

Práctica 4. Adsorción de arsénico mediante nanopartículas de óxido de hierro

Hoy en día existe un gran interés en la magnetita (Fe_3O_4) debido a sus potenciales aplicaciones. Entre ellas destaca su potencial uso en la adsorción de altas concentraciones de arsénico a partir de aguas contaminadas. Las propiedades magnéticas de la magnetita permiten una fácil dispersión y extracción de sistemas acuosos. En esta actividad se ilustran dichas propiedades únicas de las nanopartículas de magnetita.

4.1 Introducción

El arsénico (As) se encuentra de forma natural en rocas y suelos, agua, aire, plantas y animales. En el pasado, el arsénico fue empleado en decoración e incluso en el campo de la medicina. Los sulfuros de arsénico (de colores rojo y amarillo) fueron usados para colorear pinturas, tintas y cosméticos. Sin embargo, todos sabemos que el As es un potente veneno debido a su alta toxicidad. Como es inodoro, insípido y tóxico, durante mucho tiempo ha sido empleado como herramienta en asesinatos. Puede ser liberado en el entorno por actividades naturales como la acción volcánica, la erosión de rocas, los fuegos forestales o por acciones humanas. La cantidad de

arsénico liberado por actividades humanas excede por lo menos al triple de las cantidades liberadas de fuentes naturales. Las fuentes principales de liberación de arsénico al entorno son fundiciones, centrales eléctricas y pesticidas. Los niveles de arsénico en el aire, el agua y el suelo son los más altos cerca de las fundiciones. El aire urbano está mucho más contaminado que el aire en áreas remotas y las concentraciones en el agua y el suelo son mucho más altas en áreas donde son extraídos los depósitos de mineral As.

La exposición humana al arsénico puede causar efectos en la salud tanto a corto como a largo plazo. Los efectos a corto plazo o agudos pueden ocurrir dentro de unas horas o unos días a partir de la exposición al tóxico. La exposición a largo plazo al arsénico ha sido vinculada al cáncer de la vejiga, pulmones, piel, riñones, hígado y próstata. La exposición a corto plazo a las altas dosis de arsénico puede causar otros efectos de salud adversos o incluso la muerte. Las regulaciones de los niveles de concentración de As se encuentran resumidas en la siguiente tabla:

<i>Agencia</i>	<i>Fuente</i>	<i>Nivel</i>
American Conference of Governmental Industrial Hygienists	<i>Aire (lugar de trabajo)</i>	$10 \mu\text{g}/\text{m}^3$
National Institute for Occupational Safety and Health	<i>Aire (lugar de trabajo)</i>	$2 \mu\text{g}/\text{m}^3$
Occupational Safety and Health Administration	<i>Aire (lugar de trabajo)</i>	$10 \mu\text{g}/\text{m}^3$
U.S. Environmental Protection Agency	<i>Aire (lugar de trabajo)</i>	N/A
	<i>Agua</i>	10 ppb
Food and Drug Administration	<i>Alimentos</i>	$0.5 - \text{ppm}$

4.2 Reactivos

As_2O_3 , NaOH (5 M), H_2SO_4 (2.5 M), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NH_4OH (8 M), virutas de Fe, agua destilada.

4.3 Materiales

Vaso de precipitados de 250 ml (1), vaso de precipitados de 100 ml (1), matraz aforado de 250 ml (1), pipeta (1), vidrios de reloj (2), pipeta Pasteur (1), papel de pH o pHmetro, termómetro (1), placa calefactora y agitador magnético (1), imán (1), filtro con placa filtrante y kitasato con goma adaptadora (1), espátula (1),

cristalizador (1), varilla de vidrio (1), probeta de 25 ml (1), tubos de ensayo con tapón (8), gradilla para tubos de ensayo (1).

4.4 Experimento

Apartado A Preparación de la solución de As

- _1. Se facilita una disolución preparada a partir de 50 mg de As_2O_3 en 250 ml de NaOH (5 M). Después enrasada hasta 500 ml con H_2SO_4 (2.5 M). **Calcula su concentración en ppm (mg/l).**
- _2. La muestra de As debe estar lo más diluida posible, por lo que a partir de la disolución anterior que se facilita, se debe preparar otra cuya concentración en As sea de 3500 ppb ($\mu\text{g/l}$) en un volumen de 250 ml. Antes de preparar la nueva disolución de As, debes enseñar tus cálculos al profesor.

Apartado B Preparación de NPs de óxido de hierro

- _1. En un vaso de precipitados de 100 ml, mezclar 2.38 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ con 4.62 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 25 ml de agua destilada.
- _2. Ambos reactivos se mezclan con agitación **en la campana de gases**. Una vez disueltas ambas sales, se añade NH_4OH (8 M) a 25 °C hasta conseguir un $\text{pH} = 10$.
- _3. Continúa mezclando y manteniendo el $\text{pH} = 10$ añadiendo NH_4OH hasta la formación de un precipitado (el color de la mezcla cambiará de verde a negro).
- _4. Calentar el precipitado a 80 °C durante 30 minutos.
- _5. Mediante un filtro con placa filtrante y su correspondiente kitasato, filtrar en vacío la disolución a fin de poder recuperar el precipitado de aspecto negro que se ha formado.
- _6. Recuperar el precipitado de la placa filtrante con ayuda de una espátula y depositarlo en un cristalizador
- _7. Dejar secar el polvo obtenido en la estufa a 120 °C durante la noche.

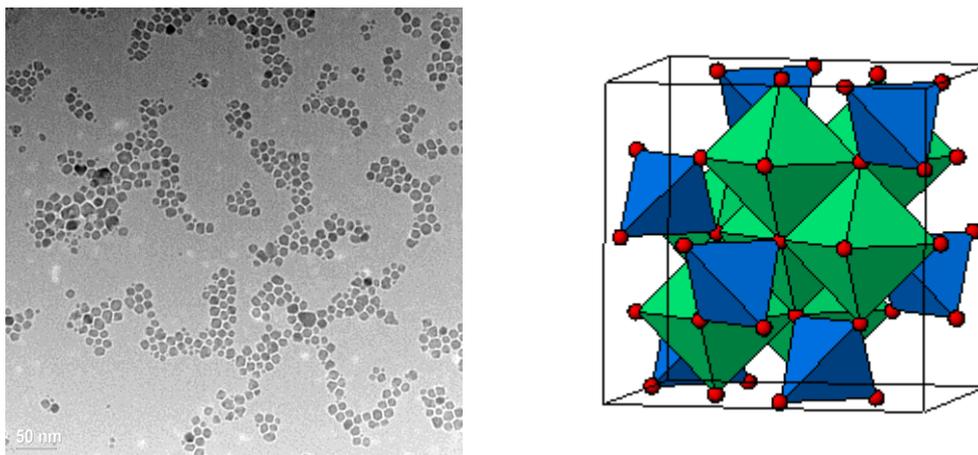


Figura 4.1 Imagen TEM de las nanopartículas de magnetita y esquema de su estructura cristalina.

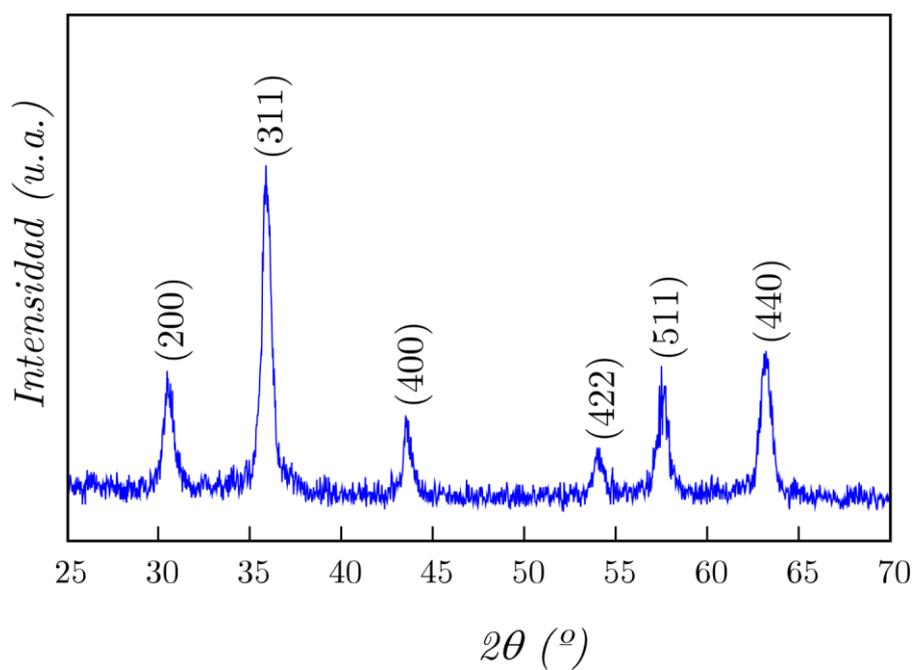


Figura 4.2 Difractograma de rayos X para la fase Fe₃O₄.

Apartado C Adsorción del As

- _1. En 8 tubos de ensayo verter 15 ml de la solución de As.
- _2. Añadir en 3 tubos de ensayo 10, 25 y 40 mg de nanopartículas de magnetita y poner el tapón de goma (CUIDADO!! No apretar mucho el tapón, ya que se puede romper el tubo de ensayo). Agitar vigorosamente durante 4 minutos. Tras este paso, recuperar las nanopartículas con un imán.
- _3. Añadir en otros 3 tubos de ensayo 25 mg de nanopartículas de magnetita y agitar vigorosamente durante 2, 4 y 6 minutos. A continuación recuperar las nanopartículas con el imán.
- _4. En otro tubo de ensayo añadir unas virutas de Fe y agitar vigorosamente durante 4 minutos.

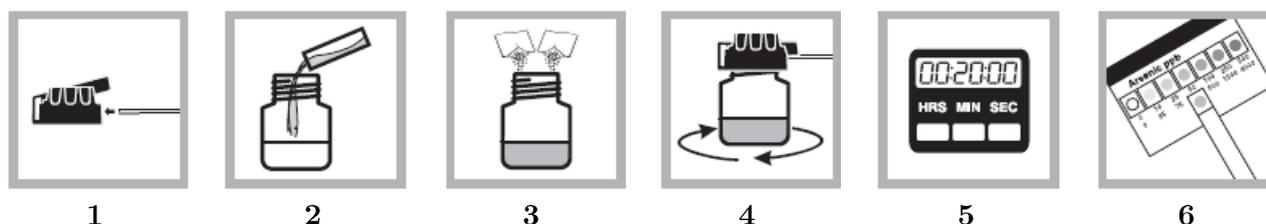
NOTA: Son necesarios entre 10 y 20 minutos de exposición de los viales al campo magnético del imán para asegurar la separación completa de las nanopartículas. El tiempo de exposición al imán de todos los viales debe ser el mismo.

- _5. Medir la concentración de As del tubo de ensayo que queda sin añadir nanopartículas y de los sobrenadantes de los otros 7 tubos de ensayo tras los experimentos, según las indicaciones que figuran en el apartado D. A continuación, rellenar la siguiente tabla:

Tubo de ensayo	Nanopartículas de Fe ₃ O ₄	Tiempo de agitación	[As]
1	-	-	
2	10 mg	4 min	
3	25 mg	4 min	
4	40 mg	4 min	
5	25 mg	2 min	
6	25 mg	6 min	
7	25 mg	8 min	
8	25 mg de virutas	4 min	

Apartado D Procedimiento para el análisis

Para medir las concentraciones de As se empleará un *EZ Arsenic Test Kit* (HACH). Es importante conocer que durante el análisis, se generan gases de hidrógeno y arsina, por lo que se recomienda trabajar en una zona bien ventilada, lejos del fuego y otras fuentes de combustión. Antes de proceder con el análisis se deben consultar las Fichas de Seguridad sobre manipulación, almacenamiento y eliminación sin riesgos.



1. Introducir una tira de análisis en la tapa de manera que la almohadilla cubra el orificio pequeño por completo. Cerrar la parte superior de la tapa y presionar para que quede bien cerrada.
2. Llenar la cubeta cuadrada de medición hasta el tope con muestra (9.6-mL). Verter la muestra en el frasco de reacción.
3. Añadir a la muestra un sobre del reactivo en polvo 1 y un sobre del reactivo en polvo 2.
4. Tapar inmediatamente el frasco de reacción. Agitar, con rotación, para mezclar en forma continua durante 60 segundos. No sacudir ni invertir la muestra y evitar que toque la tira.
5. Esperar 20 minutos. Agitar, con rotación, para mezclar la solución 2 veces durante el período de reacción.
6. Retirar la tira de análisis y comparar inmediatamente el color manifestado con la tabla ubicada en el frasco de tiras de análisis (hilera de 0 a 4000 ppb). Leer el resultado de las tiras a la sombra.

Apartado E Análisis de resultados

Se facilitan a continuación los resultados obtenidos a partir del análisis por Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS) equipado con sistema de Ablación Láser.

Vial	NPs de Fe ₃ O ₄	Tiempo de agitación	[As] (ppb)
1	-	-	3480
2	10 mg	4 min	2442,6
3	25 mg	4 min	1898,4
4	40 mg	4 min	1544,7
5	25 mg	2 min	2182,3
6	25 mg	6 min	1526,4
7	25 mg	8 min	1489,3
8	25 mg de virutas	4 min	2748,5

Compara los resultados obtenidos mediante el *EZ Arsenic Test Kit* (HACH) con los datos del análisis por ICP-MS.

4.5 Cuestiones

1. Compara las concentraciones de As de los tubos de ensayo 1, 3 y 8.
2. ¿Cuáles son las similitudes y diferencias entre las nanopartículas del tubo de ensayo 3 y las virutas de Fe del tubo de ensayo 8?
3. ¿Cuál ha sido el efecto de las virutas de Fe sobre la solución de As (tubo de ensayo 8)?
4. ¿Cuál ha sido el efecto de las nanopartículas de magnetita sobre la solución de As (tubo de ensayo 3)? ¿Exhiben las virutas de Fe las mismas propiedades que las nanopartículas?
5. ¿Cuál es el efecto de la cantidad de nanopartículas añadidas sobre la concentración de As (tubos de ensayo 2, 3 y 4)?
6. ¿Cuál es el efecto del tiempo de agitación sobre la concentración de As (tubos de ensayo 5, 6 y 7)?
7. Explica el efecto de la aplicación del campo magnético sobre los tubos de ensayo 1, 3 y 8. ¿Cuál es la principal diferencia que has observado? ¿Qué propiedad de estos materiales puede producir dicho efecto?

