

UNIVERSIDAD DE GRANADA

Departamento de Química Inorgánica



TESIS DOCTORAL

**ELIMINACIÓN DE HALUROS DE LAS AGUAS DESTINADAS A
CONSUMO HUMANO MEDIANTE NUEVOS MATERIALES**

Presentada por

Ana María Sánchez Polo

Granada, 2017

Editor: Universidad de Granada. Tesis Doctorales
Autor: Ana María Sánchez Polo
ISBN: 978-84-1306-121-4
URI: <http://hdl.handle.net/10481/54940>

ELIMINACIÓN DE HALUROS DE LAS AGUAS DESTINADAS A CONSUMO HUMANO MEDIANTE NUEVOS MATERIALES



Memoria de Tesis Doctoral presentada por

Ana María Sánchez Polo

Grado de Doctor por la Universidad de Granada

Los Directores de Tesis

Dr. Jesús López Peñalver

Técnico Superior Supervisor Coordinador
Unidad de Radiología Experimental
Centro de Instrumentación Científica de Granada
Universidad de Granada

Dr. Manuel Sánchez Polo

Catedrático de Química Inorgánica
Departamento de Química Inorgánica
Universidad de Granada
Facultad de Farmacia

Manuel Sánchez Polo, Catedrático de Química Inorgánica y Jesús López Peñalver, Técnico Superior Supervisor Coordinador, Unidad de Radiología Experimental, Centro de Instrumentación Científica de Granada,

CERTIFICAN QUE,

Ana María Sánchez Polo, titulada en Química, ha realizado la Tesis Doctoral **“Eliminación de haluros de las aguas destinadas a consumo humano mediante nuevos materiales”** en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Granada, para aspirar al grado de Doctor y que, hasta donde su conocimiento alcanza, se han respetado todos los derechos de otros autores a ser citados, utilizado sus resultados o publicaciones. La citada Tesis Doctoral reúne las condiciones necesarias para ser presentada y defendida ante el tribunal correspondiente.

Y para que conste a los efectos oportunos, en cumplimiento de la legislación vigente, firmamos el presente certificado en Granada, a 7 de Noviembre de 2017.

Dr. Jesús López Peñalver
Técnico Superior Supervisor Coordinador
Unidad de Radiología Experimental
Centro de Instrumentación Científica de Granada
Universidad de Granada

Dr. Manuel Sánchez Polo
Catedrático de Química Inorgánica
Departamento de Química Inorgánica
Universidad de Granada
Facultad de Farmacia

*Enseñarás a volar, pero no volarán tu vuelo
Enseñarás a soñar, pero no soñarán tu sueño
Enseñarás a vivir, pero no vivirán tu vida*

Sin embargo.....

En cada vuelo

En cada sueño

En cada vida

Perdurará siempre la huella del camino enseñado.

María Teresa de Calcuta.

*“A veces sentimos que lo que hacemos es tan sólo una gota en el mar,
pero el mar sería menos si faltara esa gota”*

Mi agradecimiento de manera especial para mis directores de Tesis, Jesús López Peñalver, gracias por tu infinita dedicación, paciencia y ayuda, sin ti no hubiera salido este trabajo adelante. Y porque eres especial gracias Manuel, mi hermano, no hay palabras que puedan expresar lo que siento, quien haya trabajado contigo y lea esto sabe de lo que estoy hablando, gracias por esa forma que tienes de trabajar y de transmitir conocimiento. Las palabras que más se ajustan y que te definen no sólo en lo profesional sino también en lo personal serían “Felicidades por ser así”.

Gracias a Pepe Rivera por tu perfección, forma de trabajar y por la cercanía que trasmites.

Gracias a Juan Niclós por ser como eres, por crear un ambiente tan agradable en el departamento, haces que el lugar de trabajo sea distendido y a Pepa, por ese cariño que trasmites, sin ti no hubiera sido posible esta experiencia, gracias de corazón. A Queca, mi compañera de despacho, gracias por todas las pequeñas charlas y consejos y a Nono por esa sabiduría que desprendes y por la gracia que te caracteriza.

Completamente agradecida a Urs Von Gunten, mi jefe durante mi estancia en EAWAG, “Swiss Federal Institute of Technology's Aquatic Research Institute”, de ti aprendí que las personas que más saben suelen ser las más sencillas.

Y ahora sí, entre las personas con las que día a día convives y compañeras de laboratorio destacar a Inma Velo, fuiste mi guía y mi apoyo en todo momento, te estaré eternamente agradecida, y a mis niñas Inma Perez, Hannan, Esther, Marina, María y a una nueva compañera M. Eugenia, a todas ellas gracias por todos los momentos que hemos compartido, no sólo en lo profesional, también a nivel personal. A lo largo de estos cuatro años y medio han pasado algunas personas que desde México nos han

enriquecido no sólo con sus conocimientos, también con su cultura, de cada una de ellas queda algo en este departamento, Jacob, Iván, Valente, Lis, Mayra y Aurora, la última mexicana con la que he compartido muchos momentos, gracias a todos ellos por las experiencias compartidas.

Gracias a Alejandro, no se puede tener más gracia y ser más simpático y a Germán, una bellísima persona.

Gracias a una persona que hace que cada día en el departamento se respire alegría, Almudena, nuestro técnico de laboratorio y a dos personas que llevaré siempre en mi corazón, amigos y confidentes durante esta andadura, Ricardo y Mari Tere, sencillamente muchas gracias.

Y.....durante mi estancia en Zurich, *“tomaba café a diario por skype”*, no sabes el bien que me hizo ese café Madrid-Zurich, y todo ello gracias a una amiga incondicional, mi amiga Ana Vico. Recuerdo el primer día que salí y “tomé” el tranvía número 12 en la estación de Wallisellen, conocí a una bellísima persona, Elisabeth que junto con Edith y las chicas se preocuparon de mí cada día de los cuatro meses que duró mi estancia, os estaré eternamente agradecida.

Especial mención a mis padres, **Manolo y Ana**, las personas que más quiero en esta vida, y.....como donde hay un niño hay una ilusión, sin duda, mis sobrinos **Hugo y David**, la alegría de nuestras vidas y a mi cuñada Dori.

Esa “gota” sois todos vosotros, no hay palabras que expresen lo agradecida que estoy de haber formado parte durante estos años del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Farmacia.

¡Gracias a todos!

CONTENIDOS Y ESTRUCTURA

DE LA TESIS DOCTORAL

CONTENIDOS Y ESTRUCTURA DE LA TESIS

En esta Tesis Doctoral se estudia el desarrollo y la aplicación de nuevos materiales para la eliminación de iones haluro (F^- , Cl^- , Br^- y I^-) de las aguas antes de la aplicación de cualquier tratamiento convencional de desinfección, con el fin de evitar la formación de subproductos que poseen una elevada toxicidad.

Los resultados experimentales obtenidos y la discusión de los mismos se presenta en esta Memoria divididos en cinco Capítulos:

El **primer Capítulo**, dedicado a la introducción de este trabajo de Tesis, es un recorrido por todas las técnicas más recientes empleadas en la retirada de iones haluro de las aguas, así como la comparación de las distintas tecnologías estudiadas en la eliminación de estos iones.

El **segundo Capítulo** aborda el estudio de la eficacia de un nuevo material en la retirada de iones Br^- y I^- . En este caso, se trata de un material polimérico sintetizado en colaboración con la empresa Nanomateriales y Polímeros S.L, NanoMyP®, material sintetizado mediante el electrohilado de un polímero de base metacrílica al que se le incorporó plata mediante interacciones específicas entre los grupos químicos que conforman el polímero y la plata. El material obtenido lo hemos denominado Ag-Cloth.

En el **tercer Capítulo** se exponen los resultados obtenidos en la retirada de iones Cl^- y Br^- mediante nanopartículas de plata (AgNPs) y peróxido de hidrógeno como agente oxidante, reduciendo con ello la formación de subproductos desinfección. Se optimizaron las condiciones experimentales y se propuso un mecanismo para la precipitación química selectiva de los haluros. Se evaluó el proceso de regeneración, así como la toxicidad de las AgNPs estudiadas.

El **cuarto Capítulo** estudia la retirada de iones Cl^- y Br^- mediante micropartículas magnéticas dopadas con plata (Ag-MPs). La sistemática empleada es análoga a la del tratamiento estudiado en el capítulo III, incidiendo en particular en el comportamiento de las micro/nanopartículas en función del pH y en las características magnéticas de

éstas. Al igual que en el anterior capítulo, se evaluó la regeneración de las partículas magnéticas y la citotoxicidad del tratamiento aplicado.

En el **quinto Capítulo** se analiza la retirada de iones F^- mediante xerogeles de silicio dopados con Lantano (XGS). Para ello se sintetizaron varios xerogeles, dopados con $LaCl_3$ y secados a diferente temperatura. Se han estudiado las isotermas de adsorción de fluoruros para cada uno de los xerogeles y la caracterización química y morfológica de cada uno de ellos.

Los resultados más relevantes de este trabajo de investigación han dado lugar a los siguientes artículos científicos:

- ✚ Ana María Sánchez Polo, Inmaculada Velo Gala, Manuel Sánchez Polo, Jesús López Peñalver, Urs Von Gunten, José Rivera Utrilla, ***Halide Removal from aqueous solution by novel-polymeric materials***. Science of The Total Environment. Volume 573, 2016, Pages 1125-1131.
- ✚ Ana María Sánchez Polo, Manuel Sánchez Polo, Jesús López Peñalver, Urs Von Gunten, José Rivera Utrilla, ***Halide Removal from waters by silver nanoparticles and hydrogen peroxide***. Science of The Total Environment. Volume 607, 2017, Pages 649-657.

Los capítulos I, IV, y V de la presente Tesis Doctoral recogen resultados que aún están pendiente de publicación, habiendo sido enviados a las correspondientes publicaciones, con los autores y títulos que se detallan a continuación:

- ✚ Mayra Hernández Campos, Ana María Sánchez Polo, Manuel Sánchez Polo, José Rivera Utrilla, M.S.Berber Mendoza, G.Andrade-Espinosa. ***Lanthanum-doped silica xerogels for the removal of fluorides from waters***. Journal of Environmental Management (Enviado 2017).

- ✚ Ana María Sánchez Polo, Manuel Sánchez Polo, Jesús López Peñalver, José Rivera Utrilla, *Halide Removal from waters: Review*. Science of The Total Environment (en preparación).
- ✚ Ana María Sánchez Polo, Manuel Sánchez Polo, Jesús López Peñalver, José Rivera Utrilla, *Halide Removal from waters by silver magnetic microparticle*. Chemical Engineering Journal (en preparación).

Los resultados más relevantes de esta Tesis Doctoral se han presentado en los siguientes congresos científicos:

- ✚ XXXIX Reunión Ibérica del Adsorción. *Eliminación de haluros de las aguas mediante nanopartículas de plata*, celebrado en Baeza los días 14-17 Septiembre 2014.
- ✚ Congreso internacional 2015 Also Sciences Meeting. *Silver-Nanoparticle for Halides Removal from Drinking Water*, celebrado en Granada los días 22-27 Febrero 2015.
- ✚ XIII Reunión del grupo Español del Carbón. *Eliminación de Haluros de las Aguas mediante Materiales Poliméricos dopados con Plata*, celebrado en Alicante los días 18-21 Octubre 2015.
- ✚ XIII Reunión del grupo Español del Carbón. *Eliminación de Haluros de las Aguas mediante Nanopartículas de Plata*, celebrado en Alicante los días 18-21 Octubre 2015.
- ✚ CIEM7 2017. *Halide removal from water by silver nanoparticles and hydrogen peroxide*, celebrado en Canarias los días 17-19 Julio 2017.
- ✚ CIEM 2017. *Lanthanum-doped silica xerogels for the removal of fluorides from waters*, celebrado en Canarias los días 17-19 Julio 2017.

- ✚ XIV Reunión del grupo Español del Carbón. Geles de silicio dopados con Lantano para la eliminación de fluoruros de las aguas, celebrado en Málaga los días 22-25 Octubre 2017.

- ✚ XIV Reunión del grupo Español del Carbón. *Eliminación de haluros del agua mediante micropartículas magnéticas de plata*, celebrado en Málaga los días 22-25 Octubre 2017.



ÍNDICE

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1. ANTECEDENTES	3
2. SISTEMAS EMPLEADOS EN LA ELIMINACIÓN DE LOS HALUROS PRESENTES EN EL AGUA	7
2.1. Sistemas de Membrana	7
2.1.1. Ósmosis Inversa	7
2.1.2. Nanofiltración	9
2.1.3. Electrodialisis y electrodialisis inversa	11
2.1.4. Ventajas y desventajas de las técnicas electroquímicas	13
2.2. Técnicas electroquímicas	13
2.2.1. Electrolisis	14
2.2.2. Desionización capacitiva	14
2.2.3. Desionización capacitiva de membrana	15
2.2.4. Ventajas y desventajas de las técnicas electroquímicas	16
2.3. Técnicas de adsorción	16
2.3.1. Óxidos hidratados	17
2.3.1.1. Hidróxidos de doble capa	17
2.3.1.2. Hidróxido doble hidratado sol-gel	20
2.3.2. Materiales carbonosos	20
2.3.2.1. Carbón mineral y carbón activado	20
2.3.2.2. Carbón activado impregnado con plata	20
2.3.2.3. Carbón activado impregnado con cloruro de plata	21
2.3.2.4. Aerogeles de carbón dopados con plata	22
2.3.3. Resinas de intercambio iónico	22
2.3.4. Eliminación de haluros mediante coagulación con sales de aluminio	23
2.3.5. Nanotecnología	24
2.3.6. Ventajas y desventajas de las técnicas de adsorción	25
3. SISTEMAS EMPLEADOS EN LA ELIMINACIÓN DE IONES F⁻ PRESENTES EN EL AGUA	25

3.1. Técnicas para la eliminación de iones F⁻ del agua	27
3.1.1. Ósmosis inversa y nanofiltración	27
3.1.2. Técnicas de adsorción	28
3.1.2.1. Óxidos e hidróxidos de metal	28
3.1.2.2. Hidróxidos dobles	31
3.1.2.3. Resinas y fibras de intercambio iónico	32
3.1.2.4. Zeolitas	33
3.1.2.5. Materiales de carbón	34
3.1.2.6. Nuevos materiales	35
3.2. Comparación de las distintas técnicas estudiadas en la eliminación de los haluros de las aguas	36
4. OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL	38
5. BIBLIOGRAFÍA	40

CAPÍTULO II

ELIMINACIÓN DE HALUROS DE LAS AGUAS MEDIANTE MATERIALES POLIMÉRICOS DOPADOS CON PLATA

1. INTRODUCCIÓN	61
2. EXPERIMENTAL	64
2.1. Materiales	64
2.2. Métodos analíticos	64
2.2.1. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	64
2.2.2. Estudio morfológico de la Ag-cloth	65
2.2.3. Determinación de la concentración de haluros	65
2.2.4. Determinación de la concentración de iones Ag ⁺	65
2.3. Estudio de la influencia de las variables operacionales en la retirada d haluros del medio	66
2.3.1. Efecto de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno	66
2.3.2. Influencia del pH	66
2.3.3. Influencia de la presencia de iones Cl ⁻ en el proceso de eliminación de iones Br ⁻ y I ⁻	66

2.3.4. Influencia de la composición química de la matriz acuosa	66
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	67
3.1. Caracterización química superficial	67
3.2. Influencia de la concentración inicial de peróxido en la eliminación de iones haluro	69
3.3. Influencia del pH del medio en el proceso de retirada de haluros	74
3.4. Influencia de la concentración inicial del ión Cl^- en la eliminación de los iones Br^- y I^-	75
3.5. Influencia de la composición de la matriz acuosa en el proceso de retirada de iones haluro	76
4. CONCLUSIONES	77
5. BIBLIOGRAFÍA	78

CAPÍTULO III

ELIMINACIÓN DE HALUROS DE LAS AGUAS MEDIANTE NANOPARTÍCULAS DE PLATA Y PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

1. INTRODUCCIÓN	87
2. EXPERIMENTAL	91
2.1. Materiales	91
2.2. Caracterización de las Ag-NPs	91
2.2.1. UV-visible, Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Microscopía electrónica de alta resolución (HRSEM)	91
2.2.2. Análisis de la distribución del tamaño de partícula de las Ag-NPs	92
2.3. Determinación de haluros	92
2.4. Influencia de los parámetros operacionales en la eliminación de haluros del medio mediante el sistema Ag-NPs/ H_2O_2	93
2.4.1. Influencia de la concentración inicial de Ag-NPs y H_2O_2	93
2.4.2. Influencia del pH en la eliminación de haluros por el sistema Ag-NPs/ H_2O_2	93

2.5. Estudio de los radicales involucrados en la oxidación de las Ag-NPs	93
2.6. Proceso de regeneración de las Ag-NPs	94
2.6.1. Simulador solar	94
2.6.2. Forto reactor UV	95
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	95
3.1. Eliminación de haluros mediante el sistema Ag-NPs/H₂O₂. Papel de la concentración de Ag-NPs y H₂O₂	95
3.2. Efecto del pH	97
3.3. Radicales formados durante la eliminación de haluros por el sistema Ag-NPs/H₂O₂	102
3.3.1. Papel del radical hidroxilo	102
3.4. Influencia del ácido tánico (TAN) y del ión cloruro en la eliminación del ión bromuro	108
4. REGENERACIÓN DE LAS Ag-NPs MEDIANTE RADIACIÓN SOLAR Y RADIACIÓN UV	109
5. TOXICIDAD DE LAS Ag-NPs	110
6. CONCLUSIONES	111
7. BIBLIOGRAFÍA	112

CAPÍTULO IV

ELIMINACIÓN DE HALUROS DE LAS AGUAS MEDIANTE MICROPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE PLATA

1. INTRODUCCIÓN	121
2. MATERIALES Y MÉTODOS	122
2.1. Materiales y reactivos	122
2.2. Caracterización de las Ag-MPs	122
2.2.1. Análisis de la distribución del tamaño de partícula	122
2.2.2. Espectroscopía UV-Visible	122
2.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución (HRSEM)	123

2.2.4. Medida de la magnetización y susceptibilidad magnética	123
2.2.5. Espectroscopía de Fotoelectrones de R-X (XPS)	123
2.3. Determinación de haluros	124
2.4. Estudio de la lixiviación de iones Ag^+ en función del pH	124
2.5. Estudio de la influencia de las variables operacionales en la retirada de haluros del medio	124
2.5.1. Efecto de la concentración inicial de H_2O_2	124
2.5.2. Estudio de la influencia del pH en la retirada de haluro	124
2.5.3. Influencia del anión Cl^- en la retirada de Br^- del medio	125
2.6. Estudio de la regeneración mediante radiación solar y radiación ultravioleta	125
2.7. Estudio de la citotoxicidad de las Ag-MPs	125
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	126
3.1. Caracterización química, textural y morfología de las Ag-MPs	126
3.2. Estudio de la influencia de las variables operacionales	127
3.2.1. Estudio de la lixiviación de plata presente en las Ag-MPs	127
3.2.2. Estudio de la influencia de la concentración inicial de H_2O_2 en la retirada de los aniones Br^- y Cl^-	128
3.2.3. Influencia del pH	130
3.2.4. Influencia de la presencia del anión Cl^- en la eliminación del anión Br^-	132
3.2.5. Influencia de la materia orgánica en la eliminación de Br^- y Cl^-	133
3.3. Regeneración de las Ag-MPs mediante radiación solar y radiación ultravioleta	134
3.4. Estudio de la citotoxicidad	135
4. CONCLUSIONES	136
5. BIBLIOGRAFÍA	137

CAPÍTULO V

MATERIALES BASADOS EN GELES DE SILICIO DOPADOS CON LANTANO PARA LA ELIMINACIÓN DE FLUORUROS DE LAS AGUAS

1. INTRODUCCIÓN	145
2. EXPERIMENTAL	147
2.1. Materiales	147
2.2. Síntesis de los xerogeles mediante el proceso sol-gel en dos pasos	147
2.3. Caracterización de los xerogeles	148
2.3.1. Isotermas de adsorción de Nitrógeno a 77K	148
2.3.2. Potencial Z	149
2.3.3. Microscopía electrónica de barrido de alta resolución (HRSEM)	150
2.3.4. Espectroscopía de infrarojos (FTIR)	150
2.3.5. Difracción de rayos X (DRX)	151
2.3.6. Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS)	151
2.4. Isotermas de adsorción del ión fluoruro	151
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	152
3.1. Caracterización de los xerogeles de silicio	152
3.2. Proceso de adsorción de los iones fluoruros sobre los XGS sintetizados	160
3.2.1. Efecto de la temperatura en el proceso de adsorción del ión fluoruro sobre los xerogeles	167
3.2.2. Influencia de la fuerza iónica en el proceso de adsorción del ión fluoruro sobre los xerogeles	167
3.2.3. Influencia de la materia orgánica en el proceso de adsorción del ión fluoruro sobre los xerogeles	168
3.2.4. Influencia de la naturaleza de la matriz acuosa en el proceso de adsorción del ión fluoruro sobre los xerogeles	169
4. CONCLUSIONES	171
5. BIBLIOGRAFIA	171
 CONCLUSIONES GENERALES	 183
 ANEXO	
PUBLICACIONES	

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1-INTRODUCCIÓN

Durante el proceso de desinfección del agua la presencia de iones F^- , Cl^- , Br^- y I^- en las aguas conduce a la formación de subproductos de desinfección clorados, bromados e iodados, los cuales presentan una elevada toxicidad, sobre todo los formados por los dos últimos grupos. Por ello, es necesario eliminar estos iones haluro del agua antes de someterla a su desinfección. Las técnicas empleadas en la eliminación de los iones cloruros, bromuros e ioduros se pueden clasificar en tres grandes categorías:

- Técnicas de membrana.
- Técnicas electroquímicas.
- Técnicas de adsorción.

La desinfección del agua potable es uno de los grandes logros alcanzados en el siglo pasado ya que permite la eliminación y/o prevención de las enfermedades transmitidas por el agua no potable. No obstante, los procesos de desinfección usados en el tratamiento del agua potable como son: cloración, cloraminación, uso de dióxido de cloro, ozonización, tratamiento con radiación ultravioleta y UV/peróxido de hidrógeno, dan lugar a la formación de los denominados subproductos de desinfección (Disinfection By-Products, DBPs) (Doederer, Gernjak, Weinberg, & Farré, 2014; H. Huang, Chen, & Zhu, 2017; H. Huang, Wu, Tang, Jiang, & Hu, 2013, 2016; Ijpelaar, Harmsen, & Heringa, 2007; Lyon, Dotson, Linden, & Weinberg, 2012; Muellner et al., 2007; Von Gunten, 2003; Wenhai et al., 2016; Xiao et al., 2012). Desde su descubrimiento, a mediados del siglo pasado, cientos de DBPs han sido identificados, muchos de los cuales son halogenados. La presencia de iones cloruro, bromuro y/o ioduro en las aguas naturales (Tabla 1) favorece la formación de los DBPs clorados, bromados y/o iodados (R. Li et al., 2015; Pan, Li, An, Cui, & Wang, 2016; Stalter, O'Malley, Von Gunten, & Escher, 2016; Tan et al., 2016; Y. Xie, 2016).

Tabla 1. Ejemplos de niveles de haluros determinados en diferentes aguas.

	Fluoruro (mg L ⁻¹)	Cloruro (mg L ⁻¹)	Bromuro (µg L ⁻¹)	Ioduro (µg L ⁻¹)
Agua de mar		3000 (Thunqvist, 2004)	65000 (Stumm & Morgan, 2012)	35,8-51,1 (Duranceau, 2010)
Agua de mar desalinizada	1,5-10,0	250	650 (Obolensky & Singer, 2005)	< 4,0 (Duranceau, 2010)

Por ello, al objeto de prevenir la formación de los DBPs, los diferentes procesos empleados en el tratamiento del agua potable se enfrentan el reto de eliminar o reducir sustancialmente la concentración inicial de Cl⁻, Br⁻ y/o I⁻, con el fin de evitar la formación de los correspondientes cloro, bromo y/o iodo derivados que poseen efectos carcinogénicos y/o genotóxicos, tal y como demuestran los diferentes trabajos realizados hasta la fecha (Kurokawa, Maekawa, Takahashi, & Hayashi, 1990; J. Liu, Zhang, & Li, 2015; Plewa, Kargalioglu, Vankerk, Minear, & Wagner, 2002; Villanueva et al., 2014). A modo de ejemplo, en la Tabla 2 se muestran las constantes de velocidad para la reacción de los iones Br⁻ y I⁻ con cloro y monoclорamina (Bichsel & Von Gunten, 2000; Bougeard, Goslan, Jefferson, & Parsons, 2010; Poppele, Zhou, Xie, & Hozalski, 2000). En dichas reacciones se forman los correspondientes ácidos hipohalosos y haloaminas que pueden reaccionar con la materia orgánica disuelta en el agua (MON) y generar Br-DBPs y I-DBPs.

Tabla 2. Constantes de velocidad de la reacción de oxidación de los iones bromuro e ioduro con los desinfectantes cloro y monocloramina (Aoki, 1989; K. Kumar & Margerum, 1987; Nagy, Kumar, & Margerum, 1988).

Reacciones	Cloro	Monocloramina
$\text{HOCl} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{HOBr} + \text{Cl}^-$	$1,5 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$0,014 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$\text{NH}_2\text{Cl} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{Br} + \text{Cl}^-$		
$\text{HOCl} + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{HOI} + \text{Cl}^-$	$4,3 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$2,4 \times 10^{10} \times [\text{H}^+] \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$
$\text{NH}_2\text{Cl} + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{I} + \text{Cl}^-$		

Estudios recientes, han evaluado el impacto de la concentración inicial del ion Br^- en la formación de los DBPs, tras la cloración del agua, demostrando que un aumento en la concentración del ion Br^- aumentaba la concentración de trihalometanos en el agua tratada, aumentando, por tanto, su citotoxicidad (Sawade, Fabris, Humpage, & Drikas, 2016). Otros estudios han mostrado que la materia orgánica presente actúa como precursor de la formación de los subproductos organohalogenados durante el tratamiento de las aguas, mediante la incorporación del halógeno por oxidación, sustitución y/o adición (Fang, Yang, Ma, Shang, & Zhao, 2010; Kim & Yu, 2005). Las reacciones de adición y sustitución son que las que contribuyen en mayor medida a la formación de derivados organohalogenados. Todo ello, pone de manifiesto que la formación y concentración de los subproductos halogenados van a depender de la calidad del agua. Así, la naturaleza y forma de la materia orgánica, la presencia de amino-nitrógeno, bromuro o ioduro determinarán el subproducto halogenado que se forma en una mayor proporción. Además, la naturaleza y concentración del oxidante empleado en el tratamiento del agua es otro factor determinante, así como las variables operacionales, tales como: tiempo de contacto, temperatura, pH, etc. (Doederer et al., 2014; Kinani, Kinani, Richard, Lorthioy, & Bouchonnet, 2016). Otras publicaciones, muestran que las algas presentes en el agua pueden actuar como precursores efectivos de los subproductos organohalogenados, ya que las algas contienen moléculas hidrófilas de bajo peso molecular que favorecen la formación de trihalometanos (THMs) y ácidos haloacéticos (HAAs) (M. Yang & Zhang, 2013; Ye et al., 2014).

El contenido en subproductos de desinfección de las aguas destinadas a consumo está regulado. A modo de ejemplo, en la Tabla 3, se muestran los valores máximos fijados por la Organización Mundial de la Salud para algunos de los DBPs formados en el tratamiento de las aguas destinadas a consumo humano.

Tabla 3. Valores máximos fijados por la OMS para algunos subproductos de desinfección.

Subproductos de desinfección (DBPs)	Concentración (mg L⁻¹)
Cloroformo	0,20
Bromodiclorometano	0,06
Dibromoclorometano	0,10
Bromoformo	0,10
Acido dicloroacético	0,05
Acido tricloroacético	0,20
Bromato	0,01

Por su parte, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos fija unos valores máximos para el total de trihalometanos de 80 mg L⁻¹, para el total de los cinco ácidos haloacéticos más comunes de 60 mg L⁻¹, para los bromatos de 10 mg L⁻¹ y para el clorito de 1,0 mg L⁻¹. La presencia de estos compuestos en el agua también ha sido regulada en la Unión Europea mediante la directiva 98/83/CE y transpuesta a la legislación española, en el año 2003, mediante el Real Decreto 140/2003, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua destinada a consumo humano. En dicho Real Decreto se fija un valor inicial de trihalometanos de 150 mg L⁻¹ que a partir de 01/01/2009 se redujo a 100 mg L⁻¹. Por todo ello, es fundamental el estudio de nuevas estrategias cuyo fin sea minimizar la formación de los DBPs, tales como: i) disminuir la concentración de los precursores (haluros y materia orgánica disuelta); ii) optimizar las condiciones en las que se lleva a cabo el proceso de desinfección para minimizar la formación de DBPs (Pan & Zhang, 2013); y/o iii) la eliminación de los subproductos de desinfección antes de la distribución del agua. Un ejemplo de esto

último sería la eliminación de los DBPs volátiles, como los trihalometanos (Ma, Gan, Chen, Tang, & Krasner, 2017).

2-SISTEMAS EMPLEADOS EN LA ELIMINACIÓN DE LOS HALUROS PRESENTES EN EL AGUA

El objetivo que se persigue con la eliminación de los haluros presentes en las aguas es controlar la formación de los DBPs halogenados. Las distintas técnicas empleadas en su eliminación se pueden clasificar en tres grandes grupos:

- Procesos basados en el uso de membranas.
- Procesos electroquímicos.
- Procesos de adsorción.

2.1-Sistemas de membrana

En los últimos 50 años los sistemas basados en el uso de membranas para el tratamiento de las aguas han experimentado un gran auge. Las técnicas de membrana comprenden: la ósmosis inversa (Lee, Arnot, & Mattia, 2011), nanofiltración (Qu, Alvarez, & Li, 2013), membranas de intercambio iónico (Fane, Tang, & Wang, 2011), electrodiálisis (ED) (Dong et al., 2017) y electrodiálisis reversible (Strathmann, 2010). Todas estas técnicas se abordarán brevemente en las siguientes secciones.

2.1.1-Ósmosis inversa

En este proceso, el agua es forzada mediante presión, a pasar a través de una membrana semipermeable, eliminando los contaminantes orgánicos y las sales presentes. En la Figura 1 se puede observar un esquema representativo del proceso de ósmosis inversa (Greenlee, Lawler, Freeman, Marrot, & Moulin, 2009; Lee et al., 2011).

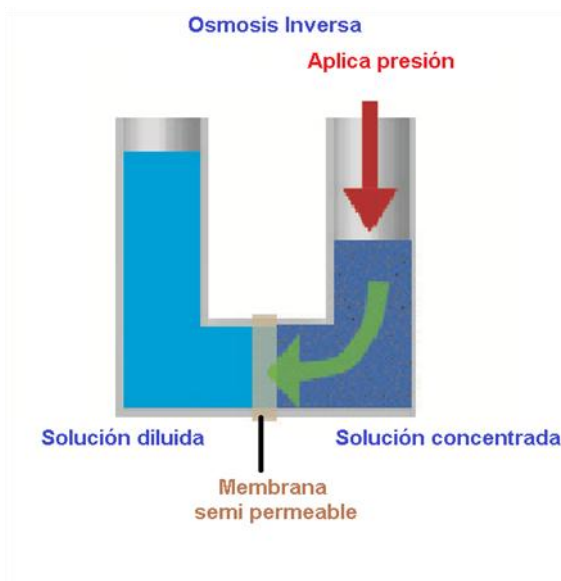


Figura 1. Esquema del proceso de ósmosis inversa.

Los diferentes estudios realizados hasta la fecha muestran que las membranas de ósmosis inversa se pueden emplear en la eliminación de iones monovalentes (Greenlee et al., 2009; Lee et al., 2011). El rechazo de solutos iónicos mediante las membranas de ósmosis inversa sigue la serie de Hofmeister, es decir, el rechazo aumenta al aumentar el radio del ión hidratado (Pontie, Buisson, Diawara, & Essis-Tome, 2003). Por tanto, los iones haluros siguen la siguiente secuencia de rechazo en orden decreciente: $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$.

Magara y colaboradores (Magara et al., 1996) estudiaron la eliminación del ión bromuro desde el agua del mar mediante ósmosis inversa, empleando módulos de espirales de poliamida aromática, logrando retirar, aproximadamente, el 99% de la concentración inicial de iones bromuro. Del mismo modo, otros estudios de ósmosis inversa han mostrado un alto grado de eliminación para el ion yoduro, alcanzándose rangos de rechazo comprendidos entre 93,0 y 99,3%, dependiendo del tipo membrana usada y de las condiciones de trabajo. Así, Wintgens y colaboradores (Wintgens et al., 2005) demostraron que, mediante el empleo de membranas, se puede alcanzar un alto grado de rechazo en la eliminación de los iones yoduro (71-90%).

Por todo ello, el sistema de ósmosis inversa es una tecnología probada para la eliminación de un extenso rango de contaminantes, siendo esta técnica muy eficaz en la eliminación de los iones haluros. Sin embargo, las membranas pueden colmatarse fácilmente acortándose su vida útil, requiriéndose por ello una etapa de pretratamiento para reducir la turbidez, el control microbiano, etc. Además, la ósmosis inversa presenta el inconveniente de tener altos costes de operación, debido a que es necesario realizar un pretratamiento del agua a tratar y las altas presiones de operación requeridas exigen un alto consumo de energía. Por otra parte, el concentrado resultante posee un difícil tratamiento, lo que conlleva problemas medioambientales. Finalmente, estudios recientes, han puesto de manifiesto que la presión de trabajo influye en el proceso de fijación de la materia orgánica en la membrana y en su reversibilidad, ya que la presión altera mecánicamente la estructura de la membrana (M. Xie, Lee, Nghiem, & Elimelech, 2015). Todo ello, restringe la aplicación generalizada de esta técnica en las plantas de tratamiento de aguas.

2.1.2-Nanofiltración

La nanofiltración es un proceso intermedio entre la ósmosis inversa (difusión no porosa) y la ultrafiltración (tamizado de poro) ya que tiene ambas características (Fane et al., 2011; García-Vaquero, Lee, Castañeda, Cho, & López-Ramírez, 2014). Comparado con la ósmosis inversa, la nanofiltración, generalmente, funciona a presiones de trabajo más bajas, reduciendo los costes de operación. Aunque hay muchos tipos de membranas, dependiendo del peso molecular de corte de la membrana, algunas de ellas son efectivas en la separación de la materia orgánica disuelta, las moléculas orgánicas pequeñas (pesticidas, compuestos farmacéuticos, disruptores endocrinos, etc.) y de sales (Chon & Cho, 2016; Laurell et al., 2015; Vergili, 2013). También se ha estudiado su uso para la eliminación de metales pesados (Maher, Sadeghi, & Moheb, 2014), siendo retenidos más fácilmente los aniones polivalentes que los aniones multivalentes (Darwish, Hilal, Al-Zoubi, & Mohammad, 2007). Ribera y colaboradores (Ribera, Llenas, Rovira, de Pablo, & Martínez-Llado, 2013) estudiaron el uso de membranas de nanofiltración en una planta de tratamiento de aguas, obteniendo resultados alentadores que permitían reducir la formación de THM en un 90%. Lhassani y colaboradores (Lhassani, Rumeau, Benjelloun, & Pontie, 2001) estudiaron la desmineralización selectiva mediante

nanofiltración, centrándose en los iones monovalentes, logrando una eliminación máxima de iones yoduro del 80% con la membrana NF-70 a la presión de 1200 kPa. También observaron que la membrana tenía una mayor selectividad hacia el ion cloruro frente al ion yoduro, pero a presiones superiores a 800 kPa dicha situación se revertía, mostrando, de este modo, que las condiciones de operación pueden modificar sustancialmente la selectividad de la membrana frente a los iones monovalentes. Diawara y colaboradores (Diawara, Lô, Rumeau, Pontie, & Sarr, 2003) mostraron que la membrana NF-45 permitía separar haluros monovalentes selectivamente, siguiendo la serie Hofmeister, de modo que la efectividad de la misma para los iones haluro seguía el siguiente orden: $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$. Por otra parte, sus resultados pusieron de manifiesto que el coeficiente de convección de la membrana y la permeabilidad de solutos se correlacionaba con la energía de hidratación de los iones haluro. Llenas y colaboradores (Llenas, Martínez-Lladó, Yaroshchuk, Rovira, & de Pablo, 2011) también demostraron que a bajas presiones los haluros son retenidos según la serie de Hofmeister pero que a alta presión el orden del cloruro y bromuro se invertía. Además, estos autores han estudiado también la nanofiltración como sistema de pretratamiento a la ósmosis inversa, ya que de este modo se reduce la formación de incrustaciones en la membrana.

Finalmente, al comparar los procesos de ósmosis inversa y nanofiltración, se puede afirmar que el coste de operación de ésta última es ligeramente inferior, debido a que se emplean presiones de trabajo más bajas, pudiendo recuperar un flujo de agua más alto, mientras que la eficiencia en la eliminación de los iones es comparable (Pontié, Dach, Leparc, Hafsi, & Lhassani, 2008; D. Zhou, Zhu, Fu, Zhu, & Xue, 2015). Debido a ello, se ha incrementado su uso, principalmente, en aplicaciones industriales y en los sistemas de pretratamiento de las aguas destinadas a consumo humano.

Un reciente trabajo realizado por Bórquez y Ferrer muestra que a partir de la combinación del sistema de nanofiltración mediante el empleo de la membrana NF90-2540 y una etapa de ósmosis inversa y/o una etapa de intercambio iónico, es posible eliminar el 99,9% de sólidos disueltos e iones Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} y Cl^- (Bórquez & Ferrer, 2016).

Un estudio reciente realizado por López-Roldán (López-Roldán et al., 2016) puso de manifiesto que la implantación de los sistemas de membrana en una planta de tratamiento de aguas en Llobregat permitió una mejora en la calidad química del agua, disminuyendo el índice carcinogénico de la misma.

2.1.3-Electrodiálisis y electrodiálisis inversa

El proceso de electrodiálisis (ED) se basa en el uso de una de tensión continua para forzar el paso de las especies iónicas a través de membranas con carga opuesta (Figura 2). El grado de eliminación es directamente proporcional a la tensión aplicada e inversamente proporcional a la velocidad de flujo a través de cada par de células. Las membranas están compuestas por una matriz polimérica porosa que permite la permeabilidad de los iones. Los resultados obtenidos por este sistema de tratamiento muestran que la electrodiálisis es una tecnología que puede concentrar una solución de NaCl aproximadamente, de 70 a 245 g L⁻¹ aproximadamente, logrando una purificación adicional de los principales iones multivalentes (Ca²⁺, Mg²⁺ y SO₄²⁻), debido a reacciones de complejación iónica en las salmueras concentradas (Reig et al., 2014).

El proceso de electrodiálisis inversa (EDI) es una modificación del proceso de ED, donde se invierte la polaridad de los electrodos periódicamente (Khan, Hasan, & Jhung, 2013). Estas membranas permiten el transporte de aniones (en el caso de membranas de intercambio aniónico) o de cationes (en el caso de membranas de intercambio catiónico) dando como resultado una diferencia de potencial. El transporte iónico es posteriormente compensado por el transporte de electrones causado por reacciones redox en los electrodos. La corriente eléctrica generada puede ser utilizada en un dispositivo eléctrico externo.

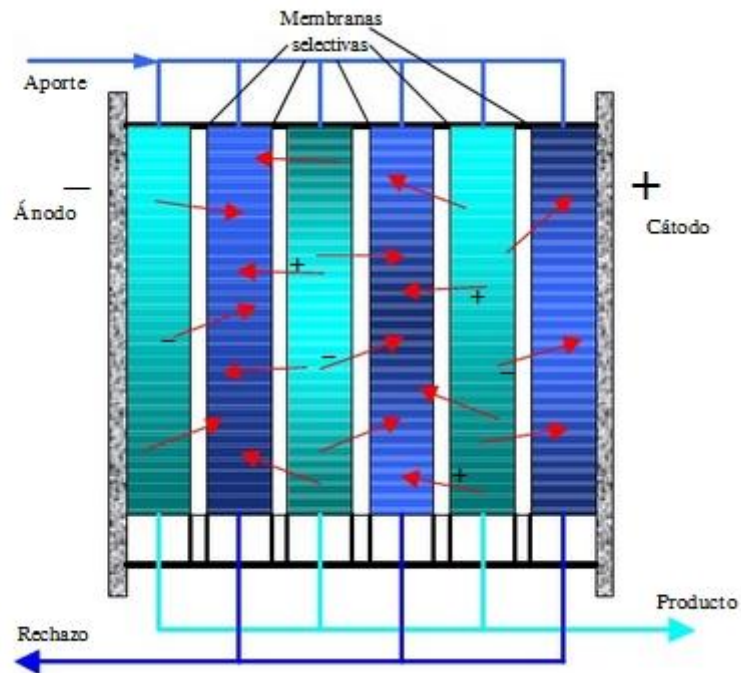


Figura 2. Esquema del proceso de electrodiálisis.

El proceso EDI ha sido utilizado con éxito en la desalinización del agua, proporcionando una alternativa fiable y económica a la ósmosis inversa de aguas salobres. Así, Valero y Arbós estudiaron la implantación del sistema en EDI en una planta piloto y en una planta desalinizadora de tratamiento de aguas (Valero & Arbós, 2010). Los resultados mostraron que en la planta piloto se logró reducir un 75% la concentración de iones Br^- , un 60% la de los iones Cl^- , un 30% el TOC, un 75% la concentración de aniones NO_3^- , un 70% la concentración de aniones SO_4^{2-} , un 80% los iones Ca^{2+} , un 70% los iones K^+ y un 8% los iones Mg^{2+} , recuperando un 90% del agua de entrada. El descenso en la concentración de iones haluro y de MON originó un descenso considerable en la formación de THMs, dando concentraciones finales de 64-60 $\mu\text{g/L}$, valores sensiblemente inferiores a la concentración regulada de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ en el RD 140/2003. Van der Hoek y colaboradores (Van der Hoek et al., 1998) investigaron la posibilidad de aplicar EDI como una alternativa a la filtración con OI en tres sistemas de membranas integradas (SMI) que utilizaban ozono como proceso de desinfección. Dicho sistema permitió la reducción de la concentración del anión bromuro en un 72%, antes de la etapa de desinfección, reduciéndose, así, la formación del ion bromato a 5 $\mu\text{g L}^{-1}$. Por último, el empleo de membranas selectivas de iones monovalentes permite

separar mezcla de iones, tanto monovalentes como multivalentes. Tal permeabilidad selectiva relativa puede, por ejemplo, ser proporcionada depositando una capa muy fina sobre la superficie de membranas convencionales, lo que permite el paso, únicamente, de aniones monovalentes (por ejemplo cloruro) mientras que restringe el paso de iones divalentes (por ejemplo, sulfato). Además, esta capa de revestimiento puede, por ejemplo, llevar una carga opuesta con respecto a la membrana, proporcionando selectividad frente a los iones monovalentes (Güler, van Baak, Saakes, & Nijmeijer, 2014).

2.1.4- Ventajas y desventajas de las técnicas de membrana

El uso de membranas poliméricas presenta inconvenientes tales como: sufren hinchazón, incrustación biológica, descamación y mala resistencia térmica y química, que limitan su tiempo de operación y dificultan su limpieza (Duscher, 2014). Por ello, en la actualidad se están empleando membranas inorgánicas porosas que presentan una mayor estabilidad térmica, mayor resistencia a disolventes y productos químicos y mejor resistencia mecánica, lo que permite su empleo en ambientes más hostiles, bajo una mayor presión y rango de pH (König et al., 2014; Zhu et al., 2015).

En cuanto a la electrodiálisis, debemos resaltar que las aguas a tratar requieren un pretratamiento mínimo y la recuperación de agua es más alta que en la ósmosis inversa. Sin embargo, es necesario investigar en el desarrollo de nuevas membranas, al objeto de mejorar su eficacia y prolongar su vida útil. Por otra parte, los procesos ED y EDI presentan el inconveniente de que no eliminan especies neutras, tales como la materia orgánica disuelta, por lo que su empleo requiere de una etapa previa que elimine dichos precursores.

2.2-Técnicas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas se han utilizado con éxito en la eliminación de los contaminantes presentes en aguas residuales industriales y aguas naturales (Dong et al., 2017; Gabarrón et al., 2016; Strathmann, 2010). Las técnicas electroquímicas más empleadas comprenden la electrolisis y la desionización capacitiva (DIC).

2.2.1-Electrolisis

La electrolisis es un proceso basado en el paso de una corriente eléctrica a través de una disolución, que necesariamente debe contener un electrolito, dando lugar a reacciones de oxidación-reducción que originan la eliminación de los compuestos químicos presentes (JBC, 1919). D. E. Kimbrough y I.H. Suffet (Kimbrough & Suffet, 2002) demostraron la viabilidad de usar la electrolisis para la eliminación del ion bromuro presente en agua naturales, ya que permite oxidar el ion bromuro a una mezcla de hipobromito, ácido hipobromoso y gas bromo, que son eliminados mediante desgasificación con dióxido de carbono, lo que da lugar a un descenso en la concentración de los THM bromados formados tras el proceso de desinfección. L. Bo (Bo, 2008) propone un proceso que combina la desinfección con la eliminación del ion bromuro del agua mediante el uso de células de electrolisis que utilizan cátodos de plata y ánodos dispuestos de forma paralela. Este sistema presenta la ventaja de que oxida también el ion cloruro presente a cloro gas, actuando como agente desinfectante, mientras que los iones bromuro se oxidan a bromo gas que se volatiliza sin necesidad de extracción. La efectividad de este proceso depende de: la relación $[Cl^-]/[Br^-]$, la tensión aplicada entre los electrodos, la fuerza iónica del agua, la distancia entre los electrodos y el tiempo de residencia. Así, para una $[Br^-]_0 < 125 \mu g L^{-1}$, el proceso consigue eliminar entre el 48% y el 62% de la concentración de ion bromuro inicial, pero para $[Br^-]_0 > 200 \mu g L^{-1}$ la concentración eliminada de ion bromuro alcanza el 79%. Todo ello, da lugar a un descenso en las concentraciones de trihalometanos bromados del 73%.

2.2.2-Desionización capacitiva

La desionización capacitiva (DIC) es una técnica prometedora en la desalinización del agua (Suss et al., 2015). Se basa en un concepto de electro-adsorción que opera a un voltaje de celda bajo (0,6-1,2 V) usando un par de electrodos yuxtapuestos y altamente porosos. Debido al campo eléctrico aplicado, los iones se eliminan del agua y se almacenan temporalmente en las capas dobles eléctricas que se forman en el interior de los electrodos porosos (Figura 3) (Edmunds & Smedley, 2013). Recientemente, se ha estudiado su empleo en la eliminación de metales pesados, como proceso de bajo costo y de fácil implementación (Z. Huang, Lu, Cai, & Ren, 2016).

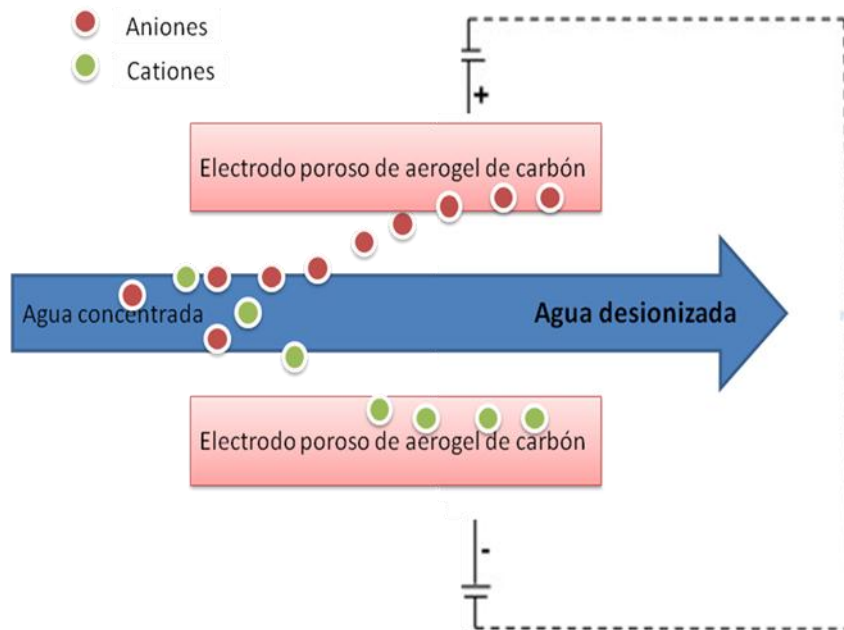


Figura 3. Esquema de desionización capacitiva.

Un desarrollo interesante del proceso de la DCI es el empleo de electrodos de flujo, que han permitido la regeneración de los electrodos sin necesidad de parar el sistema, lo que incrementa la eficiencia del proceso (Suss et al., 2015). Liu y colaboradores (D. Liu, Wang, Xie, & Tang, 2016) estudiaron el empleo de la DCI en la eliminación de los precursores de los DBPs, iones bromuro y materia orgánica disuelta. Sus resultados mostraron una reducción de los DBPs bromados formados del orden de 1160-1510 $\mu\text{g L}^{-1}$ lo que permite considerar la DCI como una alternativa a tener en cuenta en el control de los DBPs formados en el tratamiento del agua potable.

2.2.3-Desionización capacitiva de membrana

La desionización capacitiva de membrana (DICM) es una modificación de la DIC, en la que al sistema DIC se incorporan membranas de intercambio iónico que se interponen entre el electrodo de carbón y el agua a tratar (Figura 4), impidiendo el movimiento de los iones desde la región del electrodo al agua, lo que hace que el proceso sea mucho más eficiente (Bian et al., 2016; Dykstra, Zhao, Biesheuvel, & Van der Wal, 2016).

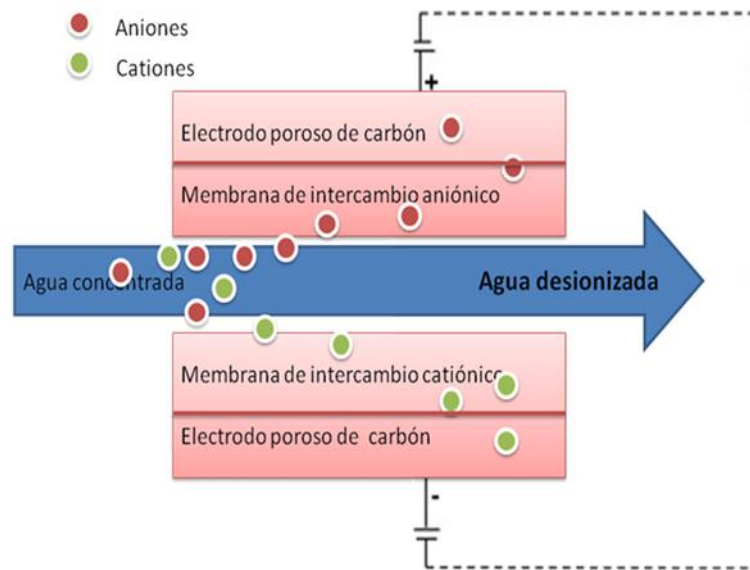


Figura 4. Esquema del sistema de desionización capacitiva de membrana.

2.2.4-Ventajas y desventajas de las técnicas electroquímicas

En la actualidad, los procesos DIC y DICM no se emplean a escala industrial en el tratamiento del agua potable destinada a consumo humano, aunque con un mayor desarrollo de esta tecnología sería una alternativa a tener en cuenta. El gran desafío que presentan ambos sistemas es su escalado a nivel industrial, ya que exige el desarrollo de nuevos electrodos y membranas.

2.3-Técnicas de adsorción

Otro de los procesos a considerar en la eliminación de los iones haluros de las aguas son los procedimientos basados en la adsorción, ya que su implementación en las plantas de tratamiento de aguas es relativamente fácil y su coste de operación es bajo. Los diferentes sistemas de adsorción estudiados en la eliminación de haluros están basados en el uso de: óxidos hidratados, carbones minerales, carbones activados, carbones activados dopados con plata, aerogeles de carbono, resinas de intercambio iónico y adsorbentes a base de aluminio, sistemas que se abordarán en los siguientes apartados.

2.3.1-Óxidos hidratados

Los óxidos hidratados pueden presentar propiedades adsorbentes catiónicas o aniónicas, dependiendo de la basicidad del átomo metálico central. Las propiedades de estos materiales serán función del proceso de síntesis empleado. Estos métodos de síntesis se caracterizan por su simplicidad y bajo coste. Los materiales obtenidos presentan una excelente selectividad frente a ciertos iones o grupos de iones (Chubar, 2011).

2.3.1.1-Hidróxidos de doble capa

Los hidróxidos de doble capa (HDC), también llamados hidrocalcita, están despertando un gran interés por su capacidad para eliminar contaminantes de forma selectiva en sistemas acuosos (Wang & O'Hare, 2012; Wu et al., 2013). Los HDC son materiales inorgánicos compuestos por dobles capas de cationes divalentes y trivalentes, cuyas cargas son neutralizadas por aniones situados en la intercapa de la matriz, que actúan como anión intercambiable. Se caracterizan por tener una gran área superficial y numerosos sitios de intercambio iónico, lo que le permite actuar como adsorbentes e intercambiadores de iones. Además, poseen la ventaja adicional de que son producidos a partir de precursores de bajo coste que pueden ser fácilmente regenerados. Debido a las características anteriormente mencionadas se han usado diferentes HDC en la eliminación de iones haluros presentes en las aguas. En la Tabla 4 se muestran algunos ejemplos de HDC empleados en la eliminación de iones haluros.

Los diferentes estudios mostrados en la Tabla 4 ponen de manifiesto que los HDC son eficaces en la eliminación de los iones bromuro e yoduro de matrices de aguas naturales, siendo su eficacia comparable a las resinas de intercambio iónico, pero con una velocidad de intercambio de iones más elevada. El principal inconveniente que presentan los HDC es la adsorción preferencial de los iones bicarbonato y sulfato sobre los iones bromuro.

Tabla 4. Aplicación de diferentes HDC en la eliminación de haluros de las aguas (K Watson, Farré, & Knight, 2012).

Tipo HDC	Concentración inicial del anión				Haluro eliminado						Referencia
	Br ⁻ (mg L ⁻¹)	I ⁻ (mg L ⁻¹)	Tipo de agua ^a	Competencia otros aniones	Br ⁻ (%)	I ⁻ (%)	[Adsorbente] (g L ⁻¹)	Tiempo (horas)	pH	T (°C)	
Mg-Al-(NO ₃)	-	342	N,WW	SI	-	59	20	4	9.2	25	(Kentjono, Liu, Chang, & Irawan, 2010)
Zn-Al	-	330	S	NO	-	60	-	-	7	-	(Thomas & Rajamathi, 2009)
Mg-Al	100	-	S	NO	27.5	-	1	24	-	30	(Liang & Li, 2007; Lv, Wang, Wei, & Cheng, 2008)
Mg-Al*	-	100	S	NO	-	35	1	-	-	30	
Mg-Al**	-	100	S	NO	-	88.4	1	-	-	30	
Mg-Al***	100	100	S	NO	94	96.1	1	24	-	30	
Cu ₆ Al ₂ (OH) ₁₈	-	1	S	SI	-	9600 mL/g ^b	10	24	-	25	(Pless, Chwirka, & Krumhansl, 2007)
Cu ₆ Cr ₂ (OH) ₁₈	-	1	S	SI	-	4200 mL/g ^b	10	24	-	25	
Cu ₆ Ga ₂ (OH) ₁₈	-	1	S	SI	-	1700 mL/g ^b	10	24	-	25	
Mg-Fe	0.2	-	N	SI	60	-	10	0.16	7-8	-	(Echigo, Itoh, & Kuwahara, 2007)
Mg-Al-Fe	0.2	-	N	SI	60	-	10	0.16	6.5 - 7.5	-	

Tabla 4. Aplicación de diferentes HDC en la eliminación de haluros de las aguas (continuación).

Zn-Al	-	1269	S	SI	-	14	10	48	6	-	(Kaufhold, Pohlmann- Lortz, Dohrmann, & Nüesch, 2007)
-------	---	------	---	----	---	----	----	----	---	---	---

^aTipo de agua: N = agua natural, S = sintética, WW = agua residual. ^bCoeficiente de adsorción,% eliminado no disponible.

*Proporción molar 2; **Proporción molar 3; ***Proporción molar 4, calcinado a 400°C.

2.3.1.2-Hidróxido doble hidratado sol-gel

Otros hidróxidos de doble capa a considerar son los desarrollados por Chubar y colaboradores que, mediante el método sol-gel, sintetizaron un óxido doble hidratado $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ capaz de retirar del medio iones fluoruro, cloruro y bromato (Chubar et al., 2005). En un trabajo posterior, N. I. Chubar sintetizó otros hidróxidos dobles hidratados que mostraban una capacidad de adsorción para los iones bromuro de 20,25 mg L^{-1} por gramo de material, para una concentración inicial de Br^- de 198,2 mg L^{-1} (Chubar, 2011).

2.3.2-Materiales carbonosos

Los materiales carbonosos son ampliamente usados en el tratamiento de aguas, tanto para el tratamiento de aguas naturales como de aguas residuales, y, precisamente por ello, vamos a abordar su uso desde el punto de vista de la eliminación de los iones haluros.

2.3.2.1-Carbón mineral y carbón activado

Balsley y colaboradores (Balsley, Brady, Krumhansl, & Anderson, 1998) estudiaron la capacidad de adsorción del ion yoduro en carbón de lignito y carbón sub-bituminoso. Sus resultados mostraron que la adsorción del ion yoduro es dependiente del pH. Kaufhold y colaboradores (Kaufhold et al., 2007) obtuvieron resultados análogos cuando estudiaron la capacidad de adsorción del ion yoduro sobre un carbón activado comercial y postularon el mecanismo de adsorción de este proceso de adsorción. Dicho mecanismo consistía en una primera etapa de oxidación del ion yoduro a yodo y una posterior adsorción del yodo formado sobre el carbón activado.

2.3.2.2-Carbón activado impregnado con plata

Al objeto de mejorar la capacidad de eliminación de los iones haluros mediante el empleo de materiales de carbono, varios autores, han estudiado la variación de la misma al impregnar dichos materiales con plata. Así, Gong y colaboradores (C. Gong

et al., 2013) estudiaron la eliminación del ion bromuro del agua empleando esferas de carbono porosas cargadas con plata. La capacidad de adsorción de este material era dependiente de la temperatura, aumentando de 20 a 25° C, ya que, en dicho intervalo de temperatura, esta capacidad pasaba del 80% al 94%. Además, establecieron que el proceso era pH dependiente, y que en el rango de pH de trabajo estaba comprendido entre 4,0 y 7,0, alcanzándose el pH óptimo a un valor de 5,0, valor para el que se retiraba el 90% de la concentración inicial de ion bromuro presente en el medio. Watson y colaboradores (Kalinda Watson, Farré, & Knight, 2016) llevaron a cabo un estudio en el que compararon la capacidad de eliminación de haluros de un carbón activado impregnado con plata y el mismo carbón activado sin modificar. Los resultados obtenidos mostraron que la capacidad de adsorción para el ion I⁻ era similar en ambos materiales (25-26 µg L⁻¹). Sin embargo, para el ion Br⁻ el carbón activado impregnado con plata era mucho más eficiente, ya que retiraba el 95% de la concentración inicial. Chen y colaboradores (C. Chen, Apul, & Karanfil, 2017) prepararon carbones activados impregnados con plata que mejoraban, notablemente, su capacidad para eliminar los aniones Br⁻ frente a los mismos materiales sin dopar. Esta mejora de la eficiencia era independiente del proceso de preparación seguido, ya que los diferentes procesos de síntesis empleados daban lugar a materiales dopados más eficientes. Sus resultados mostraron que la eficiencia del material dopado en la retirada de iones bromuro dependía de: i) la naturaleza de la matriz acuosa, ya que si en el medio se incrementaba la concentración de iones Cl⁻ o de materia orgánica disuelta el porcentaje de iones bromuro retirado era menor; ii) del grado de impregnación con plata del material sintetizado, ya que al aumentar éste se incrementaba la eficacia del material en la retirada de iones Br⁻; y iii) de la física y química superficial del carbón activado original, ya que aquellos carbones activados que poseían áreas superficiales más elevadas retiraban un mayor porcentaje de iones bromuro.

2.3.2.3-Carbón activado impregnado con cloruro de plata

Otro material estudiado en la eliminación de iones haluro es el carbón activado impregnado con cloruro de plata. P. C. Ho y K.A Kraus (Ho & Kraus, 1981) demostraron que el pretratamiento del carbón activado con cloruro de plata (20% en peso) permitía alcanzar porcentajes de eliminación del 98,0% del ion yoduro y que dicho

porcentaje era independiente de la presencia de ion cloruro. Karanfil y colaboradores (Karanfil, Moro, & Serkiz, 2005) estudiaron el proceso de lixiviación de la plata en carbones activados impregnados con cloruro de plata o, únicamente, con plata. Los resultados mostraron que el rendimiento en la retirada de iones ioduro era similar en ambos carbones. Sin embargo, el porcentaje de lixiviación de plata fue mayor en el carbón activado impregnado sólo con plata que en el carbón activado preparado con cloruro de plata, alcanzándose en el primero de ellos un porcentaje de lixiviación de la plata depositada en la superficie del 50%, mientras que el segundo sólo se lixivaba el 6% de la plata total superficial depositada. Por tanto, el carbón activado con cloruro de plata sería un buen material para la eliminación de haluros del agua.

2.3.2.4-Aerogeles de carbón dopados con plata

Los aerogeles de carbón dopados con plata constituyen otro tipo de material que ha mostrado su eficacia en la eliminación de iones haluro en medio acuoso (Sanchez-Polo, Rivera-Utrilla, Salhi, & Von Gunten, 2007; Sánchez-Polo, Rivera-Utrilla, Salhi, & Von Gunten, 2006). Estos materiales poseen una capacidad de eliminación de haluros significativamente más alta que el carbón activado, siendo su capacidad máxima de adsorción para los iones cloruros, bromuros e ioduros de 7,32, 1,98 y 3,01 μmolg^{-1} , respectivamente, para una dosis de material adsorbente de 3 gramos, siendo la capacidad de adsorción mayor si el aerogel ha sido activado o carbonizado, incrementándose la capacidad de adsorción para el ión bromuro e ioduro a un 92% y un 154%, respectivamente.

2.3.3-Resinas de intercambio iónico

Las resinas de intercambio iónico son materiales sintéticos sólidos e insolubles en agua que pueden ser porosas o en forma de gel (zeolitas, arcillas, etc.) y que intercambian iones de forma selectiva en función de su estructura química. Las resinas magnéticas de intercambio iónico (MIEX[®]) se han empleado fundamentalmente en la eliminación de iones Br^- y materia orgánica presentes en las aguas naturales, contribuyendo a la eliminación de los precursores de los bromoderivados (Bazri, Martijn, Kroesbergen, & Mohseni, 2016; Boyer & Singer, 2006; Ding, Deng, Wu, & Han, 2012; Hsu & Singer,

2010; Karpinska, Boaventura, Vilar, Bilyk, & Molczan, 2013; Phetrak et al., 2014). La capacidad de eliminación de iones bromuro de este tipo de resinas depende del pH del medio. Así, en condiciones óptimas, estas resinas fueron capaces de reducir la concentración inicial del ion bromuro en un 93%. Sin embargo, bajo condiciones menos favorables se alcanzaron reducciones de un 60% de la concentración inicial del ion bromuro (Singer & Bilyk, 2002). Gibert y colaboradores (Gibert, Pages, Bernat, & Cortina, 2017), en un estudio reciente donde evaluaron el rendimiento de un sistema híbrido a escala piloto, basado en la resina magnética de intercambio iónico combinada con ultrafiltración, para la eliminación de aniones Br^- y materia orgánica presentes en el agua, demostraron que el sistema era capaz de eliminar la materia orgánica disuelta (DOC) y el ion Br^- del agua. El rendimiento del sistema dependía de la concentración de $\text{MIEX}^{\text{®}}$, retirando para 3 ml L^{-1} de $\text{MIEX}^{\text{®}}$ un 55% de DOC y un 37% de los iones Br^- . Sin embargo, observaron que, después de 8 horas de tratamiento, la eliminación del ion Br^- se reducía a cero, hecho que atribuyen a la presencia de especies química que compiten con el ion bromuro por los sitios de unión en la resina.

Otros autores (Kalinda Watson, Farré, & Knight, 2015) informan de la baja adsorción de iones Br^- sobre la resina $\text{MIEX}^{\text{®}}$ en condiciones de alta alcalinidad, probablemente debido a la competencia por los sitios de unión en la resina de intercambio aniónico entre los iones bicarbonato y el ión bromuro. Específicamente, la $\text{MIEX}^{\text{®}}$ fue capaz de lograr un porcentaje de eliminación para los iones Br^- del $49 \pm 4\%$ en condiciones de baja alcalinidad, pero este porcentaje se redujo a $20 \pm 4\%$ para valores de pH más elevados. Sin embargo, la adsorción de iones I^- no siguió el mismo comportamiento que el bromuro. De hecho, la relación entre la adsorción de yoduro y la alcalinidad o DOC no fue estadísticamente significativa y, además, se obtuvieron mayores porcentajes de eliminación de ion yoduro en condiciones de alta concentración inicial de ion yoduro, lo que sugiere que el ion yoduro compite eficazmente por los sitios de unión en $\text{MIEX}^{\text{®}}$ con el bicarbonato o con la DOC.

2.3.4-Eliminación de haluros mediante coagulación con sales de aluminio

Otra alternativa propuesta para la eliminación de los iones haluros presentes en agua es el empleo de sales aluminio. Así, F.Ge y Y.Dai (Ge, Shu, & Dai, 2007) estudiaron la

retirada del ion bromuro mediante coagulación con cloruro de aluminio, alcanzando un porcentaje de eliminación del 93,3-99,2 %. El estudio de las variables operacionales mostró que el porcentaje de eliminación disminuye en presencia de materia orgánica y es independiente del pH en el rango de pH de 4.0 a 8.0. Sin embargo, cuando se usaban aguas naturales el porcentaje eliminado era menor debido a que interfería la presencia de otros aniones y la materia orgánica disuelta.

F. Ge y L. Zhu (Ge & Zhu, 2008) estudiaron el efecto de la presencia de otros iones en la retirada del ion bromuro del medio mediante la coagulación con sales de aluminio. Los resultados obtenidos mostraron que el porcentaje eliminado de ion bromuro disminuye en un 11,5%, 21,2%, 14,6%, 8,0% y 40,8% con la adición de HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- y H_2PO_4^- , respectivamente.

2.3.5-Nanotecnología

Encontrar un enfoque de desinfección del agua con la mínima generación de los DBPs es de gran interés. Por ello, las empresas de tratamiento de aguas están en una continua mejora de los procesos de coagulación o añaden adsorbentes no selectivos que permitan reducir la presencia de los precursores de los DBPs.

La entrada en vigor de legislaciones más restrictivas en cuanto al contenido de DBPs en las aguas destinadas a consumo favorece el desarrollo de nuevas tecnologías o la mejora de las ya existentes (Qu et al., 2013). Es en este contexto donde el desarrollo de la nanotecnología ha propiciado la aparición de nuevas alternativas para el tratamiento y desinfección del agua, así como de otros problemas ambientales. Este auge de la nanotecnología en el tratamiento de problemas ambientales se debe, en gran medida, a las características intrínsecas de las nanopartículas, tales como: alta área superficial, alta reactividad, resonancia de plasmón superficial, etc. Dichas propiedades les confieren un gran potencial para su empleo en la desinfección del agua. Algunos ejemplos de ello son: i) el uso de nanopartículas de plata en las plantas de tratamientos de agua como antimicrobianos (Ahmed, Ahmad, Swami, & Ikram, 2016; Durán et al., 2016); ii) el empleo de nanopartículas fotocatalíticas de Ti_2O debido a sus propiedades fotocatalíticas

(Gupta & Tripathi, 2011); o bien, iii) el uso de nanopartículas de óxido de hierro como adsorbentes o por sus propiedades fotocatalíticas (P. Xu et al., 2012).

Por otra parte, dependiendo del mecanismo de adsorción, las nanopartículas pueden diseñarse para establecer una alta selectividad frente a contaminantes específicos como metales pesados, microorganismos y contaminantes orgánicos y, por tanto, proporcionar la eficiencia requerida en función de su aplicación, siendo este el caso de: i) nanopartículas de hierro diseñadas para la captación de metales pesados (Geng, Jin, Li, & Qi, 2009; Hua et al., 2012; Kaushal & Singh, 2017; Y. Zhou et al., 2014); ii) nanopartículas inorgánicas empleadas como biocidas y/o agentes antimicrobianos (Frimmel & Niessner, 2014; von Moos & Slaveykova, 2014); y iii) nanopartículas de Ag que presentan una excelente actividad antibacteriana y antifúngica, pudiéndose aplicar a la desinfección preventiva de infraestructuras de tratamiento de agua potable o sitios con cuidado de saneamiento limitado y alto riesgo de desarrollo de patógenos (Simeonidis, Mourdikoudis, Kaprara, Mitrakas, & Polavarapu, 2016).

2.3.6-Ventajas y desventajas de las técnicas de adsorción

Las técnicas de adsorción destinadas a la eliminación de haluros, en general, presentan coste de operación más bajos y son más fáciles de implementar que las técnicas de membrana o las técnicas electroquímicas. Sin embargo, su eficacia disminuye en presencia de materia orgánica u otros iones presentes en las aguas a tratar que compitan por su adsorción con los iones haluro en la superficie del material adsorbente.

3-SISTEMAS EMPLEADOS EN LA ELIMINACIÓN DE IONES F⁻ PRESENTES EN EL AGUA

La eliminación de iones F⁻ en el agua se trata de forma independiente a la de los iones Cl⁻, Br⁻ y I⁻ debido a que su presencia en las aguas destinadas a consumo humano es, generalmente, un problema local, relacionado con la geología de la zona donde se sitúan los acuíferos y a situaciones de escasez de precipitaciones que obliga, en determinadas ocasiones, a utilizar aguas subterráneas que poseen altas concentraciones de iones F⁻, valores que suelen estar por encima del límite fijado por la Organización Mundial de la

Salud (OMS) (Organization, 2008), el cual corresponde a 4 mg L^{-1} en las aguas destinadas a consumo.

La presencia de elevadas concentraciones de ion fluoruro en el agua de consumo puede atribuirse, de forma general, a que el agua subterránea está en contacto con minerales como la fluorita [CaF_2], apatito [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$] o criolita [Na_3AlF_6], que al entrar en contacto con el agua subterránea pueden disolverse cuando se dan las condiciones que favorecen dicho proceso (Edmunds & Smedley, 2013; Farooqi, Masuda, & Firdous, 2007; Vithanage & Bhattacharya, 2015). Otro factor que ha contribuido al incremento de la concentración de iones fluoruro en el agua es el aumento en la reutilización del agua proveniente de la actividad industrial, ya que en algunas ocasiones, dichas aguas poseen elevados niveles del ion F^- , que al incorporarse al ciclo del agua originan un incremento en la concentración de este ion en las aguas destinadas a consumo, dando valores de concentración de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ (Ku, Chiou, & Wang, 2002; Mohapatra, Anand, Mishra, Giles, & Singh, 2009).

El consumo de agua con elevadas concentraciones de iones F^- provoca grave efectos sobre la salud de las personas, afectando a los dientes y a los huesos, hasta tal punto, que una exposición prolongada en los dientes puede provocar moteado y una fragilización de los mismos, conocida como fluorosis dental. Además, también puede ocasionar otros graves trastornos, tales como: cáncer, insuficiencia renal, trastornos digestivos y nerviosos, problemas respiratorios, enfermedad de Alzheimer, problemas de tiroides y alteración del metabolismo del calcio y del fósforo en niños y adultos, e incluso dificultar el crecimiento y desarrollo de los niños (Barbier, Arreola-Mendoza, & Del Razo, 2010; Choi et al., 2015; Kut, Sarswat, Srivastava, Pittman, & Mohan, 2016; Sajil Kumar, Jegathambal, Nair, & James, 2015; S. Zhang et al., 2016). En la Tabla 5 se muestra el efecto que tiene el consumo de agua con iones fluoruro en la salud en función de su concentración (Dissanayake, 1991). Por todo ello, la contaminación por ion fluoruro en el agua potable y sus posibles consecuencias para la salud siguen siendo un importante problema de salud pública, especialmente en los países en vías de desarrollo, que poseen mayores dificultades para acceder a tecnologías adecuadas que les permitan reducir, a niveles aceptables, la concentración de ion fluoruro.

Tabla 5. Efecto del consumo de agua con iones fluoruro en la salud.

[F ⁻] (mg L ⁻¹)	Enfermedad desarrollada
< 0,5	Caries dental
0,5–1,5	Salud dental óptima
1,5–4,0	Fluorosis dental
4,0–10,0	Fluorosis dental y ósea
> 10,0	Fluorosis paralizante

3.1-Técnicas para la eliminación de iones fluoruro del agua

Existen diferentes métodos que permiten eliminar el ion fluoruro presente en el agua, tales como: ósmosis inversa, nanofiltración, adsorción, coagulación/precipitación, intercambio iónico, procesos electroquímicos y procesos de membrana.

3.1.1-Ósmosis Inversa y nanofiltración

Dado que la industria de los fertilizantes genera efluentes con grandes cantidades de ion fluoruro, Dolar, Košutić y Vučić (Dolar, Košutić, & Vučić, 2011) estudiaron como eliminarlos mediante ósmosis inversa, empleando seis membranas diferentes en aguas artificiales y en efluentes reales procedentes de una fábrica de fertilizantes. Los resultados mostraron que la retención de fluoruros era superior al 80% en las aguas artificiales, mientras que en los efluentes procedentes de la industria de fertilizantes se alcanzaban porcentajes superiores al 96%. Estos resultados muestran a la ósmosis inversa como una tecnología prometedora para el tratamiento de aguas con elevadas concentraciones de ion fluoruro. Otros estudios, muestran porcentajes de eliminación del 98%, siendo regenerada la membrana después de cada ciclo (Mohapatra et al., 2009; Richards, Vuachère, & Schäfer, 2010; Sehn, 2008). Otros autores (Ezzeddine, Meftah, & Hannachi, 2015) han estudiado la eliminación del ion F⁻ de aguas residuales industriales mediante un proceso híbrido que combina la precipitación con cal hidratada con el tratamiento de ósmosis inversa para tratar aguas reales industriales con un alto

contenido en ion F^- (3200 mg L^{-1}). La neutralización con cal hidratada a pH 7-8 condujo a tasas de eliminación del ion fluoruro superiores al 98%. El efluente industrial neutralizado en condiciones óptimas se sometió a un tratamiento de OI que permitió reducir el contenido de fluoruro en, aproximadamente, un 99,9%.

3.1.2-Técnicas de adsorción

Aunque los métodos de membrana reducen la presencia de iones fluoruro en las aguas, presentan el inconveniente de tener que emplear elevadas presiones de trabajo y, por tanto, altos costes de operación. Por ello, se han considerado otras técnicas para la eliminación del ion fluoruro como es el caso de las basadas en su adsorción sobre materiales de diferente naturaleza (óxidos de metal, hidróxidos metálicos, materiales carbonosos, membranas, etc.), siendo una de las técnicas más eficientes y económicas, y ambientalmente más sostenible, entre las diversas técnicas de eliminación de fluoruros que existen (Biswas, Saha, & Ghosh, 2007; Jamode, Sapkal, & Jamode, 2013).

3.1.2.1-Óxidos e hidróxidos de metal

Uno de los métodos más simples empleados en la eliminación del ion fluoruro es la adsorción sobre alúmina activada. Por ello, Craig y colaboradores (Craig, Stillings, & Decker, 2017), en un estudio reciente, estudiaron la variación de la capacidad de adsorción en función de diferentes condiciones operacionales (carga superficial, período de hidratación, tamaño de partícula, etc.). Los resultados mostraron que la capacidad de adsorción de la alúmina activada es elevada en las condiciones evaluadas y permanece constante durante el tratamiento pero para aumentar la velocidad de adsorción es necesario emplear un tamaño de partícula relativamente fino, ya que para un tamaño de partícula de 0,125-0,250 mm la velocidad de adsorción del ion fluoruro aumentaba drásticamente.

Otros autores (G.-j. Chen et al., 2016) han propuesto el empleo de otros materiales, también de bajo coste, basados en el hidróxido de aluminio, para la eliminación del ion F^- , como es el caso de compost carbonizado recubierto con hidróxido de aluminio. Los resultados obtenidos mediante las cinéticas de adsorción mostraron que este material

tenía una capacidad máxima de adsorción de ion fluoruro de $36,5 \text{ mg g}^{-1}$ de adsorbente, permitiendo reducir la concentración de ion fluoruro desde los 10 mg L^{-1} iniciales a 1 mg L^{-1} . La capacidad de eliminación se veía influenciada por el pH del medio, aunque ésta permanecía constante para el rango de pH 6,0-8,0. Estos resultados indican que el ion fluoruro puede eliminarse eficazmente del agua potable usando compost de biomasa de desecho de cultivo modificado. En la Tabla 6 se muestran otros materiales basados en alúmina que se han empleado en la eliminación del ion fluoruro presente en el agua.

Tabla 6. Adsorbentes basados en alúmina empleados en la eliminación del ion F⁻.

Adsorbente	[F ⁻] ₀ (mg L ⁻¹)	Dosis de adsorbente (g L ⁻¹)	pH	Tiempo de contacto (h)	Capacidad adsorción (g L ⁻¹)	Referencia
Nano Alúmina	100	1,0	6,15	24	15,43	(E. Kumar, Bhatnagar, Kumar, & Sillanpää, 2011)
Hidróxido de Alúmina	-	-	0,5	4	63,50	(Sujana, Soma, Vasumathi, & Anand, 2009)
Fe ₃ O ₄ @Al(OH) ₃	160	1,0	6,5	1	88,48	(X. Zhao et al., 2010)
Alúmina Mesoporosa dopada con calcio	2-1000	0,1	6,5	12	450,00	(W. Li, Cao, Wu, Ge, & Song, 2011)
Al ₂ O ₃	10-150	1,0	6,0	48	83,3'	(W. Li et al., 2011)
Alúmina activada preparada con Boehmita	10,8	-	4	-	-	(Roberto Leyva-Ramos et al., 2008)
Alúmina activada	0,5	1,0	7,0	-	3,02	(Shi, Huang, & Jing, 2013)
Alúmina activada impregnada con Lantano	0,5	1,0	7,0	-	16,900	
Alúmina mesoporosa ordenada	18	0,6	6,0	12	135,91	(C. Yang, Gao, Wang, Tian, & Komarneni, 2014)
Esferas huecas de Al(OH) ₃	200	1,0	7,0	-	16,77	(Y.-X. Zhang & Jia, 2016)
γ-Al ₂ O ₃	60	5,0	-	5	8,25	(N. Xu et al., 2016)
Almidón poroso cargado con iones metálicos (Al, Zr, Fe y La)	10	1,6	6,7	2	25,41	(L. Xu et al., 2017)

3.1.2.2-Hidróxidos dobles

El hidróxido doble o hidrocalcita (HDC) es un tipo de arcilla que se caracteriza por tener carga superficial positiva, por lo tanto, adsorbe aniones u oxoaniones como el fluoruro, arsenito, arseniato, etc (M. Gong et al., 2013; Theiss, Couperthwaite, Ayoko, & Frost, 2014). El punto cero de carga de los HDC se encuentra comprendido en el rango de pH de 9 a 12. Por tanto, al pH habitual del agua, su carga superficial será positiva, pudiendo eliminar los iones F^- del medio (Goh, Lim, & Dong, 2008). Los hidróxidos de doble capa pueden tener una capacidad de adsorción de ion fluoruro elevada, con valores comprendidos en el rango 17-213 $mg\ g^{-1}$ de adsorbente (Lv, He, Wei, Evans, & Duan, 2006). Otros materiales estudiados en la eliminación del ion fluoruro son los hidróxidos de doble capa con Ca-Al, dichos materiales presentan el inconveniente de su pequeño tamaño de partícula, lo que dificulta su aplicación a escala industrial, así como problemas de regeneración causados por su pobre estabilidad a pH alcalino (Lv et al., 2006; Theiss et al., 2014). Por ello, Sun y colaboradores (Sun et al., 2017) sintetizaron diferentes hidróxidos de doble capa de Ca-Al con diferentes relaciones molares Ca/Al para su empleo en la eliminación del ion fluoruro de las aguas. Los resultados mostraron que las diferentes condiciones de síntesis estudiadas tenían una influencia en su morfología, estructura en capas y distribución de tamaño de partícula, que afectaba sustancialmente la capacidad de captación del ion fluoruro. Los HDC con la relación molar Ca/Al de 2M, sintetizados a un pH de 12, presentaban la capacidad más alta para la eliminación del ion fluoruro, con un valor de 146,6 $mg\ g^{-1}$ de material, alcanzándose el equilibrio a la hora de contacto. Por tanto, es posible modificar la morfología de las partículas de los HDC modificándose su capacidad para eliminar el ion fluoruro.

Finalmente, Cai y colaboradores (Cai et al., 2016) proponen el empleo de un adsorbente híbrido, constituido por un hidróxido de doble capa Li/Al impregnando sobre un intercambiador de aniones de poliestireno comercial D201. El material obtenido después de la impregnación presentaba una buena estabilidad química y mecánica, y el rango de pH de trabajo mejoró significativamente, estando comprendido entre 3,5 y 12,0. La adsorción del ion fluoruro en el adsorbente híbrido se comparó con las correspondientes a D201 y alúmina activada, evidenciándose una mayor eliminación de

ion fluoruro en el material híbrido, con una capacidad máxima de adsorción de 62,5 mg g⁻¹ de adsorbente, para una concentración inicial de ion F⁻ de 4,1 mg L⁻¹. Además, el volumen de agua tratable era 11 veces mayor para el adsorbente híbrido que con el intercambiador D021. Todos estos resultados indican que el adsorbente híbrido es un prometedor candidato para la desfluorización del agua a escala industrial.

3.1.2.3-Resinas y fibras de intercambio iónico

Las resinas y fibras de intercambio iónico son un tipo de material ampliamente usado debido a su capacidad para eliminar contaminantes iónicos presentes en el agua (Bhatnagar, Kumar, & Sillanpää, 2011; Fu & Wang, 2011). Sin embargo, el empleo de estos sistemas para la eliminación del ion fluoruro resulta poco eficiente, como demostraron Ku y colaboradores (Ku et al., 2002), al emplear una resina de intercambio iónico para retirar el ion fluoruro presente en una disolución que contenía 15 mg L⁻¹, ya que solo consiguieron retirar el 5% de la concentración inicial. (Ku et al., 2002). Por ello, incorporaron aluminio a dicha resina, mejorando notablemente la capacidad de adsorción de la resina, para un pH = 4.0, consiguieron una adsorción de 4,6 mg g⁻¹ de adsorbente. Estos resultados sugieren que la capacidad de adsorción de las resinas de intercambio iónico para la retirada de iones F⁻ pueden mejorarse, sustancialmente, modificando los sitios de adsorción, generalmente impregnándolas con agentes quelantes que puedan formar enlaces con el ion F⁻.

Meenakshi y Viswanathan (Meenakshi & Viswanathan, 2007) estudiaron el porcentaje de eliminación del ion F⁻ en una resina quelante, con el ácido sulfónico como grupo funcional, y una resina de intercambio aniónico en diferentes condiciones de equilibrio. Los resultados obtenidos mostraron que 1 gramo de la resina quelante era capaz de eliminar el 95% del ion F⁻ de una disolución que contenía 3 mg L⁻¹, en comparación con el 65% de eliminación para la resina de intercambio aniónico.

Demirkal y colaboradores (Demirkalp, Alamut, Arar, Yüksel, & Yüksel, 2016) proponen el empleo de una resina quelante Lewatit TP 260 cargada con Al(III) o Al(OH)₃ para la eliminación del ion F⁻ de disoluciones acuosas. Los resultados obtenidos mostraron que la cantidad de ion fluoruro retirada era mayor en las resinas

dopadas que el determinado para la resina sin dopar, con valores de $0,40 \text{ mg g}^{-1}$ para la resina cargada con Al(III) y de $0,55 \text{ mg g}^{-1}$ para la resina revestida con Al(OH)_3 . Además, en el proceso no interfiere la presencia de Cl^- y SO_4^{2-} , aunque en presencia de NO_3^- se reducía el porcentaje eliminado de ion fluoruro para ambas resinas.

Prabhu y colaboradores (Prabhu, Elanchezhian, Lee, & Meenakshi, 2016) emplearon un composite formado por una resina sintética de quitosán modificada con lantano, en forma de bolsa de té, como método para la eliminación del ion fluoruro del agua. Los resultados obtenidos mediante las isotermas de adsorción muestran que se alcanzaba la máxima capacidad de adsorción, $17,50 \text{ mg g}^{-1}$, a los 12 minutos y a pH neutro, para disolución con una concentración inicial de ion fluoruro de 20 mg L^{-1} . Además, dichos resultados sugerían que el proceso de adsorción estaba controlado, principalmente, por interacciones de tipo electrostático y por el mecanismo de intercambio iónico.

3.1.2.4-Zeolitas

Las zeolitas conforman otro grupo de materiales empleados en la eliminación del ion fluoruro debido a su gran superficie interna. Sin embargo, para su empleo como adsorbente del ion fluoruro, es necesario modificar sus centros activos mediante la incorporación de cationes metálicos o tensioactivos catiónicos (Teutli-Sequeira, Martínez-Miranda, Solache-Ríos, & Linares-Hernández, 2013). Un ejemplo de ello lo constituye el trabajo realizado por Onyango y colaboradores (Onyango, Kojima, Aoyi, Bernardo, & Matsuda, 2004), que modificaron la superficie de la zeolita intercambiando iones Na^+ por Al^{3+} y La^{3+} , con la finalidad de crear sitios de adsorción adecuados para el ion F^- . A partir de los parámetros obtenidos de las isotermas de adsorción, se llegó a la conclusión que el proceso de eliminación del ion fluoruro por la zeolita modificada con Al^{3+} estaba gobernado por un mecanismo de intercambio iónico, mientras que en la zeolita con La^{3+} se daba un proceso de adsorción física. En general, la zeolita modificada con Al^{3+} proporcionaba porcentajes de eliminación más elevados en las diferentes condiciones experimentales estudiadas.

3.1.2.5-Materiales de carbón

El carbón activado es un material usado como adsorbente para la eliminación de una amplia gama de contaminantes presentes en el agua debido a: su elevada área superficial, microporosidad y a su química superficial (Bhatnagar, Hogland, Marques, & Sillanpää, 2013; Navarro, Seaton, Mastral, & Murillo, 2006). Por ello, se ha estudiado su uso en la eliminación del ion fluoruro.

Daifullah y colaboradores (Daifullah, Yakout, & Elreefy, 2007) proponen como adsorbente de fluoruros un carbón activado, producto de la pirolisis de la paja de arroz, y posteriormente sometido a un proceso de oxidación con HNO_3 , H_2O_2 o KMnO_4 . El material que mostró mayor capacidad de adsorción del ion F^- fue el que se oxidó con KMnO_4 , retirando $19,5 \text{ mg g}^{-1}$ de ion F^- por gramo de adsorbente al pH del agua. Otros autores proponen la adsorción del ion fluoruro sobre hueso carbonizado y sobre hueso carbonizado con hidroxapatita (Roberto Leyva-Ramos et al., 2008; R Leyva-Ramos, Rivera-Utrilla, Medellín-Castillo, & Sanchez-Polo, 2010; N. Medellín-Castillo et al., 2014; N. A. Medellín-Castillo et al., 2016). Halla y colaboradores (Halla, Hurt Robert, Juan, & Rene, 2014) estudiaron la adsorción del ion fluoruro sobre un carbón activado comercial modificado con Zr(IV). Se prepararon dos materiales diferentes: i) el primero de ellos obtenido por impregnación con una disolución de Zr(IV) y ii) el segundo, preparado a partir del primero, mediante inmersión en una disolución de ácido oxálico. Los resultados obtenidos mostraron que el proceso de dopaje con Zr(IV) mejoraba la capacidad de adsorción del material y que el material obtenido mediante inmersión en ácido oxálico presentaba porcentajes de eliminación del ion fluoruro más elevados. Otro material propuesto para la eliminación del ion fluoruro es el carbón activado granular dopado con oxihidróxidos de Lantano. El material, así preparado, presentaba una capacidad de adsorción de iones fluoruro cinco veces mayor que la del carbón sin dopar. Además, la presencia de otros aniones no interfería en la capacidad de adsorción del material, lo que indica una alta afinidad del mismo por el ion F^- , alcanzándose porcentajes de eliminación del 86% durante los primeros 10 min y llegando al 92,6% en la primera hora. La caracterización de los materiales permitió elucidar el tipo de interacciones entre el La(III) y los grupos funcionales del carbón activado, así como el mecanismo de adsorción de fluoruros, ya que el La(III) tiene preferencia por unirse a los

grupos carboxilos y fenólicos superficiales por desplazamiento de H^+ , mientras que el fluoruro se adsorbe desplazando los grupos OH^- de $La(OH)_3$ (Vences-Alvarez, Velazquez-Jimenez, Chazaro-Ruiz, Diaz-Flores, & Rangel-Mendez, 2015). Otros autores, proponen el uso como adsorbente de un carbón activado obtenido a partir de cáscaras de limón, ya que este material permitía la eliminación del ion F^- , siendo el máximo porcentaje de eliminación del 83% a $pH = 4$, para una cantidad de carbón activado de 10 g L^{-1} (G. K. Kumar, Kamath, & Mallapur, 2016).

3.1.2.6-Nuevos materiales

En los últimos años, son de gran interés en el tratamiento de contaminantes los denominados MOFs (Metal-Organic Frameworks), que son una clase de materiales cristalinos formados por la unión de átomos o agregados metálicos a través de ligandos orgánicos. Estos sistemas cristalinos están basados en cavidades que pueden llegar a ser de dimensiones moleculares. Generalmente estas cavidades tienen tamaños que pueden clasificarse como microporosos (con una porosidad de tamaño inferior a 2 nm) o incluso mesoporosos (porosidad entre 2 y 50 nm), no necesitando activación (M. Zhao, Ou, & Wu, 2014). Estos materiales representan una nueva clase de adsorbentes a tener en cuenta en la eliminación de contaminantes (Khan et al., 2013). Un ejemplo de ello, es el MOF preparado por Lin y colaboradores (Lin, Liu, & Chen, 2016), denominado UiO-66- NH_2 que permite la eliminación del ion F^- del agua, aunque el proceso es pH dependiente, disminuyendo la capacidad de adsorción a valores de $pH > 7$, mientras que la presencia de iones Cl^- y Br^- no influye en el mismo. Karmakar y colaboradores (Karmakar, Dechnik, Janiak, & De, 2016) sintetizaron un MOF con fumarato de aluminio, que exhibía unas excelentes propiedades para eliminar el ion fluoruro presente en aguas. Este material presentaba una alta estabilidad térmica, una elevada área superficial ($1156\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) y su punto cero de carga era de 8,1, por lo que al pH del agua natural su carga superficial será positiva, facilitando el proceso de adsorción de fluoruros. La capacidad máxima de adsorción determinada fue de 600, 550, 504 y 431 $mg\text{ g}^{-1}$, a 293, 303, 313 y 333 K, respectivamente. La presencia de otros iones, tales como: cloruro, bicarbonato, nitrato y fosfato, no interferían en el proceso de adsorción. Todo ello, le convierte en un material a considerar en el tratamiento de aguas naturales que presentan elevadas concentraciones de ion fluoruro.

4-COMPARACIÓN DE LAS DISTINTAS TECNOLOGÍAS ESTUDIADAS EN LA ELIMINACIÓN DE HALUROS DE LAS AGUAS

A modo de resumen, en la Tabla 7, se muestra el porcentaje eliminado de iones Cl^- , Br^- y I^- en función de la tecnología y del método de tratamiento usado. Las técnicas de membrana presentan porcentajes de eliminación más elevados de iones bromuro e ioduro en aguas naturales, a lo que hay que añadir la eliminación de MON, contribuyendo todo ello a disminuir la formación de subproductos de desinfección halogenados.

Las técnicas electroquímicas presentan elevados rendimientos en la retirada de haluros del medio, pero estos rendimientos se ven reducidos en presencia de otros aniones y MON. Además, los costes de operación de estas técnicas son elevados. Aunque la desionización capacitiva está en una etapa temprana de su desarrollo, desde el punto de vista de su aplicabilidad, se presenta como una técnica a considerar para su implementación en la industria de tratamiento de agua potable en la eliminación de haluros.

Sin embargo, las técnicas más usadas son las técnicas de adsorción, debido a la gran variedad de adsorbentes usados y al costo de estos.

Tabla 7. Comparación de las diferentes tecnologías empleadas en la eliminación de los iones haluros

Tecnología	Método de tratamiento	Br⁻ Eliminado (%)	I⁻ Eliminado (%)	F⁻ Eliminado (%)
Membrana	OI	90,0-99,8	80,0-92,0	> 90,0
	NF	93,0-97,0	55,0-91,0	> 50,0
	ED/EDI	72,0-80,0	92,0-97,0	43,3-63
Electroquímica	Electrolisis	79,0-99,0	-	Alto
	DIC	50,0-86,1	69,7-77,0	Alto
Adsorción	HDC	27,0-94,0	14,0-96,0	>70
	Sol-gel doble	9,0-80,0	-	Medio/Bajo
	Óxidos hidratados	80 mg/g de adsorbente	71% con alúmina activada térmicamente a 500°C	90mg/g de adsorbente
	Carbón Activado		13,0-46,0	Bajo
	Carbón Activado-Ag	72,0-73,0		Medio
	Aerogeles de carbón dopado con Plata	3,01-5,78 μ mol/g adsorbente	1,98-5,03 μ mol/g adsorbente	Medio/Alto
	MIEX	2,0-83,0	-	-

5- OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL

El trabajo de investigación realizado en esta Tesis tiene como fin proponer el empleo de materiales poliméricos dopados con plata, nanopartículas de plata, micropartículas de plata, micropartículas magnéticas dopadas con plata y geles de silicio dopados con plata para eliminar los iones haluros presentes en el agua destinada a consumo, al objeto de reducir y/o evitar la formación de subproductos de desinfección halogenados, los cuales poseen elevado poder genotóxico y citotóxico.

Los objetivos específicos que se pretenden alcanzar en esta Tesis son:

1-Eliminación de haluros de las aguas mediante un material polimérico dopado con plata

En esta parte de la memoria se propone el empleo de un nuevo material polimérico elaborado mediante dopaje con plata (Ag-Cloth) para la retirada de bromuros y yoduros del agua mediante su adsorción selectiva. Para ello, se ha estudiado las diferentes variables operacionales y se ha propuesto un mecanismo para la oxidación de la plata inmovilizada en el material polimérico.

2-Eliminación de haluros de las aguas mediante el uso de nanopartículas de plata y peróxido de hidrógeno.

En este caso, el objetivo es llevar a cabo la retirada de los iones haluros presentes en el agua mediante la utilización de nanopartículas de Ag (Ag-NPs) y peróxido de hidrógeno, optimizando las condiciones experimentales del sistema y determinando el mecanismo involucrado en el proceso de precipitación química selectiva. Se ha detectado la formación de los radicales HO^\bullet , y $\text{O}_2^{\bullet-}$ durante el proceso de oxidación de la $\text{Ag}(0)$ a $\text{Ag}(I)$, determinándose el mecanismo de reacción en función del pH de la disolución.

3-Eliminación de haluros mediante micropartículas magnéticas de plata y peróxido de hidrógeno

En este Capítulo se propone el empleo de micropartículas magnéticas de plata para la eliminación de haluros, estudiándose su comportamiento optimizándose las variables operacionales: influencia del pH, concentración inicial de peróxido de hidrógeno, etc. Además, se ha estudiado su regeneración mediante el empleo de radiación solar y radiación UV.

4-Materiales basados en geles de silicio dopados con lantano para la eliminación de fluoruros de las aguas

En este último Capítulo se aborda la retirada del ion fluoruro mediante geles de silicio dopados con lantano. Para ello, se han sintetizado diferentes xerogeles de sílice dopados con La (III) y se ha determinado el mecanismo involucrado, así como la influencia de los diferentes parámetros operacionales y su comportamiento en diferentes matrices acuosas.

6-BIBLIOGRAFÍA

Ahmed, S., M. Ahmad, B. L. Swami and S. Ikram (2016). "A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: a green expertise." Journal of advanced research **7**(1): 17-28.

Aoki, T. (1989). "Continuous flow method for simultaneous determination of monochloramine, dichloramine, and free chlorine: application to a water purification plant." Environmental science & technology **23**(1): 46-50.

Balsley, S. D., P. V. Brady, J. L. Krumhansl and H. L. Anderson (1998). "Anion scavengers for low-level radioactive waste repository backfills." Journal of soil contamination **7**(2): 125-141.

Barbier, O., L. Arreola-Mendoza and L. M. Del Razo (2010). "Molecular mechanisms of fluoride toxicity." Chemico-Biological Interactions **188**(2): 319-333.

Bazri, M. M., B. Martijn, J. Kroesbergen and M. Mohseni (2016). "Impact of anionic ion exchange resins on NOM fractions: Effect on N-DBPs and C-DBPs precursors." Chemosphere **144**: 1988-1995.

Bhatnagar, A., W. Hogland, M. Marques and M. Sillanpää (2013). "An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications." Chemical Engineering Journal **219**: 499-511.

Bhatnagar, A., E. Kumar and M. Sillanpää (2011). "Fluoride removal from water by adsorption—A review." Chemical Engineering Journal **171**(3): 811-840.

Bian, Y., P. Liang, X. Yang, Y. Jiang, C. Zhang and X. Huang (2016). "Using activated carbon fiber separators to enhance the desalination rate of membrane capacitive deionization." Desalination **381**: 95-99.

Bichsel, Y. and U. Von Gunten (2000). "Formation of iodo-trihalomethanes during disinfection and oxidation of iodide-containing waters." Environmental Science & Technology **34**(13): 2784-2791.

Biswas, K., S. K. Saha and U. C. Ghosh (2007). "Adsorption of fluoride from aqueous solution by a synthetic iron (III)– aluminum (III) mixed oxide." Industrial & engineering chemistry research **46**(16): 5346-5356.

Bo, L. (2008). Electrolytic cell and process for removal of bromide ions and disinfection of source waters using silver cathode and/or dimensionally stable anode (DSA): a process for the reduction of disinfectant/disinfection byproducts in drinking water, Google Patents.

Bórquez, R. and J. Ferrer (2016). "Seawater desalination by combined nanofiltration and ionic exchange." Desalination and Water Treatment **57**(58): 28122-28132.

Bougeard, C. M., E. H. Goslan, B. Jefferson and S. A. Parsons (2010). "Comparison of the disinfection by-product formation potential of treated waters exposed to chlorine and monochloramine." Water research **44**(3): 729-740.

Boyer, T. H. and P. C. Singer (2006). "A pilot-scale evaluation of magnetic ion exchange treatment for removal of natural organic material and inorganic anions." Water Research **40**(15): 2865-2876.

Cai, J., Y. Zhang, B. Pan, W. Zhang, L. Lv and Q. Zhang (2016). "Efficient defluoridation of water using reusable nanocrystalline layered double hydroxides impregnated polystyrene anion exchanger." Water Research **102**: 109-116.

Chen, G.-J., C.-Y. Peng, J.-Y. Fang, Y.-Y. Dong, X.-H. Zhu and H.-M. Cai (2016). "Biosorption of fluoride from drinking water using spent mushroom compost biochar coated with aluminum hydroxide." Desalination and Water Treatment **57**(26): 12385-12395.

Choi, A. L., Y. Zhang, G. Sun, D. C. Bellinger, K. Wang, X. J. Yang, J. S. Li, Q. Zheng, Y. Fu and P. Grandjean (2015). "Association of lifetime exposure to fluoride and cognitive functions in Chinese children: A pilot study." Neurotoxicology and teratology **47**: 96-101.

Chon, K. and J. Cho (2016). "Fouling behavior of dissolved organic matter in nanofiltration membranes from a pilot-scale drinking water treatment plant: An autopsy study." Chemical Engineering Journal **295**: 268-277.

Chubar, N. I. (2011). "New inorganic (an) ion exchangers based on Mg–Al hydrous oxides:(Alkoxide-free) sol–gel synthesis and characterisation." Journal of colloid and interface science **357**(1): 198-209.

Chubar, N. I., V. F. Samanidou, V. S. Kouts, G. G. Gallios, V. A. Kanibolotsky, V. V. Strelko and I. Z. Zhuravlev (2005). "Adsorption of fluoride, chloride, bromide, and bromate ions on a novel ion exchanger." Journal of Colloid and Interface Science **291**(1): 67-74.

Craig, L., L. L. Stillings and D. L. Decker (2017). "Assessing changes in the physico-chemical properties and fluoride adsorption capacity of activated alumina under varied conditions." Applied Geochemistry **76**: 112-123.

Daifullah, A., S. Yakout and S. Elreefy (2007). "Adsorption of fluoride in aqueous solutions using KMnO₄-modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw." Journal of Hazardous Materials **147**(1): 633-643.

Darwish, N., N. Hilal, H. Al-Zoubi and A. W. Mohammad (2007). "Neural networks simulation of the filtration of sodium chloride and magnesium chloride solutions using nanofiltration membranes." Chemical Engineering Research and Design **85**(4): 417-430.

Demirkalp, G., S. Alamut, Ö. Arar, Ü. Yüksel and M. Yüksel (2016). "Removal of Fluoride from water by Al(III)-loaded and Al(OH)₃-coated chelating resin." Desalination and Water Treatment **57**(34): 15910-15919.

Diawara, C. K., S. M. Lô, M. Rumeau, M. Pontie and O. Sarr (2003). "A phenomenological mass transfer approach in nanofiltration of halide ions for a selective defluorination of brackish drinking water." Journal of membrane science **219**(1): 103-112.

Ding, L., H. Deng, C. Wu and X. Han (2012). "Affecting factors, equilibrium, kinetics and thermodynamics of bromide removal from aqueous solutions by MIEX resin." Chemical Engineering Journal **181–182**: 360-370.

Dissanayake, C. (1991). "The fluoride problem in the ground water of Sri Lanka—environmental management and health." International Journal of Environmental Studies **38**(2-3): 137-155.

Doederer, K., W. Gernjak, H. S. Weinberg and M. J. Farré (2014). "Factors affecting the formation of disinfection by-products during chlorination and chloramination of secondary effluent for the production of high quality recycled water." Water research **48**: 218-228.

Dolar, D., K. Košutić and B. Vučić (2011). "RO/NF treatment of wastewater from fertilizer factory—removal of fluoride and phosphate." Desalination **265**(1): 237-241.

Dong, Y., J. Liu, M. Sui, Y. Qu, J. J. Ambuchi, H. Wang and Y. Feng (2017). "A combined microbial desalination cell and electro dialysis system for copper-containing wastewater treatment and high-salinity-water desalination." Journal of Hazardous Materials **321**: 307-315.

Durán, N., M. Durán, M. B. de Jesus, A. B. Seabra, W. J. Fávaro and G. Nakazato (2016). "Silver nanoparticles: A new view on mechanistic aspects on antimicrobial activity." Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine **12**(3): 789-799.

Duranceau, S. (2010). "Determination of the total iodide content in desalinated seawater permeate." Desalination **261**(3): 251-254.

Duscher, S. (2014). "Ceramic membranes for the filtration of liquids: an actual overview." Filtr. Sep. Intern **14**(1).

Dykstra, J., R. Zhao, P. Biesheuvel and A. Van der Wal (2016). "Resistance identification and rational process design in Capacitive Deionization." Water research **88**: 358-370.

Echigo, S., S. Itoh and M. Kuwahara (2007). "Bromide removal by hydrotalcite-like compounds in a continuous system." Water Science and Technology **56**(11): 117-122.

Edmunds, W. M. and P. L. Smedley (2013). Fluoride in natural waters. Essentials of medical geology, Springer: 311-336.

Ezzeddine, A., N. Meftah and A. Hannachi (2015). "Removal of fluoride from an industrial wastewater by a hybrid process combining precipitation and reverse osmosis." Desalination and Water Treatment **55**(10): 2618-2625.

Fane, A., C. Tang and R. Wang (2011). "Membrane technology for water: microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, and reverse osmosis." Treatise on Water Science.

Fang, J., X. Yang, J. Ma, C. Shang and Q. Zhao (2010). "Characterization of algal organic matter and formation of DBPs from chlor (am) ination." Water research **44**(20): 5897-5906.

Farooqi, A., H. Masuda and N. Firdous (2007). "Toxic fluoride and arsenic contaminated groundwater in the Lahore and Kasur districts, Punjab, Pakistan and possible contaminant sources." Environmental Pollution **145**(3): 839-849.

Frimmel, F. H. and R. Niessner (2014). Nanoparticles in the water cycle, Springer.

Fu, F. and Q. Wang (2011). "Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review." Journal of environmental management **92**(3): 407-418.

Gabarrón, S., W. Gernjak, F. Valero, A. Barceló, M. Petrovic and I. Rodríguez-Roda (2016). "Evaluation of emerging contaminants in a drinking water treatment plant using electrodialysis reversal technology." Journal of hazardous materials **309**: 192-201.

García-Vaquero, N., E. Lee, R. J. Castañeda, J. Cho and J. López-Ramírez (2014). "Comparison of drinking water pollutant removal using a nanofiltration pilot plant powered by renewable energy and a conventional treatment facility." Desalination **347**: 94-102.

Ge, F., H. Shu and Y. Dai (2007). "Removal of bromide by aluminium chloride coagulant in the presence of humic acid." Journal of hazardous materials **147**(1): 457-462.

Ge, F. and L. Zhu (2008). "Effects of coexisting anions on removal of bromide in drinking water by coagulation." Journal of Hazardous Materials **151**(2-3): 676-681.

Geng, B., Z. Jin, T. Li and X. Qi (2009). "Preparation of chitosan-stabilized Fe O nanoparticles for removal of hexavalent chromium in water." Science of the Total Environment **407**(18): 4994-5000.

Gibert, O., N. Pages, X. Bernat and J. L. Cortina (2017). "Removal of dissolved organic carbon and bromide by a hybrid MIEX-ultrafiltration system: Insight into the behaviour of organic fractions." Chemical Engineering Journal **312**: 59-67.

Goh, K.-H., T.-T. Lim and Z. Dong (2008). "Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review." Water research **42**(6): 1343-1368.

Gong, C., Z. Zhang, Q. Qian, D. Liu, Y. Cheng and G. Yuan (2013). "Removal of bromide from water by adsorption on silver-loaded porous carbon spheres to prevent bromate formation." Chemical Engineering Journal **218**: 333-340.

Gong, M., Y. Li, H. Wang, Y. Liang, J. Z. Wu, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, F. Wei and H. Dai (2013). "An advanced Ni-Fe layered double hydroxide electrocatalyst for water oxidation." J. Am. Chem. Soc **135**(23): 8452-8455.

Greenlee, L. F., D. F. Lawler, B. D. Freeman, B. Marrot and P. Moulin (2009). "Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges." Water Research **43**(9): 2317-2348.

Güler, E., W. van Baak, M. Saakes and K. Nijmeijer (2014). "Monovalent-ion-selective membranes for reverse electrodialysis." Journal of Membrane Science **455**: 254-270.

Gupta, S. M. and M. Tripathi (2011). "A review of TiO₂ nanoparticles." Chinese Science Bulletin **56**(16): 1639.

Halla, V.-J. L., H. Hurt Robert, M. Juan and R.-M. J. Rene (2014). "Zirconium-carbon hybrid sorbent for removal of fluoride from water: oxalic acid mediated Zr(IV) assembly and adsorption mechanism." Environmental science & technology **48**(2): 1166-1174.

Ho, P. C. and K. A. Kraus (1981). "Adsorption on inorganic materials—VIII: Adsorption of iodide on AgCl-filled carbon." Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry **43**(3): 583-587.

Hsu, S. and P. C. Singer (2010). "Removal of bromide and natural organic matter by anion exchange." Water Research **44**(7): 2133-2140.

Hua, M., S. Zhang, B. Pan, W. Zhang, L. Lv and Q. Zhang (2012). "Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: a review." Journal of Hazardous Materials **211**: 317-331.

Huang, H., B.-Y. Chen and Z.-R. Zhu (2017). "Formation and speciation of haloacetamides and haloacetonitriles for chlorination, chloramination, and chlorination followed by chloramination." Chemosphere **166**: 126-134.

Huang, H., Q.-Y. Wu, X. Tang, R. Jiang and H.-Y. Hu (2013). "Formation of haloacetonitriles and haloacetamides during chlorination of pure culture bacteria." Chemosphere **92**(4): 375-381.

Huang, H., Q.-Y. Wu, X. Tang, R. Jiang and H.-Y. Hu (2016). "Formation of haloacetonitriles and haloacetamides and their precursors during chlorination of secondary effluents." Chemosphere **144**: 297-303.

Huang, Z., L. Lu, Z. Cai and Z. J. Ren (2016). "Individual and competitive removal of heavy metals using capacitive deionization." Journal of hazardous materials **302**: 323-331.

Ijpelaar, G., D. Harmsen and M. Heringa (2007). "UV disinfection and UV/H₂O₂ oxidation: by-product formation and control." Deliverable number D 2(1.1).

Jamode, A., V. Sapkal and V. Jamode (2013). "Defluoridation of water using inexpensive adsorbents." Journal of the Indian Institute of Science **84**(5): 163.

JBC, K. (1919). "The Applications of Electrolysis in Chemical Industry." Nature **103**: 203.

Karanfil, T., E. Moro and S. Serkiz (2005). "Development and testing of a silver chloride-impregnated activated carbon for aqueous removal and sequestration of iodide." Environmental technology **26**(11): 1255-1262.

Karmakar, S., J. Dechnik, C. Janiak and S. De (2016). "Aluminium fumarate metal-organic framework: A super adsorbent for fluoride from water." Journal of Hazardous Materials **303**: 10-20.

Karpinska, A. M., R. A. Boaventura, V. J. Vilar, A. Bilyk and M. Molczan (2013). "Applicability of MIEX® DOC process for organics removal from NOM laden water." Environmental Science and Pollution Research **20**(6): 3890-3899.

Kaufhold, S., M. Pohlmann-Lortz, R. Dohrmann and R. Nüesch (2007). "About the possible upgrade of bentonite with respect to iodide retention capacity." Applied clay science **35**(1): 39-46.

Kaushal, A. and S. Singh (2017). "Removal of heavy metals by nanoadsorbents: A review." Journal of Environment & Biotechnology Research **6**(1): 96-104.

Kentjono, L., J. Liu, W. Chang and C. Irawan (2010). "Removal of boron and iodine from optoelectronic wastewater using Mg–Al (NO₃) layered double hydroxide." Desalination **262**(1): 280-283.

Khan, N. A., Z. Hasan and S. H. Jung (2013). "Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): a review." Journal of hazardous materials **244**: 444-456.

Kim, H.-C. and M.-J. Yu (2005). "Characterization of natural organic matter in conventional water treatment processes for selection of treatment processes focused on DBPs control." Water research **39**(19): 4779-4789.

Kimbrough, D. E. and I. Suffet (2002). "Electrochemical removal of bromide and reduction of THM formation potential in drinking water." Water research **36**(19): 4902-4906.

Kinani, A., S. Kinani, B. Richard, M. Lorthioy and S. Bouchonnet (2016). "Formation and determination of organohalogen by-products in water – Part I. Discussing the parameters influencing the formation of organohalogen by-products and the relevance of estimating their concentration using the AOX (adsorbable organic halide) method." TrAC Trends in Analytical Chemistry **85, Part C**: 273-280.

König, K., V. Boffa, B. Buchbjerg, A. Farsi, M. L. Christensen, G. Magnacca and Y. Yue (2014). "One-step deposition of ultrafiltration SiC membranes on macroporous SiC supports." Journal of Membrane Science **472**: 232-240.

Ku, Y., H.-M. Chiou and W. Wang (2002). "The removal of fluoride ion from aqueous solution by a cation synthetic resin." Separation science and technology **37**(1): 89-103.

Kumar, E., A. Bhatnagar, U. Kumar and M. Sillanpää (2011). "Defluoridation from aqueous solutions by nano-alumina: characterization and sorption studies." Journal of hazardous materials **186**(2): 1042-1049.

Kumar, G. K., M. S. Kamath and P. S. Mallapur (2016). "Defluoridation of water by using low cost activated carbon prepared from lemon peels." Journal of Basic and Applied Engineering Research **3**: 658-660.

Kumar, K. and D. W. Margerum (1987). "Kinetics and mechanism of general-acid-assisted oxidation of bromide by hypochlorite and hypochlorous acid." Inorganic Chemistry **26**(16): 2706-2711.

Kurokawa, Y., A. Maekawa, M. Takahashi and Y. Hayashi (1990). "Toxicity and carcinogenicity of potassium bromate--a new renal carcinogen." Environmental health perspectives **87**: 309.

Kut, K. M. K., A. Sarswat, A. Srivastava, C. U. Pittman and D. Mohan (2016). "A review of fluoride in african groundwater and local remediation methods." Groundwater for Sustainable Development **2**: 190-212.

Laurell, P., K. Sivonen, H. Poutanen, V. Vuorilehto, M. Hesampour, V. Kettunen, T. Tuutijärvi and R. Vahala (2015). Applicability of loose nanofiltration membranes for the removal of natural organic matter from soft surface water. Proceedings of the 5th IWA Specialist Conference on Natural Organic Matter in Water, Malmö, Sweden.

Lee, K. P., T. C. Arnot and D. Mattia (2011). "A review of reverse osmosis membrane materials for desalination—Development to date and future potential." Journal of Membrane Science **370**(1–2): 1-22.

Lhassani, A., M. Rumeau, D. Benjelloun and M. Pontie (2001). "Selective demineralization of water by nanofiltration application to the defluorination of brackish water." Water research **35**(13): 3260-3264.

Li, R., B. Gao, D. Ma, H. Rong, S. Sun, F. Wang, Q. Yue and Y. Wang (2015). "Effects of chlorination operating conditions on trihalomethane formation potential in

polyaluminum chloride-polymer coagulated effluent." Journal of Hazardous Materials **285**: 103-108.

Li, W., C.-Y. Cao, L.-Y. Wu, M.-F. Ge and W.-G. Song (2011). "Superb fluoride and arsenic removal performance of highly ordered mesoporous aluminas." Journal of hazardous materials **198**: 143-150.

Liang, L. and L. Li (2007). "Adsorption behavior of calcined layered double hydroxides towards removal of iodide contaminants." Journal of radioanalytical and nuclear chemistry **273**(1): 221-226.

Lin, K.-Y. A., Y.-T. Liu and S.-Y. Chen (2016). "Adsorption of fluoride to UiO-66-NH₂ in water: Stability, kinetic, isotherm and thermodynamic studies." Journal of Colloid and Interface Science **461**: 79-87.

Liu, D., X. Wang, Y. F. Xie and H. L. Tang (2016). "Effect of capacitive deionization on disinfection by-product precursors." Science of The Total Environment **568**: 19-25.

Liu, J., X. Zhang and Y. Li (2015). Effect of Boiling on Halogenated DBPs and Their Developmental Toxicity in Real Tap Waters. Recent Advances in Disinfection By-Products, American Chemical Society. **1190**: 45-60.

Llenas, L., X. Martínez-Lladó, A. Yaroshchuk, M. Rovira and J. de Pablo (2011). "Nanofiltration as pretreatment for scale prevention in seawater reverse osmosis desalination." Desalination and Water Treatment **36**(1-3): 310-318.

López-Roldán, R., A. Rubalcaba, J. Martín-Alonso, S. González, V. Martí and J. L. Cortina (2016). "Assessment of the water chemical quality improvement based on human health risk indexes: Application to a drinking water treatment plant incorporating membrane technologies." Science of The Total Environment **540**: 334-343.

Lv, L., J. He, M. Wei, D. Evans and X. Duan (2006). "Factors influencing the removal of fluoride from aqueous solution by calcined Mg–Al–CO₃ layered double hydroxides." Journal of Hazardous Materials **133**(1): 119-128.

Lv, L., Y. Wang, M. Wei and J. Cheng (2008). "Bromide ion removal from contaminated water by calcined and uncalcined MgAl-CO₃ layered double hydroxides." Journal of hazardous materials **152**(3): 1130-1137.

Lyon, B. A., A. D. Dotson, K. G. Linden and H. S. Weinberg (2012). "The effect of inorganic precursors on disinfection byproduct formation during UV-chlorine/chloramine drinking water treatment." Water research **46**(15): 4653-4664.

Ma, S., Y. Gan, B. Chen, Z. Tang and S. Krasner (2017). "Understanding and exploring the potentials of household water treatment methods for volatile disinfection by-products control: Kinetics, mechanisms, and influencing factors." Journal of Hazardous Materials **321**: 509-516.

Magara, Y., T. Aizawa, S. Kunikane, M. Itoh, M. Kohki, M. Kawasaki and H. Takeuti (1996). "The behavior of inorganic constituents and disinfection by products in reverse osmosis water desalination process." Water science and technology **34**(9): 141-148.

Maher, A., M. Sadeghi and A. Moheb (2014). "Heavy metal elimination from drinking water using nanofiltration membrane technology and process optimization using response surface methodology." Desalination **352**: 166-173.

Meenakshi, S. and N. Viswanathan (2007). "Identification of selective ion-exchange resin for fluoride sorption." Journal of Colloid and Interface Science **308**(2): 438-450.

Mohapatra, M., S. Anand, B. K. Mishra, D. E. Giles and P. Singh (2009). "Review of fluoride removal from drinking water." Journal of Environmental Management **91**(1): 67-77.

Muellner, M. G., E. D. Wagner, K. McCalla, S. D. Richardson, Y.-T. Woo and M. J. Plewa (2007). "Haloacetonitriles vs. regulated haloacetic acids: are nitrogen-containing DBPs more toxic?" Environmental science & technology **41**(2): 645-651.

Nagy, J. C., K. Kumar and D. W. Margerum (1988). "Nonmetal redox kinetics: oxidation of iodide by hypochlorous acid and by nitrogen trichloride measured by the pulsed-accelerated-flow method." Inorganic Chemistry **27**(16): 2773-2780.

Navarro, M., N. Seaton, A. Mastral and R. Murillo (2006). "Analysis of the evolution of the pore size distribution and the pore network connectivity of a porous carbon during activation." Carbon **44**(11): 2281-2288.

Obolensky, A. and P. C. Singer (2005). "Halogen substitution patterns among disinfection byproducts in the information collection rule database." Environmental science & technology **39**(8): 2719-2730.

Onyango, M. S., Y. Kojima, O. Aoyi, E. C. Bernardo and H. Matsuda (2004). "Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9." Journal of Colloid and Interface Science **279**(2): 341-350.

Organization, W. H. (2008). Guidelines for drinking-water quality [electronic resource]: incorporating 1st and 2nd addenda, vol. 1, Recommendations, World Health Organization.

Pan, Y., W. Li, H. An, H. Cui and Y. Wang (2016). "Formation and occurrence of new polar iodinated disinfection byproducts in drinking water." Chemosphere **144**: 2312-2320.

Pan, Y. and X. Zhang (2013). "Four Groups of New Aromatic Halogenated Disinfection Byproducts: Effect of Bromide Concentration on Their Formation and Speciation in Chlorinated Drinking Water." Environmental Science & Technology **47**(3): 1265-1273.

Phetrak, A., J. Lohwacharin, H. Sakai, M. Murakami, K. Oguma and S. Takizawa (2014). "Simultaneous removal of dissolved organic matter and bromide from drinking water source by anion exchange resins for controlling disinfection by-products." Journal of Environmental Sciences **26**(6): 1294-1300.

Pless, J. D., J. B. Chwirka and J. L. Krumhansl (2007). "Iodine sequestration using delafossites and layered hydroxides." Environmental Chemistry Letters **5**(2): 85-89.

Plewa, M. J., Y. Kargalioglu, D. Vanker, R. A. Minear and E. D. Wagner (2002). "Mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity analysis of drinking water disinfection by-products." Environmental and molecular mutagenesis **40**(2): 134-142.

Pontie, M., H. Buisson, C. K. Diawara and H. Essis-Tome (2003). "Studies of halide ions mass transfer in nanofiltration—application to selective defluorination of brackish drinking water." Desalination **157**(1): 127-134.

Pontié, M., H. Dach, J. Leparç, M. Hafsi and A. Lhassani (2008). "Novel approach combining physico-chemical characterizations and mass transfer modelling of nanofiltration and low pressure reverse osmosis membranes for brackish water desalination intensification." Desalination **221**(1–3): 174-191.

Poppele, E. H., H. Zhou, Y. Xie and R. M. Hozalski (2000). Chemical Species, JSTOR.

Prabhu, S. M., S. S. Elanchezhiyan, G. Lee and S. Meenakshi (2016). "Defluoridation of water by Tea-bag model using La³⁺ modified synthetic resin@chitosan biocomposite." International Journal of Biological Macromolecules **91**: 1002-1009.

Qu, X., P. J. J. Alvarez and Q. Li (2013). "Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment." Water Research **47**(12): 3931-3946.

Reig, M., S. Casas, C. Aladjem, C. Valderrama, O. Gibert, F. Valero, C. M. Centeno, E. Larrotcha and J. L. Cortina (2014). "Concentration of NaCl from seawater reverse osmosis brines for the chlor-alkali industry by electrodialysis." Desalination **342**: 107-117.

Ribera, G., L. Llenas, M. Rovira, J. de Pablo and X. Martinez-Llado (2013). "Pilot plant comparison study of two commercial nanofiltration membranes in a drinking water treatment plant." Desalination and Water Treatment **51**(1-3): 448-457.

Richards, L. A., M. Vuachère and A. I. Schäfer (2010). "Impact of pH on the removal of fluoride, nitrate and boron by nanofiltration/reverse osmosis." Desalination **261**(3): 331-337.

Sajil Kumar, P. J., P. Jegathambal, S. Nair and E. J. James (2015). "Temperature and pH dependent geochemical modeling of fluoride mobilization in the groundwater of a crystalline aquifer in southern India." Journal of Geochemical Exploration **156**: 1-9.

Sanchez-Polo, M., J. Rivera-Utrilla, E. Salhi and U. Von Gunten (2007). "Ag-doped carbon aerogels for removing halide ions in water treatment." Water research **41**(5): 1031-1037.

Sánchez-Polo, M., J. Rivera-Utrilla, E. Salhi and U. Von Gunten (2006). "Removal of bromide and iodide anions from drinking water by silver-activated carbon aerogels." Journal of colloid and interface science **300**(1): 437-441.

Sawade, E., R. Fabris, A. Humpage and M. Drikas (2016). "Effect of increasing bromide concentration on toxicity in treated drinking water." Journal of water and health **14**(2): 183-191.

Sehn, P. (2008). "Fluoride removal with extra low energy reverse osmosis membranes: three years of large scale field experience in Finland." Desalination **223**(1-3): 73-84.

Shi, Q., Y. Huang and C. Jing (2013). "Synthesis, characterization and application of lanthanum-impregnated activated alumina for F removal." Journal of Materials Chemistry A **1**(41): 12797-12803.

Simeonidis, K., S. Mourdikoudis, E. Kaprara, M. Mitrakas and L. Polavarapu (2016). "Inorganic engineered nanoparticles in drinking water treatment: a critical review." Environmental Science: Water Research & Technology **2**(1): 43-70.

Singer, P. C. and K. Bilyk (2002). "Enhanced coagulation using a magnetic ion exchange resin." Water Research **36**(16): 4009-4022.

Stalter, D., E. O'Malley, U. Von Gunten and B. I. Escher (2016). "Point-of-use water filters can effectively remove disinfection by-products and toxicity from chlorinated and chloraminated tap water." Environmental Science: Water Research & Technology **2**(5): 875-883.

Strathmann, H. (2010). "Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications." Desalination **264**(3): 268-288.

Stumm, W. and J. J. Morgan (2012). Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters, John Wiley & Sons.

Sujana, M., G. Soma, N. Vasumathi and S. Anand (2009). "Studies on fluoride adsorption capacities of amorphous Fe/Al mixed hydroxides from aqueous solutions." Journal of Fluorine Chemistry **130**(8): 749-754.

- Sun, Z., J.-S. Park, D. Kim, C.-H. Shin, W. Zhang, R. Wang and P. Rao (2017). "Synthesis and Adsorption Properties of Ca-Al Layered Double Hydroxides for the Removal of Aqueous Fluoride." Water, Air, & Soil Pollution **228**(1): 23.
- Suss, M., S. Porada, X. Sun, P. Biesheuvel, J. Yoon and V. Presser (2015). "Water desalination via capacitive deionization: what is it and what can we expect from it?" Energy & Environmental Science **8**(8): 2296-2319.
- Tan, J., S. Allard, Y. Gruchlik, S. McDonald, C. Joll and A. Heitz (2016). "Impact of bromide on halogen incorporation into organic moieties in chlorinated drinking water treatment and distribution systems." Science of The Total Environment **541**: 1572-1580.
- Teutli-Sequeira, A., V. Martínez-Miranda, M. Solache-Ríos and I. Linares-Hernández (2013). "Aluminum and lanthanum effects in natural materials on the adsorption of fluoride ions." Journal of Fluorine Chemistry **148**: 6-13.
- Theiss, F. L., S. J. Couperthwaite, G. A. Ayoko and R. L. Frost (2014). "A review of the removal of anions and oxyanions of the halogen elements from aqueous solution by layered double hydroxides." Journal of Colloid and Interface Science **417**: 356-368.
- Thomas, N. and M. Rajamathi (2009). "Intracrystalline oxidation of thiosulfate-intercalated layered double hydroxides." Langmuir **25**(4): 2212-2216.
- Thunqvist, E.-L. (2004). "Regional increase of mean chloride concentration in water due to the application of deicing salt." Science of the Total Environment **325**(1): 29-37.
- Valero, F. and R. Arbós (2010). "Desalination of brackish river water using Electrodialysis Reversal (EDR): Control of the THMs formation in the Barcelona (NE Spain) area." Desalination **253**(1): 170-174.
- Van der Hoek, J., D. Rijnbende, C. Lokin, P. Bonne, M. Loonen and J. Hofman (1998). "Electrodialysis as an alternative for reverse osmosis in an integrated membrane system." Desalination **117**(1-3): 159-172.
- Vences-Alvarez, E., L. H. Velazquez-Jimenez, L. F. Chazaro-Ruiz, P. E. Diaz-Flores and J. R. Rangel-Mendez (2015). "Fluoride removal in water by a hybrid adsorbent lanthanum-carbon." Journal of Colloid and Interface Science **455**: 194-202.

Vergili, I. (2013). "Application of nanofiltration for the removal of carbamazepine, diclofenac and ibuprofen from drinking water sources." Journal of environmental management **127**: 177-187.

Villanueva, C. M., M. Kogevinas, S. Cordier, M. R. Templeton, R. Vermeulen, J. R. Nuckols, M. J. Nieuwenhuijsen and P. Levallois (2014). "Assessing exposure and health consequences of chemicals in drinking water: current state of knowledge and research needs." Environmental Health Perspectives (Online) **122**(3): 213.

Vithanage, M. and P. Bhattacharya (2015). "Fluoride in the environment: sources, distribution and defluoridation." Environmental Chemistry Letters **13**(2): 131-147.

Von Gunten, U. (2003). "Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation." Water research **37**(7): 1443-1467.

Von Moos, N. and V. I. Slaveykova (2014). "Oxidative stress induced by inorganic nanoparticles in bacteria and aquatic microalgae—state of the art and knowledge gaps." Nanotoxicology **8**(6): 605-630.

Wang, Q. and D. O'Hare (2012). "Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets." Chemical reviews **112**(7): 4124-4155.

Watson, K., M. Farré and N. Knight (2012). "Strategies for the removal of halides from drinking water sources, and their applicability in disinfection by-product minimisation: a critical review." Journal of environmental management **110**: 276-298.

Watson, K., M. J. Farré and N. Knight (2015). "Enhanced coagulation with powdered activated carbon or MIEX® secondary treatment: A comparison of disinfection by-product formation and precursor removal." Water Research **68**: 454-466.

Watson, K., M. J. Farré and N. Knight (2016). "Comparing a silver-impregnated activated carbon with an unmodified activated carbon for disinfection by-product minimisation and precursor removal." Science of The Total Environment **542, Part A**: 672-684.

- Wenhai, C., C. Tengfei, D. Erdeng, Y. Deng, G. Yingqing and G. Naiyun (2016). "Increased formation of halomethanes during chlorination of chloramphenicol in drinking water by UV irradiation, persulfate oxidation, and combined UV/persulfate pre-treatments." Ecotoxicology and environmental safety **124**: 147-154.
- Wintgens, T., T. Melin, A. Schäfer, S. Khan, M. Muston, D. Bixio and C. Thoeue (2005). "The role of membrane processes in municipal wastewater reclamation and reuse." Desalination **178**(1-3): 1-11.
- Wu, X., X. Tan, S. Yang, T. Wen, H. Guo, X. Wang and A. Xu (2013). "Coexistence of adsorption and coagulation processes of both arsenate and NOM from contaminated groundwater by nanocrystallined Mg/Al layered double hydroxides." Water Research **47**(12): 4159-4168.
- Xiao, F., X. Zhang, H. Zhai, I. M. Lo, G. L. Tipoe, M. Yang, Y. Pan and G. Chen (2012). "New halogenated disinfection byproducts in swimming pool water and their permeability across skin." Environmental science & technology **46**(13): 7112-7119.
- Xie, M., J. Lee, L. D. Nghiem and M. Elimelech (2015). "Role of pressure in organic fouling in forward osmosis and reverse osmosis." Journal of Membrane Science **493**: 748-754.
- Xie, Y. (2016). Disinfection byproducts in drinking water: Formation, analysis, and control, CRC press.
- Xu, L., G. Chen, C. Peng, H. Qiao, F. Ke, R. Hou, D. Li, H. Cai and X. Wan (2017). "Adsorptive removal of fluoride from drinking water using porous starch loaded with common metal ions." Carbohydrate Polymers **160**: 82-89.
- Xu, N., Z. Liu, Y. Dong, T. Hong, L. Dang and W. Li (2016). "Controllable synthesis of mesoporous alumina with large surface area for high and fast fluoride removal." Ceramics International **42**(14): 15253-15260.
- Xu, P., G. M. Zeng, D. L. Huang, C. L. Feng, S. Hu, M. H. Zhao, C. Lai, Z. Wei, C. Huang, G. X. Xie and Z. F. Liu (2012). "Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review." Science of The Total Environment **424**: 1-10.

Yang, C., L. Gao, Y. Wang, X. Tian and S. Komarneni (2014). "Fluoride removal by ordered and disordered mesoporous aluminas." *Microporous and Mesoporous Materials* **197**: 156-163.

Yang, M. and X. Zhang (2013). "Comparative Developmental Toxicity of New Aromatic Halogenated DBPs in a Chlorinated Saline Sewage Effluent to the Marine Polychaete *Platynereis dumerilii*." *Environmental Science & Technology* **47**(19): 10868-10876.

Ye, T., B. Xu, Z. Wang, T.-Y. Zhang, C.-Y. Hu, L. Lin, S.-J. Xia and N.-Y. Gao (2014). "Comparison of iodinated trihalomethanes formation during aqueous chlor(am)ination of different iodinated X-ray contrast media compounds in the presence of natural organic matter." *Water Research* **66**: 390-398.

Zhang, S., Q. Niu, H. Gao, R. Ma, R. Lei, C. Zhang, T. Xia, P. Li, C. Xu and C. Wang (2016). "Excessive apoptosis and defective autophagy contribute to developmental testicular toxicity induced by fluoride." *Environmental Pollution* **212**: 97-104.

Zhang, Y.-X. and Y. Jia (2016). "Preparation of porous alumina hollow spheres as an adsorbent for fluoride removal from water with low aluminum residual." *Ceramics International* **42**(15): 17472-17481.

Zhao, M., S. Ou and C.-D. Wu (2014). "Porous metal–organic frameworks for heterogeneous biomimetic catalysis." *Accounts of chemical research* **47**(4): 1199-1207.

Zhao, X., J. Wang, F. Wu, T. Wang, Y. Cai, Y. Shi and G. Jiang (2010). "Removal of fluoride from aqueous media by Fe₃O₄@Al(OH)₃ magnetic nanoparticles." *Journal of hazardous materials* **173**(1): 102-109.

Zhou, D., L. Zhu, Y. Fu, M. Zhu and L. Xue (2015). "Development of lower cost seawater desalination processes using nanofiltration technologies—A review." *Desalination* **376**: 109-116.

Zhou, Y., B. Gao, A. R. Zimmerman, H. Chen, M. Zhang and X. Cao (2014). "Biochar-supported zerovalent iron for removal of various contaminants from aqueous solutions." *Bioresource technology* **152**: 538-542.

Zhu, B., D. T. Myat, J.-W. Shin, Y.-H. Na, I.-S. Moon, G. Connor, S. Maeda, G. Morris, S. Gray and M. Duke (2015). "Application of robust MFI-type zeolite membrane for desalination of saline wastewater." Journal of Membrane Science **475**: 167-174.

CAPÍTULO II

ELIMINACIÓN DE HALUROS DE LAS AGUAS MEDIANTE MATERIALES POLIMÉRICOS DOPADOS CON PLATA

1-INTRODUCCIÓN

El objetivo de la potabilización del agua es garantizar su consumo salubre, eliminando los microorganismos nocivos y manteniendo las concentraciones de los compuestos químicos presentes por debajo de niveles que pueden presentar un riesgo para la salud. Sin embargo, en los procesos de tratamiento de agua pueden formarse subproductos, los denominados Desinfection By-Products (DBPs), perjudiciales para la salud humana (Flury and Papritz 1993, Richardson, Plewa et al. 2007, Gong, Zhang et al. 2013). La presencia de estas sustancias en el agua se debe tanto al propio tratamiento de desinfección (cloración, cloraminación, dióxido de cloro, ozonización, ultravioleta (UV), y UV/H₂O₂) (Nissinen, Miettinen et al. 2002, Von Gunten 2003, Krasner, Weinberg et al. 2006, Ijpelaar, Harmsen et al. 2007, Richardson, Plewa et al. 2007, Heeb, Criquet et al. 2014) como a reacciones secundarias de las especies oxidantes con la matriz acuosa (Krasner, Weinberg et al. 2006, Heeb, Criquet et al. 2014). Muchos de estos DBPs pertenecen al grupo de los compuestos halogenados. La presencia de los iones cloruro, bromuro y/o yoduro en el agua provoca la formación de DBPs clorados, bromados y/o yodados. Estos subproductos halogenados son tóxicos y, dentro de ellos, los DBPs bromados y yodados suelen ser más tóxicos que sus análogos clorados (DeAngelo, George et al. 1998, Plewa, Muellner et al. 2007, Richardson, Plewa et al. 2007).

Los iones bromuros y yoduros son constituyentes naturales de las aguas, cuya presencia en las mismas puede ser debido a intrusiones marinas o a la naturaleza de los materiales geológicos que constituyen el acuífero (Davis, Fabryka-Martin et al. 2004, Hua, Reckhow et al. 2006, Agus, Voutchkov et al. 2009, Liu, Zhu et al. 2011). Además, la contaminación de las aguas naturales debida a actividades antropogénicas tales como la minería, la desalinización de agua de mar, el uso de pesticidas o el vertido de efluentes industriales, ha provocado el aumento de la concentración de iones halogenados en las mismas (Magazinovic, Nicholson et al. 2004, Valero and Arbós 2010, Sedlak and von Gunten 2011). Las concentraciones de iones bromuros determinadas en aguas subterráneas y superficiales oscilan en un rango de 2-2000 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Stumm and Morgan 1996, Davis, Fabryka-Martin et al. 2004, Magazinovic, Nicholson et al. 2004, Watson, Farré et al. 2012, Watson, Farré et al. 2015), mientras que las concentraciones de yoduro pueden oscilar entre 0,5 y 212 mg L^{-1} en aguas subterráneas y superficiales

(Moran, Oktay et al. 2002, Agus, Voutchkov et al. 2009, Duranceau 2010, Watson, Farré et al. 2012).

La retirada de los DBPs del agua es una preocupación que va en aumento, ya que dentro de ellos se incluyen compuestos que son carcinógenos y/o genotóxicos como los trihalometanos, ácidos haloacéticos, bromatos and cloritos (Richardson, Plewa et al. 2007, Duirk, Lindell et al. 2011, Liviak, Creus et al. 2011). De todos ellos, los DBPs iodados son los más genotóxicos, 3,4 veces más citotóxicos y 11 veces más genotóxicos que sus análogos bromados y 426 veces más citotóxicos y 161 veces más genotóxicos que sus análogos clorados (Plewa, Kargalioglu et al. 2002, Richardson, Plewa et al. 2007, Liviak, Creus et al. 2011, Richardson and Postigo 2011). Por todo ello, se han propuesto diferentes metodologías que tienen como finalidad reducir los precursores de los DBPs presentes en las aguas destinadas a consumo. Así, Watson, K. et al. proponen el empleo de técnicas de membrana, técnicas electroquímicas y técnicas de adsorción, en su reducción (Watson, Farré et al. 2012) (Tabla 1).

Los sistemas basados en la ósmosis inversa (OI) y Nanofiltración (NF), han logrado una retirada de iones bromuro de un 90-100% (Pontie, Buisson et al. 2003, Pontie, Diawara et al. 2003, Drewes, Xu et al. 2005, Khan, Wintgens et al. 2005, Bartels, Rybar et al. 2009) y un 80–97% (Pontie, Buisson et al. 2003, Harrison, Le Gouellec et al. 2007), respectivamente.

Los porcentajes de iones yoduro y bromuro eliminados mediante electrolisis y desionización capacitiva varían entre un 50% y un 86% (Kimbrough and Suffet 2002, Welgemoed and Schutte 2005, Bo 2008, Xu, Drewes et al. 2008), respectivamente, pero presentan el inconveniente de que no eliminan la materia orgánica del agua y no se han aplicado a gran escala. Otros procedimientos investigados en la eliminación de los haluros presentes en el agua emplean: hidróxidos de doble capa (HLD), carbones activados impregnados con plata, aerogel de carbono dopados con plata, resinas de intercambio iónico o coagulación mediante el empleo de sales de aluminio o suelos con altos contenido en materia orgánica, presentando porcentajes de eliminación de haluros muy variables.

Tabla 1. Comparación cuantitativa de las técnicas para la eliminación de bromuro y yoduro de las aguas destinadas al consumo humano.

Técnicas	Tratamiento	Eliminación Br ⁻ (%)	Eliminación I ⁻ (%)	Costo
Membrana	Ósmosis inversa (OI)	90-99,8	80-92	Elevado
	Nanofiltración (NF)	93-97	55-91	Elevado
	Electrodialisis (ED)			
	Electrodialisis inversa (EDR)	72-80	92-97	Elevado
Electroquímica	Electrolisis	79-99	-	Elevado
	Desionización capacitiva (DIC)	50-86,1	69,7-77	Elevado
Adsorción	Hidróxidos de doble capa (LDH)	27-94	14-96	Bajo
	Sol-gel doble	9-80	-	Medio/Bajo
	Oxido hidratado			
	Carbón activado		13-46	Bajo
	Carbón			
	Carbón activado			Moderado
	Dopado con plata	3,01-5,78 ^a	1,98-5,03 ^a	Medio/Alto
	Aerogeles de carbón			
	Resinas de intercambio iónico	2-83	-	Medio/Alto
	Otras resinas			Medio/Alto
	Coagulación Aluminio	34-98	-	Bajo
	Suelos	-	11-99	Bajo
	Materiales poliméricos dopados con Ag, Ag-tela.	1,25 ^b	1,66 ^c	

^a μmol/g adsorbente. ^b mg de Br⁻/g Ag-cloth. ^c mg de I⁻/g Ag-cloth

En este contexto, se propone el uso de un nuevo material polimérico dopado con nanopartículas de plata (Ag-Cloth) para eliminar los iones bromuro y yoduro presentes en el agua destinada a consumo. El uso de plata asegura una retirada selectiva de los iones haluro, inmovilizándolos en la superficie del material polimérico. Por ello, los objetivos de este capítulo son: (i) determinar la eficacia de un material polimérico dopado con plata en la eliminación de haluros; (ii) identificar el mecanismo involucrado en el proceso de adsorción; (iii) estudiar las variables operacionales en la eliminación de haluros (concentración inicial de haluros, concentración inicial de H₂O₂, etc.); (iv) determinar la influencia de la naturaleza de la matriz acuosa (materia orgánica disuelta (DOM), aniones y pH) en el proceso de eliminación de los iones haluro.

2-EXPERIMENTAL

2.1-Materiales

El material polimérico fue sintetizado en colaboración con la empresa Nanomateriales y Polímeros S.L, NanoMyP®. Este material fue generado mediante el electrohilado de un polímero de base metacrílica. Después de la generación del material polimérico, se llevó a cabo la incorporación de la plata mediante interacciones específicas entre los grupos químicos del polímero que conforma el tejido y los átomos de plata, quedando ésta retenida en la superficie como Ag⁰. El material así obtenido lo hemos denominado como Ag-Cloth.

La caracterización superficial del material muestra que este tiene un área superficial muy baja ($S_{\text{BET}} < 5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) y ninguna porosidad.

2.2-Métodos Analíticos

2.2.1-Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La química superficial del material polimérico, antes y después del proceso de quimisorción de los haluros, se estudió mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Para ello, se ha empleado un espectrómetro Kratos Axis Ultra-DLD

equipado con una fuente monocromática de rayos X, provista de un ánodo de Al K α . El tamaño de la zona estudiada fue de 300×700 micras, usando una potencia de 600 W. Los electrones fotoemitidos fueron generados con un ángulo de incidencia de 20° con respecto a la muestra y a una presión de 1×10⁻⁹ mbar. El espectro de XPS general se obtuvo con una resolución de 50 eV, mientras que los espectros de alta resolución correspondientes a los picos Ag⁰ 3d_{5/2}, Ag⁰ 3d_{3/2}, Ag⁺ 3d_{5/2}, Ag⁺ 3d_{3/2}, BrAg 3d_{5/2}, BrAg 3d_{3/2}, BrK 3d_{5/2}, y BrK3d_{3/2} se registraron en intervalos de 0,05 eV con una energía de paso de 20 eV. La señal de fondo de los espectros se ajustó según el método de Lorentz-gaussiana. Los espectros obtenidos fueron calibrados teniendo en cuenta la energía de enlace correspondiente a C1s, 284,5 eV como pico de referencia. Los espectros de XPS fueron analizados utilizando el software CasaXps versión 2.3.16. Los diferentes picos se deconvolucionaron usando funciones de Gauss. El fondo de los picos de interés se restó aplicando la metodología propuesta por Shirley (Shirley 1972).

2.2.2-Estudio morfológico de la Ag-Cloth

El estudio morfológico de la Ag-Cloth se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), antes y después de la quimisorción de los haluros, empleando para ello un microscopio electrónico de barrido Hitachi S-510. Mediante microanálisis por Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) se realizaron microanálisis puntuales de las zonas de interés, lo que permitió establecer su composición química.

2.2.3-Determinación de la concentración de haluros

La determinación de la concentración de iones haluros se realizó empleando electrodos selectivos de iones de la marca Nensors, modelo CNT ISE C35 para la determinación de cloruros y modelo CNT ISE C080 y modelo CNT ISE C127 para la determinación de iones bromuros y yoduros, respectivamente. El rango de la sensibilidad de estos electrodos es de 3,7×10⁻⁵-1,0 (mol L⁻¹) para el ion cloruro, de 5,0×10⁻⁶ - 1,0×10⁻¹ (mol L⁻¹) para el ion bromuro y de 1,0×10⁻⁶ - 1,0×10⁻¹ (mol L⁻¹) para el ion yoduro.

2.2.4-Determinación de la concentración de iones Ag⁺

La determinación de la concentración de iones Ag se realizó mediante un Electrodo Selectivo de Iones plata, CNT ISE C108, con un rango de sensibilidad de $1,0 \times 10^{-6}$ -0,1 (mol L⁻¹)

2.3-Estudio de la influencia de las variables operacionales en la retirada de haluros del medio

2.3.1- Efecto de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno

En primer lugar, se estudió la influencia de la concentración de peróxido de hidrógeno en la eliminación de haluros, ya que la plata depositada sobre la superficie del material polimérico se encuentra como Ag⁰. Para ello, se trataron $0,022 \pm 0,002$ g de Ag-Cloth con diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno, comprendidas en el rango $7,5 \times 10^{-5} - 3,0 \times 10^{-4}$ M y se empleó una concentración inicial de haluros de $2,5 \times 10^{-5}$ M. La disolución resultante se mantuvo en agitación constante al objeto de garantizar la homogeneidad en el sistema.

2.3.2-Influencia del pH

La influencia del pH en el proceso de eliminación de haluros se estudió variando el pH de la disolución desde 0,5-12,0, empleando una concentración de peróxido de hidrógeno de $5,5 \times 10^{-5}$ M.

2.3.3-Influencia de la presencia de iones Cl⁻ en el proceso de eliminación de iones Br⁻ y I⁻

También se ha estudiado como influye la presencia en el medio de iones Cl⁻ en el proceso de eliminación de los iones Br⁻ y I⁻. Para ello, se fijó la concentración inicial de iones Br⁻ o I⁻ en $2,5 \times 10^{-5}$ M y se varió la concentración presente de iones Cl⁻ en el rango $1,0 \times 10^{-4}$ M- $1,0 \times 10^{-1}$ M. La concentración inicial de peróxido de hidrógeno fue de $5,5 \times 10^{-5}$ M.

2.3.4-Influencia de la composición química de la matriz acuosa

El estudio la influencia de la composición química de la matriz acuosa en el proceso de eliminación de iones Br^- y I^- fue realizado usando $0,022 \pm 0,002$ g de Ag-Cloth en disoluciones con concentraciones crecientes de peróxido, variando la misma desde $7,5 \times 10^{-5}$ M hasta $3,04 \times 10^{-4}$ M, en presencia de una concentración inicial de iones Br^- o I^- de $2,5 \times 10^{-5}$ M. Los experimentos se realizaron empleando una matriz acuosa artificial que contenía $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ de ácido tánico (TAN) y 30 mg L^{-1} de Cl^- .

Finalmente, la aplicabilidad de este novedoso material en la eliminación de haluros fue estudiada usando agua urbana residual tratada, caracterizada por tener una concentración de carbono orgánico total de 12 mg L^{-1} y una concentración de cloruros de 35 mg L^{-1} .

3-RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1-Caracterización química superficial

La química superficial de la Ag-Cloth se estudió mediante XPS. Para ello, se obtuvo un espectro general, (Figura 1a), que confirma la existencia de Ag en la superficie de la Ag-Cloth. En la (Figura 1b) se muestra el espectro de alta resolución correspondiente a la energía de enlace de la Ag^0 y $\text{Ag}^+ 3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$, formado por dos picos individuales, con una energía de enlace de $368,00 \text{ eV}$ y $374,00 \text{ eV}$. Cada pico puede ser deconvolucionado en dos picos, considerando, de este modo, la contribución de Ag^0 y Ag^+ en los mismos. El primer doblete a $366,12 \text{ eV}$ y $368,25 \text{ eV}$ pueden ser atribuidos a $\text{Ag}^0 3d_{5/2}$ y $\text{Ag}^+ 3d_{5/2}$, respectivamente. El segundo doblete a $373,37 \text{ eV}$ y $374,21 \text{ eV}$ pueden ser atribuidos $\text{Ag}^0 3d_{3/2}$ y $\text{Ag}^+ 3d_{3/2}$, respectivamente (Dong, Tian et al. 2013, Jang, Kang et al. 2014). Los picos asignados a Ag^0 constituyen el 95,05% del área total del doblete, correspondiendo a la Ag^+ sólo el 4,95% (Figura 1b). Esto indica que la plata en la superficie del material se encuentra como Ag^0 y que es necesario someterla a un proceso de oxidación para poder retirar haluros del medio.

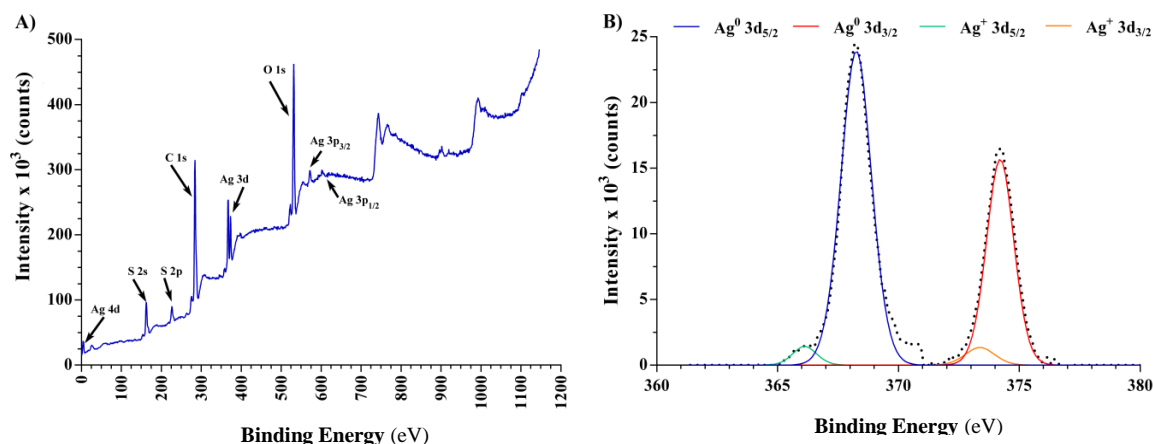


Figura 1. Espectro XPS de la Ag-Cloth: A) Espectro XPS general correspondiente a la energía de enlace comprendida en el rango de 0–1200 eV. B) Espectro de alta resolución correspondiente a la energía de enlace de Ag^0 y Ag^+ $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$.

Las propiedades morfológicas de la Ag-Cloth fueron estudiadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), observándose la presencia de hilos poliméricos entrelazados que conforman una estructura con grandes huecos de gran tamaño, tal y como se observa en la Figura 2a), mediante EDX se constata la existencia de Ag (0) en la presencia de Ag (0) en la superficie del material.

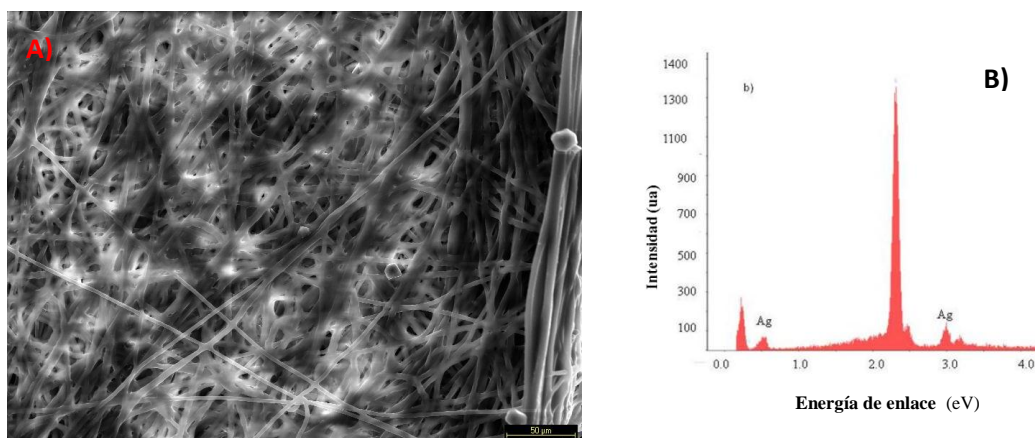
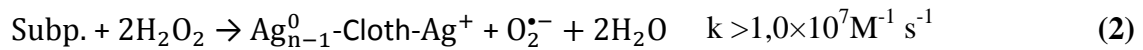


Figura 2. Estudio morfológico de la Ag-Cloth mediante SEM. A) Estructura superficial de la Ag-Cloth. B) Espectro EDX de la superficie de la Ag-Cloth .

3.2-Influencia de la concentración inicial de H₂O₂ en la eliminación de iones haluro

Como ya se ha mencionado en el apartado anterior, la plata depositada en la superficie de Ag-Cloth se encuentra como Ag⁰ y, por ello, es necesario oxidarla al objeto de que se den las reacciones selectivas de precipitación química de los haluros sobre su superficie (reacciones 3-5) (He, Jones et al. 2011). Como agente oxidante se ha empleado el H₂O₂, reacciones 1-2. Una vez realizado el proceso de oxidación se determinó la presencia de Ag⁺ en la solución resultante. Los resultados obtenidos fueron negativos lo que demuestra que durante el proceso de oxidación no se lixivia la plata fijada en la superficie del material polimérico.



Para estudiar la eficacia del proceso de oxidación de la Ag⁰ a Ag⁺ se obtuvieron los espectros XPS (Figura 3) de la Ag-Cloth tras dicho proceso. Los resultados obtenidos muestran que la Ag⁰ del material original (Figura 3A) (Ag⁰ 3d_{5/2}, BE=368,25 eV; Ag⁺ 3d_{5/2}, BE=366,12 eV; Ag⁰ 3d_{3/2}, BE=374,21 eV; Ag⁺ 3d_{3/2}, BE=373,37 eV) es oxidada a Ag⁺ (Figura 3B), siendo el porcentaje de Ag⁺ superficial del 90,77% con respecto al contenido de plata superficial presente en la región de medida.

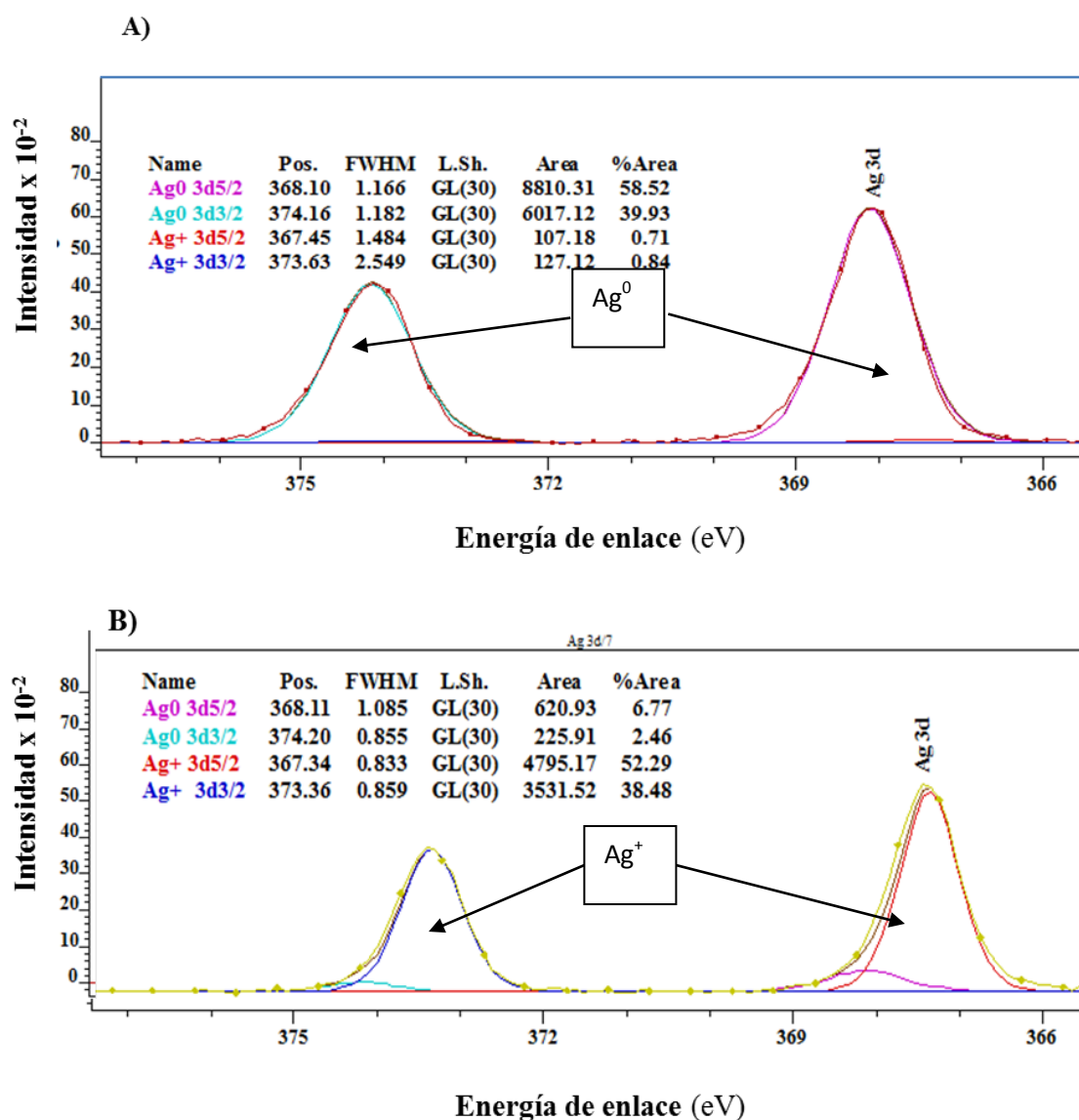


Figura 3. Espectro XPS obtenido para Ag^0 y Ag^+ . A) Espectro XPS de la Ag-Cloth sin oxidar. B) Espectro XPS de la Ag-Cloth oxidada. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5,5 \times 10^{-5}$ M, $\text{pH}=6,5$.

Finalmente, para poner de manifiesto el proceso de precipitación selectiva de los haluros sobre la superficie de Ag-Cloth se obtuvieron los espectros XPS de una Ag-Cloth oxidada que se había puesto en contacto con una solución que contenía iones Br^- . Los espectros XPS, correspondientes a la energía de enlace del ion Br^- (Br^- 3d_{5/2}, BE=67,60 eV y Br^- 3d_{3/2}, BE=68,60 eV), se muestran en la Figura, lo que pone de manifiesto la presencia de BrAg en la superficie de la Ag-Cloth. Estos resultados fueron corroborados mediante microscopía electrónica de barrido, Figura 5. En dicha figura se observan los depósitos de BrAg sobre la superficie de la Ag-Cloth y, mediante

espectroscopía de energía dispersiva (EDX), Figura 5b, se determinó que dichos depósitos eran debidos al BrAg.

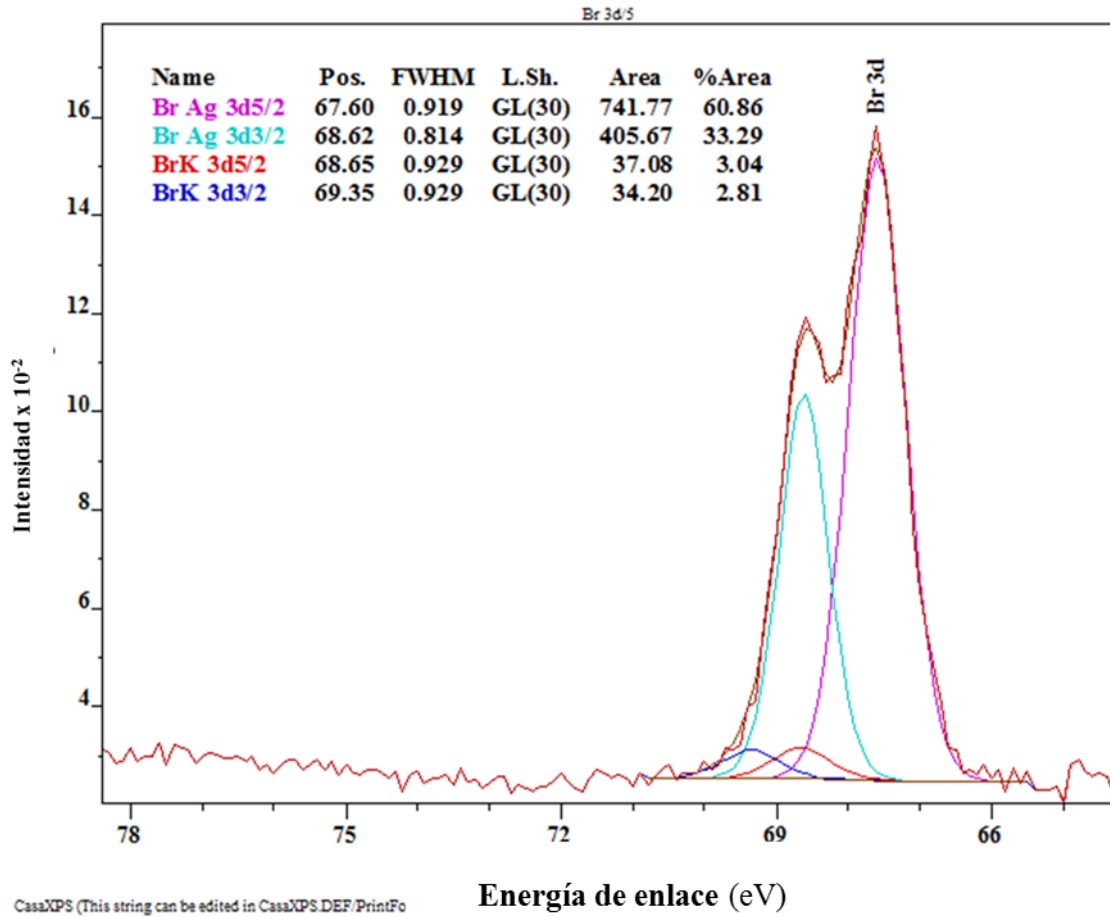


Figura 4. Espectro XPS que muestra la presencia de AgBr en la superficie de Ag-Cloth. $[\text{Br}^-]_0 = 2,5 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5,5 \times 10^{-5} \text{ M}$; $\text{pH} = 6,5$; $P_{\text{Ag-Cloth}} = 0,022 \text{ g}$.

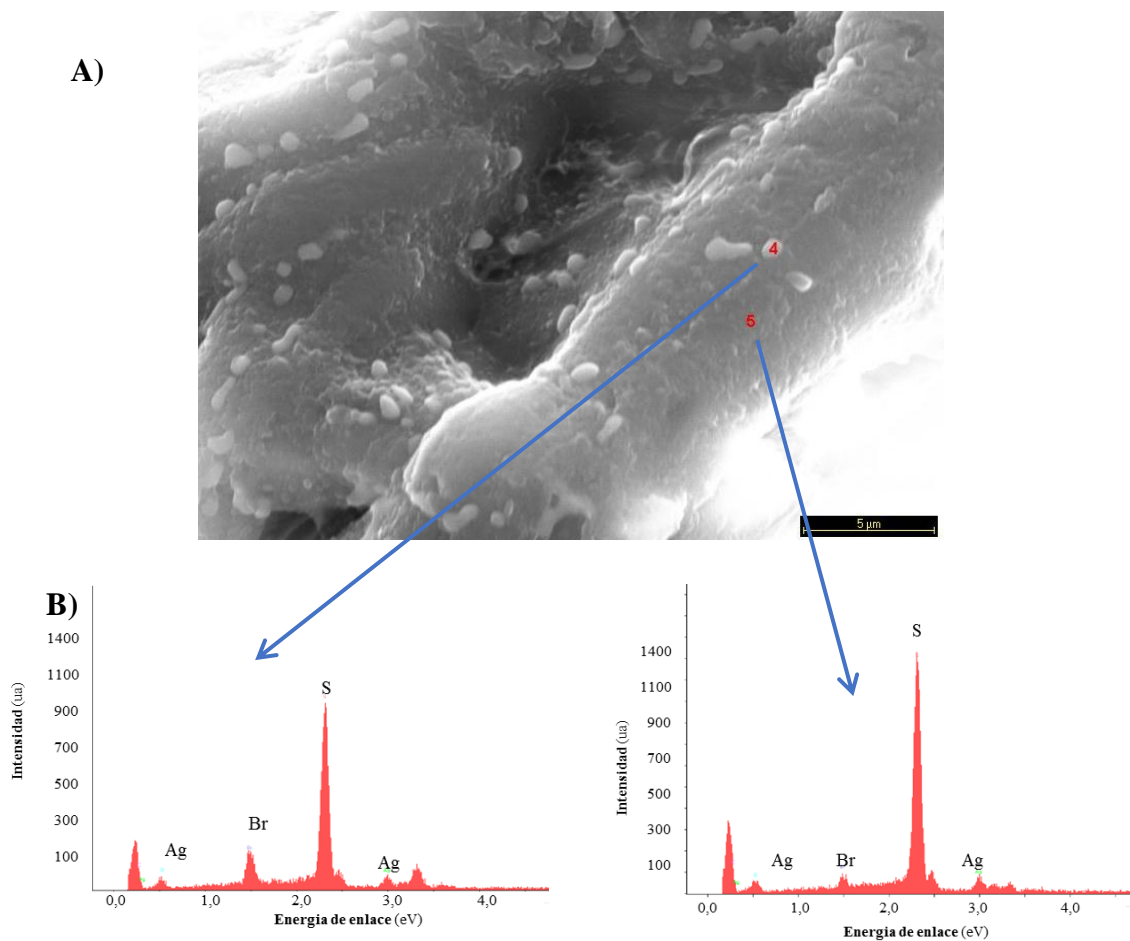


Figura 5. Imágenes SEM de la Ag-Cloth. A) Telas de plata usadas en la eliminación de Br⁻. B) Espectrograma EDX de los depósitos observados sobre la Ag-Cloth.

Otro parámetro estudiado es la influencia de la concentración inicial de H₂O₂ en el proceso de eliminación de los haluros. En la Figura 6 se muestran los resultados obtenidos para la quimisorción de haluros en función de la concentración inicial de H₂O₂. Dichos resultados muestran que la capacidad de eliminación de haluros de la Ag-Cloth es mayor para los iones ioduros que para los iones bromuros, debido a que el producto de solubilidad del AgI es menor que el del AgBr, lo que indica que la alta afinidad del ion ioduro por la Ag⁺.

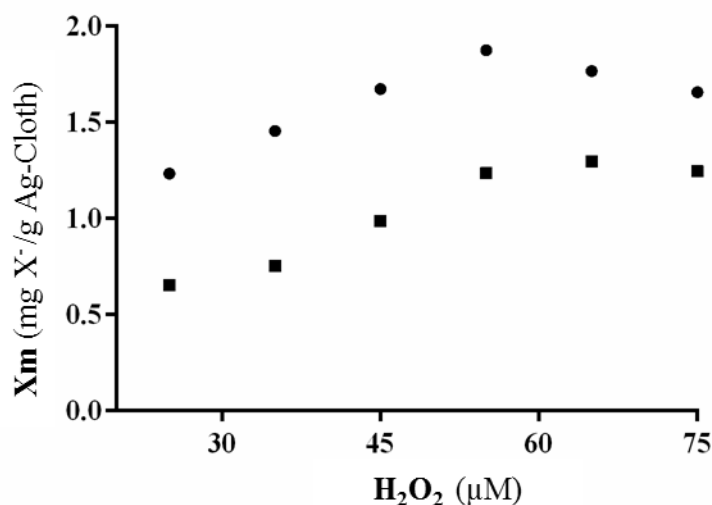
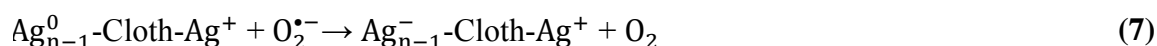
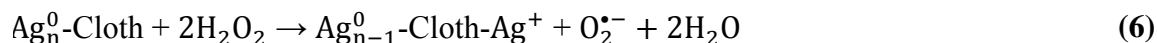


Figura 6. Influencia de la concentración inicial H_2O_2 en la capacidad de adsorción de halógenos (X_m). Haluros: (■), Br^- ; (●), I^- . $[I^-]_0 = 2,5 \times 10^{-5}$ M; $[Br^-]_0 = 2,5 \times 10^{-5}$ M; $[H_2O_2]_0 = 25-75 \mu M$; $pH = 6,5 \pm 0,5$; $P_{Ag-cloth} = 0,022 \pm 0,002$ g.

Por otra parte, el incremento en la concentración inicial de H_2O_2 origina un aumento en la capacidad de adsorción (X_m) que posee el material, alcanzándose un valor de X_m máximo para una concentración de $55 \mu M$ de H_2O_2 . Por encima de dicha concentración de H_2O_2 se observe un descenso paulatino del valor de X_m . Estos resultados se pueden explicar considerando las reacciones 6-8, que se ven favorecidas cuando en el medio hay un exceso de H_2O_2 , dando lugar a la reducción de la Ag^+ a Ag^0 por acción del radical superóxido (Henglein and Lilie 1981, He, Jones et al. 2011, Jones, Garg et al. 2011). Además, un exceso de H_2O_2 en el medio favorece que se den las reacciones 9-11, lo que incrementa la concentración de radical superóxido en el medio, favoreciendo el proceso de reducción de la Ag^+ a Ag^0 .

Estos resultados son análogos a los obtenidos por otros autores (He, Jones et al. 2011, He, Garg et al. 2012, He, Zhou et al. 2012, Wang, Zhu et al. 2013, He, Miller et al. 2014), que atribuyen dicho comportamiento al hecho de que existe una concentración de H_2O_2 a partir de la que se ve favorecido el proceso de reducción de Ag^+ a Ag^0 . Por lo tanto, el aumento en la concentración de H_2O_2 por encima de dicha concentración en el medio origina que el número de átomos de plata en su forma oxidada, en la superficie

del material, sea menor, lo que conlleva un descenso en la capacidad de eliminación de iones haluro por parte del material.



3.3-Influencia del pH del medio en el proceso de retirada de iones haluro

En estudios previos se ha establecido que la reacción del H_2O_2 con la Ag^0 es pH dependiente (He, Garg et al. 2012, Wang, Zhu et al. 2013). Por ello, se ha estudiado la influencia que tiene el pH en la capacidad de la Ag-Cloth para retirar los iones haluros del medio en función de su pH. Los resultados obtenidos (Figura 7) muestran que la capacidad de las Ag-Cloth para eliminar haluros se incrementa desde pH 0,5 a 5,0, ya que en dicho rango de pH aumenta la reactividad entre el H_2O_2 y la Ag^0 (Wang, Zhu et al. 2013). Por otra parte, para valores de pH > 5,0 se observa que la capacidad del material para retirar iones haluros del medio disminuye, comportamiento que puede ser explicado considerando la reacción 12. Dicha reacción muestra que la recombinación de aniones superóxido depende del pH del medio, disminuyendo al incrementar el pH de acuerdo con la relación $k=5,0 \times 10^{12} [\text{H}^+] \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, establecida previamente por H. Di et al (He, Garg et al. 2012). Por tanto, el incremento del pH del medio origina un aumento en la concentración del radical superóxido, favoreciendo que se dé el proceso de reducción de la Ag^+ superficial mediante las reacciones 7 y 8, lo que origina un descenso en la capacidad de retirada de iones haluros del medio.



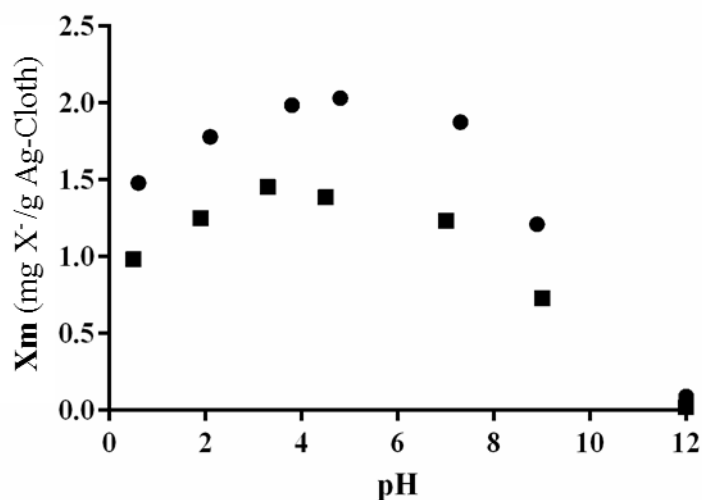


Figura 7. Influencia del pH del medio en la capacidad de retirada de haluros (X_m) de la Ag-Cloth. Haluro: (■), Br^- , (●), I^- . $[\text{I}^-]_0 = 2,5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Br}^-]_0 = 2,5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5,5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} = 0,5-12,0$, $W_{\text{Ag-Cloth}} = 0,0215 \pm 0,0015 \text{ g}$.

3.4-Influencia de la concentración inicial del ión Cl^- en la eliminación de los iones Br^- y I^-

Otro factor que puede interferir en la retirada de iones bromuro y yoduro de las aguas es la presencia del ion cloruro. Por ello, se ha estudiado como influye la concentración inicial del ión Cl^- en el proceso de quimisorción de los iones Br^- y I^- , ya que el ion Cl^- puede competir con los iones Br^- y I^- en el proceso de quimisorción. En la Figura 8 se muestra como varía la capacidad de adsorción de iones Br^- y I^- en la Ag-Cloth en función de la concentración inicial de ion Cl^- . Los resultados obtenidos muestran que la capacidad de adsorción iones Br^- y I^- disminuye ligeramente en presencia del ion Cl^- y, tanto los iones Br^- como los iones I^- son eliminados de forma significativa a elevadas concentraciones de ion Cl^- , ya que sus productos de solubilidad son más bajos que el producto de solubilidad del AgCl (reacciones 3-5). Además, el efecto de la concentración del ion Cl^- en la retirada de iones I^- es menor que el observado en la retirada de los iones Br^- ya que el producto de solubilidad del AgI es menor que el producto de solubilidad del AgBr (reacciones 3-4). Así, para una concentración inicial de iones Cl^- de 0,1 M, el ion I^- es retirado del medio en un 83%, mientras que el ion Br^- es eliminado sólo en un 24%.

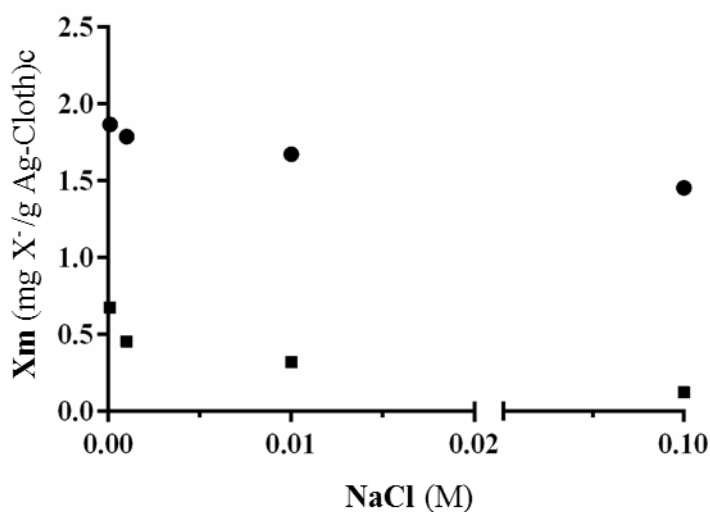


Figura 8. Capacidad de adsorción (X_m) de haluros en función de la concentración inicial de NaCl. (\blacksquare), Br^- ; (\bullet), I^- . $[I^-]_0 = 2,5 \times 10^{-5}$ M; $[Br^-]_0 = 2,5 \times 10^{-5}$ M; $[H_2O_2]_0 = 5,5 \times 10^{-5}$ M; $[NaCl]_0 = 0,0001-0,1$ M; pH = 6,9; $W_{Ag-cloth} = 0,022 \pm 0,001$ g.

3.5-Influencia de la composición de la matriz acuosa en el proceso de retirada de iones haluro

La concentración de materia orgánica y la presencia de diferentes aniones pueden interferir en el proceso de eliminación de iones Br^- y I^- del agua por parte de la plata (Ge and Zhu 2008, He, Zhou et al. 2012, Yu, Yin et al. 2014). Por ello, se ha estudiado el proceso de eliminación de iones haluro en presencia de una concentración inicial de iones cloruro de 30 mg L^{-1} y de 5 mg L^{-1} de ácido tánico (Agua simulada), así como empleando agua residual tratada que posee una concentración de carbono orgánico total de 12 mg L^{-1} y 35 mg L^{-1} de iones Cl^- . En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos. Dichos resultados indican que el proceso es más eficiente en agua ultrapura que en agua simulada o en agua residual tratada, ya que: i) el ion Cl^- presente en el medio compite con los iones Br^- y I^- en el proceso de quimisorción; y ii) la materia orgánica presente reacciona con el H_2O_2 , lo que interfiere en el proceso de oxidación de la Ag^0 , reduciendo la disponibilidad de Ag^+ en la superficie de la Ag-Cloth. Por tanto, la presencia de materia orgánica en el medio requiere incrementar la concentración inicial de H_2O_2 presente en el sistema, tal y como muestran los resultados obtenidos, Tabla 2. Así, para una concentración inicial de 75 mM de H_2O_2 se eliminan de $0,83 \text{ mg Br}^- \text{ g}^{-1}$ de

Ag-Cloth pasando esta a $1,46 \text{ mg Br}^- \text{ g}^{-1}$ de Ag-Cloth cuando se emplea una concentración inicial de 304 mM de H_2O_2 .

Tabla 2. Capacidad de eliminación de la Ag-Cloth en función del tipo de agua y la concentración inicial de H_2O_2 . Agua Simulada: $[\text{TAN}] = 5,0 \text{ mgL}^{-1}$, $[\text{Cl}^-] = 30,0 \text{ mgL}^{-1}$; Agua residual: $[\text{TOC}] = 12,0 \text{ mgL}^{-1}$, $[\text{Cl}^-] = 35,0 \text{ mgL}^{-1}$. $[\text{I}^-]_0 = [\text{Br}^-]_0 = 2,5 \times 10^{-5} \text{ M}$.

Tipo de agua	pH	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ (μM)	mg Br^-/g Ag-cloth	mg I^-/g Ag-cloth
Ultrapura	6,9	75	1,25	1,66
Agua simulada	7,0	75	0,88	1,24
Agua residual	7,8	75	0,83	---
Agua residual	7,8	95	1,37	---
Agua residual	7,8	105	1,35	---
Agua residual	7,8	304	1,46	---
Agua residual	7,8	75	---	1,12
Agua residual	7,8	304	---	1,28

4-CONCLUSIONES

El material polimérico propuesto es eficiente en la retirada de iones Br^- y I^- del agua, siendo necesaria la oxidación de la plata inmovilizada en su superficie. Además, dicho proceso de oxidación no provoca la lixiviación de la plata depositada en la superficie del material polimérico.

La concentración inicial de peróxido de hidrógeno influye en el proceso de quimisorción de los haluros en la Ag-Cloth, existiendo una concentración óptima a partir de la cual se ve favorecido el proceso de reducción de la Ag^+ a Ag^0 , reduciéndose la capacidad del material para retirar iones haluro del medio.

El proceso de eliminación de iones haluro mediante la Ag-Cloth depende del pH, ya que la reacción de oxidación de la Ag^0 con el H_2O_2 depende del pH del medio.

La naturaleza de la matriz acuosa influye en la efectividad del proceso, reduciendo la presencia materia orgánica su eficacia, lo que exige un incremento en la concentración inicial de agente oxidante presente en el sistema.

5-BIBLIOGRAFÍA

Agus, E., N. Voutchkov and D. L. Sedlak (2009). "Disinfection by-products and their potential impact on the quality of water produced by desalination systems: a literature review." Desalination **237**(1): 214-237.

Bartels, C. R., S. Rybar, K. Andes, R. Franks and C. Oceanside (2009). Optimized removal of boron and other specific contaminants by SWRO membranes. IDA World Congress-Dubai UAE.

Bo, L. (2008). Electrolytic cell and process for removal of bromide ions and disinfection of source waters using silver cathode and/or dimensionally stable anode (DSA): a process for the reduction of disinfectant/disinfection byproducts in drinking water, Google Patents.

Davis, S. N., J. T. Fabryka-Martin and L. E. Wolfsberg (2004). "Variations of bromide in potable ground water in the United States." Ground Water **42**(6/7): 902.

DeAngelo, A. B., M. H. George, S. R. Kilburn, T. M. Moore and D. C. Wolf (1998). "Carcinogenicity of potassium bromate administered in the drinking water to male B6C3F1 mice and F344/N rats." Toxicologic pathology **26**(5): 587-594.

Dong, R., B. Tian, C. Zeng, T. Li, T. Wang and J. Zhang (2013). "Ecofriendly Synthesis and Photocatalytic Activity of Uniform Cubic Ag@AgCl Plasmonic Photocatalyst." The Journal of Physical Chemistry C **117**(1): 213-220.

Drewes, J., P. Xu, D. Heil and G. Wang (2005). "Multibeneficial use of produced water through high-pressure membrane treatment and capacitive deionization technology." Desalination and Water Purification Research and Development Program Report(133).

Duirk, S. E., C. Lindell, C. C. Cornelison, J. Kormos, T. A. Ternes, M. Attene-Ramos, J. Osiol, E. D. Wagner, M. J. Plewa and S. D. Richardson (2011). "Formation of toxic iodinated disinfection by-products from compounds used in medical imaging." Environmental science & technology **45**(16): 6845-6854.

Duranceau, S. (2010). "Determination of the total iodide content in desalinated seawater permeate." Desalination **261**(3): 251-254.

Flury, M. and A. Papritz (1993). "Bromide in the natural environment: occurrence and toxicity." Journal of Environmental Quality **22**(4): 747-758.

Ge, F. and L. Zhu (2008). "Effects of coexisting anions on removal of bromide in drinking water by coagulation." J Hazard Mater **151**(2-3): 676-681.

Gong, C., Z. Zhang, Q. Qian, D. Liu, Y. Cheng and G. Yuan (2013). "Removal of bromide from water by adsorption on silver-loaded porous carbon spheres to prevent bromate formation." Chemical engineering journal **218**: 333-340.

Harrison, C. J., Y. A. Le Gouellec, R. C. Cheng and A. E. Childress (2007). "Bench-scale testing of nanofiltration for seawater desalination." Journal of environmental Engineering **133**(11): 1004-1014.

He, D., S. Garg and T. D. Waite (2012). "H₂O₂-Mediated Oxidation of Zero-Valent Silver and Resultant Interactions among Silver Nanoparticles, Silver Ions, and Reactive Oxygen Species." Langmuir **28**(27): 10266-10275.

He, D., A. M. Jones, S. Garg, A. N. Pham and T. D. Waite (2011). "Silver Nanoparticle–Reactive Oxygen Species Interactions: Application of a Charging–Discharging Model." The Journal of Physical Chemistry C **115**(13): 5461-5468.

He, D., C. J. Miller and T. D. Waite (2014). "Fenton-like zero-valent silver nanoparticle-mediated hydroxyl radical production." Journal of Catalysis **317**(0): 198-205.

He, W., Y.-T. Zhou, W. G. Wamer, M. D. Boudreau and J.-J. Yin (2012). "Mechanisms of the pH dependent generation of hydroxyl radicals and oxygen induced by Ag nanoparticles." Biomaterials **33**(30): 7547-7555.

Heeb, M. B., J. Criquet, S. G. Zimmermann-Steffens and U. Von Gunten (2014). "Oxidative treatment of bromide-containing waters: Formation of bromine and its reactions with inorganic and organic compounds—A critical review." Water research **48**: 15-42.

Henglein, A. and J. Lilie (1981). "Storage of electrons in aqueous solution: the rates of chemical charging and discharging the colloidal silver microelectrode." Journal of the American Chemical Society **103**(5): 1059-1066.

Hua, G., D. A. Reckhow and J. Kim (2006). "Effect of bromide and iodide ions on the formation and speciation of disinfection byproducts during chlorination." Environmental Science & Technology **40**(9): 3050-3056.

Ijpelaar, G. F., D. J. Harmsen, M. Heringa and W. Kiwa (2007). "UV disinfection and UV/H₂O₂ oxidation: by-product." Environ. Eng. Sci **4**: S51-S56.

Jang, K. H., Y. O. Kang, T. S. Lee and W. H. Park (2014). "Photocatalytic activities of cellulose-based nanofibers with different silver phases: Silver ions and nanoparticles." Carbohydrate Polymers **102**(0): 956-961.

Jones, A. M., S. Garg, D. He, A. N. Pham and T. D. Waite (2011). "Superoxide-Mediated Formation and Charging of Silver Nanoparticles." Environmental Science & Technology **45**(4): 1428-1434.

Khan, S., T. Wintgens, P. Sherman, J. Zaricky and A. Schäfer (2005). "A performance comparison of individual and combined treatment modules for water recycling." Environmental Progress **24**(4): 383-391.

Kimbrough, D. E. and I. Suffet (2002). "Electrochemical removal of bromide and reduction of THM formation potential in drinking water." Water research **36**(19): 4902-4906.

Krasner, S. W., H. S. Weinberg, S. D. Richardson, S. J. Pastor, R. Chinn, M. J. Scrimanti, G. D. Onstad and A. D. Thruston (2006). "Occurrence of a new generation of disinfection byproducts." Environmental science & technology **40**(23): 7175-7185.

Liu, S., Z. Zhu, Y. Qiu and J. Zhao (2011). "Effect of ferric and bromide ions on the formation and speciation of disinfection byproducts during chlorination." Journal of Environmental Sciences **23**(5): 765-772.

Liviác, D., A. Creus and R. Marcos (2011). "Genotoxic evaluation of the non-halogenated disinfection by-products nitrosodimethylamine and nitrosodiethylamine." Journal of hazardous materials **185**(2): 613-618.

Liviác, D., A. Creus and R. Marcos (2011). "Mutagenic analysis of six disinfection by-products in the Tk gene of mouse lymphoma cells." Journal of hazardous materials **190**(1): 1045-1052.

Magazinovic, R. S., B. C. Nicholson, D. E. Mulcahy and D. E. Davey (2004). "Bromide levels in natural waters: its relationship to levels of both chloride and total dissolved solids and the implications for water treatment." Chemosphere **57**(4): 329-335.

Moran, J. E., S. D. Oktay and P. H. Santschi (2002). "Sources of iodine and iodine 129 in rivers." Water resources research **38**(8).

Nissinen, T., I. Miettinen, P. Martikainen and T. Vartiainen (2002). "Disinfection by-products in Finnish drinking waters." Chemosphere **48**(1): 9-20.

Plewa, M. J., Y. Kargalioglu, D. Vankerk, R. A. Minear and E. D. Wagner (2002). "Mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity analysis of drinking water disinfection by-products." Environmental and molecular mutagenesis **40**(2): 134-142.

Plewa, M. J., M. G. Muellner, S. D. Richardson, F. Fasano, K. M. Buettner, Y.-T. Woo, A. B. McKague and E. D. Wagner (2007). "Occurrence, synthesis, and mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity of haloacetamides: an emerging class of nitrogenous drinking water disinfection byproducts." Environmental science & technology **42**(3): 955-961.

Pontie, M., H. Buisson, C. K. Diawara and H. Essis-Tome (2003). "Studies of halide ions mass transfer in nanofiltration—application to selective defluorination of brackish drinking water." Desalination **157**(1): 127-134.

Pontie, M., C. Diawara and M. Rumeau (2003). "Streaming effect of single electrolyte mass transfer in nanofiltration: potential application for the selective defluorination of brackish drinking waters." Desalination **151**(3): 267-274.

Richardson, S. D., M. J. Plewa, E. D. Wagner, R. Schoeny and D. M. DeMarini (2007). "Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research." Mutation Research/Reviews in Mutation Research **636**(1): 178-242.

Richardson, S. D. and C. Postigo (2011). Drinking water disinfection by-products. Emerging organic contaminants and human health, Springer: 93-137.

Sedlak, D. L. and U. von Gunten (2011). "The chlorine dilemma." Science **331**(6013): 42-43.

Shirley, D. A. (1972). "High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of Valence Bands of Gold." Physical Review B **5**(12): 4709-&.

Stumm, W. and J. Morgan (1996). "Aquatic chemistry, chemical equilibria and rates in natural waters." Environmental Science and Technology Series.

Valero, F. and R. Arbós (2010). "Desalination of brackish river water using Electrodialysis Reversal (EDR): Control of the THMs formation in the Barcelona (NE Spain) area." Desalination **253**(1): 170-174.

Von Gunten, U. (2003). "Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation." Water research **37**(7): 1443-1467.

Wang, G.-L., X.-Y. Zhu, Y.-M. Dong, H.-J. Jiao, X.-M. Wu and Z.-J. Li (2013). "The pH-dependent interaction of silver nanoparticles and hydrogen peroxide: A new platform for visual detection of iodide with ultra-sensitivity." Talanta **107**(0): 146-153.

Watson, K., M. Farré and N. Knight (2012). "Strategies for the removal of halides from drinking water sources, and their applicability in disinfection by-product minimisation: a critical review." Journal of environmental management **110**: 276-298.

Watson, K., M. J. Farré, J. Birt, J. McGree and N. Knight (2015). "Predictive models for water sources with high susceptibility for bromine-containing disinfection by-product formation: implications for water treatment." Environmental Science and Pollution Research **22**(3): 1963-1978.

Welgemoed, T. and C. Schutte (2005). "Capacitive deionization technologyTM: an alternative desalination solution." Desalination **183**(1): 327-340.

Xu, P., J. E. Drewes, D. Heil and G. Wang (2008). "Treatment of brackish produced water using carbon aerogel-based capacitive deionization technology." Water Research **42**(10): 2605-2617.

Yu, S.-j., Y.-g. Yin, J.-b. Chao, M.-h. Shen and J.-f. Liu (2014). "Highly Dynamic PVP-Coated Silver Nanoparticles in Aquatic Environments: Chemical and Morphology Change Induced by Oxidation of Ag⁰ and Reduction of Ag⁺." Environmental Science & Technology **48**(1): 403-411.

CAPÍTULO III

ELIMINACIÓN DE HALUROS DE LAS AGUAS MEDIANTE NANOPARTÍCULAS DE PLATA Y PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

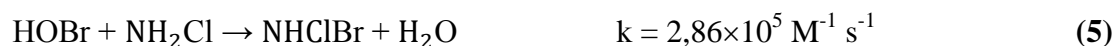
1-INTRODUCCIÓN

La revisión bibliográfica realizada en el Capítulo I mostró la problemática asociada a la desinfección de aguas destinadas a consumo humano cuando estas son tratadas mediante los procedimientos convencionales, tales como: cloración, cloraminación, dióxido de cloro u ozono. Estos tratamientos, permiten la reducción y/o eliminación de numerosas enfermedades transmitidas por bacterias, virus y parásitos, incluyendo enfermedades como la gastroenteritis, fiebre tifoidea y el tifus entre otras (Payment, Siemiatycki et al. 1997, Arnold and Colford 2007, Bitton 2014, Szabo and Minamyer 2014), pero se generan los denominados subproductos de desinfección (DBPs) (Richardson, Thruston Jr et al. 2000). Dentro de los DBPs generados los subproductos halogenados son los más peligrosos ya que se caracterizan por presentar efectos potencialmente cancerígenos, genotóxicos y mutagénicos (Glaze, Andelman et al. 1993, Richardson, Plewa et al. 2007). La toxicidad de los DBPs aumenta en el orden $Cl < Br < I$, siendo los derivados bromados y yodados los más peligrosos debido a su mayor genotoxicidad y citototoxicidad, en comparación con sus análogos clorados (Richardson, Plewa et al. 2007, Richardson, Fasano et al. 2008, Jeong, Wagner et al. 2012, Zong, Sun et al. 2013).

Las primeras investigaciones sobre la formación de los DBPs se llevaron a cabo en la década de 1970, cuando Rook (Rook 1974) estableció una relación entre la cloración, la materia orgánica natural (NOM) y la formación de trihalometanos (THM). Desde entonces, más de 600 DBPs se han identificado (Richardson and Ternes 2011, Bond, Huang et al. 2014).

Los DBPs se forman por la reacción de los oxidantes químicos con los compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en aguas naturales NOM, en particular los compuestos húmicos, que son el grupo más abundante de compuestos orgánicos, los cuales reaccionan con los desinfectantes empleados y dan lugar a los DBPs. La formación de DBPs depende de la naturaleza y concentración de los iones Br^- , I^- y/o Cl^- y de la materia orgánica presente en las aguas naturales (Kim and Yu 2005), del pH del agua, del tipo de desinfectante empleado, y del tiempo de contacto (Zhang, Echigo et al. 2000, Sadiq and Rodriguez 2004, Li, Zhao et al. 2014, Roccaro, Korshin

et al. 2014). La presencia de bromuros en el agua modifica el tipo y distribución de los THMs y ácidos haloacéticos formados (HAAs), ya que se forman los correspondientes bromo derivados (Cowman and Singer 1995, Hua, Reckhow et al. 2006). Durante el proceso de cloración, el bromuro es rápidamente oxidado, formando ácido hipobromoso (Reacción 1), especie predominante a pH neutro (Reacción 2), reaccionando con la materia orgánica natural para formar los correspondientes Br-DBPs (Reacción 3). El HOBr también puede reaccionar con el amoníaco y las cloraminas presentes en el agua para formar NH_2Br , NHClBr y NH_2Br (Reacciones 4–6), que a su vez reaccionarían con la materia orgánica natural formando los correspondientes bromo derivados (Sharma, Zboril et al. 2014).



Dentro de este contexto es donde cobra una especial importancia el desarrollo de nuevos procedimientos que permitan reducir la exposición de la población a los DBPs halogenados. La nanotecnología, con materiales que poseen propiedades únicas a escala nanométrica, permiten un enfoque prometedor en el campo de tratamiento de aguas, ofreciendo nuevos enfoques en esta área y soluciones encaminadas a eliminar los contaminantes presentes para los que las tecnologías existentes, en la actualidad, se muestran ineficaces. Diferentes estudios, muestran que la nanotecnología, nanopartículas, nanomateriales o procesos a nanoescala pueden ser incorporados en el campo de tratamiento de aguas (Cumbal, Greenleaf et al. 2003, Lu, Chung et al. 2006, Theron, Walker et al. 2008, Kim and Van der Bruggen 2010, Qu, Brame et al. 2012, Kar and Tewari 2013, Qu, Alvarez et al. 2013, Padovani, Feitosa et al. 2015, Adeleye, Conway et al. 2016, Ma, Yin et al. 2016, Santhosh, Velmurugan et al. 2016). En la

Tabla 1 se muestran algunos ejemplos de los nanomateriales aplicados en el tratamiento de las aguas destinadas a consumo humano.

Tabla 1. Ejemplos de los nanomateriales usados en el tratamiento de agua potable (Westerhoff, Alvarez et al. 2016).

Propiedades	Aplicación en el tratamiento de agua	Comparativa con las tecnologías convencionales
<i>Magnetismo</i>	Separación de pequeñas partículas reactivas utilizadas como catalizadores o adsorbentes.	Reemplaza la separación por gravedad o filtración a alta presión.
<i>Alta área superficial y reactividad superficial selectiva</i>	La alta proporción de átomos reactivos en el exterior de los nanomateriales con relación a su masa total mejora la eficiencia por unidad. Se logra una adsorción altamente selectiva de contaminantes singulares o múltiples.	Se puede lograr una elevada superficie utilizando materiales nanoporosos, pero tienen limitaciones de transporte de masa interna; Pueden precipitarse in situ materiales de superficie elevada mediante adición continua de productos químicos (por ejemplo, alumbre).
<i>Catálisis superficial</i>	Permite colocar múltiples elementos en la superficie.	La catálisis no se utiliza actualmente en el tratamiento de agua potable.
<i>Liberación de iones</i>	Depósitos localizados de nanomateriales antibacterianos para evitar la bioincrustación.	Se practica la desinfección química de todo el volumen de agua en lugar de la liberación superficial localizada de agentes antibacterianos.
<i>Fotocatálisis</i>	Los nuevos materiales permiten la producción controlada de diferentes especies reactivas de oxígeno o de electrones acuosos.	El dióxido de titanio con lámparas de Hg de baja presión es la única tecnología comercializada.

<i>Fotothermal</i>	Sobrecalentamiento a través de la luz para permitir la destilación de la membrana solar.	La destilación térmica de la membrana calienta todo el agua en lugar de ser calor superficial localizado.
<i>Propiedades dieléctricas</i>	Calentamiento inducido por microondas para superficies autolimpiadoras o regeneración de adsorbentes.	Las superficies autolimpiadoras no están actualmente disponibles, y la reactivación del carbón activado granular ocurre ex situ a los lechos embalados en grandes hornos de gas.
<i>Conductividad eléctrica</i>	Electrodos funcionalizados MWCNT en procesos de desionización capacitiva.	Los electrodos metálicos tienen baja capacidad de adsorción en comparación con los MWCNT.
<i>Súper hidrofobicidad</i>	El control de la hidrofobicidad de las superficies con grafeno puede reducir el biofouling o mejorar el flujo de membrana	Existe una estrecha gama de polímeros para modular la hidrofobicidad de la membrana u otras superficies
<i>Fuerza</i>	El electrospinning de nanofibras ofrece nuevas oportunidades para sintetizar polímeros y compuestos de óxido de metal (hidruro)	Se utilizan lechos de intercambio iónico rígidos hidráulicamente, aglomerados de carbón activado u otros adsorbentes porosos en los lechos embalados. Las membranas poliméricas de película fina están soportadas sobre soportes más rígidos; Polímeros catiónicos añadidos para reforzar flóculos de hidróxido metálico

En este capítulo se describe la utilización de nanopartículas de plata (Ag-NPS) para la eliminación del ion bromuro y el ion cloruro en aguas destinadas a consumo humano,

reduciendo con ello la generación de los subproductos de desinfección. Los objetivos que se pretenden alcanzar son: i) estudiar eliminación de haluros (cloruro y bromuro) de las aguas utilizando el sistema Ag-NPS/H₂O₂; ii) estudiar la influencia de las variables operacionales (pH, concentración inicial de H₂O₂, etc.) del sistema Ag-NPS/H₂O₂ en la eliminación de los haluros del agua; iii) establecer el mecanismo implicado en la precipitación química selectiva de los haluros; iv) evaluar la regeneración de Ag-NPS mediante radiación solar o UV; y v) estudiar la toxicidad de las Ag-NPs.

2-EXPERIMENTAL

2.1-Materiales

Todos los reactivos utilizados (cloruro de sodio, bromuro de potasio, nitrito de sodio, peróxido de hidrógeno, ácido para-clorobenzoico (PCBA), 3- (N-morfolino) propanosulfónico (MOPS), terc-butanol, tiourea, ácido fórmico, tetranitrometano (TNM) y acetonitrilo son de alta pureza de grado analítico y fueron suministrados por Sigma-Aldrich.

Las Ag-NPs empleadas en este trabajo fueron suministradas por Sigma-Aldrich, número de producto 736465, con un tamaño de partícula medio ≤ 50 nm. Todas las soluciones se prepararon con agua ultrapura mediante un equipo Milli-Q® (Millipore).

2.2-Characterización de las Ag-NPs

2.2.1-UV-Visible, Microscopía electrónica de barrido de presión variable (VPSEM) y Microscopía electrónica de barrido de alta resolución (HRSEM)

El análisis ultravioleta-visible se realizó mediante un espectrofotómetro UV CARY 100 con una resolución de 1 nm entre 300 a 600 nm.

La caracterización superficial de las Ag-NPs se hizo mediante microscopía electrónica de barrido de presión variable, usando un microscopio ZEISS SUPRA 40 VP de alta resolución, equipado con un sistema de microanálisis por energía dispersiva de rayos

X (EDX y mediante un microscopio electrónico de barrido de alta resolución (HRSEM) AURIGA (FIB-FESEM) de Carl Zeiss SMT.

La preparación de las muestras para su caracterización superficial se realizó lavando las Ag-NPs con agua Mili-Q y, a continuación, se centrifugó la suspensión. Este proceso se repitió varias veces al objeto de tener una suspensión de Ag-NPS con el menor número de agregados.

2.2.2.-Análisis de la distribución del tamaño de partícula de las Ag-NPs

El análisis de la distribución de tamaños de las partículas de Ag-NPs se realizó mediante la técnica de dispersión dinámica de la luz (DLS), usando un equipo ZETASIZER (Nano ZS, ZEN 3600, Malver) a una temperatura de 25°C.

Las muestras medidas se prepararon mediante una suspensión de las Ag-NPs en agua Milli-Q. A modo de ejemplo, en la Figura 1, se muestra la distribución de tamaños obtenidas para las Ag-NPs suministradas por Sigma-Aldrich.

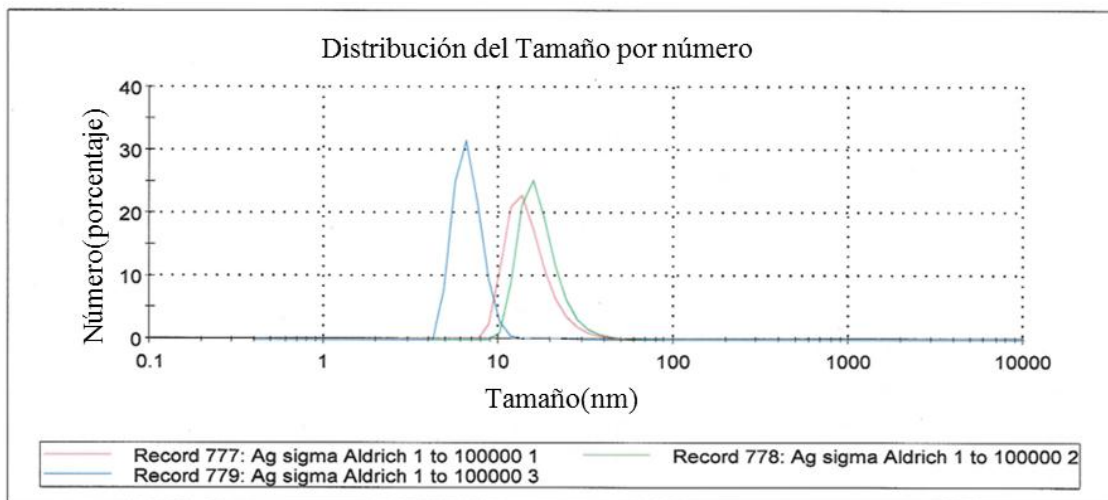


Figura 1. Distribución de las Ag-NPs.

2.3-Determinación de haluros

Las concentraciones de iones haluro fueron determinadas mediante electrodos selectivos de iones de la marca Nsensors, utilizando el modelo de CNT ISE C35 para la determinación de cloruro y el modelo CNT ISE C80 para la determinación de

bromuro. Las concentraciones de iones de plata se midieron empleando un electrodo selectivo de iones plata N sensors, modelo CNT ISE C107.

2.4-Influencia de los parámetros operacionales en la eliminación de haluros del medio mediante el sistema sistema Ag-NPs/H₂O₂

2.4.1-Influencia de la concentración inicial de Ag-NPs y H₂O₂

La influencia de la concentración inicial de Ag-NPs y H₂O₂ en la eliminación de haluros se estudió mediante la obtención de la correspondiente superficie respuesta, considerando la concentración inicial de Ag-NPs y de H₂O₂ como variables dependientes y como variable respuesta la eliminación de haluros. Para este propósito se fijó la concentración inicial de Br⁻ en 30 mM, la concentración inicial Ag-NPs se varió desde 0,5 hasta 6,0 mM, y la concentración inicial de H₂O₂ se varió desde 5,0 hasta 60 mM.

2.4.2-Influencia del pH en la eliminación de haluros por el sistema Ag-NPs/H₂O₂

La influencia del pH en la retirada de haluros del medio por las Ag-NPs se estudió fijando una concentración inicial de [Ag-NPs]₀ = 5,0×10⁻⁴ mol L⁻¹, de [Cl⁻]₀ = 3,0×10⁻² mol L⁻¹, de [Br⁻]₀ = 3,0×10⁻² mol L⁻¹ y de [H₂O₂]₀ = 6,0×10⁻² mol L⁻¹.

La variación de la concentración de H₂O₂ en función del pH del medio se siguió mediante el método de Copper. Este método se basa en la reducción del ion Cu²⁺ por el H₂O₂ en presencia de un exceso de DMF para formar el complejo Cu(I)-DMF, que es medido por espectrofotometría a una longitud de onda de 254 nm (Baga, Johnson et al. 1988).

2.5-Estudio de los radicales involucrados en la oxidación de las Ag-NPs

En el proceso de oxidación de las AgNPs se encuentran involucradas diferentes especies reactivas de oxígenos, entre las que cabe destacar el radical hidroxilo (HO[•]) y el radical superóxido (O₂^{•-}) (He, Jones et al. 2011, Jones, Garg et al. 2011, He, Garg et

al. 2012). Por ello, se ha estudiado como influye cada una de ellas en el proceso de eliminación de haluros.

El estudio de la influencia de los radicales HO[•] en la oxidación de las Ag-NPs se realizó considerando la reacción 7, en presencia de concentraciones crecientes de t-BuOH a diferentes valores de pH.



El papel del radical superóxido en el proceso de reducción de la Ag⁺ a Ag⁰ se evaluó mediante la determinación del espectro de absorción de las Ag-NPs, a diferentes tiempos de tratamiento con H₂O₂, en presencia de TNM, a pH = 9,5, empleando como solución reguladora de HCO₃⁻/CO₃²⁻, considerando que el radical superóxido reacciona con el TNM presente en el medio mediante la reacción 8, lo que dificultó el proceso de reducción de las Ag⁺-NPs.



2.6-Proceso de regeneración de las Ag-NPs

El estudio de la regeneración de las Ag-NPs fue realizado empleando un simulador solar y un foto reactor de radiación UV.

2.6.1-Simulador solar

El simulador empleado es de la marca SOLARBOX, modelo 1500, equipado con una lámpara de xenón, con un rango de irradiancia de 250-1100 W m⁻², que suministra la energía radiante en un rango espectral 290-800 nm. Los experimentos de regeneración se de las Ag-NPs se realizaron empleando un rango de irradiancia de 300 a 610 W m⁻², sin filtro UV.

2.6.2-Foto reactor UV

Los experimentos de regeneración de las AgNPs mediante radiación UV se realizaron con un foto reactor UV, provisto de un sistema portatubos que permite albergar 6 tubos de cuarzo. Los tubos están fabricados en cuarzo y poseen una transmitancia del 92%, para una longitud de onda de 254 nm, con un espesor de pared de 3 mm. En el centro del sistema porta muestras se encuentra ubicada la lámpara de mercurio de baja presión (254 nm), Heraeus Noblelight, TNN 15/32 modelo (15W), de modo que su disposición asegura la irradiación uniforme de los 6 tubos de cuarzo. Además en el interior del foto-reactor se recircula agua ultrapura, rodeando esta el sistema portatubos y la lámpara de mercurio, al objeto de mantener a temperatura constante el sistema ($298,2 \pm 0,2$ K), usando para ello un termostato FRIGITERM. Por último, el foto reactor está equipado con un sistema de agitación magnética que mantiene en constante agitación las disoluciones contenidas en el interior de los tubos de cuarzo.

3-RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1-Eliminación de haluros mediante el sistema Ag-NPs/H₂O₂. Papel de la concentración de Ag-NPs y del H₂O₂

La influencia de la concentración inicial de Ag-NPs y H₂O₂ en la eliminación de haluros se estudió empleando la metodología de superficie respuesta, que permite estimar las condiciones óptimas (Lazić 2004). Para ello, se ha usado un diseño central compuesto con dos factores independientes, concentración inicial de Ag-NPs y de H₂O₂, y la variable dependiente es el porcentaje eliminado de Br⁻. La superficie respuesta obtenida se muestra en la Figura 1, ajustándose los datos experimentales a la ecuación 9, y observándose que el porcentaje de eliminación máximo se obtiene para el rango de 1,0 a 4,0 mM de [Ag- NPs]₀ y de 30,0 a 50,0 mM de [H₂O₂]₀.

$$f(x_1, x_2) = 51.285 + 1.688x_1 + 0.952x_2 - 0.098x_1x_2 - 0.014x_1^2 - 0.010x_2^2 \quad (9)$$

Donde $f(x_1, x_2)$ representa la variación en el porcentaje de eliminación del ion bromuro en función de las concentraciones iniciales de Ag-NPs y de H₂O₂; x_1 es la

concentración inicial de Ag-NPs expresada en mM; y x_2 es la concentración inicial de H_2O_2 expresada en mM.

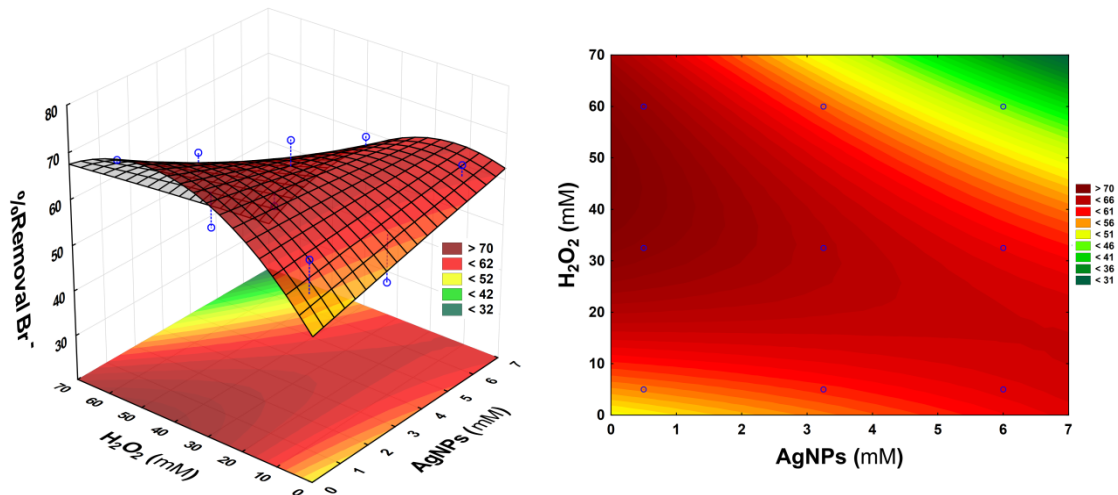


Figura 1. Superficie respuesta obtenida mediante un diseño central compuesto con dos factores independientes para la eliminación del ion Br^- . $[Br^-]_0 = 50,0$ mM; $[AgNPs]_0 = 0,5-6,0$ mM; $[H_2O_2]_0 = 5,0-60,0$ mM.

También se optimizaron las variables operacionales para el ion cloruro mediante un diseño central compuesto por dos factores, variando la concentración inicial de Ag-NPs entre 6,0-60,0 mM y la de H_2O_2 entre 50-600 mM, para una concentración inicial de ion cloruro de 500 mM. La superficie respuesta obtenida (Figura 2) se ajustó a la ecuación 10. En este caso se observa que tanto al aumentar la concentración inicial de Ag-NPs como la de H_2O_2 se incrementa el porcentaje de ion cloruro eliminado.

$$f(x_1, x_2) = 17.309 - 9.33 \cdot 10^{-2}x_1 - 1.97 \cdot 10^{-2}x_2 - 3.00 \cdot 10^{-4}x_1x_2 - 8.30 \cdot 10^{-3}x_1^2 - 6.47 \cdot 10^{-5}x_2^2 \quad (10)$$

Donde $f(x_1, x_2)$ representa la variación del porcentaje eliminado del ion cloruro en función de la concentración inicial de Ag-NPs y de H_2O_2 ; x_1 es la concentración inicial de Ag-NPs expresada en mM ; x_2 es la concentración inicial de H_2O_2 expresada en mM.

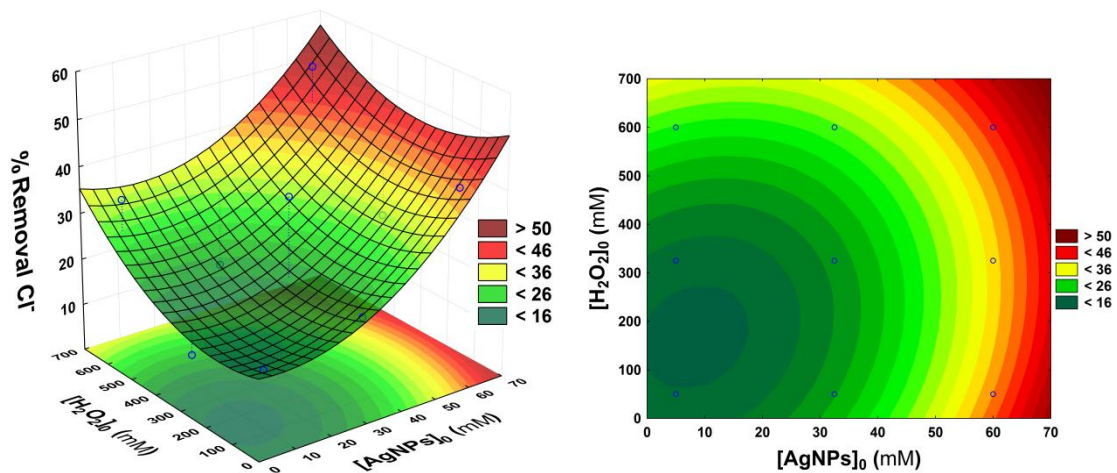
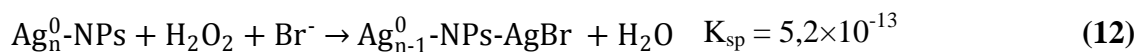
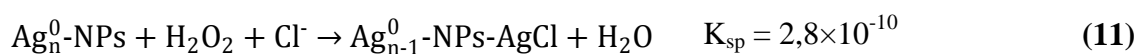


Figura 2. Superficie respuesta obtenida mediante un diseño central compuesto con dos factores independientes para la eliminación del ion Cl^- . $[\text{Cl}^-]_0 = 500.0 \text{ mM}$; $[\text{AgNPs}]_0 = 5,0\text{-}60,0 \text{ mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 50,0\text{-}600,0 \text{ mM}$.

Los resultados muestran que el sistema Ag-NPs/ H_2O_2 es capaz de retirar los iones cloruros y bromuros del medio, mediante la precipitación química selectiva de AgCl y AgBr sobre la superficie de las Ag-NPs. Además, es interesante destacar que la cantidad de haluros eliminada no es la misma, siendo mayor el porcentaje eliminado para los iones Br^- que para los iones Cl^- . Esto es debido a la menor solubilidad del AgBr en comparación con la del AgCl (Reacciones 11 y 12).



3.2-Efecto del pH

Un factor importante a considerar en el sistema Ag-NPs/ H_2O_2 es el pH del medio, ya que el proceso de oxidación de las Ag-NPs es pH dependiente (He, Jones et al. 2011, He, Garg et al. 2012, He, Zhou et al. 2012). Por ello, en primer lugar, se estudió como variaba el espectro de absorción UV de las Ag-NPs, debido a la resonancia de plasmón superficial, en función del pH del medio y para una concentración de H_2O_2 de $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3, donde se puede observar una disminución en la absorbancia de las Ag-NPs a $\text{pH} = 6,95$. Sin embargo, a

pH = 12,26 el efecto de disminución de la absorbancia de las Ag-NPs es menos significativo. Este diferente comportamiento en función del pH indica que los cambios que experimentan las Ag-NPs depende del pH medio. Por ello, se estudió como influía la variación del pH en el proceso de eliminación de los haluros, para el rango de pH = 3,0-12,26 (Figura 4). Los resultados obtenidos muestran que el porcentaje eliminado de haluros se incrementa notablemente a pH básico, alcanzándose el 100% en el caso del ion bromuro a pH = 12,26, para un tiempo de reacción, de tan solo, 2,5 min. Por otra parte, el proceso de eliminación fue menos efectivo cuando el pH del medio descendía, eliminándose sólo el 49% de la concentración inicial de iones cloruro y el 69% de la concentración inicial de iones bromuro para el pH = 7,0.

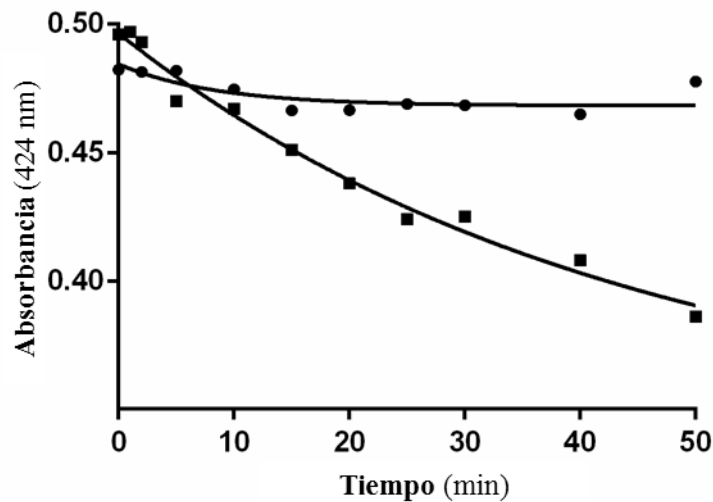


Figura 3. Variación de la absorbancia de las Ag-NPs debido a su oxidación con H_2O_2 en función del tiempo de exposición y del pH del medio. $[\text{Ag-NPs}]_0 = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, (■) pH = 6,95, (●) pH = 12,26.

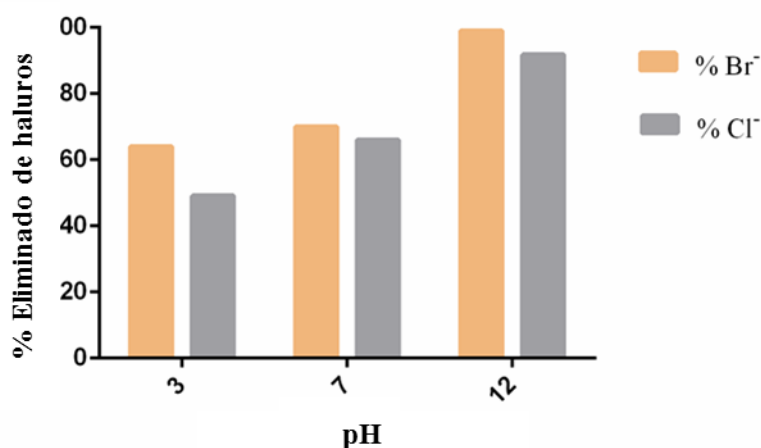
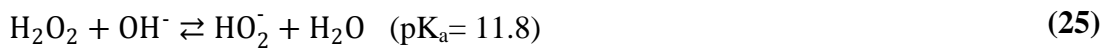
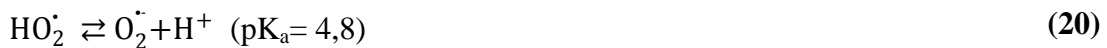
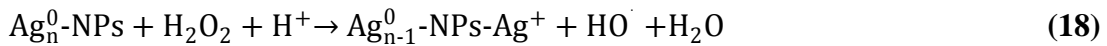
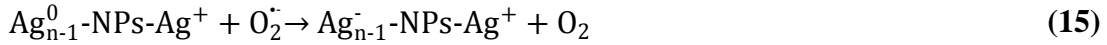
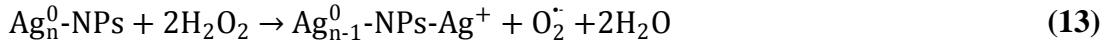


Figura 4. Influencia del pH en la eliminación de haluros mediante el sistema Ag-NPs/H₂O₂. [Ag-NPs]₀ = 5,0×10⁻⁴ mol L⁻¹, [Cl⁻]₀ = 0,03 mol L⁻¹, [Br⁻]₀ = 0,03 mol L⁻¹, [H₂O₂]₀ = 0,06 mol L⁻¹.

Al objeto de justificar este comportamiento debemos considerar el mecanismo de reacción del peróxido de hidrógeno con las nanopartículas de plata, y como éste se ve afectado por el pH del medio, reacciones 13-25: i) en el proceso de oxidación de las Ag-NPs se genera el radical superóxido (Reacción 13), que a su vez mediante las reacciones 15-17, puede reaccionar con las Ag⁺-NPs dando lugar a un proceso de agregación de las nanopartículas existentes en el medio, con lo que el número de nanopartículas presentes que posee átomos de plata accesibles al peróxido de hidrógeno disminuye (He, Jones et al. 2011); ii) el radical superóxido formado puede reaccionar consigo mismo mediante la reacción 21, con una velocidad de reacción que depende del pH del medio, disminuyendo al hacerlo este (Bielski and Allen 1977, Bielski, Cabelli et al. 1985), pasando de 2.0×10⁷ M⁻¹ s⁻¹ a pH = 5,0 a 2.0×10⁶ M⁻¹ s⁻¹ a pH=3, favoreciendo el proceso reducción de la Ag⁺ y por ende el proceso de agregación de las nanopartículas; y iii) la velocidad de reacción entre el H₂O₂ y las Ag-NPs es pH dependiente, disminuyendo al hacerlo el pH del medio (He, Zhou et al. 2012, Wang, Zhu et al. 2013). Por ello, mediante el método de Cupper (Baga, Johnson et al. 1988) se estudió como variaba la concentración de H₂O₂ en ausencia de Ag-NPs y en su presencia (Figura 5), observando que las concentraciones de H₂O₂ determinadas en ambas situaciones eran similares, lo que indicaba la baja reactividad del H₂O₂ a pH=3.0. Todos estos factores contribuyen a que la concentración de Ag⁺

libre en el medio sea menor a pH ácido lo que dificulta el proceso de eliminación de los haluros.



Por otro lado, al incrementar el pH del medio se ve favorecida la reacción entre el H_2O_2 y las Ag-NPs (Wang, Zhu et al. 2013), tal y como se muestra en la Figura 3, en el que la absorbancia debida a las Ag-NPs disminuye con el tiempo al ser oxidadas a pH=6,95. Además, el equilibrio mostrado en la reacción 20 se encuentra tanto más desplazado hacia la izquierda cuanto más elevado sea el pH, por lo que la concentración del radical superóxido en el medio es menor, dificultándose la reacción de nucleación (Reacciones 16 y 18). Finalmente, al aumentar el pH del medio se incrementa la concentración del anión hidroperoxilo presente en el medio, especie que presenta una mayor reactividad frente a los nanopartículas de plata (He, Garg et al. 2012). Todo ello contribuye a incrementar la concentración de Ag^+ libre en el medio, favoreciéndose las reacciones de precipitación de los haluros, lo que justifica que a pH básico el proceso de eliminación sea mucho más eficiente.

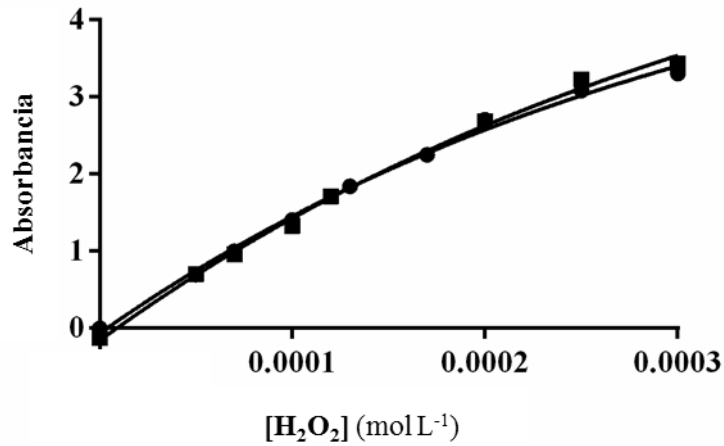


Figura 5. Variación de la absorbancia de los complejos Cu(I)-(DMP). (□), en ausencia de Ag-NPs; (●) $[Ag-NPs]_0 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. pH = 3,0.

Mediante HRSEM se puso de manifiesto que las Ag-NPs a pH ácido tienden a aglomerarse (Figura 6A), lo que justifica que el sistema Ag-NPs/H₂O₂ sea menos efectivo a pH ácido que a pH básico. Por el contrario en la (Figura 6B) se muestra la morfología de las Ag-NPs a pH básico, observándose que a este pH las Ag-NPs no tienden a aglomerarse, lo que favorece el proceso de eliminación de iones haluro (Wang, Zhu et al. 2013).

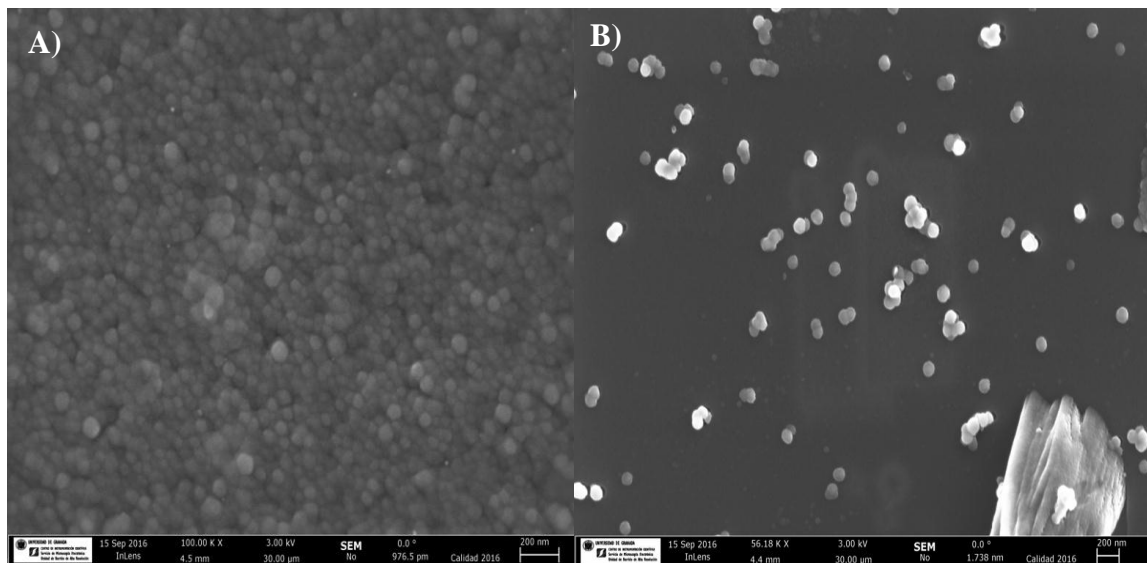


Figura 6. Imágenes HRSEM de las Ag-NPs a diferente pH. a) pH=3,0; b) pH=12,0.

Finalmente, para demostrar la formación del precipitado de ClAg en la superficie de las Ag-NPs se obtuvieron imágenes mediante Microscopía Electrónica de Barrido de Presión Variable (VPSEM) (Figure 7A y 7B) y mediante Microanálisis por Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) se puso de manifiesto la presencia de Cl⁻ en la superficie de las Ag-NPs

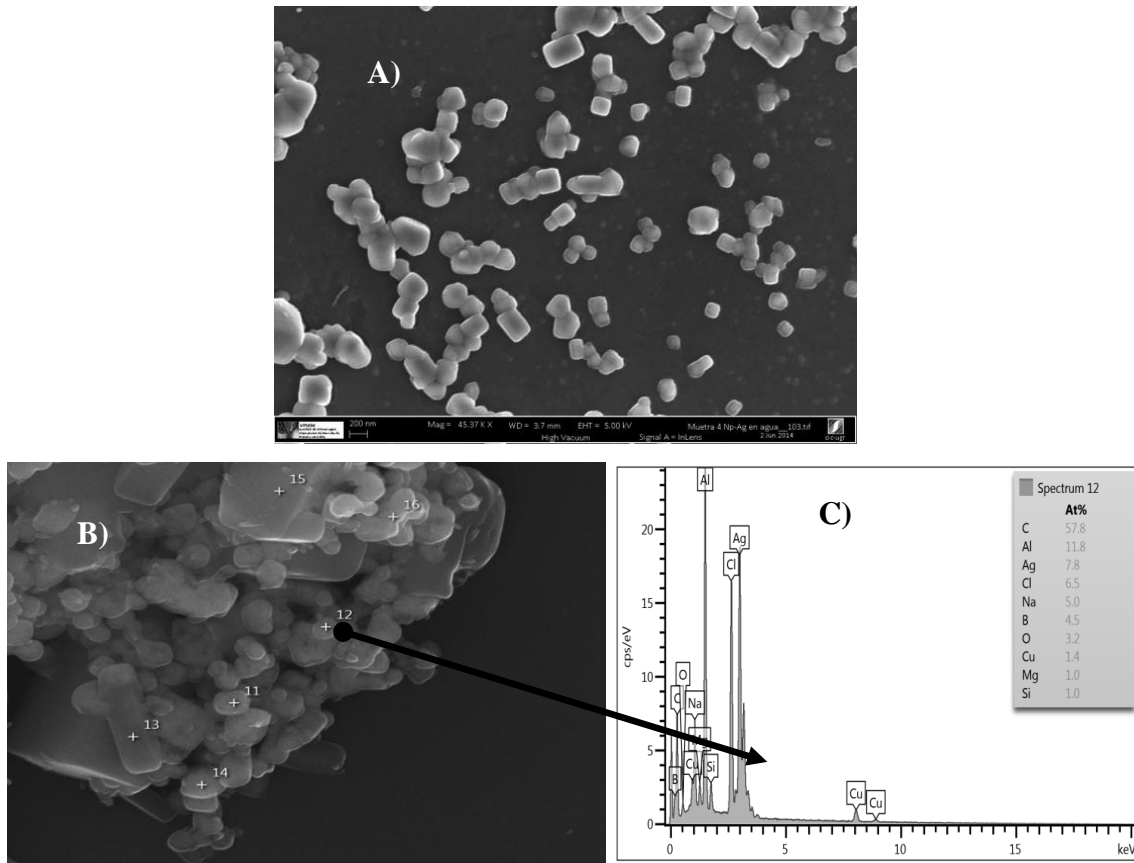


Figura 7. A y B) Imágenes mediante VPSEM de las Ag-NPs. C), Análisis mediante EDX de la presencia de iones Ag⁺ e iones Cl⁻ en la superficie de las Ag-NPs, [Ag-NPs]₀ = 0,06 mol L⁻¹, [H₂O₂]₀ = 3,83 × 10⁻² mol L⁻¹, [Cl⁻] = 0,5 mol L⁻¹, pH = 6,95.

3.3-Radicales formados durante la eliminación de haluros por el sistema Ag-NPs/H₂O₂

3.3.1-Papel del radical hidroxilo

Unos de los radicales formados en el proceso de eliminación de los iones haluros mediante el sistema Ag-NPs/H₂O₂ es el radical hidroxilo. Por ello, se estudió su concentración mediante la medida de la concentración de PCBA en presencia de concentraciones crecientes de t-BuOH, actuando éste como atrapador de radicales hidroxilos. Los resultados obtenidos se muestran (Figura 8), que el aumento en la concentración de t-BuOH reduce el porcentaje degradado de PCBA, lo que confirma la generación de radicales HO[•] durante el proceso de oxidación de Ag⁰ a Ag⁺. También se estudió como influye la concentración inicial de H₂O₂ en la generación del radical HO[•] (Figura 9). Los resultados obtenidos muestran que a elevadas concentraciones de H₂O₂ el porcentaje eliminado de PCBA se reduce considerablemente, ya que a dichas concentraciones de H₂O₂ se ve favorecida la Reacción 19, donde el radical HO[•] reacciona con el H₂O₂ presente en el medio, lo que dificulta su reacción con el PCBA. Por lo tanto, este comportamiento también confirmaría la generación del radical HO[•] en el sistema Ag-NPs/H₂O₂.

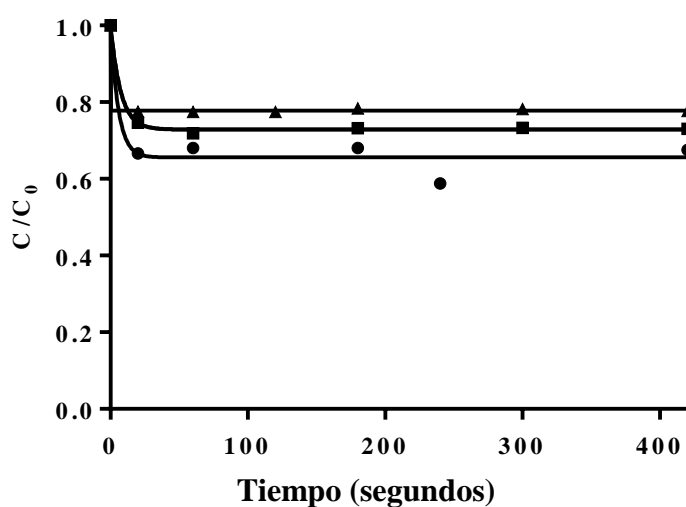


Figura 8. Influencia de la concentración de t-Bu-OH en la degradación del PCBA. [PCBA] = 10⁻⁴ mol L⁻¹, [Ag-NPs] = 0,0325 mol L⁻¹, [H₂O₂] = 0,325 mol L⁻¹, pH = 7,0; (●), sin t-BuOH; (■), [t-BuOH] = 1,0x10⁻⁴ mol L⁻¹; (▲), [t-BuOH] = 1,0x10⁻³ mol L⁻¹.

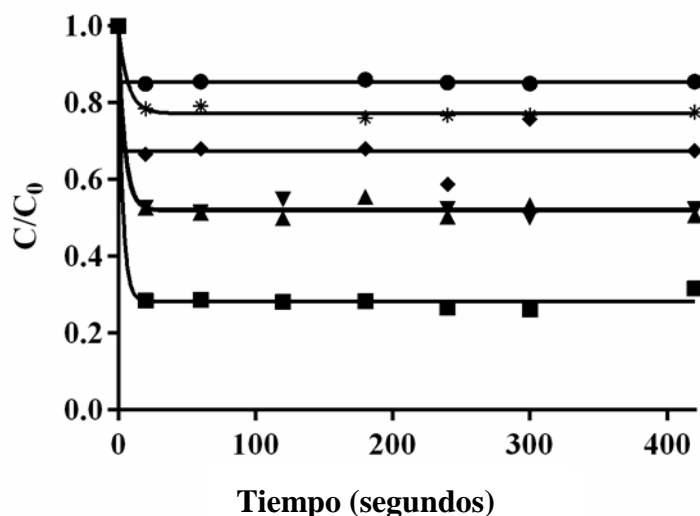


Figura 9. Influencia de la concentración de H_2O_2 en la degradación del pCBA. $[\text{Ag-NPs}] = 0,0325 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH}=7,0$, $[\text{PCBA}] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (●), adsorción; (■), $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (▲), $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; (▼), $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; (◆), $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,325 \text{ mol L}^{-1}$; (*), $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,6 \text{ mol L}^{-1}$

Una vez confirmada la generación de radicales HO^\bullet durante el proceso de oxidación de las Ag-NPs, analizamos el papel del pH en este proceso y la posible generación de otros radicales. Así, la generación de radicales HO^\bullet a $\text{pH} = 3,0$ se analizó mediante la medida del porcentaje eliminado de PCBA en presencia de diferentes concentraciones de atrapadores de radicales tales como t-BuOH y tiourea. Ambos atrapadores de radicales reaccionan con HO^\bullet , H^\bullet y e_{aq}^- , aunque el t-BuOH reacciona más rápido con los radicales HO^\bullet (Reacción 26 y 27). En la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos para la degradación del PCBA en función de la concentración de t-BuOH y tiourea, observándose que el porcentaje degradado de PCBA fue del 85,16% en ausencia de t-BuOH, frente a un 23,87% en presencia de $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de t-BuOH y de un 27,72% en presencia de $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ tiourea. Comparando los resultados obtenidos en presencia de tiourea con los obtenidos en presencia de t-BuOH se observa que la eficacia de eliminación PCBA es menor en presencia de tiourea, lo que sugiere que en el proceso de eliminación del PCBA mediante el sistema Ag-NPs/ H_2O_2 intervendrían otras especies radicalarias (Kelner, Bagnell et al. 1990).



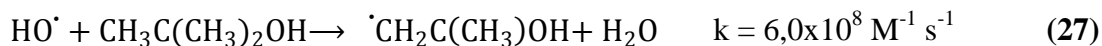


Tabla 3. Degradación de PCBA en función de la concentración de los atrapadores de radicales t-BuOH y Tiourea. $[\text{PCBA}] = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Cl}^-] = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{NP-Ag}] = 0,04 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,383 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 3,0$.

[t-BuOH] (mol L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (mol L ⁻¹)	Tiourea (mol L ⁻¹)	pH	%Eliminado PCBA
0,0	0,383	0,0	3,0	85,16
1,0x10 ⁻³	0,383	0,0	3,0	80,45
1,0x10 ⁻²	0,383	0,0	3,0	70,45
1,0x10 ⁻¹	0,383	0,0	3,0	23,87
1,0x10 ⁻¹	0,196	0,0	3,0	41,50
0,0	0,383	0,0	3,0	85,16
0,0	0,383	1,0x10 ⁻³	3,0	36,55
0,0	0,383	1,0x10 ⁻²	3,0	19,24
0,0	0,383	1,0x10 ⁻¹	3,0	27,72

La presencia del radical superóxido e hidroperóxido se determinó mediante experimentos de oxidación de las Ag-NPs en presencia de TNM, que actúa como atrapador de radicales superóxido evitando la reducción de la Ag^+ a Ag^0 . En la Figura 10A se muestra el espectro de absorbancia de las Ag-NPs a diferentes tiempos de exposición en presencia de H_2O_2 , indicando los resultados obtenidos que no hay reducción en el espectro de absorción. Del mismo modo, el espectro de absorción de las Ag-NPs en presencia de TNM a diferentes tiempos, Figura 10B, lo que confirma que el TNM no es capaz de oxidar las Ag-NPs. Sin embargo, cuando el espectro de absorción de las Ag-NPs se obtiene en presencia de TNM y H_2O_2 , Figura 11, se observa que la absorbancia de las Ag-NP disminuye considerablemente con el tiempo de exposición, lo que confirma que las Ag-NPs son oxidadas a Ag^+ -NPs, proceso que se ve favorecido al reaccionar el TNM con el O_2^\cdot , lo que evita que se dé el proceso de reducción de las Ag^+ -NPs, reacciones 15-17.

A)

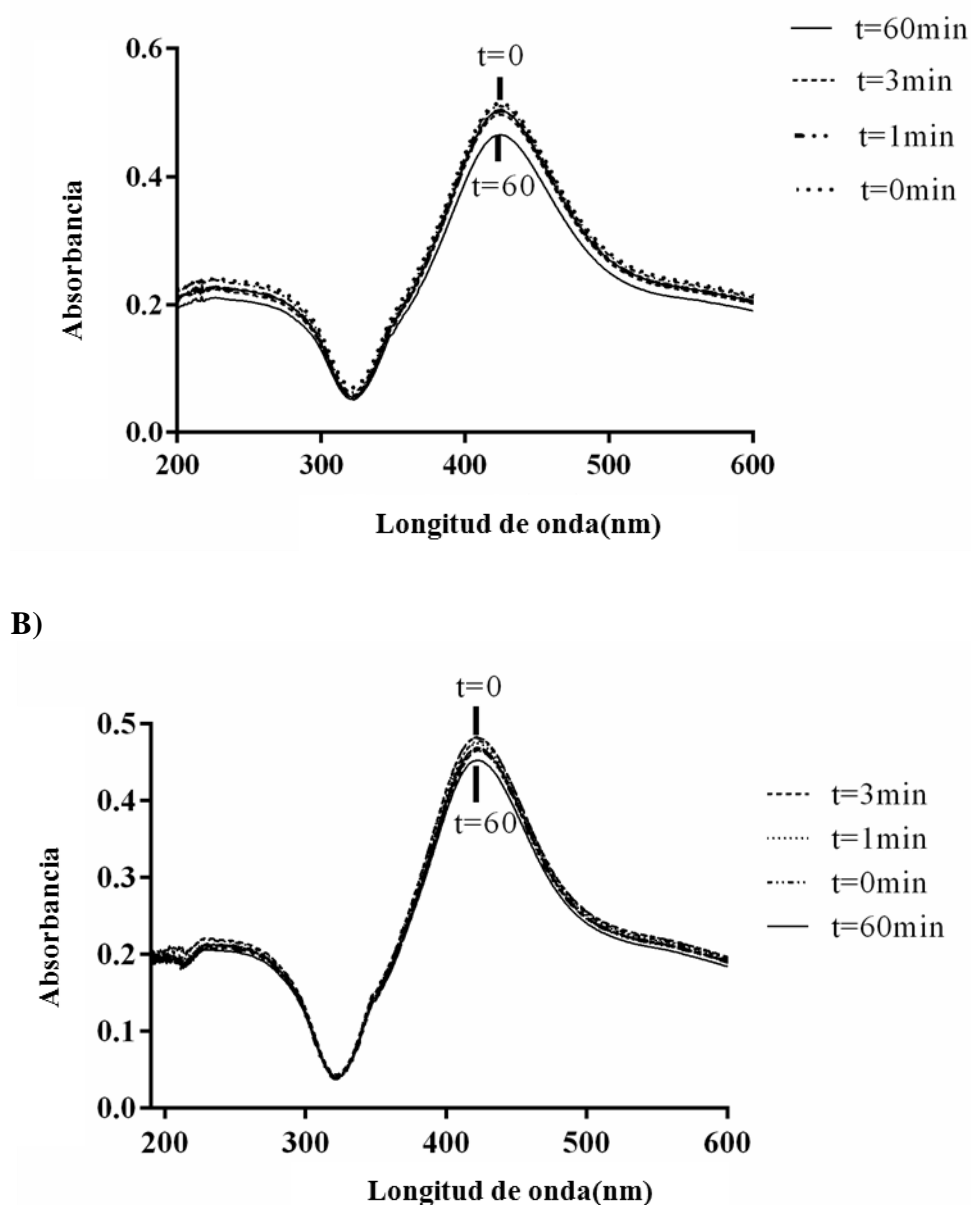


Figura 10. Espectro de absorción de las Ag-NPs en ausencia de TNM (A) y en su presencia (B). A) $[Ag-NPs] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $pH=9,5$. B) $[Ag-NPs] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[TNM] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $pH = 9,5$.

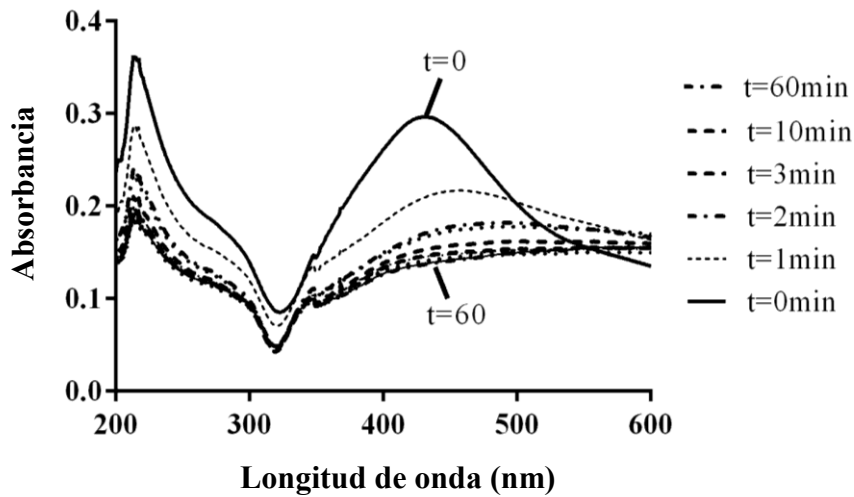


Figura 11. Espectro de absorbancia de las Ag-NPs en presencia de TNM y H₂O₂ a diferentes tiempos de reacción. [Ag-NPs] = 1,0x10⁻⁴ mol L⁻¹, [H₂O₂] = 2,0x10⁻³ mol L⁻¹, [TNM] = 1,0x10⁻⁴ mol L⁻¹, pH = 9.5.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, en la Figura 12, se muestran todas las reacciones implicadas en el sistema Ag-NPs/H₂O₂ cuando es utilizado en la eliminación de haluros de las aguas.

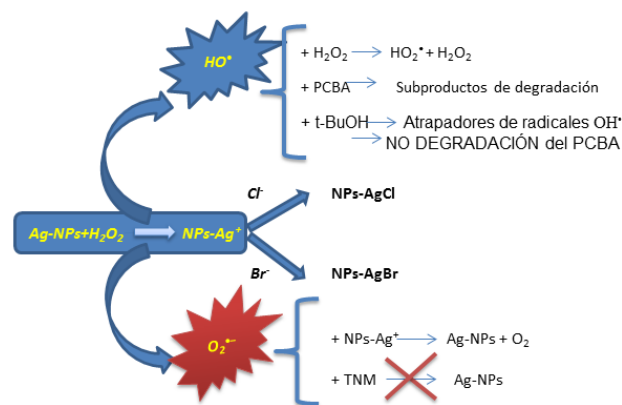


Figura 12. Reacciones que pueden ocurrir en el sistema Ag-NPs / H₂O₂ usado para el tratamiento de aguas.

3.4-Influencia del ácido tánico (TAN) y del ion cloruro en la eliminación del ion bromuro

Dos parámetros que pueden modificar la eficacia del sistema Ag-NPs/H₂O₂ en la retirada de iones bromuro son: i) la presencia de iones cloruro que compiten por los sitios activos de las Ag⁺-NPs; y ii) la presencia de materia orgánica disuelta que puede ser absorbida en la superficie de los Ag-NPs, bloqueando así la superficie e impidiendo el acceso de los iones bromuro a sitios de superficie activos. Estos aspectos se evaluaron estudiando la eliminación del ion bromuro en presencia del ion cloruro y de ácido tánico (TAN), este último, como compuesto modelo de DOM. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4, indicando estos que la presencia de iones Cl⁻ tiene un leve efecto sobre el porcentaje de eliminación de los iones Br⁻, mientras que la presencia de TAN en el medio influye de forma notable en el porcentaje eliminado de iones Br⁻, pasando éste de un 48,30% para una [TAN] = 1,0x10⁻³ al 14,20% para una [TAN] = 1,0x10⁻¹ mol L⁻¹. Estos resultados ponen de manifiesto que la presencia de materia orgánica disuelta puede reducir la eficacia del sistema Ag-NPs/H₂O₂ en la eliminación del ion bromuro del medio.

Tabla 4. Influencia de las concentración del ion Cl⁻ y del ácido tánico (TAN) en la eliminación de ion Br⁻.

[Br ⁻] (mol L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (mol L ⁻¹)	[TAN] (mol L ⁻¹)	[Cl ⁻] (mol L ⁻¹)	% Eliminado Br ⁻
0,03	0,06	0,00	0,00	69,55
0,03	0,06	0,00	1,0x10 ⁻³	68,86
0,03	0,06	0,00	1,0x10 ⁻²	65,56
0,03	0,06	0,00	1,0x10 ⁻¹	68,87
0,03	0,06	1,0x10 ⁻³	0,00	48,30
0,03	0,06	1,0x10 ⁻²	0,00	21,45
0,03	0,06	1,0x10 ⁻¹	0,00	14,20

4-REGENERACIÓN DE LAS Ag-NPs MEDIANTE RADIACIÓN SOLAR Y RADIACIÓN UV

La selección de un material no sólo se determina por su efectividad, sino también por su capacidad de regeneración y reutilización, ya que este factor condiciona la rentabilidad del proceso. La regeneración de las Ag-NPs se realizó empleando radiación solar y radiación UV, ya que las nanopartículas de los metales nobles presentan resonancia plasmón en la región visible, causada por las oscilaciones colectivas de los electrones de la superficie (Papavassiliou 1979, Mock, Barbic et al. 2002, Huang, Zhang et al. 2014, Djuhana, Putra et al. 2016) y, por ello, pueden absorber la radiación UV-visible, mostrando propiedades que son totalmente diferentes a la de los materiales convencionales (Schürch, Currao et al. 2002, Nehl, Liao et al. 2006).

En la Figura 13 se muestra la eliminación del ion Br^- mediante Ag-NPs después de varios ciclos de regeneración mediante radiación solar y radiación UV. Los resultados indican que la regeneración de las nanopartículas de plata es más eficaz con la radiación UV que la radiación solar debido a que la radiación UV es más energética. Se obtuvieron resultados similares para el ión cloruro. Durante la exposición de un material fotosensible, en este caso el “haluro de plata” se produce, concisamente, la oxidación del ion de haluro del ácido hipohaloso y la reducción de Ag^+ a Ag^0 . Por lo tanto, los Ag-NPs pueden regenerarse en presencia de luz solar o radiación UV (Reacciones 28 y 29). Es interesante destacar que la eficiencia del proceso de reutilización de las Ag-NPs se mantiene constante en cada ciclo de adsorción/regeneración.



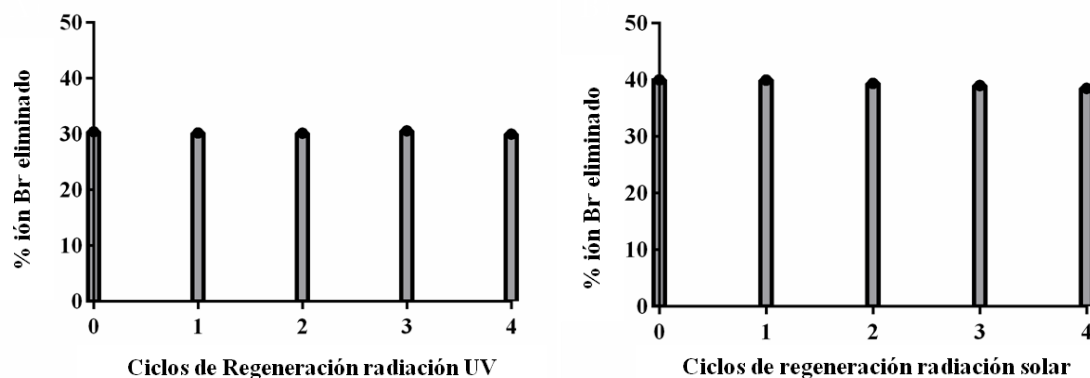


Figura 13. Regeneración de los Ag-NPs empleadas en la retirada del ion Br⁻. A) Radiación UV (90 min). B) Radiación solar (90 min). [Ag-NPs] = 100 mg L⁻¹, [H₂O₂] = 5,0x10⁻⁴ mol L⁻¹, [Br⁻] = 1,0x10⁻⁴ mol L⁻¹.

5-TOXICIDAD DE LAS Ag-NPs

Los estudios comparativos de nanomateriales frente a los materiales a microescala son de una gran trascendencia ya que las NPs se suelen relacionar con una elevada toxicidad, especialmente los nanomateriales de metales nobles (Ribeiro, DaBoit et al. 2013). Estudios recientes, en los que se emplean nanopartículas de plata, han demostrado que éstas poseen una amplia gama de actividad antimicrobiana contra varias bacterias patógenas gram positivas, tales como: *Staphylococcus aureus* y *vibrio fischeri* (Heinlaan, Ivask et al. 2008, Petrus, Chai et al. 2011, Safekordi, Attar et al. 2012). Un estudio comparativo de la toxicidad de nano-plata sintetizada usando dos procedimientos diferentes (métodos de reducción biológica y química) y los iones de plata, en las bacterias *Vibrio fischeri*, mostraron que su toxicidad disminuye en el siguiente orden: ion de plata >> nanopartículas de plata (Binaeian, Safekordi et al. 2012).

La toxicidad de las Ag-NPs se determinó utilizando el test de toxicidad basado en la inhibición de la bioluminiscencia de la bacteria *Vibrio fischeri*. Los resultados se han expresado como porcentaje de inhibición de la bioluminiscencia después de un tiempo de exposición de 30 minutos a una temperatura de 25 °C (Figura 14). Los resultados obtenidos muestran que las Ag-NPs son tóxicas altas concentraciones, alcanzando el 100% de inhibición bacteriana para 100 mg L⁻¹ de AgNPs. Estos resultados son similares a los obtenidos por otros autores (Sekine, Khurana et al. 2015).

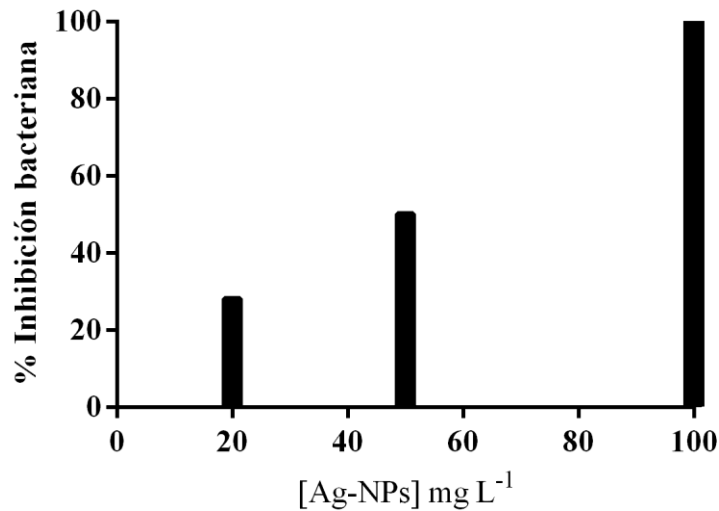


Figura 14. Inhibición de la bioluminiscencia de la bacteria *Vibrio fischeri* en función de concentraciones crecientes de Ag-NPs.

6-CONCLUSIONES

Los resultados demuestran que el sistema Ag-NPs/H₂O₂ es efectivo en la eliminación de iones cloruro y bromuro de las aguas, debido a la precipitación química selectiva de AgCl y AgBr en la superficie de los AgNPs, alcanzándose un porcentaje de eliminación del 100% para los iones Br⁻ a pH básico. Las concentraciones óptimas de H₂O₂ y AgNP son función del haluro considerado.

El estudio de los radicales involucrados en el proceso de eliminación de haluros mediante el sistema Ag-NPs/H₂O₂ permitió demostrar la participación de los radicales OH[•] y O₂^{•-} en el proceso de oxidación de Ag⁰ a Ag⁺.

La presencia de iones cloruro en el medio reduce ligeramente la eficacia del sistema Ag-NPs/H₂O₂, mientras que la presencia de materia orgánica disuelta disminuye de forma considerable la misma.

Las Ag-NPs pueden ser regeneradas mediante radiación solar y radiación UV, siendo más eficaz la regeneración realizada mediante radiación UV.

Los resultados muestran que las AgNPs son tóxicas a altas concentraciones, alcanzándose el 100% de inhibición bacteriana para una concentración de AgNPs de 100 mg L^{-1} .

7-BIBLIOGRAFÍA

Adeleye, A. S., J. R. Conway, K. Garner, Y. Huang, Y. Su and A. A. Keller (2016). "Engineered nanomaterials for water treatment and remediation: Costs, benefits, and applicability." Chemical Engineering Journal **286**: 640-662.

Arnold, B. F. and J. M. Colford (2007). "Treating water with chlorine at point-of-use to improve water quality and reduce child diarrhea in developing countries: a systematic review and meta-analysis." The American journal of tropical medicine and hygiene **76**(2): 354-364.

Baga, A. N., G. A. Johnson, N. B. Nazhat and R. A. Saadalla-Nazhat (1988). "A simple spectrophotometric determination of hydrogen peroxide at low concentrations in aqueous solution." Analytica chimica acta **204**: 349-353.

Baga, A. N., G. R. A. Johnson, N. B. Nazhat and R. A. Saadalla-Nazhat (1988). "A simple spectrophotometric determination of hydrogen peroxide at low concentrations in aqueous solution." Analytica Chimica Acta **204**(0): 349-353.

Bielski, B. H. and A. O. Allen (1977). "Mechanism of the disproportionation of superoxide radicals." The Journal of Physical Chemistry **81**(11): 1048-1050.

Bielski, B. H., D. E. Cabelli, R. L. Arudi and A. B. Ross (1985). "Reactivity of HO_2/O_2^- radicals in aqueous solution." Journal of physical and chemical reference data **14**(4): 1041-1100.

Binaeian, E., A. A. Safekordi, H. Attar, R. Saber, M. J. Chaichi and A. H. Kolagar (2012). "Comparative toxicity study of two different synthesized silver nanoparticles on the bacteria *Vibrio fischeri*." African Journal of Biotechnology **11**(29): 7554.

Bitton, G. (2014). Microbiology of Drinking Water Production and Distribution, John Wiley & Sons.

Bond, T., J. Huang, N. J. Graham and M. R. Templeton (2014). "Examining the interrelationship between DOC, bromide and chlorine dose on DBP formation in drinking water—A case study." Science of the Total Environment **470**: 469-479.

Cowman, G. A. and P. C. Singer (1995). "Effect of Bromide Ion on Haloacetic Acid Speciation Resulting from Chlorination and Chloramination of Aquatic Humic Substances." Environmental Science & Technology **30**(1): 16-24.

Cumbal, L., J. Greenleaf, D. Leun and A. K. SenGupta (2003). "Polymer supported inorganic nanoparticles: characterization and environmental applications." Reactive and Functional Polymers **54**(1): 167-180.

Djuhana, D., M. Putra, C. Imawan, V. Fauzia, A. Harmoko, W. Handayani and H. Ardani (2016). Numerical study of the plasmonic resonance sensitivity silver nanoparticles coated polyvinyl alcohol (PVA) using Bohren-Huffman-Mie (BHMie) approximation. INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CURRENT PROGRESS IN MATHEMATICS AND SCIENCES 2015 (ISCPMS 2015): Proceedings of the 1st International Symposium on Current Progress in Mathematics and Sciences, AIP Publishing.

Glaze, W. H., J. B. Andelman, R. J. Bull, R. B. Conolly, C. D. Hertz, R. D. Hood and R. A. Pegram (1993). "Determining health risks associated with disinfectants and disinfection by-products: research needs." Journal (American Water Works Association): 53-56.

He, D., S. Garg and T. D. Waite (2012). "H₂O₂-Mediated Oxidation of Zero-Valent Silver and Resultant Interactions among Silver Nanoparticles, Silver Ions, and Reactive Oxygen Species." Langmuir **28**(27): 10266-10275.

He, D., A. M. Jones, S. Garg, A. N. Pham and T. D. Waite (2011). "Silver nanoparticle– reactive oxygen species interactions: application of a charging–discharging model." The Journal of Physical Chemistry C **115**(13): 5461-5468.

He, D., A. M. Jones, S. Garg, A. N. Pham and T. D. Waite (2011). "Silver Nanoparticle–Reactive Oxygen Species Interactions: Application of a

Charging–Discharging Model." The Journal of Physical Chemistry C **115**(13): 5461-5468.

He, W., Y.-T. Zhou, W. G. Wamer, M. D. Boudreau and J.-J. Yin (2012). "Mechanisms of the pH dependent generation of hydroxyl radicals and oxygen induced by Ag nanoparticles." Biomaterials **33**(30): 7547-7555.

Heinlaan, M., A. Ivask, I. Blinova, H.-C. Dubourguier and A. Kahru (2008). "Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO and TiO₂ to bacteria *Vibrio fischeri* and crustaceans *Daphnia magna* and *Thamnocephalus platyurus*." Chemosphere **71**(7): 1308-1316.

Hua, G., D. A. Reckhow and J. Kim (2006). "Effect of Bromide and Iodide Ions on the Formation and Speciation of Disinfection Byproducts during Chlorination." Environmental Science & Technology **40**(9): 3050-3056.

Huang, Y. F., M. Zhang, L. B. Zhao, J. M. Feng, D. Y. Wu, B. Ren and Z. Q. Tian (2014). "Activation of oxygen on gold and silver nanoparticles assisted by surface plasmon resonances." Angewandte Chemie International Edition **53**(9): 2353-2357.

Jeong, C. H., E. D. Wagner, V. R. Siebert, S. Anduri, S. D. Richardson, E. J. Daiber, A. B. McKague, M. Kogevinas, C. M. Villanueva and E. H. Goslan (2012). "Occurrence and toxicity of disinfection byproducts in European drinking waters in relation with the HIWATE epidemiology study." Environmental science & technology **46**(21): 12120-12128.

Jones, A. M., S. Garg, D. He, A. N. Pham and T. D. Waite (2011). "Superoxide-Mediated Formation and Charging of Silver Nanoparticles." Environmental Science & Technology **45**(4): 1428-1434.

Kar, S. and P. K. Tewari (2013). 16 - Nanotechnology for domestic water purification. Nanotechnology in Eco-Efficient Construction, Woodhead Publishing: 364-427.

Kelner, M., R. Bagnell and K. Welch (1990). "Thioureas react with superoxide radicals to yield a sulfhydryl compound. Explanation for protective effect against paraquat." Journal of Biological Chemistry **265**(3): 1306-1311.

Kim, H.-C. and M.-J. Yu (2005). "Characterization of natural organic matter in conventional water treatment processes for selection of treatment processes focused on DBPs control." Water research **39**(19): 4779-4789.

Kim, J. and B. Van der Bruggen (2010). "The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment." Environmental Pollution **158**(7): 2335-2349.

Lazić, Ž. R. (2004). Design and Analysis of Experiments: Sections 2.1–2.2. Design of Experiments in Chemical Engineering, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 157-262.

Li, A., X. Zhao, R. Mao, H. Liu and J. Qu (2014). "Characterization of dissolved organic matter from surface waters with low to high dissolved organic carbon and the related disinfection byproduct formation potential." Journal of hazardous materials **271**: 228-235.

Lu, C., Y.-L. Chung and K.-F. Chang (2006). "Adsorption thermodynamic and kinetic studies of trihalomethanes on multiwalled carbon nanotubes." Journal of hazardous materials **138**(2): 304-310.

Ma, Z., X. Yin, X. Ji, J.-Q. Yue, L. Zhang, J.-J. Qin, S. Valiyaveetil and A. Adin (2016). "Evaluation and removal of emerging nanoparticle contaminants in water treatment: a review." Desalination and Water Treatment **57**(24): 11221-11232.

Mock, J., M. Barbic, D. Smith, D. Schultz and S. Schultz (2002). "Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles." The Journal of Chemical Physics **116**(15): 6755-6759.

Nehl, C. L., H. Liao and J. H. Hafner (2006). "Optical properties of star-shaped gold nanoparticles." Nano letters **6**(4): 683-688.

Padovani, G. C., V. P. Feitosa, S. Sauro, F. R. Tay, G. Durán, A. J. Paula and N. Durán (2015). "Advances in Dental Materials through Nanotechnology: Facts, Perspectives and Toxicological Aspects." Trends in Biotechnology **33**(11): 621-636.

Papavassiliou, G. C. (1979). "Optical properties of small inorganic and organic metal particles." Progress in Solid State Chemistry **12**(3): 185-271.

Payment, P., J. Siemiatycki, L. Richardson, G. Renaud, E. Franco and M. Prevost (1997). "A prospective epidemiological study of gastrointestinal health effects due to the consumption of drinking water." International Journal of Environmental Health Research **7**(1): 5-31.

Petrus, E., L. C. Chai, U. Anyi, T. Robin, N. Elexson, L. F. Chai and S. Radu (2011). "A study on the minimum inhibitory concentration and minimum bactericidal concentration of Nano Colloidal Silver on food-borne pathogen." International Food Research Journal **18**(1): 55-66.

Qu, X., P. J. J. Alvarez and Q. Li (2013). "Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment." Water Research **47**(12): 3931-3946.

Qu, X., J. Brame, Q. Li and P. J. Alvarez (2012). "Nanotechnology for a safe and sustainable water supply: enabling integrated water treatment and reuse." Accounts of chemical research **46**(3): 834-843.

Ribeiro, J., K. DaBoit, D. Flores, M. A. Kronbauer and L. F. Silva (2013). "Extensive FE-SEM/EDS, HR-TEM/EDS and ToF-SIMS studies of micron-to nano-particles in anthracite fly ash." Science of the Total Environment **452**: 98-107.

Richardson, S., A. Thruston Jr, T. Caughran, P. Chen, T. Collette, K. Schenck, B. Lykins Jr, C. Rav-Acha and V. Glezer (2000). Identification of new drinking water disinfection by-products from ozone, chlorine dioxide, chloramine, and chlorine. Environmental Challenges, Springer: 95-102.

Richardson, S. D., F. Fasano, J. J. Ellington, F. G. Crumley, K. M. Buettner, J. J. Evans, B. C. Blount, L. K. Silva, T. J. Waite and G. W. Luther (2008). "Occurrence and mammalian cell toxicity of iodinated disinfection byproducts in drinking water." Environmental Science & Technology **42**(22): 8330-8338.

Richardson, S. D., M. J. Plewa, E. D. Wagner, R. Schoeny and D. M. DeMarini (2007). "Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging

disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research." Mutation Research/Reviews in Mutation Research **636**(1): 178-242.

Richardson, S. D. and T. A. Ternes (2011). "Water analysis: emerging contaminants and current issues." Analytical Chemistry **83**(12): 4614-4648.

Roccaro, P., G. V. Korshin, D. Cook, C. W. Chow and M. Drikas (2014). "Effects of pH on the speciation coefficients in models of bromide influence on the formation of trihalomethanes and haloacetic acids." water research **62**: 117-126.

Rook, J. J. (1974). "Formation of haloforms during chlorination of natural waters." Water Treat. Exam. **23**: 234-243.

Sadiq, R. and M. J. Rodriguez (2004). "Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: a review." Science of the Total Environment **321**(1): 21-46.

Safekordi, A., H. Attar and E. Binaeian (2012). Study on toxicity of manufactured nanoparticles to bacteria *Vibrio fischeri* using homemade luminometer. ICCEES '2012: 60-65.

Santhosh, C., V. Velmurugan, G. Jacob, S. K. Jeong, A. N. Grace and A. Bhatnagar (2016). "Role of nanomaterials in water treatment applications: A review." Chemical Engineering Journal **306**: 1116-1137.

Schürch, D., A. Currao, S. Sarkar, G. Hodes and G. Calzaferri (2002). "The silver chloride photoanode in photoelectrochemical water splitting." The Journal of Physical Chemistry B **106**(49): 12764-12775.

Sekine, R., K. Khurana, K. Vasilev, E. Lombi and E. Donner (2015). "Quantifying the adsorption of ionic silver and functionalized nanoparticles during ecotoxicity testing: Test container effects and recommendations." Nanotoxicology **9**(8): 1005-1012.

Sharma, V. K., R. Zboril and T. J. McDonald (2014). "Formation and toxicity of brominated disinfection byproducts during chlorination and chloramination of water: A review." Journal of Environmental Science and Health, Part B **49**(3): 212-228.

Szabo, J. and S. Minamyer (2014). "Decontamination of biological agents from drinking water infrastructure: a literature review and summary." Environment international **72**: 124-128.

Theron, J., J. Walker and T. Cloete (2008). "Nanotechnology and water treatment: applications and emerging opportunities." Critical reviews in microbiology **34**(1): 43-69.

Wang, G.-L., X.-Y. Zhu, Y.-M. Dong, H.-J. Jiao, X.-M. Wu and Z.-J. Li (2013). "The pH-dependent interaction of silver nanoparticles and hydrogen peroxide: A new platform for visual detection of iodide with ultra-sensitivity." Talanta **107**: 146-153.

Westerhoff, P., P. Alvarez, Q. Li, J. Gardea-Torresdey and J. Zimmerman (2016). "Overcoming implementation barriers for nanotechnology in drinking water treatment." Environmental Science: Nano.

Zhang, X., S. Echigo, R. A. Minear and M. J. Plewa (2000). Characterization and comparison of disinfection by-products of four major disinfectants. ACS Symposium Series, ACS Publications.

Zong, W., F. Sun and X. Sun (2013). "Evaluation on the generative mechanism and biological toxicity of microcystin-LR disinfection by-products formed by chlorination." Journal of hazardous materials **252**: 293-299.

CAPÍTULO IV

ELIMINACIÓN DE HALUROS DE LAS AGUAS MEDIANTE MICROPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

1-INTRODUCCIÓN

En el campo de tratamiento de aguas constituye un reto la eliminación de los haluros antes de los procesos convencionales de desinfección del (agua, cloración, cloraminación, y dióxido de cloro) ya que su presencia originan los denominados desinfection by products (DBPs) al reaccionar el cloro con la materia orgánica natural (MON) presente, y en particular con los compuestos húmicos, resultando subproductos tóxicos para la salud humana. La mayoría de los DBPs son halogenados, de aquí la necesidad de reducir las concentraciones de iones Br^- y I^- presentes en el agua, antes del tratamiento de desinfección. Aunque algunos subproductos de desinfección bromados están regulados por las Normas Internacionales para el Agua Potable de la OMS (en particular; bromato, bromodichlorometano, dibromoclorometano y bromoformo), la naturaleza altamente variable de la MON y su diferente reactividad con los desinfectantes empleados, significa que da lugar a una amplia variedad de especies de DBPs bromados y yodados. Por ello, se han propuesto métodos de desinfección alternativos al empleo de cloro, como son los denominados procesos avanzados de oxidación (AOPs), como son el uso combinado de la radiación UV/ H_2O_2 y $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, aunque, se debe tener en cuenta que cada proceso de desinfección genera sus propios DBPs. Por lo tanto, el principal objetivo para minimizar la formación de DBPs es la retirada del medio de los iones haluro antes de cualquier proceso de desinfección.

En la actualidad, el uso de nanomateriales y sus aplicaciones ambientales está experimentando un gran auge, en particular las nanopartículas magnéticas. Por ejemplo, la nanomagnetita de tamaño nanométrico está siendo usada como adsorbente en el tratamiento de aguas contaminadas (Horst, Lassalle et al. 2015). Otros trabajos muestran que al disminuir el tamaño de la nanomagnetita su capacidad de adsorción del arsénico aumentó más de 100 veces (Yean, Cong et al. 2005). Resultados similares fueron obtenidos por Shen, Tang y colaboradores, estudios de adsorción de iones metálicos sobre partículas de Fe_3O_4 , donde la capacidad de adsorción de estas partículas aumentaba al disminuir el tamaño de las nanopartículas (Shen, Tang et al. 2009). Zhao y colaboradores, proponen el uso de nanopartículas magnéticas con hidróxido de hierro para la eliminación del ión fluoruro (Zhao, Wang et al. 2010).

Teniendo en cuenta estos resultados, se propone en este capítulo el uso de micropartículas magnéticas (Ag-MPs) con Ag (0) en su superficie que mediante su posterior oxidación con H_2O_2 dará lugar a la retirada del ion Br^- y del ion Cl^- del medio mediante la formación de los correspondientes halogenuros de plata adsorbido en la superficie de las micropartículas magnéticas, para su posterior eliminación mediante la aplicación de un campo magnético externo.

2-MATERIALES Y MÉTODOS

2.1-Materiales y reactivos

Todos los reactivos usados (cloruro de sodio, bromuro potásico, peróxido de hidrógeno, ácido 3-(N-Morfolino) propanosulfónico (MOPS), son de alta pureza, suministrados por Sigma Aldrich. Las micropartículas magnéticas con Ag (0) en su superficie fueron suministradas por la empresa Nanomateriales y Polímeros S.L, NanoMyP® (España). Éstas micropartículas tienen una estructura core-shell, en las que el core, está formado por magnetita, recubiertas por una corteza (Shell) formada por polímeros de tipo metacrílico. Sobre el Shell se han depositado nanopartículas de Ag(0) (de unos 20 nm) por reducción de Ag(I). Todas las soluciones fueron preparadas con agua ultrapura obtenida usando agua ultrapura Milli-Q®, mediante un equipo (Millipore).

2.2-Characterización de las Ag-MPs

2.2.1-Análisis de la distribución del tamaño de partícula de las Ag-MPs

El estudio de la distribución de tamaños de las partículas Ag-MPs se realizó mediante la técnica de determinación de la dispersión de la luz (DLS) empleando un Zetasizer (Nano ZS, ZEN 3600, Malvern). Antes de realizar la medida las muestras fueron ultrasonificadas en etanol.

2.2.2-Espectroscopía UV-Visible

El análisis de espectroscopía UV-Visible fue realizado mediante un espectrofotómetro CARY 100 con una resolución de 220 a 750 nm.

2.2.3-Microscopia Electrónica de Barrido Alta Resolución (HRSEM)

La morfología de las Ag-MPs se estudió mediante HRSEM empleando un microscopio (Hitachi S-510). Antes de obtener las imágenes las muestras fueron recubiertas con una ligera capa de oro para brindar propiedades conductoras y realizar un microanálisis elemental de la superficie.

2.2.4-Medida de la magnetización y susceptibilidad magnética

El estudio de la susceptibilidad magnética fue determinado mediante un Magnetómetro tipo SQUID QUANTUM DESIGN MPMS XL equipado con EVERCOOL. Configurado específicamente para el estudio de la magnetización (M) y susceptibilidad (χ) de pequeñas muestras experimentales en un amplio rango de temperaturas (2° a 400° K) y campos magnéticos (5 a -5 T), ampliables mediante una serie de opciones funcionales en el MPMS.

2.2.5-Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)

Las propiedades químicas de la superficie del material se analizaron mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). Los datos se adquirieron utilizando un espectrómetro Kratos Axis Ultra DLD equipado con fuente Al K α . El tamaño del área estudiada fue de 300 × 700 μm , utilizando una potencia de 600 W. Los electrones fotoemitados se recolectan con un ángulo de incidencia de 20° con respecto a la muestra a una presión de 10⁻⁹ mbar. El espectro general de XPS se obtuvo con una resolución de 50 eV. La señal de fondo de los espectros se ajustó siguiendo el método de Lorentz-Gauss. Los espectros obtenidos se calibraron considerando la energía de enlace correspondiente a C1s, 284,5 eV como pico de referencia. Los espectros XPS se analizaron usando el software de Casa Xps versión 2.3.16. Los picos de energía de unión se deconvolucionaron usando funciones gaussianas y un programa de ajuste de

curvas por mínimos cuadrados. El fondo de los picos de interés se restó aplicándola metodología propuesta por Shirley (Shirley 1972).

2.3-Determinación de haluros

El estudio de la determinación de haluros se realizó mediante el uso de electrodos selectivos de iones (ESI), de la marca Nsensors, modelo CNT ISE C35 para la determinación de cloruros y modelo CNT ISE C80 para la determinación de bromuros.

2.4-Estudio de la lixiviación de iones Ag^+ en función del pH

El estudio de la lixiviación de iones Ag^+ se realizó poniendo en contacto 100 mg L^{-1} de Ag-MPs y $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 , la cinética de lixiviación fue seguida mediante un Electrodo Selectivo de Iones Plata a diferente pH.

2.5- Estudio de la influencia de las variables operacionales en la retirada de haluros del medio

2.5.1- Efecto de la concentración inicial de H_2O_2

El Ag depositado sobre la superficie de las Ag-MPs se encuentra como Ag^0 , siendo necesaria su oxidación mediante H_2O_2 para poder retirar los iones haluros del medio. Por ello, se estudió como influye la concentración inicial de H_2O_2 en el proceso, poniendo en contacto 100 mg L^{-1} Ag-MPs con concentraciones iniciales de H_2O_2 de 5.0×10^{-4} a $2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, en un volumen total de 10 ml de agua Milli-Q, en agitación constante y con una concentración inicial de Br^- o Cl^- de $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$.

2.5.2- Estudio de la influencia del pH en la retirada de haluro

La influencia del pH en la retirada de haluros del medio se estudió considerando los valores de pH (3,0,5,0 y 7,0), para una concentración inicial de H_2O_2 de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ y una concentración de Ag -MPs de 100 mg L^{-1} .

2.5.3- Influencia del anión Cl^- en la retirada de Br^- del medio

Finalmente, se estudió la influencia de la presencia del ión Cl^- en la retirada de Br^- del medio. Para ello, se mantuvo constante la concentración del ión Br^- en $10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ la concentración de H_2O_2 en $10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ y la concentración del ion Cl^- presente se modificó empleando concentraciones de $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

2.6-Estudio de la regeneración mediante radiación solar y radiación ultravioleta

El estudio de la regeneración de las Ag-MPs se realizó mediante radiación solar y radiación UV, usando para ello el reactor solar y un reactor ultravioleta descritos en el capítulo III.

2.7-Estudio de la citotoxicidad de las Ag-MPs

La citotoxicidad en las Ag-MPs se determinó mediante el método MTS, basado en la conversión de una sal de tetrazolio por encima de células en un producto que es soluble en el medio de cultivo conocido como formazán. Para ello, concentraciones crecientes de Ag-MPs disueltas en PBS a un cultivo de la línea celular 293-Riñón de embrión humano (Referencia N° ECACC: 85120602 (lote CB2737) suministrada por el banco de células del CIC de la Universidad de Granada, empleando como medio de cultivo siendo el medio de cultivo EMEM (EBS), 2 mM de Glutamina, 1% de aminoácidos no esenciales, 1 mM de Piruvato sódico y 10% de suero bovino fetal (Harrison, 1977). La evaluación de la viabilidad celular se estudió mediante la reacción de reducción del MTS por células viables para generar el producto de formazán. La cantidad de formazán producida es directamente proporcional al número de células vivas. En una placa de 96 pocillos de fondo plano (ThermoFischer Scientific-Nunclon 96 flat) se sembraron 10000 células por pocillo a las 24 horas se adicionaron los medios a las concentraciones 10, 30 y 50 mg L^{-1} de Ag-MPs. Transcurridas 24 horas se midió la citotoxicidad mediante la adición de MTS y posterior se midió la absorbancia a 590 nm en un lector de absorbancia nanoquant infinite M200 pro.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1- Caracterización química, textural y morfología de las Ag-MPs

Los espectros XPS, Figura 1, ponen de manifiesto la presencia de Ag^0 y Ag^+ en la superficie de las Ag-MPs, siendo el porcentaje de Ag^0 elevado, de aquí la necesidad de oxidar la plata mediante la adición de H_2O_2 , al objeto de incrementar el porcentaje de Ag^+ superficial lo que facilita el proceso de eliminación de iones haluro del medio.

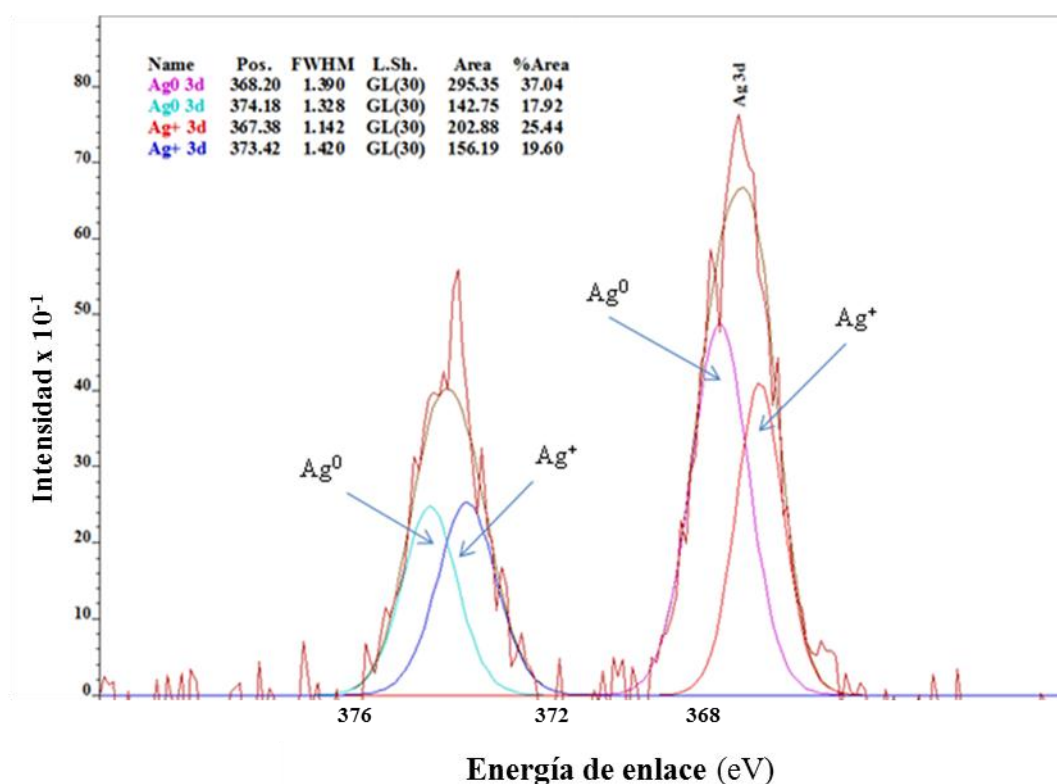


Figura 1. Espectro de alta resolución de la Ag^0 y Ag^+ por XPS.

La morfología de las Ag-MPs se estudió mediante imágenes HRSEM, observando micropartículas con forma esférica, (Figura 2a), confirmando mediante EDX la presencia de Ag en la superficie del material (Figura 2b).

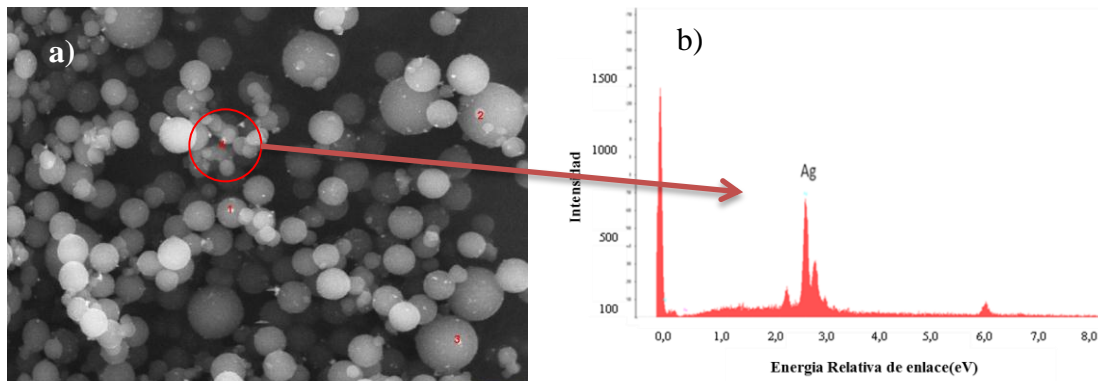


Figura 2. Análisis mediante SEM de las Ag-MPs, a) [Ag-MPs] = 100 mg L⁻¹, B) EDX del punto 4 situado sobre la Ag-MPs.

La medida de la susceptibilidad magnética Figura 3 muestra, el ciclo de histéresis a 25 °C, observándose que las micropartículas sintetizadas son un material blando y fácil de imantar.

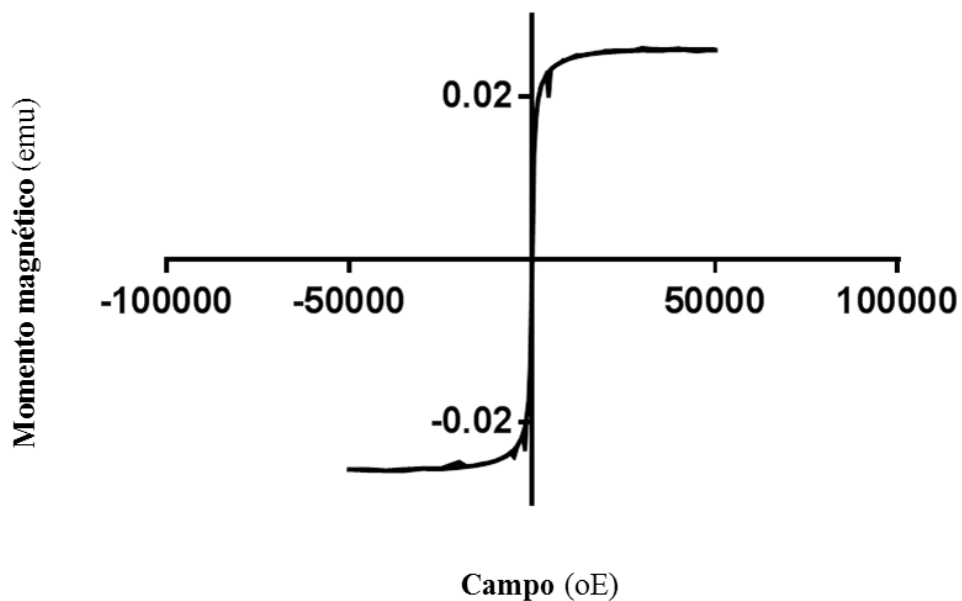


Figura 3. Medida susceptibilidad magnetica

3.2-Estudio de la influencia de las variables operacionales

3.2.1- Estudio de la lixiviación de la plata presente en Ag-MPs

Los resultados obtenidos en la caracterización de las Ag-MPs muestran que parte de la Ag superficial se encuentra como Ag^0 por lo que es necesario oxidarla para favorecer la retirada de haluros del medio. Por ello, se estudió si el proceso de oxidación producía la lixiviación de la Ag^+ en función del pH del medio para una concentración inicial de H_2O_2 fija. Los resultados obtenidos (Figura 4) muestran que la plata superficial no se lixivias para valores de pH ácido, mientras que a $\text{pH}=7,0$ se determina un valor de Ag^+ de $4,62 \text{ mg L}^{-1}$, valor que permanece constante.

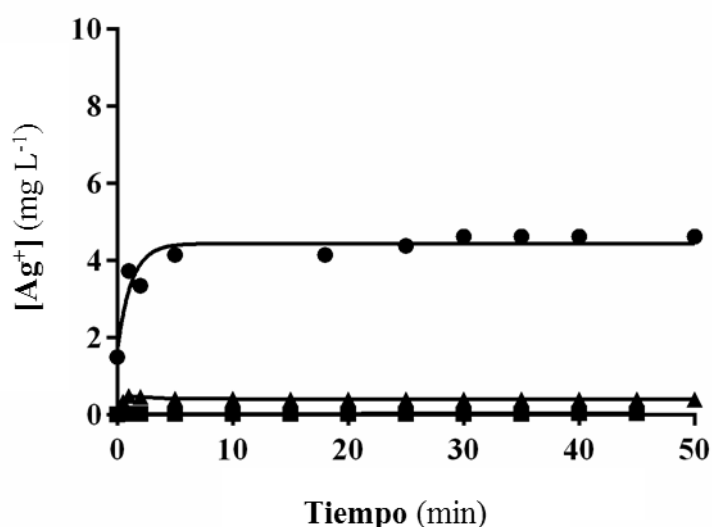


Figura 4. Estudio de la lixiviación de la plata superficial en función del pH del medio. $[\text{Ag-MPs}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, (■) $\text{pH}=3,0$, (▲) $\text{pH}=5,0$ and (●) $\text{pH}=7,0$.

3.2.2-Estudio de la influencia de la concentración inicial de H_2O_2 en la retirada de los aniones Br^- y Cl^-

En apartados anteriores se ha puesto de manifiesto que parte de la plata en la superficie de las Ag-MPs se encuentra como Ag^0 . Por ello, es necesario emplear H_2O_2 como agente oxidante. En la Tabla 2, se muestra como varía el porcentaje eliminado de iones Br^- y Cl^- en función de la concentración inicial de H_2O_2 . Los resultados obtenidos que al aumentar la concentración inicial de H_2O_2 también se incrementa el porcentaje eliminado de iones Cl^- y Br^- , hasta alcanzar un porcentaje máximo de 67,01% en el caso del Br^- y del 56,92% en el caso del Cl^- , para una concentración inicial de H_2O_2 de $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Al seguir aumentando la concentración inicial de H_2O_2 el porcentaje

eliminado de ión Cl^- o ion Br^- disminuye, ya que se favorece la formación del radical superóxido (Reacciones 1-4) y por tanto, el proceso de reducción de la Ag^+ , lo que justificaría el descenso en el porcentaje eliminado, al reducirse el número de centros reactivos de Ag^+ .

Tabla 2. Influencia de la concentración de H_2O_2 en la retirada de Br^- y Cl^- del medio. $[\text{Ag-MPs}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Cl}^-] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Br}^-]_0 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,0$.

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ mol L^{-1}	% Eliminado Br^-	% Eliminado Cl^-
$1,0 \times 10^{-4}$	5,30	-
$2,0 \times 10^{-4}$	11,60	7,04
$5,0 \times 10^{-4}$	67,01	56,92
$1,0 \times 10^{-3}$	53,05	34,91
$2,0 \times 10^{-3}$	54,14	37,69

Finalmente, los resultados obtenidos de eliminación indican que el sistema es más eficiente en la retirada de iones Br^- que en la de iones Cl^- , lo que puede atribuirse al diferente producto de solubilidad que presentan ambos halogenuros de plata.

Estos resultados son similares a los obtenidos con las nanopartículas de plata comerciales discutidos en el capítulo III.

En las imágenes obtenidas por HRSEM se pone de manifiesto la presencia de depósitos de AgX sobre la superficie de las Ag-MPs (Figura 5). Además los resultados obtenidos mediante microanálisis por EDX indican que dicho depósito corresponde al AgCl .

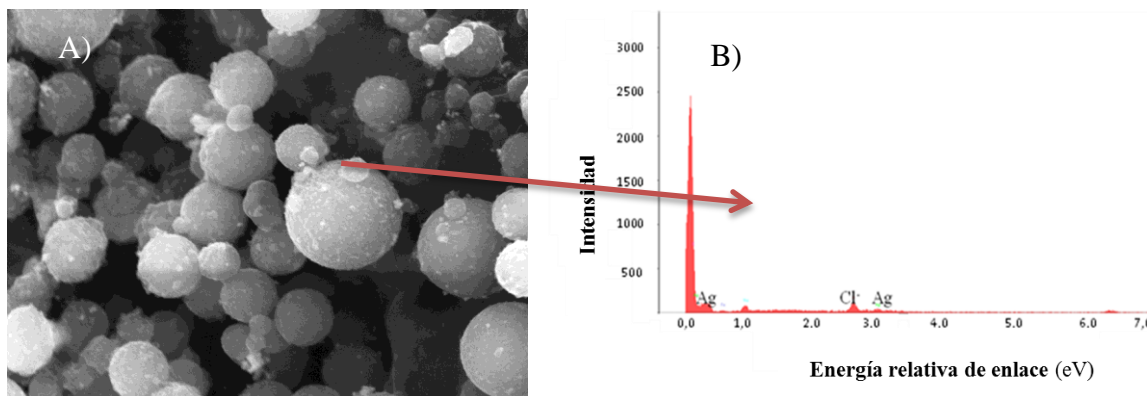


Figura 5. Imagen HRSEM de las Ag-MPs que muestra la presencia de depósitos de AgX; A) Imagen HRSEM de una superficie de las Ag-MPs, B) Análisis EDX de un depósito de la superficie de las Ag-MPs. $[Ag-MPs] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[Cl^-] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $pH = 7,0$

3.2.3-Influencia del pH

En el capítulo III de esta memoria vimos que la oxidación de las Ag-MPs dependían del pH del medio. Por ello, se ha estudiado si las Ag-MPs presentan el mismo comportamiento.

Los resultados obtenidos (Figura 6) muestran el porcentaje eliminado de iones haluro. Para explicar este comportamiento se aplicó un método espectrofotométrico que permite estudiar como reaccionan las Ag-MPs con el peróxido de hidrógeno a diferentes pH (Baga, Johnson et al. 1988).

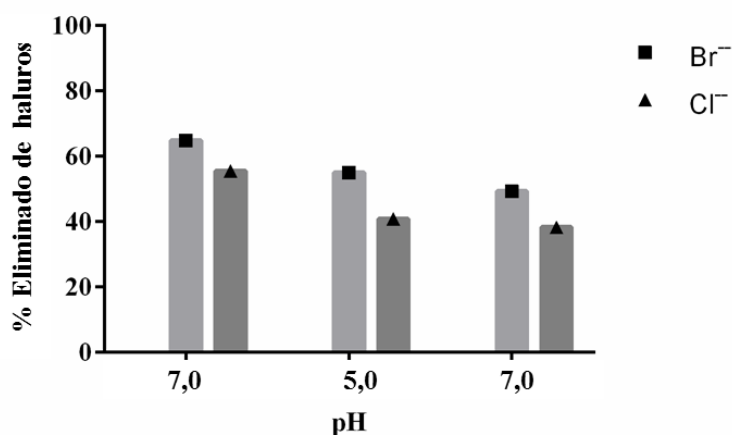


Figura 6. Influencia del pH en la retirada de iones Br^- y Cl^- ; $[\text{Br}^-]_0 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Cl}^-] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Ag-MPs}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

En la Figura 7, se muestra el espectro de absorción de las Ag-MPs en presencia de H_2O_2 y a diferentes valores de pH, observándose que a pH ácido la absorbancia de las Ag-MPs es menor, lo que sugiere que dicho pH se ve favorecido el proceso de oxidación de las Ag-MPs (Reacción 1). Además, las imágenes SEM obtenidas de las Ag-MPs en función del pH (Figuras 8 y 9) muestran que al aumentar el pH las micropartículas sufren un proceso de nucleación, lo que provoca que el proceso de retirada de iones haluro sea menos eficiente al aumentar el pH del medio.

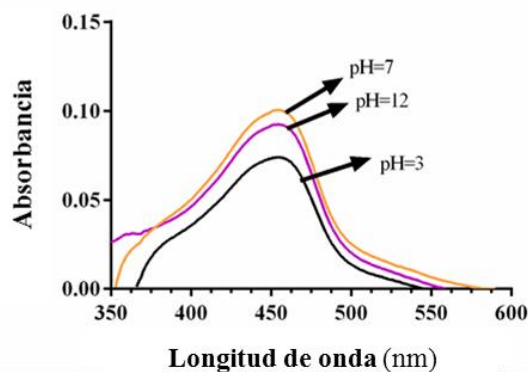


Figura 7. Influencia del pH en la oxidación de las Ag-MPs con el peróxido de hidrógeno. $[\text{Ag-MPs}] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

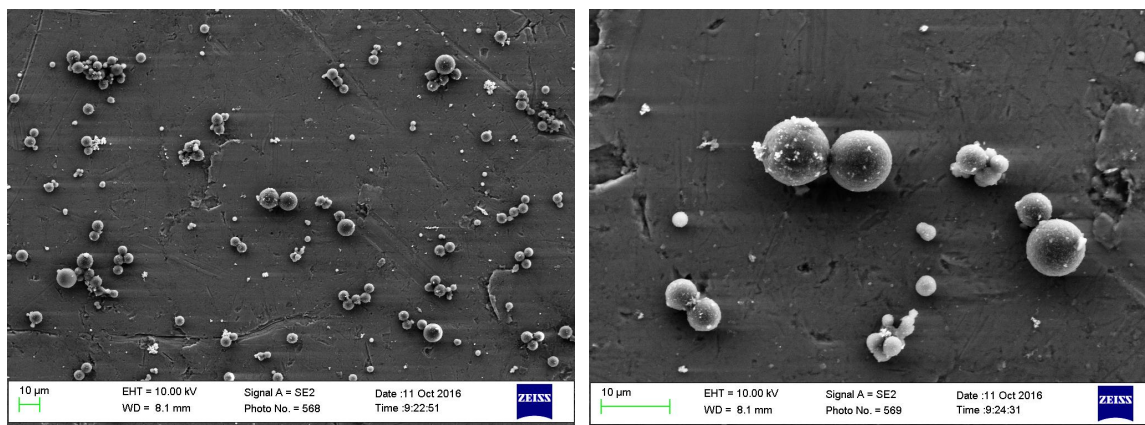


Figura 8. Imagen SEM de las Ag-MPs a pH=3. [Ag-MPs]=100 mg L⁻¹

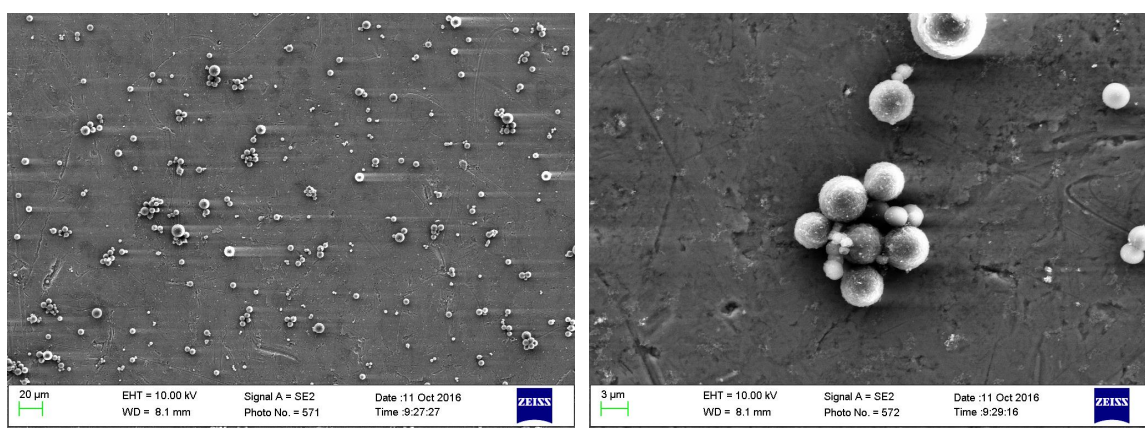


Figura 9. Imagen SEM de las Ag-MPs a pH=7. [Ag-MPs]=100 mg L⁻¹

3.2.4-Influencia de la presencia de anión Cl⁻ en la eliminación del Br⁻

Otro factor a considerar es cómo influye en la eliminación del ion Br⁻ el ion Cl⁻. Para ello se varió la concentración de ion Cl⁻ presente en el medio, considerando una concentración inicial de $2,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, $5,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ y $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 10. En ella se puede observar que al aumentar la concentración inicial de iones Cl⁻ presentes en el medio, el porcentaje eliminado de iones Br⁻ disminuye, pasando este a ser del 5% cuando la concentración de iones Cl⁻ es igual a la concentración de iones Br⁻, ($1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹). Las disoluciones se prepararon a partir de ClNa y BrK, teniendo en cuenta estos iones se calculó el coeficiente de difusividad para cada uno de ellos, los valores a 25 °C fueron tomados de

bibliografía (Vanysek 2000), $D_{\text{Na}^+}^0 = 1.33 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{\text{Cl}^-}^0 = 2.03 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{\text{Br}^-}^0 = 2.08 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{\text{K}^+}^0 = 1.96 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Los valores de difusividad para ambos iones son muy parecidos, por lo que los resultados obtenidos se deben a que el Cl^- es más pequeño que el Br^- pudiendo captar más sitios de unión en la superficie de la micropartícula para formar AgCl .

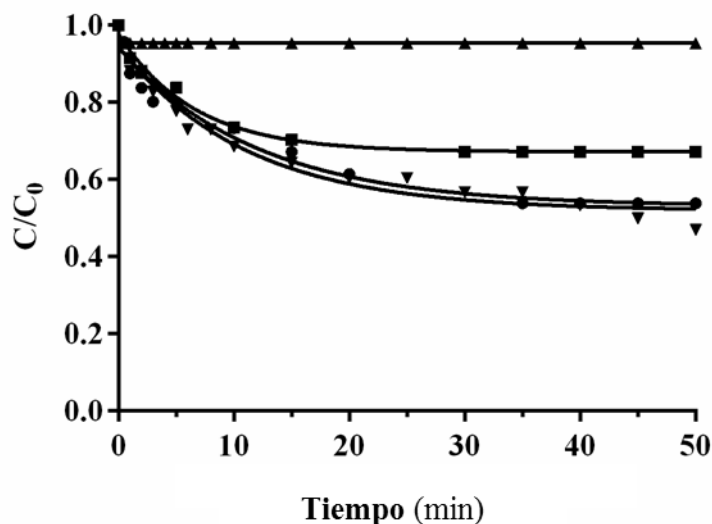


Figura 10. Influencia de la presencia de iones Cl^- en la eliminación de iones Br^- . [Ag-MPs] = 100 mg L^{-1} , [H_2O_2] = $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, [Br^-] $_0$ = $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, (●) [Cl^-] = 0 mol L^{-1} , (▲) [Cl^-] = $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, (■) [Cl^-] = $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, (▼) [Cl^-] = $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, pH = 7,0

3.2.5- Influencia de la materia orgánica en la eliminación de Br^- y Cl^-

Finalmente se ha estudiado cómo influye la presencia de materia orgánica disuelta en la eficacia del sistema $\text{Ag-MPs}/\text{H}_2\text{O}_2$, como compuesto de referencia el ácido tánico. Los resultados obtenidos (Figura 11) muestran que la eficiencia del sistema $\text{Ag-MPs}/\text{H}_2\text{O}_2$ depende de la materia orgánica disuelta presente en el medio. Así, al aumentar la concentración inicial de TAN disminuye el porcentaje de iones haluros retirado. Este comportamiento se puede justificar considerando que el H_2O_2 presente en el medio oxidará la materia orgánica disuelta, lo que disminuye el número de sitios efectivos como Ag^+ en la superficie de las Ag-MPs .

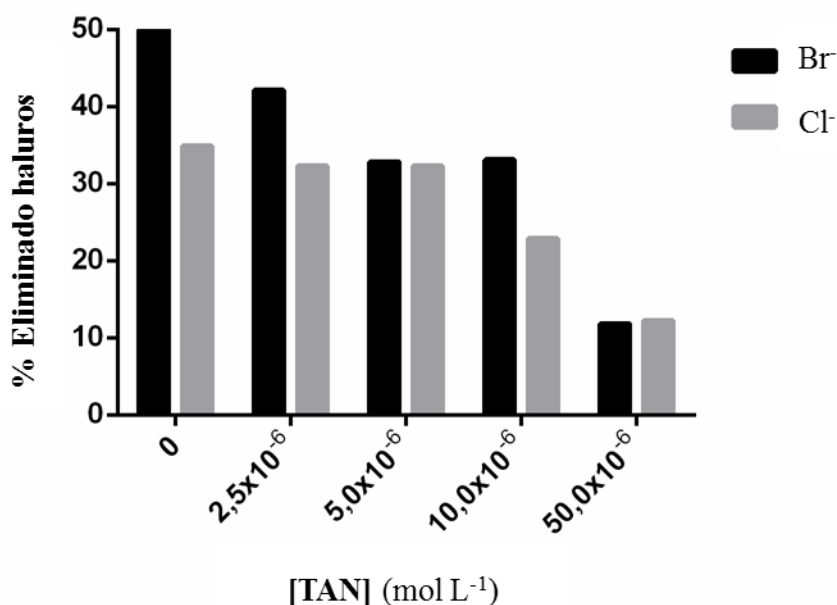


Figura 11. Influencia del ácido tánico en la eliminación del ion Br⁻ y Cl⁻ mediante el sistema Ag-MPs/H₂O₂. [Ag-MPs] = 100 mg L⁻¹, [H₂O₂] = 1,0×10⁻³ mol L⁻¹, [Br]₀ = 1,0×10⁻³ mol L⁻¹, [Cl]₀ = 1,0×10⁻³ mol L⁻¹, pH= 7,0.

3.3- Regeneración de las Ag-MPs mediante radiación solar y radiación ultravioleta

Un factor a tener en cuenta la hora de proponer un nuevo material para ser usado en el tratamiento de aguas, es la capacidad de regeneración y reutilización que tiene este. Por ello, una vez que las Ag-MPs han sido empleadas en la retirada de iones haluro del medio se procede a regenerar dichas partículas irradiándolas con radiación solar y radiación ultravioleta, ya que las nanopartículas de metales nobles muestran resonancia de plasmón en la región del visible causada, por las oscilaciones colectivas de los electrones de la superficie (Papavassiliou 1979, Mock, Barbic et al. 2002, Huang, Zhang et al. 2014, Djuhana, Putra et al. 2016) mostrando propiedades que son totalmente diferentes a los materiales a granel (Schürch, Currao et al. 2002, Nehl, Liao et al. 2006). Las Ag-MPs fueron irradiadas durante 90 minutos tanto con radiación solar como con radiación UV, y en cada reactor, en la Figura 13 se muestra el porcentaje eliminado de haluro, después de varios ciclos de regeneración. También se ha medido la presencia de iones Ag⁺ tras cada ciclo de regeneración, no encontrándose en ningún caso lixiviación de iones Ag⁺ en el medio.

Los resultados obtenidos tras el proceso de foto regeneración muestran que las Ag-MPs pierden eficacia en la retirada de iones haluro con cada ciclo de regeneración, siendo este efecto más causado cuando se usa radiación UV.

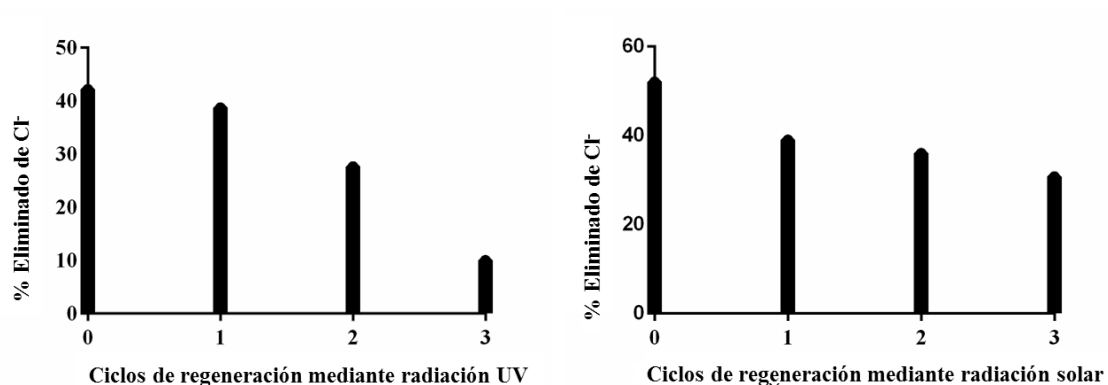


Figura 12. Regeneración de las Ag-MPs empleando radiación UV y radiación solar. $[Ag-MPs]= 100 \text{ mg L}^{-1}$, $[H_2O_2]= 5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[Cl^-]_0= 1 \times 10^{-3}$

3.4- Estudio de la citotoxicidad de las Ag-MPs

Un factor a considerar es la toxicidad que pueden tener las Ag-MPs, ya que diferentes trabajos han mostrado que pueden ser tóxicas (Allen, Impellitteri et al. 2010, Kahru and Dubourguier 2010, Gunsolus, Mousavi et al. 2015, Kwok, Dong et al. 2016), pero no se sabe cómo y en qué concentración son tóxicas ya que estará influenciado por el tamaño de partícula, material de recubrimiento y comportamiento de agregación, siendo la toxicidad intrínseca de cada tipo de Ag-Nps, así como del tipo de células que sean tratadas con Ag-NPs (Jiravova, Tomankova et al. 2016).

Por ello, se ha estudiado la toxicidad de las Ag-MPs empleando un ensayo de citotoxicidad, cuyos resultados se muestran en la Tabla 4. Dichos resultados indican que las Ag-MPs no son tóxicas para las concentraciones estudiadas, ya que el porcentaje de viabilidad se incrementa, lo que indica que tienen un efecto protector.

Tabla 4. Absorbancias obtenidas a distintas concentraciones de Ag-MPs y el porcentaje de viabilidad de las células.

[Ag-MPs] mg L ⁻¹	Absorbancia	%Viabilidad	Citotoxicidad
0	1,50	100	Viable
10	1,55	103,34	Viable
30	1,62	108,08	Viable
50	1,76	117,71	Viable

En la Figura 13 se muestra la cámara y el equipo utilizado para la determinación de la citotoxicidad.



Figura 13. Cámara de 96 pocillos para el test del MTS

4-CONCLUSIONES

Las Ag-MPs permiten la retirada de iones haluro del medio, previa oxidación de las mismas con un agente oxidante como el peróxido de hidrógeno.

La eficacia del sistema Ag-MPs/H₂O₂ depende del pH del medio, estando favorecido a pH ácido y neutro, y de la presencia de materia orgánica disuelta, ya que esta interfiere en el proceso de oxidación de las Ag-MPs.

Los resultados obtenidos para la regeneración de las Ag-MPs mediante radiación UV y radiación solar indican que es posible regenerarlas, pero la eficiencia del sistema Ag-MPs/H₂O₂ disminuye con cada ciclo de regeneración.

El estudio de citotoxicidad indica que las Ag-MPs no son tóxicas para las concentraciones estudiadas.

5- BIBLIOGRAFÍA

Allen, H. J., C. A. Impellitteri, D. A. Macke, J. L. Heckman, H. C. Poynton, J. M. Lazorchak, S. Govindaswamy, D. L. Roose and M. N. Nadagouda (2010). "Effects from filtration, capping agents, and presence/absence of food on the toxicity of silver nanoparticles to *Daphnia magna*." Environmental Toxicology and Chemistry **29**(12): 2742-2750.

Ates, N., M. Kitis and U. Yetis (2007). "Formation of chlorination by-products in waters with low SUVA—correlations with SUVA and differential UV spectroscopy." Water research **41**(18): 4139-4148.

Baga, A. N., G. R. A. Johnson, N. B. Nazhat and R. A. Saadalla-Nazhat (1988). "A simple spectrophotometric determination of hydrogen peroxide at low concentrations in aqueous solution." Analytica Chimica Acta **204**: 349-353.

Currao, A., V. R. Reddy and G. Calzaferri (2004). "Gold-Colloid-Modified AgCl Photocatalyst for Water Oxidation to O₂." ChemPhysChem **5**(5): 720-724.

Chang, Y.-C. and D.-H. Chen (2005). "Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for removal of Cu(II) ions." Journal of Colloid and Interface Science **283**(2): 446-451.

Chowdhury, S., K. Alhooshani and T. Karanfil (2014). "Disinfection byproducts in swimming pool: Occurrences, implications and future needs." Water Research **53**(0): 68-109.

Djuhana, D., M. H. Putra, C. Imawan, V. Fauzia, A. Harmoko, W. Handayani and H. Ardani (2016). "Numerical study of the plasmonic resonance sensitivity silver nanoparticles coated polyvinyl alcohol (PVA) using Bohren-Huffman-Mie (BHMie) approximation." AIP Conference Proceedings **1729**(1): 020023.

Ferrar, K. J., D. R. Michanowicz, C. L. Christen, N. Mulcahy, S. L. Malone and R. K. Sharma (2013). "Assessment of effluent contaminants from three facilities discharging Marcellus Shale wastewater to surface waters in Pennsylvania." Environmental science & technology **47**(7): 3472-3481.

Gunsolus, I. L., M. P. Mousavi, K. Hussein, P. Bühlmann and C. L. Haynes (2015). "Effects of humic and fulvic acids on silver nanoparticle stability, dissolution, and toxicity." Environmental science & technology **49**(13): 8078-8086.

He, D., S. Garg and T. D. Waite (2012). "H₂O₂-mediated oxidation of zero-valent silver and resultant interactions among silver nanoparticles, silver ions, and reactive oxygen species." Langmuir **28**(27): 10266-10275.

He, W., Y.-T. Zhou, W. G. Wamer, M. D. Boudreau and J.-J. Yin (2012). "Mechanisms of the pH dependent generation of hydroxyl radicals and oxygen induced by Ag nanoparticles." Biomaterials **33**(30): 7547-7555.

Heeb, M. B., J. Criquet, S. G. Zimmermann-Steffens and U. von Gunten (2014). "Oxidative treatment of bromide-containing waters: Formation of bromine and its reactions with inorganic and organic compounds — A critical review." Water Research **48**(0): 15-42.

Horst, M. F., V. Lassalle and M. L. Ferreira (2015). "Nanosized magnetite in low cost materials for remediation of water polluted with toxic metals, azo-and antraquinonic dyes." Frontiers of Environmental Science & Engineering **9**(5): 746-769.

Huang, Y. F., M. Zhang, L. B. Zhao, J. M. Feng, D. Y. Wu, B. Ren and Z. Q. Tian (2014). "Activation of oxygen on gold and silver nanoparticles assisted by surface plasmon resonances." Angewandte Chemie International Edition **53**(9): 2353-2357.

Jin, R., Y. Cao, C. A. Mirkin, K. Kelly, G. C. Schatz and J. Zheng (2001). "Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms." Science **294**(5548): 1901-1903.

Jiravova, J., K. B. Tomankova, M. Harvanova, L. Malina, J. Malohlava, L. Luhova, A. Panacek, B. Manisova and H. Kolarova (2016). "The effect of silver nanoparticles and silver ions on mammalian and plant cells in vitro." Food and Chemical Toxicology **96**: 50-61.

Jones, D. B., A. Saglam, H. Song and T. Karanfil (2012). "The impact of bromide/iodide concentration and ratio on iodinated trihalomethane formation and speciation." Water research **46**(1): 11-20.

Joseph, L., J. R. V. Flora, Y.-G. Park, M. Badawy, H. Saleh and Y. Yoon (2012). "Removal of natural organic matter from potential drinking water sources by combined coagulation and adsorption using carbon nanomaterials." Separation and Purification Technology **95**: 64-72.

Kahru, A. and H.-C. Dubourguier (2010). "From ecotoxicology to nanoecotoxicology." Toxicology **269**(2): 105-119.

Krasner, S. W., M. J. McGuire, J. G. Jacangelo, N. L. Patania, K. M. Reagan and E. M. Aieta (1989). "The occurrence of disinfection by-products in US drinking water." Journal-American Water Works Association **81**(8): 41-53.

Kwok, K. W., W. Dong, S. M. Marinakos, J. Liu, A. Chilkoti, M. R. Wiesner, M. Chernick and D. E. Hinton (2016). "Silver nanoparticle toxicity is related to coating materials and disruption of sodium concentration regulation." Nanotoxicology **10**(9): 1306-1317.

Legube, B., B. Parinet, K. Gelinet, F. Berne and J.-P. Croue (2004). "Modeling of bromate formation by ozonation of surface waters in drinking water treatment." Water Research **38**(8): 2185-2195.

Link, S. and M. A. El-Sayed (1999). "Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods." The Journal of Physical Chemistry B **103**(40): 8410-8426.

- Liu, J.-F., Z.-s. Zhao and G.-b. Jiang (2008). "Coating Fe₃O₄ magnetic nanoparticles with humic acid for high efficient removal of heavy metals in water." Environmental science & technology **42**(18): 6949-6954.
- Magazinovic, R. S., B. C. Nicholson, D. E. Mulcahy and D. E. Davey (2004). "Bromide levels in natural waters: its relationship to levels of both chloride and total dissolved solids and the implications for water treatment." Chemosphere **57**(4): 329-335.
- Mock, J. J., M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz and S. Schultz (2002). "Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles." The Journal of Chemical Physics **116**(15): 6755-6759.
- Morel, A.-L., S. I. Nikitenko, K. Gionnet, A. Wattiaux, J. Lai-Kee-Him, C. Labrugere, B. Chevalier, G. Deleris, C. Petibois and A. Brisson (2008). "Sonochemical approach to the synthesis of Fe₃O₄@ SiO₂ core– shell nanoparticles with tunable properties." Acs Nano **2**(5): 847-856.
- Nehl, C. L., H. Liao and J. H. Hafner (2006). "Optical properties of star-shaped gold nanoparticles." Nano letters **6**(4): 683-688.
- Pan, S., W. An, H. Li, M. Su, J. Zhang and M. Yang (2014). "Cancer risk assessment on trihalomethanes and haloacetic acids in drinking water of China using disability-adjusted life years." Journal of Hazardous Materials **280**(0): 288-294.
- Pan, Y. and X. Zhang (2013). "Four groups of new aromatic halogenated disinfection byproducts: effect of bromide concentration on their formation and speciation in chlorinated drinking water." Environmental science & technology **47**(3): 1265-1273.
- Panneerselvam, P., N. Morad and K. A. Tan (2011). "Magnetic nanoparticle (Fe₃O₄) impregnated onto tea waste for the removal of nickel (II) from aqueous solution." Journal of hazardous materials **186**(1): 160-168.
- Papavassiliou, G. C. (1979). "Optical properties of small inorganic and organic metal particles." Progress in Solid State Chemistry **12**(3): 185-271.

Richardson, S. D., M. J. Plewa, E. D. Wagner, R. Schoeny and D. M. DeMarini (2007). "Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research." Mutation Research/Reviews in Mutation Research **636**(1–3): 178-242.

Rossetto, A. L. d. O. F., S. P. Melegari, L. C. Ouriques and W. G. Matias (2014). "Comparative evaluation of acute and chronic toxicities of CuO nanoparticles and bulk using *Daphnia magna* and *Vibrio fischeri*." Science of The Total Environment **490**: 807-814.

Schürch, D., A. Currao, S. Sarkar, G. Hodes and G. Calzaferri (2002). "The silver chloride photoanode in photoelectrochemical water splitting." The Journal of Physical Chemistry B **106**(49): 12764-12775.

Sedlak, D. L. and U. von Gunten (2011). "The Chlorine Dilemma." Science **331**(6013): 42-43.

Shen, Y. F., J. Tang, Z. H. Nie, Y. D. Wang, Y. Ren and L. Zuo (2009). "Preparation and application of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles for wastewater purification." Separation and Purification Technology **68**(3): 312-319.

Shirley, D. A. (1972). "High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold." Physical Review B **5**(12): 4709.

Vanysek, P. (2000). "Ionic conductivity and diffusion at infinite dilution." CRC Handbook of Chemistry and Physics **83**.

Villanueva, C. M., K. P. Cantor, J. O. Grimalt, G. Castaño-Vinyals, N. Malats, D. Silverman, A. Tardon, R. Garcia-Closas, C. Serra, A. Carrato, N. Rothman, F. X. Real, M. Dosemeci and M. Kogevinas (2006). "Assessment of lifetime exposure to trihalomethanes through different routes." Occupational and Environmental Medicine **63**(4): 273-277.

von Gunten, U. (2003). "Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine." Water Research **37**(7): 1469-1487.

Watson, K., M. Farré and N. Knight (2012). "Strategies for the removal of halides from drinking water sources, and their applicability in disinfection by-product minimisation: a critical review." Journal of environmental management **110**: 276-298.

Xiao, J., Q. Yue, B. Gao, Y. Sun, J. Kong, Y. Gao, Q. Li and Y. Wang (2014). "Performance of activated carbon/nanoscale zero-valent iron for removal of trihalomethanes (THMs) at infinitesimal concentration in drinking water." Chemical Engineering Journal **253**: 63-72.

Yean, S., L. Cong, C. Yavuz, J. Mayo, W. Yu, A. Kan, V. Colvin and M. Tomson (2005). "Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate." Journal of Materials Research **20**(12): 3255-3264.

Zhao, X., J. Wang, F. Wu, T. Wang, Y. Cai, Y. Shi and G. Jiang (2010). "Removal of fluoride from aqueous media by Fe₃O₄@Al(OH)₃ magnetic nanoparticles." Journal of Hazardous Materials **173**(1-3): 102-109.

CAPÍTULO V

MATERIALES BASADOS EN GELES DE SILICIO DOPADOS CON LANTANO PARA LA ELIMINACIÓN DE FLUORUROS DE LAS AGUAS

1-INTRODUCCIÓN

La contaminación debida a la presencia del ion fluoruro en el agua destinada al abastecimiento de algunas poblaciones es un problema mundial endémico (Amini, Mueller et al. 2008), ya que el emplear agua subterránea, y ésta al estar en contacto con minerales como la fluorita [CaF_2], apatito [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$] o criolita [Na_3AlF_6], disuelve parte del ion fluoruro presente en estos minerales, lo que da lugar a un aumento en su concentración (Edmunds and Smedley 2013).

La ausencia o presencia del ion fluoruro puede afectar a la salud humana en distintos grados en función de su concentración, así: i) en concentraciones comprendidas en el rango de 0,0 a 0,5 mg L^{-1} se puede padecer caries dental; ii) para concentraciones entre 0,5 y 1,5 mg L^{-1} se obtiene una salud dental óptima; iii) si la concentración se sitúa entre 1,5 y 4,0 mg L^{-1} se produce la fluorosis dental; iv) en concentraciones comprendidas entre 4,0 y 10,0 mg L^{-1} se manifiesta una fluorosis dental y ósea; y v) para concentraciones superiores a los 10,0 mg L^{-1} se puede producir fluorosis paralizante, que conlleva invalidez e incluso la muerte (Fawell and Bailey 2006). Por ello, la contaminación por ion fluoruro en el agua potable constituye un importante problema de salud pública y se han propuesto diferentes alternativas para reducir la concentración del ion fluoruro presente en las aguas destinadas a consumo. Los métodos de tratamiento más comunes son: separación mediante membranas (He, Chen et al. 2017, Plattner, Naidu et al. 2017, Zhang, Chen et al. 2017), resinas de intercambio iónico (Samadi, Zarrabi et al. 2014, Nasr, Charcosset et al. 2015, Demirkalp, Alamut et al. 2016), electrodiálisis (Arahman, Mulyati et al. 2016, Bhadja, Trivedi et al. 2016, Grzegorzec and Majewska-Nowak 2017) y adsorción (Metcalf, Eddy et al. 2003, Landín-Rodríguez 2006, Leyva-Ramos, Medellín-Castillo et al. 2008, Yakun, Wenming et al. 2011, Teutli-Sequeira, Martínez-Miranda et al. 2013, Dhillon, Soni et al. 2017, Ruan, Tian et al. 2017, Wang, Yu et al. 2017, Zendehdel, Shoshtari-Yeganeh et al. 2017). Este último, es el método más usado, ya que permite implantar tecnologías de bajo costo, donde el factor principal a considerar para alcanzar una buena eficiencia es el material adsorbente, que debe ser resistente mecánicamente, selectivo y con gran capacidad para eliminar los F^- , como parte del grupo de los haluros, tiene el mismo comportamiento que el cloruro, yoduro o bromuro, iones para los que los procedimientos basados en su adsorción empleando materiales adsorbente como: hidróxidos de doble capa (Huang,

Cao et al. 2015, Zhang, Yue et al. 2017), materiales poliméricos impregnados con plata (A.M.S, Sánchez-Polo et al. 2016), carbón de hueso (Craig, Stillings et al. 2017), carbón activado granular (Zhang, Wu et al. 2015), carbón activado impregnado con plata (Chen, Apul et al. 2017), nanotubos de carbón (Lou, Lee et al. 2014, Mamba, Mbianda et al. 2014) y aerogeles de carbono dopados con plata (Sanchez-Polo, Rivera-Utrilla et al. 2007), muestran ser una alternativa a tener en cuenta para su eliminación de las aguas. Otros materiales empleados en la retirada de los iones fluoruro de las aguas son: alúmina activada (Cheng, Meng et al. 2014, Craig, Stillings et al. 2017), zeolita modificada con Al^{+3} and La^{+3} (Teutli-Sequeira, Martínez-Miranda et al. 2013) y esferas de alginato con La(III) (Yakun, Wenming et al. 2011).

En los últimos años, los xerogeles de sílice (SXGs) han adquirido un gran interés como materiales a tener en cuenta en la eliminación de contaminantes presentes en el agua (Perdigoto, Martins et al. 2012, Katok, Whitby et al. 2013, Teutli-Sequeira, Martínez-Miranda et al. 2013, Kharissova, Dias et al. 2015, Matias, Marques et al. 2015, Mohammadi and Moghaddas 2015, Han, Wei et al. 2016, Wang, Wang et al. 2016, Darmawan, Karlina et al. 2017), ya que estos materiales están caracterizados por: i) tener una elevada porosidad que da como resultado materiales con una muy baja densidad ($3\text{-}500 \text{ kg m}^{-3}$); ii) una alta área superficial ($500\text{-}1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), formada por mesoporos que favorecen el proceso de adsorción, lo que les confiere una mayor capacidad de adsorción que los adsorbentes comúnmente usados; iii) poseen una alta resistencia mecánica; y iv) pueden ser buenos materiales adsorbentes cuando se modifica su superficie con nanopartículas de hierro u otro tipo de metales que puedan formar óxidos o hidróxidos (Martinez and Ruiz 2002, Andrade-Espinosa, Escobar-Barrios et al. 2010, Andrade Espinosa 2011). Además, la modificación de las condiciones en el proceso de síntesis de estos materiales permite obtener materiales con un diferente grado de hidrofobicidad, en función de su aplicabilidad posterior, lo que les confiere una gran versatilidad (Štandeker, Novak et al. 2007, Štandeker, Novak et al. 2009, Sarawade, Kim et al. 2011, Durães, Ochoa et al. 2012, Perdigoto, Martins et al. 2012, Rodriguez, Anderson et al. 2014, Wong, Kaymak et al. 2014, Jennings, McCollum et al. 2017).

Los xerogeles de sílice que incorporan iones de las tierras raras (La^{3+} , N^{3+} o La^{3+}) se han sintetizado, habitualmente, con la finalidad de obtener nuevos materiales que poseen una mayor capacidad de absorber fotones en la región del UV o el visible (Reisfeld

2001, Reisfeld and Saraidarov 2006, Grobelna and Bojarski 2009, Muralidharan, Rasmitha et al. 2009, Secu, Secu et al. 2011, Aquino, Ferrari et al. 2016). En nuestro caso, sintetizaremos xerogeles de sílice dopados con lantano para separar de modo eficiente los iones F^- presentes en agua. Por ello, el objetivo de este capítulo será: i) sintetizar xerogeles de sílice dopados con La(III) que permitan una eliminación eficiente de los iones F^- de las aguas; ii) caracterizar sus propiedades fisicoquímicas (DRX, XPS, potencial zeta y punto isoeléctrico y FTIR) y texturales (fisisorción de N_2 a 77 K, morfología con HSEM) de los xerogeles sintetizados; y iii) estudiar la influencia de los parámetros operacionales (pH, temperatura, fuerza iónica y materia orgánica) en el proceso de eliminación de los iones F^- .

2-EXPERIMENTAL

2.1-Materiales

Todos los reactivos empleados (tetraetil ortosilicato (TEOS), isopropanol (i-PPrOH), ácido clorhídrico, hidróxido de amonio, cloruro de sodio, bromuro de potasio, nitrito de sodio, peróxido de hidrógeno, ácido para-clorobenzoico (PCBA), 3- (N-morfolino) propanosulfónico (MOPS), terc-butanol, tiourea, ácido fórmico, tetranitrometano (TNM) y acetonitrilo) fueron de alta pureza y de grado analítico, suministrados por la casa comercial Sigma-Aldrich.

2.2-Síntesis de los xerogeles mediante el proceso sol-gel en dos pasos

El precursor empleado en la síntesis de los xerogeles (XGS) es el tetraetil ortosilicato (TEOS), que se disuelve en agua desionizada en presencia de isopropanol (i-PrOH) y ácido clorhídrico, este último como catalizador ácido para favorecer la hidrólisis. La solución resultante se mantiene a temperatura constante, 60 °C, durante 1 hora. La relación molar empleada en la síntesis es $H_2O:iPrOH:TEOS = 10:4:1$, ya que altas relaciones molares de H_2O con TEOS favorecen la hidrólisis completa, facilitando el entrecruzamiento de cadenas poliméricas y produciendo una red tridimensional interconectada de siloxanos (Martinez and Ruiz 2002, Andrade-Espinosa, Escobar-Barrios et al. 2010). A continuación, se adicionó lentamente HCl (1 M) hasta alcanzar

pH = 2,0. La reacción de condensación comienza al agregar NH_4OH (0.6 M), que actúa como catalizador básico. La adición de NH_4OH se mantuvo hasta alcanzar un pH = 6,0. El tiempo de gelación, para que se consolide la estructura y envejezca el xerogel, fué de 4 a 6 horas, manteniendo la temperatura constante a 60 °C. Una vez obtenida la matriz del xerogel, ésta se impregnó con La^{+3} durante 3 días, empleando una solución 0,1 M de $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Finalmente, se lavó con i-PrOH durante 2 días y luego se secó durante 3 días a temperatura constante (60 °C).

Mediante el anterior método de síntesis se han preparado cuatro xerogeles: i) el xerogel [X-LaCl] se preparó dopando la matriz del xerogel con La^{+3} , a partir de $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y se secó a 60 °C; ii) el xerogel [X-LaCl-M] se preparó de forma análoga al anterior, pero después del secado a 60 °C se calentó a 450°C; iii) el xerogel X-LAO se preparó de igual manera pero en este caso como precursor de La^{3+} se empleó La_2O_3 ; y iv) se preparó un blanco, que denotamos como X-B. Estos XGS se caracterizaron mediante adsorción de N_2 a 77 K, HSEM, Potencial Zeta, FTIR, XRD y XPS. Los detalles experimentales de estas técnicas se exponen a continuación.

2.3- Caracterización de los xerogeles

2.3.1- Isotermas de adsorción de Nitrógeno a 77 K

Las isotermas de adsorción se obtuvieron mediante un equipo de fisisorción de N_2 a 77 K, Micromeritics ASAP 2010 V4.02, determinándose a partir de ellos el área superficial y el tamaño y el volumen de poro de los xerogeles. Los datos de la isoterma de adsorción de Nitrógeno se ajustaron mediante la isoterma de BET (Ecuación 1 y 2).

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \left(\frac{1}{V_{MC} \cdot C} \right) + \left[\frac{C-1}{V_{MC} \cdot C} \right] * \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (\text{Ecuación 1})$$

$$C = e^{\frac{E_1 - E_2}{R \cdot T}} \quad (\text{Ecuación 2})$$

Donde:

E_1 = Calor de adsorción de la primera capa del adsorbato, cal/mol

E_2 = Calor de licuefacción del gas, cal/mol

P = Presión del N_2 en equilibrio con el N_2 adsorbido sobre el sólido, atm

P_0 = Presión del N_2 requerido para la saturación a la temperatura del experimento, atm

R = Constante de los gases ideales, 1.98 cal/mol K

T = Temperatura absoluta, K

V = Volumen del N_2 adsorbido a presión P , m³/g

VMC = Volumen de N_2 requerido para formar una monocapa sobre la superficie del adsorbente, m³/g.

2.3.2-Potencial Zeta

La medida del potencial zeta describe la intensidad del campo eléctrico estático de la doble capa en el límite entre el grano del material y el fluido (plano de corte). Este parámetro varía con el pH del medio. Por ello, se determinó el punto isoeléctrico (PIE), definido éste como el valor del pH en el cual la carga superficial externa neta de la superficie del material adsorbente es neutra, es decir, aquel para el que el número de sitios positivos y negativos se iguala.

Para su determinación se pusieron 0,005 gramos de XGS a distintas relaciones volumétricas de HNO_3 , $NaNO_3$ y $NaOH$ (Tabla 1) de concentración 0,01 N y se mantuvo en constante agitación y a temperatura ambiente durante 7 días. A continuación, mediante un equipo Zetasizer Nano S se realizaron las medidas de potencial Z.

Tabla 1. Relación volumétrica de las disoluciones de , HNO₃, NaNO₃ y NaOH en cada una de las muestras para determinar PZ en función del pH

Muestra	HNO₃ 0,01N (ml)	NaNO₃ 0,01N (ml)	NaOH 0,01N (ml)
1	25,00	0,00	0,00
2	5,00	20,00	0,00
3	1,50	23,50	0,00
4	1,25	23,75	0,00
5	1,00	24,00	0,00
6	0,75	24,25	0,00
7	0,50	24,50	0,00
8	0,25	24,75	0,00
9	0,00	25,00	0,00
10	0,00	23,50	1,50
11	0,00	20,00	5,00

2.3.3-Microscopía electrónica de barrido de alta resolución (HRSEM)

Las características morfológicas superficiales de los xerogeles sintetizados fueron estudiadas mediante microscopía electrónica de barrido de alta resolución (HRSEM), usando un microscopio electrónico de barrido Hitachi S-510.

Mediante microanálisis por Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) se realizaron microanálisis puntuales de las zonas de interés, lo que permitió establecer su composición química. Las muestras fueron recubiertas con una ligera capa de oro para brindar propiedades conductoras y poder realizar el microanálisis elemental de la superficie de los XGS.

2.3.4- Espectroscopía de Infrarojos (FTIR)

Se analizan 0,005 g del XGS en la región del infrarrojo medio, que va desde los 670 hasta 4000 cm⁻¹, utilizando la técnica de reflectancia total atenuada (ATR).

2.3.5-Difracción de rayos X (DRX)

Para la preparación de la muestra se puso 0,005 g del XGS previamente molido en un mortero de ágata, el polvo debe tener un tamaño inferior a 44 micrómetros. El XGS se colocó en el porta muestra de aluminio con una superficie adherente de vidrio, ésta debe quedar compacta y de forma uniforme.

Los XGS fueron analizados por difracción de rayos X mediante un difractorómetro BRUKER D8 VENTURE, con un detector BRUKER LINXEYE, con radiación $\text{Cu K}\alpha$ $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, voltaje 40 KV – amperaje 40 mA, rango de 2θ de 5° a 80° , $\text{step} \approx 0,02^\circ$. En un tiempo de 96 seg/step.

2.3.6-Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La química superficial de los xerogeles, antes y después del proceso de quimisorción del ion fluoruro, se estudió mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Para ello, se ha empleado un espectrómetro Kratos Axis Ultra-DLD equipado con una fuente monocromática de rayos X, provista de un ánodo de $\text{Al K}\alpha$. El tamaño de la zona estudiada fue 300×700 micras, usando una potencia de 600 W. Los electrones fotoemitidos fueron generados con un ángulo de incidencia de $2\theta^\circ$ con respecto a la muestra y a una presión de $1 \cdot 10^{-9}$ mbar. El espectro de XPS general se obtuvo con una resolución de 50 eV. La señal de fondo de los espectros se ajustó según el método de Lorentz-gaussiana. Los espectros de XPS fueron analizados utilizando el software CasaXps versión 2.3.16. Los diferentes picos se deconvolucionaron usando funciones de Gauss. El fondo de los picos de interés se restó aplicando la metodología propuesta por Shirley (Shirley 1972). En la energía de enlace de 834 eV se encuentra el La 3d en una menor proporción y el La 4d tiene una energía de enlace de 102 eV.

2.4-Isotermas de adsorción del ion fluoruro

Con objeto de analizar el proceso de adsorción y evaluar la capacidad de los XGS para retirar iones F^- del medio, se obtuvieron las isotermas de adsorción en diferentes condiciones experimentales, al objeto de evaluar: i) el efecto de pH del medio en el

proceso de adsorción, estudiando el rango de pH de 5,0-9,0; ii) el efecto de temperatura en el proceso de adsorción, obteniendo las isothermas de adsorción a una temperatura de 25, 35 y 40°C); iii) la influencia de la de fuerza iónica en el proceso de adsorción, empleando el NaNO₃ en concentraciones de 5,0, 50,0 y 500,0 mmol L⁻¹; iv) la presencia de materia orgánica, empleando como simulador de materia orgánica el ácido tánico (5, 50, 250 mg L⁻¹); y vi) la influencia de la naturaleza de la matriz acuosa en el proceso de adsorción, usando como matriz de referencia el agua potable de la ciudad de Granada, cuya caracterización físico-química se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Caracterización físico-químico del agua de la ciudad de Granada

Parámetro Físico-químico	Valor
pH	7,70
Color (Unidades Co/pt)	0,00
Cloro residual libre (mg Cl L ⁻¹)	0,00
Dureza total (mg de CaCO ₃ L ⁻¹)	58,0
Dureza de calcio (mg de CaCO ₃ L ⁻¹)	49,0
Dureza de magnesio (mg de MgCO ₃ L ⁻¹)	8,00
Cloruros (mg L ⁻¹)	20,00
Fluoruros (mg L ⁻¹)	3,80
Arsénico (µg L ⁻¹)	24,80
Nitratos (mg L ⁻¹)	1,59
Sulfatos (mg L ⁻¹)	28,00
Sólidos disueltos totales (mg L ⁻¹)	256,00

3-RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1- Caracterización de los xerogeles de silicio

En la Figura 1 se presentan las isothermas de adsorción de nitrógeno para los cuatros xerogeles de silicio (XGS) sintetizados. De acuerdo con la clasificación de las isothermas (Sing 1982), la isoterma del xerogel X-B puede incluirse dentro del tipo I característica de sólidos microporosos, donde se alcanza una meseta tras el llenado de los microporos.

Los tres xerogeles impregnados con lantano presentan isothermas tipo IV propias de los materiales mesoporosos. La parte inicial de esta isoterma tipo IV se asocia a un llenado de la monocapa, el punto de inflexión de la curva se asocia con la presión relativa de nitrógeno a la que se produce el llenado de la monocapa y a partir de la cual comienza la adsorción en multicapas; las isothermas de estos tres xerogeles (Figura 1A, 1B y 1C) presentan un ciclo de histéresis que corresponde a la condensación capilar en los mesoporos. En la Tabla 3 se muestran los resultados derivados de aplicar la ecuación BET a los datos de las isothermas de N₂. Así, se puede observar que el área superficial es menor en la muestra que no se impregnó con La (muestra X-B). Ésta presenta un área superficial de 506,94 m² g⁻¹, un volumen de poro de 0,25 cm³ g⁻¹ y un diámetro promedio de poro de 19,66 Å, por lo tanto, este material, según la clasificación de la IUPAC, es microporoso. Los xerogeles X-LaCl y X-LaCl-M incrementaron su área superficial, volumen de poro y diámetro promedio de poro respecto X-B, lo que puede deberse a la impregnación del xerogel con el cloruro de lantano, ya que al adherirse nanopartículas en su superficie el área de éstas se suma al área superficial del X-B.

Tabla 3. Propiedades texturales de los cuatro xerogeles sintetizados

Materiales	Area superficial (m ² g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)	Tamaño de poro (Å)
X-B	506,94	0,25	19,66
X-LaCl	579,67	0,54	37,36
X-LaCl-M	509,01	0,55	42,97
X-LaO	732,81	0,81	44,38

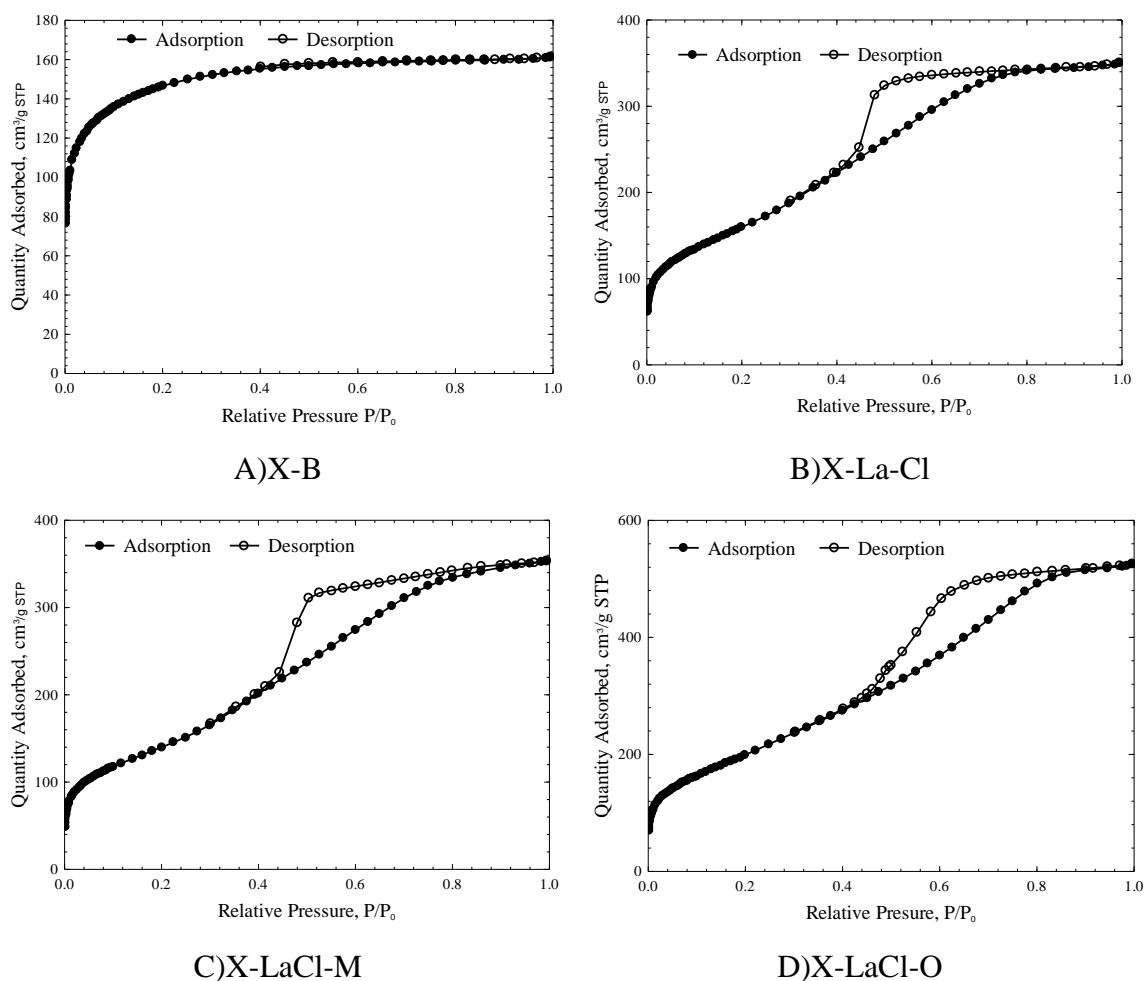


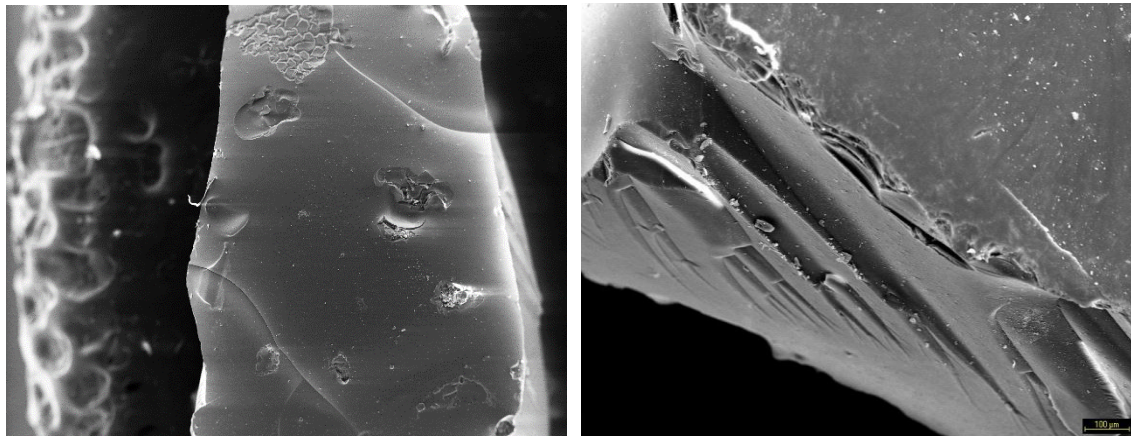
Figura 1. Isothermas de adsorción de N_2 de los XGS sintetizados

El X-LaO presenta la mayor área superficial, volumen de poro y diámetro promedio de poro, $732,81 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $0,81 \text{ cm}^3$ y $44,38 \text{ \AA}$, respectivamente. Estas diferencias en sus características superficiales pueden atribuirse a que las partículas del óxido de lantano al introducirse en la estructura del xerogel crearon espacios, dado que en este material se realizó la gelación e impregnación al mismo tiempo. El mecanismo comenzaría con la adsorción de los iones La^{3+} sobre los grupos silanol (SiOH) que siguen presente en el xerogel, de manera que un par de electrones desapareados del oxígeno del grupo silanol son compartidos con el La^{3+} y una molécula de agua del medio interaccionaría con el hidroxilo mediante un ataque nucleofílico, por medio de un par de electrones desapareados que promueven que el H^+ sea un buen grupo saliente pasando a la disolución, de esta manera el enlace entre el oxígeno y el La^{3+} se vuelve estable. Por otra parte, las moléculas de agua presentes en la disolución interaccionarían con el

lantano formando el hidroxocomplejo de lantano ($\text{La}(\text{OH})_2^+$), quedando inmovilizado el La^{3+} en la matriz de sílice. Posteriormente, cuando se adiciona isopropanol, el La^{3+} enlazado a la matriz de sílice podría sufrir el ataque nucleofílico por parte de un par de electrones desapareados pertenecientes al oxígeno del grupo hidroxílico del isopropanol. Además, otra molécula de isopropanol efectuaría el mismo ataque nucleofílico con el protón del grupo hidroxilo que enlaza al ion del Lantano convirtiéndolo en un grupo saliente, lo que deja al oxígeno con una deficiencia de electrones que es rápidamente cubierta por los OH presentes en la disolución, dando lugar a la formación de LaOOH .

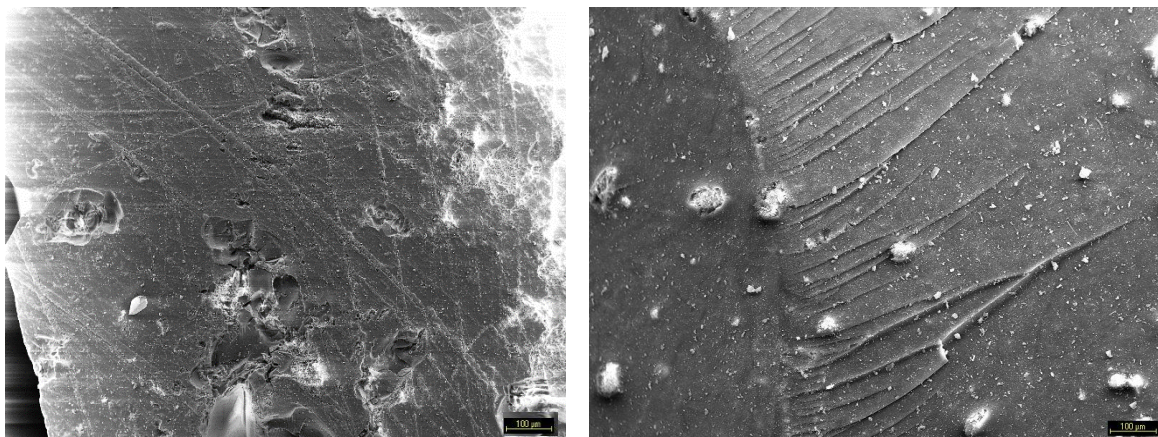
El área superficial determinada para los cuatro XGS es similar a la obtenida por otros autores cuando se emplea como precursor TEOS (Tan and Rankin 2006, Estella, Echeverría et al. 2007, Andrade-Espinosa, Escobar-Barrios et al. 2010, Durães, Ochoa et al. 2012). En cuanto al diámetro promedio de poro, todos los XGS impregnados con La son mesoporosos, presentando tamaños de poro en el intervalo 37,36-44,38 Å.

La morfología de la superficie de los cuatro XGS se estudió mediante imágenes HSEM (Figura 2). Las imágenes obtenidas muestran que los xerogeles X-B y X-LaCl (Figura 2A y 2B) presentan una superficie uniforme, aunque sólo uno de ellos este impregnado (X-LaCl). La superficie de los xerogeles XLaCl-M y XLaO (Figura 2C y 2D) presentan una superficie irregular debido a la formación de óxidos de lantano en su superficie.



A) X-B

B) X-LaCl



C) X-LaCl-M

D) X-LaO

Figura 2. Imágenes HSEM de los XGS sintetizados

Una característica importante de cualquier material adsorbente es su carga superficial y su variación con el pH del medio; este parámetro determinará las interacciones electrostáticas adsorbente-adsorbato. Por ello, en la Figura se muestra como varía el Potencial Zeta de los cuatro xerogeles en función del pH del medio. Además, a partir de dichas curvas se puede determinar el valor del pH del punto isoeléctrico (PIE) para cada uno de los xerogeles, valores mostrados en la Figura 3. Los valores de PIE obtenidos para los cuatros XGS indican que todos ellos tienen naturaleza ácida, con el valor más bajo para X-B con un PIE = 2,6 y el valor más alto, PIE = 3,35 para xerogel X-LaCl-M.

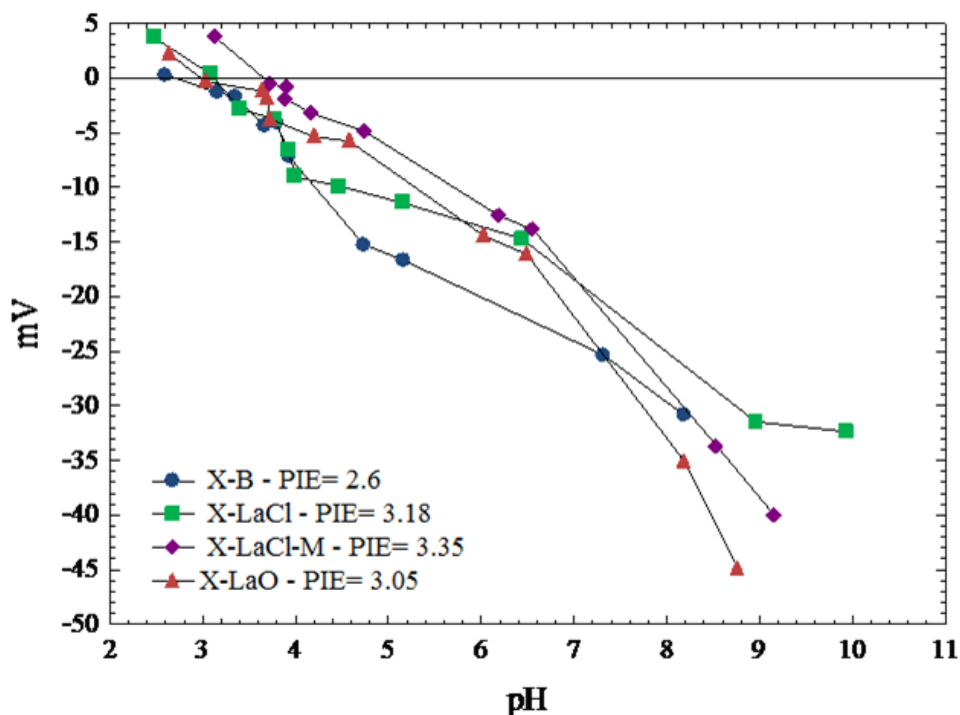


Figura 3. Variación del potencial zeta de los XGS en función del pH del medio.

Al objeto de poner de manifiesto la presencia de La^{3+} , en los xerogeles que se sometieron al proceso de impregnación, se obtuvieron los espectros XPS de todos los materiales sintetizados. El espectro general XPS de los cuatro XGS se muestra en la Figura 4, observándose la presencia de enlaces de Si-O-H y Si-O con señales correspondientes a la energía de enlace de 532 eV para el O_{1s} y de a 102 eV (Ivanova, Naumkin et al. 1996, Ma, Deng et al. 2014). El La 4p tiene una energía de enlace aproximadamente de 104,1-105,4 eV y el La 3d se presenta con una energía de enlace de 834 eV (Bois, Guittet et al. 2000, Yu, Yu et al. 2015).

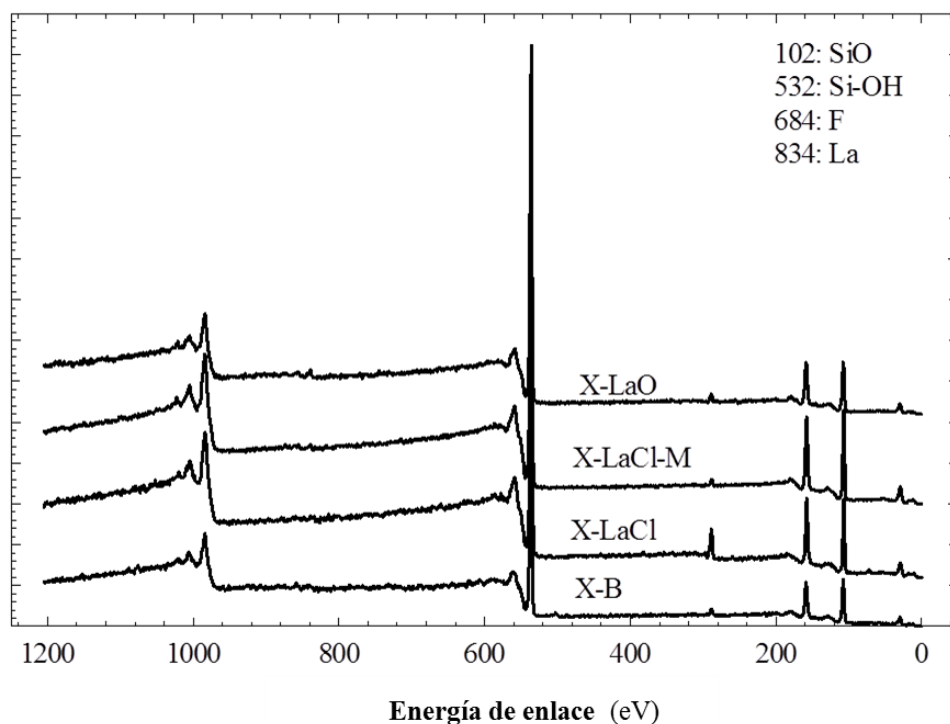


Figura 4. Espectro XPS de los cuatro XGS sintetizados.

El estudio de la química superficial de los XGS se completó obteniendo mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (Figura 5). Los resultados obtenidos muestran que la banda más intensa corresponde a los Si-O-Si asimétricos, a una longitud de onda de 1045 cm^{-1} (Fidalgo, Ciriminna et al. 2005), banda cuya intensidad se mantiene para los cuatro XGS. La banda 800 cm^{-1} corresponde a los enlaces Si-O-Si simétricos, que conforman la red de silicio de los xerogeles. Finalmente, la banda de 940 cm^{-1} corresponde a los grupos Si-OH hidrofílicos terminales (Hüsing and Schubert 1998), banda que desaparece en el xerogel X-LaCl-M, ya que este después de su secado es sometido a un tratamiento térmico, calentándolo a 450°C .

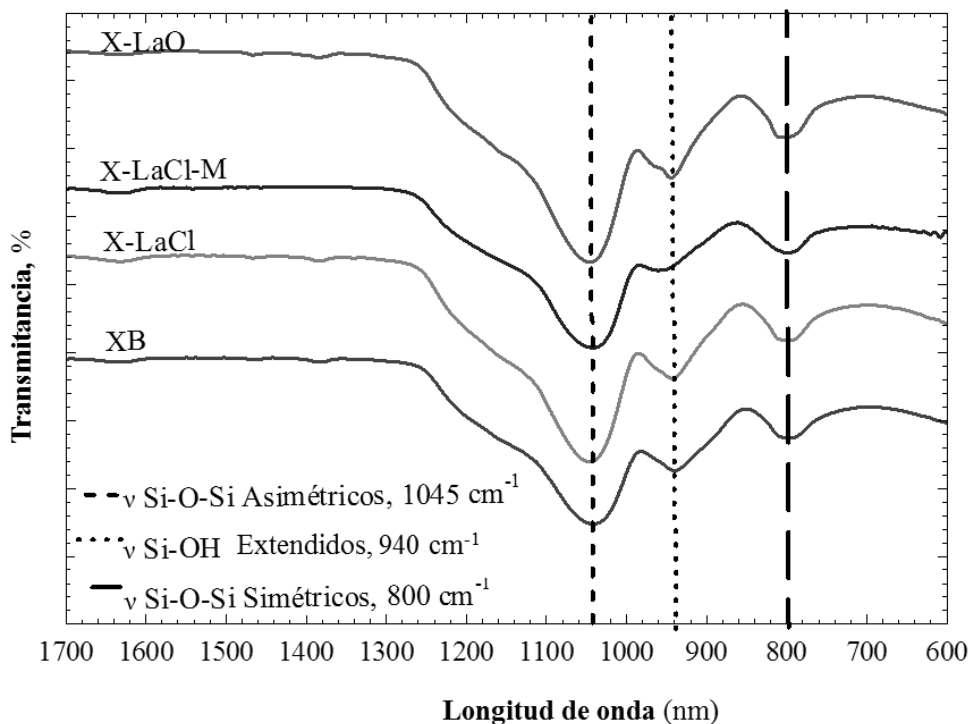


Figura 5. Espectros infrarojos por transformada de Fourier de los cuatro XGS sintetizados

La estructura cristalina de los xerogeles sintetizados se estudió por difracción de Rayos X en polvo. En la Figura 6, se muestran los difractogramas de Rayos X obtenidos para los XGS, observando que todos ellos presenta estructura cristalina (Jung, Gurav et al. 2012, Lowell, Shields et al. 2012). Estos resultados confirman los obtenidos mediante FTIR, donde se observó que el grupo funcional de Si-O-Si amorfo predomina frente al grupo Si-O-Si simétrico.

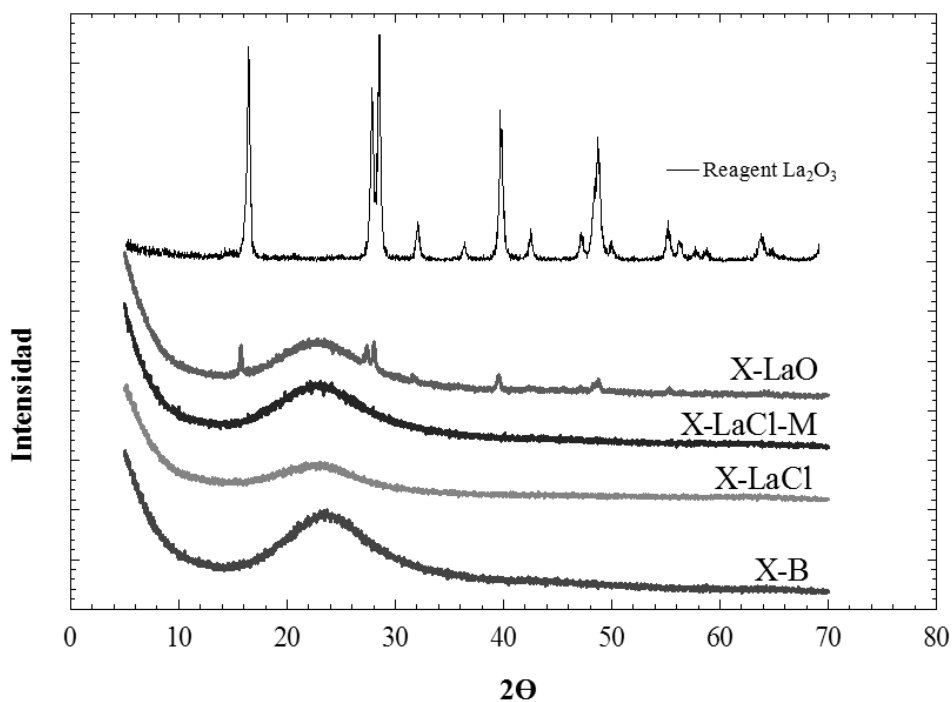
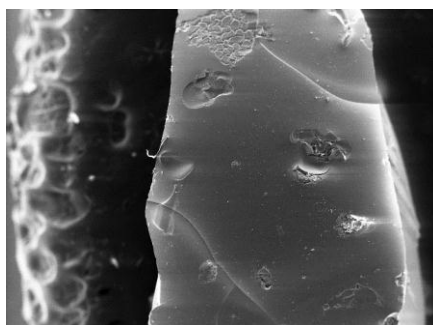


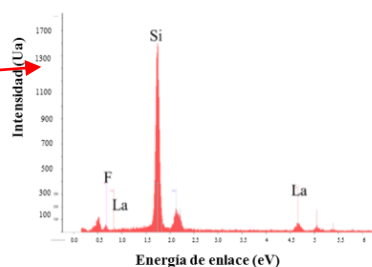
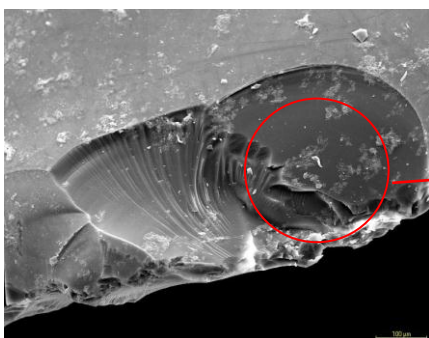
Figura 6. Difractograma de rayos X en polvo de los XGS sintetizados y del reactivo La_2O_3 , empleado como referencia.

3.2-Proceso de adsorción de los iones fluoruros sobre los XGS sintetizados

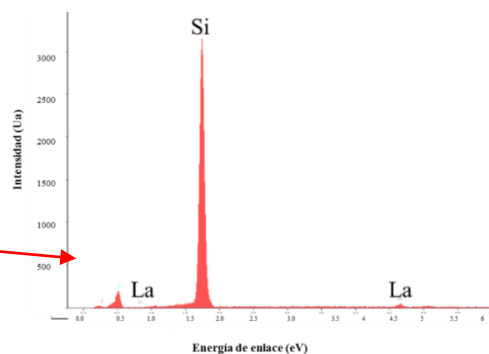
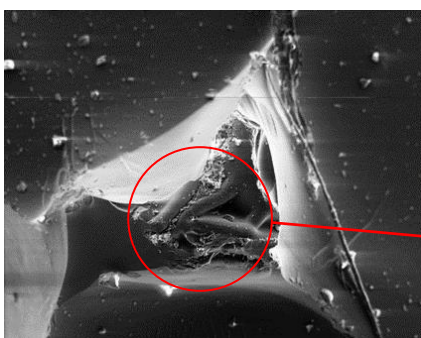
En la Figura 7 se muestran las imágenes HSEM de los cuatro XGS después de haber estado en contacto, durante 7 días, con una disolución que contenía una concentración de iones F^- de 14 mmol L^{-1} y 40 mg de XGS. La Figura 7A muestra que la superficie del xerogel X-B no sufre modificaciones tras haber estado en contacto con la disolución que contenía los iones F^- y el espectro EDX obtenido muestra que no existen depósitos de La_3F . El resto de xerogeles muestra depósitos de La_3F , siendo los picos del flúor del espectro EDX más intensos en el xerogel X-LaCl, material que presenta una mayor capacidad de adsorción de iones flúor, tal y como muestran las isothermas de adsorción (Figura 10).



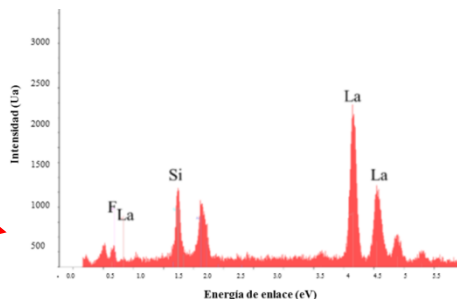
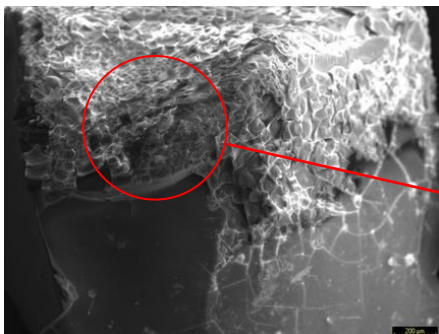
A) Imagen HSEM del X-B y espectro EDX de la superficie del xerogel.



B) Imagen HSEM del X-LaCl y espectro EDX de la superficie del xerogel.



C) Imagen HSEM del X-LaCl-M y espectro EDX de la superficie del xerogel.



D) Imagen HSEM del X-LaO y espectro EDX del xerogel.

Figura 7. Imágenes HSEM y espectros EDX de los XGS tras haber adsorbido iones F^-

Los difractogramas de RX en polvo de los xerogeles tras haber estado en contacto con la disolución de iones F^- , Figura 8 muestran que no existen diferencias significativas para los xerogeles X-B y X-B-F, X-LaCl y X-LaCl-F, y X-LaCl-M y X-LaCl-M-F. En el caso del xerogel X-LaO, se observa que los picos correspondientes al La_2O_3 desaparecen tras el proceso de adsorción del ión F^- (xerogel X-LaO-F), lo que sugiere que la composición superficial se ve alterada tras el proceso de adsorción de los iones F^- .

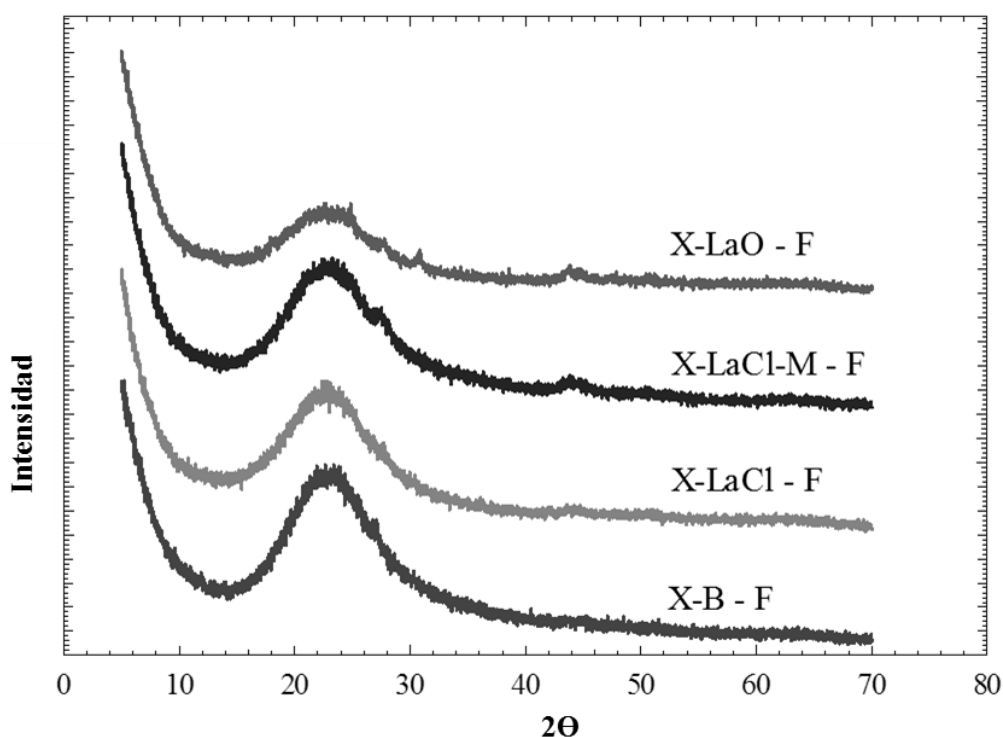


Figura 8. Difractogramas de rayos X en polvo de los XGS después de adsorber fluoruros

Los XGSs fueron analizados mediante XPS después de haber estado en contacto con la disolución de ion fluoruro. El espectro general de los xerogeles se muestra en la Figura 9, donde se observa que no cambian las energías de enlace del Si y del O en los materiales X-B, X-LaCl-M y X-LaO, sin embargo, en el X-LaCl la intensidad del pico correspondiente al Si (102eV) disminuye en el X-LaCl, en el cual la señal correspondiente al La aparecen 3d5/2 a 834 eV y la del F^- 1s a 684 eV. Esto confirma los resultados obtenidos mediante HSEM (Figura 7B) que el X-LaCl contiene depósitos y precipitados que contienen La y F^- .

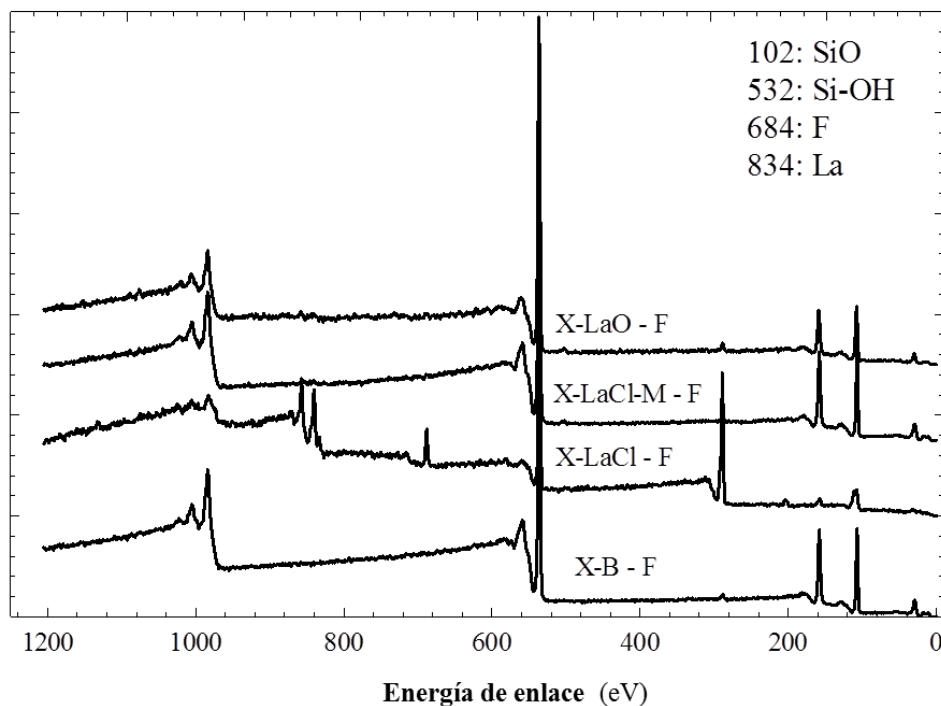


Figura 9. Espectros XPS de los XGS después de adsorber fluoruros.

En la Figura 10 se muestran las isotermas de adsorción de los iones fluoruros en los cuatro XGS a pH neutro y a 25°C. Las isotermas obtenidas se estudiaron aplicándoles los modelos de Freundlich, Langmuir y Prausnitz-Radke y los resultados obtenidos muestran que el modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales de equilibrio por ser el que presentó el menor porcentaje de desviación fue el de Prausnitz-Radke dichos modelos se muestran en la

Tabla 4. Valores del % de desviación promedio de las isotermas de los modelos de Freundlich, Langmuir y Prausnitz-Radke.

XGS	Freundlich	Langmuir	Prausnitz-Radke
	%D	%D	%D
X-B	15,64	17,33	14,74
X-LaCl	16,64	12,78	12,78
X-LaCl-M	11,27	13,11	11,27
X-LaO	9,56	16,73	7,36

Los materiales impregnados tienen la capacidad de retirar más aniones F^- que el que no se impregnó de acuerdo con el siguiente orden decreciente: X-LaCl > X-LaCl-M > X-LaO > X-B; siendo el caso del X-LaCl el que presentó mayor capacidad de adsorción, dado que se incrementó 8 veces respecto al X-B, a una concentración de fluoruros en el equilibrio de 14 mmol L^{-1} .

Tabla 4. Valores del % de desviación promedio de las isothermas de los modelos de Freundlich, Langmuir y Prausnitz-Radke.

XGS	Freundlich	Langmuir	Prausnitz-Radke
	%D	%D	%D
X-B	15,64	17,33	14,74
X-LaCl	16,64	12,78	12,78
X-LaCl-M	11,27	13,11	11,27
X-LaO	9,56	16,73	7,36

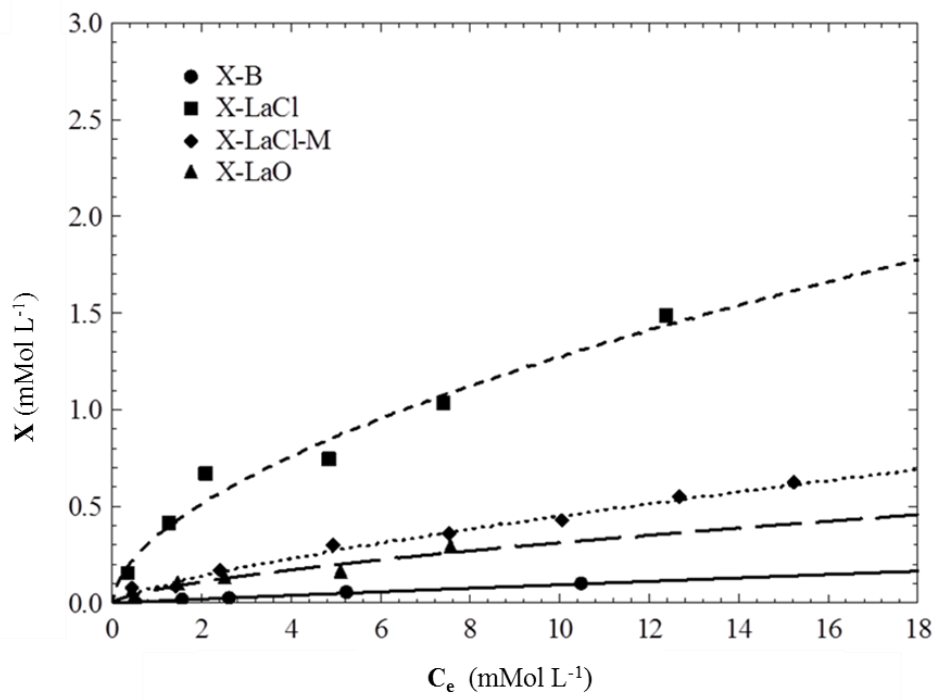


Figura 10. Isothermas de adsorción de los iones fluoruros sobre los XGS. $[F^-]_0=0,5-16 \text{ mMol L}^{-1}$, $[XGS] = 40 \text{ mg}$, $\text{pH}=7,0$, $T^a=25^\circ\text{C}$.

En la Figura 12 se muestra el efecto de pH sobre la capacidad de adsorción de los xerogeles en función del pH del medio. En la Figura 12a, se observa que al aumentar el pH en el xerogel X-LaCl disminuye la adsorción eliminando un 19,78% para una concentración inicial de fluoruros de 0,51 mmoles a pH=9, a un 32,01 % a pH = 5, para X-LaCl-M no hay efecto al variar el pH, eliminándose entre un 13,01 % y un 15,06 % y en el caso de la muestra X-LaO tampoco se observa efecto al variar el pH.

Tabla 5. Valores del % de desviación promedio de las isothermas según el modelo de Prausnitz-Radke en función del pH.

XGS	Prausnitz-Radke %D		
	pH 5-6	pH 7	pH 9
X-LaCl	8,65	12,78	13,25
X-LaCl-M	13,07	11,27	8,73
X-LaO	9,44	7,36	24,24

En general, la capacidad de adsorción del material disminuye a valores altos de pH, debido a que el material está cargado negativamente por encima del punto isoeléctrico. El diagrama de especies de La (III) (Figura 11) en función del pH muestra que la hidrólisis del lantano es significativa en condiciones ácidas y que la especie dominante es La (III) (Mohammadi y Moghaddas 2015). Además, el fluoruro forma especies débilmente ionizables a valores de pH ácido (<4), la especie presente es HF.

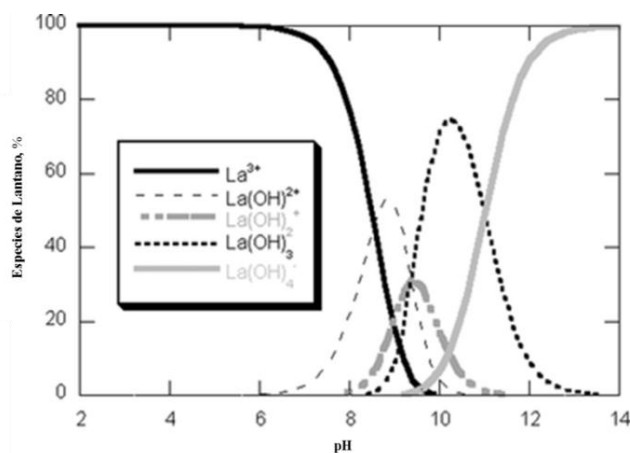


Figura 11. Diagrama de especies del Lantano en función del pH

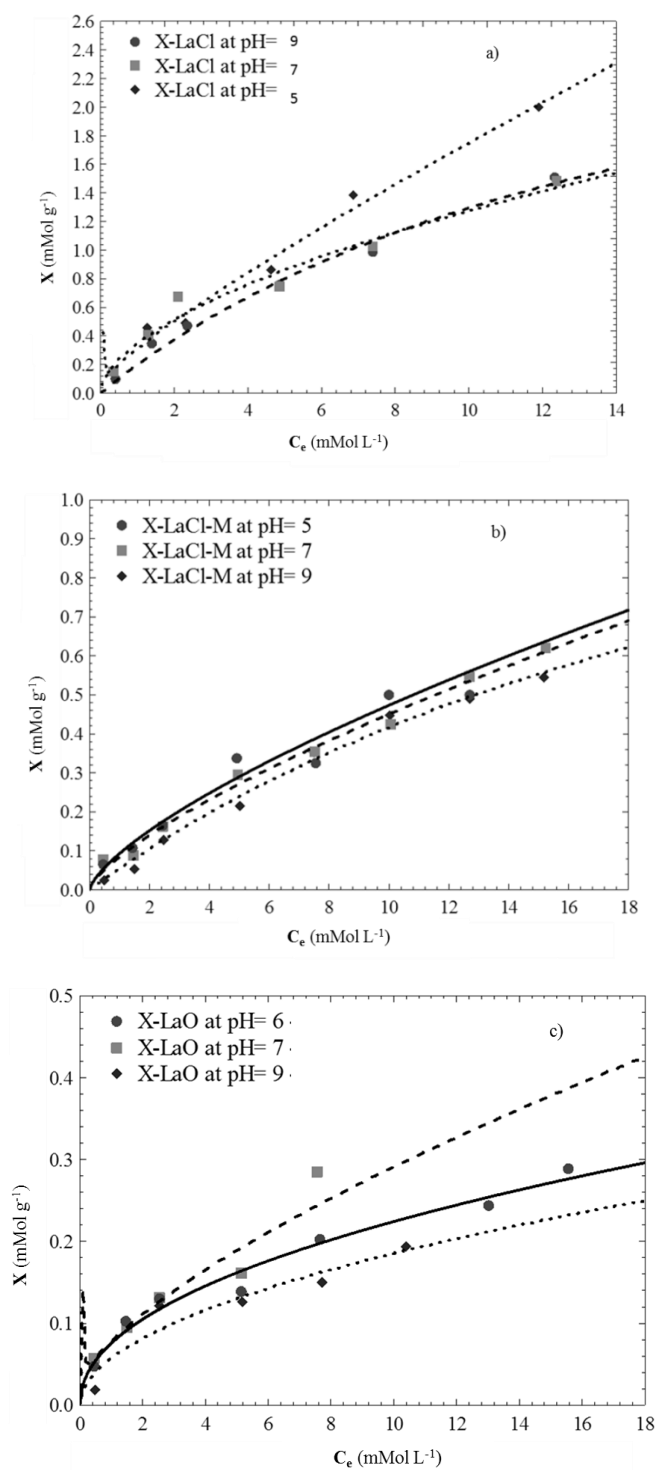


Figura 12. Capacidad de adsorción de los XGSs en función del pH: a) X-LaCl, b) X-LaCl-M, c) X-LaO, [XGS]= 40 mg, T=25°C.

3.2.1- Efecto de la temperatura en el proceso de adsorción del ión fluoruro sobre los xerogeles.

En la Figura 13, se muestra el efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción de iones F^- sobre el xerogel X-LaCl. Las isothermas de adsorción obtenidas muestran una disminución en la capacidad de adsorción de X-LaCl cuando la temperatura aumentó de 25 a 40° C, lo que demuestra la naturaleza exotérmica de la adsorción de fluoruro en este adsorbente (Daifullah, Yakout y otros, 2007, Meenakshi y Viswanathan 2007). Esta reducción en la capacidad de adsorción también puede deberse a la mayor solubilidad de LaF_3 con una temperatura más alta, reduciendo la eliminación de F^- del medio. Otros autores encontraron que la temperatura no tiene efecto sobre la adsorción de iones fluoruro en algunos adsorbentes (Onyango, Kojima et al., 2004).

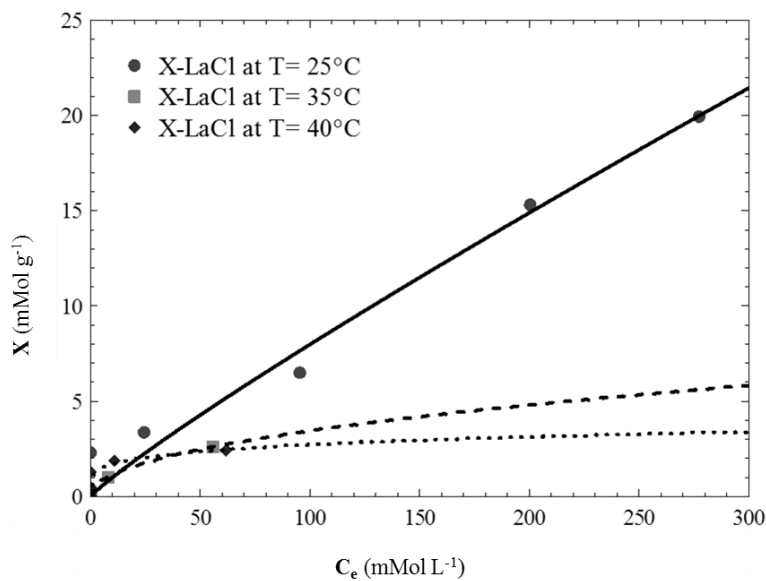


Figura 13. Capacidad de adsorción del X-LaCl en función de la temperatura.

3.2.2-Influencia de la fuerza iónica en el proceso de adsorción del ion fluoruro sobre los xerogeles

La fuerza iónica de la disolución es un parámetro que puede condicionar, en mayor o menor medida, el proceso de adsorción del ion fluoruro sobre los xerogeles, ya que la

presencia de electrolitos en el medio puede modificar la fortaleza de las interacciones adsorbato-adsorbente. Por ello, se estudió su influencia, en el proceso de adsorción sobre el xerogel X-LaCl, aumentando la concentración de NaNO₃ presente en el medio. En la Tabla 5 se muestran los resultados obtenidos cuando se disolvió nitrato de sodio en el medio, observándose una disminución importante en la capacidad de adsorción de xerogel con el aumento de la concentración de nitrato. Estos resultados indicarían que con los iones presentes en el medio (NO₃⁻ y Na⁺) producen un efecto de apantallamiento de la carga superficial del xerogel, al situarse los iones correspondientes a la sal entre el xerogel y el ion F⁻, dificultando su acceso a los centros de adsorción del material.

Tabla 5. Variación de la capacidad de adsorción de los iones F⁻ en el xerogel X-LaCl en función de la concentración de NaNO₃ presente en el medio.

Material	Agua destilada	Capacidad de adsorción, mmol/g		
		[NaNO ₃] 5 mmol L ⁻¹	[NaNO ₃] 50 mmol L ⁻¹	[NaNO ₃] 500 mmol L ⁻¹
X-LaCl	1,82	1,82	1,61	1,29

3.2.3-Influencia de la materia orgánica en el proceso de adsorción del ion fluoruro sobre los xerogeles

Las aguas destinadas a consumo humano pueden contener materia orgánica natural (NOM). Y, por ello, se ha estudiado la eliminación de los iones F⁻, en presencia de NOM, empleando como compuesto de referencia el ácido tánico en concentraciones de 5,0, 50,0 y 250,0 mg L⁻¹, en una solución de fluoruro con una concentración de 70 mmol L⁻¹, utilizando como adsorbente de los iones fluoruro los xerogeles sintetizados. Previamente, se ha estudiado la capacidad que tenían los xerogeles de adsorber NOM, y los resultados obtenidos indicaron que estos no adsorbían el ácido tánico.

En la Tabla 6 se muestra como varía la capacidad de adsorción de iones F⁻ sobre los xerogeles en función de la concentración de NOM presente en el medio, mostrando que su capacidad de adsorción aumenta al hacerlo la concentración de NOM presente el medio. En todos los casos, la adsorción de iones F⁻ aumentó ligeramente al adicionar 5,0

ó 50,0 mg L⁻¹ de NOM, mientras que para una concentración de 250 mg L⁻¹ de NOM la capacidad de adsorción aumentaba en un 29,63% con respecto a al agua destilada para el xerogel X-LACl, en un 46,30% para el xerogel X-LACl-M y un 53% para el xerogel X-LaO. Los resultados obtenidos por otros autores muestran que el efecto de la NOM sobre la capacidad de adsorción de los iones F⁻ es dispar. Así, F. Vences Alvarez et al. (Vences-Alvarez, Velazquez-Jimenez et al. 2015) que estudian la capacidad de adsorción de iones F⁻ sobre carbono activado granular (GAC) dopado con La³⁺, mostrando sus resultados que en presencia de NOM la capacidad de adsorción del material se ve afectada significativamente. Por otro lado, Y. Yu et al (Yu, Wang et al. 2015) estudiaron que la capacidad de adsorción de un carbón activado, preparado a partir de *Sargassum sp.* dopado con La³⁺, obtuvo que esta era independiente de la concentración de NOM presente en el medio, para un rango de concentraciones de 2,0 mM a 10,0 mM de ácido húmico.

Tabla 6. Variación de la capacidad de adsorción de iones F⁻ de los xerogeles en función de la NOM presente en el medio.

Material	Capacidad de adsorción, mmol g ⁻¹			
	Agua ultrapura	[TAN]		
		5,0 mg L ⁻¹	50,0 mg L ⁻¹	250,0 mg L ⁻¹
XB	2,71	5,18	4,77	-
X-LaCl	43,54	46,40	48,89	56,44
X-LaCl-M	41,84	48,45	4,12	61,21
X-LaO	3,96	6,13	6,88	53,80

3.2.4-Influencia de la naturaleza de la matriz acuosa en el proceso de adsorción del ion fluoruro sobre los xerogeles

Las aguas destinadas a consumo humano son matrices complejas cuya composición varía ampliamente según su fuente, con diferencias en el pH, color, dureza y conductividad, entre otras características físico-químicas que pueden afectar la capacidad de adsorción de los iones fluoruro de los materiales estudiados (Bhatnagar, Kumar et al. 2011, Vinati, Mahanty et al. 2015, Yu, Wang et al. 2015). Por ello, se estudió como se modificaba la capacidad de adsorción de los xerogeles para adsorber

iones F^- , empleando como matriz acuosa de referencia el agua potable de la ciudad de Granada, cuyas características físico-químicas más relevantes se han mostrado en la Tabla 1.

En la Figura 14 se muestra como varía la concentración de iones F^- retirada del medio en función del xerogel considerado y de la naturaleza de la matriz acuosa adsorbida en las muestras SXG. Los resultados obtenidos indican que los xerogeles X-B y X-LaO disminuyen ligeramente la concentración de iones fluoruro retirada, pasando este de 2,71 a 1,59 y de 3,96 a 3,51 $mmol\ g^{-1}$, respectivamente. Los resultados obtenidos para xerogel X-LaCl indican que su capacidad de adsorción de iones fluoruro es independiente de la naturaleza de la matriz acuosa, mientras que el caso del xerogel X-LaCl-M su capacidad de adsorción se reduce drásticamente, pasando de 41,84 a 2,28 $mmol\ g^{-1}$. Los resultados obtenidos para el xerogel X-LaCl-M indican que éste es menos selectivo en cuanto al proceso de adsorción de los iones fluoruro, compitiendo los iones presentes en el medio con los iones flúor por los sitios activos de la superficie del material.

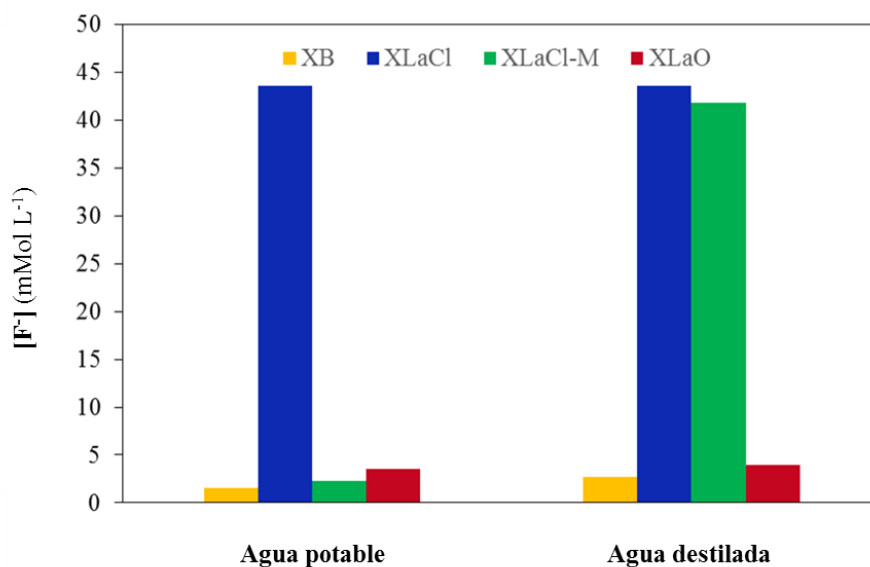


Figura 14. Variación de la concentración de iones F^- adsorbida en función del xerogel empleado y de la matriz acuosa. $[F^-]_0 = 70,0\ mmol\ L^{-1}$, $[XGS] = 40\ mg$, $pH = 7$, $T = 25^\circ C$.

4-CONCLUSIONES

Los xerogeles sintetizados son materiales amorfos, mesoporosos, que poseen una elevada área superficial, con una superficie uniforme, como mostraron las imágenes HSEM obtenidas para cada uno de ellos. Por otra parte, los resultados obtenidos mediante EDX y XPS pusieron de manifiesto la presencia de La^{3+} en la superficie del material.

El estudio de como varía la capacidad de adsorción en función del pH del medio indica que el proceso es pH dependiente, siendo más eficiente el proceso a pH ácido. Además, los resultados obtenidos para la influencia de la temperatura indican que la capacidad de adsorción de los xerogeles disminuye al hacerlo la temperatura.

La presencia de materia orgánica disuelta favorece el proceso de adsorción de los iones fluoruro sobre los xerogeles, resultado que avalaría el uso de estos materiales antes de someter las aguas destinadas a consumo al proceso de oxidación de la materia orgánica disuelta.

Finalmente, resaltar que la naturaleza de la matriz acuosa es un factor determinante desde el punto de vista de su aplicabilidad, ya que los iones disueltos pueden competir con los sitios activos del material en la retirada de los iones fluoruro presentes.

5-BIBLIOGRAFÍA

A.M.S, P., M. P. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla and U. von Gunten (2016). "Halide removal from aqueous solution by novel silver-polymeric materials." Science of the Total Environment **573**: 1125-1131.

Amini, M., K. Mueller, K. C. Abbaspour, T. Rosenberg, M. Afyuni, K. N. Møller, M. Sarr and C. A. Johnson (2008). "Statistical modeling of global geogenic fluoride contamination in groundwaters." Environmental science & technology **42**(10): 3662-3668.

Andrade-Espinosa, G., V. Escobar-Barrios and R. Rangel-Mendez (2010). "Synthesis and characterization of silica xerogels obtained via fast sol–gel process." Colloid and Polymer Science **288**(18): 1697-1704.

Andrade Espinosa, G. (2011). "Síntesis de xerogeles de sílice como soporte de partículas de hidróxido (óxidos) de hierro para la absorción de arsénico presente en la solución acuosa."

Aquino, F. T., J. L. Ferrari, L. J. Q. Maia, S. J. L. Ribeiro, A. Ferrier, P. Goldner and R. R. Gonçalves (2016). "Near infrared emission and multicolor tunability of enhanced upconversion emission from Er³⁺-Yb³⁺ co-doped Nb₂O₅ nanocrystals embedded in silica-based nanocomposite and planar waveguides for photonics." Journal of Luminescence **170**: 431-443.

Arahman, N., S. Mulyati, M. R. Lubis, R. Takagi and H. Matsuyama (2016). "The removal of fluoride from water based on applied current and membrane types in electro dialysis." Journal of Fluorine Chemistry **191**: 97-102.

Bhadja, V., J. S. Trivedi and U. Chatterjee (2016). "Efficacy of polyethylene Interpolymer membranes for fluoride and arsenic ion removal during desalination of water: Via electro dialysis." RSC Advances **6**(71): 67118-67126.

Bhatnagar, A., E. Kumar and M. Sillanpää (2011). "Fluoride removal from water by adsorption—A review." Chemical Engineering Journal **171**(3): 811-840.

Bois, L., M. J. Guittet, N. Barré, P. Trocellier, S. Guillopé, M. Gautier, P. Verdier and Y. Laurent (2000). "Aqueous alteration of lanthanum alumino-silicate glasses." Journal of Non-Crystalline Solids **276**(1): 181-194.

Chen, C., O. G. Apul and T. Karanfil (2017). "Removal of bromide from surface waters using silver impregnated activated carbon." Water Research **113**: 223-230.

Cheng, J., X. Meng, C. Jing and J. Hao (2014). "La³⁺-modified activated alumina for fluoride removal from water." Journal of hazardous materials **278**: 343-349.

Craig, L., L. L. Stillings and D. L. Decker (2017). "Assessing changes in the physico-chemical properties and fluoride adsorption capacity of activated alumina under varied conditions." Applied Geochemistry **76**: 112-123.

Darmawan, A., L. Karlina, Y. Astuti, Sriatun, D. K. Wang, J. Motuzas and J. C. D. Da Costa (2017). Interlayer free - Nickel doped silica membranes for desalination. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.

Demirkalp, G., S. Alamut, Ö. Arar, Ü. Yüksel and M. Yüksel (2016). "Removal of Fluoride from water by Al(III)-loaded and Al(OH)₃-coated chelating resin." Desalination and Water Treatment **57**(34): 15910-15919.

Dhillon, A., S. K. Soni and D. Kumar (2017). "Enhanced fluoride removal performance by Ce–Zn binary metal oxide: Adsorption characteristics and mechanism." Journal of Fluorine Chemistry **199**: 67-76.

Durães, L., M. Ochoa, N. Rocha, R. Patrício, N. Duarte, V. Redondo and A. Portugal (2012). "Effect of the drying conditions on the microstructure of silica based xerogels and aerogels." Journal of Nanoscience and Nanotechnology **12**(8): 6828-6834.

Edmunds, W. M. and P. L. Smedley (2013). Fluoride in natural waters. Essentials of medical geology, Springer: 311-336.

Estella, J., J. C. Echeverría, M. Laguna and J. J. Garrido (2007). "Silica xerogels of tailored porosity as support matrix for optical chemical sensors. Simultaneous effect of pH, ethanol: TEOS and water: TEOS molar ratios, and synthesis temperature on gelation time, and textural and structural properties." Journal of non-crystalline solids **353**(3): 286-294.

Fawell, J. K. and K. Bailey (2006). Fluoride in drinking-water, World Health Organization.

Fidalgo, A., R. Ciriminna, L. M. Ilharco and M. Pagliaro (2005). "Role of the alkyl-alkoxide precursor on the structure and catalytic properties of hybrid sol-gel catalysts." Chemistry of materials **17**(26): 6686-6694.

Grobelna, B. and P. Bojarski (2009). "Red emission of Eu(III) ions doped gadolinium or lanthanum tungstate entrapped in silica xerogel." Journal of Non-Crystalline Solids **355**(45-47): 2309-2313.

Grzegorzek, M. and K. Majewska-Nowak (2017). "The influence of organic matter on fluoride removal efficiency during the electrodialysis process." Desalination and Water Treatment **69**: 153-162.

Han, H., W. Wei, Z. Jiang, J. Lu, J. Zhu and J. Xie (2016). "Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto hydrophobic/hydrophilic silica aerogel." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **509**: 539-549.

He, J., K. Chen, X. Cai, Y. Li, C. Wang, K. Zhang, Z. Jin, F. Meng, X. Wang, L. Kong and J. Liu (2017). "A biocompatible and novel-defined Al-HAP adsorption membrane for highly effective removal of fluoride from drinking water." Journal of Colloid and Interface Science **490**: 97-107.

Huang, P. P., C. Y. Cao, F. Wei, Y. B. Sun and W. G. Song (2015). "MgAl layered double hydroxides with chloride and carbonate ions as interlayer anions for removal of arsenic and fluoride ions in water." RSC Advances **5**(14): 10412-10417.

Hüsing, N. and U. Schubert (1998). "Aerogels—Airy Materials: Chemistry, Structure, and Properties." Angewandte Chemie International Edition **37**(1-2): 22-45.

Ivanova, O., A. Naumkin and L. Vasilyev (1996). "An XPS study of compositional changes induced by argon ion bombardment of the LaPO₄ surface." Vacuum **47**(1): 67-71.

Jennings, A. R., J. McCollum, A. J. Wilkins, S. M. Manni and S. T. Iacono (2017). "Synthesis and characterization of partially fluorinated aerogels and xerogels from environmentally-compatible precursors." RSC Advances **7**(35): 21962-21968.

Jung, I.-k., J. L. Gurav, U. K. Bangi, S. Baek and H.-H. Park (2012). "Silica xerogel films hybridized with carbon nanotubes by single step sol–gel processing." Journal of Non-Crystalline Solids **358**(3): 550-556.

Katok, K. V., R. L. D. Whitby, F. Fayon, S. Bonnamy, S. V. Mikhalovsky and A. B. Cundy (2013). "Synthesis and application of hydride silica composites for rapid and facile removal of aqueous mercury." ChemPhysChem **14**(18): 4126-4133.

Kharissova, O. V., H. V. R. Dias and B. I. Kharisov (2015). "Magnetic adsorbents based on micro- and nano-structured materials." RSC Advances **5**(9): 6695-6719.

Landín-Rodríguez, L. (2006). Physicochemical parameters and concentrations of fluoride and arsenic in drinkingwater wells in San Luis Potosí city and metropolitan area. Alternative treatment: adsorption of fluoride and arsenic in the activated Al₂O₃/water solution interface.(Parámetros fisicoquímicos y concentración de flúor y arsénico en el agua de los pozos de ciudad de San Luis Potosí y zona conurbada. Alternativa de tratamiento: adsorción de flúor y arsénico en la interfase Al₂O₃ activada/solución acuosa), Master's Thesis, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Mexico.

Leyva-Ramos, R., N. A. Medellin-Castillo, A. Jacobo-Azuara, J. Mendoza-Barron, L. E. Landin-Rodriguez, J. M. Martinez-Rosales and A. Aragon-Piña (2008). "Fluoride removal from water solution by adsorption on activated alumina prepared from pseudo-boehmite." J Environ Eng Manage **18**(5): 301-309.

Lou, J. C., R. H. Lee, W. H. Chen, C. J. Chang, K. L. Hsu and J. Y. Han (2014). "Adsorption kinetics and thermodynamics of perchlorate on carbon nanotubes in water." Journal of Environmental Engineering (United States) **140**(11).

Lowell, S., J. E. Shields, M. A. Thomas and M. Thommes (2012). Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density, Springer Science & Business Media.

Ma, M.-G., F. Deng and K. Yao (2014). "Solvothermal synthesis and characterization of LaPO₄ with hierarchical nanostructure in mixed solvents of ethanol and water." Materials Letters **124**: 173-176.

Mamba, G., X. Y. Mbianda and A. K. Mishra (2014). Application of Carbon Nanotube-Polymer Composites and Carbon Nanotube-Semiconductor Hybrids in Water Treatment. Application of Nanotechnology in Water Research: 183-227.

Martinez, J. and F. Ruiz (2002). "Mapeo estructural de silica xerogel utilizando espectroscopia infrarroja." Revista mexicana de Física **48**(2): 142-149.

Matias, T., J. Marques, M. J. Quina, L. Gando-Ferreira, A. J. M. Valente, A. Portugal and L. Durães (2015). "Silica-based aerogels as adsorbents for phenol-derivative compounds." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **480**: 260-269.

Metcalf, Eddy, F. L. Burton, H. D. Stensel and G. Tchobanoglous (2003). Wastewater engineering: treatment and reuse, McGraw Hill.

Mohammadi, A. and J. Moghaddas (2015). "Synthesis, adsorption and regeneration of nanoporous silica aerogel and silica aerogel-activated carbon composites." Chemical Engineering Research and Design **94**: 475-484.

Muralidharan, M. N., C. A. Rasmitha and R. Ratheesh (2009). "Photoluminescence and FTIR studies of pure and rare earth doped silica xerogels and aerogels." Journal of Porous Materials **16**(6): 635-640.

Nasr, A. B., C. Charcosset, R. B. Amar and K. Walha (2015). "Fluoride removal from aqueous solution by Purolite A520E resin: kinetic and thermodynamics study." Desalination and Water Treatment **54**(6): 1604-1611.

Perdigoto, M. L. N., R. C. Martins, N. Rocha, M. J. Quina, L. Gando-Ferreira, R. Patrício and L. Durães (2012). "Application of hydrophobic silica based aerogels and xerogels for removal of toxic organic compounds from aqueous solutions." Journal of Colloid and Interface Science **380**(1): 134-140.

Plattner, J., G. Naidu, T. Wintgens, S. Vigneswaran and C. Kazner (2017). "Fluoride removal from groundwater using direct contact membrane distillation (DCMD) and vacuum enhanced DCMD (VEDCMD)." Separation and Purification Technology **180**: 125-132.

Reisfeld, R. (2001). "Prospects of sol-gel technology towards luminescent materials." Optical Materials **16**(1): 1-7.

Reisfeld, R. and T. Saraidarov (2006). "Innovative materials based on sol-gel technology." Optical Materials **28**(1): 64-70.

Rodriguez, J. E., A. M. Anderson and M. K. Carroll (2014). "Hydrophobicity and drag reduction properties of surfaces coated with silica aerogels and xerogels." Journal of Sol-Gel Science and Technology **71**(3): 490-500.

Ruan, Z., Y. Tian, J. Ruan, G. Cui, K. Iqbal, A. Iqbal, H. Ye, Z. Yang and S. Yan (2017). "Synthesis of hydroxyapatite/multi-walled carbon nanotubes for the removal of fluoride ions from solution." Applied Surface Science **412**: 578-590.

Samadi, M. T., M. Zarrabi, M. N. Sepehr, S. M. Ramhormozi, S. Azizian and A. Amrane (2014). "Removal of fluoride ions by ion exchange resin: Kinetic and equilibrium studies." Environmental Engineering and Management Journal **13**(1): 205-214.

Sanchez-Polo, M., J. Rivera-Utrilla, E. Salhi and U. Von Gunten (2007). "Ag-doped carbon aerogels for removing halide ions in water treatment." Water research **41**(5): 1031-1037.

Sarawade, P. B., J. K. Kim, A. Hilonga, D. V. Quang and H. T. Kim (2011). "Synthesis of hydrophilic and hydrophobic xerogels with superior properties using sodium silicate." Microporous and Mesoporous Materials **139**(1-3): 138-147.

Secu, C. E., M. Secu, C. Ghica and L. Mihut (2011). "Rare-earth doped sol-gel derived oxyfluoride glass-ceramics: Structural and optical characterization." Optical Materials **33**(11): 1770-1774.

Shirley, D. A. (1972). "High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of Valence Bands of Gold." Physical Review B **5**(12): 4709-&.

Sing, K. (1982). "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional)." Pure and applied chemistry **54**(11): 2201-2218.

Štandeker, S., Z. Novak and Ž. Knez (2007). "Adsorption of toxic organic compounds from water with hydrophobic silica aerogels." Journal of Colloid and Interface Science **310**(2): 362-368.

Štandeker, S., Z. Novak and Ž. Knez (2009). "Removal of BTEX vapours from waste gas streams using silica aerogels of different hydrophobicity." Journal of Hazardous Materials **165**(1): 1114-1118.

Tan, B. and S. E. Rankin (2006). "Study of the Effects of Progressive Changes in Alkoxysilane Structure on Sol– Gel Reactivity." The Journal of Physical Chemistry B **110**(45): 22353-22364.

Teutli-Sequeira, A., V. Martínez-Miranda, M. Solache-Ríos and I. Linares-Hernández (2013). "Aluminum and lanthanum effects in natural materials on the adsorption of fluoride ions." Journal of Fluorine Chemistry **148**: 6-13.

Vences-Alvarez, E., L. H. Velazquez-Jimenez, L. F. Chazaro-Ruiz, P. E. Diaz-Flores and J. R. Rangel-Mendez (2015). "Fluoride removal in water by a hybrid adsorbent lanthanum-carbon." Journal of Colloid and Interface Science **455**: 194-202.

Vinati, A., B. Mahanty and S. K. Behera (2015). "Clay and clay minerals for fluoride removal from water: A state-of-the-art review." Applied Clay Science **114**: 340-348.

Wang, M., X. Yu, C. Yang, X. Yang, M. Lin, L. Guan and M. Ge (2017). "Removal of fluoride from aqueous solution by Mg-Al-Zr triple-metal composite." Chemical Engineering Journal **322**: 246-253.

Wang, S., D. K. Wang, J. Motuzas, S. Smart and J. C. Diniz da Costa (2016). "Rapid thermal treatment of interlayer-free ethyl silicate 40 derived membranes for desalination." Journal of Membrane Science **516**: 94-103.

Wong, J. C. H., H. Kaymak, S. Brunner and M. M. Koebel (2014). "Mechanical properties of monolithic silica aerogels made from polyethoxydisiloxanes." Microporous and Mesoporous Materials **183**: 23-29.

Yakun, H., D. Wenming, X. Huang, X. Jingnian and Z. Menghua (2011). "Fluoride removal by lanthanum alginate bead: adsorbent characterization and adsorption mechanism." Chinese Journal of Chemical Engineering **19**(3): 365-370.

Yu, Y., C. Wang, X. Guo and J. Paul Chen (2015). "Modification of carbon derived from Sargassum sp. by lanthanum for enhanced adsorption of fluoride." Journal of Colloid and Interface Science **441**: 113-120.

Yu, Y., L. Yu and J. Paul Chen (2015). "Adsorption of fluoride by Fe-Mg-La triple-metal composite: Adsorbent preparation, illustration of performance and study of mechanisms." Chemical Engineering Journal **262**(Supplement C): 839-846.

Zendehdel, M., B. Shoshtari-Yeganeh, H. Khanmohamadi and G. Cruciani (2017). "Removal of fluoride from aqueous solution by adsorption on NaP:HAp nanocomposite

using response surface methodology." Process Safety and Environmental Protection **109**: 172-191.

Zhang, J., N. Chen, P. Su, M. Li and C. Feng (2017). "Fluoride removal from aqueous solution by Zirconium-Chitosan/Graphene Oxide Membrane." Reactive and Functional Polymers **114**: 127-135.

Zhang, T., X. Yue, L. Gao, F. Qiu, J. Xu, J. Rong and J. Pan (2017). "Hierarchically porous bismuth oxide/layered double hydroxide composites: Preparation, characterization and iodine adsorption." Journal of Cleaner Production **144**: 220-227.

Zhang, Y. Q., Q. P. Wu, J. M. Zhang and X. H. Yang (2015). "Removal of bromide and bromate from drinking water using granular activated carbon." Journal of Water and Health **13**(1): 73-78.

CONCLUSIONES GENERALES

La revisión bibliográfica realizada en la tesis muestra el impacto que tiene la formación de subproductos de desinfección, clorados, bromados y iodados, en la salud humana. Encontrar un enfoque de desinfección del agua con la mínima generación de subproductos de desinfección es de gran interés.

A continuación se enumeran las conclusiones obtenidas para cada material estudiado en este trabajo, para la retirada de haluros de las aguas.

Material polimérico dopado con nanopartículas de plata (Ag-Cloth) para la eliminación de los iones bromuro y yoduro presentes en el agua destinada a consumo. El uso de plata asegura una retirada selectiva de los iones haluro, inmovilizándolos en la superficie del material polimérico. El material polimérico propuesto es eficiente en la retirada de iones Br^- y I^- del agua, siendo necesaria la oxidación de la plata inmovilizada en su superficie. Además, dicho proceso de oxidación no provoca la lixiviación de la plata depositada en la superficie del material polimérico.

La concentración inicial de peróxido de hidrógeno influye en el proceso de quimisorción de los haluros en la Ag-Cloth, existiendo una concentración óptima para la que se ve favorecido el proceso de reducción de la Ag^+ a Ag^0 , reduciéndose la capacidad del material para retirar iones haluro del medio a mayores concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno.

El proceso de eliminación de iones haluro mediante la Ag-Cloth depende del pH, ya que la reacción de oxidación de la Ag^0 con el H_2O_2 es pH dependiente.

Nanopartículas de plata (Ag-NPS) para la eliminación del ion bromuro y el ion cloruro en aguas destinadas a consumo humano. El sistema Ag-NPs/ H_2O_2 es efectivo en la eliminación de iones cloruro y bromuro de las aguas, debido a la precipitación química selectiva de AgCl y AgBr en la superficie de los AgNPs, alcanzándose un porcentaje de eliminación del 100% para los iones Br^- a pH básico. Las concentraciones óptimas de H_2O_2 y AgNP son función del haluro considerado.

El estudio de los radicales involucrados en el proceso de eliminación de haluros mediante el sistema Ag-NPs/ H_2O_2 permitió demostrar la participación de los radicales OH^\bullet y $\text{O}_2^{\bullet-}$ en el proceso de oxidación de Ag^0 a Ag^+ .

La presencia de iones cloruro en el medio reduce ligeramente la eficacia del sistema Ag-NPs/H₂O₂, mientras que la presencia de materia orgánica disuelta la disminuye de forma considerable.

Las Ag-NPs pueden ser regeneradas mediante radiación solar y radiación UV, siendo más eficaz el empleo de radiación UV en dicho proceso.

Micropartículas magnéticas (Ag-MPs) con Ag (0). Las Ag-MPs permiten la retirada de iones haluro del medio, previa oxidación de las mismas con un agente oxidante como el peróxido de hidrógeno. La eficacia del sistema Ag-MPs/H₂O₂ depende del pH del medio, estando favorecido a pH ácido y neutro, y de la presencia de materia orgánica disuelta, ya que esta interfiere en el proceso de oxidación de las Ag-MPs.

Los resultados obtenidos para la regeneración de las Ag-MPs mediante radiación UV y radiación solar indican que es posible regenerarlas, pero la eficiencia del sistema Ag-MPs/H₂O₂ disminuye con cada ciclo de regeneración.

El estudio de citotoxicidad indica que las Ag-MPs no son tóxicas para las concentraciones estudiadas.

Xerogeles de sílice dopados con lantano para separar de modo eficiente los iones F⁻ presentes en agua. Son materiales amorfos, mesoporosos, que poseen una elevada área superficial, con una superficie uniforme, como mostraron las imágenes HSEM obtenidas para cada uno de ellos. Por otra parte, los resultados obtenidos mediante EDX y XPS pusieron de manifiesto la presencia de La³⁺ en la superficie del material.

El estudio de como varía la capacidad de adsorción en función del pH del medio indica que el proceso es pH dependiente, siendo más eficiente el proceso a pH ácido. Además, los resultados obtenidos para la influencia de la temperatura, indican que la capacidad de adsorción de los xerogeles disminuye al hacerlo la temperatura.

La presencia de materia orgánica disuelta favorece el proceso de adsorción de los iones fluoruro sobre los xerogeles, resultado que avalaría el uso de estos materiales antes de someter las aguas destinadas a consumo al proceso de oxidación de la materia orgánica disuelta.

Finalmente, resaltar que la naturaleza de la matriz acuosa es un factor determinante desde el punto de vista de su aplicabilidad, ya que los iones disueltos pueden competir con los sitios activos del material en la retirada de los iones fluoruro presentes.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos para los distintos materiales sintetizados para la eliminación de haluros, podemos concluir que son capaces de retirar selectivamente estos aniones del medio reduciendo la formación de subproductos de desinfección antes de someter el agua a cualquier proceso de desinfección.

ANEXO
PUBLICACIONES



Halide removal from aqueous solution by novel silver-polymeric materials



Polo A.M.S.^a, Velo-Gala I.^a, Sánchez-Polo M.^{a,b,*}, von Gunten U.^{b,c}, López-Peñalver J.J.^a, Rivera-Utrilla J.^a

^a Department of Inorganic Chemistry, University of Granada. 18071, Granada, Spain

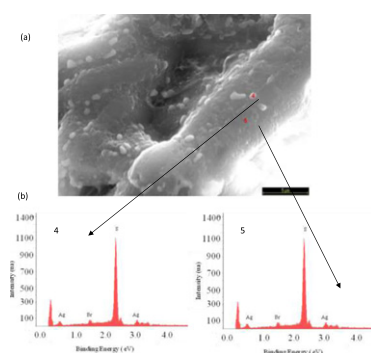
^b Eawag, Swiss Federal Institute for Aquatic Science and Technology, CH-8600, Dübendorf, Switzerland

^c School of Architecture, Civil and Environmental Engineering (ENAC), Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Ch-1015 Lausanne, Switzerland

HIGHLIGHTS

- Novel Ag-doped polymeric cloth is proposed for halides removal.
- The reactivity of Ag⁰ with H₂O₂ significantly varies as a function of the medium pH.
- The halide removal efficiency of Ag-cloth is enhanced when H₂O₂ dose is increased.
- The presence of organic matter or chlorides reduces Ag-cloth removal capacity.

GRAPHICAL ABSTRACT



SEM images of (a) an Ag-cloths used for Br⁻ removal experiments and (b) the corresponding EDX spectrogram.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 July 2016

Received in revised form 9 August 2016

Accepted 10 August 2016

Available online 30 September 2016

Editor: Jay Gan

Keywords:

Ag-cloth

Halide

Selective chemisorption

H₂O₂

ABSTRACT

The objective of this study was to analyze the behavior of a new material, silver-doped polymeric cloth (Ag-cloth), in the removal of bromide and iodide from waters. Silver is immobilized on the cloth, guaranteeing selective adsorption of the halide ions as retained silver halides that therefore do not pass into the solution. Results indicate that Ag⁰ reacts with H₂O₂ in the first phases of the process, yielding Ag⁺ and superoxide radical; however, as the process advances, this radical favors Ag⁺ reduction. Increases in the concentration of H₂O₂ augment the capacity of the Ag-cloth to remove halides from the medium up to a maximum concentration (55 μM), above which the removal capacity remains constant (X_m ≈ 1.3–1.8 mg halide/g Ag-cloth). Thus, when there is excess H₂O₂ in the medium, secondary competitive reactions that take place in the process guarantee a constant Ag⁺ concentration, which defines the maximum adsorption capacity of Ag-cloth, reducing its ability to remove halides. Ag-cloth has a higher capacity to remove iodide than bromide, and the presence of organic matter or chloride reduces its capacity to remove iodide or bromide from water. The results obtained shown that the capacity of Ag⁰ with H₂O₂ significantly varies as a function of the medium pH from 1 mg Br⁻/g Ag-cloth at very low pH to 1.6 mg/g Ag-cloth at pH 9.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The aim of drinking water treatment is to eliminate noxious microorganisms and to maintain concentrations of chemical compounds below levels that may pose a risk to health. However, a chemical

* Corresponding author at: Department of Inorganic Chemistry, University of Granada, 18071 Granada, Spain.

disinfection process can generate disinfection by-products (DBPs), which may be hazardous to human health and the environment (Richardson et al., 2007; Yang et al., 2014). The presence of DBPs in water may be due to disinfection processes (chlorination, chloramination, chlorine dioxide, ozonation, ultraviolet (UV) irradiation) (Heeb et al., 2014; Ijelaar et al., 2007; Krasner et al., 2006; Nissinen et al., 2002; Richardson et al., 2007; von Gunten, 2003a; von Gunten, 2003b).

Many of the detected DBPs are halogenated compounds. These compounds are produced by the reaction between chemical disinfectants and natural organic material (NOM), bromide and anthropogenic pollutants present in the source water (Krasner et al., 2006). The presence of the bromide and/or iodide may lead to the formation of brominated or iodinated DBPs, which are often more toxic than their chlorinated analogues (DeAngelo et al., 1998; Muellner et al., 2006; Richardson, 2003; Richardson et al., 2008; Richardson et al., 2007). The formation of DBPs is a matter of increasing concern because they include carcinogenic and/or genotoxic compounds. Iodinated DBPs are the most genotoxic, 3.4 times more cytotoxic and 11 times more genotoxic than their brominated analogues and 426 times more cytotoxic and 161 times more genotoxic than their chlorinated analogues (Liviak et al., 2011; Plewa and Wagner, 2011; Richardson et al., 2007). However, not many DBPs, are regulated although an increasing number of them is considered as emerging pollutants (Richardson, 2003; Richardson et al., 2007).

Bromide and iodide are natural constituents in water resources, with varying origins such as geological deposits, or result from marine intrusions etc. (Agus et al., 2009; Davis et al., 2004; Hua et al., 2006; Liu et al., 2011). Moreover, their concentrations can increase due to pollution of natural waters by anthropogenic activities, such as mining, or discharge of industrial effluents (Agus et al., 2009; Magazinovic et al., 2004; Richardson et al., 2007; Sedlak and von Gunten, 2011; Valero and Arbós, 2010). Bromide concentrations reported in groundwaters and surface waters range between 2 and 2000 $\mu\text{g L}^{-1}$, (Davis et al., 2004; Magazinovic et al., 2004; Flury and Papritz, 1993; Stumm and Morgan, 1996; Watson et al., 2012), while iodide concentrations can range between 0.5 and 212 $\mu\text{g L}^{-1}$ in groundwaters and surface waters (Agus et al., 2009; Duranceau, 2010; Moran et al., 2002; Watson et al., 2012).

Different techniques have been used to remove DBP precursors. Watson et al. (2012) classified these methods into three categories (Table 1): membrane techniques, electrochemical techniques, and adsorption processes. Systems based on reverse osmosis (RO) and Nano filtration (NF), have yielded bromide removal of 90–100% (Bartels et al., 2009; Drewes, et al., 2009; Khan et al., 2005; Pontié et al., 2003a; Pontié et al., 2003b) and 80–97% (Drewes, et al., 2009; Harrison et al., 2007; Pontié et al., 2003a; Pontié et al., 2003b) respectively. Iodide removal of 80–92% (Drewes, et al., 2009; Duranceau, 2010; Pontié et al., 2003a; Pontié et al., 2003b) and 55–91% (Diawara et al., 2003; Harrison et al., 2007; Lhassani et al., 2001; Valero and Arbós, 2010; Watson et al., 2012), has been achieved for RO and NF, respectively. Bromide and iodide removal percentages by electrolysis and capacitive deionization range from 50% to 86% (Bo, 2008; Kimbrough and Suffet, 2002; Welgemoed and Schutte, 2005; Xu et al., 2008). Their disadvantage is that they do not eliminate organic matter from water and have not been applied at a large scale. Therefore, their use in water treatment is currently under investigation (Watson et al., 2012). Adsorption techniques use layered double hydroxides (LDH), silver impregnated activated carbons, carbon aerogels, ion-exchange resins, aluminum coagulation, and soils, and their performance in halide removal is highly variable (Watson et al., 2012). Several porous carbon materials have been used to remove halides from waters thanks to their low surface area and high adsorption capacity (Watson et al., 2012). Superior bromide and iodide adsorption results are obtained by applying silver-doped carbon aerogels, although competitive interactions remain due to the composition of the water matrix (Sánchez-Polo et al., 2006; Sánchez-Polo et al., 2007). Despite their disadvantages, adsorption

Table 1

Quantitative comparison of techniques for the removal of bromide and iodide from waters intended for human consumption (Watson et al., 2012).

Technology class	Treatment method	Br ⁻ Removal (%)	I ⁻ Removal (%)	Cost
Membrane	RO	90–99.8	80–92	High
	NF	93–97	55–91	High
Electrochemical	ED/EDR	72–80	92–97	High
	Electrolysis	79–99	–	High
	CDI	50–86.1	69.7–77	High
Adsorption	LDH	27–94	14–96	Low
	Sol-gel double Hydroxide	9–80	–	Medium/low
	Coal and Activated Carbon	–	13–46	Low
	AgAC	–	–	Moderate
	Silver doped Carbon aerogels	3.01–5.78 $\mu\text{mol/g}$ adsorbent	1.98–5.03 $\mu\text{mol/g}$ adsorbent	Medium/high
	MIEX	2–83	–	Medium/high
	Other resins	–	–	Medium/high
	Aluminum	34–98	–	Low
	Coagulation	–	–	–
	Soils	–	11–99	Low
Novel silver-polymeric materials Ag-cloth (this study)	1.25 mg Br ⁻ /g Ag-cloth	1.66 mg I ⁻ /g Ag-cloth	–	

techniques are a research area of great interest given their reduced energy demands and low costs (Table 1) and the simplicity of their design and application. Consequently, further research in this field is warranted to overcome competitive factors in the adsorption and permit extrapolation to large-scale water treatment systems.

In this context, we propose the use of a new material prepared by doping a polymeric cloth with silver nanoparticle (Ag-cloth) to remove bromide and iodide from water by adsorption. The use of silver ensures a selective adsorption of halide ions, and their consequent immobilization on the cloth, but the silver on the surface of the cloth is present in the form of Ag⁰. Therefore, it requires an activation by oxidation with hydrogen peroxide. In addition, this material should present diffusion restrictions increasing the halide removal rate.

The objectives of this study were: (i) to determine the efficacy of Ag-cloths for bromide removal; (ii) to determine the efficacy of Ag-cloths for iodide removal; (iii) to identify the mechanism involved in the adsorption processes; (iv) to analyze the influence of the initial H₂O₂ concentration on Ag-cloth activation; (v) to determine the influence of the water matrix (dissolved organic matter (DOM), anions, pH) on the halide removal efficiency.

2. Materials and methods

2.1. Materials

All chemical products (sodium chloride, potassium bromide, sodium nitrite, hydrogen peroxide) were high-purity analytical grade and supplied by Sigma-Aldrich. All solutions were prepared with ultrapure water obtained using a Milli-Q® equipment (Millipore).

Ag-cloth was prepared in collaboration with Nanomateriales y Polímeros S.L, NanoMyP® (Spain). Using an electrospinning methodology a methacrylic-based polymer was transformed in the cloth material. After cloth generation, Ag nanoparticles were included by specific interactions between the polymer chemical groups and Ag atoms. UV radiation of Ag(I) cloth was used for reducing Ag(I) to Ag(0) on the material surface. This material has a very low surface area ($S_{\text{BET}} < 5 \text{ m}^2/\text{g}$) and no porosity.

2.2. Analytical methods

The surface chemical properties of the material before and after halide chemisorption were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The data were acquired using a Kratos Axis Ultra-DLD spectrometer equipped with Al K α source. The size of the area studied was 300 \times 700 μ m, using a power of 600 W. The photoemitted electrons are gathered at an angle of incidence of 20° with respect to the sample and at a pressure of 10⁻⁹ mbar. The general XPS spectrum was obtained with a resolution of 50 eV, while the high resolution spectra corresponding to peaks Ag⁰ 3d5/2, Ag⁰ 3d3/2, Ag⁺ 3d5/2, Ag⁺ 3d3/2, Br⁻ 3d5/2, Br⁻ 3d3/2, K⁺ 2p3/2, and K⁺ 2p1/2 were recorded in 0.05 eV steps with a pass energy of 20 eV. The background signal of the spectra was adjusted following the Lorentzian-Gaussian method. The spectra obtained were calibrated considering the bond energy corresponding to C1s, 284.5 eV as reference peak. XPS spectra were analyzed using CasaXps software version 2.3.16. The binding energy peaks were deconvoluted using Gaussian functions and a least squares curve-fitting program. The background of the peaks of interest was subtracted as proposed by Shirley (Shirley, 1972).

The Ag-cloth was morphologically analyzed by scanning electron microscopy (SEM) before and after halide chemisorption, using a Hitachi S-510 scanning electron microscope. Point microanalyses of the regions of interest were conducted by energy dispersive X-ray (EDX) microanalysis to establish their composition.

Halide ion concentrations were determined with Nsensors ion-selective electrodes, using model CNT ISE C35 for chloride determination, model CNT ISE C080 for bromide determination, and model CNT ISE C127 for iodide determination. Silver ion concentrations were determined with an Nsensors silver ion selective electrode, model CNT ISE C107. The measuring range of this method is 3.7 \times 10⁻⁵–1.0 M for chloride, 5.0 \times 10⁻⁶–1.0 \times 10⁻¹ M for bromide and 1.0 \times 10⁻⁶–1.0 \times 10⁻¹ M for iodide and silver.

2.3. Study of the influence of operational variables on halide removal from the medium

2.3.1. Influence of the H₂O₂ dose

The influence of the H₂O₂ concentration on halide removal was determined immersing 0.022 \pm 0.002 g Ag-cloth into solutions with H₂O₂ concentrations of 7.5 \times 10⁻⁵ to 3.0 \times 10⁻⁴ M and Br⁻ or I⁻ concentration of 2.5 \times 10⁻⁵ M. The volume of the constantly agitated solutions was 25 mL.

2.3.2. Influence of pH

The influence of the medium pH was investigated by repeating the above experiments with an initial H₂O₂ concentration of 5.5 \times 10⁻⁵ M and varying the solution pH from 0.5–12.0 using nitric acid and sodium hydroxide.

2.3.3. Influence of chloride concentration on Br⁻ or I⁻ removal

The Cl⁻ concentration was varied from 10⁻⁴–10⁻¹ M to investigate the effect of Cl⁻ on Br⁻ (2.5 \times 10⁻⁵ M) or I⁻ (2.5 \times 10⁻⁵ M) removal. The initial H₂O₂ concentration in this experiments was 5.5 \times 10⁻⁵ M repetition.

2.3.4. Influence of water matrix chemical composition

The influence of the composition of the water matrix on Br⁻ and I⁻ removal was analyzed immersing 0.022 \pm 0.002 g Ag-cloth into solutions with H₂O₂ concentrations of 7.5 \times 10⁻⁵ to 3.0 \times 10⁻⁴ M and Br⁻ or I⁻ concentration of 2.5 \times 10⁻⁵ M. Experiments were conducted using an simulated water matrix containing 5.0 mg/L tannic acid (TAN) for organic matter simulation and 30 mg/L Cl⁻ in a volume of 25 mL. Halide adsorption was also studied using treated municipal wastewater, characterized by a TOC concentration of 12 mg/L and a chloride

concentration of 35 mg/L. The volume of the constantly agitated solution was 25 mL.

3. Results and discussion

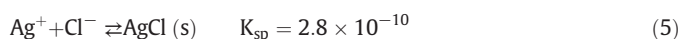
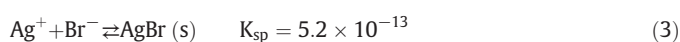
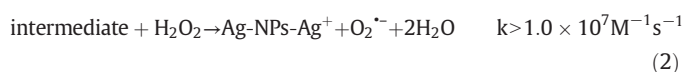
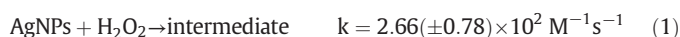
3.1. Chemical and textural characterization of the Ag-cloth

The surface chemistry of the Ag-cloth was determined by XPS, obtaining a general spectrum (Fig. 1a) that confirmed the presence of Ag on the surface of the Ag-cloth. Fig. 1b depicts the high resolution spectrum corresponding to the energy of the Ag bond, formed by two individual peaks, with a bond energy of 368.00 eV and 374.00 eV. Each peak can be deconvoluted into two peaks, thereby examining the contribution of Ag⁰ and Ag⁺. The first duplet at 366.12 eV and 368.25 eV can be attributed to Ag⁰ 3d5/2 and Ag⁺ 3d5/2, respectively. The second duplet at 373.37 eV and 374.21 eV can be attributed to Ag⁰ 3d3/2 and Ag⁺ 3d3/2, respectively (Dong et al., 2013; Jang et al., 2014). The peaks assigned to Ag⁰ constitute 95.05% of the total duplet area, with only 4.95% corresponding to Ag⁺ (Fig. 1b). This indicates that the silver on the surface of the cloth is essentially in the form of Ag⁰ and that oxidation is therefore required to remove halides from the medium.

The morphological properties of the Ag-cloth were evaluated by SEM, observing the formation of interwoven polymer threads leaving large gaps, as observed in Fig. 2.

3.2. Influence of the initial H₂O₂ concentration on Ag⁰ oxidation and halide removal

H₂O₂ was used to oxidize Ag⁰ to Ag⁺ (reactions 1–2), giving rise to the selective chemical precipitation of silver halides on the surface of the material (reactions 3–5) (He et al., 2011). We highlight the absence of Ag leaching during Ag-cloth oxidation with H₂O₂.



The oxidation of Ag⁰ to Ag⁺ was demonstrated by XPS (Fig. 3), showing that the Ag⁰ of the original material (Fig. 3a) (Ag⁰ 3d5/2, BE = 368.25 eV; Ag⁺ 3d5/2, BE = 366.12 eV; Ag⁰ 3d3/2, BE = 374.21 eV; Ag⁺ 3d3/2, BE = 373.37 eV) was oxidized into Ag⁺ (Fig. 3b). The percentage of surface Ag⁺ was 90.77% with respect to the surface silver content present in the measured region. Finally, the high-resolution XPS spectra corresponding to the bond energy of Br⁻ (Br⁻ 3d5/2, BE = 67.60 eV and Br⁻ 3d3/2, BE = 68.60 eV) demonstrated its presence on the Ag-cloth surface (Fig. S1, Supporting information (SI)).

Fig. 4 and Table S1 in the SI show the results obtained for halide chemisorption as a function of initial H₂O₂ concentration. According to these results, the removal capacity of the Ag-cloth was higher for iodide than for bromide ions, which is due to the higher affinity of I⁻ forwards Ag⁺ is (lower K_{sp}), compared to Br⁻ (higher K_{sp}).

An increase of the H₂O₂ concentration increased the capacity of the Ag-cloth to remove halides up to a maximum concentration of 55 μ M. For higher H₂O₂ concentration a slight decrease in X_m was observed (Fig. 4 and Table S1). This is due to the reduction of Ag⁺ to Ag⁰ by action of the superoxide radical (Reactions 6–8) (He et al., 2011; Henglein and

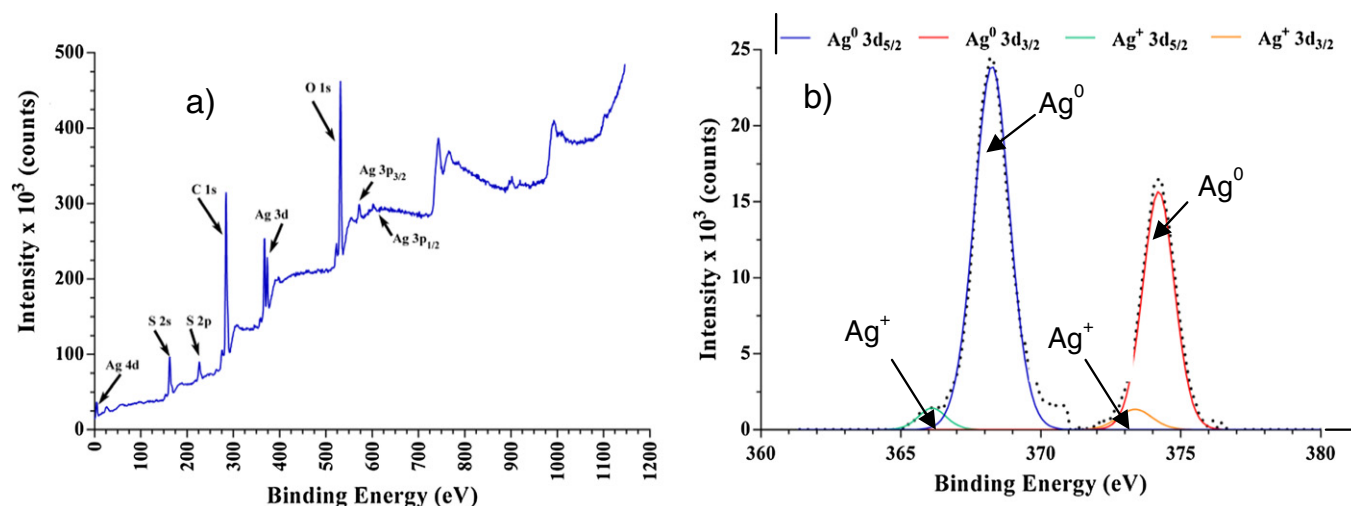
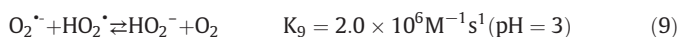
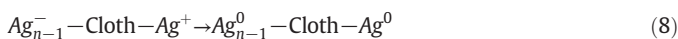
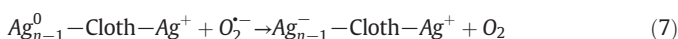
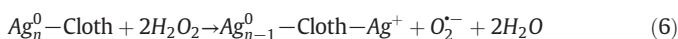


Fig. 1. XPS spectra of an Ag-cloth: a) Survey scan. b) High-resolution spectrum of Ag^0 3d_{5/2} and 3d_{3/2} and Ag^+ 3d_{5/2} and 3d_{3/2}.

Lilie, 1981; Jones et al., 2011).



This behavior can be explained by considering that reaction 6 is favored at low H_2O_2 concentrations, with the consequent consumption of H_2O_2 and formation of Ag^+ . After Ag^+ is formed, reactions 3–5 take place, resulting in halide removal. In addition, it has been shown (He et al., 2012a, 2012b; He et al., 2011; He et al., 2014; Wang et al., 2013) that for certain H_2O_2 concentrations Ag^+ reduction to Ag^0 is favored (reaction 6–8). Hence, at this point an increase in H_2O_2 concentrations reduces the halide removal capacity because of a Ag^+ reduction process by the superoxide radical. Fig. 5 shows, as an example, the SEM image of the material after bromide adsorption. The presence of Br^- on the cloth surface was demonstrated by EDX microanalysis.

3.3. Influence of pH

In agreement with previous reports, the reactivity of Ag^0 with H_2O_2 significantly decreased with decreasing pH (He et al., 2012a, 2012b; Wang et al., 2013). To further investigate this effect the halide removal capacity of the Ag-cloths was analyzed as a function of pH (Fig. 6). The halide removal capacity of the Ag-cloth increased from pH 0.5 to 5.0 because of the increasing reactivity between H_2O_2 and Ag^0 (Wang et al., 2013). The halide removal capacity of the material decreased at $\text{pH} > 7.0$. This behavior can be explained by considering reaction 9. The superoxide radical disproportionation rate depends on the medium pH and decreases at higher pH values, according to the relationship $k_9 = 5.0 \times 10^{12} \cdot [\text{H}^+] \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ established previously (He et al., 2012a, 2012b). Consequently, the rise in medium pH increases the concentration of the superoxide radical, favoring surface Ag^+ reduction by Reactions 7 and 8, which reduce the halide removal capacity of the Ag-cloth.

3.4. Influence of chloride

The influence of Cl^- on the chemisorption of I^- and Br^- was also analyzed, because of its competition for Ag^+ . Fig. 7 shows a decrease in bromide and iodide adsorption with increasing Cl^- concentrations. However, both Br^- and I^- are still removed significantly because their

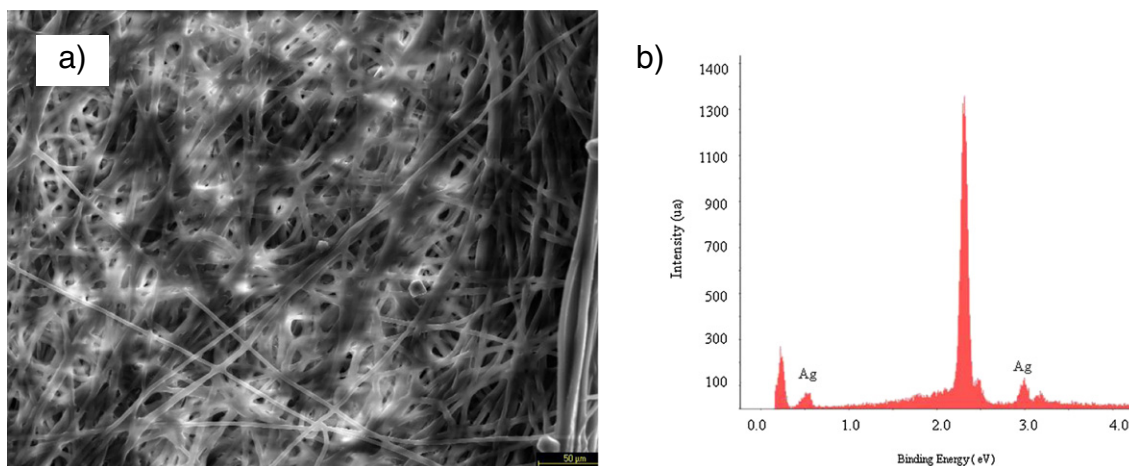


Fig. 2. SEM image of (a) Ag-cloth and (b) corresponding EDX.

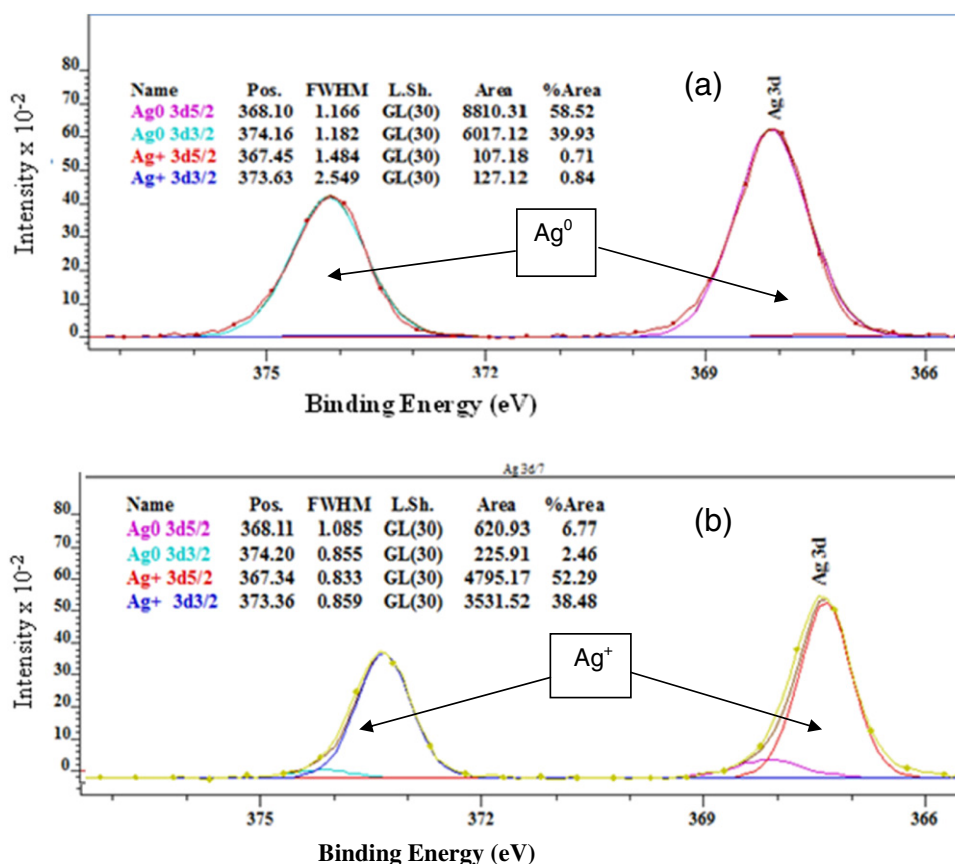


Fig. 3. High-resolution XPS spectra obtained for Ag⁰ and Ag⁺. (a) XPS spectra of pristine Ag-cloth. (b) XPS spectra of post-treatment Ag-cloth. [Br⁻]₀ = 2.5 × 10⁻⁵ M, [H₂O₂]₀ = 5.5 × 10⁻³ M, pH = 6.5.

solubility products are lower than for AgCl (reactions 3–5). I⁻ is much less affected than Br⁻, because the solubility product of AgI is significantly lower than for AgBr (reactions 3 and 4). For a Cl⁻ concentration of 0.1 M, I⁻ is still removed by 83%, whereas Br⁻ is removed only by 24%.

3.5. 3.4. Influence of water matrix composition

The concentration of organic matter and the presence of differing anions can reduce the capacity of Br⁻ and I⁻ removal from water (Ge

and Zhu, 2008). Table 2 shows that Cl⁻ in simulated water considerably reduced the Br⁻ and I⁻ adsorption. This confirms that Cl⁻ compete for the same adsorption sites on the surface of Ag-NPs, and that the efficacy of Br⁻ adsorption is therefore reduced in their presence. Table 2 also exhibits the results obtained by adsorption bromide and iodide anions in the presence of tannic acid (TAN) (simulated water), considering TAN as a model for dissolved organic matter. It can be observed that the presence of TAN in simulated water significantly affected the halide removal. The experiments demonstrated that the maximum adsorption capacity of TAN on the Ag-cloth is 156 mg/g Ag-cloth.

The applicability of Ag-cloth was also studied by analyzing its effectiveness for halide removal from wastewaters, characterized by a concentration of total organic carbon (TOC) of 12 mg/L and Cl⁻ of 35 mg/L (Table 2).

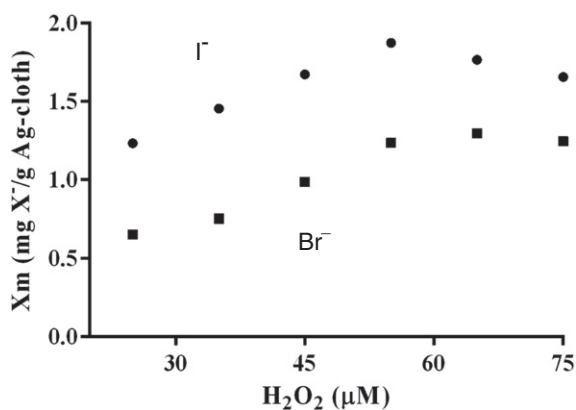


Fig. 4. Influence of the initial H₂O₂ concentration on halogen adsorption capacity (X_m). Halide: (■), Br⁻; (●), I⁻. [I⁻]₀ = 2.5 × 10⁻⁵ M; [Br⁻]₀ = 2.5 × 10⁻⁵ M; [H₂O₂]₀ = 25–75 μM; pH = 6.5 ± 0.5; W_{Ag-cloth} = 0.022 ± 0.002 g.

Table 2

Adsorption capacity of the Ag-cloth as a function of the type of water and initial H₂O₂ concentration. Simulated water; [TAN] = 5 mgL⁻¹, [Cl⁻] = 30 mgL⁻¹ wastewater; [TOC] = 12 mgL⁻¹, [Cl⁻] = 35 mgL⁻¹; [I⁻]₀ = [Br⁻]₀ = 2.5 · 10⁻⁵ M.

Type of Water	pH	[H ₂ O ₂] ₀ (μM)	mg Br ⁻ /g Ag-cloth	mg I ⁻ /g Ag-cloth
Ultrapure	6.9	75	1.25	1.66
Simulated water	7.0	75	0.88	1.24
Wastewater	7.8	75	0.83	-
Wastewater	7.8	95	1.37	-
Wastewater	7.8	105	1.35	-
Wastewater	7.8	304	1.46	-
Wastewater	7.8	75	-	1.12
Wastewater	7.8	304	-	1.28

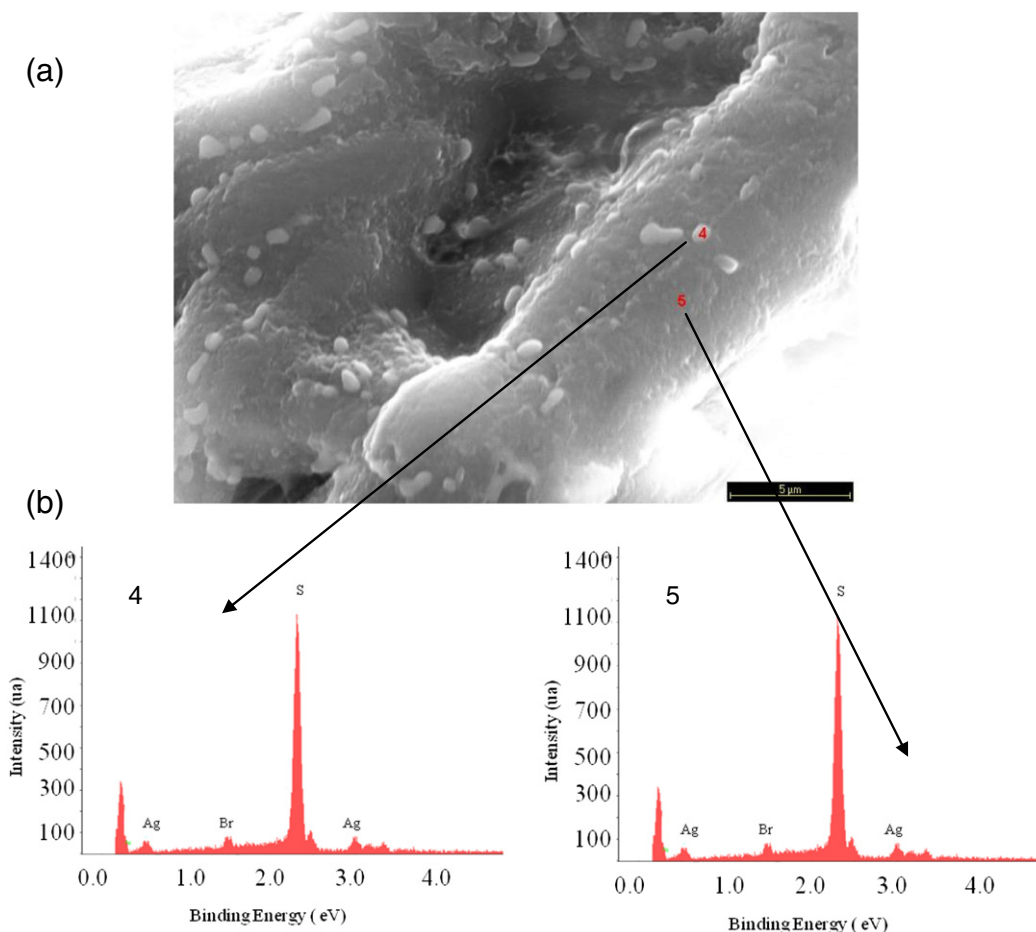


Fig. 5. SEM images of (a) an Ag-cloth used for Br⁻ removal and (b) the corresponding EDX spectrograms.

The results obtained with wastewater (Table 2) evidence that the adsorption capacity of the Ag-cloth for bromide and iodide ions at the same H₂O₂ concentration was higher in Mili-Q water than in wastewater. In wastewaters, the rise in H₂O₂ concentration increased the adsorption capacity of the Ag-cloth from 0.83 mg Br⁻/g Ag-cloth for 75 μM H₂O₂ to 1.46 mg Br⁻/g Ag-cloth for 304 μM H₂O₂. Likewise, for the iodide ion, the adsorption capacity of the Ag-cloth was higher in Mili-Q water than in wastewater. In wastewaters, increases in the H₂O₂ concentration augmented the adsorption capacity of the Ag-cloth, from 1.12 mg I⁻/g Ag-cloth at 75 μM H₂O₂ to 1.28 mg I⁻/g Ag-cloth at 304 μM H₂O₂.

4. Conclusions

A new material, silver-doped polymeric cloth (Ag-cloth) is proposed for bromide and iodide removal from waters. The silver is immobilized on the cloth, which ensures selective chemisorption of the halide ions as retained silver halides that do not pass into the solution. Moreover, no Ag⁺ leaching was observed during the halide removal process.

Ag⁰ reacts with H₂O₂ during the first seconds of the process, yielding Ag⁺ and superoxide radical; however, as the process advances, superoxide favors Ag⁺ reduction. Increases in the concentration of H₂O₂

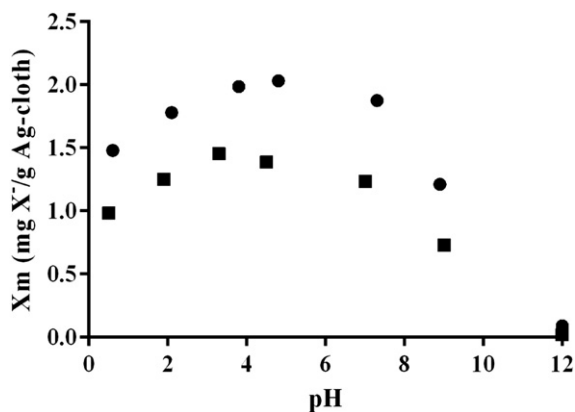


Fig. 6. Influence of the pH on the halide adsorption capacity (Xm). Halide: (■), Br⁻; (●), I⁻. [I⁻]₀ = 2.5 × 10⁻⁵ M; [Br⁻]₀ = 2.5 × 10⁻⁵ M; [H₂O₂]₀ = 5.5 × 10⁻⁵ M; pH = 0.5–12.0, W_{Ag-cloth} = 0.0215 ± 0.0015 g.

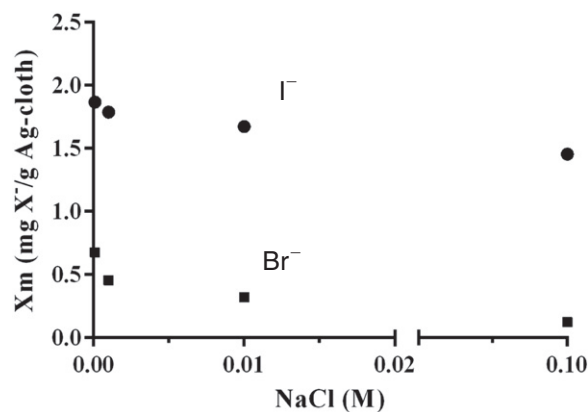


Fig. 7. Halide adsorption capacity (Xm) as a function of the initial sodium chloride concentration. (■), Br⁻; (●), I⁻. [I⁻]₀ = 2.5 × 10⁻⁵ M; [Br⁻]₀ = 2.5 × 10⁻⁵ M; [H₂O₂]₀ = 5.5 × 10⁻⁵ M; [NaCl]₀ = 0.0001–0.1 M; pH = 6.9; W_{Ag-cloth} = 0.022 ± 0.001 g.

augment the capacity of Ag-cloth to remove halides from the medium up to a maximum concentration, above which the X_m remains constant. This is because Ag^+ is reduced to Ag^0 by the action of the superoxide radical and Ag^{*-} . This species is formed by the co-presence of organic free radicals and Ag-NPs. Thus, when there is excess H_2O_2 in the medium, the secondary competitive reactions that take place ensure a constant Ag^+ concentration, which ultimately defines the maximum adsorption capacity of the Ag-cloth.

Ag-cloth has a higher capacity to remove iodide than bromide, while the presence of organic matter or chloride reduces its capacity to remove both halides from waters.

The reactivity of Ag^0 with H_2O_2 significantly varies as a function of the pH. Their X_m values are maximum and similar in a pH range between 3 and 7, because the reactivity between H_2O_2 and Ag^0 is analogous under these conditions.

Acknowledgments

The authors are grateful for the financial support provided by MEC-DGI and FEDER (CTQ2011-29035-C02-02), and the Junta de Andalucía (RNM 172, RNM 7522).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.071>.

References

- Agus, E., Voutchkov, N., Sedlak, D.L., 2009. Disinfection by-products and their potential impact on the quality of water produced by desalination systems: a literature review. *Desalination* 237, 214–237.
- Bartels, C.R., Rybar, S., Andes, K., Franks, R., 2009. Optimized Removal of Boron and Other Specific Contaminants by SWRO Membranes. IDA World Congress-Dubai UAE (IDAWC/DB09-143).
- Bo, L., 2008. Electrolytic Cell and Process for Removal of Bromide Ions and Disinfection of Source Waters Using Silver Cathode and/or Dimensionally Stable Anode (DSA): A Process for the Reduction of Disinfectant/disinfection Byproducts in Drinking Water, United States. p. 1.
- Davis, S.N., Fabryka-Martin, J., Wolfsberg, L.E., 2004. Variations of bromide in potable ground water in the United States. *Ground Water* 42, 902–909.
- DeAngelo, A.B., Georges, M.H., Kilburn, S.R., Moore, T.M., Wolf, D.C., 1998. Carcinogenicity of potassium bromate administered in the drinking water to male $B_6C_{3F_1}$ mice and F344/N rats. *Toxicologic* 26, 587–594.
- Diawara, C.K., Lô, S.M., Rumeau, M., Pontie, M., Sarr, O., 2003. A phenomenological mass transfer approach in nanofiltration of halide ions for a selective defluorination of brackish drinking water. *J. Membr. Sci.* 219, 103–112.
- Dong, R., Tian, B., Zeng, C., Li, T., Wang, T., Zhang, J., 2013. Ecofriendly synthesis and photocatalytic activity of uniform cubic Ag/AgCl Plasmonic Photocatalyst. *J. Phys. Chem. C* 117, 213–220.
- Drewes, J.E., Xu, P., Heil, D., Wang, G., 2009. Multibeneficial use of produced water treatment through high pressure membrane treatment and capacitive deionization technology. In: U.S. Department of the Interior BoR (Ed.), Reclamation, Managing Water in the West.
- Duranceau, S.J., 2010. Determination of the total iodide content in desalinated seawater permeate. *Desalination* 261, 251–254.
- Flury, M., Papritz, A., 1993. Bromide in the natural environment: occurrence and toxicity. *J. Environ. Qual.* 22, 747–758.
- Ge, F., Zhu, L., 2008. Effects of coexisting anions on removal of bromide in drinking water by coagulation. *J. Hazard. Mater.* 151, 676–681.
- Harrison, C., Le Gouellec, Y., Cheng, R., Childress, A., 2007. Bench-scale testing of nanofiltration for seawater desalination. *J. Environ. Eng.* 133, 1004–1014.
- He, D., Jones, A.M., Garg, S., Pham, A.N., Waite, T.D., 2011. Silver nanoparticle-reactive oxygen species interactions: application of a charging–discharging model. *J. Phys. Chem. C* 115, 5461–5468.
- He, D., Garg, S., Waite, T.D., 2012a. H_2O_2 -mediated oxidation of zero-valent silver and resultant interactions among silver nanoparticles, silver ions, and reactive oxygen species. *Langmuir* 28, 10266–10275.
- He, W., Zhou, Y.-T., Wamer, W.G., Boudreau, M.D., Yin, J.-J., 2012b. Mechanisms of the pH dependent generation of hydroxyl radicals and oxygen induced by Ag nanoparticles. *Biomaterials* 33, 7547–7555.
- He, D., Miller, C.J., Waite, T.D., 2014. Fenton-like zero-valent silver nanoparticle-mediated hydroxyl radical production. *J. Catal.* 317, 198–205.
- Heeb, M.B., Criquet, J., Zimmermann-Steffens, S.G., von Gunten, U., 2014. Oxidative treatment of bromide-containing waters: formation of bromine and its reactions with inorganic and organic compounds – a critical review. *Water Res.* 48, 15–42.
- Henglein, A., Lillie, J., 1981. Storage of electrons in aqueous solution: the rates of chemical charging and discharging the colloidal silver microelectrode. *J. Am. Chem. Soc.* 103, 1059–1066.
- Hua, G., Reckhow, D.A., Kim, J., 2006. Effect of bromide and iodide ions on the formation and speciation of disinfection byproducts during chlorination. *Environ. Sci. Technol.* 40, 3050–3056.
- Ijpeaar, G.F., Harmsen, D.J.H., Heringa, M., 2007. UV disinfection and UV/H_2O_2 oxidation: by-product formation and control. *Techneau D2* (4), 1.1.
- Jang, K.H., Kang, Y.O., Lee, T.S., Park, W.H., 2014. Photocatalytic activities of cellulose-based nanofibers with different silver phases: silver ions and nanoparticles. *Carbohydr. Polym.* 102, 956–961.
- Jones, A.M., Garg, S., He, D., Pham, A.N., Waite, T.D., 2011. Superoxide-mediated formation and charging of silver nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* 45, 1428–1434.
- Khan, S., Wintgens, T., Sherman, P., Zaricky, J., Schäfer, A., 2005. A performance comparison of individual and combined treatment modules for water recycling. *Environ. Prog.* 24, 383–391.
- Kimbrough, D.E., Suffet, I.H., 2002. Electrochemical removal of bromide and reduction of THM formation potential in drinking water. *Water Res.* 36, 4902–4906.
- Krasner, S.W., Weinberg, H.S., Richardson, S.D., Pastor, S.J., Chinn, R., Scrimanti, M.J., et al., 2006. Occurrence of a new generation of disinfection byproducts. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7175–7185.
- Lhassani, A., Rumeau, M., Benjelloun, D., Pontie, M., 2001. Selective demineralization of water by nanofiltration application to the defluorination of brackish water. *Water Res.* 35, 3260–3264.
- Liu, S., Zhu, Z., Qiu, Y., Zhao, J., 2011. Effect of ferric and bromide ions on the formation and speciation of disinfection byproducts during chlorination. *J. Environ. Sci. Health, Part A: Environ. Sci. Eng.* 23, 765–772.
- Liviak, D., Creus, A., Marcos, R., 2011. Mutagenic analysis of six disinfection by-products in the Tk gene of mouse lymphoma cells. *J. Hazard. Mater.* 190, 1045–1052.
- Magazinovic, R.S., Nicholson, B.C., Mulcahy, D.E., Davey, D.E., 2004. Bromide levels in natural waters: its relationship to levels of both chloride and total dissolved solids and the implications for water treatment. *Chemosphere* 57, 329–335.
- Moran, J.E., Oktay, S.D., Santschi, P.H., 2002. Sources of iodine and iodine 129 in rivers. *Water Resour. Res.* 38, 24-1–24-10.
- Mueller, M.G., Wagner, E.D., McCalla, K., Richardson, S.D., Woo, Y.-T., Plewa, M.J., 2006. Haloacetonitriles vs. regulated haloacetic acids: are nitrogen-containing DBPs more toxic? *Environ. Sci. Technol.* 41, 645–651.
- Nissinen, T.K., Miettinen, I.T., Martikainen, P.J., Vartiainen, T., 2002. Disinfection by-products in Finnish drinking waters. *Chemosphere* 48, 9–20.
- Plewa, M.J., Wagner, E.D., 2011. Comparative mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity. In: Nriagu, J.O. (Ed.), *Encyclopedia of Environmental Health*. Elsevier, Burlington, pp. 806–812.
- Pontié, M., Buisson, H., Diawara, C.K., Essis-Tome, H., 2003a. Studies of halide ions mass transfer in nanofiltration – application to selective defluorination of brackish drinking water. *Desalination* 157, 127–134.
- Pontié, M., Diawara, C.K., Rumeau, M., 2003b. Streaming effect of single electrolyte mass transfer in nanofiltration: potential application for the selective defluorination of brackish drinking waters. *Desalination* 151, 267–274.
- Richardson, S.D., 2003. Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water. *TrAC Trends Anal. Chem.* 22, 666–684.
- Richardson, S.D., Plewa, M.J., Wagner, E.D., Schoeny, R., Demarini, D.M., 2007. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research. *Mutat. Res.* 636, 178–242.
- Richardson, S.D., Fasano, F., Ellington, J.J., Crumley, F.G., Buettner, K.M., Evans, J.J., et al., 2008. Occurrence and mammalian cell toxicity of iodinated disinfection byproducts in drinking water. *Environ. Sci. Technol.* 42, 8330–8338.
- Sánchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., Salhi, E., von Gunten, U., 2006. Removal of bromide and iodide anions from drinking water by silver-activated carbon aerogels. *J. Colloid Interface Sci.* 300, 437–441.
- Sánchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., Salhi, E., von Gunten, U., 2007. Ag-doped carbon aerogels for removing halide ions in water treatment. *Water Res.* 41, 1031–1037.
- Sedlak, D.L., von Gunten, U., 2011. The chlorine dilemma. *Science* 331, 42–43.
- Shirley, D.A., 1972. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of Valence Bands of Gold. *Phys. Rev. B* 5, 4709–8.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1996. *Aquatic Chemistry*. Wiley, New York.
- Valero, F., Arbós, R., 2010. Desalination of brackish river water using Electrolysis reversal (EDR): control of the THMs formation in the Barcelona (NE Spain) area. *Desalination* 253, 170–174.
- von Gunten, U., 2003a. Ozonation of drinking water: part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Res.* 37, 1443–1467.
- von Gunten, U., 2003b. Ozonation of drinking water: part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. *Water Res.* 37, 1469–1487.
- Wang, G.-L., Zhu, X.-Y., Dong, Y.-M., Jiao, H.-J., Wu, X.-M., Li, Z.-J., 2013. The pH-dependent interaction of silver nanoparticles and hydrogen peroxide: a new platform for visual detection of iodide with ultra-sensitivity. *Talanta* 107, 146–153.
- Watson, K., Farré, M.J., Knight, N., 2012. Strategies for the removal of halides from drinking water sources, and their applicability in disinfection by-product minimisation: a critical review. *J. Environ. Manag.* 110, 276–298.
- Welgemoed, T.J., Schutte, C.F., 2005. Capacitive deionization technology™: an alternative desalination solution. *Desalination* 183, 327–340.
- Xu, P., Drewes, J.E., Heil, D., Wang, G., 2008. Treatment of brackish produced water using carbon aerogel-based capacitive deionization technology. *Water Res.* 42, 2605–2617.
- Yang, F., Zhang, J., Chu, W., Yin, D., Templeton, M.R., 2014. Haloactinides versus halomethanes formation and toxicity in chloraminated drinking water. *J. Hazard. Mater.* 274, 156–163.



Halide removal from waters by silver nanoparticles and hydrogen peroxide



A.M.S. Polo^a, J.J. Lopez-Peñalver^a, J. Rivera-Utrilla^a, U. Von Gunten^{b,c}, M. Sánchez-Polo^{a,c,*}

^a Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, University of Granada, Campus Fuentenueva s/n, ES18071 Granada, Spain

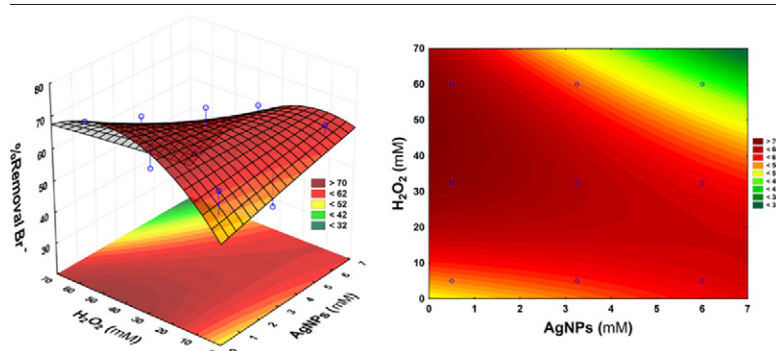
^b Eawag, Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology, CH-8600 Dübendorf, Switzerland

^c EPFL, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Route Cantonale, 1015 Lausanne, Switzerland

HIGHLIGHTS

- AgNP/H₂O₂ system is effective to remove bromide and chloride from waters.
- The formation of OH•, O₂•⁻ radicals was detected during the oxidation of Ag(0) into Ag(I).
- The presence of NaCl and tannic acid during AgBr precipitation slightly reduced the efficacy of bromide.
- The optimal H₂O₂ and AgNP concentrations depend on the halide considered.
- The reaction mechanism by which the AgNPs act on halide ion removal from waters was determined.

GRAPHICAL ABSTRACT



Effect of operational parameters (H₂O₂ and Ag-nanoparticles dose) on bromide removal by Ag-nanoparticles/H₂O₂ process. [Br⁻]₀ = 50.0 mM; [AgNPs]₀ = 0.5–6.0 mM; [H₂O₂]₀ = 5.0–60.0 mM.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 April 2017

Received in revised form 12 May 2017

Accepted 16 May 2017

Available online 27 July 2017

Editor: Kevin V. Thomas

Keywords:

Silver-nanoparticles

Halides

Hydroxyl radicals

Precipitation

ABSTRACT

The objective of this study was to remove halides from waters by silver nanoparticles (AgNPs) and hydrogen peroxide (H₂O₂). The experimental parameters were optimized and the mechanism involved was also determined. The AgNP/H₂O₂ process proved efficacious for bromide and chloride removal from water through the selective precipitation of AgCl and AgBr on the AgNP surface. The optimal AgNP and H₂O₂ concentrations to be added to the solution were determined for the halide concentrations under study. The removal of Cl⁻ and Br⁻ anions was more effective at basic pH, reaching values of up to 100% for both ions. The formation of OH•, O₂•⁻ radicals was detected during the oxidation of Ag(0) into Ag(I), determining the reaction mechanism as a function of solution pH. Moreover, the results obtained show that: i) the efficacy of the oxidation of Ag(0) into Ag(I) is higher at pH 11, ii) AgNPs can be generated by the O₂•⁻ radical formation, and iii) the presence of NaCl and dissolved organic matter (tannic acid [TAN]) on the solution matrix reduces the efficacy of bromide removal from the medium due to: i) precipitation of AgCl on the AgNP surface, and ii) the radical scavenger capacity of TAN. AgNPs exhausted can be regenerated by using UV or solar light, and toxicity test results show that AgNPs inhibit luminescence of *Vibrio fischeri* bacteria.

© 2017 Published by Elsevier B.V.

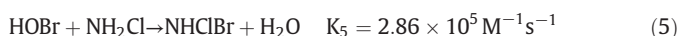
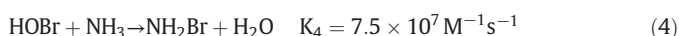
* Corresponding author at: Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, University of Granada, Campus Fuentenueva s/n, ES18071 Granada, Spain.
E-mail address: mansach@ugr.es (M. Sánchez-Polo).

1. Introduction

The disinfection of drinking waters has been one of the major advances achieved over the past century, allowing the reduction and/or elimination of numerous diseases transmitted by bacteria, viruses, and parasites, including gastroenteritis, typhoid fever, and typhus, among many others (Bitton, 2014; Szabo and Minamyer, 2014; Arnold and Colford, 2007; Payment et al., 1997). The removal of pathogenic agents requires the use of disinfectants (Bitton, 2014), mainly free chloride, chlorine dioxide, chloramine, or ozone. However, the utilization of these chemicals can react with natural organic matter dissolved gives rise to the formation of disinfection by-products (DBPs) (Richardson et al., 2000) with potentially genotoxic and carcinogenic effects (Richardson et al., 2007; Glaze et al., 1993; Villanueva et al., 2014). In an *in vivo* study, 20 DBPs were found to exert carcinogenic effects while an *in vitro* study found that most of a further 100 DBPs tested were positive for genotoxicity and mutagenicity (Richardson et al., 2007).

The first investigations into DBPs formation were conducted in the 1970s, when Rook established a relationship among chlorination, natural organic matter (NOM), and trihalomethane (THM) formation (Rook, 1974). Since then, >600 DBPs have been identified (Bond et al., 2014; Richardson, 2012). They are formed by the reaction of chemical oxidants with the organic and inorganic compounds present in natural waters. NOM, and in particular humic compounds, are the most abundant group of organic compounds that react with disinfectants and give rise to DBPs. DBP formation depends on: the nature and concentration of the ions Br^- , I^- and Cl^- , the organic matter present in natural waters (Kim and Yu, 2005), the pH of the water, the type of disinfectant, and the contact time (Sadiq and Rodriguez, 2004; Li et al., 2014; Rocco et al., 2014; Xiangru et al., 2000). Therefore, in natural waters where it has been detected the presence of bromides ([65 mg/L]) and/or iodides ([50 $\mu\text{g/L}$]), after the disinfection process has been measured bromine-derived and/or iodine-derived organic compounds (Br-DBP and/or I-DBP). Bromide is naturally present in waters intended for consumption. Bromide concentrations range of 0.024–1.2 mg/L has been reported in the USA (Richardson et al., 2008), in the range of 0.139–4.13 mg/L in Australian surface waters (Magazinovic et al., 2004), and in the range of 0.9–1.2 mg/L in Spanish surface waters (Valero and Arbós, 2010; Garcia-Villanova et al., 2010). In all of these studies, the highest values were detected in coastal supplies, attributable to seawater intrusions (Kampioti and Stephanou, 2002). The presence of bromides in water modifies the type and distribution of the THMs and haloacetic acids (HAAs) formed, because the bromine derivatives are generated (Cowman and Singer, 1995; Hua et al., 2006). Bromide is rapidly oxidized during chlorination, forming hypobromous acid (HOBr)

(Reaction (1)) (Heeb et al., 2014), the predominant species at neutral pH (Reaction (2)), which reacts with the NOM to form the corresponding Br-DBPs (Reaction (3)). HOBr can also react with the ammonia and chloramines present in water to form NH_2Br , NHClBr , and NH_2Br (Reactions (4)–(6)), which in turn would react with NOM and generate the respective Br-DBPs (Sharma et al., 2014).



Toxicity studies have shown that DBPs are genotoxic, mutagenic and carcinogenic. The toxicity of DBPs increases in the order $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ because of their increased genotoxicity and cytotoxicity compared to their chlorinated analogues (Richardson et al., 2007; Richardson et al., 2008; Jeong et al., 2012; Zong et al., 2013). Maximum reference levels have therefore been established for the sum of four THMs; chloroform (CHCl_3), bromoform (CHBr_3), bromodichloromethane (CHBrCl_2), and dibromochloromethane (CHBr_2Cl). This “total THMs” value was established at 100 $\mu\text{g/L}$ by the European Union (E. Communities, 1998).

The development of new procedures to reduce the exposure of populations to DBPs is therefore of prime importance. The present study describes the utilization of silver nanoparticles (AgNPs) to remove bromide and chloride from drinking waters before their disinfection, thereby reducing the generation of Cl-DBPs and Br-DBPs. The objectives of the study were i) to remove halides (chloride and bromide) from waters using AgNPs and hydrogen peroxide (H_2O_2) as oxidant agent; ii) to optimize the experimental conditions, and to determine the mechanism underlying selective chemical precipitation of the halides. The regeneration of AgNPs and its toxicity will be also evaluated.

2. Materials and methods

2.1. Materials and reagents

All chemicals used (sodium chloride, potassium bromide, sodium nitrite, H_2O_2 , para-chlorobenzoic acid (PCBA), 3-(*N*-Morpholino)-propanesulfonic acid (MOPS), *tert*-butanol, thiourea, formic acid,

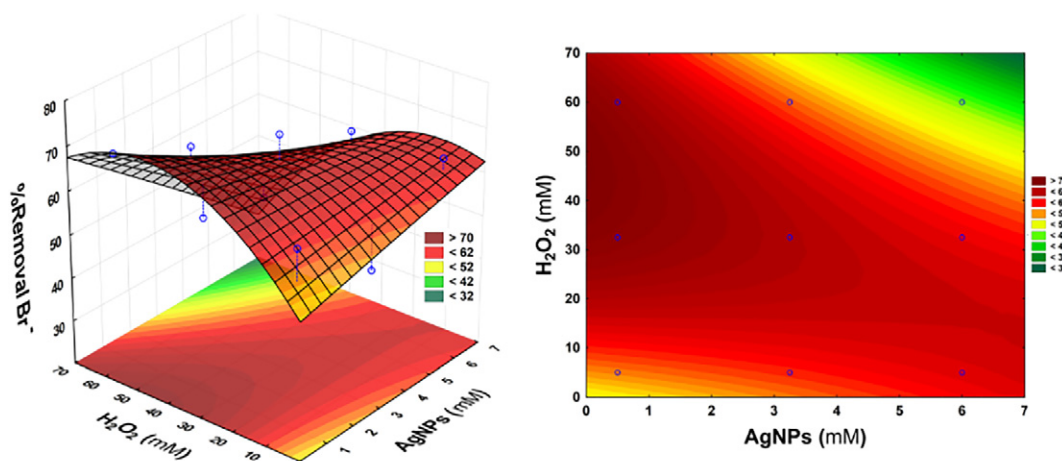


Fig. 1. Response surface obtained by CCD. $[\text{Br}^-]_0 = 50.0 \text{ mM}$; $[\text{AgNPs}]_0 = 0.5\text{--}6.0 \text{ mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5.0\text{--}60.0 \text{ mM}$.

tetranitromethane (TNM) and acetonitrile) were high-purity analytical grade and supplied by Sigma-Aldrich. AgNPs were also from Sigma-Aldrich, product number 736465, with average particle size (APS) ≤ 50 nm. All solutions were prepared with ultrapure water obtained using Milli-Q® equipment (Millipore).

2.2. Characterization of AgNPs

2.2.1. UV–vis analysis, scanning electron microscopy (SEM) and high resolution scanning electron microscopy (HRSEM)

Ultraviolet-visible analysis was conducted using UV spectrophotometer CARY 100 with a resolution of 1 nm between 300 and 600 nm.

ZEISS SUPRA 40 VP field emission scanning electron microscope (FeSEM) equipped with an energy dispersive X-ray (EDX) analyzer was used for AgNP characterization. The samples were prepared in Milli-Q water, washed, and centrifuged several times before images were obtained.

2.2.2. Size distribution analysis

The particle size distribution of AgNPs was determined by dynamic light scattering (DLS) using a Zetasizer (Nano ZS, ZEN 3600, Malvern) at 25 °C. Samples were prepared in Milli-Q water to determine the particle size. Fig. 1S (Supplementary material) depicts the size distribution of the AgNPs used.

2.3. Halide determination

Halide ion concentrations were determined with Nsensors ion-selective electrodes, using model CNT ISE C35 for chloride determination and model CNT ISE C80 for bromide determination. Silver ion concentrations were measured with an Nsensors silver ion-selective electrode, model CNT ISE C107.

2.4. Influence of operational parameters on halide removal from the medium

2.4.1. Influence of initial AgNP and H₂O₂ concentrations

The influence of initial AgNP and H₂O₂ concentrations on halide removal was studied by obtaining the corresponding response surfaces, considering initial AgNP and H₂O₂ concentrations as dependent variables and halide removal as response variable. For this purpose, the initial Br[−] concentration was set at 30 mM, the initial AgNP concentration ranged from 0.5 to 6.0 mM, and the initial H₂O₂ concentration ranged from 5.0 to 60 mM.

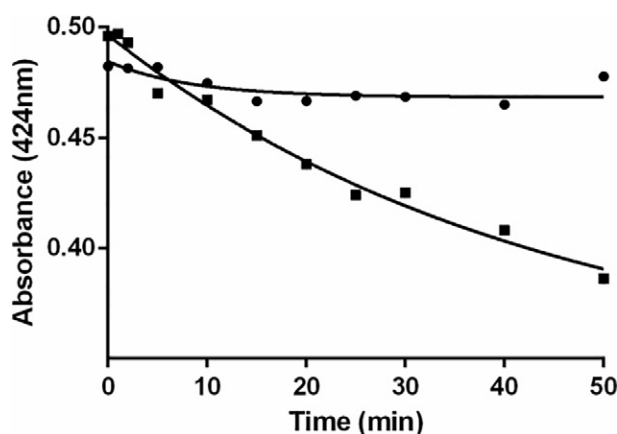


Fig. 2. Variation in AgNPs absorbance due to its oxidation with H₂O₂ as a function of exposure time. [AgNPs]₀ = 1.0×10^{-4} mol L^{−1}, [H₂O₂] = 2.0×10^{-3} mol L^{−1}, (■) pH = 6.95, (●) pH = 12.26.

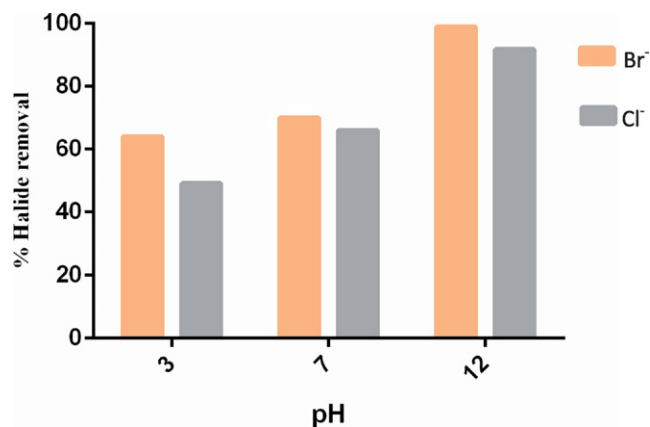


Fig. 3. Influence of pH on halide removal. [AgNPs]₀ = 5×10^{-4} mol L^{−1}, [Cl[−]]₀ = 0.03 mol L^{−1}, [Br[−]]₀ = 0.03 mol L^{−1}, [H₂O₂]₀ = 0.06 mol L^{−1}.

2.4.2. Influence of pH on halide removal by the AgNP/H₂O₂ system

Influence of solution pH on halide removal by the AgNPs was studied fixing an initial concentration of [AgNPs]₀ = 5×10^{-4} mol L^{−1}, [Cl[−]]₀ = 0.03 mol L^{−1}, [Br[−]]₀ = 0.03 mol L^{−1}, and [H₂O₂]₀ = 0.06 mol L^{−1}.

H₂O₂ concentration was measured at different solution pH values following the Copper method. This method is based on reduction of copper (II) ions by hydrogen peroxide in the presence (Baga et al., 1988) of excess of DMF to form the copper (I)-DMF complex. This complex is determinate directly by spectrophotometric measurement at 254 nm (Fig. 3S, Supplementary material).

2.5. Study of the radicals involved in AgNP oxidation

AgNP oxidation can involve different reactive oxygen species, including the superoxide radical (O₂^{•−}), hydroxyl radical (OH[•]), and singlet oxygen (¹O₂) (He et al., 2011; Jones et al., 2011; D. He et al., 2012).

The influence of OH[•] formation radicals was analyzed by determining PCBA concentrations (Reaction (7)) in the presence of increasing concentrations of t-BuOH at different pH levels.



PCBA was determined by HPLC (Thermo-Fisher) equipped with a UV detector (290 nm) and injection volume of 100 μ L. A PHENOMENEX Kinetex C-18 chromatographic column was used (2.6 μ m particle size; 4.6 \times 150 mm). The mobile phase was 70% 0.1% formic acid solution v/v and 30% 0.1% acetonitrile solution in isocratic mode at a flow of 0.6 mL min^{−1}.

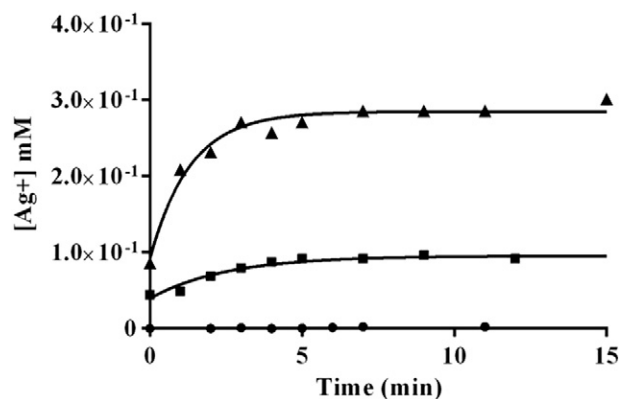


Fig. 4. Concentration of Ag⁺ as a function of pH and time: [NPs-Ag] = 0.06 mol L^{−1}, [H₂O₂] = 0.383 mol L^{−1}, (▲) pH = 3.00, (■) pH = 6.95 (●) pH = 12.26.

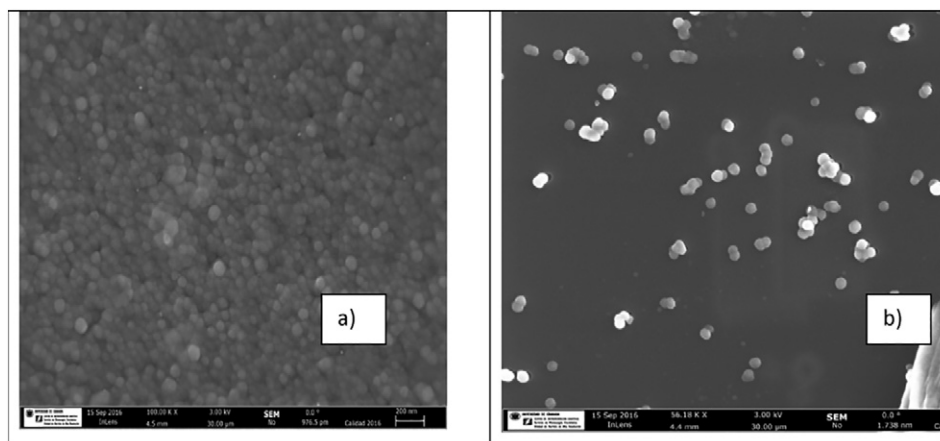
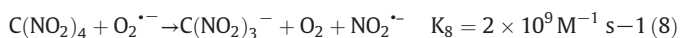


Fig. 5. HRSEM images of AgNPs versus solution pH. a) pH = 3, b) pH = 12.

The role of the superoxide radical was evaluated by determining the absorption spectrum of the AgNPs with H_2O_2 after different treatment times in the presence of TNM, at pH = 9.5, with a regulating solution of $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$. The TNM react with superoxide radical avoiding AgNPs reformation (Reaction (8)).



2.6. Silver nanoparticle regeneration process

The experiments for study AgNPs regeneration were performed using solar simulator device and UV radiation.

2.6.1. Solar simulated device and UV photo-reactor

The solar simulator used was a model 1500 Solarbox, equipped with a Xenon lamp (irradiance range from 250 to 1100 W m^{-2}) that supplies

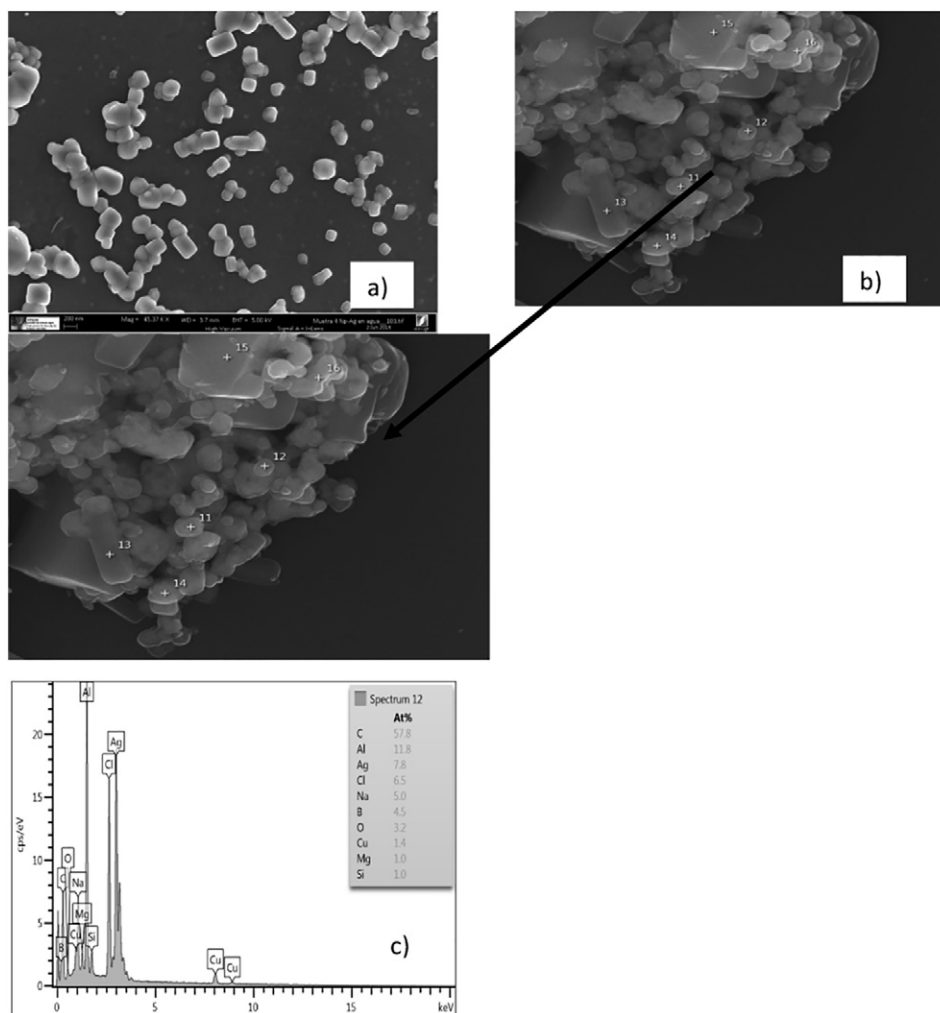


Fig. 6. VPSEM-analyzed of Ag^+ ions and Cl^- ions in the sample surface (a) and (b). EDX sample analysis (c). $[\text{Np-Ag}]_0 = 0.06 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 3.83 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Cl}^-] = 0.5 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 6.95.

radiant energy in a spectral range from 290 to 800 nm. The regeneration experiments were conducted in an irradiance range of 300–610 W m⁻² without UV filter.

2.6.2. UV regeneration process

The UV experiments were carried in a merry go round photo-reactor having an inside diameter of 13 cm and a height of 45 cm, the walls are made of stainless steel. The photo-reactor is provided with a rack system to accommodate six quartz tubes. The tubes are made of quartz and have a transmittance of 92%, with a wall thickness of 3 mm. In the center of the sample holder system it's the lamp low pressure mercury Hg (254 nm), Heraeus Noblelight, TNN 15/32 model (15 W), so that its arrangement ensures a uniform six quartz tubes irradiation. Also inside the photoreactor ultrapure water so as to surround the rack system and the mercury lamp is recirculated. This water is kept at constant temperature of 298.2 ± 0.2 K, using a thermostat FRIGITERM. Finally the photoreactor is equipped with a magnetic stirring system that maintains constant agitation solutions contained inside the quartz tubes.

3. Results and discussion

3.1. Halide removal using the AgNP/H₂O₂ process

The influence of the initial AgNPs and H₂O₂ concentrations on halide removal was statistically analyzed by means of response surface methodology (RSM), which permits estimation of optimal conditions (Lazić, 2004). A central composite experimental design [CCD] was used with two independent factors, initial AgNP and H₂O₂ concentrations, and percentage Br⁻ removal as the dependent variable. Fig. 1 depicts the response surface obtained fitting experimental data to Eq. (9) showing that the maximum percentage removal was obtained in the range 1.0–4.0 mM for [AgNPs]₀ and 30.0–50.0 mM for [H₂O₂]₀.

$$f(x_1, x_2) = 51.285 + 1.688x_1 + 0.952x_2 - 0.098x_1x_2 - 0.014x_1^2 - 0.010x_2^2 \quad (9)$$

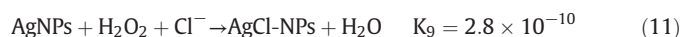
where $f(x_1, x_2)$ represents the variation in percentage bromide ion removal as a function of initial AgNP and H₂O₂ concentrations; x_1 is initial AgNP concentration expressed in mM; and x_2 is initial H₂O₂ concentration expressed in mM.

The operational variables for the chloride ion were also optimized using a CCD with two factors, at initial AgNP concentrations ranging between 5.0 and 60.0 mM, initial H₂O₂ concentrations ranging between 50 and 600 mM, and an initial chloride concentration of 500 mM. The response surface obtained (Fig. 2S, Supplementary material) was fitted to Eq. (10). It can be observed that the percentage chloride removal is increased by a rise in the initial concentration of both AgNPs and H₂O₂. The maximum bromide uptake reached is 75% of a [Br⁻] = 50.0 mM, under the following experimental conditions, [AgNPs] = 1 mM and [H₂O₂] = 40 mM.

$$f(x_1, x_2) = 17.309 - 9.33 \cdot 10^{-2}x_1 - 1.97 \cdot 10^{-2}x_2 - 3.00 \cdot 10^{-4}x_1x_2 - 8.30 \cdot 10^{-3}x_1^2 - 6.47 \cdot 10^{-5}x_2^2 \quad (10)$$

where $f(x_1, x_2)$ represents the variation in percentage chloride ion removal as a function of initial AgNP and H₂O₂ concentrations; x_1 is the initial AgNP concentration expressed in mM; and x_2 is the initial H₂O₂ concentration expressed in mM.

These results indicate that the AgNP/H₂O₂ system removes chloride and bromide from waters through selective precipitation of AgCl and AgBr on the surface of the AgNPs. There was a difference between halides in the amount removed, which was higher for Br⁻ ions than for Cl⁻ ions, due to the lower solubility of AgBr versus AgCl (Reactions (11) and (12)).



3.2. Effect of solution pH

One important factor to be considered in the efficacy of the AgNP/H₂O₂ system is the solution pH, which is relevant because of the AgNP oxidation dependency (He et al., 2011; D. He et al., 2012; W. He et al., 2012).

AgNPs absorb visible light in the 424 nm because of surface plasmon resonance. The measures absorbance of Ag-NPs at 424 nm in the presence of 2 × 10⁻³ mol L⁻¹ H₂O₂ at different pH values is show in Fig. 2. It can be observed that the AgNPs absorbance decrease in AgNPs rapidly at pH = 6.95. However, the decrease in AgNPs absorbance slows at pH = 12.26, particles are clearly reformed.

Its influence on the halide was therefore analyzed, selecting three pH values (3.00, 6.95, and 12.26). Fig. 3 shows that the percentage halide removal markedly increased with increasing pH, reaching 100% for the bromide at pH = 12.26.

The halide removal process was less effective when the solution pH is decreased, showing a marked decrease halide uptake from 12 to 7 solution pH., removing only 49% of the initial chloride concentration and 69% of the initial bromide concentration. This is because: i) superoxide

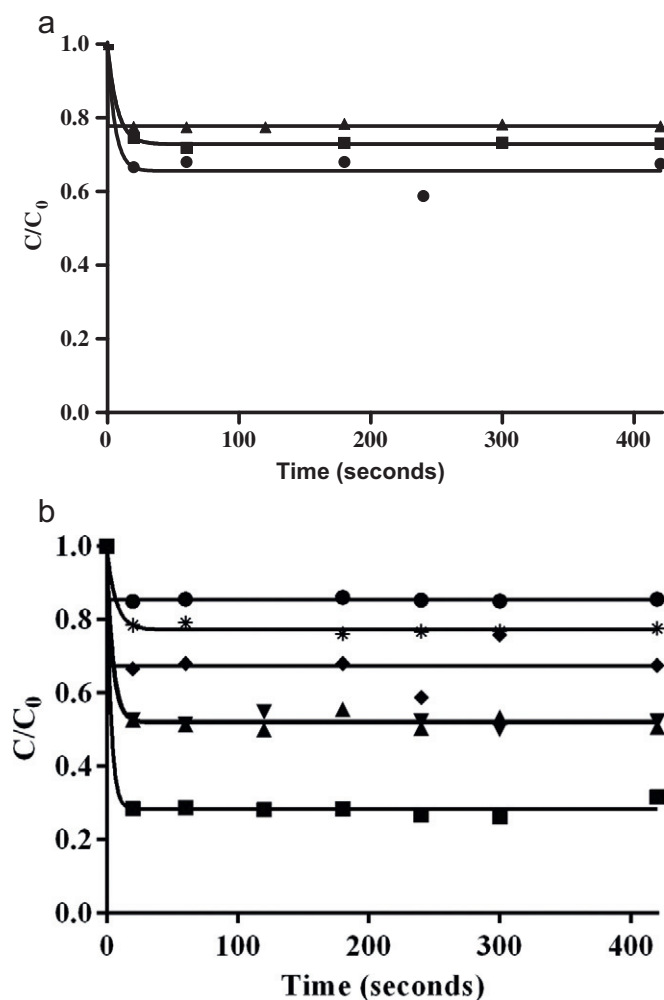


Fig. 7. a. Influence of the concentration of t-Bu-OH on PCBA degradation; [PCBA] = 10⁻⁴ mol L⁻¹, [AgNPs] = 0.0325 mol L⁻¹, [H₂O₂] = 0.325 mol L⁻¹, pH = 7.0; (●) without t-BuOH, (■) [t-BuOH] = 1 × 10⁻⁴ mol L⁻¹, (▲) [t-BuOH] = 1 × 10⁻³ mol L⁻¹. b. Influence of H₂O₂ concentration on PCBA degradation. [AgNPs] = 0.0325 mol L⁻¹, pH = 7, [PCBA] = 10⁻⁴ mol L⁻¹; (●) adsorption, (■) [H₂O₂] = 1 × 10⁻⁴ mol L⁻¹ (▲) [H₂O₂] = 1 × 10⁻³ mol L⁻¹, (▼) [H₂O₂] = 1 × 10⁻² mol L⁻¹, (◆) [H₂O₂] = 0.325 mol L⁻¹, (*) [H₂O₂] = 0.6 mol L⁻¹.

Table 1

Degradation of pCBA: $[pCBA] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[Cl^-] = 0.5 \text{ mol L}^{-1}$, $[NPs-Ag] = 0.04 \text{ mol L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 0.383 \text{ mol L}^{-1}$, $pH = 3.0$.

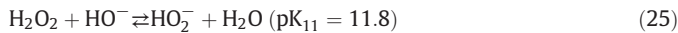
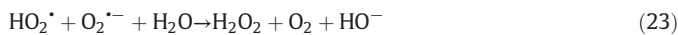
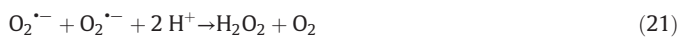
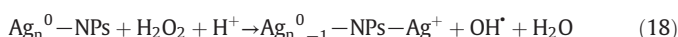
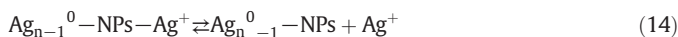
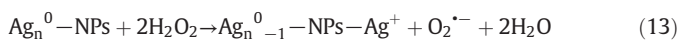
[t-BuOH] mol L ⁻¹	[H ₂ O ₂] mol L ⁻¹	Thiourea mol L ⁻¹	pH	% PCBA removal
0	0.383	0	3.0	85
1×10^{-3}	0.383	0	3.0	80
1×10^{-2}	0.383	0	3.0	70
1×10^{-1}	0.383	0	3.0	24
1×10^{-1}	0.196	0	3.0	42
0	0.383	0	3.0	85
0	0.383	1×10^{-3}	3.0	37
0	0.383	1×10^{-2}	3.0	19
0	0.383	1×10^{-1}	3.0	28

radicals are generated (Reaction (13)) during AgNP oxidation by H₂O₂ and can in turn react with Ag⁺, giving rise to nanoparticle aggregation in the medium (Fig. 4) (Reactions (15) and (17)), thereby reducing the number of nanoparticles present accessible to the hydrogen peroxide (He et al., 2011); ii) the superoxide radical formed can react with itself by Reaction (21), whose rate decreases at low pH values (Bielski and Allen, 1977; Bielski et al., 1985), passing from $2.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at pH = 5.0 to $2.0 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at pH = 3.0, favoring the reduction of Ag⁺ and therefore the nanoparticle aggregation process; and iii) the reaction rate between H₂O₂ and AgNPs decreases with decreasing pH (D. He et al., 2012; Wang et al., 2013). The results obtained at acid pH were confirmed by analyzing the variation of H₂O₂ concentrations in the absence and presence of AgNPs, observing that the H₂O₂ concentrations were similar in both situations. This indicates the low reactivity of H₂O₂ at pH = 3.0. All of these factors contribute to the generation of a reduced Ag⁺ concentration on the surface of the material at acid pH, which hinders the halide removal process.

The morphology of the silver nanoparticles at acidic pH was observed by HRSEM, (Fig. 5a). It was observed an agglomeration of silver nanoparticles at pH = 3; this could be the main reason because at acid pH the sistem Ag-NPs/H₂O₂ show lower ability for removal halide from water, and H₂O₂ cannot react with Ag-NPs. In contrast, Fig. 5b shows HRSEM images of silver nanoparticle at pH = 12; and it is observed that at this pH value AgNPs are not agglomerated. Then, higher solution pH values favor the reaction between H₂O₂ and AgNPs (Wang et al., 2013).

Additionally, the balance shown in Reaction (20) is shifted rightwards at higher pH, increasing the concentration of superoxide radicals, which hinders the nucleation reaction (Reactions (15) and (17)). Finally, the rise in pH increases the concentration in the medium of the superoxide anion, which is more reactive with AgNPs (D. He et al., 2012). As shown in Fig. 3 at pH = 6.95 Ag-NPs can be oxidized, however at pH = 12.26 Ag-NPs can be reformed by superoxide radical. This was corroborated by analyzing the variation in Ag⁺ concentration in the medium in the absence of halides (Fig. 4) as a function of the medium pH (pH = 3.0, 6.95 and 12.26).

As a summary, the effect of the solution pH on the reaction mechanism between H₂O₂ and AgNPs can be explained by Reactions (13)–(25).



Finally, to corroborate the formation of Ag halide precipitates on the nanoparticle surface we show, as an example, the presence of AgCl on the AgNP surface by Variable Pressure Scanning Electron Microscopy (VPSEM) (Fig. 6a and b) and by Energy Dispersive X-ray Microanalysis (EDXM) (Fig. 6c). Similar results were obtained for Br-AgNP.

3.3. Radicals formed during halide removal by AgNPs and H₂O₂

3.3.1. Role of OH• radical

To determine the role of the OH• radical in halide removal from waters, its concentration in the medium was studied by analysis of pCBA and t-BuOH degradation under different experimental conditions (Fig. 7a and b). The increase in t-BuOH concentration reduced the percentage PCBA degradation, confirming the generation of OH• radicals during the process of Ag(0) oxidation into Ag(I) by H₂O₂. The role of H₂O₂ in OH• radical generation was determined by conducting PCBA degradation experiments in the presence of AgNPs and rising concentrations of H₂O₂ (Fig. 7).

The results in Fig. 7 show that the percentage PCBA degradation decreased at higher H₂O₂ concentrations. When the H₂O₂ concentration in the medium is very high, the OH• radical reacts with the H₂O₂ present

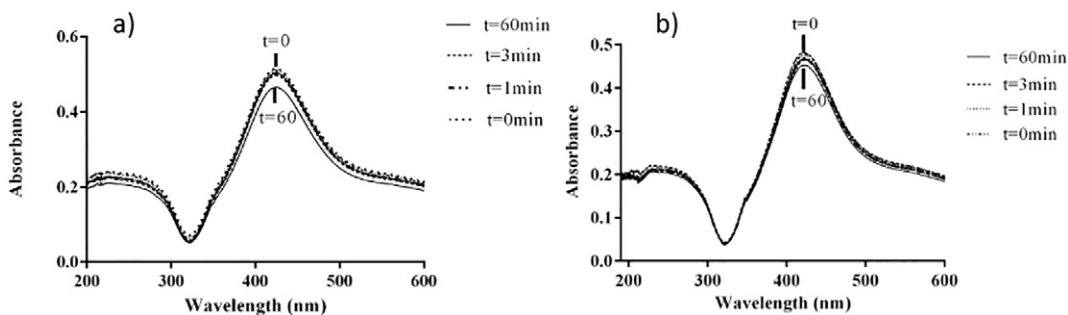
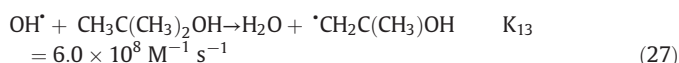


Fig. 8. a) Absorption spectrum of AgNPs in the presence of H₂O₂ at different time points. $[NPs-Ag] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, b) absorption spectrum of AgNPs in the presence of TNM at different time points. $[NPs-Ag] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[TNM] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $pH = 9.5$.

(Reaction (19)), hampering its reaction with the PCBA in the medium. Hence, the results presented in Fig. 7 confirm the generation of OH• radicals in the medium when the AgNP/H₂O₂ system is used for halide removal from waters.

After confirming the generation of OH• radicals during Ag oxidation, we analyzed the role of pH in this process and the possible generation of other radicals. Thus, the generation of OH• radicals at pH = 3.0 was analyzed by determining the concentration of PCBA in the presence of different concentrations of radical scavengers such as t-BuOH and thiourea. Both react with OH•, H•, and e⁻_{aq} radicals, although t-BuOH reacts faster with OH• radicals, while thiourea is an effective scavenger of all three radicals (Reactions (26)). Table 1 exhibits the results obtained for PCBA degradation with different amounts of t-BuOH and thiourea.

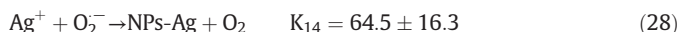


As shown in Table 1, the percentage PCBA removal was 85% in the absence of t-BuOH versus 24% in the presence of $1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ t-BuOH and 28% in the presence $1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ thiourea.

Hence, PCBA removal was reduced with a higher t-BuOH concentration. Comparison of results obtained in the presence of thiourea with those obtained in the presence of t-BuOH shows that PCBA removal efficacy is lesser in the presence of thiourea. This confirms that PCBA is degraded by the AgNP/H₂O₂ system via other reaction pathways in which OH• and H• radicals intervene (Kelner et al., 1990).

The presence of superoxide and hyperoxide radicals was determined by AgNP oxidation experiments in the presence of TNM, which acts as superoxide radical scavenger Reaction (8) avoiding the reduction of Ag(I) to Ag(0) by these radicals. Fig. 8a depicts the absorbance spectrum of AgNPs at different exposure times in the presence of H₂O₂, showing that there is no reduction in their absorption spectrum. Likewise, Fig. 8b depicts the AgNP absorption spectrum in the presence of TNM at different times, confirming that TNM is not capable of oxidizing the AgNPs.

Fig. 9 depicts the AgNP absorbance spectrum for different exposure times in the presence of TNM and H₂O₂. It can be observed that AgNP absorbance decreased with exposure time, confirming that AgNPs are oxidized into Ag(I) when TNM quenches with O₂^{-•}, avoiding their regeneration. This indicates that the peroxide can decompose via hydroperoxide, generating the superoxide radical, which reacts with TNM when present, preventing regeneration of the nanoparticles according to the following Reactions (8)–(28).



3.4. Influence of tannic acid (TAN) and chloride concentrations on bromide removal

Two highly important parameters that can considerably modify the effectiveness of the AgNP/H₂O₂ system to remove bromide from waters are: i) the presence of chloride ions that compete for active Ag(I) sites; and ii) the presence of dissolved organic matter that can be adsorbed on the surface of the AgNPs, thereby blocking the surface and hindering the access of bromide ions to active surface sites. These aspects were evaluated by studying the removal of bromide in the presence of chloride or TAN, as model compound of DOM. The results are shown in Table 2, which shows that the presence of Cl⁻ slightly reduced the percentage Br⁻ removal. On the other hand, the presence of TAN in the range 10^{-3} to $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, reduced the percentage bromide removal from 48% to 14%. In the absence of TAN, this percentage was 69%. These results indicate that TAN reduces the efficacy of the treatment.

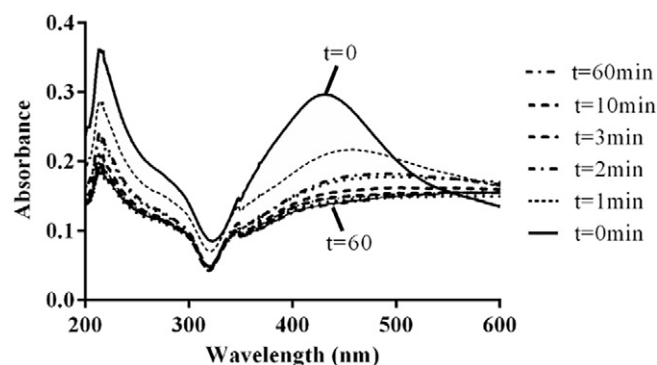


Fig. 9. Absorbance spectrum of AgNPs in the presence of TNM and H₂O₂ at different reaction times. [NPs-Ag] = $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, [H₂O₂] = $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, [TNM] = $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, pH = 9.5.

4. Regeneration of Ag-NPs by solar radiation and UV radiation

The selection of a material be determined not only for its effectiveness but also for its regeneration and reuse since this factor will determine the applicability of this material at higher scale. The regeneration of AgNPs exhausted was performed by solar radiation and UV radiation because the noble metal nanoparticles plasmon resonance show the visible region caused by the collective oscillations of electrons from the surface (Papavassiliou, 1979; Mock et al., 2002; Djuhana et al., 2016; Huang et al., 2014), therefore, they can strongly absorb UV-visible light, showing properties that are totally different from bulk materials (Schürch et al., 2002; Nehl et al., 2006).

Fig. 10 shows the removal efficiency of AgNPs exhausted with bromide, as an example, after several regeneration cycles with UV radiation and solar radiation. The results obtained shown that the regeneration of the silver nanoparticle is more effective with UV radiation than solar radiation due to UV radiation is more energetic. Similar results were obtained with AgNPs exhausted with chloride. During exposure of a photosensitive material (silver halide) occurs concisely oxidation halide ion to hypohalous acid and reduction of Ag(I) to Ag(0). Therefore, the AgNPs can be regenerated in the presence of sunlight or UV radiation by Reactions (29) and (30). In Fig. 1 the absorption spectrum of the Ag-NPs shown, thus confirming that have absorbance in the UV-visible region. It is interesting to note that recover efficiency is constant each adsorption/regeneration cycle.



5. Toxicity of AgNPs

Comparative studies of nanoscale and microscale materials are important because the intrinsic characteristics of NPs may be directly related to their toxicity, especially metal-based nanomaterials, may be

Table 2
Influence of chloride and TAN concentrations on bromide removal from waters.

[Br ⁻] mol L ⁻¹	[H ₂ O ₂] mol L ⁻¹	[TAN] mol L ⁻¹	[Cl ⁻] mol L ⁻¹	% Br ⁻ removed
0.03	0.06	0	0	69.55
0.03	0.06	0	1×10^{-3}	68.86
0.03	0.06	0	1×10^{-2}	65.56
0.03	0.06	0	1×10^{-1}	68.87
0.03	0.06	1×10^{-3}	0	48.30
0.03	0.06	1×10^{-2}	0	21.45
0.03	0.06	1×10^{-1}	0	14.20

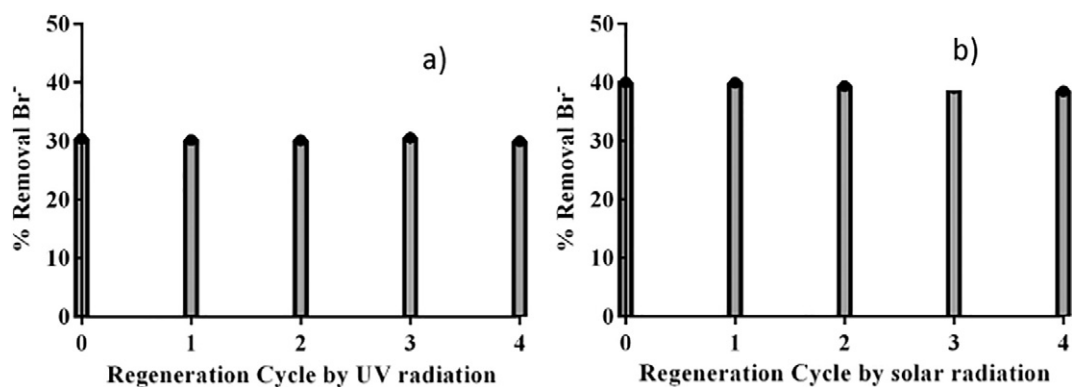


Fig. 10. Regeneration of AGNPs exhausted with bromide by a) UV radiation (90 min). b) Solar radiation (90 min); $[\text{Ag-NPs}] = 100 \text{ ppm}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Br}^-] = 1 \times 10^4 \text{ mol L}^{-1}$.

related to their toxicity (Ribeiro et al., 2013), recent studies using silver nanoparticles have demonstrated a broad range of antimicrobial activity against several gram positive pathogenic bacteria such as *Staphylococcus aureus* and *Vibrio fischeri* (Petruș et al., 2011; Binaeian et al., 2012; Safekordi et al., 2012; Heinlaan et al., 2008).

A comparative evaluation of acute toxicity of synthesized nano-silvers using two different procedures (biological and chemical reduction methods) and silver ions on bacteria *Vibrio fischeri* was investigated (Binaeian et al., 2012) the toxicity decrease in the following order: silver ion \gg silver nanoparticle. Recently demonstrated that ROS production plays a key role in the toxicity of transition metals (Knauer and Knauer, 2008).

Silver nanoparticle toxicity was measured using the *Vibrio fischeri* bacteria test. Results were expressed as percentage inhibition of bioluminescence after 30 min exposure time at 25 °C. The results obtained are shown in Fig. 11. The result show that high concentration silver nanoparticle are toxic, reaching at 100% of bacterial inhibition at a $[\text{Ag-NPs}]$ of 100 mg/L. The results obtained are similar to those observed by other authors (Binaeian et al., 2012; Knauer and Knauer, 2008).

6. Conclusions

These results demonstrate that the AgNP/ H_2O_2 system is effective to remove bromide and chloride from waters. This is due to the selective precipitation of AgCl and AgBr on the surface of the AgNPs. The halide removal process was less effective at pH 3, removing only 49% of the initial chloride concentration and 69% of the initial bromide concentration. The optimal H_2O_2 and AgNP concentrations depend on the halide considered.

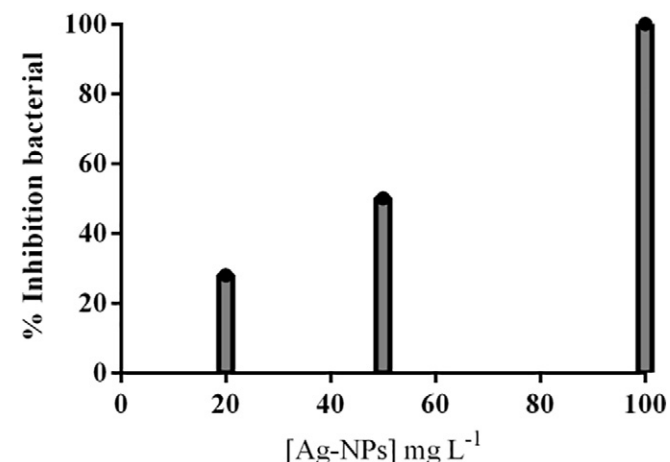


Fig. 11. Bacterial inhibition and Ag-NPs.

The formation of OH^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$ radicals was detected during the oxidation of Ag(0) into Ag(I), and the reaction mechanism by which the AgNPs act on halide ion removal from waters was determined, being a function of the solution pH.

The presence of NaCl ($[\text{NaCl}] = 10^{-3}$ to $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) on matrix solution during AgBr precipitation slightly reduced the efficacy of bromide removal from the medium due to the precipitation of AgCl on the AgNP surface; the presence of organic matter ($[\text{TAN}] = 10^{-3}$ to $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) also markedly reduces the efficacy of AgNPs to remove bromide ions by acting as radical scavenger.

Regeneration of AgNPs exhausted with halides can be carried out by simulated solar and UV (254 nm) radiation recovering 100% of the halide removal capacity of AgNPs.

The result shows that high concentration silver nanoparticle presents toxicity measured by *Vibrio fischeri* assay, reaching at 100% of bacterial inhibition at a Ag-NPs dose of 100 mg/L.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.144>.

References

- Arnold, B.F., Colford, J.M., 2007. Treating water with chlorine at point-of-use to improve water quality and reduce child diarrhea in developing countries: a systematic review and meta-analysis. *Am.J.Trop. Med. Hyg.* 76, 354–364.
- Baga, A.N., Johnson, G.R.A., Nazhat, N.B., Saadalla-Nazhat, R.A., 1988. A simple spectrophotometric determination of hydrogen peroxide at low concentrations in aqueous solution. *Anal. Chim. Acta* 204, 349–353.
- Bielski, B.H.J., Allen, A.O., 1977. Mechanism of the disproportionation of superoxide radicals. *J. Phys. Chem.* 81, 1048–1050.
- Bielski, B.H.J., Cabelli, D.E., Arudi, R.L., Ross, A.B., 1985. Reactivity of $\text{HO}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$ radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 14, 1041–1100.
- Binaeian, E., Rashidi, A., Attar, H., 2012. Toxicity study of two different synthesized silver nanoparticles on bacteria *Vibrio fischeri*. *World Acad. Sci. Eng. Technol.* 67, 1219–1225.
- Bitton, G., 2014. Drinking water disinfection. *Microbiology of Drinking Water*. John Wiley & Sons, Inc., pp. 65–90.
- Bond, T., Huang, J., Graham, N.J.D., Templeton, M.R., 2014. Examining the interrelationship between DOC, bromide and chlorine dose on DBP formation in drinking water - a case study. *Sci. Total Environ.* 470–471, 469–479.
- E. Communities, 1998. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption, in: O.J.o.t.E. Communities (Ed.). Off. J. Eur. Communities 22.
- Cowman, G.A., Singer, P.C., 1995. Effect of bromide ion on haloacetic acid speciation resulting from chlorination and chloramination of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 30, 16–24.
- Djuhana, D., Putra, M.H., Imawan, C., Fauzia, V., Harmoko, A., Handayani, W., Ardani, H., 2016. Numerical study of the plasmonic resonance sensitivity silver nanoparticles coated polyvinyl alcohol (PVA) using Bohren-Huffman-Mie (BHMie) approximation. *AIP Conf. Proc.* 1729, 020023.
- García-Villanova, R.J., Oliveira Dantas Leite, M.V., Hernández Hierro, J.M., de Castro Alfageme, S., García Hernández, C., 2010. Occurrence of bromate, chlorite and chlorate in drinking waters disinfected with hypochlorite reagents. Tracing their origins. *Sci. Total Environ.* 408, 2616–2620.

- Glaze, W.H., Andelman, J.B., Bull, R.J., Conolly, R.B., Hertz, C.D., Hood, R.D., Pegram, R.A., 1993. Determining health risks associated with disinfectants and disinfection by-products: research needs. *J. Am. Water Works Assoc.* 53–56.
- He, D., Jones, A.M., Garg, S., Pham, A.N., Waite, T.D., 2011. Silver nanoparticle – reactive oxygen species interactions: application of a charging – discharging model. *J. Phys. Chem. C* 115, 5461–5468.
- He, D., Garg, S., Waite, T.D., 2012a. H_2O_2 -mediated oxidation of zero-valent silver and resultant interactions among silver nanoparticles, silver ions, and reactive oxygen species. *Langmuir* 28, 10266–10275.
- He, W., Zhou, Y.-T., Wamer, W.G., Boudreau, M.D., Yin, J.-J., 2012b. Mechanisms of the pH dependent generation of hydroxyl radicals and oxygen induced by Ag nanoparticles. *Biomaterials* 33, 7547–7555.
- Heeb, M.B., Criquet, J., Zimmermann-Steffens, S.G., von Gunten, U., 2014. Oxidative treatment of bromide-containing waters: formation of bromine and its reactions with inorganic and organic compounds – a critical review. *Water Res.* 48, 15–42.
- Heinlaan, M., Ivask, A., Blinova, I., Dubourguier, H.-C., Kahru, A., 2008. Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO and TiO₂ to bacteria *Vibrio fischeri* and crustaceans *Daphnia magna* and *Thamnocephalus platyurus*. *Chemosphere* 71, 1308–1316.
- Hua, G., Reckhow, D.A., Kim, J., 2006. Effect of bromide and iodide ions on the formation and speciation of disinfection byproducts during chlorination. *Environ. Sci. Technol.* 40, 3050–3056.
- Huang, Y.F., Zhang, M., Zhao, L.B., Feng, J.M., Wu, D.Y., Ren, B., Tian, Z.Q., 2014. Activation of oxygen on gold and silver nanoparticles assisted by surface plasmon resonances. *Angew. Chem. Int. Ed.* 53, 2353–2357.
- Jeong, C.H., Wagner, E.D., Siebert, V.R., Anduri, S., Richardson, S.D., Daiber, E.J., McKague, A.B., Kogevinas, M., Villanueva, C.M., Goslan, E.H., Luo, W., Isabelle, L.M., Pankow, J.F., Grazuleviciene, R., Cordier, S., Edwards, S.C., Righi, E., Nieuwenhuijsen, M.J., Plewa, M.J., 2012. Occurrence and toxicity of disinfection byproducts in European drinking waters in relation with the HIWATE epidemiology study. *Environ. Sci. Technol.* 46, 12120–12128.
- Jones, A.M., Garg, S., He, D., Pham, A.N., Waite, T.D., 2011. Superoxide-mediated formation and charging of silver nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* 45, 1428–1434.
- Kampioti, A.A., Stephanou, E.G., 2002. The impact of bromide on the formation of neutral and acidic disinfection by-products (DBPs) in Mediterranean chlorinated drinking water. *Water Res.* 36, 2596–2606.
- Kelner, M., Bagnell, R., Welch, K., 1990. Thioureas react with superoxide radicals to yield a sulfhydryl compound. Explanation for protective effect against paraquat. *J. Biol. Chem.* 265, 1306–1311.
- Kim, H.-C., Yu, M.-J., 2005. Characterization of natural organic matter in conventional water treatment processes for selection of treatment processes focused on DBPs control. *Water Res.* 39, 4779–4789.
- Knauer, S., Knauer, K., 2008. The role of reactive oxygen species in copper toxicity to two freshwater green ALGAE1. *J. Phycol.* 44, 311–319.
- Lazić, Ž.R., 2004. Design and analysis of experiments: sections 2.1–2.2. Design of Experiments in Chemical Engineering. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp. 157–262.
- Li, A., Zhao, X., Mao, R., Liu, H., Qu, J., 2014. Characterization of dissolved organic matter from surface waters with low to high dissolved organic carbon and the related disinfection byproduct formation potential. *J. Hazard. Mater.* 271, 228–235.
- Magazinovic, R.S., Nicholson, B.C., Mulcahy, D.E., Davey, D.E., 2004. Bromide levels in natural waters: its relationship to levels of both chloride and total dissolved solids and the implications for water treatment. *Chemosphere* 57, 329–335.
- Mock, J.J., Barbic, M., Smith, D.R., Schultz, D.A., Schultz, S., 2002. Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. *J. Chem. Phys.* 116, 6755–6759.
- Nehl, C.L., Liao, H., Hafner, J.H., 2006. Optical properties of star-shaped gold nanoparticles. *Nano Lett.* 6, 683–688.
- Papavassiliou, G.C., 1979. Optical properties of small inorganic and organic metal particles. *Prog. Solid State Chem.* 12, 185–271.
- Payment, P., Siemiatycki, J., Richardson, L., Renaud, G., Franco, E., Prevost, M., 1997. A prospective epidemiological study of gastrointestinal health effects due to the consumption of drinking water. *Int. J. Environ. Health Res.* 7, 5–31.
- Petrus, E., Chai, L.C., Anyi, U., Robin, T., Elexson, N., Chai, L.F., Radu, S., 2011. A study on the minimum inhibitory concentration and minimum bactericidal concentration of nano-colloidal silver on food-borne pathogen. *Int. Food Res. J.* 18, 55–66.
- Ribeiro, J., DaBoit, K., Flores, D., Kronbauer, M.A., Silva, L.F., 2013. Extensive FE-SEM/EDS, HR-TEM/EDS and ToF-SIMS studies of micron-to nano-particles in anthracite fly ash. *Sci. Total Environ.* 452, 98–107.
- Richardson, S.D., 2012. Environmental mass spectrometry: emerging contaminants and current issues. *Anal. Chem.* 84, 747–778.
- Richardson, S.D., Thruston Jr., A.D., Caughran, T.V., Chen, P.H., Collette, T.W., Schenck, K.M., Lykins Jr., B.W., Rav-Acha, C., Glezer, V., 2000. Identification of new drinking water disinfection by-products from ozone, chlorine dioxide, chloramine, and chlorine. *Environmental Challenges*. Springer, pp. 95–102.
- Richardson, S.D., Plewa, M.J., Wagner, E.D., Schoeny, R., DeMarini, D.M., 2007. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research. *Mutat. Res. Rev. Mutat. Res.* 636, 178–242.
- Richardson, S.D., Fasano, F., Ellington, J.J., Crumley, F.G., Buettner, K.M., Evans, J.J., Blount, B.C., Silva, L.K., Waite, T.J., Luther, G.W., McKague, A.B., Miltner, R.J., Wagner, E.D., Plewa, M.J., 2008. Occurrence and mammalian cell toxicity of iodinated disinfection byproducts in drinking water. *Environ. Sci. Technol.* 42, 8330–8338.
- Roccaro, P., Korshin, G.V., Cook, D., Chow, C.W.K., Drikas, M., 2014. Effects of pH on the speciation coefficients in models of bromide influence on the formation of trihalo-methanes and haloacetic acids. *Water Res.*
- Rook, J.J., 1974. Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *J. Water Treat. Exam.* 23, 234–243.
- Sadiq, R., Rodriguez, M.J., 2004. Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: a review. *Sci. Total Environ.* 321, 21–46.
- Safekordi, A., Attar, H., Binaeian, E., 2012. Study on toxicity of manufactured nanoparticles to bacteria *Vibrio fischeri* using homemade luminometer. ICCEES '2012, pp. 60–65.
- Schürch, D., Currao, A., Sarkar, S., Hodes, G., Calzaferri, G., 2002. The silver chloride photoanode in photoelectrochemical water splitting. *J. Phys. Chem. B* 106, 12764–12775.
- Sharma, V.K., Zboril, R., McDonald, T.J., 2014. Formation and toxicity of brominated disinfection byproducts during chlorination and chloramination of water: a review. *J. Environ. Sci. Health B* 49, 212–228.
- Szabo, J., Minamyer, S., 2014. Decontamination of biological agents from drinking water infrastructure: a literature review and summary. *Environ. Int.* 72, 124–128.
- Valero, F., Arbós, R., 2010. Desalination of brackish river water using electro dialysis reversal (EDR): control of the THMs formation in the Barcelona (NE Spain) area. *Desalination* 253, 170–174.
- Villanueva, C.M., Kogevinas, M., Cordier, S., Templeton, M.R., Vermeulen, R., Nuckols, J.R., Nieuwenhuijsen, M.J., Levallois, P., 2014. Assessing exposure and health consequences of chemicals in drinking water: current state of knowledge and research needs. *Environ. Health Perspect.* 122, 213–221.
- Wang, G.-L., Zhu, X.-Y., Dong, Y.-M., Jiao, H.-J., Wu, X.-M., Li, Z.-J., 2013. The pH-dependent interaction of silver nanoparticles and hydrogen peroxide: a new platform for visual detection of iodide with ultra-sensitivity. *Talanta* 107, 146–153.
- Xiangru, Z., Shinya, E., Roger, A.M., Michael, J.P., 2000. Characterization and comparison of disinfection by-products of four major disinfectants. *Natural Organic Matter and Disinfection By-products*. American Chemical Society, pp. 299–314.
- Zong, W., Sun, F., Sun, X., 2013. Evaluation on the generative mechanism and biological toxicity of microcystin-LR disinfection by-products formed by chlorination. *J. Hazard. Mater.* 252–253, 293–299.