debido a su bioacumulación. La variedad de técnicas y procesos de tratamiento químico desarrollados para eliminar a los metales pesados del agua contaminada incluyen principalmente a los procesos de: precipitación², intercambio de iones³, nanofiltración y ósmosis inversa⁴, sin embargo, la adsorción se presenta como una mejor alternativa debido a su bajo costo, alta eficiencia, baja probabilidad de formación de productos secundarios y una alta posibilidad de reuso de los materiales adsorbentes⁵.

El uso de partículas magnéticas es un recurso muy utilizado y atractivo por la facilidad de poder usarlos y recuperarlos mediante un campo magnético externo y por su comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente con alta magnetización de saturación², por ello, la magnetita está siendo usada en trabajos que involucran la remoción de metales pesados tóxicos provenientes de terrenos mineros o muy alejados, que es una problemática actual y de gran interés⁶.

La hidroxiapatita ya antes ha sido utilizada en diferentes ámbitos como: producción de materiales fluorescentes⁷, portadores de fármacos⁸, aplicaciones en el campo de biomedicina⁹ y medioambiental¹⁰. Estos usos mencionados se producen debido a que posee ciertas propiedades como: alta estabilidad, compatibilidad ambiental, alta área superficial, actividad fotocatalítica¹¹.

Por otra parte, los nanotubos de carbono (CNT), representan materiales de interés actual utilizados como complementos¹² (recipientes con filtros basados en nanotubos de carbono) o en la elaboración de materiales aplicados al tratamiento de una amplia variedad de contaminantes debido a que las nanoestructuras de carbón presentes en ellos le conferirían una mayor superficie de contacto con el contaminante. Estudios revelan la preferencia de utilizar nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) sobre los de pared simple, debido a que estos últimos presentan fuertes tendencias hacia una aglomeración, lo cual disminuiría su efectividad como material adsorbente¹³.

Finalmente, en este trabajo se ha realizado la síntesis de magnetita (Fe_3O_4) recubierta con citrato, síntesis de la hidroxiapatita (HAp) y la preparación de diferentes biosorbentes (compósitos) basados en la combinación de los materiales de partida mencionados, con el fin de poder aplicarlas en la resolución y mejora de problemas relacionados con la calidad del agua.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales

Los reactivos $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NH_4OH y citrato de sodio y N_2 ultrapuro fueron utilizados en la síntesis de la magnetita. El $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, NH_4OH , H_3PO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ fueron utilizados por diversos métodos para la síntesis de la hidroxiapatita (HAp) y la preparación de los compósitos. Todos los reactivos químicos usados en las síntesis fueron de grado analítico y adquiridos en Merck Peruana S.A. Los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNCT), utilizados en este trabajo, son de uso comercial y fueron suministrados por Sigma-Aldrich Co., Ltd, Estados Unidos.

Síntesis de magnetita mediante coprecipitación y estabilización con citrato²

La magnetita fue sintetizada utilizando al $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ como precursores metálicos. La preparación consistió básicamente en la precipitación a partir de la mezcla de cloruros (relación molar $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$ de 2:1) añadiendo gota a gota NH_4OH al 25 % (10 mL) en agitación continua. El NH_4OH fue utilizado como agente precipitante. La mezcla resultante se lavó cuatro veces con agua ultrapura, se dejó en reposo y finalmente se separó el precipitado de color negro (magnetita) utilizando un campo magnético externo de un imán. La magnetita obtenida se secó durante 1 h a 100 °C. El agua utilizada para la preparación de la mezcla de cloruros y para el recubrimiento con citrato fue sometida a una atmósfera inerte de N_2 durante 1 h a 25 °C. Para la estabilización con citrato, la magnetita se dispersó en 50 mL de agua ultrapura y se sometió a un baño de ultrasonido durante 5 min. La dispersión obtenida se sometió a un baño María a 70 °C, en esas condiciones, se añadió gota a gota 10 mL de citrato de sodio 0,1 M y se dejó enfriar, manteniendo la agitación por 12 h. La magnetita estabilizada se separó por decantación con ayuda de un imán. Finalmente, se hicieron lavados con agua ultrapura, hasta llevarlo a neutralidad y el material obtenido se secó en estufa.

Preparación de hidroxiapatita mediante método químico¹⁴

Se prepararon soluciones de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,33 M y de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 0,12 M. La solución de amonio se adicionó gota a gota sobre la solución de calcio bajo agitación continua durante 1 h a 90 °C. Luego de este tiempo, se añadió por goteo 5 mL de NH_4OH al 25 % y se dejó en reposo durante 10 días para la precipitación de la hidroxiapatita. El precipitado obtenido se separó por centrifugación, luego se lavó cuatro veces con agua ultrapura y se secó a 250 °C durante 1 h. Finalmente, el precipitado se calcinó a 1000 °C durante 3 h.

Preparación de hidroxiapatita mediante método sol-gel¹⁵

Se prepararon soluciones de H_3PO_4 0,6 M y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1,0 M, las cuales fueron mezcladas a una velocidad de 1,5 mL/min, en agitación continua durante 1 h a 90 °C, luego de ello se agitó la mezcla durante 1 h adicional hasta completar la reacción. La mezcla resultante se dejó en reposo por 72 h para la precipitación, luego de ello, se procedió a lavar con abundante agua ultrapura hasta neutralidad (pH= 7). Finalmente, el polvo de hidroxiapatita se llevó a la mufla a 1000 °C durante 3 h.

Preparación de hidroxiapatita mediante método hidrotermal¹⁶

Se prepararon soluciones de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,01 M y $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,0133 M, las cuales fueron mezclados en agitación constante durante 10 min. Luego de ello, se añadió lentamente 15 mL de una solución de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 0,006 M bajo agitación vigorosa. La mezcla resultante se llevó a una autoclave de acero a 150 °C durante 24 h (tratamiento hidrotermal) y el producto obtenido se centrifugó a 15000 rpm durante 10 min. El precipitado se lavó con agua ultrapura tres veces y finalmente se secó a 100 °C durante 1 h.

Síntesis de compuesto Fe₃O₄/HAP¹⁷

Se preparó una solución acuosa de 1,85 mmol de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 37,0 mmol de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a la cual se le agregó 12 mL de NH_4OH bajo agitación constante. A esta mezcla se le agregó ácido cítrico 0,1 M (pH=10), bajo calentamiento de 90 °C y atmósfera inerte de N_2 . El sólido resultante fue obtenido mediante separación con un imán, fue lavado con agua ultrapura y se dejó en reposo durante 10 min. Luego de ello, se adicionó 100 mL de una solución de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1:1 (pH= 11) en agitación continua durante 30 min. La mezcla resultante se sometió a calentamiento a 90 °C durante 2 h. Terminado este proceso, se dejó envejecer el producto por un periodo de 12 h a temperatura ambiente. Finalmente, el compuesto obtenido se filtró varias veces con agua ultrapura hasta llegar a neutralidad y fue secado al vacío.

Síntesis de compuesto Fe₃O₄/MWCNT

Se dispersó 250 mg de MWCNT en una solución acuosa de 1,85 mmol de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 37,0 mmol de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Luego de ello, se agregó 12 mL de NH_4OH , bajo agitación constante; a la mezcla obtenida se le agregó $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 0.1 M (pH= 10) bajo atmósfera inerte de N_2 y en calentamiento a 90 °C. El sólido resultante fue separado por decantación con ayuda de un imán y luego fue lavado con agua ultrapura.

Síntesis de compuesto Fe₃O₄/MWCNT/HAP

Para la preparación del compuesto $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}/\text{HAP}$ se utilizó la $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}$ preparado anteriormente. A este compuesto se le añadió 100 mL de solución de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1:1 (pH= 11) bajo agitación constante durante 30 min. La mezcla resultante se sometió a calentamiento a 90 °C durante 2 h. Una vez terminado el proceso se dejó envejecer el producto por un aproximado de 12 h a temperatura ambiente. El producto obtenido se filtró varias veces con agua ultrapura hasta llegar a neutralidad para luego ser llevado al vacío y posteriormente a la estufa a 150 °C.

Caracterización de los materiales

Las propiedades magnéticas de los materiales fueron analizados mediante un magnetómetro de muestra vibrante (VSM), construido en el Laboratorio de Materiales Nanoestructurados de la Universidad Nacional de Ingeniería, Perú. Los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) fueron obtenidos usando un espectrómetro de reflectancia total atenuada (ATR, IR-Prestige 21, Shimadzu, Europa) en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} . Asimismo, los grupos funcionales presentes en los diversos materiales sintetizados fueron obtenidos a partir del espectro Raman utilizando un espectrómetro Raman (XploRA, HORIBA Scientific, Francia) con láser de 532 o 785 nm. La morfología y microestructuras de la superficie de los materiales sintetizados y perlas preparadas fueron examinados utilizando el microscopio electrónico de barrido (SEM EVO MA10, Zeiss, Alemania). Las medidas voltamperométricas se realizaron con un potencióstato/galvanostato PalmSens[®] y una celda convencional de tres electrodos: electrodo de trabajo: carbón vítreo, electrodo auxiliar: alambre de platino y electrodo de referencia: electrodo Ag/AgCl saturado con KCl. Como electrolito se utilizaron buffer de fosfato.

Pruebas de remoción de metales pesados usando el compósito Fe₃O₄/MWCNT/HAp

Para este caso, se escogió al As(V) dado que es uno de los metales pesados más contaminantes y de actual interés en la comunidad científica.

La remoción del As(V) se realizó utilizando como adsorbente al compósito de Fe₃O₄/MWCNT/HAp. Esto se debe a que la hidroxiapatita mejora la preferencia de un compuesto a la adsorción de metales y la magnetita le conferiría la capacidad de recuperación y un posible reuso¹⁸.

Se evaluó el efecto de pH, para lo cual se utilizó una solución de As(V) 1 mg/L en un rango de pH de 6 a 11, a las cuales se le añadió 10 mg de compósito y se dejó en agitación por 4 h, pasado este tiempo se midió la concentración remanente. Se evaluó el efecto de tiempo de contacto, para lo cual se utilizó 20 mL de una solución de arsénico 1 mg/L y se le añadió 10 mg de compósito, se dejó agitando durante 4 h y luego se midió la concentración remanente. Se evaluó el efecto de masa de adsorbente, para lo cual se trabajó con 20 mL de una solución de arsénico 1 mg/L y se agregó 1,5; 6,2; 10,9; 15,6 y 22,1 mg de compósito y se dejó agitando durante 4 h.

Las concentraciones iniciales y remanente (en todas las pruebas) fueron medidas utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica (AA). Luego de cada proceso de remoción realizado, los materiales fueron recuperados con un imán mediante procesos de decantación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de magnetita

Al utilizar la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS) para la magnetita estabilizada con citrato, se obtuvieron partículas con un diámetro efectivo de 113,9 nm y una polidispersidad de 0,229 (figura 1).

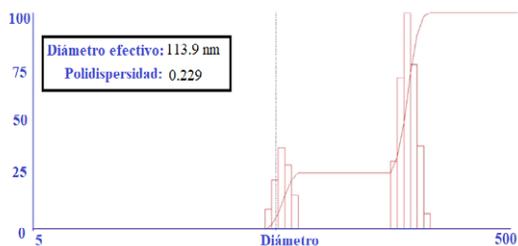


Figura 1. DLS de la magnetita sintetizada y recubierta con citrato.

La nanomagnetita estabilizada (Fe_3O_4 -citrato) fue caracterizada mediante espectroscopía Raman (figura 2), mediante la cual se pudo obtener sus principales picos característicos: a 219 y 281 cm^{-1} los picos asociados al enlace Fe-O (T_{2g}), a 398 cm^{-1} el pico asociado al OH- presente en la superficie del material, a 601 cm^{-1} el pico asociado al Fe-O (A_g) y finalmente el pico más intenso a 1311 cm^{-1} asociado al magnón. Por otra parte, se realizó la caracterización de Fe_3O_4 mediante magnetometría de muestra vibrante, obteniéndose la curva mostrada en la figura 2, la cual indica que el material obtenido muestra un comportamiento ferromagnético¹⁹ y de la cual se obtuvo además los siguientes parámetros: magnetización de saturación (Ms) de 64,2 $\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$, coercitividad cero y magnetización remanente (Mr) de 9,81 $\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$.

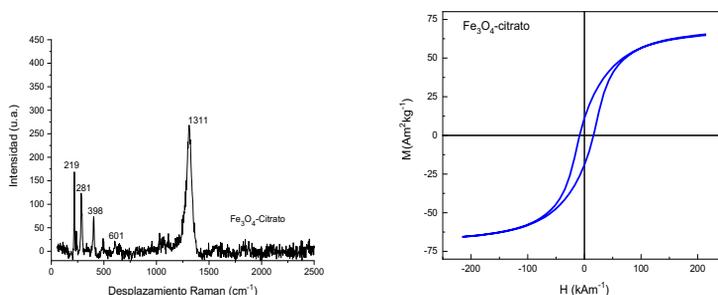


Figura 2. Espectro Raman (izquierda) y curva de magnetización (derecha) de magnetita estabilizada con citrato (Fe_3O_4 -citrato).

La magnetita-citrato también fue caracterizada mediante voltamperometría de separación anódica de onda cuadrada (figura 3), obteniéndose dos picos a -0,24 y 0,64 V, los cuales son característicos de la magnetita ya que representan la reducción de dos sitios cristalinos: uno tetraédrico (ocupado por Fe^{+3}) y otro octaédrico (ocupado por Fe^{+2} y Fe^{+3} en cantidades

iguales). Además, la muestra de magnetita sintetizada fue caracterizada mediante microscopía electrónica de barrido (figura 3), donde se observan cristales con poca aglomeración debido al uso de citrato como agente estabilizante.

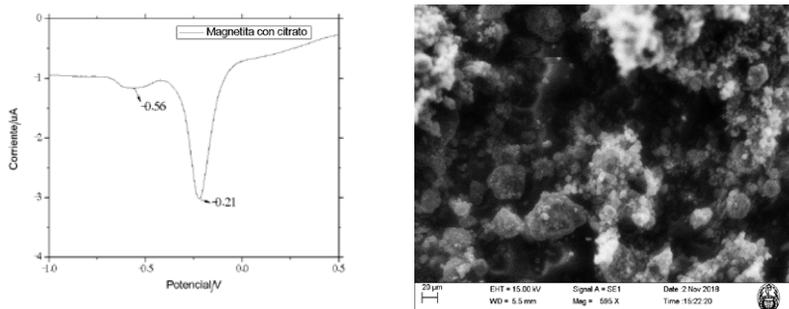


Figura 3. Curva de voltamperometría de onda cuadrada (izquierda) y micrografía SEM (derecha) de la magnetita-citrato sintetizada.

Caracterización de hidroxiapatita

Los tres tipos de hidroxiapatita sintetizadas (método químico, sol-gel e hidrotermal) fueron caracterizadas mediante espectroscopía Raman determinándose la presencia de sus principales picos característicos²⁰. La figura 4 muestra los espectros Raman de la hidroxiapatita obtenida mediante método químico (método 1) y de la obtenida mediante método sol-gel (método 2), en ambos, se puede apreciar un pico intenso a 965 cm^{-1} el cual está asociado al modo ν_1 del estiramiento totalmente simétrico del grupo PO_4 (enlace P-O), también se aprecian dos picos de baja intensidad a 430 y 590 cm^{-1} asociados al modo de flexión $\nu_{2,4}$ de PO_4 (enlace O-P-O), finalmente se aprecia un pico a 1020 cm^{-1} asociado al modo de estiramiento asimétrico 3 de PO_4 (enlace P-O).

El espectro Raman de la hidroxiapatita obtenida mediante el método hidrotermal también se muestra en la figura 4, donde se destaca la presencia del pico a 961 cm^{-1} .

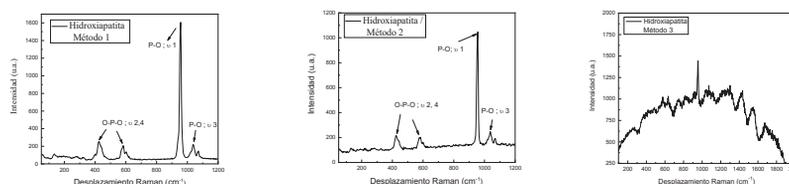


Figura 4. Espectros Raman de la hidroxiapatita (HAp) obtenida mediante el método 1, método 2 y método 3.

La figura 5 muestra los resultados obtenidos al utilizar la técnica de dispersión dinámica de luz, mediante la cual se obtuvieron partículas de hidroxiapatita (método hidrotermal) con un diámetro efectivo de $103,4\text{ nm}$ y una polidispersidad de $0,244$, lo cual corresponde con lo reportado por la bibliografía¹⁶ de que se originan nanopartículas con un tamaño adecuado.

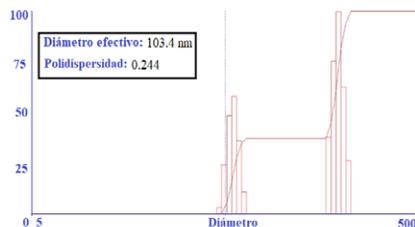


Figura 5. Espectros DLS de la hidroxiapatita (HAp) obtenida mediante el método 3.

Caracterización del compuesto $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HAp}$

El compuesto $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HAp}$ fue caracterizado mediante espectroscopía Raman (figura 6), en donde se observó que se mantiene el pico a 965 cm^{-1} asociado al enlace P-O (modo ν_1) y el pico asociado al magnón se desplaza (1393 cm^{-1}) y pierde ligeramente su forma.

Por otra parte, este compuesto fue caracterizado mediante magnetometría de muestra vibrante (VSM). La curva muestra que se mantiene el comportamiento ferromagnético del material y que los valores parámetros de M_s y M_r disminuyen (en comparación de Fe_3O_4 -citrato) a $6,25$ y $1,25\text{ Am}_2\text{kg}^{-1}$, respectivamente, lo cual se puede atribuir a la interacción de la magnetita con la hidroxiapatita, que es un material que no presenta propiedades magnéticas.

Este compuesto también fue caracterizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), en la cual se observó rugosidad ligera sobre la superficie del material.

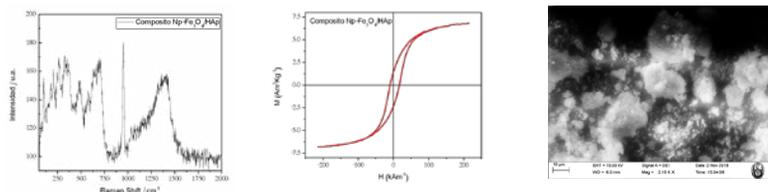


Figura 6. Espectro Raman, curva de magnetización y micrografías SEM del compuesto Fe_3O_4 -HAp.

Caracterización del compuesto $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}$

El compuesto $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}$ fue caracterizado mediante espectroscopía infrarroja (FTIR). La figura 7 muestra el espectro obtenido del compuesto frente al espectro de los nanotubos, donde podemos observar que los picos asociados a los nanotubos se mantienen en el compuesto y que destaca la presencia del pico a 690 cm^{-1} , asociado al modo vibracional del Fe-O (uno de los picos característicos de la magnetita).

Por otra parte, el compuesto fue caracterizado mediante microscopía SEM. La figura 8 muestra las micrografías de los nanotubos de carbono comerciales y del compuesto $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}$, en ellas podemos apreciar la aglomeración de los nanotubos (derecha) y una mayor dispersión de ellos en la formación del compuesto (izquierda).

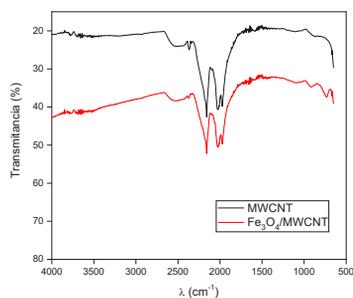


Figura 7. Espectros FTIR de los nanotubos de carbono (MWCNT) y el compuesto $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}$.

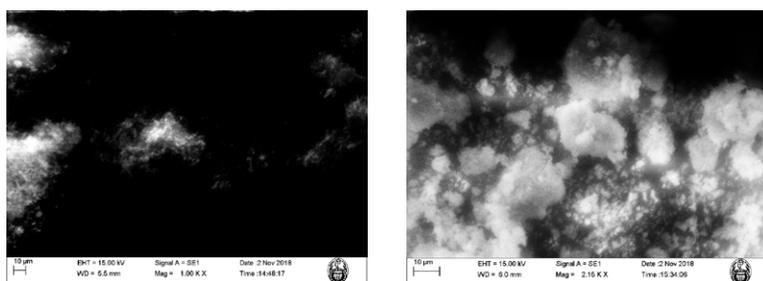


Figura 8. Imágenes SEM de los nanotubos de carbono (MWCNT) (derecha) y del compuesto $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}$ (izquierda).

Caracterización del compuesto $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}/\text{HAp}$

El compuesto $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}/\text{HAp}$ también fue caracterizado mediante microscopía SEM (figura 9). En las figuras, se pudo observar la superficie rugosa del material, algunas regiones cavernosas, que podrían asociarse a la aglomeración del agente porogénico en el proceso de coprecipitación de la muestra.

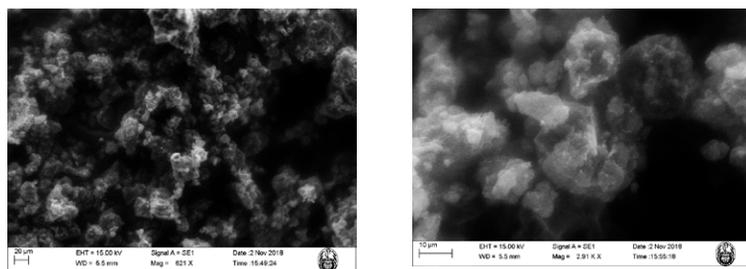


Figura 9. Imágenes SEM del compuesto $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}/\text{HAp}$.

Pruebas de remoción de metales pesados

Efecto del pH

Se eligió un rango de pH a partir de 6, en base a que lo reportado por la literatura, a partir de este valor se manifiesta una mejor eficiencia en el proceso de adsorción.

La figura 10 (izquierda) muestra una gráfica de porcentaje de remoción en función al pH. Se observó valores más altos porcentaje de remoción a un pH 6 frente al resto de valores de pH probados (7, 8, 10 y 11), lo cual coincide con lo reportado por trabajos anteriores²¹.

Efecto de masa de adsorbente

La figura 10 (derecha) muestra la gráfica de porcentaje de remoción en función a la masa de adsorbente, mediante la cual se obtuvo una relación directamente proporcional, donde el incremento de la masa de adsorbente, en nuestro caso, masa de compósito, generaba un aumento en los valores de la eficiencia de remoción. Además, se pudo notar que añadiendo desde 1,5 mg de adsorbente, los valores de porcentaje de remoción eran mayores al 80 %, indicando una alta remoción del metal. Por otra parte, fue posible observar que los valores de porcentajes de remoción obtenidos para 10,9; 15,6 y 22,1 mg fueron muy similares.

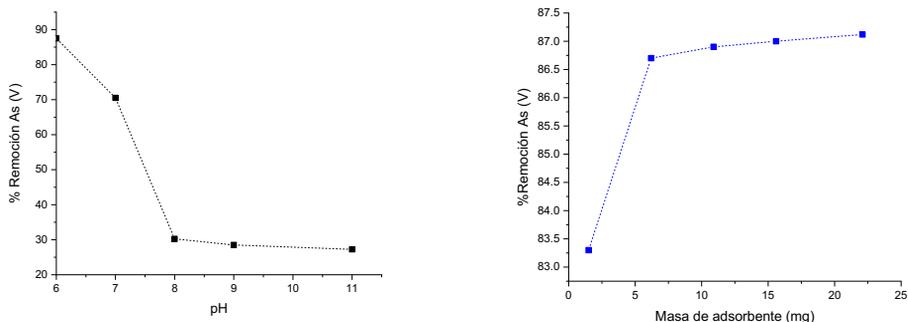


Figura 10. Gráfica de porcentaje de remoción en función a pH (izquierda) y masa de adsorbente (derecha).

Efecto de tiempo de contacto

La figura 11 muestra la gráfica de porcentaje de remoción en función al tiempo de contacto. Podemos observar que a medida que aumenta el tiempo de contacto, hay un incremento en la eficiencia de remoción. Sin embargo, la diferencia entre los valores de remoción obtenidos (tabla 1) no es muy marcada, por lo cual podríamos elegir, en base a lo obtenido, un tiempo de 2 h y el material nos estaría dando resultados eficientes.

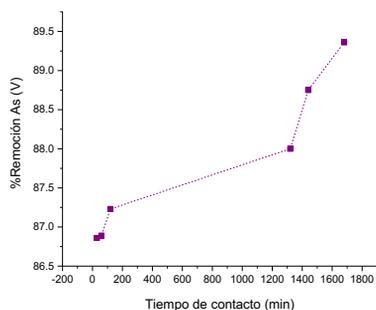


Figura 11. Gráfica de porcentaje de remoción en función al tiempo de contacto.

Tabla 1. Porcentaje de remoción de As(V) bajo diferentes tiempos de contacto.

Tiempo de contacto (min)	% Remoción de As(V)
30	86,86
60	86,89
120	87,23
1320	88,00
1440	88,75
1680	89,36

CONCLUSIONES

La magnetita (Fe_3O_4), hidroxiapatita (HAp) y los compósitos ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HAp}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNT}/\text{HAp}$) fueron sintetizados y caracterizados mediante las técnicas de: DLS, VSM, SEM, FTIR, Raman y técnicas voltamperométricas. Se realizaron pruebas preliminares en la remoción de As(V) variando los parámetros de pH, masa de adsorbente y tiempo de contacto. Se obtuvo los valores máximos de porcentaje de remoción de este metal (mayor a 85 %) a condiciones de pH 6, dosis de adsorbente de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ y un tiempo de contacto de 2 h, dándonos buenos indicios de hacer un estudio más amplio y con otros metales pesados.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Grupo de Investigación de Electroquímica Aplicada por brindar los equipamientos e instalaciones para la realización de los experimentos desarrollados y a la Oficina de Gestión de la Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería (OGI - UNI) por el financiamiento para la realización de la investigación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Londoño-Franco L, Londoño-Muñoz P, Muñoz-García F. Los riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal. *Biotechnol Sector Agropecuario Agroind.* 2017; 14(2): 145-152.
2. Goswami A, Purkait M, Removal of fluoride from drinking water using nanomagnetite aggregated schwertmannite. *J Water Process Eng.* 2014; 1: 91-100.
3. Rafiee E, Eavani S. $H_3PW_{12}O_{40}$ supported on silica-encapsulated $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles: a novel magnetically-recoverable catalyst for three-component Mannich-type reactions in water. *Green Chem.* 2011; 13:2116-2122.
4. Khedr MG. Nanofiltration and low energy reverse osmosis for rejection of radioactive isotopes and heavy metal cations from drinking water sources. *Desalin Water Treat.* 2009; 2: 342-350.
5. Tejada-Tovar C, Villabona-Ortiz Á, Garcés-Jaraba Luz. Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *Tecnológicas.* 2015; 18(34): 109-123.
6. Iwahori K, Watanabe J, Tani Y, Seyama H, Miyata N. Removal of heavy metal cations by biogenic magnetite nanoparticles produced in Fe(III)-reducing microbial enrichment cultures. *J Biosci Bioeng.* 2014;117(3):333-335.
7. Pan J, Wan D, Bian Y, Sun H, Zhang C, Jin F, et al. Fluorescent Hydroxyapatite-Loaded Biodegradable Polymer Nanoparticles with Folate Decoration for Targeted Imaging. *Aiche J.* 2013; 59: 4494-4501.
8. Zhang C, Li C, Huang S, Hou Z, Cheng Z, Yang P, *et. al.* Self-activated luminescent and mesoporous strontium hydroxyapatite nanorods for drug delivery. *Biomaterials.* 2010; 31: 3374-3383.
9. Szcześ A, Holysz L, Chibowski E. Synthesis of hydroxyapatite for biomedical applications. *Adv Colloid Interface Sci.* 2017; 249:321-330.
10. Coreño AJ, Mújica CJM, Hernández CD, Herrera GAM, García SJ. Evaluación de hidroxiapatita nanoparticulada como material adsorbente de iones flúor, plomo y arsénico en soluciones acuosas. *Superficies y Vacío.* 2010; 23: 161-165.
11. Janovák L, Deák A, Tallósy SP, Sebok D, Csapó E, Bohinc K, et al. Hydroxyapatite-enhanced structural, photocatalytic and antibacterial properties of photoreactive TiO_2 /HAp/polyacrylate hybrid thin films. *Surf Coat Tech.* 2017; 326: 316-326.
12. Zhu Y, Quan X, Chen F, Fan X, Feng Y. $CeO_2\text{-}TiO_2$ Coated Ceramic Membrane with Catalytic Ozonation Capability for Treatment of Tetracycline in Drinking Water. *Sci Adv Mater.* 2012; 4(12): 1191-1199.
13. López F, Alguacil F, Álvarez T, Cerpa A. Utilización de nanotubos de carbono para la eliminación de metales tóxicos en agua. [Internet] Madrid-España: Congreso Nacional del Medio Ambiente; 2014. [Citado 14 jul 2019]. Disponible en: <http://www.conama11.vsf.es/conama10/download/files/conama2014/CT%202014/1896711012.pdf>
14. Sequeda L, Díaz J, Gutiérrez S, Perdomo S, Gómez O. Obtención de hidroxiapatita sintética por tres métodos diferentes y su caracterización para ser utilizada como sustituto óseo. *Rev Colomb Cienc Quim Farm.* 2012; 41(1): 50-66.

15. Rivera JA, Fetter G, Bosch P. Efecto del pH en la síntesis de hidroxiapatita en presencia de microondas. *Matéria*. 2011; 15(4): 506-515.
16. Jin X, Zhuang J, Zhang Z, Guo H, Tan J. Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite nanorods in the presence of sodium citrate and its aqueous colloidal stability evaluation in neutral pH. *J Colloid Interface Sci*. 2015; 443:125-130.
17. Iwasaki T, Nakatsuka R, Murase K, Takata H, Nakamura H, Watano S. Simple and rapid synthesis of magnetite/hydroxyapatite composites for hyperthermia treatments via a mechanochemical route. *Int J Mol Sci*. 2013;14(5): 9365-78.
18. Giraldo L, Erto A, Moreno-Pirajan JC. Magnetite nanoparticles for removal of heavy metals from aqueous solutions: synthesis and characterization. *Adsorption*. 2013; 19(2-4): 465-474.
19. Li YS, Church JS, Woodhead AL. Infrared and Raman spectroscopic studies on iron oxide magnetic nano-particles and their surface modifications. *J Magn Magn Mater*. 2012; 324:1543–1550.
20. Koutsopoulos S. Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: a review study on the analytical methods. *J Biomed Mater Res*. 2002; 62(4):600-612.
21. Martínez C, Aguilera E, Martínez A. Remoción de arsénico de agua potable mediante adsorción sobre óxido y oxihidróxidos de hierro. *Ciencia Cierta*. 2018; 56: 1-14.