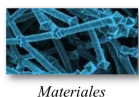


Este artículo puede ser usado únicamente para uso personal o académico. Cualquier otro uso requiere permiso del autor o editor.

El siguiente artículo fue publicado en *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 16(2), 605-616 (2017); y lo puede consultar en <http://www.rmiq.org/>



EVALUACIÓN DE MINERALES DE HIERRO NATURALES COMO POSIBLES COLECTORES DE ARSÉNICO Y FLUORURO

EVALUATION OF NATURAL IRON MINERAL AS POSSIBLE COLLECTORS OF ARSENIC AND FLUORIDE

K. Ramirez-Muñiz y J.R. Rangel-Mendez*

División de Ciencias Ambientales, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. Camino a la presa San José 2055 Col Lomas 4ta Sección, C.P. 78216 San Luis Potosí, S.L.P., México.

Recibido 28 de octubre de 2016; Aceptado 30 de enero de 2017

Resumen

En este trabajo se caracterizó y evaluó la remoción de arsénico y fluoruro sobre óxidos de hierro naturales de bajo y alto contenido de Fe, colectados de las principales minas de hierro en operación en México. De los seis materiales evaluados, dos interactúan eficientemente con arsénico y fluoruro. Las isotermas de adsorción de ambos aniones ajustan por el modelo de Langmuir, y las cinéticas de adsorción son lentas para ambos aniones. Se evaluó el efecto de la presencia de arsénico en la capacidad de adsorción de fluoruro, y viceversa. Además, se determinó el efecto del pH y de los aniones coexistentes en agua natural sobre la capacidad de adsorción de arsénico y fluoruro sobre los óxidos de hierro naturales.

Palabras clave: óxidos de hierro naturales, arsénico, fluoruro, adsorción, cinética.

Abstract

Natural iron oxides of low and high Fe content were characterized and evaluated to remove arsenic and fluoride from water. These iron oxides were collected from the main iron ore mines in operation in Mexico. Of the six materials evaluated, two effectively interacted with arsenic and fluoride. Adsorption isotherms of both anions adjusted to the Langmuir model, and adsorption kinetics for both anions were slow. The effect of the presence of arsenic in the fluoride adsorption capacity, and vice versa, was evaluated. Moreover, the effect of pH and the presence of coexisting anions in natural water were determined on the adsorption capacity of arsenic and fluoride on natural iron oxides.

Keywords: natural iron oxides, arsenic, fluoride, adsorption, kinetics.

1 Introducción

La contaminación de aguas subterráneas por arsénico y fluoruro es un problema que se encuentra presente a nivel mundial. Países como China, Argentina, México, Pakistan (Jing y col., 2012), Australia, Japón, Corea y Chile han reportado la presencia de altas concentraciones de ambos aniones en sus aguas subterráneas (Ahn, 2012; Yoshizuka y col., 2010). En las aguas subterráneas poco profundas las concentraciones de arsénico y fluoruro oscilan de 10 a 5300 $\mu\text{g L}^{-1}$ y de 51 a 7340 mg L^{-1} , respectivamente (Nicolli y col., 2012), valores que exceden los límites permisibles por la Organización Mundial de la Salud (OMS). La exposición a arsénico y fluoruro trae serios problemas de salud como gangrena, cáncer y fluorosis dental

y esquelética (Alarcón-Herrera y col., 2013). Las tecnologías que permiten la remoción simultánea de arsénico y fluoruro, son esencialmente las empleadas para la remoción individual de los aniones, como son la filtración con membranas (Nevarez y col., 2011), coagulación (Pinon-Miramontes y col., 2003) y adsorción (Rathore y col., 2016). Sin embargo cada uno tiene sus ventajas y desventajas. La adsorción es una de las tecnologías que ofrece grandes beneficios, debido a que es un proceso de bajo costo, flexible, de diseño simple y alta eficiencia (Vences-Álvarez y col., 2015). Entre los materiales que se han empleado para la remoción simultánea de arsénico y fluoruro están; alúmina activada (Li y col., 2011), carbón activado (Jing y col., 2012), hidróxidos de hierro

* Corresponding author. E-mail: rene@ipicyt.edu.mx

(Streat y col., 2008), zeolitas (Pérez-Escobedo y col., 2016) y goethita (Tang y col., 2010). Sin embargo, la selectividad es poca puesto que los aniones presentan afinidad por los mismos sitios de adsorción sobre la superficie de la mayoría de los adsorbentes. Una alternativa, es la síntesis de materiales híbridos como los óxidos de Fe-Ce (Zhang y col., 2010) y los polímeros dopados con Fe y Al (Kumar y col., 2011), no obstante, estos materiales tienen la desventaja de ser costosos. Los óxidos de hierro naturales son materiales ampliamente distribuidos en la naturaleza, de bajo costo y eficientes para la remoción de aniones. Los más empleados en la remoción de arsénico son goethita (FeOOH) (García Sanchez y col., 1999; Gimenez y col., 2007; Mohan y Pittman, 2007), hematita (Fe₂O₃) (Zhang y col., 2004; Singh y col., 1996), magnetita (Fe₃O₄) (Gimenez y col., 2007) y siderita (FeCO₃) (H. Guo y col., 2007). Sin embargo, poco se ha evaluado la factibilidad de implementar óxidos de hierro naturales como colectores y/o adsorbentes de fluoruro así como en la remoción simultánea de arsénico y fluoruro. Por lo tanto, este trabajo se enfoca en caracterizar y evaluar la factibilidad de implementar los óxidos de hierro naturales en la remoción de arsénico y fluoruro, a su vez se evalúa el efecto de aniones coexistentes sobre la capacidad de adsorción.

2 Metodología

2.1 Materiales

Los óxidos de hierro naturales evaluados en este trabajo fueron colectados de las principales minas de hierro en México en operación. Fueron identificados como Ox-A, Ox-B, Ox-C, Ox-D, Ox-E, y Ox-M. El tamaño de partícula de la muestra fue determinada por medio de tamices o mallas. El tamaño de partícula para Ox-A, Ox M y Ox-B fue de 500 a 850 μm . Para Ox-C y Ox-D fue menor a 250 μm y para Ox-E fue de 250 a 500 μm . Los óxidos de hierro naturales fueron lavados para eliminar las partículas más finas y después fueron secadas en una estufa a 60 °C por 24 hr. Todos los reactivos químicos utilizados en este estudio fueron grado reactivo: Na₂HAsO₄·7H₂O (Sigma-Aldrich), NaF (Fermont), NaCl, NaOH, HCl (J.T. Baker). Para preparar las soluciones del sistema arsénico y fluoruro se utilizó agua desionizada, la cual se obtuvo a partir de un destilador marca Felisa, modelo FE-399; para después ser pasada por desionizador marca Thermo scientific,

modelo EASYPURE II, con cartuchos de resinas de intercambio iónico y carbón activado, de donde se obtiene agua desionizada con una resistividad de 18.2 M Ω /cm.

2.2 Caracterización física y química

Para determinar la composición química de los óxidos de hierro, a 20 mg de muestra se le agregan 20 mL de una solución ácida conocida como agua regia (HNO₃:HCl: 1:3) y se llevó a sequedad total en una parrilla eléctrica. La muestra se deja enfriar hasta temperatura ambiente y después se disuelve en 20 mL de HCl y se calentó hasta ebullición por 5 minutos. Inmediatamente después se vacía el contenido en un matraz de 200 mL y se afora con agua desionizada. Una alícuota de la muestra se lleva a análisis químico por espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente ICP-OES (Varian 730-ES).

Para medir la estabilidad química de las muestras en solución acuosa 20 mg de la muestra de óxidos de hierro se contactaron con 20 mL de agua desionizada, se mantuvieron en agitación a 110 rpm por 24 horas. Después se realizó un análisis químico del sobrenadante por ICP-OES, para determinar la concentración de los elementos presentes a partir de la curva de calibración multielemental (High Purity Epa 200.7).

Con la finalidad de conocer las fases cristalinas presentes en los óxidos de hierro naturales se utilizó la técnica de difracción de rayos X (DRX). Este análisis se realizó en un difractómetro Smartlab Rigaku con una radiación de CuK α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). La muestra fue molida hasta un tamaño fino (malla -400). Los difractogramas se obtuvieron bajo las siguientes condiciones de trabajo: un rango de 2 θ de 15 a 90° y step size de 0.01. Mediante el software Rigaku PDXL (Version 2.4.2.0) y la base de datos ICDD (PDF-4+2015 RDB) del difractograma se identificaron las fases cristalinas presentes.

Un equipo de fisisorción de nitrógeno de la marca Micromeritics modelo ASAP 2020 se utilizó para determinar el área específica de los óxidos de hierro naturales, previo al análisis 500 mg de los óxidos de hierro fueron secados en una estufa a 60°C por 24 horas.

La distribución de carga en la superficie de los óxidos de hierro y punto de carga cero (PCC) se obtuvo con un equipo de titulación automática Metler Toledo (PL70), siguiendo la siguiente metodología; 50 mg de muestra se pusieron en contacto con 50 mL de

una solución de NaCl 0.1M y el pH se ajustó a 12 con NaOH 0.1 M, se mantiene en agitación por 24 horas, para garantizar que se alcanzó el equilibrio. Después la muestra es purgada con N₂ gas y mantenida en agitación por 30 minutos. La titulación se lleva a cabo con HCl 0.1 M bajo una atmósfera de nitrógeno para evitar interferencias por el CO₂. Además se realizaron titulaciones sin la adición del material (blancos). La cantidad de ion liberado se calculó con la siguiente ecuación:

$$IR = \frac{C(V_m - V_b)}{m} \quad (1)$$

Donde IR es el ion liberado (mol g⁻¹), V_m es el volumen necesario para alcanzar cierto valor de pH (mL), V_b es el volumen necesario del blanco para alcanzar cierto valor de pH (mL), m es el peso de muestra (g) y C es la concentración del electrolito (mol L⁻¹). El PCC es el pH en el cual la suma total de las cargas positivas y negativas en la superficie es igual a cero.

2.3 Isotermas de adsorción

Primeramente se preparó un estándar de arsénico a partir de Na₂HAsO₄ 7H₂O de 50 mg L⁻¹, del cual se tomaron alícuotas para preparar las soluciones concentraciones en el rango de μg L⁻¹. Adicionalmente, se preparó un estándar de fluoruro a partir de NaF.

Para obtener los datos experimentales del equilibrio de adsorción de arsénico y fluoruro sobre los óxidos de hierro naturales se utilizó el método de adsorción en lote. En una incubadora a 25 °C se colocaron reactores con 50 mg del adsorbente y 0.04 L de solución de arsénico con una concentración inicial de 50 a 500 μg L⁻¹ de arsénico.

Durante la adsorción de arsénico sobre los óxidos de hierro naturales se mantuvo un pH constante de 7 agregando 0.01 mol L⁻¹ de HCl o NaOH. El tiempo para alcanzar el equilibrio fue de 240 horas a agitación constante (110 rpm). La solución fue analizada por ICP-OES.

Para las isotermas de adsorción de fluoruros sobre óxidos de hierro, se colocaron en los reactores 50 mg del adsorbente y 0.04 L de la solución de fluoruros a una concentración de 2.5 a 40 ppm. Se mantuvo el pH en 7 agregando 0.01 mol L⁻¹ de HCl o NaOH a una velocidad de agitación de 110 rpm hasta alcanzar el

equilibrio. La solución fue analizada por el método de ion selectivo (Thermo Electron Corp), usando un buffer regulador TISAB II.

2.4 Cinéticas de adsorción

Para determinar las cinéticas de adsorción se preparó una solución stock de fluoruros y/o arsénico a una concentración de 20 mg L⁻¹ y 500 μg L⁻¹, respectivamente, y se ajustó el pH inicial a 7. Posteriormente se adicionó 0.04 L de la solución de concentración conocida a los reactores (tubos falcón de polipropileno de 50 mL) que contenían 50 mg del material adsorbente, se colocaron dentro de una incubadora a 25 °C y 110 rpm. Se tomaron muestras a diferentes tiempos, y finalmente se analizó el contenido de adsorbato por el método mencionado con anterioridad.

3 Resultados y discusión

3.1 Caracterización física y química de los óxidos de hierro naturales

Es de destacar que el análisis químico de la digestión ácida de los óxidos de hierro reveló la presencia de Si, Mn, Na, P y Cu, entre otros elementos. Tabla 1 solo presenta el % w de algunos elementos que constituyen a los óxidos de hierro naturales. Las muestras Ox-M, Ox-A y Ox-E presentan el mayor contenido de hierro con un valor de 32, 54 y 50 %w, respectivamente. Mientras que el contenido para Ox-B, Ox-C y Ox-D fue menor del 16 w% Fe. El contenido de arsénico en las muestras oscila de 0.01 a 2.74 %w. En cuanto al elemento Mg el valor oscila de 0.03 a 0.31 %w. Klein y Hurbut (1993) reportan que es común encontrar hasta un 5% de Mg en goethita, así como trazas de Al y Mg en hematita.

La Fig. 1 muestra los patrones de difracción de rayos X para los óxidos de hierro naturales. Las muestras Ox-C, Ox-D y Ox-M presenta picos característicos de las fases cristalinas de hematita (PDF-01-089-0598), goethita (PDF-01-076-7156) y cuarzo (PDF-898934). La muestra Ox-A además de goethita y hematita presenta picos de Siderita (PDF-831764). La muestra Ox-M además de las fases ricas en hierro presenta picos característicos de diopside (PDF-01-071-0994).

Tabla 1. Composición química de los óxidos de hierro naturales.

Óxidos de hierro naturales	Composición química (%w)				
	Fe	As	Al	Ca	Mg
Ox-M	32	0.61	3.09	3.03	0.31
Ox-A	54	0.07	0.06	0.53	0.06
Ox-B	15.66	0.01	0	0.81	0.09
Ox-C	15.96	1.62	0	8.53	0.11
Ox-D	16	2.74	0	4.82	0.08
Ox-E	50.6	0.05	0.05	1.97	0.03

Tabla 2. Estabilidad química de los óxidos de hierro naturales en solución acuosa.

Óxidos de hierro naturales	Elementos de solución (mg L ⁻¹)					
	Fe	As	Al	Ca	Na	F ⁻
Ox-M	1.42	0.069	1.62	116.43	160.9	0
Ox-A	0.04	0.004	0.07	0.81	0.23	0
Ox-B	0.11	0.028	0.07	2.39	0.19	0
Ox-C	0.07	0.046	0.1	5.13	0.12	0
Ox-D	0.45	0.099	0.08	3.6	0.12	0
Ox-E	0.17	0.004	0.07	0.83	0.14	0
NOM-127-SSA1-1994	0.3	0.01	0.2	-	200	1.5

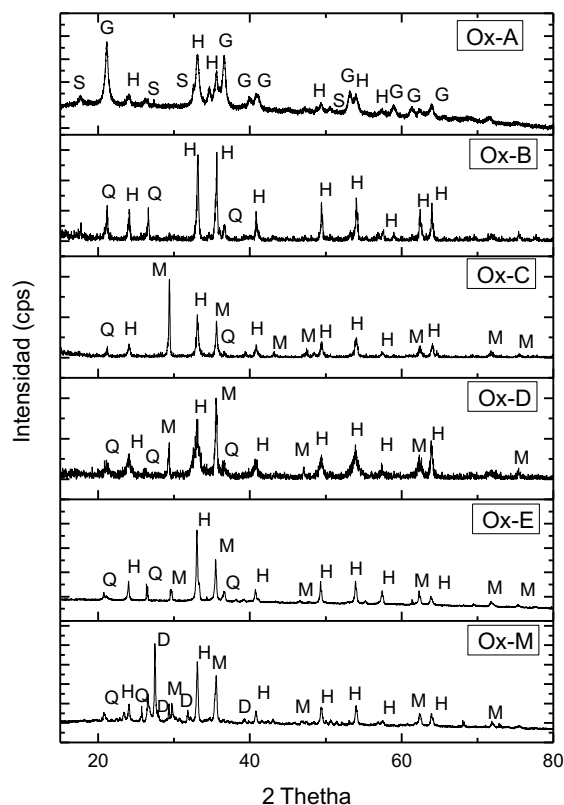


Fig. 1. Patrón de difracción de rayos X para los óxidos de hierro naturales los símbolos representan G (Goethita), H (Hematita), S (Siderita), D (Diópsido), Q (Quarzo) y M (Magnetita).

La forma de los picos característicos de la hematita en la muestra Ox-B son estrechos lo que podría asociarse con una alta cristalinidad de la muestra, lo que puede comprometer su capacidad de adsorción.

El conjunto de los resultados de difracción de rayos X y análisis químico de los óxidos de hierro, sugieren la presencia de fases amorfas así como carbonatos y sulfatos los cuales no fue posibles de cuantificar por estas técnicas.

El área específica fue de 10.2 a 23.5 m² g⁻¹ para Ox-A y Ox-E, respectivamente. Lo que concuerda con el trabajo de Zhang y col. (2004) quienes atribuyen la baja área específica en minerales a la pobre porosidad interna de los materiales.

3.2 Estabilidad en solución acuosa de los óxidos de hierro naturales

La Tabla 2 muestra resultados del análisis químico de la estabilidad en solución acuosa de los óxidos de hierro naturales comparados con la NOM-127-SSA1-1994. Las muestras Ox-M, Ox-B, Ox-C, Ox-D superan el límite permisible de 0.01 mg L⁻¹ de arsénico para aguas de uso y consumo humano. Mientras que la concentración de Fe permitida es superada para Ox-M y Ox-D. Los óxidos de hierro naturales contienen una variedad de contaminantes, probablemente esta es la razón por la que desprenden As y Fe al contacto con el agua. Sin embargo, las muestras Ox-A y Ox-E cumplen con lo estipulado por la norma.

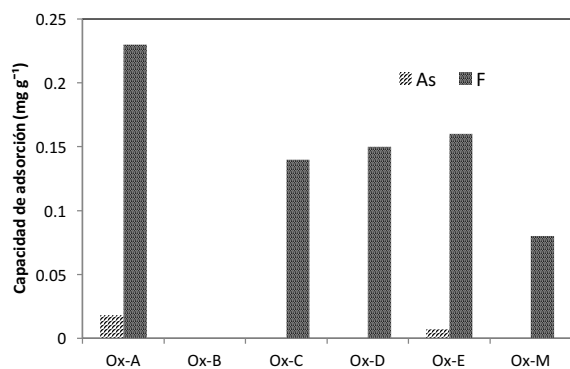


Fig. 2. Capacidad de adsorción de arsénico y fluoruro sobre los óxidos de hierro naturales, concentración inicial de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ y 2.5 mg L^{-1} , respectivamente a pH 7 y 25°C .

3.3 Adsorción de arsénico y fluoruro sobre los óxidos de hierro naturales

La Fig. 2 muestra la adsorción de arsénico y fluoruro para los óxidos de hierro naturales a una concentración inicial de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ y 2.5 mg L^{-1} , respectivamente a pH 7. Los datos experimentales muestran que las muestras Ox-A, Ox-C, Ox-D, Ox-E y Ox-M presentan capacidades de adsorción de fluoruros con un valor de 0.23, 0.14, 0.15, 0.16 y 0.08 mg g^{-1} . Únicamente Ox-A y Ox-E presentan capacidad de adsorción de arsénico, los demás óxidos de hierro incrementaron la concentración de arsénico en solución (estos datos no se muestran) debido a su inestabilidad química en solución acuosa. La muestra Ox-B no presenta capacidad de adsorción de los aniones debido probablemente a que las impurezas en el óxido de hierro natural bloquean el acceso del adsorbato a los sitios de adsorción, además el material es altamente cristalino. La diferencia en magnitud de las capacidades de adsorción de arsénico y fluoruros se deben a las condiciones experimentales. La muestra Ox-A y Ox-E presentan las mejores capacidades de adsorción lo que se puede atribuir a su porcentaje en contenido de Fe. Además, tienen la ventaja de que son lo suficientemente duros y su tamaño de partícula facilita su separación del efluente después del proceso de adsorción.

La capacidad de adsorción de arsénico y fluoruros sobre Ox-A y Ox-E en función de la concentración en el equilibrio de arsénico y fluoruros se muestra en la Fig. 3 y 4, respectivamente. Los datos experimentales ajustan por el modelo de Langmuir, lo que sugiere que el arsénico y el fluoruro son adsorbidos en la superficie de Ox-A y Ox-E en forma de monocapa.

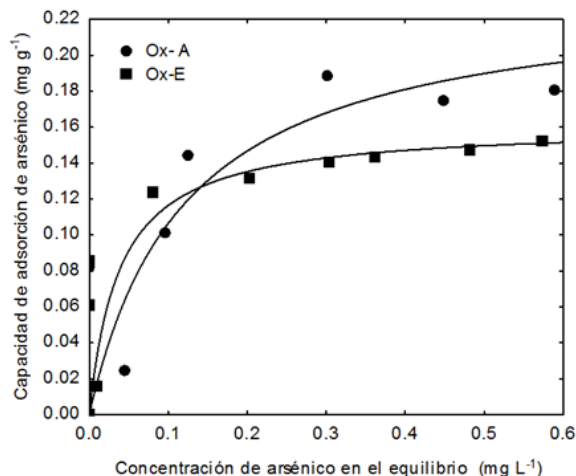


Fig. 3. Isotherma de adsorción de arsénico en solución acuosa sobre Ox-A y Ox-E a pH 7 y 25°C , las líneas sólidas indican el modelo de Langmuir.

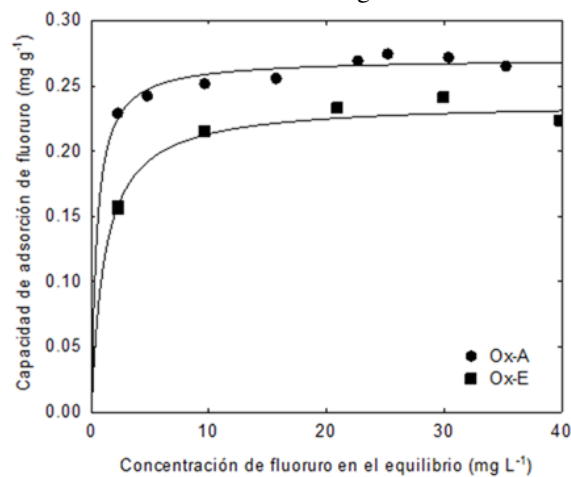


Fig. 4. Isotherma de adsorción de fluoruros en solución acuosa sobre Ox-A y Ox-E a pH 7 y 25°C , las líneas sólidas indican el modelo de Langmuir.

De acuerdo con el modelo de Langmuir, la densidad de adsorción está representada por la siguiente ecuación:

$$q = \frac{q_m KC}{1 + KC} \quad (2)$$

Donde q es la capacidad de adsorción (mg g^{-1}), q_m es la máxima capacidad de adsorción (mg g^{-1}), K es la constante de Langmuir (L mg^{-1}), C es la concentración de adsorbato en el equilibrio (mg L^{-1}). En base a los datos experimentales de las Figs 3 y 4 y la Ec. (1), en la Tabla 3 se muestra la constante de langmuir (K) y la máxima capacidad de adsorción (q_m).

Tabla 3. Parámetros de la isoterma de Langmuir

Adsorbente	Parámetros Langmuir			
	Adsorción arsénico		Adsorción fluoruros	
	q_m (mg g ⁻¹)	K (L mg ⁻¹)	q_m (mg g ⁻¹)	K (L mg ⁻¹)
Ox-A	0.2	8.2	0.27	2.18
Ox-E	0.17	31.19	0.24	0.87

Tabla 4. Comparación de la capacidad de adsorción de arsénico sobre minerales naturales.

Adsorbente	pH	Masa de adsorbente (g L ⁻¹)	pH _{Zpc}	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Concentración inicial (mg L ⁻¹)	Capacidad de adsorción (mg g ⁻¹)	de Referencia
Hematita Natural	5	5	6.5	3.77	20	0.21	Aredes y col. (2012)
Hematita Natural	7.3	5	6.7	0.38	1.5	0.83	Giménez y col. (2007)
Hematita Natural	7	5	–	10.2	1	0.4	Zhang y col. (2004)
Goethita natural	5	0.4	9.3	24	100	13.84	García-Sánchez y col., (1999)
Ox-A	7	1.25	9.15	10.2	0.05-0.5	0.2	Este trabajo

Los resultados indican que la máxima capacidad de adsorción de arsénico fue de 0.20 y 0.17 mg g⁻¹ para Ox-A y Ox-B, respectivamente. Teóricamente, la constante (K) es relacionada con la energía de adsorción del adsorbato con la superficie del adsorbente. Por lo tanto, los resultados del valor de K, sugieren que las especies de arsénico son más fuertemente adsorbidas en Ox-E que en Ox-A. La capacidad de adsorción de fluoruros fue de 0.27 mg g⁻¹ para Ox-A y de 0.24 mg g⁻¹ para Ox-E. Las diferencias en capacidades se deben a que cada mineral tiene una composición química y estructura diferente que puede proveerle propiedades y afinidades diferentes por el arsénico y el fluoruro. Gimenez y col., (2007) reportaron que la adsorción de arsénico sobre óxidos de hierro naturales es más eficiente en el orden siguiente hematita>goethita>magnetita.

De acuerdo con el trabajo de Langmuir (1997) se sabe que la capacidad de adsorción de los óxidos de hierro es proporcional a su área específica y a su densidad de grupos funcionales en la superficie (grupos hidroxilo). La muestra Ox-A presenta ligeramente mayores capacidades de adsorción de arsénico y fluoruro que Ox-E, probablemente se debe a que composición mineralógicamente es diferente.

Los minerales goethita y hematita cristalográficamente presentan marcadas diferencias con respecto a la presencia y a la proporción de grupos OH lo que puede influir directamente sobre sus capacidades de adsorción. (Barron y Torrent, 1995). La Fig. 5 muestra una representación lineal de la isoterma de adsorción de arsénico (a) y fluoruro (b) sobre Ox-A y Ox-E.

La Tabla 4 muestra una comparación de la adsorción de arsénico en solución acuosa sobre los óxidos de hierro naturales evaluados en este trabajo con óxidos de hierro naturales reportados en la literatura. Las capacidades de adsorción de arsénico oscilan de 0.20 a 13.84 mg g⁻¹. El valor más alto corresponde al trabajo de García-Sánchez y col., (1999) quien llevó a cabo su estudio de adsorción de arsénico sobre goethita natural a un pH de 5 y a una alta concentración de adsorbato, comparada con las concentraciones de arsénico que se encuentran presentes en las aguas naturales. Giménez y col. (2007) obtuvieron una capacidad de adsorción de 0.83 mg g⁻¹, no obstante su estudio lo realizaron a un pH superior al PCC de la hematita natural empleada como adsorbente. Además la masa empleada del adsorbente fue 4 veces mayor a la empleada en este trabajo. La capacidad de adsorción para el adsorbente Ox-A es muy similar a la reportada por Aredes y col.

(2012); sin embargo, las condiciones experimentales fueron muy diferentes en ambos estudios, el estudio de Aredes y col. (2012) se llevó a cabo a un pH bajo. La masa de adsorbente empleada y la concentración de adsorbato fueron superiores a las empleadas en este trabajo. Gallegos-garcia y col. (2011) reportaron que la adsorción en fase líquida es afectada por el pH, la fuerza iónica, la temperatura y concentración del arsénico en solución. Así como por las características fisicoquímicas del adsorbente (tamaño del grano, el área específica, los sitios activos en la superficie, morfología y la presencia de impurezas en el adsorbente). Por lo tanto, las capacidades de adsorción presentadas en la Tabla 4 son diferentes para cada adsorbente natural.

3.4 Punto de carga cero y efecto de pH en la adsorción de arsénico y fluoruro sobre los óxidos de hierro naturales

La distribución de carga superficial de Ox-A y Ox-E se muestra en la Fig. 6a. El punto de carga cero (PCC) fue de 8.31 y 9.15 para Ox-E y Ox-A, respectivamente. Experimentos de adsorción de arsénico y fluoruro se llevaron a cabo en un rango de pH de 3 a 9. La Fig. 6b muestra que la máxima capacidad de adsorción de arsénico y fluoruro sobre Ox-A y Ox-E se da a pH 3 y decrece conforme el pH aumenta. Este comportamiento está relacionado con el PCC del material, debido a que a un pH menor al PCC el óxido de hierro natural tiene carga positiva en su superficie y atrae a los aniones en solución. Por otro lado, cuando el pH es mayor la carga en la superficie es negativa incrementando la repulsión electrostática con los aniones. Lo que coincide con el trabajo publicado por Grossl y Sparks (1995) quien observó una disminución en la adsorción de arsénico sobre goethita al incrementarse el pH en un rango de 6 a 11.

3.5 Cinética de adsorción de arsénico y fluoruro sobre los óxidos de hierro naturales

La Fig. 7 muestra la cinética de adsorción de fluoruros en solución acuosa sobre la Ox-A y Ox-E. La concentración de fluoruro decrece cerca del 8% en un tiempo de 120 horas para los dos adsorbentes. La Fig. 8 muestra la cinética de adsorción de arsénico sobre los óxidos de hierro naturales, la concentración de arsénico disminuye 65% en 220 horas para Ox-A y

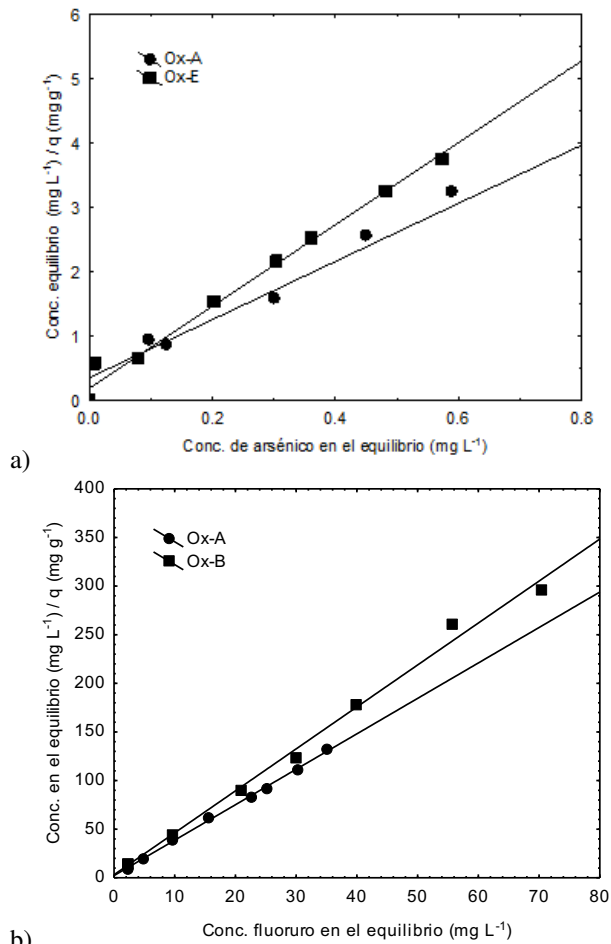
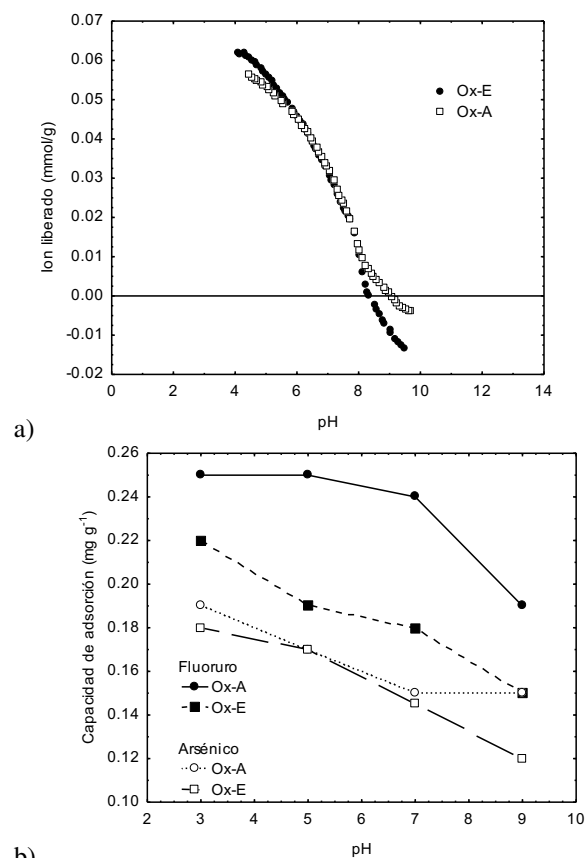


Fig. 5. Representación de la relación lineal de la isoterma de adsorción de arsénico (a) y fluoruro (b) en solución acuosa sobre Ox-A y Ox-E.

un 64% en 200 horas para Ox-E. Los resultados revelan un rápido decremento de la concentración de fluoruro y arsénico en los primeros 40 y 100 minutos, respectivamente. Seguido por una disminución lenta y gradual de la concentración para finalmente llegar al equilibrio. Mahmood y col. (2014) reportaron un comportamiento similar; una primera etapa de adsorción rápida de arsénico sobre hidróxidos de hierro y una segunda etapa de adsorción lenta. La etapa de adsorción rápida la atribuyen que al inicio la disponibilidad de los sitios de adsorción para las especies de arsénico es alta, la etapa lenta la asocian a que los iones compiten por un número limitado de sitios de adsorción. Por su parte, Zhang y Stanforth (2005) reportan que la etapa de adsorción lenta de arsénico no se debe a la difusión. Los autores sugieren que se debe a la heterogeneidad de la superficie relacionada con la variación de la energía de enlace entre el sitio de adsorción y el adsorbato.



a)
b)
Fig 6. Punto de carga cero y efecto de pH sobre la capacidad de adsorción de arsénico y fluoruro sobre Ox-A y Ox-E, T 25 °C, Concentración inicial de arsénico y fluoruro 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ y 5 mg L^{-1} , respectivamente.

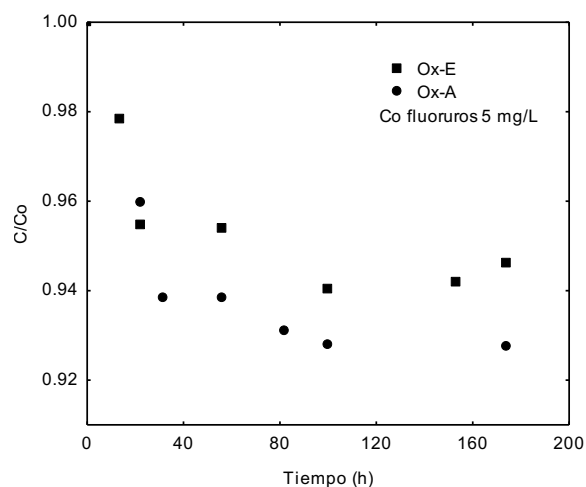


Fig 7. Cinética de adsorción de fluoruros sobre Ox-A y Ox-E (T 25 °C, pH 7).

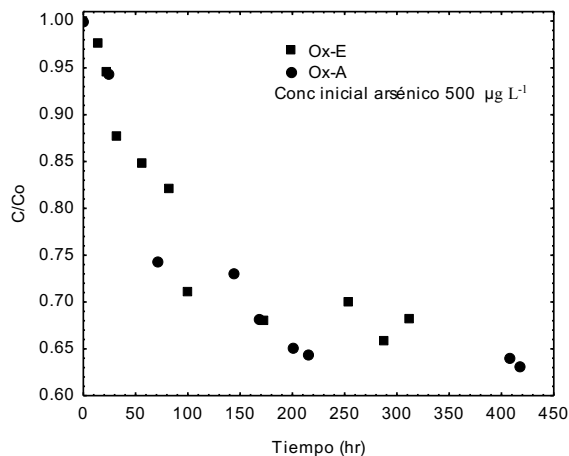


Fig 8. Cinética de adsorción de arsénico sobre Ox-A y Ox-B (T 25 °C, pH 7).

3.6 Efecto de aniones coexistentes en la capacidad de adsorción de arsénico y fluoruro

En el agua natural generalmente se encuentran aniones como cloruro (Cl^-), sulfato (SO_4^{2-}), nitrato (NO_3^-), fosfato (PO_4^{2-}) y carbonato (CO_3^{2-}) los cuales pueden afectar la capacidad de adsorción de arsénico y fluoruro sobre óxidos de hierro. La Fig. 9a muestra el efecto de los aniones coexistentes sobre la capacidad de adsorción de arsénico sobre Ox-A y Ox-E. Los resultados muestran que la capacidad de adsorción de arsénico no tiene un efecto significativo cuando la concentración de aniones coexistentes es alrededor de 5 mg L^{-1} . Sin embargo, a concentraciones de 15 y 30 mg L^{-1} de aniones coexistentes la capacidad de adsorción de arsénico decrece un 74 y 80% para Ox-A, respectivamente. Mientras que para Ox-E el efecto fue ligeramente menor. La presencia de otros aniones como sulfatos, cloruros y materia orgánica puede disminuir drásticamente la capacidad de adsorción de arsénico sobre minerales de hierro, debido a que los aniones compiten con el arsénico por los sitios de adsorción (Wilson y col., 2009; Kuan y col., 2004). La Fig. 9b muestra el efecto de los aniones coexistentes sobre la capacidad de adsorción de fluoruro. Los resultados muestran que la capacidad de adsorción de fluoruro sobre Ox-A se ve fuertemente afectada por la presencia de los aniones coexistentes incluso evita la adsorción de fluoruro a una concentración de 30 mg L^{-1} de aniones. La capacidad de adsorción de fluoruros sobre Ox-E no se ve afectada a una concentración de 5 mg L^{-1} de aniones, pero a

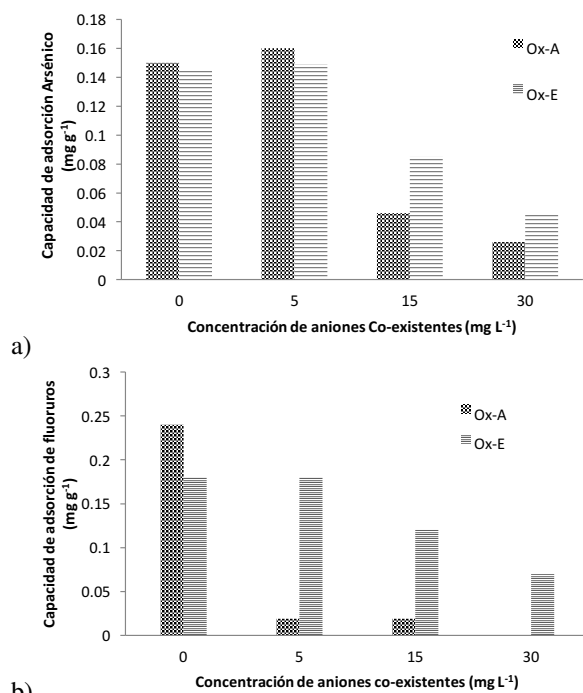


Fig 9. Efecto de aniones coexistentes sobre la capacidad de adsorción de arsénico (a) y fluoruro (b) sobre Ox-A y Ox-E.

concentraciones de 15 y 30 mg L⁻¹ la capacidad de adsorción de los iones fluoruros disminuye un 66 y 39%, respectivamente. Debido a que los aniones presentes en la solución compiten con el ion fluoruro por los sitios de adsorción.

3.7 Adsorción simultanea de arsénico y fluoruro

En la Fig. 10 y 11 se evalúan la capacidad de adsorción de arsénico en presencia de fluoruro y viceversa. Los resultados revelan que la capacidad de adsorción de arsénico para las muestras Ox-A y Ox-E es ligeramente afectada a concentraciones de 5 y 25 mg L⁻¹ de fluoruro. En cambio, a una concentración de 50 mg L⁻¹ de fluoruro la capacidad de adsorción disminuye drásticamente en un 60 y 42%. La coexistencia de arsénico y fluoruro afecta la efectividad de la remoción de cada ión (Chen y col.,2010 y Zhang y col., 2010). En la Fig. 10 se muestra que la capacidad de adsorción de fluoruro sobre Ox-A y Ox-E es afectada en un 66% por la presencia de arsénico a concentraciones de 50, 250 y 500 µg L⁻¹. Rathore y col. (2016) reportó que el efecto de dos adsorbatos sobre la adsorción puede presentar un comportamiento sinérgico, antagónico o

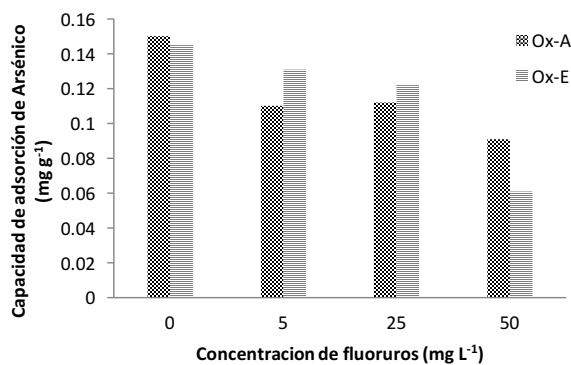


Fig 10. Efecto de aniones fluoruro sobre la capacidad de adsorción de arsénico sobre Ox-A y Ox-E.

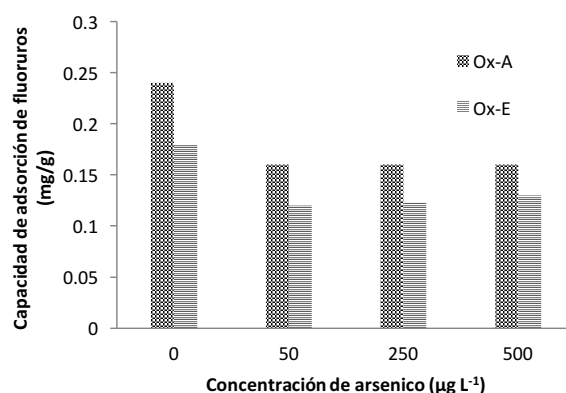
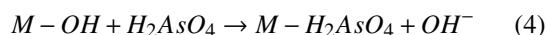
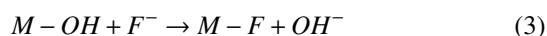


Fig 11. Efecto de la concentración de arsénico sobre la capacidad de adsorción de fluoruros sobre Ox-A y Ox-E.

sin interacción. La remoción de la mezcla de aniones sobre Ox-A y Ox-E tiene un efecto antagónico sobre la capacidad de remoción de cada ión.

Los iones fluoruro y el arsénico son adsorbidos sobre óxidos de hierro por un mecanismo similar de formación de complejos superficiales de esfera interna con los grupos hidroxilo de la superficie del adsorbente. Stumm (1996) reporta que cuando los complejos superficiales se forman los grupos OH son remplazados por los aniones adsorbidos, de acuerdo a las siguientes ecs (3) y (4).



El efecto antagónico en la capacidad de adsorción de arsénico en presencia de fluoruro sobre los óxidos de hierro naturales y viceversa, es debido al mecanismo similar de adsorciones de los aniones que da lugar a que compitan por los sitios de adsorción.

Conclusiones

1. Los óxidos de hierro naturales (Ox-A y Ox-E) presentan características favorables para ser implementados en la remoción de arsénico y fluoruro, como es su estabilidad químicamente en solución, su alto contenido de hierro y su eficientemente interacción con el arsénico y fluoruro. Además, son lo suficientemente duros y su tamaño de partícula facilita su separación del efluente después del proceso de adsorción.
2. Los experimentos de adsorción se ajustaron por el modelo de Langmuir. La máxima capacidad de adsorción de arsénico y fluoruro fue de 0.20 y 0.27 mg g⁻¹, respectivamente.
3. La presencia de aniones coexistentes (Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, PO₄²⁻ y CO₃²⁻) tiene un efecto negativo sobre la capacidad de adsorción de arsénico y fluoruro sobre los óxidos de hierro naturales, debido a que los iones compiten por los sitios de adsorción.
4. La cinética de adsorción de fluoruro y arsénico sobre los óxidos de hierro naturales se lleva a cabo en dos etapas. Una etapa de disminución de la concentración rápida, seguido por una disminución lenta y gradual de la concentración hasta llegar al equilibrio. Lo cual se atribuye a la disponibilidad de los sitios de adsorción y a la heterogeneidad de la superficie.
5. La remoción de arsénico en presencia de fluoruro, tiene un efecto antagónico sobre la capacidad de adsorción de arsénico y viceversa, debido a que el mecanismo de adsorción de los aniones es similar.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo financiero recibido a través del proyecto de Ciencia Básica CB-2014-237118. K. Ramirez-Muñiz agradece a CONACyT por la beca otorgada para realizar una estancia posdoctoral en la división de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C.

Referencias

- Ahn, J.S., 2012. Geochemical occurrences of arsenic and fluoride in bedrock groundwater: a case study in Geumsan County, Korea. *Environmental Geochemistry and Health* 34, 43-54.
- Alarcón-Herrera M., Bundschuh J., Nath B., Nicolli H.B., Gutierrez M., Reyes-Gomez V., Nuñez D., Martín-Dominguez y Sracek O. (2013). Co-occurrence of arsenic and fluoride in groundwater of semi-arid regions in Latin America: Genesis, mobility and remediation. *Journal of Hazardous Materials* 262, 960-969.
- Aredes S., Klein B., Pawlik M. (2012) The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals, *Journal of Cleaner Production* 29-30, 208-213
- Barron V., Torrent J. (1996) Surface hydroxyl configuration of various crystal faces of hematite and goethite. *Journal of Colloid and Interface Science* 177, 407-410.
- Chen, R., Zhang, Z., Feng, C., Huc, K., Li, M., Li, Y., Shimizu, K., Chen, N., Sugiura, N., (2010). Application of simplex-centroid mixture design in developing and optimizing ceramic adsorbent for As(V) removal from water solution. *Microporous Mesoporous Materials* 131, 115-121.
- Gallegos-García M., Ramirez-Muniz K., Song S. (2011) Arsenic removal from water by adsorption using iron oxide minerals as adsorbents: a review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 33, 301-315.
- García-Sánchez, A., Alastuey, A., Querol, X., (1999). Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils. *Science Total Environmental* 242, 179-188.
- Gimenez J., Martínez M., Pablo J., Rovira M., Duro L. (2007). Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite and goethite. *Journal of Hazardous Materials* 141, 575-580
- Grossl P.R., Sparks D.L. (1995). Evaluation of contaminant ion adsorption/desorption on goethite using pressure-jump relaxation kinetics. *Geoderma* 67, 87-101.

- Guo H., Stuben D., Berner Z. (2007) Removal of arsenic from aqueous solution by natural siderite and hematite. *Applied Geochemistry* 22, 1039-1051
- Jing, C., Cui, J., Huang, Y., Li, A., 2012. Fabrication, characterization, and application of a composite adsorbent for simultaneous removal of arsenic and fluoride. *Advanced Materials Interfaces* 4, 714-720.
- Klein C., Hurlbut JR. (1997). *Manual of Mineralogy*. Twenty-first edition. John Wiley & Sons, Inc.
- Kumar, V., Talreja, N., Deva, D., Sankararamkrishnan, N., Sharma, A., Verma, N., 2011. Development of bi-metal doped micro- and nano multi-functional poly-meric adsorbents for the removal of fluoride and arsenic(V) from wastewater. *Desalination* 282, 27-38.
- Kuan S. N., Ujang Z., Le-Clech P. (2004). Arsenic removal technologies for drinking water treatment. *Reviews in Environmental Science Bio/Technology* 3, 43-53
- Langmuir D. (1997). *Aqueous Environmental Geochemistry*. Pp.345-348 Prentice-Hall Inc. Upper Saddle River, New Jersey.
- Li, W., Cao, C.Y., Wu, L.Y., Ge, M.F., Song, W.G. (2011). Superb fluoride and arsenic removal performance of highly ordered mesoporous aluminas. *Journal of Hazardous Materials* 198, 143-150.
- Mahmood T., Din S.U., Naemm A., Tasleem S., Alum A., Mustafa S. (2014) Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of arsenate adsorption from aqueous solutions onto iron hydroxide. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20, 3231-3242.
- Mohan D., Pittman Jr. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review. *Journal of Hazardous Materials* 142, 1-53
- Nicolli, H.B., Bundschuh, J., Blanco, M.C., Tujchneider, O.C., Panarello, H.O., Dapeña, C., Rusansky, J.E., (2012). Arsenic and associated trace-elements in groundwater from the Chaco-Pampean plain, Argentina: results from 100 years of research. *Science of the Total Environment* 429, 36-56.
- Nevarez, L.M., Casarrubias, L.B., Canto, O.S., Celzard, A., Fierro, V., Gomez, R.I., Sanchez, G.G., (2011). Biopolymers-based nanocomposites: membranes from propionated lignin and cellulose for water purification. *Carbohydrate Polymers* 86, 732-741.
- Pérez-Escobedo A., Díaz-Flores P.E., Rangel-Mendez R. Cerino-Cordova F.J., Ovando Medina V.M., Alcalá-Jáuregui J.A (2016) Fluoride adsorption capacity of composites based on chitosan-zeolite-alga. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 15, 139-147.
- Pinon-Miramontes, M., Bautista-Margulis, R.G., Perez-Hernandez, A., (2003). Removal of arsenic and fluoride from drinking water with cake alum and a polymeric anionic flocculent. *Fluoride* 36, 122-128.
- Rathore V.K., Dohare D.K., Mondal P. (2016) Competitive adsorption between arsenic and fluoride from binary mixture on chemically treated laterite. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4, 2417-2430.
- Sing D.B., Prasad G., Runpainwar D.C. (1996) Adsorption technique for the treatment of As(V)- rich effluents. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 11, 49-56
- Streat, M., Hellgardt, K., Newton, N.L.R., (2008). Hydrous ferric oxide as an adsorbent in water treatment part 3: batch and mini-column adsorption of arsenic, phosphorus, fluorine and cadmium ions. *Process Safety and Environmental Protection* 86, 21-30.
- Stumm W, Morgan J J. (1996). *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibrium and Rates in Natural Waters*, 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Tang, Y., Wang, J., Gao, N., 2010. Characteristics and model studies for fluoride and arsenic adsorption on goethite. *Journal of Environmental Science* 22, 1689 - 1694.
- Vences-Alvarez E., Velazquez-Jimenez L.H., Chazaro-Ruiz L., Diaz-Flores P., Rangel-Mendez J., (2015) Fluoride removal in water by a hybrid adsorbent lanthanum-carbon. *Journal of Colloid and Interface Science* 455, 194-202.

- Wilson S., Lockwood P., Ashley P., Tighe M. (2009). The chemistry and behavior of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: A critical review. *Environmental Pollution* 158, 1169-81.
- Yoshizuka, K., Nishihama, S., Sato, H., (2010). Analytical survey of arsenic in geothermal waters from sites in Kyushu, Japan, and a method for removing arsenic using magnetite. *Environmental Geochemistry and Health* 32, 297-302.
- Zhang W., Singh P., Paling E., Delides S. (2004) Arsenic removal from contaminated water by natural iron ores. *Minerals Engineering* 17, 517-524.
- Zhang, Y., Dou, X.-M., Yang, M., He, H., Jing, C.-Y., Wu, Z.-Y., (2010). Removal of arsenate from water by using Fe and Ce oxide adsorbent: effects of coexistent fluoride and phosphate. *Journal of Hazard Materials* 179, 208-214.
- Zhang J., Stanforth R. (2005). Slow adsorption reaction between arsenic species and goethite (α -FeOOH): diffusion or heterogeneous surface reaction control. *Langmuir* 21, 2895-2901.