



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN  
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

**POSGRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES**

**Partículas hidroxiladas de Fe:Ce soportadas en una red  
polimérica para remover As(V) de agua.**

Tesis que presenta

**Luis Eduardo Rios Saldaña**

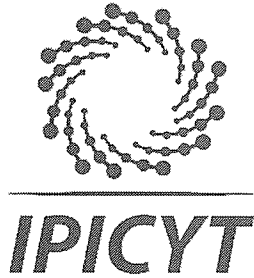
Para obtener el grado de

**Maestro en Ciencias Ambientales**

Director de la Tesis:

**Dr. José René Rangel Méndez**

San Luis Potosí, S.L.P., Octubre de 2019



## Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "***Partículas hidroxiladas de Fe:Ce soportadas en una red polimérica para remover As(V) de agua***" presentada para obtener el Grado de Maestro en Ciencias Ambientales fue elaborada por **Luis Eduardo Ríos Saldaña** y aprobada el tres de octubre del dos mil diecinueve por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

**Dr. José René Rangel Méndez**  
Director de la tesis

**Dra. Fátima Pérez Rodríguez**  
Miembro del Comité Tutorial

**Dr. Cesar Nieto Delgado**  
Miembro del Comité Tutorial



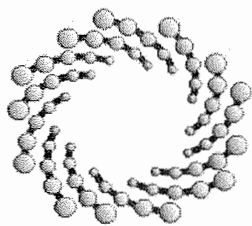
## **Créditos Institucionales**

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. José René Rangel Méndez.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. 634262) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

Este trabajo fue realizado gracias al apoyo del CONACYT, a través del proyecto SEP-CB-2014-01-237118

El autor de esta tesis recibió recursos financieros por parte de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C. para la divulgación de los resultados de la investigación en un congreso nacional.



**IPICYT**

# Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

## Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 081 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Ciencias Ambientales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 28 días del mes de octubre del año 2019, se reunió a las 09:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

<b>Dr. Cesar Nieto Delgado</b>	<b>Presidente</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dra. Fátima Pérez Rodríguez</b>	<b>Secretaria</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. José René Rangel Méndez</b>	<b>Sinodal</b>	<b>IPICYT</b>

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

**MAESTRO EN CIENCIAS AMBIENTALES**

sustentó el C.

**Luis Eduardo Ríos Saldaña**

sobre la Tesis intitulada:

*Partículas hidroxiladas de Fe:Ce soportadas en una red polimérica para remover As(V) de agua*

que se desarrolló bajo la dirección de

**Dr. José René Rangel Méndez**


El Jurado, después de deliberar, determinó

**APROBARLO**

Dándose por terminado el acto a las 10:35 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 28 días del mes de octubre de 2019.

**Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez**  
Jefa del Departamento del Posgrado

  
**Dr. Marcial Bonilla Marín**  
Secretario Académico



## **Dedicatorias**

Esta tesis va dedicada a mis padres Juana Saldaña Hernández y Luis Rios Constante por ser gran parte de lo que soy, por siempre estar presentes en mi vida y apoyarme en cada proyecto, nunca podre acabar de regresarles todo lo que me han dado. Este trabajo, a pesar estar lejos es para ustedes. A mis hermanas Nayeli y Fátima que a pesar de que somos muy diferentes, siempre encontramos apoyo incondicional entre nosotros. A mis hermanos (si, son familia) Christian, Gabino, Do, Mario, Mau, Sammy, Saldivar, Fortino, Emilio, Jasso que me han soportado todos estos años, merecido tenían que les dedicara esto.

A todos ustedes va dedicado el esfuerzo y sacrificio que significó esta tesis.

## **Agradecimientos**

Principalmente a mi familia. A mis padres Juana Saldaña Hernández y Luis Rios Constante por siempre apoyarme y hacer todo lo posible para que no nos faltara nada, incluso por los regaños y consejos cuando fueron necesarios. A mis hermanas Nayeli y Fátima que, junto con mis papas y mi perro Jack, me dieron una familia en la cual encuentro un apoyo incondicional y sin la cual no hubiera llegado hasta donde estoy ahora.

A Lorena Rodríguez y a mis amigos Christian, Gabino, Do, Mario, Mau, Sammy, Saldivar, Fortino, Emilio, Jasso por su gran amistad, por todos los buenos y malos momentos que hemos pasado y por su apoyo incondicional, son mi familia.

Al grupo de adsorción: Esme, Paola, Joel, David, Jacky, Charly, Rigo, Alan por sus enseñanzas y consejos. A mis compañeros del IPICyT: Alejandro, Daniel, Casandra, Erandi, Rubicel, Jacky, Kristell, Minerva.

Al Dr. José René Rangel Méndez y Dra. Fátima Pérez Rodríguez por darme la oportunidad de trabajar con ellos, por la gran cantidad de enseñanzas profesionales y personales, por su orientación, apoyo y por la paciencia que me tuvieron. Los estimo mucho, son un gran ejemplo a seguir tanto como investigadores como personas.

A los técnicos de la división de Ciencias Ambientales y Materiales Avanzados: Elizabeth Isaacs, Guillermo Vidriales, Alejandra Colunga, Ma. Del Carmen Rocha, Beatriz Rivera y Ana Iris Peña.

Al Dr. Guillermo Acosta y el grupo de trabajo de Nanomateriales SA de CV, así como a la Facultad de Ciencias Químicas de la UASLP, a la Dra. Teresita Paz Maldonado y a la Mtra. Susana Narváez por permitirme llevar a cabo pruebas para el proyecto y por el apoyo en sus laboratorios.

Al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, en especial a la División de Ciencias Ambientales por la infraestructura y los recursos facilitados para la realización de este trabajo de investigación.

# Contenido

---

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Dedicatorias	v
Agradecimientos	vi
Lista de Figuras	x
Lista de Tablas	xii
Resumen	xiii
Abstract	xiv

---

1. Introducción.....	1
2. Antecedentes.....	2
2.1 Propiedades generales del arsénico y especiación en agua.....	2
2.2 Presencia de arsénico en el mundo y fuentes de emisiones.....	3
2.3 Cuerpos de agua contaminados con arsénico en México y en el mundo.....	4
2.4 Efectos toxico del arsénico hacia los seres vivos.....	5
2.5 Métodos de remoción de arsénico.....	6
2.6 Fundamentos de la adsorción.....	7
2.6.1 Fisorción (complejo de esfera externa).....	9
2.6.2 Quimisorción (complejo de esfera internas).....	10
2.6.3 Modelos de interfaces solido liquido.....	11
2.6.4 Equilibrio de adsorción.....	12
2.6.5 Modelo de Langmuir.....	12
2.6.6 Modelo de Freundlich.....	13
2.6.7 Cinética de adsorción.....	13
2.7 Materiales adsorbentes.....	14

2.7.1 Óxidos metálicos.....	14
2.7.1.1 (Oxi)hidróxidos de hierro.....	15
2.7.1.2 Adsorción de arsénico con (oxi)hidróxidos de hierro.....	16
2.7.1.3 Adsorción de arsénico con óxidos bimetálicos.....	16
2.8 Materiales de soporte.....	18
2.8.1 Hidrogeles.....	18
2.8.2 Propiedades y clasificación de hidrogeles.....	19
2.8.3 Propiedades del alcohol polivinílico (PVA).....	20
2.8.4 Aplicaciones del PVA.....	21
3. Justificación.....	22
4. Hipótesis.....	23
5. Objetivo general.....	24
5.1 Objetivos específicos.....	24
6. Metodología.....	25
6.1 Materiales y reactivos.....	25
6.2 Síntesis de partículas de Fe:Ce.....	25
6.3 Síntesis de hidrogeles de PVA.....	25
6.4 Síntesis de composito (PVA/Ps).....	26
6.5 Evaluación de la capacidad de adsorción de arsénico del composito (PVA/Ps).....	27
6.6 Caracterización físico-química de los materiales.....	28
6.6.1 Capacidad de hinchamiento de hidrogeles de PVA y composito PVA/Ps.....	28
6.6.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	28
6.6.3 Determinación de área específica.....	28
6.6.4 Difracción de rayos X (XRD).....	28
6.6.5 Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	29
6.6.6 Distribución de carga superficial y punto de carga cero.....	29
6.6.7 Pruebas de compresión.....	30
6.7 Experimentos de adsorción.....	30
6.7.1 Isotherma de adsorción.....	30



6.7.2 Cinética de adsorción.....	30
6.7.3 Efecto de pH.....	31
6.7.4 Competencia.....	31
7. Resultados y discusión.....	32
7.1 Capacidad de adsorción de arsénico del composito (PVA/Ps).....	32
7.2 Caracterización físico-química de los materiales.....	35
7.2.1 Capacidad de hinchamiento de hidrogeles de PVA y composito PVA/Ps.....	35
7.2.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	36
7.2.3 Determinación de área específica.....	39
7.2.4 Difracción de rayos X (XRD).....	39
7.2.5 Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	41
7.2.7 Pruebas de compresión.....	43
7.3 Experimentos de adsorción.....	45
7.3.1 Isotherma de adsorción.....	45
7.3.2 Cinética de adsorción.....	47
7.3.3 Efecto de pH.....	49
7.3.4 Competencia.....	51
7.4 Mecanismo de anclaje de oxi(hidróxidos) metálicos en red polimérica de PVA.....	52
8. Conclusiones.....	54
9. Perspectivas.....	56
10. Bibliográfica.....	57

## Lista de Figuras

Fig. 1. Diagrama de especiación de arseniato.....	2
Fig. 2. Ciclo del arsénico en el medio ambiente.....	3
Fig. 3. Distribución de cuerpos de agua documentados contaminados con As.....	4
Fig. 4. Localidades que presentan concentraciones de arsénico en agua en México.....	5
Fig. 5. Efectos a la salud ocasionados por intoxicación con arsénico.....	6
Fig. 6. Potencial de Lennard-Jones para un adsorbato que se acerca a la superficie de un sólido.....	7
Fig. 7. Proceso de solvatación de iones en solución acuosa.....	10
Fig. 8. Geometría de coordinación entre óxidos metálicos y ligandos.....	11
Fig. 9. Sección transversal de un óxido metálico al ser hidratado.....	11
Fig.10. Proceso de transferencia de masa global evaluado en una cinética de adsorción.....	14
Fig. 11. Proceso de obtención del PVA.....	20
Fig. 12. Disoluciones de PVA con diferentes concentraciones de Ps.....	26
Fig. 13. Esquema del proceso de adsorción del a) composito seco y b) composito hinchado.....	34
Fig. 14. Capacidad de adsorción del composito (PVA/Ps (1:0.6)) a diferentes tiempos de hinchamiento previo al contacto con arsénico ( $[As]_i=5\text{mg/L}$ y $\text{pH}=7$ ).....	35
Fig. 15. Imágenes SEM de las Ps Fe:Ce (x50000) con EDS (0-7 eV).....	36
Fig. 16. Imágenes SEM con electrones secundarios a) hidrogel PVA (x2500) b) Composito (x2500) y con electrones retrodispersados c) composito (x100).....	38

Fig. 17. XRD de las Ps Fe:Ce a un tamaño de paso de 0.01° y un rango de 2 theta de 8 a 100.....	40
Fig. 18. Espectro FT-IR de PVA y Composito (PVA/Ps) de 500 a 4000 cm <sup>-1</sup> .....	42
Fig. 19. Espectro FT-IR del Composito (PVA/Ps) antes y después de la adsorción de arsénico de 500 a 4000 cm <sup>-1</sup> .....	43
Fig. 20. Módulos de compresión del hidrogel 7% PVA y compositos 7% PVA y 50,60,70 % Ps.....	44
Fig. 21. a) Porción lineal de la curva de esfuerzo-deformación del hidrogel de 7% PVA y los compositos 7% PVA/ 50, 60 y 70% Ps. b) Curva de esfuerzo- deformación del hidrogel de 7% PVA y el composito con 60% de partículas (C 60%) con una celda de carga de 1kN.....	45
Fig. 22. Isotherma de adsorción de As (V) de las Ps, composito y Ps en el composito a 25 °C y pH 7.....	46
Fig. 23. Cinética de adsorción de arsénico del composito (PVA/Ps 1:0.6), empleando una concentración inicial de 5 mg As/L a pH 7 y 25 °C.....	47
Fig. 24. Efecto del pH en la capacidad de adsorción de As(V) del composito a una concentración inicial de 5 mg/L y 25 °C.....	49
Fig. 25. Distribución de carga superficial del hidrogel y composito (PVA/Ps (1:0.6)) en función del pH a 25oC, usando NaCl 0.1M como soporte electrolítico.....	50
Fig. 26. Capacidad de adsorción de As(V) del composito con diferentes concentraciones de iones a una concentración inicial de As (V) de 5 mg/L, 25 °C y pH=7.....	51
Fig. 27. Interacción entre las cadenas poliméricas de PVA y las partículas de Fe:Ce.....	52

## Lista de Tablas

Tabla 1. Características y diferencias entre fisisorción y quimisorción.....	8
Tabla 2. Sistemas cristalinos de óxidos de hierro más importantes.....	15
Tabla 3. Óxidos bimetálicos para la remoción de arsénico presente en el agua.....	17
Tabla 4. Composición de los compositos (PVA/Ps) obtenidos.....	26
Tabla 5. Capacidad de adsorción de los compositos H PVA/Ps ( $[As]_i=10\text{mg/L}$ y $\text{pH}=7$ )..	32
Tabla 6. Capacidades de adsorción de As(V) del composito (PVA/Ps 1:0.6) con diferentes tratamientos ( $[As]_i=10\text{mg/L}$ y $\text{pH}=7$ ).....	33
Tabla 7. Tamaño de cristal correspondiente a cada plano cristalino que compone a las partículas de Fe:Ce.....	40
Tabla 8. Parámetros de la isoterma de Langmuir y Freundlich para la adsorción de As(V) en los las Ps Fe:Ce, composito y Ps en el composito a $\text{pH} 7$ y $25\text{ }^\circ\text{C}$ .....	46
Tabla 9. Capacidades y velocidades de adsorción de As(V) de diversos compositos reportados.....	48

## Resumen

Actividades como la minería, el uso de plaguicidas, la quema de combustibles fósiles entre otros, ha tenido un impacto en la concentración de arsénico en cuerpos de agua destinados al consumo humano, lo que ha provocado que este contaminante afecte a millones de personas en el mundo. En México, se ha reportado la presencia de arsénico a niveles mayores al límite máximo permisible por la NOM-127-SSA1-1994 (0.025mg/L) en diversos estados, tales como Coahuila, Hidalgo, San Luis Potosí, Zacatecas, etc., lo que ha conducido a buscar métodos y materiales para su remoción del agua que sean de fácil aplicación, gran eficiencia, pero a costos asequibles. Por lo que el objetivo de esta investigación fue inmovilizar partículas de óxidos bimetálicos de Fe:Ce (Ps) en una matriz polimérica de poly(vinyl) alcohol o PVA para formar un compuesto, que cuente con buenas propiedades físico-químicas, sin perder la gran capacidad de adsorción de las partículas. El compuesto PVA/Ps fue caracterizado mediante SEM, fisisorción de N<sub>2</sub>, XRD, FT-IR, titulaciones potenciométricas y pruebas de compresión. Los resultados mostraron una dispersión uniforme de partículas de un tamaño de 0.5-2 µm en la mayor parte del compuesto. El área específica del compuesto fue menor a 10 m<sup>2</sup>/g, valor común para hidrogeles poliméricos. Se identificaron las estructuras cristalinas de FeH(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> con estructura ortorrómbica y Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub> con estructura monoclinica con tamaños de cristal menor a 80 nm. Del estudio mediante FTIR se pudo dilucidar las interacciones de las partículas en las redes poliméricas, así como el mecanismo de adsorción de arsénico. Mediante titulaciones potenciométricas, se determinó el pH<sub>pzc</sub> del compuesto, el cual se obtuvo en un valor de 4.1. Los módulos de compresibilidad del hidrogel de 7% PVA y compuesto 7% PVA/ Ps 50, 60, 70% reportaron 0.015, 0.0034, 0.003 y 0.0029 MPa, respectivamente. Finalmente, se realizaron experimentos de adsorción que involucraron, isothermas, cinética, efecto de pH y selectividad, donde el compuesto seco PVA/Ps (1:0.6) mostró una excelente capacidad de adsorción de arsénico (77.62 mg/g) a pH=7 y una cinética notable, la máxima capacidad de adsorción en 30 min. Valores que muestran la alta afinidad del compuesto (PVA/Ps) por el arsénico.

**Palabras clave:** adsorción, arsénico, óxidos bimetálicos, PVA.

## Abstract

Activities such as mining, use of pesticides, burning of fossil fuels, and others, have had an impact on the concentration of arsenic in natural water intended for human consumption, which has caused affectations to millions of people in the World. In Mexico, the presence of arsenic has been reported, where the concentration exceeds the maximum permissible limit established in the NOM-127-SSA1-1994 (0.025mg / L) in various states, such as Coahuila, Hidalgo, San Luis Potosí and Zacatecas. Methods and materials easy to apply, highly efficient, but at affordable costs have been searched for arsenic removal. Therefore, the objective of this research was to immobilize bimetallic oxides particles of Fe: Ce (Ps) in a polymer matrix of poly (vinyl) alcohol or PVA to form a composite, which has good physicochemical properties, without losing the great particles adsorption capacity. The PVA / Ps compound was characterized by SEM, physisorption of N<sub>2</sub>, XRD, FT-IR, potentiometric titrations and compression tests. The results indicated a uniform dispersion of particles (size of 0.5-2 μm) over the entire surface. The surface area of the composite resulted in less than 10 m<sup>2</sup>/g, common value for polymeric hydrogels. The crystalline structures of FeH(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, with orthorhombic structure, and Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>, with monoclinic structure, with crystal sizes of less than 80 nm, were identified. FTIR allowed elucidating the interactions of the particles with the polymer networks, as well as the arsenic adsorption mechanism. By using a potentiometric titrator, the pH<sub>pzc</sub> of the compound was determined, which was obtained at 4.1. The hydrogel compressibility modules of 7% PVA and composite 7% PVA / Ps 50, 60, 70% reported 0.015, 0.0034, 0.003 and 0.0029 MPa, respectively. Finally, adsorption experiments that involved isotherms, kinetics, pH effect and selectivity were conducted. The dry compound PVA/Ps (1:0.6) showed an excellent arsenic adsorption capacity (77.62 mg/g) at pH = 7 and remarkable kinetics, the maximum adsorption capacity in 30 min. The results show the high affinity of the composite (PVA / Ps) for arsenic.

**Keywords:** adsorption, arsenic, bimetallic oxides, PVA.

---

## 1. Introducción

Las actividades humanas han hecho que los cuerpos de agua se contaminen con una gran cantidad de elementos. De estos, el arsénico es uno de los que tiene mayor prioridad debido a sus efectos hacia la salud de seres vivos incluso a bajas concentraciones [1-2]. Según la organización mundial de la salud (OMS) el límite máximo permisible para el As es de 0.01 mg/L en agua, lo cual en un futuro cercano pasará a no detectable [3]

Debido al riesgo que presenta este tipo de contaminante inorgánico, se requieren desarrollar materiales y tecnologías mucho más eficientes para la remoción de arsénico a concentraciones menores al límite máximo permisible por la OMS. Dentro de las diversas tecnologías utilizadas para la remoción de arsénico se encuentra el proceso de adsorción, el cual es considerado como uno de los más prometedores para la eliminación de diversos contaminantes inorgánicos del agua, debido a su simplicidad de diseño, fácil manejo y mantenimiento, así como a su alta capacidad de remoción [4-6].

Se han estudiado diversos materiales adsorbentes para la remoción de As, en donde las partículas de óxidos metálicos y bimetálicos han sido de gran interés en los últimos años debido a que presentan una excelente capacidad de adsorción [4,7]. Sin embargo, la desventaja que presentan es su tamaño, ya que se dificulta su recuperación después de ser utilizadas, por lo cual es necesario buscar un soporte que nos permita retener las partículas sin que estas pierdan su apreciable capacidad de adsorción. Dentro de los diversos soportes, las matrices poliméricas son consideradas excelentes candidatos, debido a sus propiedades mecánicas y afinidad con el agua. De la gran variedad de polímeros existentes, el alcohol polivinílico o PVA resulta interesante debido a que es hidrófilo, no tóxico, biodegradable, con buenas propiedades mecánicas y muy estable durante largos períodos en diferentes condiciones de temperatura y pH [8]. Con base en lo anterior, este trabajo se centrará en incorporar partículas (Ps) de óxidos bimetálicos de Fe:Ce en una matriz polimérica de PVA para su aplicación en la remoción de As(V) en agua.

---

## 2. Antecedentes

### 2.1 Propiedades generales del arsénico y especiación en agua

El arsénico es el vigésimo elemento más abundante en la corteza terrestre, su número atómico es el 33 y su peso molecular es 74.91. Este metaloide presenta características de metal y no metal, puede encontrarse en los estados de oxidación: -3, 0, +3(arsenito) y +5 (arseniato), siendo el arseniato el más encontrado en sistemas hídricos naturales [2]. El potencial redox y el pH determinan las especies de arsénico presentes en los sistemas de agua [9], donde el pH para consumo humano, según la norma mexicana NOM-127 debe estar entre 6.5-8.5. En la Fig. 1 se muestra que a pH neutro la especie que predomina es  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y  $\text{HAsO}_4^{2-}$ , esto debido a que las especies de As(III) son inestables en presencia de oxígeno, oxidándose con relativa facilidad a As(V). Por lo tanto, es condiciones reales, las especies de interés o que predominan son  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y  $\text{HAsO}_4^{2-}$  siendo esta ultima la de principal interés para su estudio de remoción en agua para consumo humano [10].

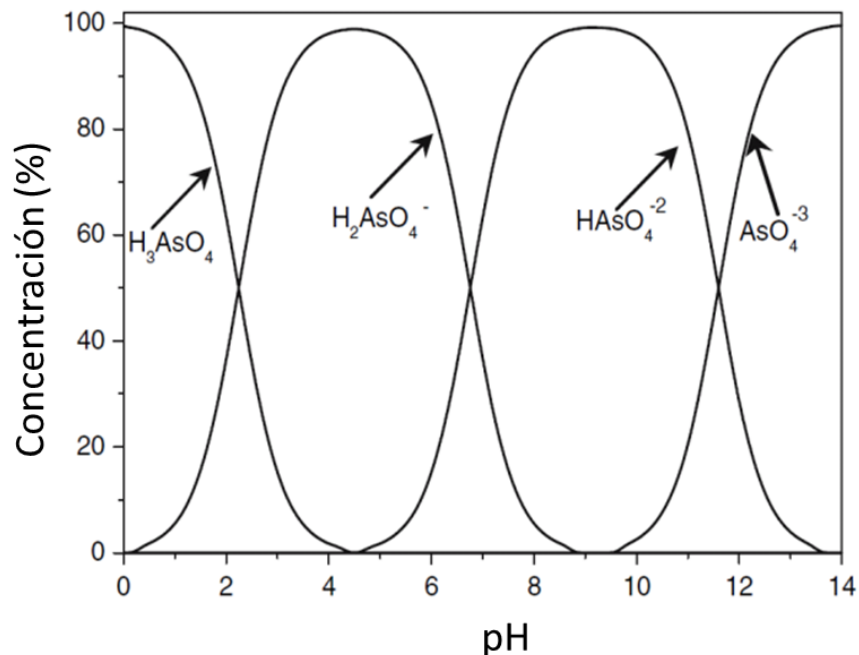


Fig. 1. Diagrama de especiación de arseniato [10].



## 2.2 Presencia de arsénico en el mundo y fuentes de emisiones

El arsénico está ampliamente distribuido en suelos, sedimentos, agua, aire y organismos vivos. La presencia de este en la naturaleza se debe principalmente a la actividad microbiana, disolución de minerales, actividad volcánica y erosión. Su distribución es controlada por diversas condiciones fisicoquímicas, donde forma más de 245 minerales como arseniatos, sulfatos, óxidos, silicatos, arsenitos, entre otros. Sin embargo, actividades antropogénicas como la minería, la quema de combustibles fósiles, el uso de plaguicidas, entre otros ha tenido un impacto adicional en la concentración de arsénico, principalmente en cuerpos de agua (Fig. 2) [10]. El arsénico ha sido un problema ambiental global, ya que provoca efectos tóxicos en los seres vivos, no solo por la exposición a concentraciones altas, sino que también tiene efectos negativos crónicos a la salud a través de la ingesta de agua por largos periodos a bajas concentraciones [1-2].

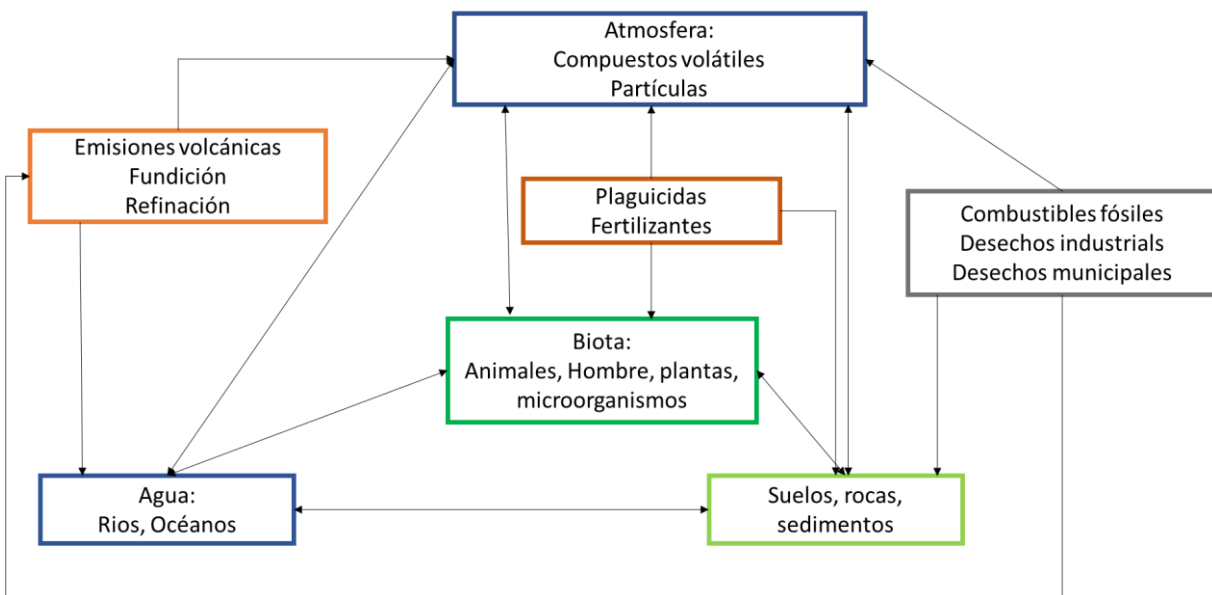


Fig. 2. Ciclo del arsénico en el medio ambiente [10].

### 2.3 Cuerpos de agua contaminados con arsénico en México y en el mundo

El agua potable es un recurso indispensable para la vida, esta puede provenir de diversas fuentes como son aguas superficiales (ríos, lagos, etc.), aguas subterráneas (acuíferos) y agua de lluvia [12]. Sin embargo, cuando estas fuentes de agua se encuentran contaminadas, presentan un problema para la salud humana. Más de 70 países como Argentina, Chile, México, China, Mongolia, Rumania, Hungría, E.U.A y Vietnam han reportado cuerpos de agua contaminados por arsénico con concentraciones superiores a 0.05 mg/L [10] lo cual es mayor al límite máximo permisible de 0.01 mg/L, establecido con base en estudios toxicológicos, por la Organización Mundial de la Salud (OMS) [3].

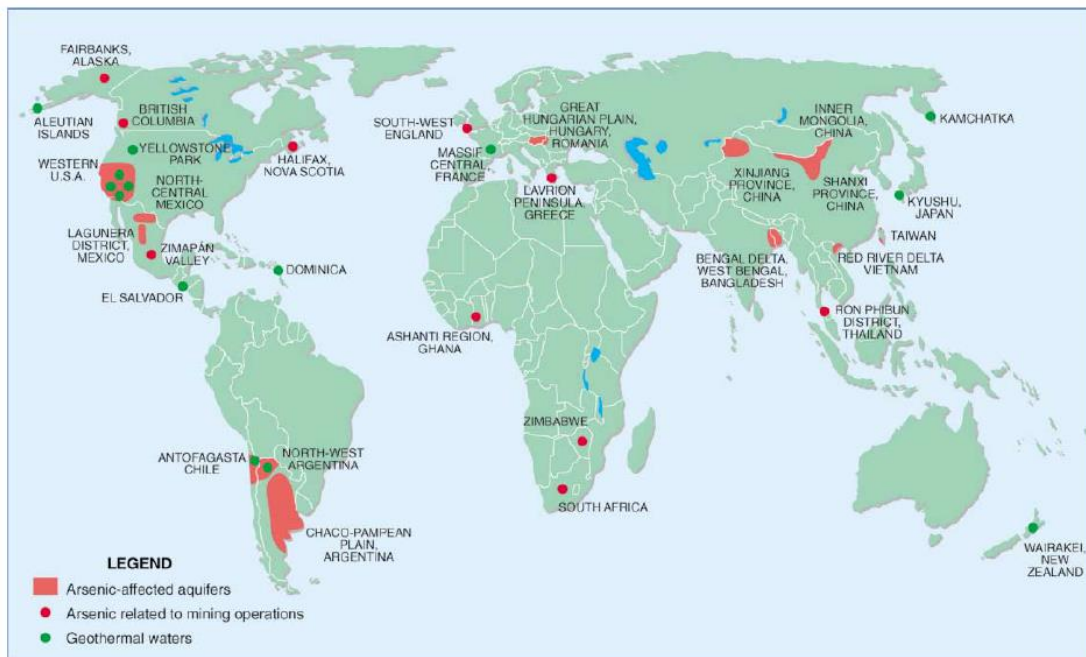


Fig. 3. Distribución de cuerpos de agua documentados contaminados con As [10].

En el caso de México, la presencia de arsénico en el agua de muchas comunidades ha sido identificada desde los años 60's, donde se han detectado concentraciones mayores a lo que marca la norma mexicana (0.025 mg/L), que van desde 0.030 mg/L hasta 0.590 mg/L, incluso en zonas como Zimapán, Hidalgo la concentración de arsénico en el agua ha llegado hasta 1.35 mg/L [13]. Las localidades en el país cuyas fuentes de abastecimiento de agua se encuentran contaminadas con este metaloide se ubican en

al menos 13 estados del país, lo cual se estima que afecta a aproximadamente 2 millones de personas (Fig.3) [11].

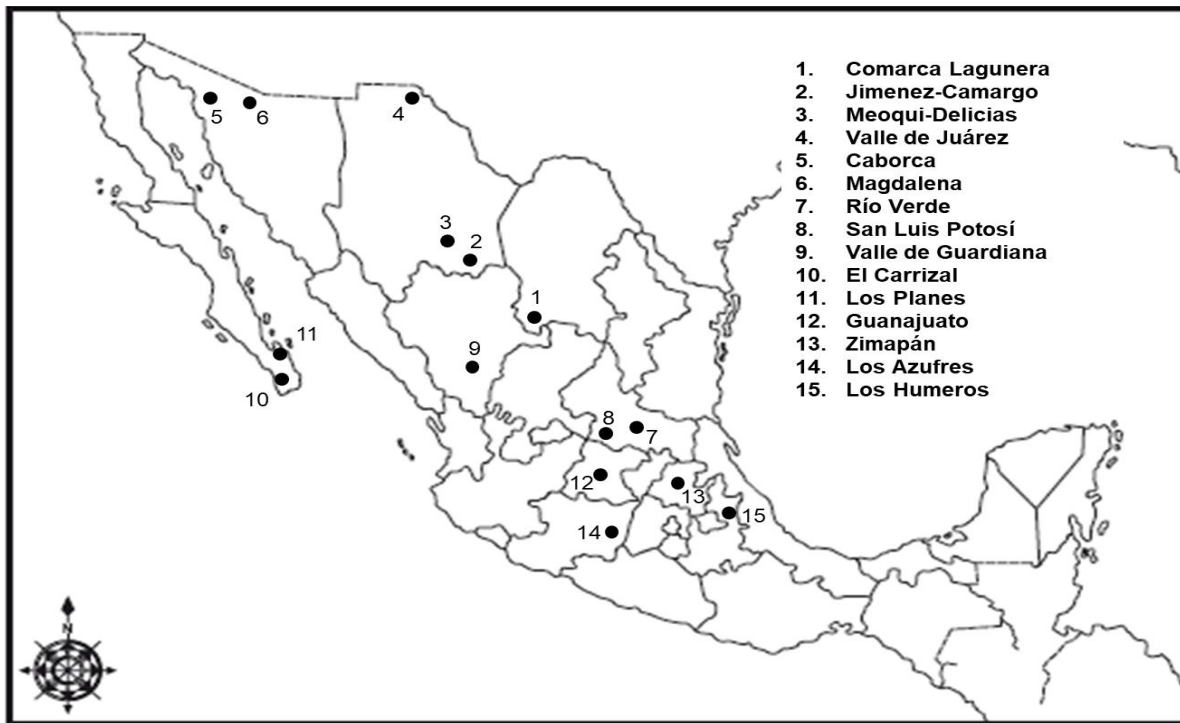


Fig. 4. Localidades que presentan concentraciones de arsénico en agua en México [13].

## 2.4 Efectos toxico del arsénico hacia los seres vivos

Existen dos tipos de intoxicación por arsénico: aguda y crónica [14]. Al ingerir o estar en contacto con concentraciones altas de arsénico, se presenta la llamada intoxicación aguda, la cual requiere atención medica rápida. Por otro lado, la ingestión crónica de aguas contaminadas por sales de arsénico origina el llamado "hidroarsenicismo crónico regional endémico" (HACRE) [11]. Esta enfermedad puede afectar a diversos órganos del cuerpo humano, los más afectados son la piel, el hígado, y los sistemas vascular, pulmonar, nervioso y endocrino (Fig. 5). Estos efectos están ligados a la dosis de consumo, y los encontramos mayormente en casos de exposición oral, aunque la exposición por inhalación tiene también efectos adversos para la salud [15]. En relación a los efectos cancerígenos, se ha relacionado la presencia del arsénico en agua con un mayor índice de mortandad por cáncer de vejiga, pulmón y riñón [16].



- Piel
- Hígado
- Sistemas:
  - Vasculares
  - Pulmonar
  - Nervioso
  - Endocrino
- Cáncer:
  - Vejiga
  - Pulmón
  - Riñón

Fig. 5. Efectos a la salud ocasionados por intoxicación con arsénico [16].

Los síntomas que se manifiestan más temprano son las alteraciones en la pigmentación de la piel, pues se ven a simple vista. Sin embargo, el arsénico dentro del cuerpo se reduce de  $As(V)$  a  $As(III)$ . El arsenito es capaz de inhibir más de 200 enzimas, interfiere en los procesos de fosforilación oxidativa, inhibiendo el metabolismo energético celular (producción de ATP), y puede sustituir el fosfato de la doble hélice del ADN, lo que explica sus efectos mutágenos, cancerígenos y teratogénicos [18], Otros estudios sugieren que la reducción intracelular de  $As(V)$  a  $As(III)$  puede desembocar en la formación de radicales libres responsables del daño cromosómico y celular [19].

## 2.5 Métodos de remoción de arsénico

El riesgo que presenta contaminantes como el arsénico, requiere desarrollar materiales y tecnologías mucho más eficientes para la remoción de arsénico a concentraciones menores al límite máximo establecido por las regulaciones vigentes [3, 19]. Existen varios métodos disponibles para remover arsénico, de los cuáles los más utilizados son las técnicas fisicoquímicas, como son: coagulación-floculación [20-21], intercambio iónico [22], osmosis inversa [23], filtración por membrana [21] y adsorción [3,5,7,24]. De estas, las más comunes son coagulación-floculación y la osmosis inversa. Sin embargo, los altos costos de reactivos y de operación hacen inviable su aplicación [25]. Por otro lado, el proceso de adsorción ha ganado importancia dentro del tratamiento de aguas residuales, así como remoción de compuestos orgánicos e inorgánicos. Esto debido a

---

que es un método con alta eficiencia de remoción, de bajo costo, diseño simple, fácil manejo y alta selectividad, siempre que se elija el material correcto [3,5,6,7,24].

## 2.6 Fundamentos de la adsorción

La adsorción es un proceso de acumulación de partículas sobre la superficie de un sólido, la sustancia que se acumula es el adsorbato, el material sobre el cual lo hace es el adsorbente [6], este proceso se lleva a cabo hasta que el sistema llega a un equilibrio termodinámico. Las fuerzas de interacción entre la superficie del adsorbente y el adsorbato son similares a las fuerzas de Van der Waals y Coulombicas, que existen entre todas las moléculas adyacentes. Estas fuerzas son balanceadas en una fuerza neta dependiente de la distancia entre la superficie y el adsorbente. Las fuerzas atractivas surgen de las oscilaciones rápidas de los momentos dipolares en los átomos o moléculas, debido a la asimetría en la distribución de los electrones alrededor del núcleo. Por otra parte, cuando la molécula de adsorbato se acerca a la superficie del sólido, su nube electrónica se traslapa con la de los átomos de la superficie y se genera una fuerza repulsiva. Esta fuerza incrementa en proporción  $1/r^{12}$ , donde  $r$  es la distancia entre átomos. El efecto combinado de las fuerzas atractivas y repulsivas puede ser expresado por la función de potencial de Lennard-Jones (Fig. 6) [6].

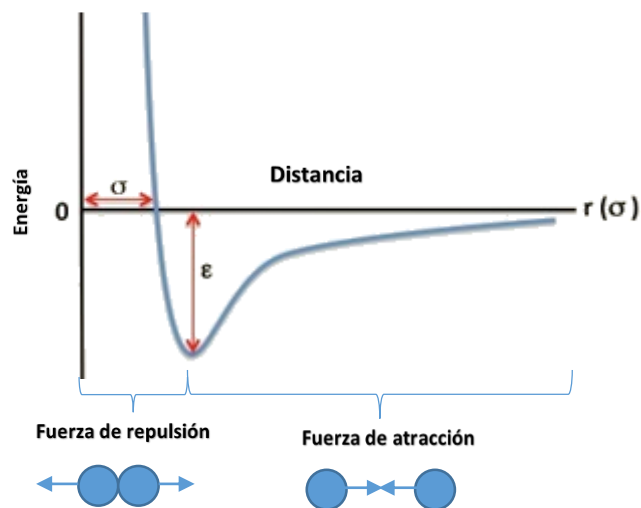


Fig. 6. Potencial de Lennard-Jones para un adsorbato que se acerca a la superficie de un sólido.

---

En solución acuosa, existen tres interfaces que intervienen en el proceso de adsorción:

- adsorbato-agua
- adsorbato-adsorbente
- agua-adsorbente.

De estas 3, tanto las interacciones adsorbato-agua como agua-adsorbente están relacionadas a la solubilidad de ambos. Mientras que la interacción adsorbato-adsorbente se determinan por la química superficial del adsorbente. Así, el grado de adsorción que pueda tener cierto material dependerá de la energía de interacción adsorbato-adsorbente, donde las especies disueltas son concentradas en la superficie del sólido por interacciones químicas (quimisorción) o atracción física (fisorción). En la Tabla 1 se presentan las principales características y diferencias de los dos mecanismos de adsorción, donde cabe mencionar que la adsorción física se ve afectada por diversos factores como: la temperatura, naturaleza del solvente, área específica, pH, naturaleza del adsorbato, estructura porosa, presencia de sales inorgánicas y competencia de solutos [6].

Tabla 1. Características y diferencias entre fisorción y quimisorción [31-32].

<b>Fisorción</b>	<b>Quimisorción</b>
Fuerzas de Van der Waals	Enlaces químicos
Proceso exotérmico (4-40 kJ/mol)	Proceso exotérmico (>200 kJ/mol)
Rápida	Lenta
Reversible	Irreversible
Formación de multicapas	Formación de monocapa
Ocurre en todos los sitios de la superficie	Ocurre en determinados sitios

---

Tabla 1. (Continuación)

Dependencia lineal con la temperatura	Dependencia exponencial con la temperatura
---------------------------------------	--

Por otro lado, no se puede omitir la presencia de iones metálicos en solución, los cuales se involucran en varios mecanismos en el fenómeno de adsorción, donde muchos de estos pueden ser descritos en términos de la química de coordinación [27]. A continuación, se describirá la complejación relacionada con las dos clasificaciones de adsorción (fisorción (complejo de esfera externa) y quimisorción (complejo de esfera internas)).

### **2.6.1 Fisorción (complejo de esfera externa)**

La adsorción física es un proceso causado principalmente por fuerzas de Van der Waals, originadas por la interacción dipolo-dipolo (Keesom), dipolo dipolo inducido (Debye), dipolo-cuadripolo y fuerzas de dispersión (London). Estas interacciones están presentes en todo tipo de materiales y siempre actúan como fuerzas atractivas entre átomos adyacentes, formando multicapas en la superficie del adsorbente. En solución acuosa, la primera capa está formada por 6 moléculas de agua, lo que constituye la capa de solvatación (Fig.7). Los iones con su capa de solvatación son atraídos hacia la superficie por fuerzas no específicas como: cargas electrostáticas y solvatación preferencial. En el complejo de esfera externa los iones son fisorbidos a través de su capa de solvatación, lo que les confiere una movilidad reducida. En este tipo de interacción, no hay cambios en la esfera de solvatación de los cationes adsorbidos. De hecho, la esfera de solvatación tiene mayor atracción por la superficie hidroxilada del sólido (S-OH) que por el agua líquida [27].

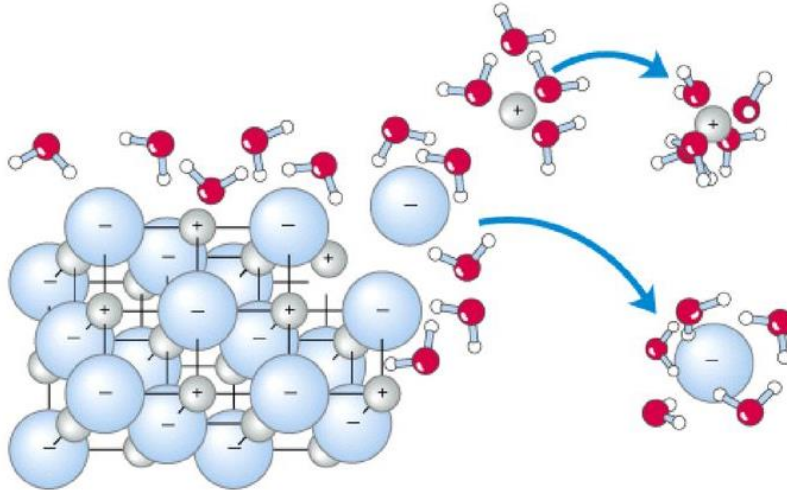


Fig. 7. Proceso de solvatación de iones en solución acuosa [27].

### 2.6.2 Quimisorción (complejo de esfera interna)

La adsorción química ocurre debido a una reacción química que implica la transferencia de electrones entre el adsorbente y el adsorbato formando un enlace covalente o iónico entre los átomos, con longitud de enlace corta y de alta energía, este enlace puede ser específico para un sitio particular o grupo funcional en la superficie del adsorbente [28]. Esto se debe a que los cationes, como los metales, se hidrolizan fácilmente y tienen una fuerte afinidad por S-OH, provocando que se lleve a cabo la adsorción en contra de las fuerzas electrostáticas. Los iones pueden formar complejos con los grupos superficiales. Estos iones son adsorbidos específicamente, es decir, han penetrado la capa de Stern o han formado un enlace químico. Por otra parte, cuando la primera capa de solvatación del adsorbato es reemplazada y el ion forma un enlace químico con la superficie del sólido, se dice que se ha formado un complejo de esfera interna. La naturaleza del complejo de esfera interna depende de la carga del ion adsorbido. En la adsorción de oxianiones o ligandos ( $L^-$ ), como el arseniato, que tiene uno o más átomos con un único par de electrones libres, pueden actuar como base de Lewis en un enlace de coordinación. El ligando es reemplazado por los grupos específicos reactivos, como hidroxilos, localizados en la superficie del adsorbente [29]. Se ha reportado varias geometrías de coordinación para ligandos con los grupos hidroxilos presentes en la superficie de un óxido metálico (Fig. 8) [30].



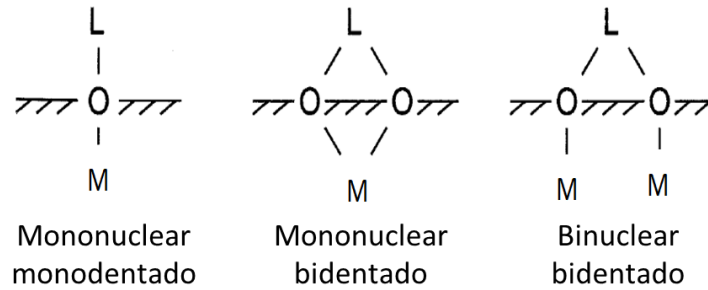


Fig. 8. Geometría de coordinación entre óxidos metálicos y ligandos [30].

### 2.6.3 Modelos de interfaces sólido-líquido

Se han desarrollado modelos, con la finalidad de explicar la reacción superficial implicada durante el proceso de adsorción, todos ellos trabajan bajo la adquisición de carga de un sólido cuando se pone en contacto con agua. El principal mecanismo para cargar la superficie de un sólido en medio acuoso es la adsorción de iones  $H^+$  y  $OH^-$ , de esta manera se generan sitios con carga positiva o negativa. En el caso de los óxidos metálicos, las capas superficiales del material se coordinan por completo cuando están en contacto con agua vía quimisorción. La superficie llega a estar hidroxilada por transferencia de protones a los óxidos próximos. Además, otras moléculas de agua son fisisorbidas por los grupos hidroxilo quimisorbidas por el óxido metálico, formando una interface oxido-agua. Todo este proceso se esquematiza en la Fig. 9.

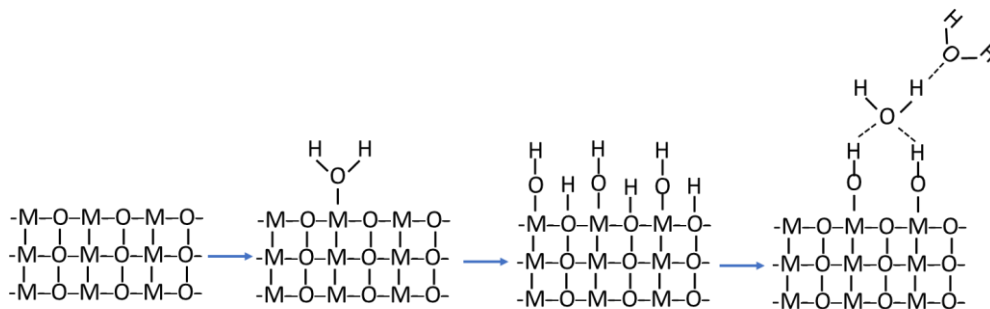


Fig. 9. Sección transversal de un óxido metálico al ser hidratado [29].

---

#### 2.6.4 Equilibrio de adsorción

En el proceso de adsorción, una cantidad de adsorbente se pone en contacto con un volumen determinado de agua, el cual contiene un soluto o adsorbato. Inicialmente la velocidad de adsorción es muy grande, ya que toda la superficie se encuentra expuesta y conforme esta va disminuyendo, la velocidad de desorción va aumentando hasta que se alcanza un equilibrio entre ellas [28-29]. Cuando se logra llegar al equilibrio, la capacidad de adsorción puede ser calculada utilizando el siguiente balance de masas:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m}$$

Donde  $q_e$  es la capacidad de adsorción del soluto (mg de adsorbato/g de adsorbente),  $C_0$  es la concentración inicial del adsorbato (mg/L),  $C_e$  es la concentración en el equilibrio (mg/L),  $m$  es la masa del adsorbente (g) y  $V$  es el volumen de la solución (L) [6].

La afinidad del adsorbato por el adsorbente se obtiene de la isoterma de adsorción al graficar los valores  $q$  vs  $C_e$ . Esta isoterma es usada para describir la cantidad de adsorbato que puede ser adsorbido por un material a temperatura y pH constante. Por otro lado, diferentes modelos matemáticos se han desarrollado para describir la capacidad de adsorción, los cuales pueden ajustarse a los datos experimentales obtenidos. Los más comúnmente usados son los de Langmuir y Freundlich [6].

#### 2.6.5 Modelo de Langmuir

El modelo de Langmuir fue el primero en desarrollarse para ajustar los datos experimentales a una isoterma de adsorción, este modelo utiliza las siguientes suposiciones:

- La adsorción ocurre en sitios específicos sobre la superficie.
- Cada sitio tiene la capacidad de adsorber una molécula.
- La energía de adsorción de cada molécula adsorbida es igual en todos los sitios superficiales disponibles, independientemente de la presencia o ausencia de otras entidades adsorbidas en los sitios vecinos.
- Se asume una superficie perfectamente lisa y homogénea.

---

La isoterma de Langmuir se representa a través de la siguiente formula:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$$

Donde  $q_e$  es la capacidad de adsorción del soluto (mg de adsorbato/g de adsorbente),  $C_e$  es la concentración en el equilibrio (mg/L),  $q_m$  es la máxima capacidad de adsorción (mg/g) y  $b$  es la constante de adsorción de Langmuir (L/mg) [6].

### 2.6.6 Modelo de Freundlich

La isoterma de Freundlich describe el equilibrio en superficies heterogéneas y supone la adsorción a través de multicapas ya que existen interacción entre las moléculas adsorbidas adyacentes. Se representa con la siguiente formula:

$$q_e = k C_e^{1/n}$$

Donde  $q_e$  es la capacidad de adsorción del soluto (mg de adsorbato/ g de adsorbente);  $C_e$  es la concentración en el equilibrio (mg/L);  $k$  y  $n$  son las constantes de Freundlich, siendo un parámetro para la capacidad de adsorción e intensidad de adsorción, respectivamente [6].

### 2.6.7 Cinética de adsorción

Para determinar el rendimiento de un sistema en continuo para columnas empacadas es necesario conocer, no solo el equilibrio del proceso, sino también la velocidad con la que se alcanza ese equilibrio, es decir la cinética de adsorción. La cinética de adsorción puede ser utilizada para comprender la difusión del adsorbato en un sólido poroso por medio del proceso de transferencia de masa global. Este proceso puede ser descrito por las 3 siguientes etapas simultaneas (Fig.10):

- Transferencia de masa externa o difusión de particular del soluto desde el seno de la solución a través de la capa límite.
- Difusión intraparticular del adsorbato desde la superficie del adsorbente, a través de la matriz porosa, hacia los sitios de adsorción.

- Adsorción de las moléculas en los sitios activos del adsorbente, considerado un proceso instantáneo [31].

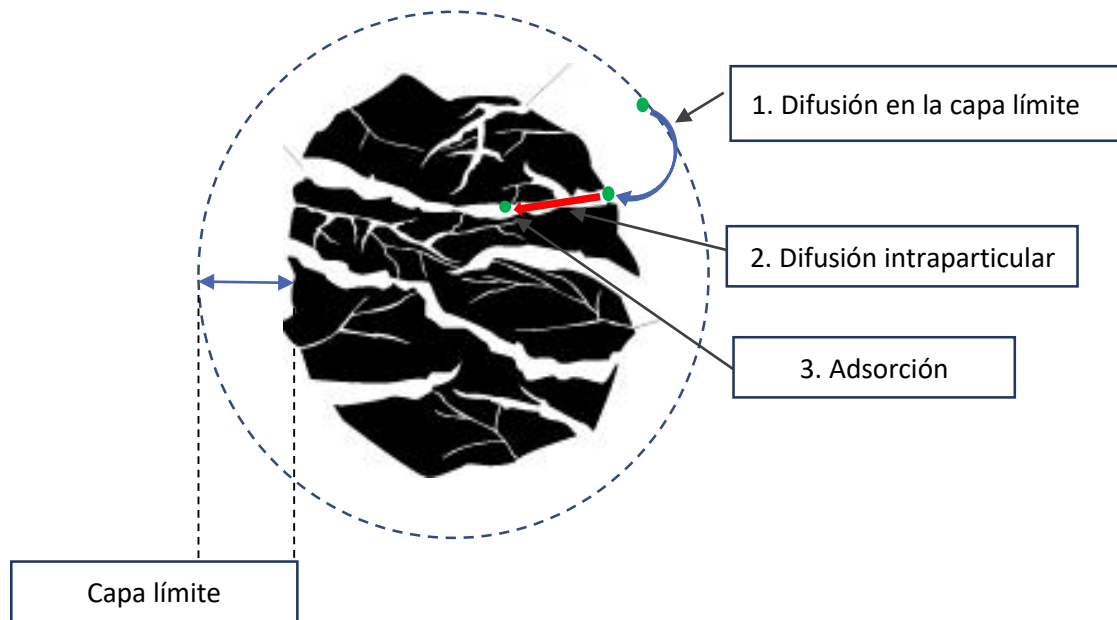


Fig. 10. Proceso de transferencia de masa global evaluado en una cinética de adsorción [mod. de 31].

## 2.7 Materiales adsorbentes

Los materiales adsorbentes más usados para la remoción de arsénico, así como de otros contaminantes son: carbón activado, zeolitas, resinas poliméricas y biosorbentes. Sin embargo, muchos de ellos no tienen capacidades de adsorción muy elevadas, por lo que en las últimas décadas se ha incrementado el estudio de la síntesis y modificación de materiales adsorbentes orgánico e inorgánicos, específicamente el de óxidos e hidróxidos metálicos [32].

### 2.7.1 Óxidos metálicos

Los óxidos metálicos son utilizados a nivel industrial ya que poseen propiedades deseables en muchos ámbitos. Además, su abundancia y amplia distribución permite tener una mayor disposición de ellos a precios asequibles [27]. Los óxidos metálicos son de gran interés en el proceso de adsorción ya que tienen la capacidad de remover especies disueltas de diversos compuestos, tales como metales y moléculas neutras.

---

Como ya se describió en la sección 2.6.3, el mecanismo de adsorción de los óxidos metálicos hacia aniones como el arseniato es mediante el intercambio de ligandos bidentados (-OH), formando un complejo de esfera interna.

Dentro de los numerosos estudios reportados para la adsorción de arsénico se ha trabajado con diferentes óxidos metálicos, como son los óxidos de titanio [33], zirconio [34], aluminio [35], hierro [36], cerio [37] y manganeso [38], reportando capacidades de adsorción altas. De todos ellos los óxidos de hierro son de particular interés debido a su bajo costo, abundancia y estabilidad a un amplio rango de pH [30].

### 2.7.1.1 (Oxi)hidróxidos de hierro

El hierro está presente en los estados de oxidación de Fe(II) y Fe(III), y se pueden encontrar en diferentes estructuras de óxidos e hidróxidos. Este compuesto se encuentra ampliamente distribuido en suelo, rocas y aguas subterráneas; es de fácil síntesis en laboratorio. La estructura química de los oxi(hidróxidos) de hierro está dividida en una familia de 16 alótropos (Tabla 2). Los óxidos de hierro han demostrado un buen desempeño como adsorbentes de aniones inorgánicos como sulfatos, fosfatos o arseniatos. La alta selectividad de los óxidos de hierro por el arsénico es empleada como ventaja para su eliminación, esta excepcional capacidad de adsorción se debe en gran medida a su estructura cristalina [30].

Tabla 2. Sistemas cristalinos de óxidos de hierro más importantes [30].

Compuesto	Fórmula	Sistema cristalino
Goethita	$\alpha$ -FeOOH	Ortorrómica
Akaganeita	$\beta$ -FeOOH	Monoclínica
Lepidocrecita	$\gamma$ -FeOOH	Ortorrómica
Feroxihita	$\delta$ -FeOOH	Hexagonal
Ferrihidrita	Fe <sub>5</sub> O <sub>8</sub> H·4H <sub>2</sub> O	Hexagonal

Tabla 2. (Continuación)

<b>Hematita</b>	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Romboédrica
<b>Magnetita</b>	$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Cúbico
<b>Maghemita</b>	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Cúbico

La morfología y estructura cristalina que posee un cristal es definida por la velocidad a la cual crecen los diferentes planos y depende de diversos factores como: el acomodo de los iones en el cristal, la fuerza motriz, la reacción química, adición de iones externos, entre otras [39].

### 2.7.1.2 Adsorción de arsénico con (oxi)hidróxidos de hierro

La adsorción de arsénico con oxi(hidróxidos) de hierro involucra interacciones, principalmente con grupos hidroxilo. Estas interacciones han sido ampliamente estudiadas, donde el complejo bidentado binuclear ha sido reportado como el termodinámicamente más estable (Fig. 8) [40-41].

### 2.7.1.3 Adsorción de arsénico con óxidos bimetálicos

En los últimos años, ha surgido el interés de incorporar metales como La(III), Ce(IV), Zr(IV) y Mn(IV) en la estructura del óxido de hierro para formar óxidos bimetálicos, los cuales poseen tanto las propiedades del óxido metálico parental como del óxido mixto, que aumentan significativamente la capacidad de adsorción (Tabla 3) [27]. Este apreciable aumento en la capacidad de adsorción se debe principalmente a que, al agregar un átomo de un tamaño diferentes en la red cristalina este hace que se deforme, dejando libre un mayor número de sitios activos disponibles. De estos óxidos bimetálicos, los compuestos de Fe-Ce han alcanzado excelentes capacidades de adsorción [42-45].

Tabla 3. Óxidos bimetálicos para la remoción de arsénico presente en el agua.

Compuesto	pH	T (°C)	Capacidad de adsorción de As(V) (mg/g)	Concentración inicial de As (mg/L)
Nanopartículas aglomeradas de óxido de hierro (III) -aluminio (III) (NIAO-250) [46]	7	30	54.55	0.002
Oxido bimetálico de hierro(III) -cerio(IV) (NICMO) [47]	7	30	2.11	4.5
Oxido bimetálico mesoporoso Ce-Fe (OMCI) [42]	4	25	106.21	2000
Nanoestructuras de óxido bimetálico hierro (III)- zirconio(IV) (NHIZO) [48]	3-7	30	9.35	5 a 150
Oxido de cerio(IV) dopado con Fe [43]	3-7	20	70.40	1.1
Nanopartículas bimetálicas de Hierro (III)-cerio(IV) (FeCe <sub>1.1</sub> O <sub>7.6</sub> ) [44]	7.13	30	55.51	4.5
Oxido bimetálico mesoporoso Ce-Fe [45]	3	25	32.12	10

Sin embargo, a pesar de que la capacidad de remoción de arsénico es alta con óxidos metálicos y bimetálicos, estos presentan algunas desventajas como son: la baja resistencia mecánica, la toxicidad, la caída en la capacidad de adsorción al usar partículas granulares [49,50], y debido a que la mayoría son partículas pequeñas (<200 µm) se dificulta su recuperación después de utilizarlas. Por lo cual, es necesario buscar

---

un soporte con buena resistencia mecánica, permeable y de bajo costo que permita inmovilizar los óxidos en la superficie, sin que estas pierdan su apreciable capacidad de adsorción. La síntesis de materiales compuestos o compositos podría solucionar esta problemática.

## **2.8 Materiales de soporte**

Al combinar las buenas propiedades mecánicas de un material de soporte como pueden ser las zeolitas, carbón activado, matrices poliméricas, con las propiedades ya mencionadas de los óxidos metálicos o bimetálicos, se podría obtener un composito con propiedades que los materiales originales por separado no poseen. Se han reportado estudios con hidrogeles poliméricos, los cuales se presentan como una opción viable para utilizarlo como material de soporte [51-53].

### **2.8.1 Hidrogeles**

Un hidrogel se define como una red tridimensional de cadenas flexibles, constituida por elementos conectados de una determinada manera e hinchada por un líquido. Su conformación tridimensional ocurre en soluciones acuosas concentradas cuando el polímero inicial es capaz de gelificar con la consecuente formación de enlaces [54]. Por otro lado, los hidrogeles son polímeros que poseen características particulares que pueden modificarse, cambiando los parámetros de síntesis, temperatura de reacción, tipo de reacción, cantidad de entrecruzante e iniciador, etc. En general, los hidrogeles son hidrófilos, es decir afines al agua, blandos, así como elásticos y en presencia de agua se hinchan, aumentando considerablemente su volumen, pero manteniendo su forma hasta alcanzar un equilibrio físico-químico, mientras que en estado deshidratado (xerogel) son cristalinos. Durante las últimas dos décadas, los hidrogeles naturales y sintéticos se han utilizado en diversas áreas debido a su larga vida útil, alta capacidad de absorción de agua, degradabilidad, etc. Además, han tenido diversas aplicaciones como la administración de fármacos, sensores, ingeniería de tejidos, aplicaciones medioambientales, como materiales antimicrobianos y como material de soporte [55].



---

## 2.8.2 Propiedades y clasificación de hidrogeles

Las características particulares de los hidrogeles son consecuencia de muchos factores, entre ellos, cabe destacar la presencia de grupos funcionales hidrófilos (como OH, COOH, CONH<sub>2</sub>, CONH, SO<sub>3</sub>H) en su estructura molecular, además del grado y naturaleza del entrecruzamiento, la tacticidad y la cristalinidad del polímero [55]. Una de las propiedades más particulares de los hidrogeles es su capacidad de hinchamiento, la cual se calcula con la siguiente ecuación:

$$\%S = \frac{(M_t - M_i)}{M_i} \times 100$$

Donde, %S es la capacidad de hinchamiento, M<sub>t</sub> es la masa del material hinchado y M<sub>i</sub> es la masa del material seco.

Los hidrogeles pueden clasificarse de diversas maneras; Clasificación basada en la fuente: naturales o sintéticos [56]; Clasificación según composición polimérica: homopoliméricos [57], copoliméricos [58], multipolímero [59] o copoliméricos por injerto [60,61]; Clasificación basada en la configuración: amorfo, semi cristalino o cristalino; Clasificación basada en el tipo de reticulación. Los hidrogeles se pueden dividir en dos categorías en función de la naturaleza química o física de las uniones de enlaces cruzados. Las redes químicamente entrecruzadas tienen uniones permanentes, mientras que las redes físicas tienen uniones transitorias que surgen de entrelazamientos de cadenas de polímeros o interacciones físicas como interacciones iónicas, enlaces de hidrógeno o interacciones hidrofóbicas [60]. Generalmente los polímeros sintéticos que forman hidrogeles se preparan tradicionalmente utilizando métodos de polimerización química. Sin embargo, los polímeros sintetizados por entrecruzamiento químico requieren diversos reactivos, atmosfera inerte para su elaboración y, muchas veces, purificación posterior a la síntesis, lo que complica y aumenta el costo de producción a gran escala. Por otro lado, hidrogeles reticulados físicamente como el alcohol polivinílico (PVA) son de síntesis más sencilla y versátil, ya que se producen a partir de ciclos de congelamiento-descongelamiento, produciendo un hidrogel con interacciones por puentes de hidrogeno de fácil producción con buenas propiedades mecánicas [61,62].

---

## 2.8.4 Propiedades del alcohol polivinílico (PVA)

El alcohol polivinílico o PVA, es un polímero hidrófilo, no tóxico, biodegradable, con buenas propiedades mecánicas y muy estable durante largos períodos en diferentes condiciones de temperatura y pH. Este polímero a diferencia de otros, no se obtiene por la polimerización del alcohol vinílico ya que no es termodinámicamente estable. El PVA se obtiene usualmente disolviendo el poly (vinyl acetato) en un alcohol, añadiendo un catalizador ácido o básico y calentándolo (Fig. 11). El alcohol polivinílico se precipita y dependiendo de las condiciones de síntesis, puede variar el peso molecular de las cadenas de PVA e incluso contener grupos acetato [61-63].

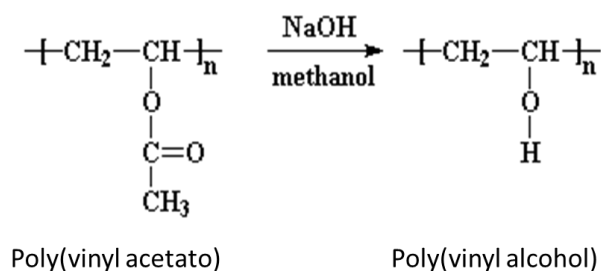


Fig. 11. Proceso de obtención del PVA [61].

Por otro lado, la producción de hidrogeles de PVA se obtiene a partir de someter una solución de PVA a ciclos de congelación- descongelación: el agua inicialmente cristaliza mientras el soluto queda en la fase líquida. De esta forma, se fortalecen las interacciones puente de hidrógeno intra- e inter-moleculares de las cadenas poliméricas, obteniéndose una estructura estable a temperatura ambiente [62]. Los hidrogeles de PVA se componen mayoritariamente de grupos hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ), lo cual le confiere gran homogeneidad en su estructura haciendo posible dispersar partículas de diferente naturaleza y retenerlas principalmente por puentes de hidrogeno con relativa facilidad. De esta manera se pueden obtener hidrogeles por entrecruzamiento físico, de una manera sencilla, con propiedades adecuadas para diferentes aplicaciones. Aunado a esto, la relativa facilidad con que se pueden modificar propiedades como: el peso molecular de las cadenas de PVA, su concentración, la temperatura y los ciclos de congelamiento-descongelamiento hacen del PVA un material del soporte versátil y de producción sencilla [64,65].

---

### **2.8.5 Aplicaciones del PVA**

El PVA ha sido estudiado para diversas aplicaciones como la administración de fármacos, sensores, ingeniería de tejidos, aplicaciones medioambientales, como materiales antimicrobianos y como material de soporte [64]. Sus aplicaciones se han centrado principalmente en la liberación controlada de fármacos, debido a que no es tóxico y su uso en humanos está autorizado por la Administración de Fármacos y Alimentos de Estados Unidos (FDA). Sin embargo, ya se han reportado algunos trabajos de composites a base de hidrogeles poliméricos con partículas de óxidos metálicos para la remoción de arsénico con resultados prometedores [64-69]. Donde, el PVA posee características interesantes y versátiles para su estudio como material de soporte.

---

### 3. Justificación

Las afectaciones a la salud humana debido a la ingesta de agua contaminada con arsénico es un problema mundial que afecta a millones de personas. Gran cantidad de cuerpos de agua en México y en el mundo tienen concentraciones superiores al límite máximo permisible de 0.01 mg/L establecido por la OMS. Debido al riesgo que presenta el arsénico para la salud, se han desarrollado diversas técnicas para su remoción. Entre ellas se encuentra el proceso de adsorción, el cual es considerado como uno de los más prometedores debido a su simplicidad, fácil manejo y mantenimiento, así como su alta capacidad de remoción. Entre los materiales adsorbentes, las partículas compuestas de óxidos bimetálicos han sido de gran interés en los últimos años, y han reportado capacidades de adsorción superiores a 100 mg/g. Sin embargo, el inconveniente que presentan es su pobre resistencia mecánica, así como su tamaño, lo que dificulta su aplicación a gran escala. Por lo cual es necesario buscar materiales de soporte que permitan retener las partículas sin que éstas pierdan su apreciable capacidad de adsorción. Materiales como los hidrogeles poliméricos son excelentes candidatos debido a sus propiedades mecánicas y fuerte afinidad por el agua. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es aprovechar la versatilidad y propiedades mecánicas de una matriz polimérica de PVA para incorporar partículas de óxidos bimetálicos de Fe:Ce y de esta manera, obtener un compuesto con buenas propiedades mecánicas sin perder las excelentes propiedades adsorbentes de As(V) en agua.

---

## 4. Hipótesis

Al retener partículas de óxidos bimetálicas de Fe:Ce en una matriz polimérica de PVA por medio de puentes de hidrogeno, se podrá obtener un compuesto con una estabilidad fisicoquímica adecuada y con una concentración de grupos hidroxilo elevada lo cual se verá reflejado en una capacidad de adsorción de As(V) similar a la de las partículas origen.

---

## 5. Objetivo general

Incorporar partículas de óxidos bimetálicos de Fe:Ce en una matriz polimérica de PVA para su estudio en la remoción de As (V) en agua.

### 5.1 Objetivos específicos

- Determinar la relación PVA/partículas óptima para la síntesis de un compuesto, que no libere partículas al medio y ofrezca la mayor capacidad de adsorción de As(V).
- Evaluar la estabilidad física y química del compuesto con mejor capacidad de adsorción de As(V) a diferente pH.
- Determinar la capacidad y cinética de adsorción del compuesto para establecer su capacidad máxima de adsorción y tiempo para alcanzar el equilibrio.
- Evaluar la selectividad del compuesto por el As(V) en presencia de otros aniones.
- Determinar el efecto de las partículas de Fe:Ce en las propiedades mecánicas del compuesto (PVA/Partículas).
- Proponer un mecanismo de anclaje o retención de los óxidos de Fe:Ce en la matriz polimérica de PVA.

---

## 6. Metodología

### 6.1 Materiales y reactivos

Para la síntesis del hidrogel y composito se utilizó alcohol polivinílico ( $M_w = 85000-124000$ , 99+% hidrolizado) grado reactivo marca Sigma-Aldrich. Para la síntesis de las partículas de Fe:Ce se utilizó sulfato ferroso ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) y nitrato de cerio ( $CeN_3O_9 \cdot 6H_2O$ ), ambos de Sigma-Aldrich. Todos los reactivos se usaron sin purificación adicional.

Se utilizó arseniato de sodio ( $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ ) marca Sigma-Aldrich para la preparación de solución de arsénico, hidróxido de sodio (NaOH) y ácido clorhídrico (HCl) para ajustar el pH de las soluciones, todos ellos grado analítico de Sigma-Aldrich. Se utilizó agua desionizada ( $<11 \mu S/cm$ ) en todos los experimentos.

### 6.2 Síntesis de partículas de Fe:Ce

Las partículas de Fe:Ce se sintetizaron por el método hidrotermal, el cual fue optimizado en el grupo de trabajo por la M. en C. Esmeralda Vences, mediante microondas. Se comenzó con 20 mL de solución de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  0.25 M. Posteriormente se preparó y agregó 20 mL de solución 1.25 M de  $CeN_3O_9 \cdot 6H_2O$ , se mezcló hasta que los cristales de Fe se disolvieran y, finalmente esta solución se introdujo a un microondas marca Anton Paar modelo "Monowave 400" a 110 °C durante 30 min. Después, las partículas sintetizadas se lavaron con agua desionizada mediante 5 ciclos de centrifugado a 4000rpm por 2 min, y un último lavado se llevó a cabo con etanol para finalmente secarlas en una estufa a 80 °C por 24 h.

### 6.3 Síntesis de hidrogeles de PVA

Para la síntesis del hidrogel de PVA se disolvió el material necesario, en agua desionizada, para obtener una solución 4-12% de PVA (peso respecto al disolvente). Se calentó a  $\sim 90$  °C bajo agitación vigorosa hasta obtener una solución de viscosidad homogénea. Posteriormente se aplicaron 2 y 3 ciclos de congelación-descongelación

para obtener un hidrogel por entrecruzamiento físico por puentes de hidrogeno (-22 °C por 20 h/ 25 °C por 4 h) y finalmente, cortarlo en fragmentos de ~10mm.

#### 6.4 Síntesis de compuesto (PVA/Ps)

Para la síntesis del compuesto se utilizó una concentración de 4%-12% de PVA respecto al peso del disolvente, y 0%-70% en masa de partículas (Ps) respecto al peso del PVA. Esta disolución se mezcló a ~90 °C con agitación vigorosa hasta obtener una dispersión de Ps con viscosidad homogénea (Fig. 12).

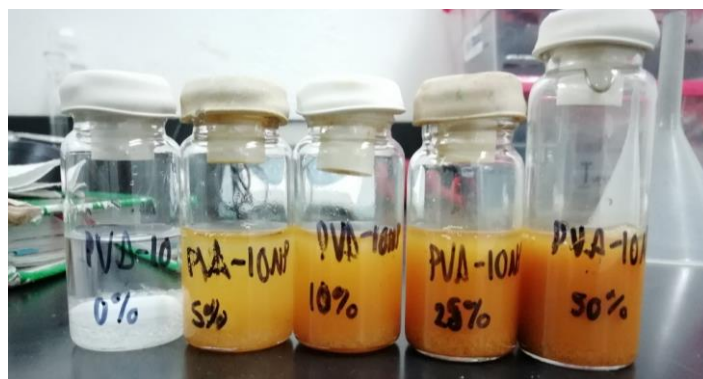


Fig. 12. Disoluciones de PVA con diferentes concentraciones de Ps.

Posteriormente se aplicaron 2 y 3 ciclos de congelación-descongelación (-20 °C por 20 h/ y a 25 °C por 4h), se cortaron y tamizaron para obtener un tamaño de granulo entre 500 y 850 µm. Se obtuvieron muestras con diferente composición como se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Composición de los compósitos (PVA/Ps) obtenidos.

Ps/PVA	4	5	6	7	10
0	II/III	II/III	II/III	II/III	II/III
5	II	II/III	II	II/III	II/III
10	II	II/III	II	II/III	II/III
25	II	II/III	II	II/III	II/III



Tabla 4. (Continuación)

50	II	II/III	II	II/III	II/III
60	II	II/III	II	II/III	II/III
70	II	II/III	II	II/III	

II y III= Ciclos de congelación-descongelación.

Además, al composito elaborado con 7% de PVA y 60% de Ps (PVA/Ps 1:0.6) se le realizaron diversos tratamientos:

- H= Hinchado de síntesis (Material utilizado después de aplicar los ciclos de congelación-descongelación de la síntesis)
- S= Seco (Composito hinchado de síntesis, secado a 40 °C por 24h)
- P= Prehinchado (Secado a 40 °C por 24 h, hinchado en agua desionizada hasta su equilibrio)
- L= Liofilizado (Composito hinchado de síntesis y liofilizado a P= 10 Pa y T= -50 °C por 24 h).

### 6.5 Evaluación de la capacidad de adsorción de arsénico del composito (PVA/Ps)

En este trabajo, se determinó la capacidad de adsorción de As(V) de los compositos y partículas de Fe:Ce en tubos de polipropileno de 50 mL, colocando 2 mg de composito o Ps en 40 mL de una solución de arsénico con una concentración inicial de 10 mg/L. Las pruebas por triplicado se colocaron en una cámara a 25 °C y 100–120 rpm, se ajustó el pH=  $7 \pm 0,2$  mediante la adición de 0.1N HCl o NaOH hasta obtener el equilibrio. La solución se eliminó del adsorbente por decantación y se analizó la concentración de arsénico, hierro y cerio mediante espectroscopia de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES), mediante un espectrómetro Varian 730-ES.

---

## **6.6 Caracterización físico-química de los materiales**

### **6.6.1 Capacidad de hinchamiento de hidrogeles de PVA y composito PVA/Ps**

El porcentaje de hinchamiento del composito (PVA/Ps 1:0.6) se realizó para medir los cambios en su tamaño en medio acuoso. Las pruebas de hinchamiento se llevaron a cabo por triplicado a 25 °C. En el caso particular de los compositos hinchados de síntesis (H), primero se pesó la masa del material hinchado y, posterior a las pruebas de adsorción de As, se secó y se pesó para obtener su capacidad de hinchamiento, es decir, al contrario de los compositos secos.

### **6.6.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La morfología de las Ps Fe:Ce, hidrogel de PVA y del composito (PVA/Ps 1:0.6) se observó mediante microscopios electrónicos de barrido (SEM), modelo HELIOS NANOLAB 600i y QUANTA 250 con fuente de emisiones de campo de alta resolución y detector de electrones secundarios. Antes del análisis, el hidrogel y composito fueron fragmentados y liofilizados para posteriormente ser retenidos en un portamuestra de SEM con cinta de carbono, todo esto con el objetivo de observar su estructura interna. Las partículas fueron dispersadas en alcohol isopropílico durante 10 min y depositadas en una rejilla de cobre para que esta a su vez, fuera retenida con cinta de carbono en un portamuestras de SEM.

### **6.6.3 Determinación de área específica**

El área específica del hidrogel de PVA y composito (PVA/Ps 1:0.6) se determinó a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K empleando un equipo de fisisorción Micromeritics ASAP 2020. EL área específica se determinó mediante la ecuación de Breunaer-Emment-Teller (BET).

### **6.6.4 Difracción de rayos X (XRD)**

Las fases cristalinas de las Ps Fe:Ce se analizaron mediante un Difractómetro de Rayos X SMARTLAB, marca RIGAKU, utilizando un tamaño de paso de 0.01°, un tiempo en cada paso de 10 s y un intervalo de 2 theta de 8° a 100°. Además, se obtuvo el tamaño

---

de grano de los cristales que componen a las partículas. El cálculo se realizó mediante la ecuación de Scherrer:

$$\beta = \frac{k\lambda}{FWHM(S)\cos\theta}$$

donde  $\beta$  es el tamaño promedio de cristal,  $k$  es el factor de forma de cristal y su valor es de 1,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación utilizada (0.154 nm),  $\theta$  es la posición del pico de difracción, y FWHM (S) es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra.

### 6.6.5 Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La identificación de grupos, interacciones y mecanismo de adsorción de As(V) fueron realizado por Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR), utilizando la modalidad de reflexión total atenuada (ATR) en un rango de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$  con 64 escaneos de una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  con el equipo ATR-FTIR (Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Infrared) Thermo-Nicolet, Nexus 470.

### 6.6.6 Distribución de carga superficial y punto de carga cero

La distribución de carga y el  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  del composito (PVA/Ps (1:0.6)) se obtuvo por medio de una tituladora automática Metler Toledo (PL 70) bajo la siguiente preparación previa: 0.01 g de muestra se pusieron en contacto con 50 mL de NaCl 0.1 M como soporte electrolítico, se saturó con  $\text{N}_2(\text{g})$  y se mantuvo en agitación por 12 h. Posteriormente, para la titulación potenciométrica se adicionaron 0.3 mL de NaOH 0.1 M para incrementar el pH, y se tituló con HCl 0.1 M bajo una atmosfera de  $\text{N}_2(\text{g})$ . Los valores obtenidos en la titulación potenciométrica fueron alimentados en el software SAEIUS-pK-dist program © 1994 desarrollado por el Dr. Jacek Jagiello, el cual asume que el sistema bajo estudio consiste de sitios ácidos los cuales son caracterizados por su constante de acides individual,  $\text{pK}_a$  [70]. La cantidad total de sitios desprotonados (Q) se obtuvo usando la ecuación de balance de protones y un blanco teórico de referencia:

$$Q = 1/m[V_o\{(H^+)_i - (OH^-)_i\} + V_tN_t - (V_o + V_t)\{(H^+)_f - (OH^-)_f\}]$$

---

Donde  $V_0$  y  $V_t$  son el volumen de la solución y del titulante adicionado,  $N_t$  es la normalidad del titulante,  $m$  es el peso de la muestra, y los subíndices  $i$  y  $f$  se refieren a la concentración inicial y en equilibrio de iones  $H^+$  y  $OH^-$  (calculados por la ecuación de Davis) [71].

### **6.6.7 Pruebas de compresión**

Las pruebas de compresión se emplearon para estudiar el comportamiento del material cuando está sujeto a una carga compresiva, a una velocidad de carga relativamente alta y uniforme. De estas pruebas se obtuvo el módulo de compresibilidad del hidrogel 7% PVA y de los compositos 7% PVA/ (50,60,70%) Ps mediante un equipo SHIMADZU AGS-X con una celda de carga de 1kN y velocidad de desplazamiento de 1 mm/min. Se utilizaron probetas cilíndricas de 10 mm de diámetro y de ~4 mm de alto con réplicas  $N \geq 3$ .

## **6.7 Experimentos de adsorción**

### **6.7.1. Isotherma de adsorción**

Las isotermas de adsorción se determinaron para las Ps Fe:Ce, Composito (PVA/Ps 1:0.6) y para las Ps en el composito por triplicado en tubos de polipropileno de 50 mL. Se utilizaron 2 mg de material con 40 mL de solución de arsénico a diferentes concentraciones (0.5 mg/L a 10mg/L) a 25 °C y pH 7. El pH se mantuvo constante adicionando NaOH o HCl 0.1 N, hasta llegar al equilibrio. La concentración de arsénico residual se analizó mediante espectroscopia de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES), mediante un espectrómetro Varian 730-ES a una longitud de onda de 188.98 nm. Los modelos de Langmuir y Freundlich se ajustaron a los valores de las isotermas mediante el programa STATISTICA 10.0.

### **6.7.2. Cinética de adsorción**

Para determinar la cinética de adsorción se preparó solución de arsénico 5 mg/L a pH 7. Se agregó a 16 tubos de polipropileno de 50 mL, 40 mL de la solución de arsénico y 2 mg de composito (PVA/Ps 1:0.6). Posteriormente se colocaron en una incubadora orbital a 25 °C y 100-120 rpm, y se tomaron muestras de experimento sacrificables a diferentes

---

tiempos (0.5, 1, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120, 180, 240, 480, 720, 1000, 1200, y 1440 min) y se midió el pH final de cada muestra. El arsénico residual se analizó mediante espectroscopia de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES), mediante un espectrómetro Varian 730-ES a una longitud de onda de 188.98 nm.

### **6.7.3 Efecto de pH**

El efecto de pH se determinó para el composito PVA/Ps 1:0.6 mediante experimentos por triplicado, preparando una solución de arsénico de 5 mg/L a pH=4-9. Se pusieron en contacto 2 mg de material con 40 mL de solución de arsénico en tubos de polipropileno de 50 mL a 25 °C. El pH se modificó adicionando NaOH o HCl 0.1 N. Finalmente la concentración de arsénico residual se analizó mediante espectroscopia de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES), mediante un espectrómetro Varian 730-ES a una longitud de onda de 188.98 nm.

### **6.7.4 Competencia**

La competencia o el efecto de contraiones del composito PVA/Ps 1:0.6 se determinó mediante experimentos por triplicado en tubos de polipropileno de 50 mL. Se preparó solución de arsénico con concentración inicial de 5 mg/L, pH 7 y 25 °C. A esta solución se adicionaron sales con la misma concentración de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  (0, 5, 10, 30 y 50 mg/L) usando el mismo contraion ( $\text{Na}^+$ ). En cada tubo, se agregaron 2 mg de composito y 40 mL de solución. El pH se mantuvo constante adicionando NaOH o HCl 0.1 N, hasta llegar al equilibrio. La concentración de arsénico residual se analizó mediante espectroscopia de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES), mediante un espectrómetro Varian 730-ES a una longitud de onda de 188.98 nm.

---

## 7. Resultados y discusión

### 7.1 Capacidad de adsorción de arsénico del compuesto PVA/Ps

Las pruebas de adsorción se realizaron con los compósitos hinchados de síntesis (CHS) con 2 ciclos de congelación-descongelación (Tabla 5), ya que se observó que sus propiedades mecánicas no mejoraban significativamente al aplicar un ciclo más. Además, los compósitos presentaba una reducción en la capacidad de adsorción de aproximadamente 20%. Así, para eficientar el uso de recursos (materia prima, electricidad, tiempo, etc...) y mejorar la adsorción de As se optó por elegir y realizar las pruebas con los compósitos que se sometieron a 2 ciclos de congelación-descongelación. Por otro lado, durante las pruebas de adsorción no se pudo obtener su capacidad de adsorción de algunas muestras (marcados con \*), debido que no cumplían con las propiedades mecánicas necesarias, es decir, el compuesto se deshacía debido a la baja cohesión que esta tenía.

Tabla 5. Capacidad de adsorción de los compósitos hinchados PVA/Ps ( $[As]_i=10\text{mg/L}$  y  $\text{pH}=7$ ).

Ps/PVA	4	5	6	7	10
0	-	-	-	-	0.84
5	*	*	*	*	2.9
10	*	*	*	*	5.4
25	*	*	*	*	7.1
50	16.51	24.36	25.80	24.7	8.5
60	18.06	26.51	31.68	37.08	-
70	18.41	25.96	33.04	29.51	-

Dentro de las variantes en la composición del compuesto se obtuvieron capacidades de adsorción de As desde 2.2 mg/g hasta 37.08 mg/g, donde la muestra con 7% de PVA

respecto al disolvente y con 60% de Ps respecto al peso del polímero resulto la mejor, no solo por presentar la mayor capacidad de adsorción, si no que durante los análisis no se detectó la presencia de hierro y cerio.

Con esta muestra, nombrada como PVA/Ps (1:0.6), se realizaron diversos tratamientos con el fin de mejorar la capacidad de adsorción, o disminuir la inhibición causada por el material de soporte, el PVA. Las capacidades de adsorción y % de inhibición de las Ps Fe:Ce dentro de la red polimérica de los compositos (PVA/Ps 1:0.6) H, S, P y L se muestran en la Tabla 6:

Tabla 6. Capacidades de adsorción de As(V) del composito (PVA/Ps 1:0.6) con diferentes tratamientos ([As]<sub>i</sub>=10mg/L y pH=7).

<b>Composito</b>	<b>q (mg de As/g Composito)</b>	<b>q (mg de As/g NPs)</b>	<b>% inhibición de adsorción de las Ps</b>
<b>Partículas (Ps)</b>	187.81±5.6	187.81	-
<b>Liofilizado (L)</b>	6.59±3.4	17.57	90.65
<b>Hinchado (H)</b>	37.09±1.2	98.89	47.34
<b>Prehinchado (P)</b>	12.64±1.4	33.70	82.06
<b>Seco (S)</b>	76.84±7.6	204.91	-9.11

De estas pruebas obtuvimos una capacidad de adsorción de arsénico de las partículas de Fe:Ce (>180 mg As/g) similar a la obtenida por la M. en C. Esmeralda Vences, lo cual nos indica que la síntesis de las partículas de Fe:Ce fue reproducida correctamente. Por otro lado, se obtuvo la capacidad de adsorción de los compositos con los diferentes tratamientos donde en todos hubo inhibición, excepto en el seco (S). Esto se lo atribuimos a que, cuando el composito se encuentra seco y se pone en contacto con la solución con As(V), la adsorción de arsénico se da con una velocidad mayor a la que el composito llega al equilibrio de hinchamiento, por lo que las cadenas poliméricas no tienen el tiempo

suficiente para bloquear los sitios activos donde se lleva a cabo el proceso de adsorción (Fig. 13 a). Por otro lado, se propone que la inhibición de los compositos H, P y L se debe principalmente a la interacción con las cadenas de PVA, ya que cuando el composito absorbe agua, las partículas de Fe:Ce forman su esfera de solvatación, la cual interactúa principalmente por puentes de hidrogeno o atracciones electrostáticas con las cadenas poliméricas (Fig. 13 b). En los lugares donde existe más densidad de cadenas poliméricas de PVA, estas bloquean los sitios activos para la adsorción de arsénico debido a que estas se desplazan al momento de hincharse, dejando pocos sitios activos disponibles. Únicamente las partículas que se encuentren inmobilizadas en sitios con poca densidad de cadenas poliméricas, estas son capaces de remover el contaminante, por lo que la inhibición no es total (~85 %), aun cuando el composito llega a su equilibrio de hinchamiento

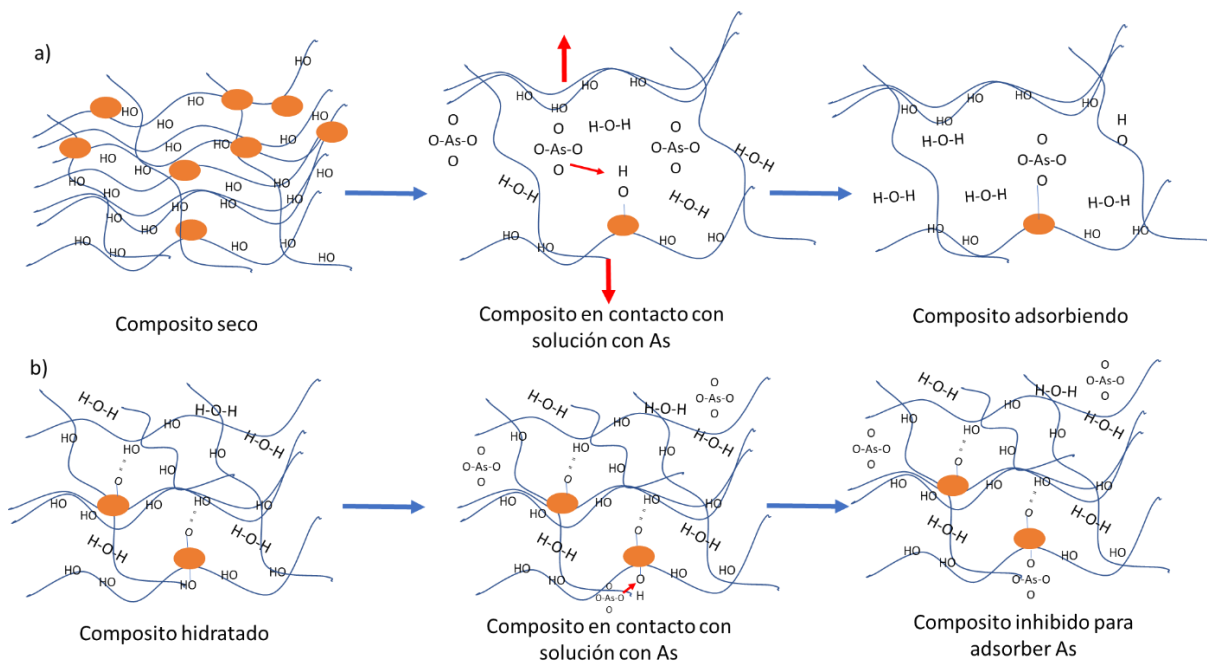


Fig. 13. Esquema del proceso de adsorción del a) composito seco y b) composito hinchado.

Además, se realizaron pruebas de adsorción a diferentes tiempos de hinchamiento (Fig.14), donde el CS se prehincho en agua desionizada por 0, 15, 30, 60, 90, 120 y 150 min previo al contacto con la solución de As(V). Donde, se puede observar que la inhibición debido al prehinchamiento, previo al contacto con la solución de As(V)=5 mg/L,



se da incluso a tiempos bajos, disminuyendo la capacidad de adsorción de ~56.71 mg/g hasta ~6.5 mg/g. Esto nos indica que si existe inhibición debido a la interacción entre cadenas poliméricas y partículas de Fe:Ce, como se ilustra en la Fig. 13 b). A partir de estos resultados, se decidió realizar las pruebas posteriores con el compuesto seco (CS).

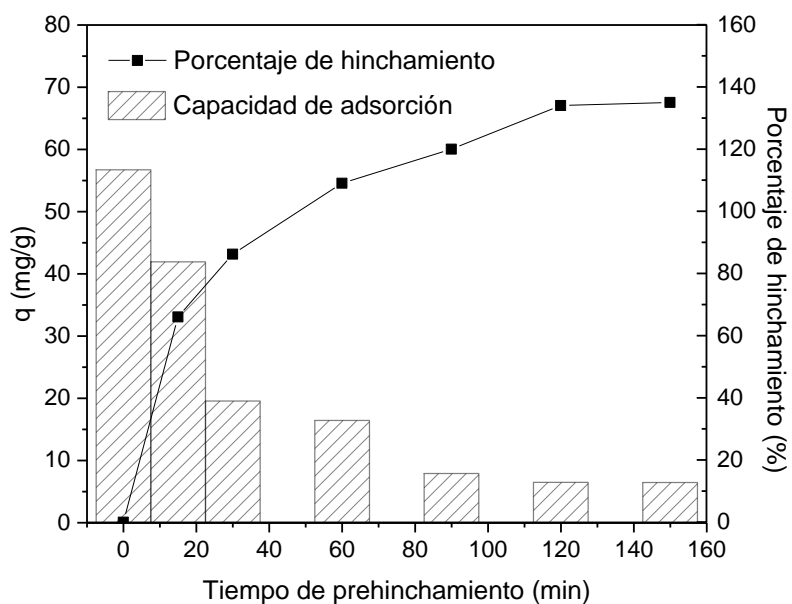


Fig. 14. Capacidad de adsorción del compuesto (PVA/Ps (1:0.6)) a diferentes tiempos de hinchamiento previo al contacto con arsénico ( $[As]_i=5\text{mg/L}$  y  $\text{pH}=7$ ).

## 7.2 Caracterización fisicoquímica de los materiales

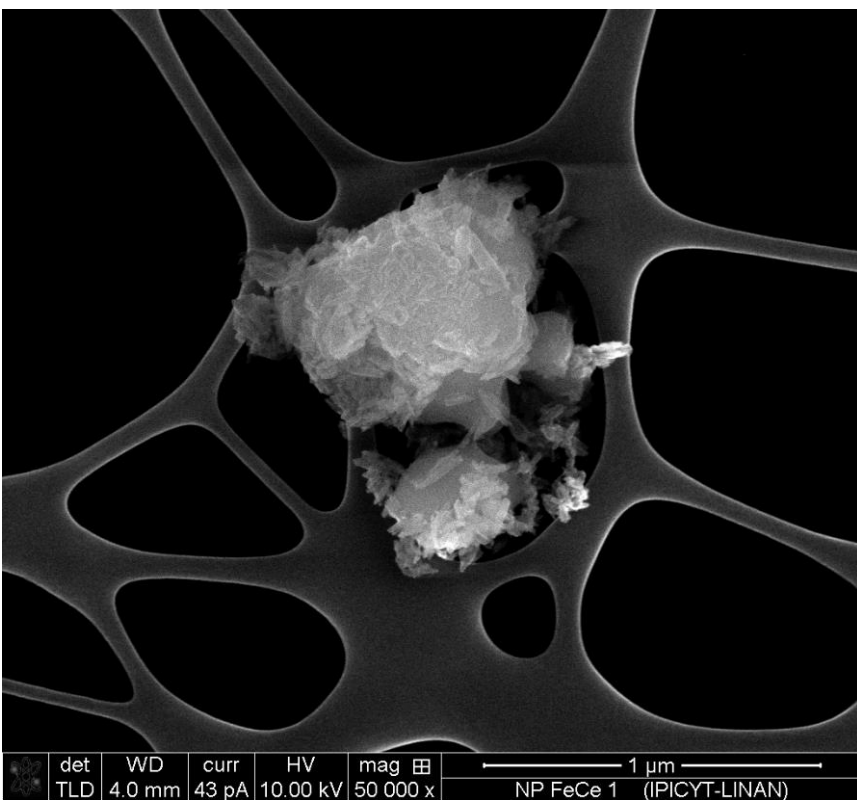
### 7.2.1 Capacidad de hinchamiento de hidrogeles de PVA y compuesto PVA/Ps

La capacidad de hinchamiento máxima o en equilibrio del compuesto seco (CS) se da alrededor de la segunda hora. El cual obtuvo un valor  $\sim 135\% \pm 20$  de absorción de agua, mientras que el compuesto hinchado de síntesis (CHS) obtuvo un valor de  $1160\% \pm 150$ , lo cual es significativamente mayor. Esta diferencia se debe a que, después de los ciclos de congelación-descongelación las redes poliméricas se encuentran lo más abiertas posibles, debido a que los cristales de agua desplazan las cadenas de PVA hasta un punto donde estas podrían estar empalmadas unas con otras envolviendo las Ps de Fe:Ce. Por otro lado, con estos resultados y los del punto 7.1 se descarta el uso del CHS para su aplicación en columnas o en sistemas en continuo ya que, aunque tiene buena

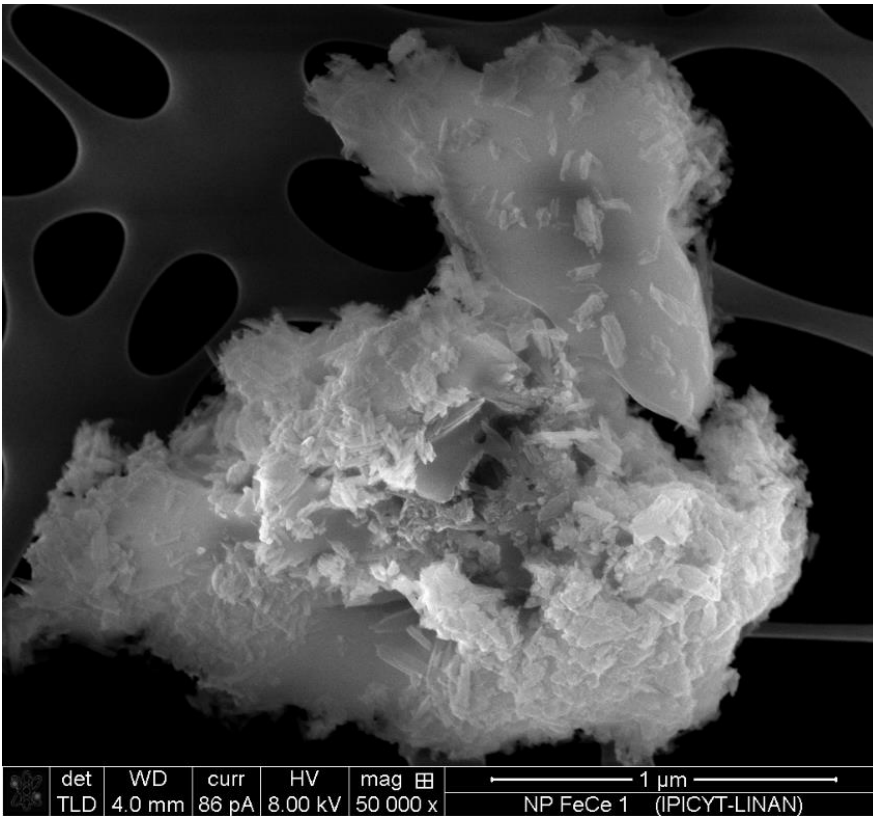
capacidad de adsorción, y menor inhibición de adsorción de arsénico a la del composito prehinchado (CP), su estructura es aún muy frágil y maleable.

### 7.2.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Se obtuvieron imágenes SEM con diferentes aumentos de las Ps de Fe:Ce, hidrogel PVA y del composito (PVA/Ps 1:0.6). Las imágenes de las Ps (Fig. 15) nos muestran aglomerados de estas que van desde 0.5 hasta 2  $\mu\text{m}$ . Mediante EDS se identificaron los metales Fe y Ce, lo cual nos indica que existe una posible interacción entre ellos.



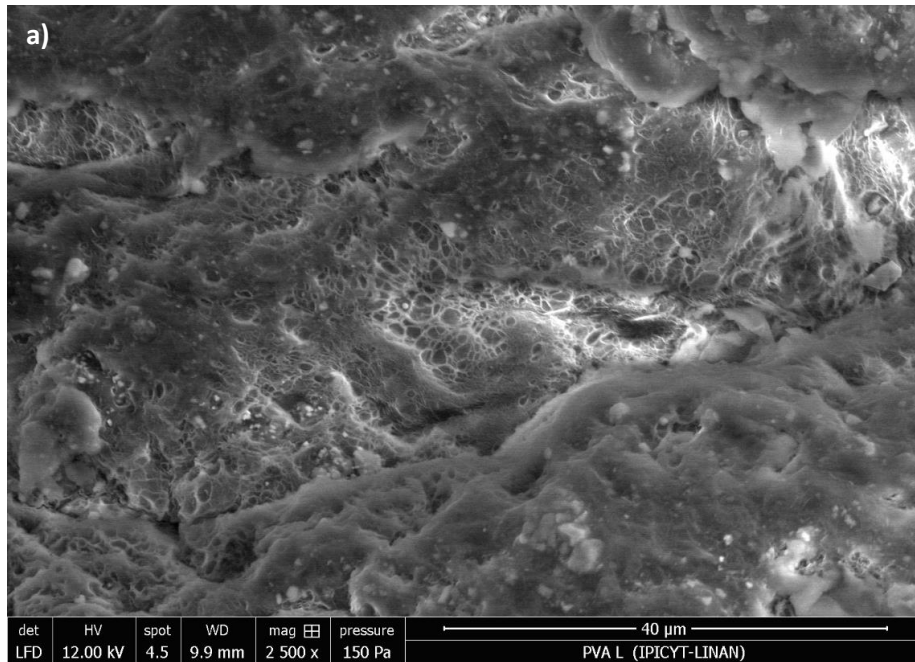
Elementos	Wt%
O	52.06
S	11.78
Ce	32.19
Fe	3.97
Total	100



Elemento	Wt %
O	49.25
S	6.73
Ce	14.94
Fe	29.08
Total	100

Fig. 15. Imágenes SEM de las Ps Fe:Ce (x50000) con EDS (0-7 eV).

Además, se obtuvieron imágenes SEM del hidrogel PVA y del compuesto (Fig. 16).



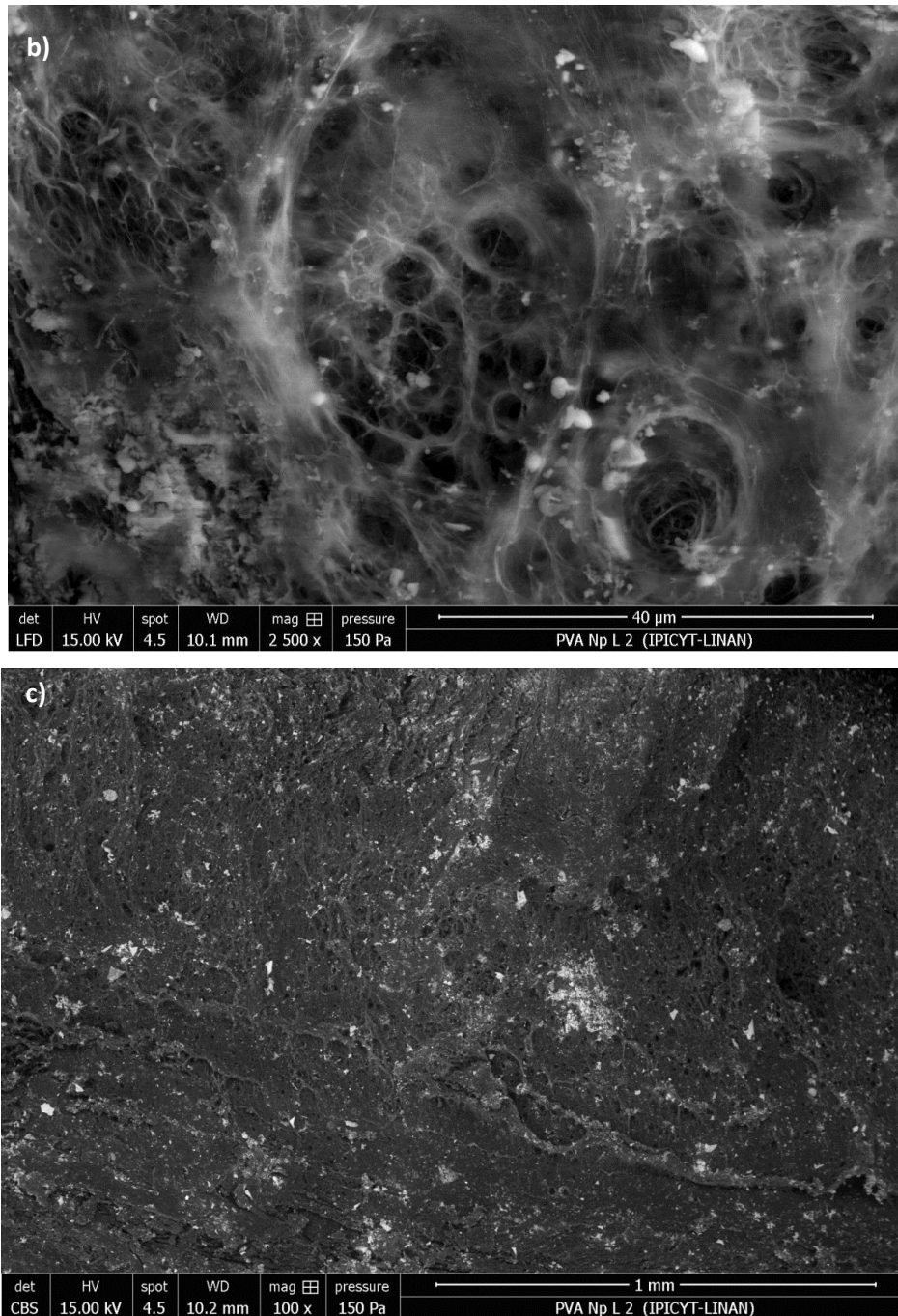


Fig. 16. Imágenes SEM con electrones secundarios a) hidrogel PVA (x2500) b) Composite (x2500) y con electrones retrodispersados c) composite (x100).

En las micrografías obtenidas del hidrogel y del composite (Fig. 16) se puede ver una clara diferencia en la distribución de las cadenas poliméricas. En el hidrogel, el acomodo de las cadenas poliméricas es más compacto y homogéneo, a diferencia del composite



---

(Fig. 16 b)) en donde se ve claramente que las cadenas de PVA no se encuentran tan homogéneamente distribuidas, teniendo mayor concentración de estas en algunas zonas, en donde, también hay mayor aglomeración de Ps de Fe:Ce.

La mayor concentración de Ps en determinadas zonas, se debe a un fenómeno ya reportado cuando se sintetiza un hidrogel por medio de ciclos de congelación-descongelación, llamada crio-concentración [61]. Este efecto es responsable del desplazamiento de los compuestos solubles en el agua residual en estado líquido durante el congelamiento de una solución. La mayor concentración de partículas en ciertas zonas nos indica que, debido a interacción por puentes de hidrogeno entre polímero y partículas, estas últimas confieren mayor grado de entrecruzamiento, dejando zonas con baja concentración de cadenas poliméricas lo que podría comprometer las propiedades mecánicas del composito. Por otro lado, estas interacciones extras confieren mayor cohesión al composito, lo cual se observó en la síntesis de los hidrogeles al momento de secarlo, ya que a bajas concentraciones de PVA (<7%), el polímero se adhería a las paredes del vial en donde se llevó a cabo la síntesis, a diferencia del hidrogel con partículas de Fe:Ce, del cual se obtenía una pastilla, sin que esta se pegara al vial. Por otro lado, de la imagen presente en la Fig.16 c) se aprecia una distribución uniforme de las Ps en toda la superficie de la matriz polimérica (Puntos Blancos= Ps), con algunos aglomerados, lo cual contribuye a una elevada capacidad de adsorción de arsénico.

### **7.2.3 Determinación de área específica**

Es importante mencionar que no se pudieron obtener datos fiables del área específica del hidrogel de PVA y del composito, debido a que, como ya es bien conocido, este tipo de materiales poliméricos tiene muy baja are especifica (<10m<sup>2</sup>/g) [55], lo cual se encuentra por debajo del rango de confiabilidad del equipo de fisorción de nitrógeno.

### **7.2.4 Difracción de rayos X (XRD)**

Se obtuvo el difractograma de las Ps Fe:Ce (Fig. 17) donde se pudieron identificar la mayoría de los picos presentes. De estos, se pueden apreciar picos correspondientes a Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H con estructura ortorrómbica (\*) y Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub> con estructura monoclinica (+). Además, se puede observar que las Ps de Fe:Ce son bastante cristalinas, teniendo

dos planos cristalinos preferentes en la estructura del hierro (013) y (200). Por otro lado, para el cerio se encontraron al menos 30 planos cristalinos diferentes, en donde el tamaño de grano varía entre 35 a 80nm, como se muestra en la Tabla 7. Esta variación en el tamaño de cristal que componen a las partículas de Fe:Ce les confiere mayor textura, lo cual se traduce en mayor cantidad de sitios activos en la superficie y mayor capacidad de adsorción, como se explicó en el punto 2.7.1.1.

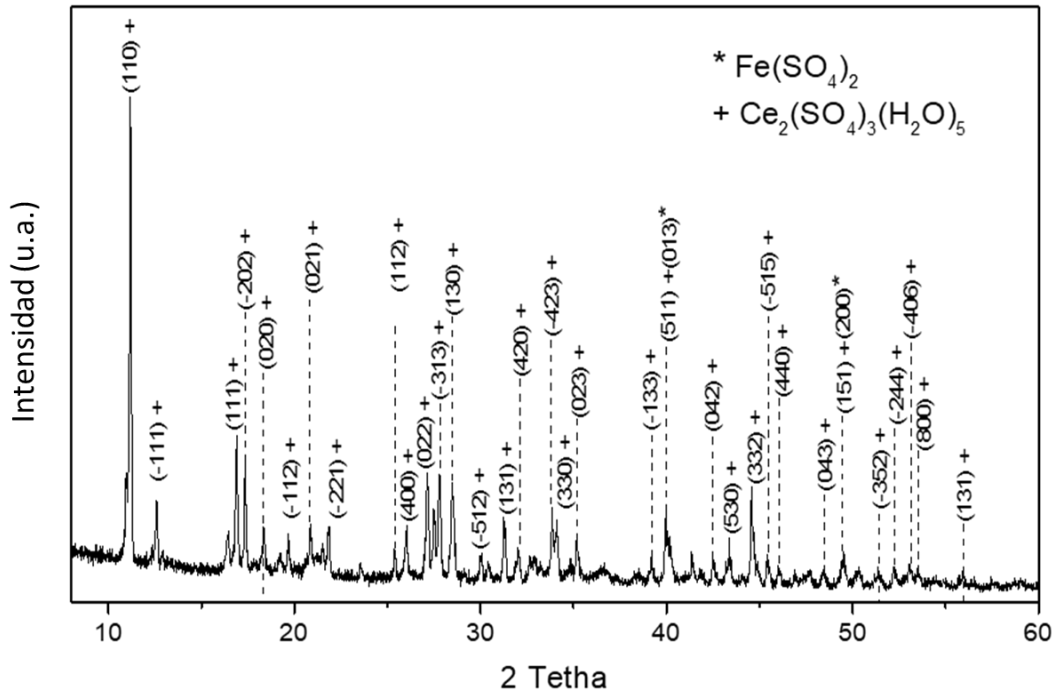


Fig. 17. XRD de las Ps Fe:Ce a un tamaño de paso de 0.01° y un rango de 2 theta de 8 a 100°.

Tabla 7. Tamaño de cristal correspondiente a cada plano cristalino que compone a las partículas de Fe:Ce, \* para Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H y todos los demás para Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>.

Posición (2 theta)	Plano cristalino	Tamaño de grano (nm)	Posición (2 theta)	Plano cristalino	Tamaño de grano (nm)
11.23	(110)	56.48	34.15	(330)	50.05
12.64	(-111)	62.59	35.23	(023)	60.83
16.94	(111)	57.67	39.25	(-133)	38.39
17.41	(-202)	69.31	40.01	(511)	66
18.41	(020)	49.05	40.28	(013)*	37.33

Tabla 7. (Continuación)

<b>19.72</b>	(-112)	81.11	<b>42.55</b>	(042)	54.32
<b>20.91</b>	(021)	64.98	<b>43.44</b>	(530)	43.02
<b>21.89</b>	(-221)	69.82	<b>44.63</b>	(332)	36.25
<b>25.44</b>	(400)	67.86	<b>45.49</b>	(-515)	46.51
<b>26.05</b>	(022)	40.84	<b>46.07</b>	(440)	51.66
<b>27.17</b>	(022)	50.99	<b>48.44</b>	(043)	36.69
<b>27.85</b>	(-313)	50.95	<b>49.49</b>	(151)	56.67
<b>28.53</b>	(130)	45.19	<b>49.67</b>	(200)*	77.18
<b>30.06</b>	(-521)	54.96	<b>51.47</b>	(-352)	23.02
<b>31.32</b>	(131)	55.19	<b>53.10</b>	(-406)	34.47
<b>32.09</b>	(420)	40.26	<b>53.59</b>	(800)	50.36
<b>33.89</b>	(-432)	60.32	<b>55.95</b>	(131)	33.19

## 7.2.5 Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Como se muestra en la Fig. 18 se compararon los espectros de las muestras PVA y compuesto PVA/Ps para dilucidar los tipos de interacciones que hay entre Ps y cadenas de PVA. En 3400, 1100, 2940, 1641, 1400 y 830  $\text{cm}^{-1}$  se encontraron señales del PVA, que corresponden a vibraciones entre O-H, C-OH, C-H, -OH, C-OH y C-C, respectivamente. En  $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$  se pueden observar una señal que corresponden al acetato de polivinilo, del cual se obtiene el PVA. Además de estas señales se observa a  $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$  la que corresponde a vibraciones entre un metal y un grupo hidroxilado (M-OH) [43], por lo que la interacción entre polímero y Ps se atribuye principalmente a puentes de hidrogeno o interacciones entre grupos hidróxilos y hierro.

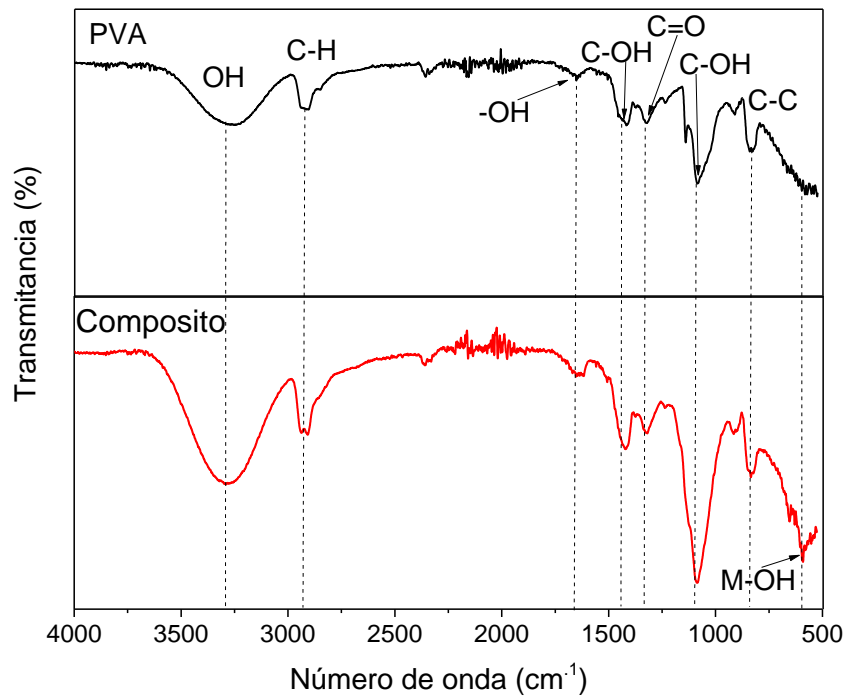


Fig.18. Espectro FT-IR de PVA y Composito (PVA/Ps) de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Por otro lado, se obtuvo el espectro del composito antes y después de ponerlo en contacto con arsénico (Fig. 19) donde se identifican las mismas señales que se presentan en la Fig. 18, con la adición de una señal en  $\sim 828 \text{ cm}^{-1}$  atribuida a la vibración entre As-O. De acuerdo a estudios anteriores, parte de esta señal se puede atribuir a la interacción entre los complejos de esfera interna, entre el As y los hidro(óxidos) de hierro [43-45].



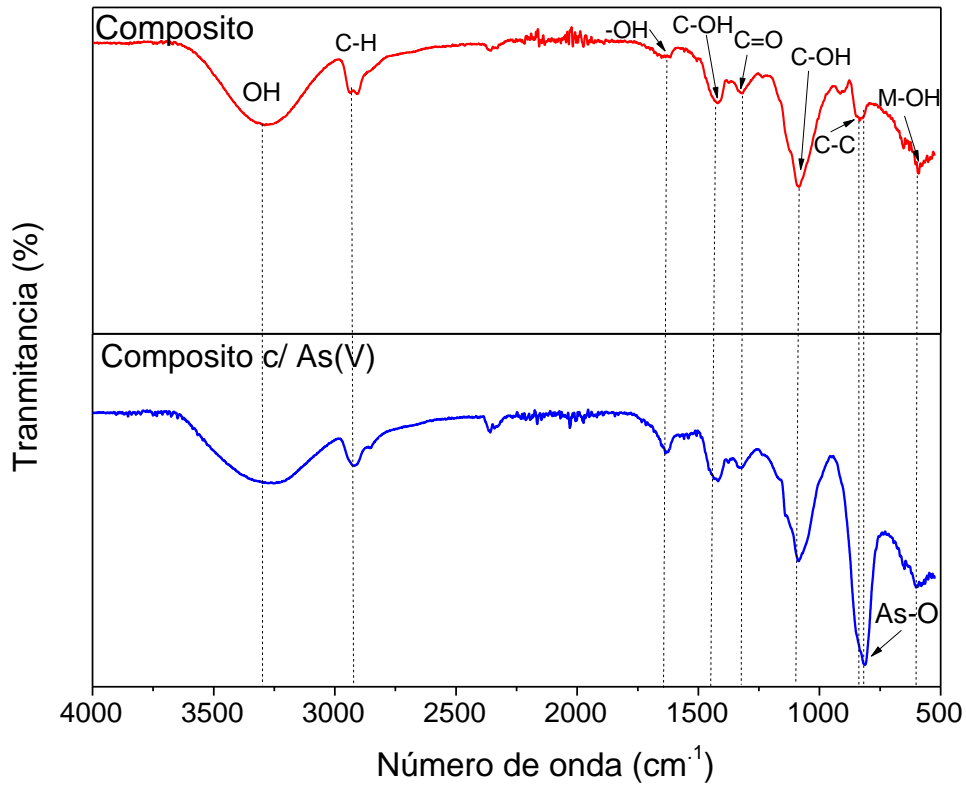


Fig. 19. Espectro FT-IR del Composito (PVA/Ps) antes y después de la adsorción de arsénico de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### 7.2.6 Pruebas de compresión

Las propiedades mecánicas de los hidrogeles se determinaron mediante pruebas de compresión. El módulo de compresión (Fig. 20) se determinó considerando el promedio de las pendientes de la porción lineal de la curva de esfuerzo-deformación resultante (Fig. 21 a)). Este módulo mide la resistencia de un material a la compresión uniforme y, por lo tanto, en nuestros materiales, entre mayor sea el módulo de compresión, mas rígido es el material.

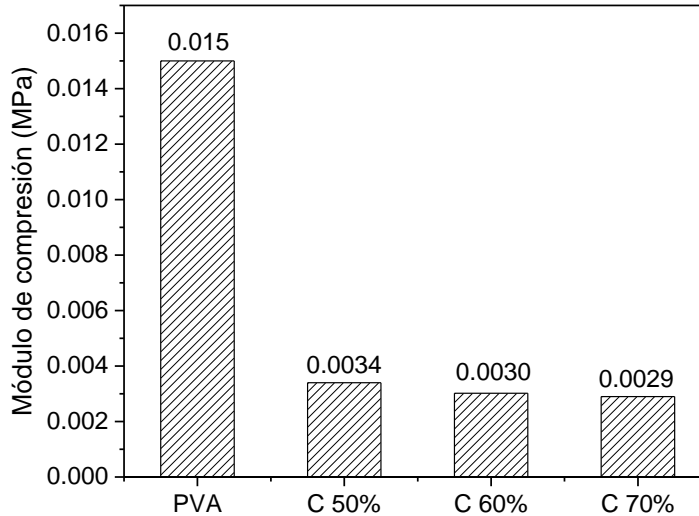


Fig. 20. Módulos de compresión del hidrogel 7% PVA, y del composites 7% PVA con 50,60, y 70 % de Ps.

Como se preveía, mediante el análisis de las imágenes de SEM, el módulo de compresibilidad de los hidrogeles con Ps se vio afectado debido a la heterogeneidad en el entrecruzamiento de las cadenas de PVA, notándose un ligero efecto negativo con el aumento de partículas, es decir, la baja densidad de cadenas de PVA en ciertas zonas del hidrogel, afectaron negativamente la compresibilidad de los hidrogeles. Se obtuvo un valor de 0.015MPa para el hidrogel que solo contenía PVA, este se vio disminuido casi 5 veces (0.0029 MPa) al agregar más de 50% de partículas respecto al peso del polímero. Por otro lado, de las curvas de esfuerzo-deformación (Fig. 21 b)) se pudo observar que, aunque la resistencia a la compresión disminuye al incluir partículas en el hidrogel, el material aumentaba su elasticidad o su deformación elástica (capacidad de un cuerpo a recuperar su forma original al retirar la fuerza que provoca la deformación), es decir, el composito se podía deformar alrededor de 90% con la capacidad de volver a su forma original, a comparación del hidrogel de PVA el cual ~60% de deformación pasaba de deformación elástica a plástica (modo de deformación en que el material no regresa a su forma original después de retirar la compresión). En términos prácticos, materiales comerciales para aplicación en columnas de lecho empacado o resinas de

intercambio iónico, generalmente pueden resistir presiones de entre 70psi y 100psi, lo que equivale a 0.48MPa 0.68MPa. Dentro de estos valores, el compuesto de PVA con partículas de Fe:Ce presenta una deformación entre 60 y 65% lo cual está por debajo de su límite elástico, volviéndose un material factible para su aplicación [25,28].

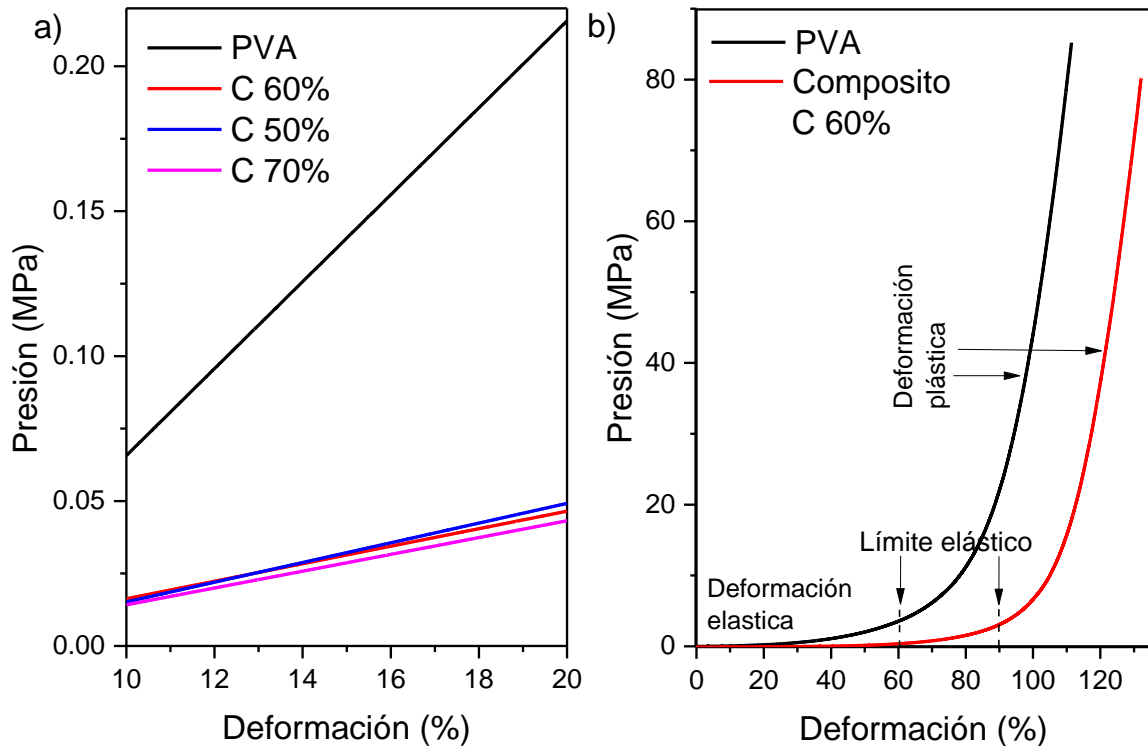


Fig. 21. a) Porción lineal de la curva de esfuerzo-deformación del hidrogel de 7% PVA y los composites 7% PVA/ 50, 60 y 70% Ps. b) Curva de esfuerzo- deformación del hidrogel de 7% PVA y el compuesto con 60% de partículas (C 60%) con una celda de carga de 1kN.

## 7.3 Experimentos de adsorción

### 7.3.1 Isotherma de adsorción

En la Fig. 22 se muestran las isothermas de adsorción de arsénico de las Ps de Fe:Ce, compuesto (PVA/Ps 1:0.6) y de las Ps dentro del compuesto. Los modelos de Langmuir y Freundlich fueron ajustados a los datos de equilibrio de adsorción de cada muestra. En las gráficas de la Fig. 22 se presentan los datos experimentales y las líneas representan

al modelo de Langmuir, el cual mostró el mejor ajuste matemático basado en el coeficiente de correlación ( $R^2$ ). Los parámetros de la isoterma de Langmuir y Freundlich, así como su coeficiente de correlación, fueron calculados a través del software STATISTICA 10.0 (Tabla 8).

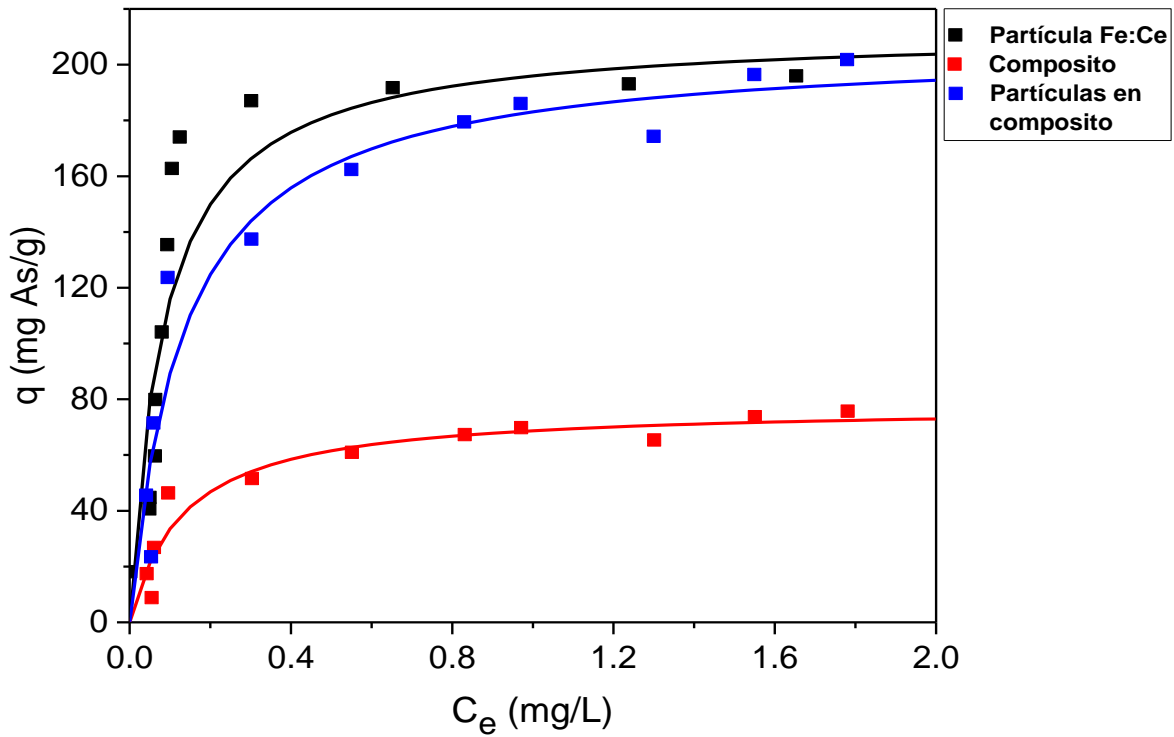


Fig. 22. Isotherma de adsorción de As (V) de las Ps, composito y Ps en el composito a 25 °C y pH 7.

Tabla 8. Parámetros de las isotermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de As(V) de las Ps Fe:Ce, composito y Ps en el composito a pH 7 y 25 °C.

Muestra	Langmuir			Freundlich		
	q, mg/g	b	$R^2$	K	1/n	$R^2$
Ps	212.05	12.03	0.90	176.88	0.23	0.81
Composito	77.62	7.56	0.96	66.06	0.31	0.93
Ps en composito	206.99	7.56	0.96	176.17	0.32	0.93

La isoterma de Langmuir fue la que mejor ajusto a los datos experimentales, de la cual pudimos determinar la capacidad máxima de adsorción del compuesto (77.62 mg As/g), de las Ps en el compuesto (206.99 mg As/g) y de las Ps (212.05 mg As/g), donde la diferencia en capacidad de adsorción de estas últimas dos es menor al 5%, lo cual nos indica que no hay inhibición significativa cuando se introducen las Ps en la matriz polimérica.

### 7.3.2 Cinética de adsorción

Este estudio se realizó con la finalidad de evaluar la velocidad de adsorción de arsénico del compuesto (PVA/Ps 1:0.6), de las partículas en el compuesto y de las partículas (máxima capacidad de adsorción alrededor de 5 min). La Fig. 23 muestra la cinética de adsorción de arsénico sobre el compuesto, donde, si bien la velocidad de adsorción disminuyó al introducir las Ps dentro del hidrogel de PVA, su máxima capacidad de adsorción se obtiene en aproximadamente 30 min, lo cual es un excelente resultado para un compuesto.

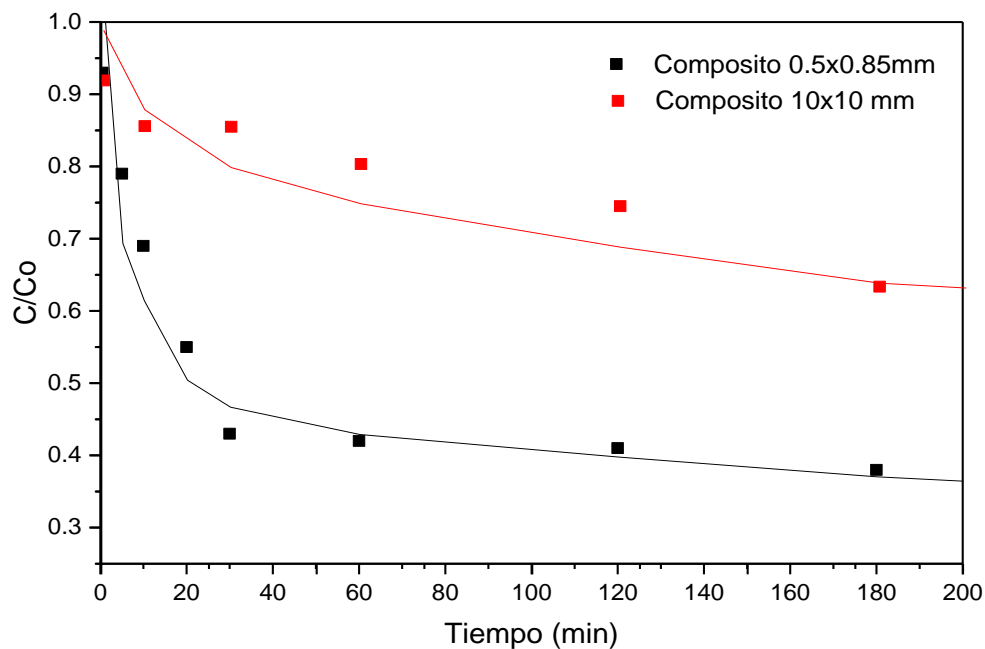


Fig. 23. Cinética de adsorción de arsénico del compuesto (PVA/Ps 1:0.6), empleando una concentración inicial de 5 mg As/L a pH 7 y 25 °C.

Se puede observar que esta cinética se obtuvo con el compuesto granular de entre 0.5 y 0.85 mm (20x35), el cual es un tamaño comúnmente utilizado a nivel industrial, a diferencia del compuesto con tamaño de ~10x10 mm, el cual tardó aproximadamente 24 horas en llegar al equilibrio. Esta disminución en el tiempo de casi 50 veces en alcanzar el equilibrio de adsorción se le atribuye a que las Ps no están inmediatamente disponibles para interactuar con el contaminante, por lo que la difusión intraparticular se vuelve el paso limitante. Además, la velocidad de adsorción de As incrementó de 0.4 mg As/min (compuesto ~ 10x10mm) a 3.42 mg As/ min (compuesto ~0.850x500mm), 8.5 veces más, en los primeros 30 min al reducir el tamaño del granulo del compuesto.

Por otro lado, se comparó la velocidad de adsorción del material en estudio con otros ya reportados en la literatura (Tabla 9.), donde, el compuesto de PVA/Ps de Fe:Ce presenta mejores resultados, debido a que tiene la mayor capacidad de adsorción en el menor tiempo, a pesar de que en otros estudios se utilizaron concentraciones iniciales de arsénico muy altas (~100 mg/L) o pH ácido lo que contribuye a incrementar la capacidad de adsorción, esto hace de nuestro material adsorbente un excelente producto para ser aplicado a nivel industrial.

Tabla 9. Capacidades y velocidades de adsorción de As(V) de diversos compuestos reportados.

<b>Composito</b>	<b>Capacidad de adsorción (mg/g)</b>	<b>Concentración inicial de As(V) (mg/L)</b>	<b>% de adsorción</b>	<b>de pH</b>	<b>Referencia</b>
<b>Perlas de carbón activado c/ óxidos de Fe</b>	5	6.74	~60% en 12 h	7	[72]
<b>Micro esferas de PVA/hierro</b>	27.68	96.37	~90% en 2 h	4-5	[73]
<b>Acilamida/zirconio</b>	41.49	13	~90% en 90 min	<5	[74]

Tabla 9. (Continuación)

Acrilamida/goethita	1.22	4	~70% en 24 h	7	[69]
PVA/Partículas de Fe:Ce	77.62	5	~90% en 30 min	7	Este estudio

### 7.3.3 Efecto del pH

Se determinó el efecto del pH en la adsorción de arsénico del compuesto (PVA/Ps (1:0.6)) a pH 4, 5, 6, 7, 8, y 9. Se seleccionaron estos valores ya que entre ellos se encuentran la mayoría de las aguas naturales e industriales. Como se observa en la Fig. 24, la mayor capacidad de adsorción se da entre pH 6 y 7, lo cual es relevante debido a que el pH del agua para consumo humano debe encontrarse entre 6.5 y 8.5 según la NOM-127-SSA1-1994-Salud. Esta capacidad se ve reducida conforme el pH se vuelve más ácido o básico, teniendo la peor capacidad en pH=4. Lo anterior se relaciona con el  $pH_{pzc}$  del compuesto, por lo que se realizaron titulaciones potenciométricas para medir la distribución de la carga superficial del material a diferente pH.

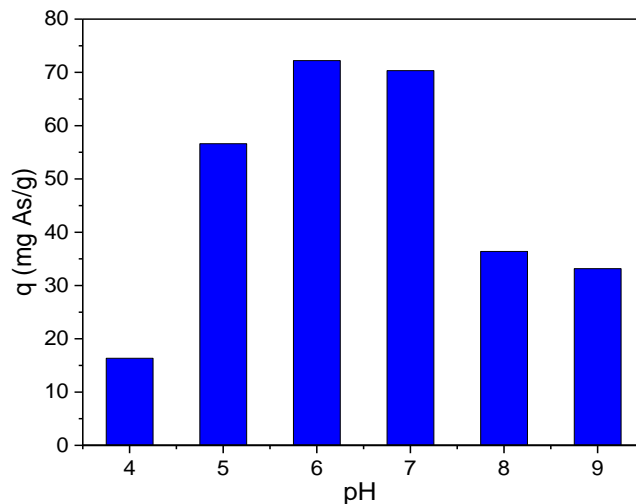


Fig. 24. Efecto del pH en la capacidad de adsorción de As(V) del compuesto (PVA/Ps (1:0.6)) a una concentración inicial de 5 mg/L y 25 °C.

La Fig. 25 muestra la distribución de carga superficial del compuesto (PVA/Ps (1:0.6)) y su punto de carga cero en pH 4.1. Este valor ácido es característico de óxidos metálicos y se atribuye a la gran cantidad de grupos hidroxilo que presentan [30]. Lo anterior indica que en pH=7, donde se obtuvo la máxima capacidad de adsorción, el compuesto está cargado negativamente. A pH entre 6 y 7, el compuesto remueve las especies de arsénico  $H_2AsO_4^-$  y  $HAsO_4^{2-}$  (Fig. 1) mayoritariamente por intercambio de ligandos, como han reportado diversos autores [25,27,29,30], y en menor medida por interacciones electrostáticas. Por otro lado, a pH más básicos (pH>8) predominan especies con mayor carga negativa o desprotonadas ( $HAsO_4^{2-}$  y  $AsO_4^{3-}$ ) y el compuesto presenta mayor cantidad de cargas negativas debido a la pérdida de protones de los grupos hidroxilo de las partículas de Fe:Ce, por lo tanto la repulsión es mayor, y las fuerzas motrices no son capaces de promover que el arsénico difunda a través de los poros de compuesto, haciendo que la capacidad de adsorción disminuya hasta en un 50%. Por otro lado, a pH<5 la especie de arsénico que se encuentra principalmente es  $H_2AsO_4^-$ , y el compuesto va adquiriendo mayor cantidad de cargas positivas debido a la protonación de los grupos OH, por lo que a pH=4 y 5 las atracciones electrostáticas son el principal mecanismo de adsorción.

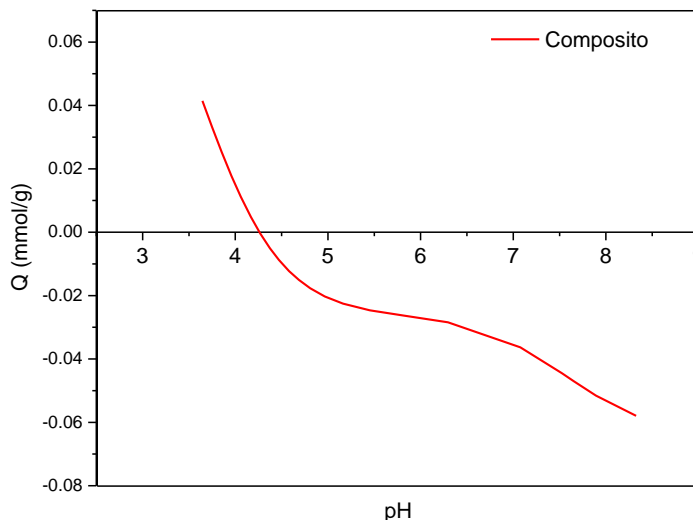


Fig. 25. Distribución de carga superficial del compuesto (PVA/Ps (1:0.6)) en función del pH a 25°C, usando NaCl 0.1M como soporte electrolítico.



---

### 7.3.4 Competencia

El efecto de los iones cloruro ( $\text{Cl}^-$ ), carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) y sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), que normalmente se encuentran en aguas subterráneas, sobre la capacidad de adsorción de As(V) del composito PVA/Ps 1:0.6 se evaluó a diferentes concentraciones de cada uno de estos (0, 5, 10, 30 y 50 mg/L). La Fig. 26 muestra que la capacidad de adsorción del composito no disminuyó más allá de 5 mg As/g composito, a pesar de que la concentración de otros iones fue muy alta (hasta 50 ppm). Este valor a pesar de parecer bajo, es comparable a la capacidad de adsorción de materiales comerciales (aprox. 12 mg/g) [75], en donde, el valor que reportan es con solución que contiene solo arsénico. De este modo, el composito de PVA y partículas de Fe:Ce cuenta con la suficiente afinidad por el arsenico, a pesar de que existan otros iones que compitan por los sitios activos.

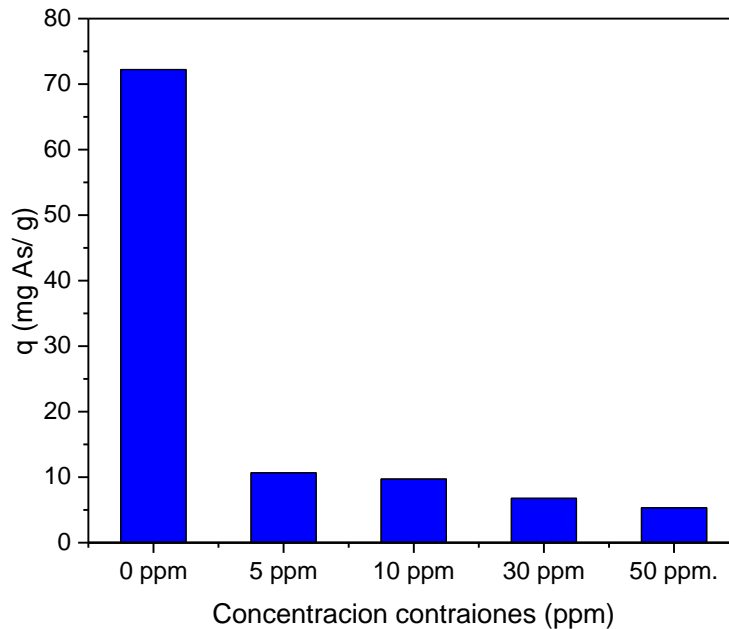


Fig. 26. Capacidad de adsorción de As(V) del composito en presencia de diferentes concentraciones de iones a una concentración inicial de As (V) de 5 mg/L, 25 °C y pH=7.

---

#### 7.4 Mecanismo de inmovilización de oxi(hidróxidos) bimetálicos en red polimérica de PVA

El estudio de FT-IR, SEM, y la cinética de hinchamiento del composito nos proporcionaron información sobre el proceso de inmovilización de las partículas de Fe:Ce en las cadenas poliméricas de PVA. Con los resultados de FT-IR y con el conocimiento de la estructura del PVA se propone que la interacción entre partículas y polímero es principalmente por puentes de hidrogeno (Fig. 27), esto debido a que, como se ha reportado en anteriores estudios [55,67], las cadenas de PVA son muy homogéneas en su composición y mayoritariamente cuentan con grupos OH, los cuales podrían formar puentes de hidrogeno oxi(hidróxidos) metálicos [68,73].

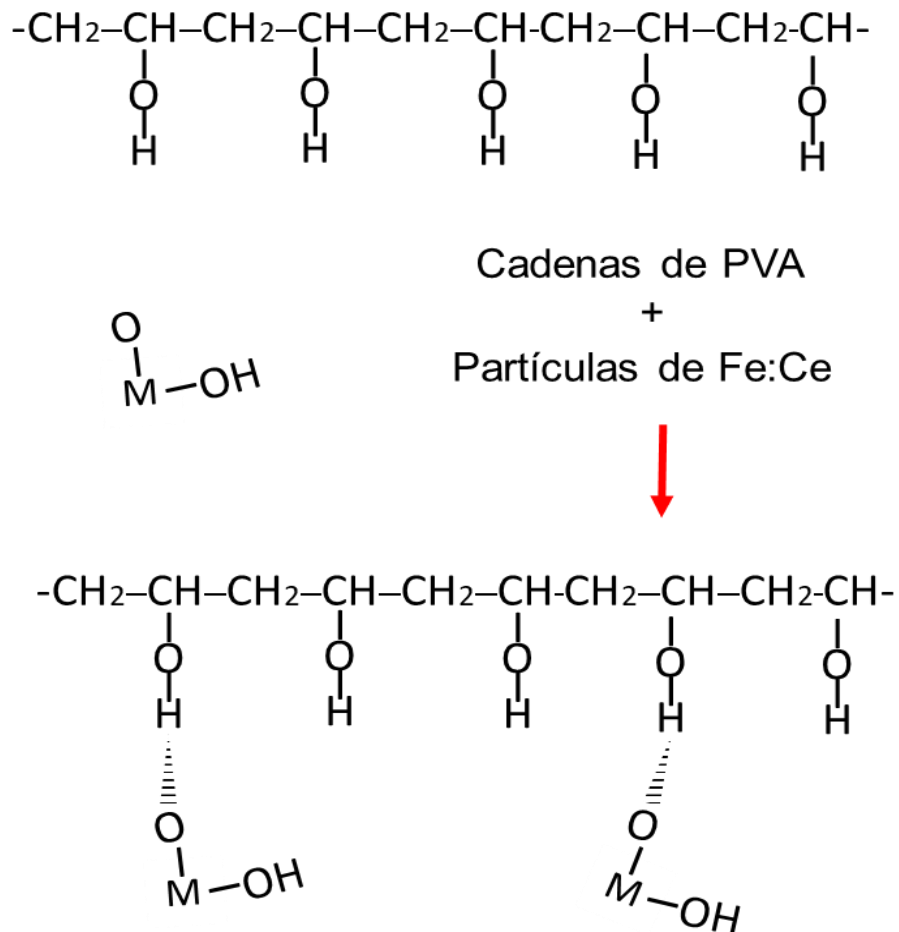


Fig. 27. Interacción entre las cadenas poliméricas de PVA y las partículas de Fe:Ce.

---

Por otro lado, mediante las imágenes obtenidas por SEM se observó que la distribución de partículas en la matriz polimérica fue bastante uniforme, aunque existen zonas donde la densidad de partículas es mayor. Este efecto se debe, como se explicó anteriormente, al proceso de síntesis de las partículas por lo que es difícil evitarlo, además, esto conlleva un efecto negativo en las propiedades mecánicas del composito a altas concentraciones de partículas.

Finalmente, los resultados muestran que el hidrogel de PVA ha demostrado ser un soporte eficiente en el anclaje de partículas de Fe:Ce. Además, la baja inhibición de la matriz polimérica hacia las partículas adsorbentes, su baja toxicidad, y su capacidad para mantener ancladas las partículas adsorbentes a diferentes condiciones permite su aplicación en sistemas de tratamiento de agua.

---

## 8. Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos en esta investigación de tesis se concluye:

El alcohol polivinílico (PVA) permite inmovilizar las partículas de óxidos bimetálicos de Fe:Ce (Ps) principalmente mediante puentes de hidrogeno, sin liberarlas al medio. La combinación de polímero/ partículas que presenta menor inhibición en su capacidad de adsorción es el composito seco con 7% de PVA respecto al peso del disolvente y 60% de Ps respecto al peso del polímero.

Los datos obtenidos del equilibrio de adsorción ajustan al modelo de la isoterma de Langmuir, con una capacidad máxima de adsorción del composito óptimo de 77.62 mg/g.

La cinética de adsorción del composito es afectada por el tamaño de granulo debido a la difusión intraparticular. El composito con tamaño de 0.85 a 0.5 mm llega al equilibrio de adsorción en los primeros 30 min con una velocidad de adsorción de ~3.42 mg As/min.

La presencia de iones (5-50 mg/L) disminuyó la capacidad de adsorción del composito de ~73 a 5 mg/g. Por otro lado, el pH óptimo para obtener la mayor capacidad de adsorción es entre 6-7.

La presencia de cristales de sulfato de hierro y de cerio con estructura ortorrómbica y monoclinica respectivamente, con un tamaño menor a 80nm, incrementa la cantidad de sitios activos y por consecuente le confiere gran capacidad de adsorción a las partículas de óxidos bimetálicos.

Las caracterizaciones físico-químicas del composito, nos permitió dilucidar el efecto positivo en las propiedades elásticas del hidrogel cuando se inmovilizan partículas de Fe:Ce en su estructura. Además, se propone que la adsorción de arsénico se da principalmente por interacción de esfera interna, al desplazar los grupos OH coordinados de los óxidos bimetálicos.

Finalmente, el composito PVA/Ps facilita el uso de las partículas de óxidos bimetálicos de Fe:Ce para su uso en sistemas de tratamiento sin correr el riesgo de liberar partículas

---

al agua. Este novedoso material es de sencilla síntesis y fácilmente escalable para la adsorción de arsénico a nivel industrial.

---

## 9. Perspectivas

Es importante realizar más estudios de adsorción donde se evalué el efecto de la materia orgánica y de la temperatura en las isothermas de adsorción. Por otro lado, es importante realizar estudios con otros contaminantes que presenten similitudes químicas con el arsénico, como son los fluoruros.

Realizar estudios cinéticos con el composito hinchado, con el objetivo de evaluar cuales factores restringen el proceso de adsorción, además de realizar experimentos en columnas de lecho empacado para su posterior aplicación en sistemas de tratamiento de agua potable.

Realizar pruebas de adsorción con otro tipo de matriz de soporte, como los polímeros con naturaleza de entrecruzamiento químico tales como la poliacrilamida, para comparar sus propiedades adsorbentes, mecánicas, así como su durabilidad en columnas de lecho empacado con las de nuestro material.

Es importante realizar estudios de la capacidad de regeneración del composito PVA/Ps, así como su durabilidad y estabilidad después de cada prueba de regeneración.

---

## 10. Bibliografía

- [1] L. Jarup, Hazards of heavy metal contamination, *Br. Med. Bull.* 68 (2003) 167–182
- [2] L. Benramdane, M. Accominotti, L. Fanton, D. Malicier, J.J. Vallon, Arsenic speciation in human organs following fatal arsenic trioxide poisoning a case report, *Clin. Chem.* 45 (1999) 301–306.
- [3] J.P. Vernet, *Impact of Heavy Metals on the Environment*, Elsevier, New York 1992.
- [4] Grassi, M., Kaykioglu, G., Belgiorno, V., Lofrano, G., *Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process Chapter 2*, 2012.
- [5] D. Mohan, C.U. Pittman, Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents a critical review, *J. Hazard. Mater.* 142 (2007) 1–53.
- [6] D. O. Cooney, *Adsorption design for wastewater treatment*. Boca Raton. Lewis Publishers, 1998.pdf
- [7] N.N. Nassar, Iron oxide nanoadsorbents for removal of various pollutants from wastewater: an overview, *Appl. Adsorbents Water Pollut. Control* 2012 (2016) 81–118.
- [8] Gholap, S. G., Jog, J. P. and Badiger, M. V. “Synthesis and characterization of hydrophobically modified poly (vinyl alcohol) hydrogel membrane”. *Polymer*, vol. 45, (2004), pp. 5863-5873.
- [9] N. Chakrabarty, *Arsenic Toxicity: Prevention and Treatment*. CRC Press, 2015.
- [10] P.L. Smedley, D.G. Kinniburgh, A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, *Applied Geochemistry* 17 (2002) 517–568.
- [11] Alarcón Herrera, Maria Teresa, Leal Quezada, Luz Olivia, Martín Domínguez, Ignacio Ramiro, Miranda Navarro, Silvia Violeta, Benavides Montoya, Alejandro, *Arsénico en Agua*, Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados, S.C. (607-8272), 2013.
- [12] J. C. Ng, J. Wang, and A. Shraim, A global health problem caused by arsenic from natural sources, *Chemosphere*, vol. 52, no. 9, pp. 1353–1359, Sep. 2003.

---

[13] Jochen Bundschuh, Marta I. Litter, Faruque Parvez, Gabriela Román-Ross, Hugo B. Nicolli, Jiin-Shuh Jean, Chen-Wuing Liu, Dina López, María A. Armienta, Luiz R.G. Guilherme, Alina Gomez Cuevas, Lorena Cornejo, Luis Cumbal, Regla Toujaguez, One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries, *Science of the Total Environment* 429 (2012) 2–35.

[14] T. S. Y. Choong, T. G. Chuah, Y. Robiah, F. L. Gregory Koay, and I. Azni, Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview, *Desalination*, 217 (2007) 139–166.

[15] World Health Organization Arsenic and arsenic compounds, *Environmental Health Criteria*, Vol. 224, 2nd ed., World Health Organization, International Programme on Chemical Safety, Geneva 2001.

[16] STÖHRER, G. Arsenic: opportunity for risk assessment. *Arch. Toxicol.*, Berlin, 65 (1991) 525-531.

[17] Wang, T.S., Kuo, C.F., Jan, K.Y. y Huang H, Arsenite induces apoptosis in Chinese hamster ovary cells by generation of reactive oxygen species. *Journal of Cell Physiology*, 169 (1996) 256–268.

[18] Del Razo, L.M., Quintanilla-Vega, B., Brambila-Colombres, E., Calderon- Aranda, E.S., Manno M. y Albores A, Stress proteins induced by arsenic. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 177 (2001) 132–148.

[19] M.P. Ireland, *Biological Monitoring of Heavy Metals*, John Wiley & Sons, New York, 1991.

[20] M.B. Baskan, A. Pala, A. Türkman, Arsenate removal by coagulation using iron salts and organic polymers, *Ekoloji* 74 (2010) 69–76.

[21] B. Han, T. Runnells, J. Zimbron, and R. Wickramasinghe, Arsenic removal from drinking water by flocculation and microfiltration, *Desalination*, 145 (2002) 293–298.

[22] J. Kim, M.M. Benjamin, Modeling a novel ion exchange process for arsenic and nitrate removal, *Water Res.* 38 (2004) 2053–2062.



- 
- [23] Z. Pawlak, S. Zak, L. Zabłocki, Removal of hazardous metals from groundwater by reverse osmosis, *Polish J. Environ. Stud.* 15 (2006) 579–583.
- [24] F. Mou, J. Guan, H. Ma, L. Xu, W. Shi, Magnetic iron oxide chestnutlike hierarchical nanostructures: preparation and their excellent arsenic removal capabilities, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (2012) 3987–3993.
- [25] S. A. Baig, T. Sheng, Y. Hu, J. Xu, and X. Xu, Arsenic Removal from Natural Water Using Low Cost Granulated Adsorbents: A Review: Arsenic Removal from Natural Water Using Low Cost Granulated Adsorbents, *CLEAN - Soil Air Water*, 43 (2015) 13–26.
- [26] H. Marsh and F. Rodríguez-Reinoso, *Activated carbon*, 1st ed. Amsterdam; Boston: Elsevier, 2006.
- [27] J. P. Jolivet, M. Henry, J. Livage, *Metal oxide chemistry and synthesis*. N.Y. John Wiley and Sons, 2000.
- [28] J. Crittenden, R.R. Trussel, D. W. Hand, K. J. Howe and G. Tchobanoglous. *Water treatment principles and design*. Hoboken, N.J. J. Wiley. 2005.
- [29] D. A. Dzombak and F. M. Morel, Adsorption of inorganic pollutants in aquatic systems, *J. Hydraul. Eng.*, 113 (1987) 430–475.
- [30] R. M. Cornell and U. Schwertmann, *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses*, 2nd, completely and extended ed ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [31] R. Leyva-Ramos and C. J. Geankoplis, Model simulation and analysis of surface diffusion of liquids in porous solids, *Chem. Eng. Sci.*, 40 (1985) 799–807.
- [32] G. Ona-Nguema, G. Morin, F. Juillot, G. Calas, and G. E. Brown, EXAFS Analysis of Arsenite Adsorption onto Two-Line Ferrihydrite, Hematite, Goethite, and Lepidocrocite, *Environ. Sci. Technol.*, 39 (2005) 9147–9155.
- [33] M.E. Pena, G.P. Korfiatis, M. Patel, L. Lippincott, X. Meng, Adsorption of As(V) and As(III) by nanocrystalline titanium dioxide, *Water Res.* 39 (2005) 2327–2337.

- 
- [34] K. Gupta, T. Basu, U.C. Ghosh, Sorption characteristics of arsenic(V) for removal from water using agglomerated nanostructure iron(III)–zirconium(IV) bimetal mixed oxide, *J. Chem. Eng. Data* 54 (2009) 2222–2228.
- [35] J. Halavy, K. Polyak, Determination of surface properties of iron hydroxide-coated alumina adsorbent for removal of arsenic from drinking water, *J. Colloid Interface Sci.* 284 (2005) 71–77.
- [36] S. Dixit and J. G. Hering, Comparison of Arsenic(V) and Arsenic(III) Sorption onto Iron Oxide Minerals: Implications for Arsenic Mobility *Environ. Sci. Technol.*, 37 (2003) 4182–4189.
- [37] R. Li, Q. Li, S. Gao, J.K. Shang, Exceptional arsenic adsorption performance of hydrous cerium oxide nanoparticles: part A. Adsorption capacity and mechanism, *Chemical Engineering Journal* 185–186 (2012) 127–135.
- [38] S. Ouvrard, P. de Donato, M. O. Simonnot, S. Begin, J. Ghanbaja, M. Alnot, Y. B. Duval, F. Lhote, O. Barres, and M. Sardin, Natural manganese oxide: Combined analytical approach for solid characterization and arsenic retention, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69 (2005) 2715–2724.
- [39] K. Sangwal, On the mechanism of crystal growth from solutions, *J. Cryst. Growth*, 192 (1998) 200–214.
- [40] M. Dai, L. Xia, S. Song, C. Peng, and A. Lopez-Valdivieso, Adsorption of As(V) inside the pores of porous hematite in water, *J. Hazard. Mater.*, 307 (2016) 312–317.
- [41] T. Hiemstra and W. H. Van Riemsdijk, A surface structural model for ferrihydrite I: Sites related to primary charge, molar mass, and mass density, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73 (2009) 4423–4436.
- [42] Bo Chen,<sup>a</sup> Zhiliang Zhu, Jun Hong,<sup>a</sup> Zhipan Wen, Jie Ma, Yanling Qiu,<sup>a</sup> Junhong Chen, Nanocasted synthesis of ordered mesoporous cerium iron mixed oxide and its excellent performances for As(V) and Cr(VI) removal from aqueous solutions, *Dalton Trans.*, 43 (2014) 107-67.

- 
- [43] Yu Zhang, Min Yang a, Xia Huang, Arsenic(V) removal with a Ce(IV)-doped iron oxide adsorbent, *Chemosphere*, 51 (2003) 945–952.
- [44] Tina Basu, Debabrata Nandi, Pintu Sen, Uday Chand Ghosh, Equilibrium modeling of As (III, V) sorption in the absence/presence of some groundwater occurring ions by iron(III)–cerium(IV) oxide nanoparticle agglomerates: A mechanistic approach of surface interaction, *Chemical Eng. J.*, 228 (2013) 665–678.
- [45] Uttam Kumar Sahu, Manoj Kumar Sahu, Siba Sankar Mohapatra, Raj Kishore Patel, Removal of As(V) from aqueous solution by Ce-Fe bimetal mixed oxide, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4 (2016) 2892–2899.
- [46] T. Basu, K. Gupta, U.C. Ghosh, Performances of As(V) adsorption of calcined (250 °C) synthetic iron(III)–aluminum(III) mixed oxide in the presence of some groundwater occurring ions, *Chem. Eng. J.*, 183 (2012) 303–314.
- [47] Tina Basu, Uday Chand Ghosh, Nano-structured iron(III)–cerium(IV) mixed oxide: Synthesis, characterization and arsenic sorption kinetics in the presence of co-existing ions aiming to apply for high arsenic groundwater treatment, *Applied Surface Science*, 283 (2013) 471–481.
- [48] Kaushik Gupta, Tina Basu, and Uday Chand Ghosh, Sorption Characteristics of Arsenic(V) for Removal from Water Using Agglomerated Nanostructure Iron(III)-Zirconium(IV) Bimetal Mixed Oxide, *J. Chem. Eng. Data*, 54 (2009) 2222–2228.
- [49] S. Lata, S.R. Samadder, Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: a review, *J. Environ. Manag.* 166 (2016) 387–406.
- [50] M. Hua, S. Zhang, B. Pan, W. Zhang, L. Lv, and Q. Zhang, Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review, *J. Hazard. Mater.*, 211–212 (2012) 317–331.
- [51] X.L. Yu, S.R. Tong, M.F. Ge, J.C. Zuo, C.Y. Cao, W.G. Song, One-step synthesis of magnetic composites of cellulose@iron oxide nanoparticles for arsenic removal, *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 959–965.

- 
- [52] I.N. Savina, C.J. English, R.L.D. Whitby, Y. Zheng, A. Leistner, S.V. Mikhalovsky, et al., High efficiency removal of dissolved As(III) using iron nanoparticle embedded macroporous polymer composites, *J. Hazard. Mater.*, 192 (2011) 1002–1008.
- [53] L. Cumbal and A. K. SenGupta, Arsenic Removal Using Polymer-Supported Hydrated Iron(III) Oxide Nanoparticles: Role of Donnan Membrane Effect, *Environ. Sci. Technol.*, 39 (2005) 6508–6515.
- [54] Elisseeff Jennifer, Hydrogels: Structure starts to gel, *Nature Materials*, 2008.
- [55] E. M. Ahmed, Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: a review, *J. Adv. Res.* 6 (2) (2015) 105-121.
- [56] Wen Zhao, Xing Jin, Yang Cong, Yuying Liu, Jun Fu. Degradable natural polymer hydrogels for articular cartilage tissue engineering. *J Chem Technol Biotechnol*, 88 (2013) 327–39.
- [57] Takashi L, Hatsumi T, Makoto M, Takashi I, Takehiko G, Shuji S. Synthesis of porous poly(N-isopropylacrylamide) gel beads by sedimentation polymerization and their morphology. *J Appl Polym Sci*, 104 (2007) 2-842.
- [58] Yang L, Chu JS, Fix JA. Colon-specific drug delivery: new approaches and in vitro/in vivo evaluation. *Int J Pharm*, 235 (2002) 1–15.
- [59] Maolin Z, Jun L, Min Y, Hongfei H. The swelling behaviour of radiation prepared semi-interpenetrating polymer networks composed of polyNIPAAm and hydrophilic polymers. *Radiat Phys Chem*, 58 (2000) 397–400.
- [60] Hacker MC, Mikos AG. Synthetic polymers, principles of regenerative medicine. 2nd ed. (2011) 587–622.
- [61] F. Yokoyama, Masada K, Shimamura T, Ikawa K. Monobe, Morphology and structure of highly elastic poly (vinyl alcohol) hydrogel prepared by repeated freezing-and-melting, *Colloid & Polymer Sci*, (1986) 264: 595.

---

[62] Shauna R. Stauffer, Nikolaos A. Peppast, Poly (vinyl alcohol) hydrogels prepared by freezing-thawing cyclic processing, *Polymer*, (1992) 3932-3936,

[63] Gholap, S. G., Jog, J. P. and Badiger, M. V. "Synthesis and characterization of hydrophobically modified poly (vinyl alcohol) hydrogel membrane". *Polymer*, 45 (2004) 5863-5873.

[64] Ricciardi, R.; Gaillet, C.; Ducouret, G.; Laguma, F. and Lauprêtre, F. "Investigation of the relationship between the chain organization and rheological properties of atactic poly (vinyl alcohol) hydrogels". *Polymer*, 44 (2003) 3375-3380.

[65] Lozinsky, V. I. and Plieva, F. M. "Poly (vinyl alcohol) cryogels employed as matrices for cell immobilization. 3. Overview of recent research and developments: basic and applications". *Enzyme and Microbial Technology*, 23 (1998) 227-242.

[64] A.K.S.L. Cumbal, J. Greenleaf, D. Leun, Polymer-supported inorganic nanoparticles: characterization and environmental applications, *React. Funct. Polym.* 54 (2003) 167–180.

[65] M.J. Demarco, A.K. Sengupta, J.E. Greenleaf, Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent, *Water Res.* 37 (2003) 164–176.

[66] I.A. Katsoyiannis, A.I. Zouboulis, Removal of arsenic from contaminated water sources by sorption onto iron-oxide-coated polymeric materials, *Water Res.* 36 (20) (2002) 5141–5155.

[67] M. Rahim, M. Rosemal, H. Mas, Application of biopolymer composites in arsenic removal from aqueous medium: a review, *J. Radiat. Res. Appl. Sci.* 8 (2) (2015) 255–263.

[68] A. Santos, et al., Synthesis and characterization of iron-PVA hydrogel microspheres and their use in the arsenic (V) removal from aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 210 (2012) 432–443.

[69] Kardia Ramirez Muñoz, Fátima Perez Rodriguez, Rene Rangel-Mendez, Adsorption of arsenic onto an environmental friendly goethite-polyacrylamide composite, *Journal of Molecular Liquids* 264 (2018) 253–260.

---

[70] H. Benaddi, T. J. Bandoz, J. Jagiello, J. A. Schwarz, J. N. Rouzaud, D. Legras, and F. Béguin, Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood, *Carbon*, 38 (2000) 669–674.

[71] T. J. Bandoz, J. Jagiello, C. Contescu, and J. A. Schwarz, Characterization of the surfaces of activated carbons in terms of their acidity constant distributions, *Carbon*, 31 (1993) 1193–1202.

[72] Radheshyam R. Pawara, Lalhmunsiamaa, Munui Kima, Jae-Gyu Kima, Seong-Min Hongb, Sandesh Y. Sawantc, Seung Mok Leea, Efficient removal of hazardous lead, cadmium, and arsenic from aqueous environment by iron oxide modified clay-activated carbon composite beads, *Applied Clay Science* 162 (2018) 339–350.

[73] Armino Santos, Felipe Wallysson Ferreira de Oliveira, Francisco Henrique Araujo Silva, Daniel Andrada Maria, José Domingos Ardisson, Waldemar Augusto de Almeida Macêdo, Helena Eugênia Leonhardt Palmieri, Milton Batista Franco, Synthesis and characterization of iron-PVA hydrogel microspheres and their use in the arsenic (V) removal from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal* 210 (2012) 432–443.

[74] Sandip Mandal, Manoj Kumar Sahu, Raj Kishore Patel, Adsorption studies of arsenic(III) removal from water by zirconium polyacrylamide hybrid material (ZrPACM-43), *Water Resources and Industry* 4 (2013) 51-67.

[75] <https://www.carbotecnia.info/PDF/medfiltrantes/ferrolox.pdf>

---

De este trabajo de tesis se generaron los siguientes productos:

Solicitud de la patente **“Compuestos bimetálico basado en cerio y fierro y composito polimerico para la remoción de contaminantes del agua”**

Presentación de trabajo en el tercer congreso de la asociación mexicana de carbono **“Oxihidróxidos de La-Zr soportados sobre carbón activado para su aplicación en columnas de lecho empacado para remover As(V) y fluoruros del agua”**.