

IPICYT

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

POSGRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES

**Efecto del Mn en el hábito cristalino de los
(oxi)hidróxidos de hierro anclados en carbón activado:
adsorción de As(V)**

Tesis que presenta

Joel de Jesús Gutiérrez Martínez

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencia Ambientales

Director de Tesis:

Dr. José René Rangel Méndez

San Luis Potosí, S.L.P. Octubre de 2016



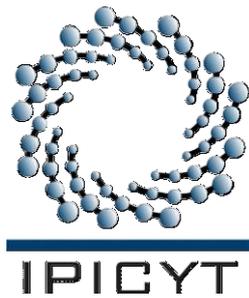
Constancia de aprobación de la tesis

La tesis ***“Efecto del Mn en el hábito cristalino de los (oxi)hidróxidos de hierro anclados en carbón activado: adsorción de As(V)”*** presentada para obtener el Grado de Maestro en Ciencias Ambientales fue elaborada por **Joel de Jesús Gutiérrez Martínez** y aprobada el **trece de octubre del dos mil dieciséis** 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

Dr. Horacio Flores Zúñiga
Miembro del Comité Tutorial

Dr. César Nieto Delgado
Miembro del Comité Tutorial

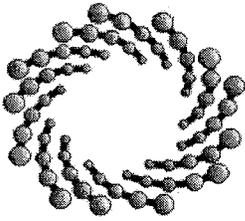


Créditos Institucionales

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. 140720) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C. (SEP-24-00096).

Este trabajo fue realizado gracias al apoyo de CONACYT, financiado a través del proyecto de Ciencia Básica CB-2014-237118 bajo la dirección del Dr. José René Rangel Méndez.



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 036 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 13 días del mes de octubre del año 2016, se reunió a las 16:30 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Horacio Flores Zuñiga	Presidente	IPICYT
Dr. Cesar Nieto Delgado	Secretario	IPICYT
Dr. José René Rangel Méndez	Sinodal	IPICYT

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

MAESTRO EN CIENCIAS AMBIENTALES

sustentó el C.

Joel de Jesús Gutiérrez Martínez

sobre la Tesis intitulada:

Efecto del Mn en el hábito cristalino de los (oxi)hidróxidos de hierro anclados en carbón activado: adsorción de As(V)

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 18:30 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 13 días del mes de octubre de 2016.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado

Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico



Dedicatorias

Esta tesis va dedicada a mis padres Daniel Gutiérrez Bernal y Elvia Estela Martínez de Santos por ser los pilares que he requerido para poder construir mis ideales, por su apoyo incondicional, el cual me han otorgado en cada una de mis decisiones. No existen palabra en el mundo que puedan explicar y agradecer el gran sacrificio que han hecho por mí. Por entregarme tanto y recibir tan poco, este trabajo es realmente suyo.

A mis hermanos Daniel, Mimí, Blanca, Edgar y Diego que a pesar de ser tan diferentes a mí han sabido tolerarme, regañarme, orientarme, cobijarme y sobre todo apoyarme en todo. A mis sobrinos Daniela, Emiliano y Leonardo por enseñarme lo hermosa que es la vida con la inocencia de sus travesuras y sonrisas. A Itzel por su apoyo incondicional, por ser mi inspiración, mi alegría y mi motivo de ser alguien mejor, por darme tantas alegrías y tanto amor.

Para todos ustedes va dedicado el esfuerzo y sacrificio que conllevó esta tesis, sin ustedes nunca hubiera sido posible.

Agradecimientos

Principalmente a mis padres Daniel y Elvia, por inculcarme el hábito del estudio, la perseverancia, el sacrificio y la humildad. Gracias por su dedicación, empeño, esfuerzo, veladas y sacrificio.

A mis hermanos por esta sana competencia de ser el mejor, por ser mis ejemplos a seguir y un motivo de admiración.

A Itzel por ayudarme a madurar y permitirme estar a tu lado, por ser mi amiga, confidente y aliada. Por ser la mujer con la que quiero compartir todos los días de mi existencia.

A mis amigos Benja, Chino, Jade, Meño, Luis David, German, Víctor, Noé, Pame y Oscar por su invaluable amistad, por ser como mis hermanos. Por tantas alegrías y anécdotas, pero sobre todo por estar cuando los necesito en momentos difíciles.

A mi abuelo Don Marce, por ser un buen amigo y acompañante, por marcar una etapa de mi vida, por tu enseñanza y anécdotas interminables. Al resto de mi familia, tíos y primos lo cuales tanto directa como indirectamente me han apoyado en el transcurso de mis decisiones.

Al grupo de adsorción: Víctor, Esme, Mayra, Ale, Ana, Ricardo, Iván, Ale Colunga, Alan, Rigo, Ángel, Lalo, Héctor, Charly y Kardia por sus consejos, enseñanzas y amistad. A mis amigos de IPICYT: Toño, Santi, Gerry, Emilia, José Luis, Neto, Xavi, Saúl, Dendera, Yaneth, Efrén, Karin, Luis y en especial a Cris por darme asilo y apoyarme desde el día que llegué a San Luis Potosí. También a todos los integrantes del equipo de FORNANEOS por tantas momentos alegres.

Al Dr. José René Rangel Méndez por darme la oportunidad de trabajar en su grupo de investigación, por su apoyo y orientación, por creer en mí y por ser un ejemplo a seguir como persona e investigador.

A mi comité tutorial: el Dr. César Nieto por su invaluable apoyo y tiempo dedicado a entender el mecanismo de anclaje, por aquellas charlas sin fin sobre distribución de carga. Al Dr. Horacio Flores por sus comentarios precisos en los tutoriales y en esta tesis, y a su excelente personalidad.

A los técnicos de la división de Ciencias Ambientales y Materiales Avanzados: Dulce Partida, Guillermo Vidriales, Ma. Del Carmen Rocha, Beatriz Rivera y Gladys Labrada.

A 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 tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Dedicatoria	v
Agradecimiento	vi
Lista de tablas	x
Lista de figuras	xi
Resumen	xv
Abstract	xvi

Índice

1. Introducción.....	1
2. Antecedentes	2
2.1. Presencia de arsénico en la Naturaleza.....	2
2.1.1. Contaminación del agua por arsénico en México y en el Mundo.....	2
2.2. Especiación de arsénico	3
2.3. Toxicología del arsénico	4
2.3.1. Efectos a la salud.....	4
2.4. Métodos de remoción del Arsénico	5
2.5. Fundamentos de adsorción.....	6
2.5.1. Adsorción Física	7
2.5.1.1. Complejo de esfera externa.....	8
2.5.2. Adsorción química	9
2.5.2.1. Complejo de esfera interna.....	9
2.5.3. Modelos de interfaces sólido-líquido.....	10
2.5.3.1. Modelo de la doble capa eléctrica.....	11
2.5.3.2. Modelo de la triple capa eléctrica.....	12
2.5.4. Equilibrio de adsorción.....	13
2.5.4.1. Modelo de Langmuir	14
2.5.4.2. Modelos de Freundlich.....	15
2.5.5. Cinética de adsorción	15

2.6. Materiales adsorbentes	16
2.6.1. Carbón activado.....	16
2.6.1.1. Propiedades Físicas	17
2.6.1.2. Propiedades Químicas.....	18
2.6.2. Óxidos Metálicos.....	20
2.6.2.1.- (Oxi)hidróxidos de hierro	22
2.6.2.1.1. Morfología cristalina	25
2.6.2.1.2.- Adsorción de arsénico sobre (oxi)hidróxido de hierro.....	27
2.7.- Modificación del carbón activado	28
2.7.1. Proceso hidrotermal asistido por microondas	29
3. Justificación.....	32
4. Hipótesis.....	33
5. Objetivo general:	34
5.1. Objetivos específicos.	34
6. Metodología.....	35
6.1. Materiales y reactivos	35
6.2. Modificación del carbón activado	35
6.2.1. Preparación de las muestras	35
6.2.2. Método de síntesis hidrotermal asistida por microondas (M-H)	35
6.2.3. Evaluación en la capacidad de adsorción de arsénico de los materiales modificados.	36
6.3.- Caracterización físico-química de los materiales	36
6.3.1. Determinación de área específica y distribución del tamaño de poro	36
6.3.2. Determinación del contenido de hierro y manganeso	36
6.3.3. Análisis Termogravimétrico (TGA)	37
6.3.3. Distribución de carga superficial y punto de carga cero.....	37
6.3.4. Difracción de rayos X.....	37
6.3.3. Microscopía electrónica de barrido	38
6.4. Experimentos de adsorción.....	38
6.4.1. Isoterma de adsorción	38
6.4.2. Cinética de adsorción	38
7. Resultado y Discusión.....	39

7.1. Caracterización fisicoquímica de los materiales.....	39
7.1.1. Área específica y distribución de tamaño de poro	39
7.1.2 Contenido de hierro y manganeso en el carbón activado	43
7.1.3. Distribución de carga superficial y punto de carga cero.....	47
7.1.4. Difracción de rayos X (XRD).....	52
7.1.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	54
7.2. Mecanismo de anclaje del Fe (III) en el carbón activado y posible efecto del Mn en la morfología cristalina de los (oxi)hidróxido de hierro	62
7.3. Experimentos de adsorción.....	72
7.3.1. Capacidad de adsorción de arsénico sobre los materiales modificados.....	72
7.3.2. Efecto del pH en la capacidad de adsorción	75
7.3.1. Isoterma de adsorción	79
7.4.3. Cinética de adsorción	83
8. Conclusiones.....	84
9.-Perspectivas.....	86
10. Bibliografía	87

Lista de Tablas

Tabla 2.1	Punto de carga cero de varios óxidos metálicos	22
Tabla 2.2	Sistema cristalográfico de los óxidos de hierro más importantes	22
Tabla 2.3	Hábitos cristalinos de los óxidos de hierro más importantes	24
Tabla 7.1	Área específica y distribución de volumen de poro.	40
Tabla 7.2	Contenido de cenizas de los materiales modificados y sin modificar.	47
Tabla 7.3	Naturaleza ácido-base de Bronsted de algunos grupos superficiales del CA.	49
Tabla 7.4	Influencias del contenido de hierro, área específica y punto de carga cero en la capacidad de adsorción de los carbones activados modificados y sin modificar.	52
Tabla 7.5	Distribución de especies presentes antes y durante el proceso M-H.	63
Tabla 7.6	Carga parcial del agua en los hidróxidos presentes, adaptado de Jolivet et al.	66
Tabla 7.7	Capacidad de adsorción de otros carbones activados modificados con (oxi)hidróxidos de hierro.	73
Tabla 7.8	Parámetros de la isoterma de Langmuir y Freundlich para la adsorción de As(V) en los carbones activados modificados y sin modificar a pH 7 y 298 K.	79
Tabla 7.9	Cantidad de moléculas de arseniato requeridas para cubrir el área específica disponible en los carbones activados modificados y sin modificar.	81
Tabla 7.10	Área cubierta por las moléculas adsorbidas en los carbones activados modificados y sin modificar.	81

Lista de Figura

Figura 2.1	<i>Ciclo biogeoquímico del arsénico en la naturaleza</i>	2
Figura 2.2	<i>Distribución de acuíferos contaminados con arsénico en el mundo</i>	3
Figura 2.3	<i>Diagrama de Eh–pH para arsénico a 298 K y 1.3 atm</i>	4
Figura 2.4	<i>Efectos a la salud ocasionados por intoxicación con arsénico</i>	5
Figura 2.5	<i>Potencial de Lennard-Jones para un adsorbente que es acercado a la superficie de un sólido.</i>	7
Figura 2.6	<i>Proceso de solvatación de iones en solución acuosa</i>	8
Figura 2.7	<i>Geometría de coordinación entre óxidos metálicos y ligandos</i>	10
Figura 2.8	<i>Sección transversal de un óxido metálico al ser hidratado</i>	11
Figura 2.9	<i>Representación de EDL de acuerdo al (a) modelo de Helmholtz, (b) el modelo de Gouy-Chapman y (c) el modelo de Gouy-Chapman-Stern</i>	12
Figura 2.10	<i>Representación del modelo de Stern-Graham de ETL.</i>	13
Figura 2.11	<i>Proceso de transferencia de masa global evaluado en una cinética de adsorción.</i>	16
Figura 2.12	<i>Ilustración de carbón activado (a) grafitizado y (b) no grafitizado</i>	17
Figura 2.13	<i>Representación esquemática de los principales grupos oxigenados superficiales (a) ácidos y (b) básicos reportados en el carbón activado</i>	19
Figura 2.14	<i>Mecanismo de condensación: (a) iniciación y (b) propagación</i>	23
Figura 2.15	<i>Distancias Fe-Fe en diferentes enlaces del óxido hierro octaédrico y las unidades estructurales básicas de hematita y goethita</i>	24
Figura 7.1	<i>Isoterma de adsorción y desorción de N₂ del carbón modificado y sin modificar.</i>	39

Figura 7.2	<i>Distribución de tamaño de poro del carbón activado modificado y sin modificar.</i>	42
Figura 7.3	<i>Distribución de tamaño de poro del carbón activado modificado y sin modificar.</i>	43
Figura 7.4	<i>Contenido de Fe y Mn antes y después de la modificación del carbón activado.</i>	44
Figura 7.5	<i>(a) Capacidad de adsorción y (b) área específica en función del contenido de hierro anclado en el carbón activado.</i>	46
Figura 7.6	<i>Distribución de carga superficial en función del pH a 298 K del (a) carbón activado sin modificar a varias fuerzas iónicas, y (b) carbón activado modificado usando NaCl 0.1M como soporte electrolítico</i>	48
Figura 7.7	<i>Distribución de pK_a de grupos funcionales superficiales ácidos del carbón activado modificado y sin modificar.</i>	50
Figura 7.8	<i>Ataque nucleófilo de los grupos oxigenados superficiales del carbón activado sobre el acuocomplejo de hierro.</i>	51
Figura 7.9	<i>XRD del carbón activado modificado y sin modificar a un tamaño de paso de 0.01°, un tiempo en cada paso de 10 s y un intervalo de 2θ de 10 a 70°.</i>	53
Figura 7.10	<i>(a) Imágenes SEM de la superficie de Mn-F400, (b) EDS de Mn-F400 (no fue detectado el manganeso), (c) imágenes SEM de la superficie de Fe-F400, d) EDS de Fe-F400.</i>	55
Figura 7.11	<i>(a) Micrografía SEM de Fe:Mn-2M con detector de electrones retrodispersados y (b) su respectivo análisis EDS.</i>	56
Figura 7.12	<i>Imágenes SEM de Fe:Mn-2M, mostrando hábitos cristalinos en forma de estrella con agregados amorfos.</i>	57
Figura 7.13	<i>Imágenes SEM de Fe:Mn-2M, mostrando hábitos cristalinos en forma de cuasi-esferas (a-d).</i>	59
Figura 7.14	<i>Imágenes SEM de Fe:Mn-2M, mostrando un hábito cristalino en forma de erizo.</i>	60

- Figura 7.15** (a) Imágenes SEM de Fe:Mn-2M, mostrando una buena distribución en la superficie del carbón activado en forma de fibrillas interconectadas; y (b) acercamiento en la micrografía, mostrando la formación de canales nanométricos.. 61
- Figura 7.16** Efecto de la triple capa eléctrica sobre las especies disueltas en solución de (a) Fe^{2+} y Mn^{2+} antes del proceso M-H; (b) cambio en las especies al oxidarse el Fe^{2+} a Fe^{3+} y (c) formación del hidroxicomplejo de las especies $[Fe(H_2O)_6]$. (d) los grupos oxigenados del carbón activado tiene electrones libres 65
- Figura 7.17** Ataque nucleófilo en el proceso de oxolación. 67
- Figura 7.18** Atracción y repulsión electrostática entre los hidroxicomplejos de manganeso y el óxido de hierro en el proceso de propagación. 68
- Figura 7.19** (a) Celda unitaria de Hematita ($\alpha-Fe_2O_3$) y (b) su extensión en tres dimensiones, indicando la formación de clusters de hierro. 69
- Figura 7.20** Ilustración de la distribución de densidad electrónica del plano (1 0 4) en Hematita. 70
- Figura 7.21** Distribución atómica y electrónica de los planos cristalográficos de Hematita: a) (1 0 4), b) (1 1 0) y c) (1 2 5). 71
- Figura 7.22** Capacidad de adsorción de arsénico sobre carbón activado modificado con Fe:Mn a tiempos de síntesis de 90 y 240 min. Concentración inicial de 6 mgAs L^{-1} , pH 7 y 298 K. 72
- Figura 7.23** Capacidad de adsorción de arsénico en Fe:Mn-2M y sus respectivos blancos a tiempo de síntesis de 90 min. Concentración inicial de arsénico 6 mg L^{-1} , pH 7 y 298 K. 74

Figura 7.24	<i>Distribución de carga superficial en función del pH a 298 K en ausencia y presencia de 6mgAs L^{-1}, usando NaCl 0.1 M como soporte electrolítico.</i>	75
Figura 7.25	<i>Distribución de pK_a de Fe:Mn-2M en función del pH a 298 K en ausencia y presencia de 6mgAs L^{-1} usando NaCl 0.1 M como soporte electrolítico.</i>	76
Figura 7.26	<i>Distribución de grupos funcionales superficiales de las partículas de (oxi)hidróxido de hierro con respecto al pH.</i>	77
Figura 7.27	<i>Mecanismo de adsorción por intercambio de ligando formando complejos de esfera de interna, así como interacciones electrostáticas de las especies protones del adsorbente con el oxianión de As(V).</i>	77
Figura 7.28	<i>Efecto del pH en la capacidad de adsorción de As(V) del F400 y Fe:Mn-2M a una concentración inicial de 2.5 mg L^{-1} y 298 K.</i>	78
Figura 7.29	<i>Isoterma de adsorción de As(V) de los carbones activados modificados y sin modificar a pH 7, 298 K y pH 7.</i>	82
Figura 7.30	<i>Cinética de adsorción de arsénico de los carbones activados modificados y sin modificar, empleando una concentración inicial de 2.5 mgAs L^{-1} a pH 7 y 298 K.</i>	84

Resumen

Se anclaron (oxi)hidróxidos de hierro sobre la superficie del carbón activado por medio de un proceso hidrotérmal asistido por microondas (M-H) para incrementar su capacidad de adsorción del arsénico en solución acuosa. El carbón activado modificado y sin modificar fue caracterizado mediante fisisorción de N₂, digestión ácida, titulación potenciométrica, TGA, XRD y SEM. Los resultados mostraron que el área específica de los materiales adsorbentes se mantuvo entre un rango de 703.94 y 796.49 m² g⁻¹. El contenido de hierro en los materiales etiquetados como F400, Mn-F400, Fe-F400, Fe:Mn-0.02M, Fe:Mn-0.2M, Fe:Mn-1M, Fe:Mn-1.5M y Fe:Mn-2M fue de 0.42, 0.27, 2.51, 1.39, 1.48, 1.76, 2.47 y 3.45% en peso, respectivamente. Los valores de pH_{PZC} para F400, Fe:Mn-2M, Fe-F400 y Mn-F400 fueron 9.02, 4.61, 4.62 y 4.82, respectivamente. La distribución de grupos funcionales de Fe:Mn-2M mostró un incremento en los grupos funcionales carboxilos y fenólicos, en comparación con F400. Se identificaron las estructuras cristalinas de las fases presentes en los (oxi)hidróxidos de hierro más estables termodinámicamente, hematita y goethita, no se reportó ninguna fase de Mn. Los estudios de SEM mostraron en Mn-F400 y Fe-F400 hábitos cristalinos en forma de acículas, propias de las fases cristalinas de goethita y hematita. La adición de Mn(II) en Fe:Mn-2M reveló hábitos cristalinos en forma de estrella, cuasi-esferas, erizo y fibrillas interconectadas promovidas por la formación del maclado. Los experimentos de adsorción sugieren que la capacidad de adsorción depende de la concentración de Fe:Mn y no del tiempo de síntesis. El material Fe:Mn-2M mostró una capacidad de adsorción de arsénico (5.9 mg g⁻¹) mayor a otros carbones activados modificados con (oxi)hidróxidos de hierro reportados en la literatura. El modelo de Langmuir presentó el mejor ajuste a los datos experimentales de las isotermas de adsorción, obteniéndose un valor de R² de 0.95 para F400 y 0.97 para Mn-F400, Fe-F400 y Fe:Mn-2M. Finalmente, el efecto del pH indicó que la remoción de arsénico del carbón activado modificado con (oxi)hidróxidos de hierro es conducido principalmente por el intercambio de ligandos y no por las atracciones electrostáticas.

Palabras clave: adsorción, carbón activado, (oxi)hidróxido de hierro, hábito cristalino.

Abstract

In this work, iron oxyhydroxides were anchored onto activated carbon by means of a microwave assisted hydrothermal process (M-H) to increase its arsenic adsorption. Pristine and iron modified activated carbons were characterized by N_2 physisorption, acidic digestion, potentiometric titration, TGA, XRD and SEM. The results showed that the materials surface area remained in the range from 703.94 to 796.49. Iron content of F400, Mn-F400, Fe-F400, Fe:Mn-0.02M, Fe:Mn-0.2M, Fe:Mn-1M, Fe:Mn-1.5M and Fe:Mn-2M was 0.42, 0.27, 2.51, 1.39, 1.48, 1.76, 2.47 y 3.45 %, respectively. pH_{PZC} values for F400, Fe:Mn-2M, Fe-F400 and Mn-F400 were 9.02, 4.61, 4.62 y 4.82, respectively. Fe:Mn-2M presented an increment in carboxylic and phenolic groups, compared with F400. Furthermore, XRD analysis indicated the presences of Hematite and Goethite, which are the most thermodynamic stable iron phases, also no Mn phases were found. SEM studies showed needles shapes nanoparticles on Mn-F400 and Fe-F400. This morphology is typical of Hematite and Goethite. Moreover, the addition of Mn(II) during iron anchorage disclosed various crystalline habits such star, quasi-sphere, urchin and interconnected branches shapes. These morphologies could be promoted by a twinning effect. The Fe:Mn-2M micrograph showed an homogenies distribution of iron oxyhydroxides, detected by backscattered electrons. On the other hand, the adsorption experiments suggest that the adsorption capacity depends of the Fe:Mn concentration, and synthesis time did not have effect. Fe:Mn-2M material showed a higher adsorption capacity (5.9 mg g^{-1}) than others modified activated carbon reported in the literature. The Langmuir model best fit the adsorption experimental data in all materials, obtaining R^2 values of 0.95 for F400 and 0.97 for Mn-F400, Fe-F400 and Fe:Mn-2M. Finally, the pH effect indicated that the arsenic removal with iron modified activated carbons is mainly conducted by ligands interchange and not by electrostatic attractions.

Keyword: adsorption, activated carbon, iron oxyhydroxides, crystal habit.

1. Introducción

El agua es un recurso natural limitado y en muchos casos no existen suficientes suministros de agua con la calidad apropiada para uso doméstico e industrial [1]. En los últimos años, el suministro de agua subterránea destinado al consumo humano ha sido clasificado como fuente natural de arsénico [2], afectando a 200 millones de personas en más de 70 países [3]. La exposición crónica de este contaminante está asociada a diversos padecimientos como arsenicosis, cáncer, problemas cardiovasculares, pulmonares, entre otros [4]. Para abatir esta problemática la organización mundial de la salud ha recomendado un límite máximo permisible de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ en agua potable [5].

Dentro de los métodos aplicados para la remoción de arsénico, el proceso de adsorción es el más empleado por su bajo costo de operación y simple aplicación [6]. El carbón activado es el material más empleado en procesos de adsorción de contaminantes; sin embargo, presenta una baja capacidad de adsorción de arsénico [7]. Una alternativa para incrementar su capacidad de adsorción es modificar su química superficial con (oxi)hidróxidos de hierro [8]. El problema con estos materiales modificados surge cuando las propiedades de textura son afectadas por la impregnación de un alto contenido de hierro (> 3%), el cual no siempre refleja una mayor capacidad de adsorción de arsénico.

Una opción para conservar las propiedades texturales del carbón activado después de impregnar partículas de hierro en su superficie es el uso de agentes o iones externos, los cuales pueden controlar la morfología cristalina y el tamaño de partícula de los (oxi)hidróxidos de hierro. Asimismo, el uso de manganeso como ion externo durante la síntesis y anclaje de (oxi)hidróxidos de hierro en la superficie del carbón activado no ha sido reportado. Con base en lo anterior, este trabajo se centra en evaluar el efecto del manganeso como agente externo durante la síntesis y anclaje de (oxi)hidróxidos de hierro en la superficie del carbón activado por un proceso hidrotermal asistido por microondas (M-H) para incrementar la capacidad de adsorción de arsénico.

2. Antecedentes

2.1. Presencia de arsénico en la Naturaleza

El arsénico es el vigésimo elemento más abundante en la corteza terrestre [1–3]. Está ampliamente distribuido en el suelo, sedimentos, agua, aire y organismos vivos. Forma parte de más de 245 minerales, como arseniatos, sulfatos, óxidos, silicatos, arsenitos, entre otros. La presencia de arsénico en el ambiente se debe a la distribución biogeoquímica de sus fuentes en el suelo, y es controlada por la combinación de varias condiciones fisicoquímicas (Figura 2.1) [2]. La liberación de arsénico al medio ambiente se debe al efecto de la actividad microbiana, oxidación de la pirita, disolución de minerales, actividad volcánica y erosión [5].

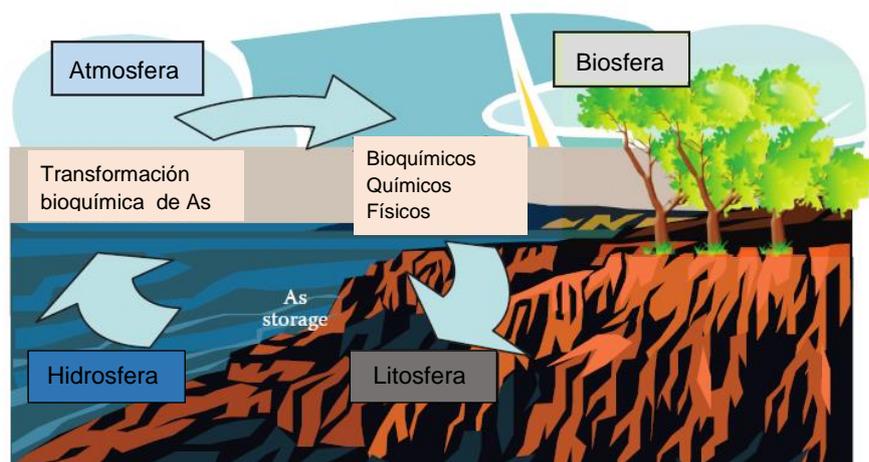


Figura 2.1.- Ciclo biogeoquímico del arsénico en la naturaleza [2].

Los problemas ambientales causados por la presencia de arsénico se deben básicamente a su movilidad bajo condiciones naturales. Sin embargo, el hombre ha tenido un impacto adicional a través de la actividad minera, la combustión de combustibles fósiles, el uso de plaguicidas y herbicidas, también al aplicar aditivos en alimento para ganado [5, 9].

2.1.1. Contaminación del agua por arsénico en México y en el Mundo

Los recursos de agua potable se derivan de varias fuentes dependientes de su disposición local: agua superficial (ríos, lagos y estanques), agua subterránea (acuíferos) y agua de lluvia [10]. El agua subterránea es de importancia para la salud humana, debido a las elevadas concentraciones de arsénico encontradas

en más de 70 países, incluyendo: Argentina, Chile, México, China, Mongolia, Rumania, Hungría, E.U.A y Vietnam (Figura 2.2) [11]. Smedley y Kinniburgh [5] reportan que más de 200 millones de personas dependen de agua subterránea donde los niveles de arsénico son superiores a $50 \mu\text{g L}^{-1}$, incluso países como Bengal (India) y Bangladesh llegan a $3400 \mu\text{g L}^{-1}$. Con base a los estudios de toxicología del arsénico, la Organización Mundial de la Salud (WHO) estableció un límite máximo permisible de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ para arsénico en agua potable [1, 2, 8].



Figura 2.2.- Distribución de acuíferos contaminados con arsénico en el mundo [5]

En Latinoamérica se estima que 4.5 millones de personas en 14 países están crónicamente expuestas a niveles altos de arsénico en agua potable ($> 50 \mu\text{g L}^{-1}$) [13]. En México, se ha encontrado arsénico en suministros de agua de 13 estados, donde 450,000 personas son expuestas a concentraciones de arsénico mayores al límite regulatorio nacional ($25 \mu\text{g L}^{-1}$) [14].

2.2. Especiación de arsénico

El Arsénico es un metaloide, que presenta características de metal y no metal. Su número atómico es 33 y su peso molecular es 74.91. El arsénico se encuentra en los estados de oxidación: -3, 0, +3(arsenito) y +5 (arseniato), siendo los dos últimos los más encontrados en sistemas hídricos naturales [5]. Forma compuestos orgánicos como metil (MMA) y dimetilarsénico (DMA) [2]. Las especies inorgánicas son las más comunes en suministros de agua[12]. El

potencial redox (Eh) y el pH son factores que determinan las especies de arsénico presente en el agua natural [2]. El pH encontrado típicamente en el agua subterránea es de 6.5 a 8.5. En la Figura 2.3 se observa que bajo estas condiciones predomina la especie H_3AsO_3 , sin embargo, las especies de As(III) son termodinámicamente inestables en ambiente aerobio, oxidándose fácilmente a As(V). En condiciones oxidantes y pH menor que 6.7 la especie que predomina es $\text{H}_2\text{AsO}_4^{1-}$, pero a un pH mayor la especie predominante es HAsO_4^{2-} , siendo de principal interés para su estudio en procesos de remediación de arsénico en agua para consumo humano [1, 7].

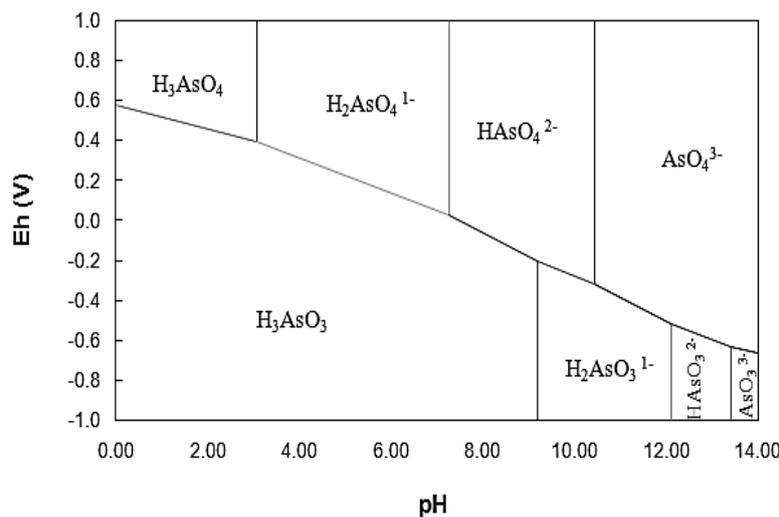


Figura 2.3.- Diagrama de Eh–pH para arsénico a 298 K y 1.3 atm [2].

2.3. Toxicología del arsénico

La toxicidad del arsénico en los seres humanos depende de su nivel de metilación (mono, di, o trimetilación) y estado de oxidación presente en el organismo [2]. Desde 1987, el arsénico es clasificado como un agente carcinógeno del Grupo I con base en datos epidemiológicos de la Agencia Internacional para la Investigación de Cáncer (IARC), siendo la primera de las 20 sustancias más peligrosas según la U.S.EPA, clasificándolo como contaminante prioritario [3, 7, 10, 11].

2.3.1. Efectos a la salud

La intoxicación por arsénico es una condición médica causada por la ingestión, absorción o inhalación de niveles peligrosos de arsénico [10]. Existen dos tipos de toxicidad por arsénico: aguda y crónica [4]. La toxicidad aguda requiere

rápida atención médica, usualmente ocurre a través de ingestión de agua o bebidas contaminadas. La manifestación más rápida incluye irritación, resequedad en la boca y garganta, dolor anormal de tipo cólico, vómito, diarrea y shock [15]. La toxicidad crónica envuelve principalmente los sistemas respiratorio, gastrointestinal, cardiovascular, nervioso, entre otros [16]. En la Figura 2.4 se muestran las manifestaciones clínicas a exposiciones crónicas de arsénico en humanos; la cuales incluyen la hiper e hipo-pigmentación, queratosis, hiperqueratosis, diabetes y enfermedades cardiovasculares; así como cáncer en la piel, pulmones y vejiga [17].

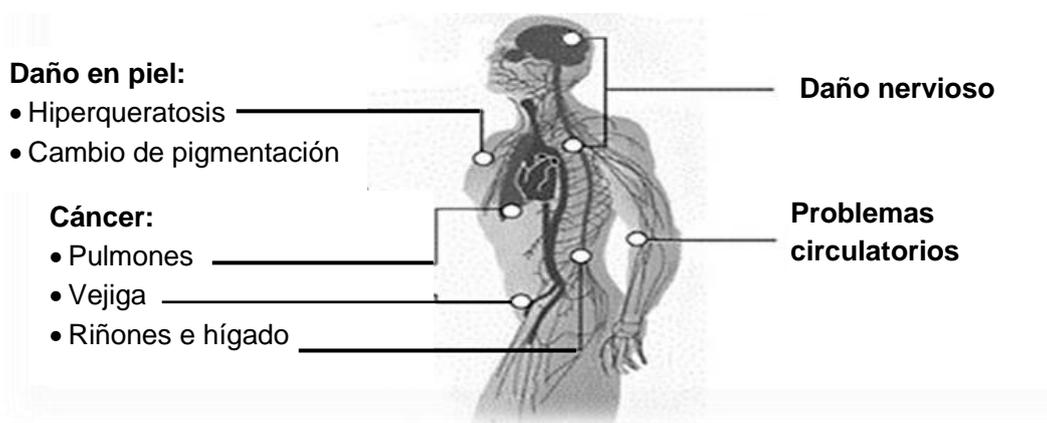


Figura 2.4.- Efectos a la salud ocasionados por intoxicación con arsénico [2].

Cerca del 90% de compuestos solubles de arsénico son adsorbidos por el tracto gastrointestinal [18]. El principal peligro de la toxicidad del arsénico es la biotransformación del As(V) a la especie más tóxica As(III) al entrar en el organismo [2]. El As(III) puede inactivar más de 200 enzimas, reduce la transferencia de electrones y disminuye la producción de ATP [1 - 3, 5]. Hughes [18], evaluó al arseniato como análogo del fosfato, remplazándolo en la doble hélice del ADN; esto explica los efectos mutágenos, carcinógenos y teratógenos del arsénico.

2.4. Métodos de remoción del Arsénico

Las altas concentración de arsénico en agua potable, hace necesario el desarrollo de técnicas eficientes para remover este contaminante del agua para consumo humano [19]. Existen varias metodologías disponibles para remover arsénico, su eficiencia depende de las características del agua natural, el volumen a tratar y la concentración final en el efluente [20]. Entre los métodos

conocidos para la remoción de arsénico en agua, las técnicas fisicoquímicas son las más utilizadas, dentro de las cuales se encuentran la precipitación [21], coagulación y floculación [22], osmosis inversa [23], tecnología de membranas [24], adsorción [6], intercambio iónico [25], etc. Las más comunes son coagulación-precipitación y osmosis inversa, sin embargo, los altos costos de los reactivos químicos y de la operación hacen inviable su aplicación [26]. Por lo tanto, existe la necesidad de desarrollar metodologías eficientes y económicas para remover arsénico del agua potable. El proceso de adsorción para la remoción de arsénico es un método eficiente debido a su bajo costo, flexibilidad, diseño simple, alta eficiencia, fácil manejo y alta selectividad [6, 7, 19, 26, 27].

2.5. Fundamentos de adsorción

La adsorción es un proceso interfacial de transferencia de masa en la cual una sustancia (adsorbato) presente en un fluido (líquido o gas) es adsorbida o acumulada en una superficie sólida (adsorbente) [28]. Durante el proceso de adsorción, las especies disueltas son transportadas en los poros del adsorbente por difusión, de tal manera que al estar el adsorbato en contacto con la superficie, éste llena los poros del adsorbente con la finalidad de equilibrar la tensión superficial del sólido [29]. El proceso continúa hasta que termodinámicamente el sistema esté en equilibrio. 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 atractivas y repulsivas, siendo 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 ausencia de simetría en la distribución del electrón 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 una fuerza repulsiva se desarrollará. 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 (Figura 2.5) [30].

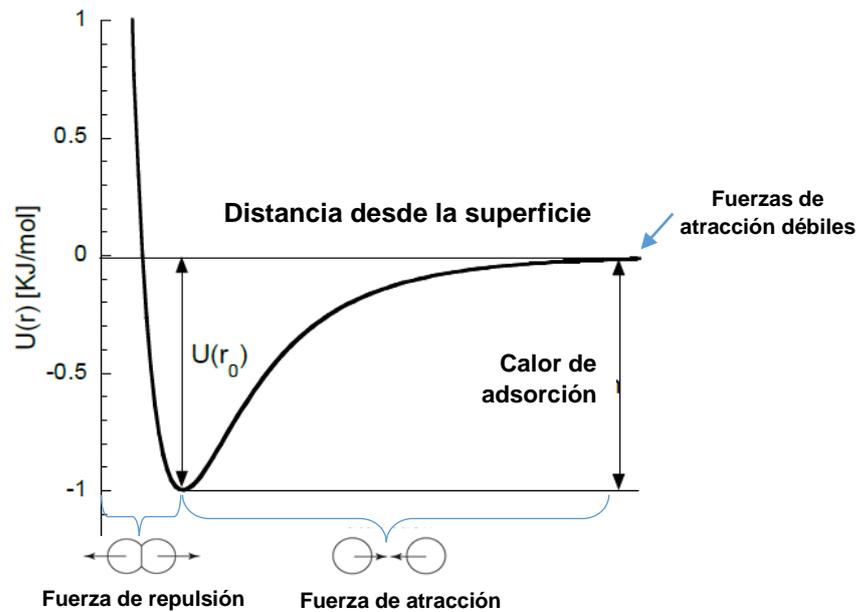


Figura 2.5.- Potencial de Lennard-Jones para un adsorbato que se acerca a la superficie de un sólido.

En solución acuosa, existen tres interfaces que intervienen en el proceso de adsorción: (1) adsorbato-agua, (2) adsorbato-adsorbente y (3) agua-adsorbente. La interacción adsorbato-adsorbente está determinada por la química superficial del adsorbente, mientras las interacciones adsorbato-agua y agua-adsorbente están relacionadas a la solubilidad de ambos. El grado de adsorción depende de la energía de interacción adsorbato-adsorbente, donde las especies disueltas son concentradas en la superficie del sólido por reacción química (quimisorción) o atracción física (fisorción). Además, la presencia de iones metálicos en solución involucra varios mecanismos que deben ser considerados en el fenómeno global de adsorción y muchos de estos pueden ser descritos en términos de la química de coordinación [31]. A continuación se muestra una descripción de las fuerzas involucradas en el proceso de adsorción y su complejación según los iones presentes.

2.5.1. Adsorción Física

La adsorción física es un proceso rápido 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. La adsorción física es rápida y reversible debido a que el adsorbato desorbe en respuesta a una disminución de la concentración en la solución. El proceso es exotérmico y el calor de adsorción va de 4 a 40 kJ mol⁻¹. Además, es el mecanismo más común por el cual el adsorbato es removido en tratamiento de agua, siendo de gran interés la adsorción de adsorbato orgánicos [32]. Por otro lado, 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 [28].

2.5.1.1. Complejo de esfera externa

En solución acuosa, los iones están rodeados principalmente por seis moléculas de agua formando una primera capa de solvatación (Figura 2.6). 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 fisisorbidos por una restricción en su capa de solvatación, exhibiendo 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. Probablemente envuelve puentes de hidrógeno entre la superficie hidroxilada y el agua coordinada [31]. Los cationes no hidrolizables y no estructurados, como el Li⁺ o Na⁺, se adsorben cuando la superficie está cargada negativamente (pH > pH_{PZC}) sin ser restringidos por una capa de solvatación.

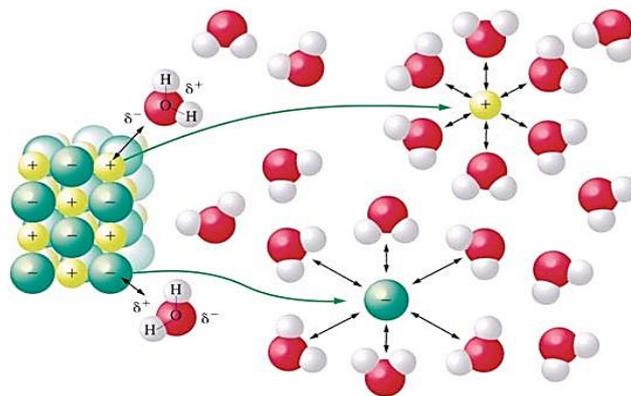


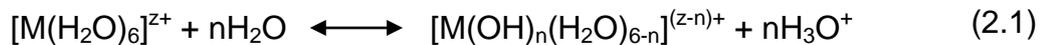
Figura 2.6.- Proceso de solvatación de iones en solución acuosa.

2.5.2. Adsorción química

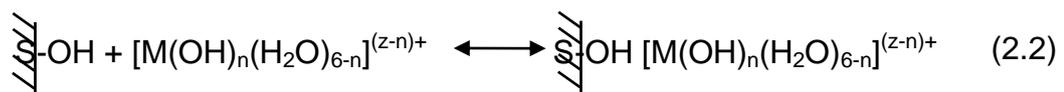
También llamada quimisorción, debido a una reacción química que implica la transferencia de electrones entre el adsorbente y el adsorbato formando un enlace covalente o iónico entre los átomos, con longitud de enlace corta y de alta energía. Se describe como una adsorción irreversible ya que el adsorbato reacciona químicamente con la superficie formando una monocapa. El calor de adsorción es superior a 200 kJ mol^{-1} . El enlace puede ser específico para un sitio particular o grupo funcional en la superficie del adsorbente [32].

2.5.2.1. Complejo de esfera interna.

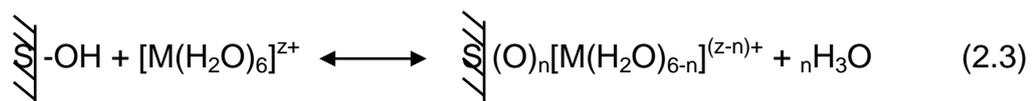
Los cationes que se hidrolizan fácilmente, como los metales de transición, tienen una fuerte afinidad por S-OH, llevándose a cabo la adsorción en contra de las fuerzas electrostáticas y con valores de pH inferiores al pH_{PZC} del material (repulsión entre cargas positivas). El pH inicial para este fenómeno es siempre más bajo que el pH en el cual hidrolizan o precipitan los cationes. Esto conlleva al mecanismo de adsorción (o anclaje) para cationes. En un primer paso, el acuocomplejo se hidroliza formando un hidroxicomplejo metálico:



Al estar formado el hidroxicomplejo, este es fisisorbido en la superficie del material:

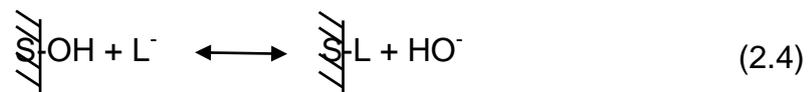


Un proceso equivalente también puede involucrar la hidrólisis de complejos metálicos por el intercambio de protones de los grupos superficiales del adsorbente [31]:



Los iones pueden formar complejos con los grupos superficiales, pero ningún tipo de enlace químico es definido en la ecuación 2.3. Estos iones se dice que son *adsorbidos específicamente*, sólo para indicar que pudieron penetrar la capa de Stern (ver sección 2.5.3.2), es decir se forma un enlace químico o una interacción coulombica. 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 (ej. arseniatos) o ligandos (L^-), los cuales tienen 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 (ej. hidroxilos) localizados en la superficie del adsorbente [33].



Cornell y Schwertmann [34] reportan varias geometrías de coordinación de estos ligandos con los grupos hidroxilos presentes en la superficie de óxidos metálicos. En la Figura 2.7 se muestran las geometrías de coordinación posibles en el intercambio de ligandos entre una superficie hidroxilada y un oxianión.

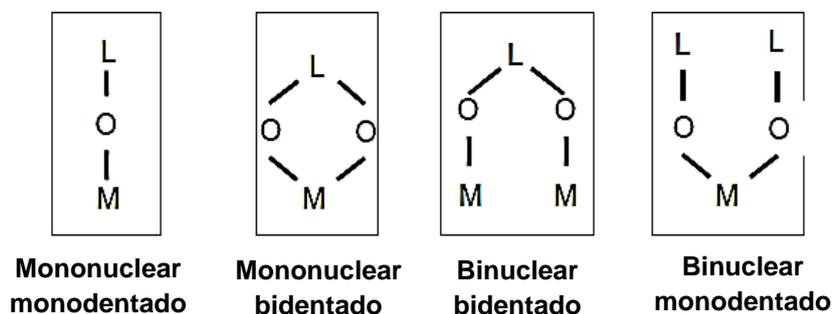


Figura 2.7.- Geometría de coordinación entre óxidos metálicos y ligandos [34].

2.5.3. Modelos de interfaces sólido-líquido

Con la finalidad de explicar la reacción superficial implicada durante el proceso de adsorción, se han desarrollados varios modelos. La base de estos modelos es la adquisición de carga de un sólido cuando se pone en contacto con una fase acuosa. El principal mecanismo para cargar la superficie de un sólido es la adsorción de protones o iones hidroxilo, para formar sitios positivos o negativos respectivamente [31]. Estos iones son comúnmente llamados *determinantes de potencial* o, como sugirió Lykleman [34], *iones superficiales*. En el caso de óxidos metálicos, las capas superficiales del material seco no están

completamente coordinadas (Figura 2.8a), pero cuando están presentes moléculas de agua, éstas ocupan los sitios de coordinación vacantes vía quimisorción (Figura 2.8b). La superficie llega a ser hidroxilada por transferencia de protones de las moléculas de agua unidas a los óxidos vecinos (Figura 2.8c). Además, nuevas moléculas de agua son fisisorbidas por los grupos hidroxilo, formando la interface óxido/agua (Figura 2.8d) [33].

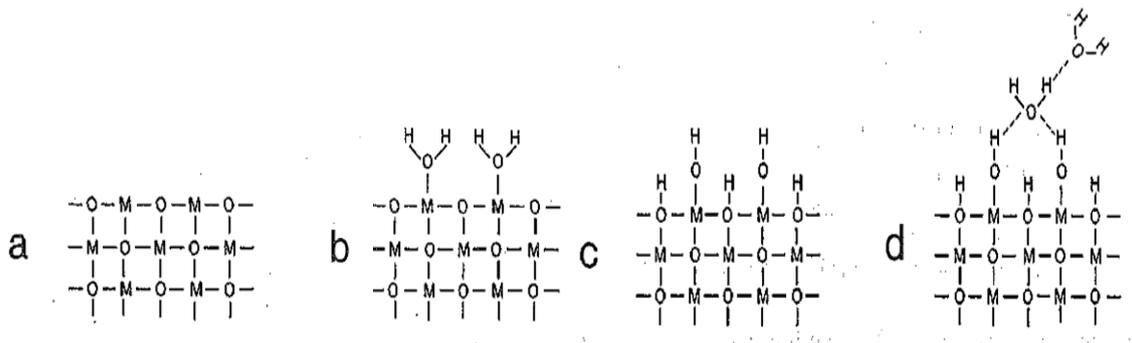


Figura 2.8.- Sección transversal de un óxido metálico al ser hidratado [33].

El modelo más estudiado para la descripción de las interfaces sólido-líquido es el modelo de la doble capa eléctrica desarrollada por Helmholtz y Stern hace más de 100 años, tomando en cuenta principios eléctricos simples [35].

2.5.3.1. Modelo de la doble capa eléctrica

La carga de un sólido que surge como resultado de la ionización de S-OH es balanceado por una capa de contraiones de carga opuesta localizada en la fase acuosa, asegurando que la región interfacial esté eléctricamente neutra. La carga superficial junto con la capa de contraiones en la solución, componen la doble capa eléctrica (EDL) [34]. El modelo de la doble capa eléctrica fue inicialmente descrito por Von Helmholtz, estableciendo que dos capas de carga opuesta forman una interface electrodo/electrolito, separadas por una distancia pequeña, H (0.5nm). La estructura de este modelo es análogo al convencional capacitor de planos paralelos (Figura 2.9a) [36].

El modelo de Helmholtz fue modificado por Gouy (1910) y Chapman (1913). El modelo de Gouy-Chapman en lugar de tener un paquete de iones cerca de la superficie, plantea una distribución de contraiones en una región con espesor mucho mayor a H , nombrada capa difusa (Fig. 2.9b) [33]. En 1924, Stern

combinó el Modelo de Helmholtz con el modelo de Gouy-Chapman tomando en cuenta las dos regiones (capa de Helmholtz o Stern y la capa difusa), en el llamado modelo Gouy-Chapman-Stern (Figura 2.9c) [36].

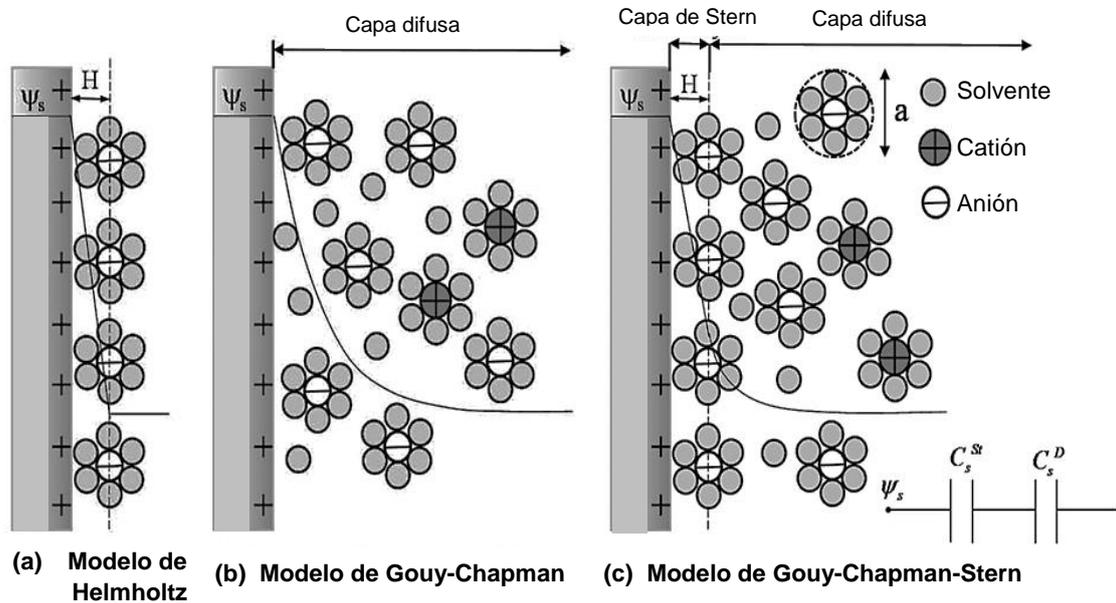


Figura 2.9.- Representación de EDL de acuerdo al (a) modelo de Helmholtz, (b) el modelo de Gouy-Chapman y (c) el modelo de Gouy-Chapman-Stern [36].

2.5.3.2. Modelo de la triple capa eléctrica

Stern y Grahame refinaron el modelo original de Gouy-Chapman tomando en cuenta el tamaño finito de los iones y proponiendo que los contraiones pueden acercarse a una cierta distancia de la superficie cargada [33]. Stern también introdujo el concepto de *adsorción específica*, proponiendo que los iones se desolvatan en la interface formando complejos con los grupos superficiales, los cuales pueden ser tratados como iones apareados, sin definir ningún enlace específico [31]. Grahame propuso una región interna de dos planos que separan la superficie de la capa difusa (Figura 2.10). La zona más cercana a la superficie es llamada plano interior de Helmholtz (IHP), donde se forman pares iónicos con grupos superficiales. La zona externa es llamada plano exterior de Helmholtz (OHP), siendo la máxima aproximación que pueden tener los iones de la capa difusa [37]. Los iones solvatados solamente se acercan hasta OHP, permaneciendo como espectadores activos o *electrolitos indiferentes*, ya que requieren una mayor cantidad de energía para romper sus capas de solvatación. Por otro lado, los iones que no poseen la primera capa de

solvatación completa se comportan como iones específicos, penetrando hasta IHP [33].

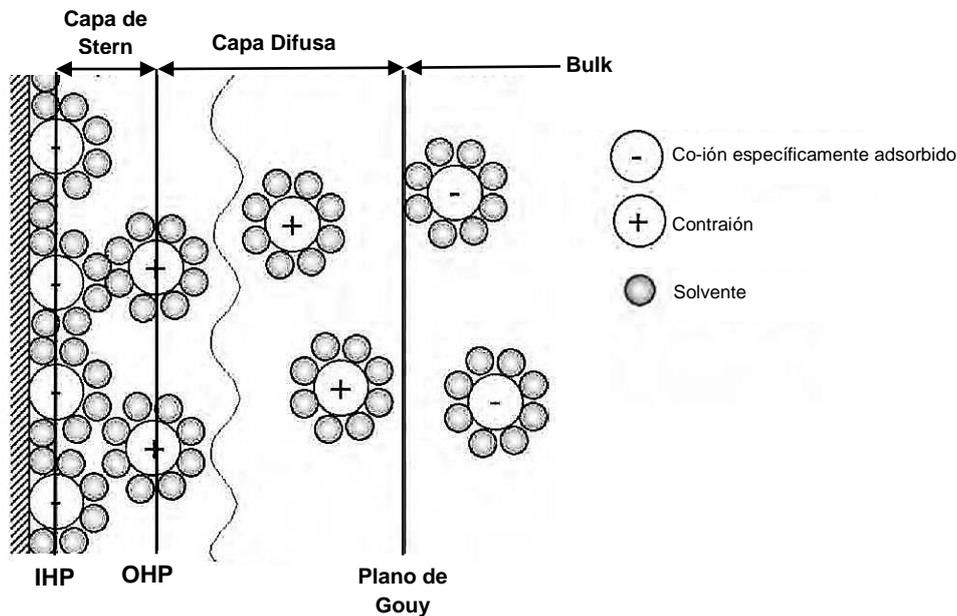


Figura 2.10.- Representación del modelo de Stern-Graham de ETL.

Dependiendo de las características de la solución, la EDL puede extenderse hasta 30 nm en la solución [32]. La longitud de Debye-Huckel (k^{-1}) representa el espesor de la capa difusa, el cual es muy sensible a la concentración y la fuerza iónica (I). Conforme se incrementa I , la capa difusa se comprime [31].

2.5.4. Equilibrio de adsorción

Cuando una cantidad de adsorbente es contactado con un volumen dado de un líquido que contiene un soluto adsorbible, el proceso de adsorción se da hasta que el equilibrio es logrado. El estado de equilibrio es caracterizado por una cierta concentración de soluto en el adsorbente (q) y una concentración de soluto final asociado en la fase líquida (C_e) [28]. Inicialmente, la velocidad de adsorción es muy grande al tener toda la superficie expuesta, pero a medida que la superficie es cubierta por el adsorbato, la disponibilidad de la superficie expuesta disminuye y también lo hace la tasa de adsorción. Conforme pasa el tiempo, la velocidad de adsorción disminuye mientras la velocidad de desorción incrementa hasta que el equilibrio entre ambas velocidades es logrado. Éste equilibrio es de carácter dinámico donde el número de moléculas adsorbidas en la superficies es igual al número de moléculas desorbidas es ésta [29]. Un

balance de masa establece que la cantidad de soluto adsorbido en el sólido debe ser igual a la cantidad de soluto removido de la solución, o en términos matemáticos:

$$q_e = \frac{V(C_e - C_o)}{W} \quad (2.5)$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción del soluto (mg de adsorbato g^{-1} de adsorbente), C_o es la concentración inicial del adsorbato ($mg L^{-1}$), C_e es la concentración en el equilibrio ($mg L^{-1}$), W son los gramos de adsorbente y V es el volumen del sistema (L) [28].

La afinidad del adsorbato por el adsorbente es cuantificada al graficar los valores de q vs C_e obteniendo la *isoterma de adsorción*, la cual es usada para describir la cantidad de adsorbato que puede ser adsorbido por un adsorbente en el equilibrio a temperatura y pH constante [32]. Modelos matemáticos monocomponente como los de Langmuir, Freundlich, Temkin y Braunauer-Emmet-Teller (isoterma BET) permiten ajustar los datos experimentales por medio de ecuaciones con dos parámetros. Éstos son los más usados para describir la capacidad de adsorción en el equilibrio al tener el mejor ajuste a los datos experimentales. Por otro lado, existen modelos con tres parámetros como lo son: Radke y Prausnitz, Toth, Redlich-Peterson, entre otros [37]. En el caso de sistemas multicomponente se han desarrollado ecuaciones basados principalmente en los modelos de Langmuir o Freundlich; siendo la ecuación de Fritz-Schulünder una de las más usadas [28].

2.5.4.1. Modelo de Langmuir

Desarrollada por Irving Langmuir en 1917, es el primer modelo para ajustar los datos experimentales a una isoterma de adsorción [38]. Además, esta ecuación se rige bajo la teoría de fisisorción y de quimisorción, formando una monocapa. La ecuación fue derivada asumiendo lo siguiente: (a) la adsorción ocurre en sitios específicos sobre la superficie; (b) cada sitio de adsorción se une solamente a una molécula de adsorbato; (c) la energía de adsorción de cada entidad adsorbida es igual en todos los sitios superficiales, al igual que la interacción entre entidades adsorbidas es despreciable y (d) se presenta una

superficie perfecta y homogénea [29]. La isoterma de Langmuir se representa a través de la siguiente fórmula:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (2.6)$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción del soluto (mg de adsorbato g^{-1} de adsorbente), C_e es la concentración en el equilibrio ($mg L^{-1}$), q_m es la máxima capacidad de adsorción ($mg g^{-1}$) y b es la constante de adsorción de Langmuir ($L mg^{-1}$) [32].

2.5.4.2. Modelos de Freundlich

La isoterma de adsorción de Freundlich (1906) considera que la cobertura de la superficie por las moléculas forma multicapas, donde la distribución de energía de adsorción en los sitios activos del adsorbente es de tipo exponencial [29]. La ecuación de Freundlich es usada para describir la isoterma de adsorbentes heterogéneos como el carbón activado. El modelo está descrito por la siguiente fórmula:

$$q_e = k C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.7)$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción del soluto (mg de adsorbato g^{-1} de adsorbente); C_e es la concentración en el equilibrio ($mg L^{-1}$); k y n son las constantes de Freundlich, siendo un parámetro para la capacidad de adsorción e intensidad de adsorción, respectivamente [32].

2.5.5. Cinética de adsorción

La cinética de adsorción describe la velocidad en la que se absorbe un soluto, además de evaluar el tiempo de residencia en un proceso de adsorción [39]; en general, determina el rendimiento de un sistema en continuo para columnas empacadas [40]. Además, 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 (Figura 2.11), descrito por los tres pasos simultáneos siguientes [41]: 1) Transferencia de masa externa del adsorbato desde el seno de la solución a través de la capa límite. 2) Difusión

intraparticular del adsorbato desde la superficie externa del adsorbente a través de la matriz porosa hacia los sitios de adsorción. Se puede dividir en difusión en el volumen del poro o difusión superficial. 3) Adsorción en los sitios activos, considerándose como un proceso instantáneo [42].

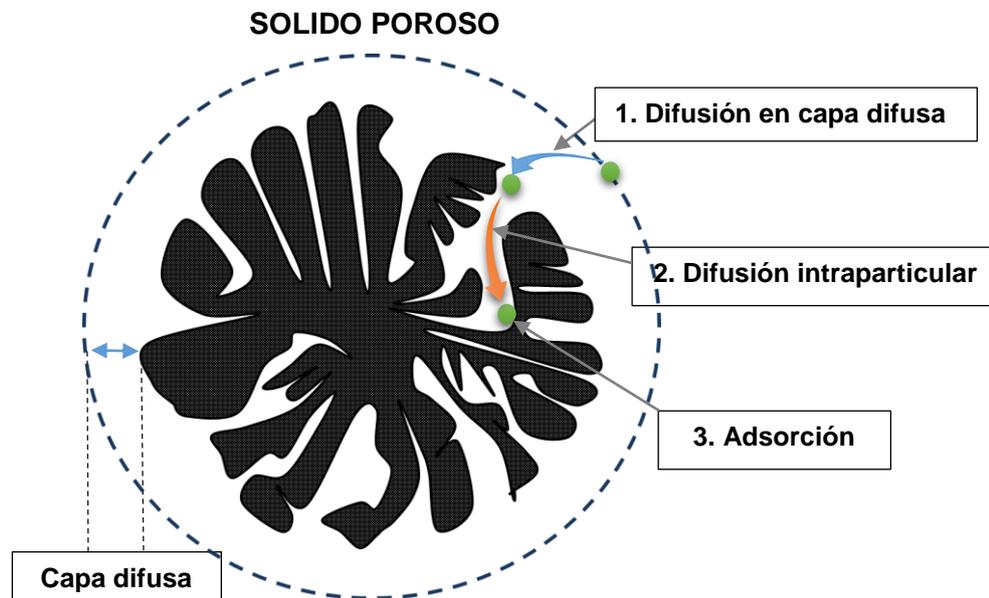


Figura 2.11.- Proceso de transferencia de masa global evaluado en una cinética de adsorción.

2.6. Materiales adsorbentes

Los materiales adsorbentes más usados para la remoción de arsénico son: zeolitas, alúminas, resinas poliméricas, biosorbentes y carbón activado. El carbón activado es el adsorbente más usado debido a sus excelentes propiedades fisicoquímicas [7]. Sin embargo, en las últimas décadas el estudio de óxidos metálicos como adsorbentes ha incrementado, siendo los (oxi)hidróxidos de hierro los más utilizados debido a su alta selectividad por arsénico [43]. A continuación se describirán las principales características del carbón activado y los (oxi)hidróxidos de hierro.

2.6.1. Carbón activado

Carbón activado es el nombre asignado a los materiales carbonosos amorfos que exhiben un alto grado de porosidad y una amplia área específica. El carbón activado está principalmente constituido por átomos de carbono con hibridación sp^2 , formando láminas gráficas desordenadas. Los átomos de carbono en los bordes de las láminas gráficas están normalmente enlazados con

heterotermos formando grupos activos [29]. R. von Ostrejko patentó en 1901 dos métodos diferentes para producir carbón activado: 1) carbonización de material lignocelulósico con cloruros metálicos (activación química) y 2) gasificación de carbón con vapor o dióxido de carbono a altas temperaturas (activación física). El carbón activado es preparado a partir de diferentes precursores como lo son: madera, turba, carbón, cascara de coco, cascara de arroz, entre otros [44]. Las características del carbón activado dependen de su precursor, así como de la metodología de activación empleada; siendo su estructura porosa y química superficial las que proporcionan sus características dominantes de adsorción. Además, permite mejorarlo para tener cientos de aplicaciones con objetivos específicos [29].

2.6.1.1. Propiedades Físicas

El carbón activado tiene una estructura microcristalina formada durante el proceso de activación [29]. Las propiedades del carbón activado como material adsorbente son determinadas en gran parte por sus características estructurales. La Figura 2.12 muestra dos tipos de estructuras: 1) carbón grafitizado, compuesto por anillos hexagonales de carbono formando láminas gráficas planas y sobrepuestas; y 2) carbón no grafitizado, constituido por fragmentos curvos que contienen pentágonos, hexágonos u otros anillos de carbono, todos los carbones porosos entran en esta categoría. Estos términos fueron introducidos por Rosalind E. Franklin en 1951, al reportar una orientación aleatoria entre láminas con un bajo paralelismo, dejando suficiente espacio entre ellas y generando defectos estructurales que confieren la porosidad del carbón activado [30].

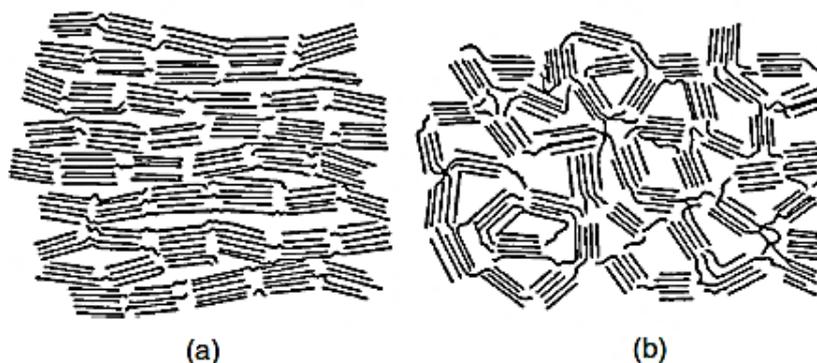


Figura 2.12.- Ilustración de carbón activado (a) grafitizado y (b) no grafitizado [30].

El carbón activado está constituido por una compleja red porosa, formada durante la activación, con morfología irregular descrita por su forma geométrica y estructura del poro, incluyendo ancho y volumen de poro. En el contexto de fisisorción, es conveniente clasificar los poros de acuerdo a su tamaño como: macroporos (> 50 nm), mesoporos (2 nm – 50 nm) y microporos (< 2 nm) [30]. Thommes et al., [45] clasificó a los microporos como supermicroporos (0.7 nm-2 nm) y ultramicroporos (< 0.7 nm). Los canales que conforman la estructura porosa generan una extensa área específica en el carbón activado, por lo tanto, al ser el proceso de adsorción un fenómeno superficial, el incremento en el área específica del carbón activado confiere una mayor distribución de sitios activos donde el adsorbato de interés puede ser retenido [46]. El área específica es generalmente determinada por la llamada ecuación BET [47]. Otras de las propiedades físicas de gran interés en un carbón activado son: porcentaje de cenizas, humedad, densidad, tamaño de partícula y dureza [48].

2.6.1.2. Propiedades Químicas

La calidad de un carbón activado como adsorbente no puede ser evaluada solamente por su área específica y distribución de tamaño de poro. El elemento carbono constituye del 85 al 95% del carbón activado. Sin embargo, la capacidad de adsorción del carbón activado se debe principalmente a la presencia de los grupos funcionales en la superficie del carbón, al carácter hidrófobo/hidrófilo y a sus propiedades ácido/base [49]. Los átomos de carbono insaturados localizados principalmente en el borde de las láminas gráficas poseen electrones desapareados que pueden ser fácilmente enlazados a heteroátomos (O, N, S, P) derivados del precursor o adquiridos durante el proceso de activación, generando grupos funcionales superficiales [29] con carácter ácido, básico o neutro [50]. Los grupos oxigenados son las principales especies en el carbón activado, además de ser responsables del comportamiento ácido. Los principales grupos oxigenados son: carboxilos, latónicos, fenólicos y carbonilos (Figura 2.13a) [48]. El comportamiento básico del carbón activado es debido a las funcionalidades nitrogenadas de las aminas. Además, existen dos tipos de grupos oxigenados básicos: pirona y cromeno (Figura 2.13b). Durante mucho tiempo se creyó que el comportamiento básico de la superficie de carbono era debido de a los

electrones π (base de Lewis) del anillo aromático; sin embargo, la basicidad del anillo aromático es débil [51].

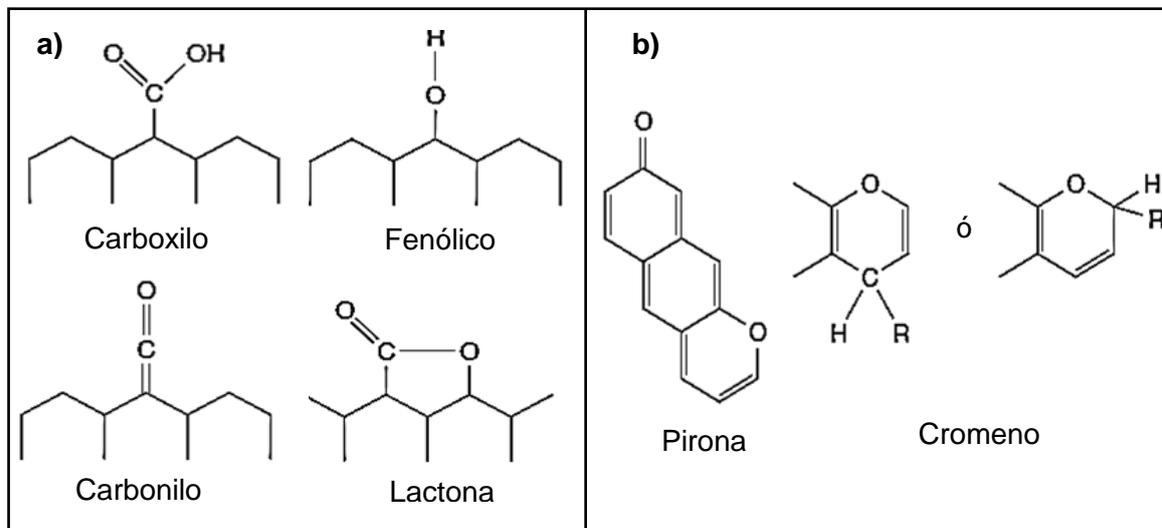


Figura 2.13.- Representación esquemática de los principales grupos oxigenados superficiales a) ácidos y b) básicos reportados en el carbón activado [51].

Una importante contribución de los grupos funcionales en la química superficial del carbón activado, es la *generación de carga superficial* del material cuando está en un medio acuoso [35]. Este fenómeno es dependiente del pH de la solución y de la fuerza de los grupos ácidos superficial (pK_a), estableciendo un equilibrio ácido-base de los grupos superficiales con el medio acuoso. Por un lado, los grupos superficiales pueden liberar un protón al medio, dejando una carga eléctrica negativa en el carbón activado ($pH > pK_a$). Por otro lado, átomos con electrones desapareados pueden aceptar protones del medio, generando grupos cargados eléctricamente positivos en la superficie del carbón ($pH < pK_a$) [52]. Los valores de pK_a para cada grupo funcional se ven afectados por la gran variedad de grupos funcionales que pueden coexistir en el carbón activado. Este ambiente químico hace difícil establecer en términos generales la relación ácido-base del carbón activado [53]. En este sentido, es usado el término de punto de carga cero (pH_{PZC}), definido como el pH donde la carga superficial neta del material es cero [31]. El pH_{PZC} refleja la acidez de la superficie y la carga eléctrica global del carbón activado [54]. Por lo tanto, a $pH > pH_{PZC}$ el carbón activado presenta una carga superficial predominantemente negativa, y a $pH < pH_{PZC}$, la carga es predominantemente positiva.

Numerosas técnicas han sido usadas para determinar el pH_{PZC} del carbón activado, siendo las titulaciones potenciométrica las más usadas, además, por medio de una titulación continua, la distribución de grupos ácidos en el carbón activado puede trazarse en diferentes picos según su pK_a [50]. Sin embargo, el método más efectivo y relativamente simple para determinar cualitativa y cuantitativamente los grupos superficiales del carbón activado fue propuesto por Boehm [55]. Este método permite estimar la cantidad de grupos superficiales teniendo valores de pK_a con cierto rango asignado a distintas categorías [53]. Sin embargo, la información de grupos ácidos está limitada a compuestos fenólicos, latónicos, carboxilos y carbonilos, dejando de lado cualquier otro grupo presente [52].

2.6.2. Óxidos Metálicos

Los óxidos metálicos son de amplio interés a nivel industria debido a sus diversas propiedades (ópticas, eléctricas, magnéticas, etc.), además de sus características generales de dureza, estabilidad térmica y resistencia química [31]. Su abundancia y amplia distribución permite tener una mayor disposición de éstos [7]. Los óxidos metálicos son de interés en el proceso de adsorción al tener capacidad para atraer especies disueltas tales como metales catiónicos, aniónicos, moléculas neutras y polímeros. Varios mecanismos han sido considerados en el proceso global de adsorción, muchos de ellos pueden ser descritos en términos del concepto clásico de la química de coordinación [56], donde en medio acuoso la superficie de los óxidos metálicos forman grupos hidroxilo (ver Figura 2.8) que actúan como sitios de coordinación para cationes disueltos, o pueden ser sustituidos por aniones, exhibiendo propiedades de adsorción en intercambio de ligandos bidentados formando un complejo de esfera interna (ver sección 2.5.2.1) [57].

Numerosos estudios reportan la adsorción de arsénico sobre óxidos metálicos; como los óxidos de Al(III) [58], Zr(IV) [59], Mn(IV) [60], Ti(IV) [61] y Fe(III) [62], reportando capacidades de adsorción de arsénico altas. Entre estos, los óxidos de hierro son de particular interés debido a su bajo costo, disponibilidad y estabilidad química en un amplio rango de pH [34]. Varios autores reportan al (oxi)hidróxido de hierro como un excelente adsorbente debido a su fuerte

afinidad y selectividad por las especies de arsénico [62 - 65]. Actualmente, al conocer la afinidad del hierro por el arsénico, ha surgido el interés de incorporar metales como La(III), Ce(IV), Zr(IV) y Mn(IV) en la estructura reticular del óxido de hierro para formar óxidos bimetálicos, y de esta forma incrementar la capacidad de adsorción de arsénico [66]. Zhang et al [67] incorporaron Mn por precipitación en la estructura del óxido de hierro, obteniendo una capacidad de adsorción de arsénico de 65 mg g^{-1} , siendo la más alta en comparación con otros óxidos bimetálicos reportados [68 - 80].

Los óxidos metálicos están dentro de la clasificación de materiales cerámicos, al ser compuestos químicos o soluciones complejas, que tienen elementos metálicos y no metálicos [81]. Sus principales características como materiales adsorbentes son: su química superficial, su estructura predominantemente vítrea, la presencia de una o varias fases, alta área específica y la presencia de defectos en su estructura [82].

A diferencia del carbón activado, solamente el pK_a de un grupo superficial (OH^-) permite evaluar directamente la carga eléctrica de los óxidos metálicos. La ecuación 2.8, muestra la carga eléctrica de los óxidos metálicos en medio acuosos por la ionización de estos grupos hidroxilo [83].



La carga eléctrica superficial es dependiente del pH de la solución, indicando el pH_{PZC} de los óxidos metálicos, donde la carga eléctrica neta puede ser negativa ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$), positiva ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$) o cero ($\text{pH} = \text{pH}_{\text{PZC}}$) según la naturaleza del óxido, proporcionando a la superficie un carácter ácido, básico o neutro, respectivamente [31]. La Tabla 2.1 muestra el pH_{PZC} de varios óxidos metálicos.

Tabla 2.1.- Punto de carga cero de varios óxidos metálicos [83].

Óxido	pH _{PZC}
α -Al ₂ O ₃	9.1
α -Al(OH) ₃	5.0
CuO	9.5
Fe ₃ O ₄	6.5
α -FeOOH	7.8
α -Fe ₂ O ₃	8.5
δ -MnO ₂	2.8
β -MnO ₂	7.2

2.6.2.1.- (Oxi)hidróxidos de hierro

Los (oxi)hidróxidos de hierro están ampliamente distribuidos en suelo, rocas y agua subterránea; además, son sintetizados fácilmente en el laboratorio. En esta clasificación entran los óxidos, hidróxidos y (oxi)hidróxidos, denominados colectivamente como (oxi)hidróxidos de hierro. La gran versatilidad de la química del hierro en medio acuoso proviene de la presencia y estabilidad de sus estados de oxidación, Fe⁺² y Fe⁺³, y de la alta reactividad de sus complejos de hierro hacia fenómenos ácido-base. En presencia de oxígeno, los iones Fe⁺² en disolución se oxidan rápidamente a Fe⁺³ [84]. La estructura química de los (oxi)hidróxidos de hierro es muy rica y diversa; estando agrupada en una gran familia de 16 alótropos (Tabla 2.2) [34].

Tabla 2.2.- Sistema cristalográfico de los óxidos de hierro más importantes [34].

Compuesto	Fórmula	Celda unitaria
Goethita (Gt)	α -FeOOH	Ortorrónica
Akaganeita (Ak)	β -FeOOH	Monoclínica
Lepidocrecita (Lp)	γ -FeOOH	Ortorrónica
Ferrihidrita (Fh)	Fe ₅ O ₈ H ₄ H ₂ O	Hexagonal
Schwertmannita (Sch)	(Fe ³⁺) ₁₆ O ₁₆ (OH) _{9.6} (SO ₄) _{3.2} ·10H ₂ O	Tetragonal
Hematita (Ht)	α -Fe ₂ O ₃	Romboédrica

Los (oxi)hidróxidos de hierro se forman a partir de la condensación del hierro en medio acuoso formando enlaces entre los iones de Fe y O^{2-}/OH^- [85], explicado bajo el siguiente mecanismo: El ion Fe^{+3} en medio acuoso está cubierto por una esfera de solvatación (ver sección 2.5.1.1), formando un acuocomplejo hexacoordinado $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ [33]. La formación de los (oxi)hidróxidos de hierro se lleva a cabo por la neutralización de este acuocomplejo [84]: a) En un primer paso (iniciación), se forma el hidroxicomplejo $[Fe(OH)(OH_2)_5]^{2+}$, ya sea por una reacción ácido-base o por un incremento en la temperatura (Figura 2.14a). b) El hidroxiligando (OH) formado puede actuar como nucleófilo y reaccionar con otro acuocomplejo eliminando un acuoligando (H_2O). El hidroxiligando forma un puente entre los metales catiónicos en un paso llamado propagación. Esta reacción es llamada *olación* por la formación de un puente *ol* entre los metales. Posteriormente, el hidroxiligando sufre una desprotonación para generar un llamado *oxoenlace* ($M-O-M$) característico de los óxidos metálicos (Figura 2.14b), *el cual* es más estable que el hidroxienlace ($M-OH-M$) [31]. El proceso termina hasta que termodinámicamente se alcanza el estado de energía mínimo. Por lo tanto, el hidroxiligando pierde su carácter nucleófilo y el hierro pierde su carácter electrófilo [84].

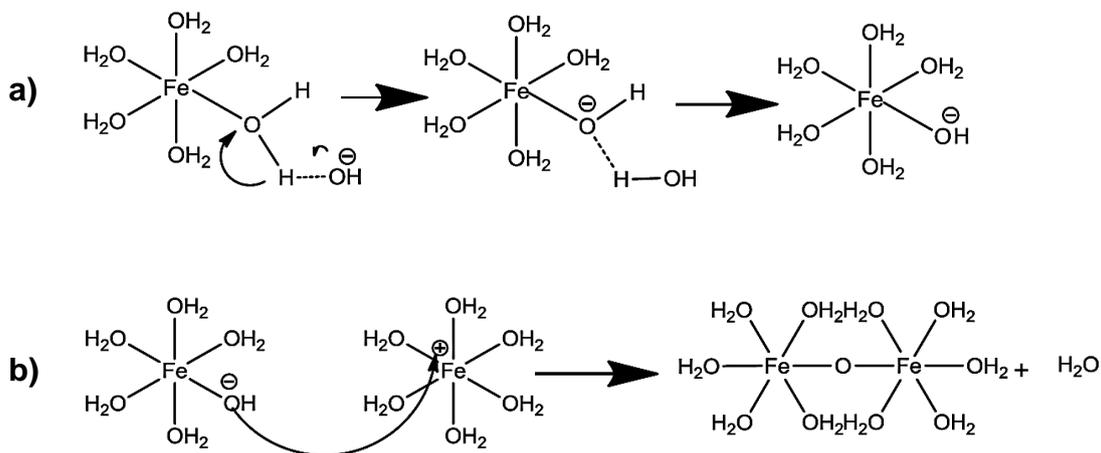


Figura 2.14.- Mecanismo de condensación: a) iniciación y b) propagación.

Como los aniones son más grandes que los cationes, el acomodo de los aniones gobierna la estructura cristalina de los (oxi)hidróxidos de hierro, la cual está compuesta por un empaquetamiento compacto de aniones. Los acomodados

más comunes de estas capas de aniones en tercera dimensión son: la estructura hexagonal compacta (hcp), donde las capas presentan un acomodo ABAB; y la estructura cubica compacta (ccc), con acomodo ABCABC [34]. La unidad estructural básica en los óxidos metálicos es la octaédrica $\text{Fe}(\text{O})_6$ o $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$, y en menor proporción la tetraédrica $\text{Fe}(\text{O})_4$. La distancia Fe-Fe depende del tipo de enlace entre estas estructuras, formándose en las esquinas, bordes y caras de la unidad estructural (Figura 2.15). La combinación de estos enlaces permite formar diferentes estructuras cristalinas, de configuración y dimensiones características [84].

Todos los (oxi)hidróxidos de hierro exhiben un rango de cristalinidad a excepción de la ferrihidrita and schwertmannita. El grado de orden estructural y el tamaño del cristal son variables y dependen de la condición bajo la cual el cristal fue formado. Las fases cristalinas termodinámicamente más estables son la goethita y hematita (Fig. 2.15), siendo de los (oxi)hidróxidos de hierro más abundantes en el suelo y en las rocas [85].

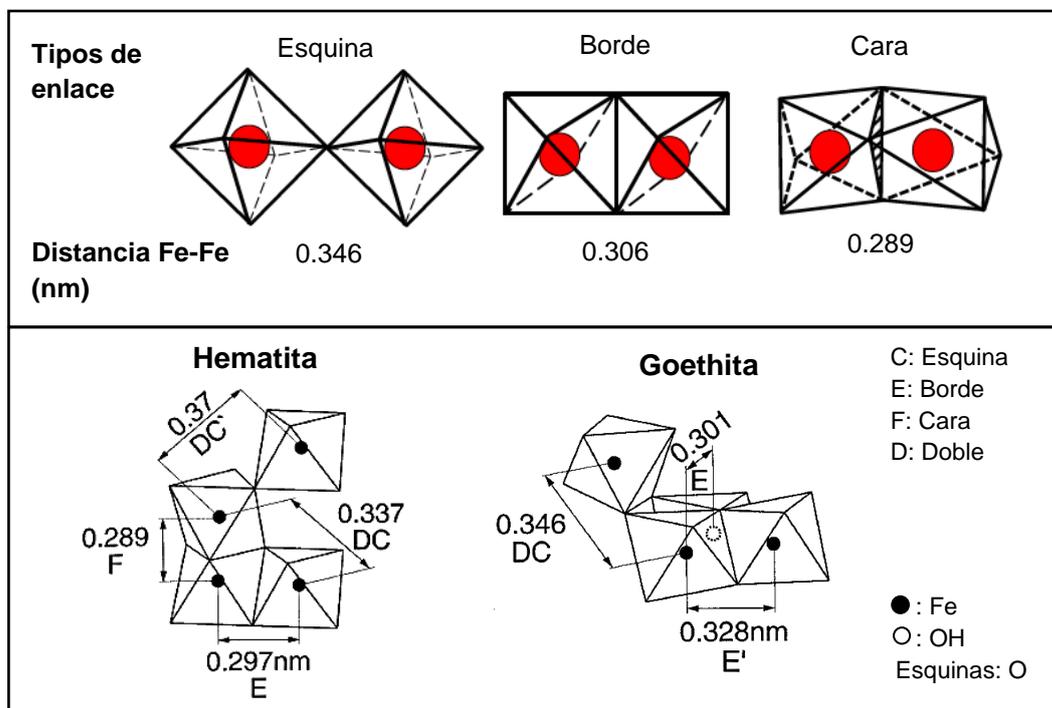


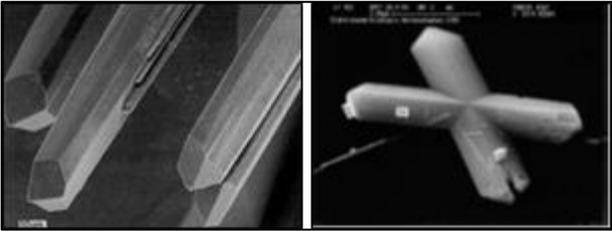
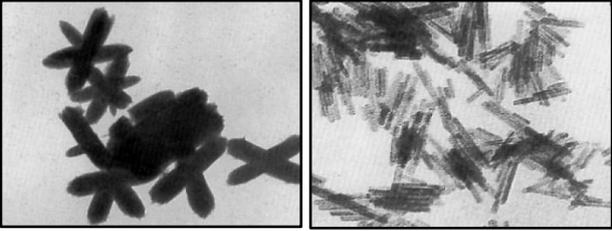
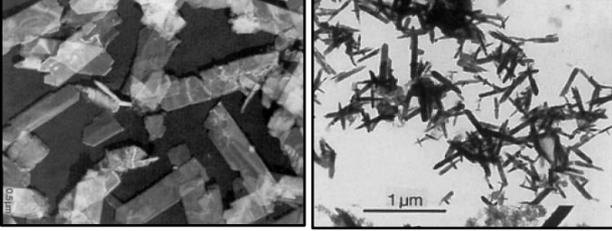
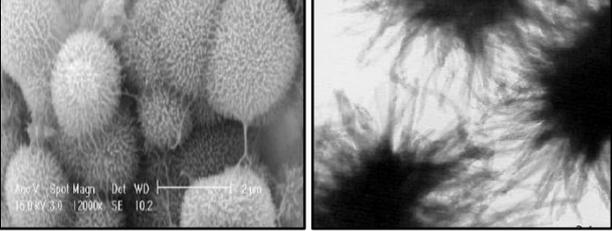
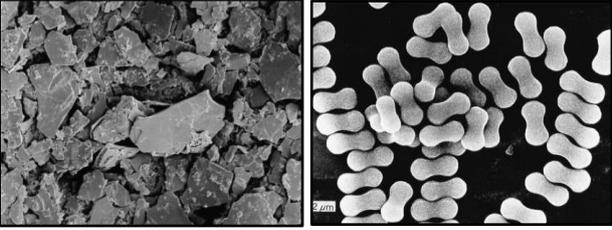
Figura 2.15.- Distancias Fe-Fe en diferentes enlaces del (oxi)hidróxido hierro octaédrico y las unidades estructurales básicas de hematita y goethita, adaptado de [34].

2.6.2.1.1. Morfología cristalina

Las propiedades y el comportamiento de los (oxi)hidróxidos de hierro se deben a la morfología cristalina y el tamaño de cristal [86]. La morfología comprende las características de un sistema cristalino; sus escisiones, ramificaciones y las capas específicas del cristal, mientras que el hábito describe el aspecto estructural del (oxi)hidróxido de hierro [87]. La morfología del cristal es gobernada por la velocidad a la cual crecen las diferentes caras, dependiendo de diferentes factores como el acomodo de los iones en el cristal, la fuerza motriz, la reacción química en la superficie y la sobresaturación [88]. Otros aspectos que influyen en la morfología del cristal son la corriente local en la solución, cambios en la naturaleza del solvente y la presencia de *iones externos*. Considerables esfuerzos han sido dirigidos hacia la producción de óxidos de hierro con hábitos bien definidos y de tamaño uniforme para estudios de adsorción de contaminantes y otras especies [34]. La Tabla 2.3 muestra los principales hábitos cristalinos de algunos (oxi)hidróxidos de hierro.

Dentro de los factores que modifican el hábito cristalino, la presencia de iones externos influye en la naturaleza de los productos de reacción, alterando la energía libre de las diferentes caras del cristal: por ejemplo, en un cristal acicular, usualmente se alteran la relación longitud-anchura o anchura-espesor del hábito cristalino [89]. En general, los iones externos tienden a estabilizar las estructuras cristalinas y también incrementan las propiedades de fases como hematita y goethita en el producto final [84]. En algunos casos, bajas concentraciones de iones externos mejoran el crecimiento de una cara, pero altas concentraciones controlan el crecimiento del cristal [34]. Varios estudios reportan la influencia de especies como oxalato, citrato, aluminio, y silicio en la velocidad de cristalización y la naturaleza del hábito cristalino [90]. Los primeros estudios [89, 93] explicaban el cambio en la morfología, el tamaño de partícula y las propiedades químicas en los diferentes (oxi)hidróxidos de hierro como un resultado de las condiciones experimentales de síntesis.

Tabla 2.3.- Hábitos cristalininos de los óxidos de hierro más importantes [34].

Óxido	Habito	Imagen
Goethita	Acículas, estrellas, hexágonos, cubos	
Akaganeita	Varillas, laminan, cruces, estrellas, prisma	
Lepidocrecita	Fibras, tubulares, aplanadas, diamantes	
Schwertmannita	Agregado de erizos	
Hematita	Platos hexagonales, Romboédricos, Discos, esferas, cacahuete estrellas	

Taylor y Schwertmann [91] reportaron el efecto que tienen los iones externos en el cambio morfológico de los (oxi)hidróxidos de hierro. Así mismo describen el efecto del Al en la fase y habito cristalinino del (oxi)hidróxido de hierro. En ausencia de Al se obtuvo γ -Lepidocrecita, pero en presencia de Al la fase obtenida fue goethita con habito acicular. Posteriormente, Cornell y Giovanolli [94] estudiaron el efecto de la concentración de Mn durante transformación de ferrihidrita a goethita y hematita. A concentraciones bajas de Mn(II) obtuvieron

hábitos aciculares y elipsoidales; mientras que a concentraciones altas de Mn(II) y Mn(III) se inhibió el crecimiento del cristal. Además, la presencia de Mn generó ramificaciones en forma de estrella y filamento. Cornell et al., [95] estudiaron la influencia de silicato durante la transformación de ferrihidrita a goethita y hematita, reportando la formación de hematita con hábito cristalino elipsoidal, a concentraciones bajas de silicato, pero a concentraciones altas, se obtuvo goethita con hábito pseudo-hexagonal, el cual no había sido reportado anteriormente.

Asenath-Smith y Esctroff [96] evaluaron el efecto de la sílica gel en la cristalización y estructura jerárquica de hematita. Reportaron la diferencia en los hábitos cristalinos de la Akaganeita como precursor, obteniendo hábito de varillas paralelas al estar en solución acuosa y varillas ramificadas en sílica gel. Además, encontraron que la cristalización de hematita a partir de Akaganeita también se ve afectada por el medio. En solución acuosa la hematita formó hábitos de pseudocubos; mientras que en sílica gel el hábito fue cuasi-esferas.

Por su parte, Hao et al., [97] reportaron la síntesis de goethita bajo la presencia de citrato. Los principales hábitos encontrados fueron en forma de erizo y flor. Además, obtuvo hematita mesoporosa por calcinación de la goethita, preservando la misma morfología cristalina. Estos resultados indican la importancia de agentes o iones externos en la formación y transformación del hábito cristalino. En el proceso de adsorción, la morfología de los (oxi)hidróxidos de hierro es un factor influyente sobre la capacidad de adsorción, ya que el hábito cristalino y el tamaño de éste definen la cantidad de sitios activos presentes sobre la superficie del adsorbente.

2.6.2.1.2.- Adsorción de arsénico sobre (oxi)hidróxido de hierro

La adsorción de arsénico involucra la interacción de este contaminante con los grupos hidroxilo del (oxi)hidróxido de hierro [64]. La geometría de coordinación entre el arseniato y el (oxi)hidróxido de hierro ha sido ampliamente estudiada usando EXAFS y FTIR [43]. El complejo bidentado binuclear (ver Figura 2.7) ha sido reportado como el termodinámicamente más estable, y por lo tanto el más probable. Manceau [56] describió al complejo monodentado mononuclear y

bidentado mononuclear como termodinámicamente inestables y poco comunes. Sherman y Randall [98] concluyeron que el complejo monodentado sólo cubre una pequeña superficie, mientras el complejo bidentado binuclear cubre prácticamente toda la superficie coordinada. La adsorción de arsénico en óxidos de hierro por medio de este complejo bidentado binuclear ha sido ampliamente estudiada en las siguientes referencias [62 - 64, 85, 99 - 103].

Desafortunadamente, a pesar del excelente desempeño de los (oxi)hidróxidos de hierro en la remoción de arsénico, estos presentan ciertas desventajas al usarse en columnas de lecho empacado, como: (1) baja resistencia mecánica; (2) rápida caída de presión a través del lecho empacado, volviéndose más significativa después del retrolavado; y (3) caída en un 50% de la capacidad de adsorción al usar partículas granulares [104]. Una alternativa que permite mejorar sus características mecánicas, es el anclaje de los (oxi)hidróxidos de hierro sobre una matriz porosa, para su aplicación en columnas de lecho empacado.

2.7.- Modificación del carbón activado

La selectividad del carbón activado para la adsorción de una amplia variedad de moléculas disueltas en medio acuoso depende de su química superficial, así como su distribución de tamaño de poro. Normalmente, la carga superficial del carbón activado es neutra, por lo que las especies polares e iónicas son más difíciles de adsorber que las moléculas orgánicas [35]. Estudios señalan la importancia de modificar las propiedades físicas y químicas del carbón activado mediante un cambio en la naturaleza y concentración de grupos funcionales superficiales, con el objetivo de crear materiales más afines a una amplia variedad de moléculas [49]. El tratamiento térmico con atmósfera inerte remueve selectivamente grupos oxigenados, favoreciendo la adsorción de compuestos orgánicos. En cambio, el tratamiento químico por medio de agentes oxidantes incrementa la densidad de grupos oxigenados ácidos para la remoción de iones metálicos [105].

La impregnación de metales en la superficie interna del carbón activado ha surgido como alternativa a la remoción de contaminantes prioritarios poco

afines a la química superficial del carbón activado [105]. Los óxidos metálicos son empleados para modificar el carbón activado tomando como ventaja su capacidad para atraer especies disueltas tales como aniones y cationes metálicos, así como especies neutras y polímeros [104]. La impregnación de carbón activado usando sales de hierro en solución es el método más frecuente para dopar el carbón activado [106], donde los grupos oxigenados superficiales actúan como centros de nucleación para el anclaje y la condensación de los (oxi)hidróxidos de hierro [8]. Huang y Vane [107] reportaron que la impregnación con diferentes sales de hierro puede incrementar 10 veces la capacidad adsorción de arsénico del carbón activado. Asimismo, Fierro et al., [8] modificaron el carbón activado mediante hidrólisis forzada incrementando su capacidad de adsorción en un 80 %.

Zhu et al., [108] reportaron una capacidad de adsorción de arsénico de 11.85 mg L⁻¹ al modificar carbón activado granular con hierro metálico, anclando partículas de hierro menores que 100 nm. Por otra parte, varios estudios reportan que parte del hierro impregnado en el carbón activado es liberado durante los experimentos de adsorción [107 - 118]. Con base en lo anterior surge el interés de incrementar la capacidad de adsorción bajo una metodología que permita disminuir el tiempo de síntesis y garantizar el anclaje del hierro sobre el carbón activado, así como incrementar el porcentaje de hierro en el carbón activado sin alterar significativamente sus propiedades de textura.

2.7.1. Proceso hidrotermal asistido por microondas

Dentro de los métodos de síntesis convencionales encontramos la precipitación, vaporización-condensación, microemulsión, deposición térmica, termólisis, hidrólisis forzada, entre otros [119]. Muchas de estas metodologías tienen la gran desventaja de tener como suministro de energía a fuentes que no son uniformes y pueden extender su tiempo de reacción a más de 24 horas [120]. Por otra parte, las técnicas hidrotermales han surgido como una de las herramientas más importantes para el procesamiento de materiales avanzados debido, especialmente, a la formación de nanopartículas monodispersas y altamente homogéneas [121]. Byrappa y Adschiri [122] definen al proceso

hidrotermal como una reacción química heterogénea en la presencia de solventes (acuoso o no acuoso) por encima de su temperatura de ebullición y presión mayor que 1 atm en un sistema cerrado. Bajo estas condiciones el solvente se comporta como fluido súper crítico, donde las velocidades de reacción y baja solubilidad de óxidos metálicos permiten una alta velocidad de nucleación, la cual permite la formación de nanopartículas [123].

Thostenson y Chou [124] recomiendan el uso de microondas (MW) para la síntesis de materiales cerámicos debido a su baja conductividad térmica. Las MW pueden penetrar el material, generando calor a través del volumen de material [125]. Es decir, en un proceso térmico convencional la energía es transferida al material por un gradiente de temperatura a través de convección, conducción y radiación de calor en la superficie del material, mientras que el calentamiento por MW es la conversión de energía electromagnética, que interacciona con las moléculas, en energía térmica [126].

En los últimos 10 años el uso de microondas bajo condiciones hidrotermales (M-H) se ha usado para la síntesis de materiales inorgánicos, con características físicas y químicas controladas [127]. Las principales ventajas son: 1) calentamiento rápido, 2) cinéticas de reacción en dos órdenes de magnitud menor, 3) pureza de fases, 4) mayor rendimiento y 5) mayor reproducibilidad [128]. Komarnei et al., [129] fueron los primero en establecer la ruta de síntesis M-H para varios tipos de materiales cerámicos en polvo.

Seeja y Joy [130], sintetizaron $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ por el método de M-H obtenido un tamaño de partícula de 10 nm. La síntesis de (oxi)hidróxidos de hierro por M-H también fue aplicada a 463 K, 1.034 MPa y 1800 s de síntesis obteniendo partículas de 0.15-2 μm [128]. Mientras las partículas finas se forman en el agua, el proceso hidrotermal permite impregnarlas en un soporte. Esto genera un área de oportunidad en la síntesis de (oxi)hidróxidos de hierro al tener una mayor distribución de partículas en la superficie y volumen de poro del carbón activado, sin disminuir significativamente su área específica y el volumen de poro.

Xu y Teja [131] usaron agua supercrítica para sintetizar y dispersar nanopartículas de (oxi)hidróxido de hierro en los poros del carbón activado logrando anclar hasta un 12.95 % de hierro después de 90 min de tratamiento a 667 K, pero el área específica y el volumen de poro del material disminuyeron un 40 y 5%, respectivamente, posiblemente por el bloqueo o colapso de poros resultante de un tratamiento ácido durante el proceso.

En el mejor de nuestros conocimientos, Yürüm et al., [132] es el único trabajo que usan M-H para el anclaje de (oxi)hidróxidos de hierro en carbón activado para la remoción de arsénico, obteniendo una capacidad de adsorción de 27.78 mg g⁻¹ a una concentración inicial de arsénico de 20 mg L⁻¹ y pH 7. Los autores reportaron la formación de α -FeOOH a 6 min de síntesis y Fe₂O₃ a 9 min de síntesis. Además, las imágenes de SEM del (oxi)hidróxido de hierro depositado en el carbón activado revelaron una distribución homogénea de partículas en la superficie, con un tamaño de 55 nm, logrando anclar hasta un 20% hierro en un tiempo de síntesis de 9 min, favorecido por la oxidación previa de la superficie del carbón activado; sin embargo, el área específica disminuye un 90% debido a un obstrucción de poros en el carbón activado.

Varios estudios hacen hincapié en el contenido de hierro y el tamaño de las partículas ancladas en el soporte de carbón activado. Sin embargo, es necesario tener mayor interés en conservar las propiedades de textura como área específica y distribución de tamaño de poro, para reflejar una verdadera sinergia entre matriz porosa del carbón activado y (oxi)hidróxidos de hierro. Bajo esta premisa, surge la motivación de usar el proceso M-H para anclar (oxi)hidróxidos de hierro en la matriz porosa del carbón activado y evaluar el efecto del ion Mn(II) durante la síntesis de los hábitos cristalino de hierro, sin afectar las propiedades de textura del carbón activado. Esto con miras a su aplicación en la adsorción de arsénico.

3. Justificación

La contaminación del agua por arsénico es un problema mundial. En México, se ha reportado la presencia de altas concentraciones de arsénico en el agua subterránea de varios estados, lo cual es un serio problema de salud, debido a la fácil movilidad y toxicidad del arsénico, por lo cual, la OMS estableció un límite máximo permisible de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Para cumplir con esta norma, se han desarrollado diferentes técnicas para la remoción de arsénico. Entre ellas, el proceso de adsorción es un método de bajo costo, de simple diseño y eficiente para la remoción de diversos contaminantes. Entre los materiales adsorbentes se encuentra el carbón activado el cual es un material versátil, de estructura microporosa, elevada área específica y una superficie rica en grupos funcionales, Sin embargo, tiene algunas restricciones en cuanto a selectividad hacia el arsénico. Una alternativa es modificar las propiedades físicas y químicas del carbón activado para incrementar su selectividad y su capacidad de adsorción. Recientemente, algunos trabajos han reportado la modificación de carbón activado con (oxi)hidróxidos de hierro, utilizando métodos de precipitación, hidrólisis forzada, impregnación, métodos electroquímicos, y microondas hidrotermal (M-H). Sin embargo, impregnar un alto contenido de hierro (15%) ha comprometido las características de área específica y porosidad del carbón activado en estos materiales, además de emplear tiempos de síntesis muy largos. En el proceso de adsorción, las fases cristalinas de (oxi)hidróxidos de hierro, así como su morfología y el tamaño del cristal desarrollado durante la modificación, determinan la cantidad de sitios específicos de adsorción. Una opción para controlar el hábito cristalino es el uso de agentes o iones externos como el Mn. Por lo tanto el objetivo de este trabajo es estudiar el efecto del Mn en la morfología cristalina de (oxi)hidróxidos de hierro anclados en la superficie porosa del carbón activado para desarrollar un nuevo material adsorbente que conjugue las características texturales del carbón activado y la selectividad de los (oxi)hidróxidos de hierro para la adsorción de arsénico en solución acuosa.

4. Hipótesis

La presencia del Mn durante la síntesis y anclaje de (oxi)hidróxidos de hierro en la superficie del CAG por un proceso M-H influye directamente en el contenido de hierro y en el hábito cristalino de los (oxi)hidróxidos de hierro. De esta forma es posible incrementar los sitios específicos para la adsorción de arsénico, conservando las propiedades físicas del carbón activado.

5. Objetivo general:

Estudiar el efecto del Mn en el hábito cristalino de (oxi)hidróxidos de hierro anclados a la superficie de un carbón activado comercial para desarrollar un nuevo material adsorbente que conjugue las características de textura del carbón activado y la selectividad de los (oxi)hidróxidos de hierro para incrementar su capacidad de adsorción de arsénico en solución acuosa.

5.1. Objetivos específicos.

- Establecer las condiciones óptimas (concentración de las sales precursoras y tiempo de síntesis) de anclaje de (oxi)hidróxidos de hierro sobre la superficie del carbón activado por el método de microondas hidrotermal ($T > 100^{\circ}\text{C}$) para obtener un adsorbente con alta capacidad de remoción de arsénico.
- Determinar la capacidad de adsorción de arsénico de los carbones activados modificado con (oxi)hidróxidos de hierro por el método de microondas hidrotermal y compararlo con otros materiales híbridos sintetizados por el grupo de adsorción.
- Estudiar el efecto del Mn sobre el contenido de hierro y la morfología cristalina de (oxi)hidróxidos de hierro anclados sobre la estructura del carbón activado.
- Caracterizar física y químicamente los nuevos materiales modificados por el método de microondas hidrotermal. Esto incluye: área específica, distribución de poros, contenido de cenizas, distribución de carga superficial, grupos funcionales, morfología y fases cristalinas del metal.
- Determinar la isoterma y cinética de adsorción de arsénico sobre los materiales modificados por el método de microondas hidrotermal
- Proponer un mecanismo de anclaje (oxi)hidróxido de hierro en la superficie del carbón activado, influenciado por el efecto de Mn(II) en el crecimiento y morfología de los (oxi)hidróxido de hierro formados en un proceso de M-H.

6. Metodología

6.1. Materiales y reactivos

El carbón activado granular comercial utilizado en este trabajo fue Filtrasorb-400 de la compañía Calgon elaborado a partir de carbón bituminoso, con tamaño de partícula de 850 μm (tamaño de malla no. 18x20). Fue lavado con agua desionizada y secado a 363 K por 24 h. Todos los reactivos químicos usados ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, NaOH , HCl , NaCl) fueron grado analítico, adquiridos de Sigma Aldrich, con un grado de pureza mayor al 99%.

6.2. Modificación del carbón activado

6.2.1. Preparación de las muestras

Las muestras fueron preparadas mediante la siguiente metodología establecida por Nieto-Delgado [133]: 0.2 g de F400 se puso en contacto con 20 mL de solución reactiva en tubos cónicos de polipropileno. La solución reactiva fue preparada mezclando 10 mL de una solución de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (XM) con 10 mL de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (XM), donde X indica el valor de las siguientes concentración: 0.02, 0.2, 1.0, 1.5, 2.0, 2.6, 2.9 y 3.2 M. La solución reactiva tendrá una relación molar Fe:Mn de 1:1. Cabe destacar que cada concentración de la solución reactiva corresponde a la suma de los iones metálicos ($\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{2+}$) en solución, así como la del contraión (SO_4^{2-}), por lo tanto, se indicará como concentración Fe:Mn para cada solución reactiva. Una vez conocidas las mejores condiciones de síntesis, los blancos de Fe y Mn estarán constituidos por 20 mL de un solución reactiva de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (XM) o $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (XM), según sea el caso. Las muestras se mantuvieron bajo una atmosfera inerte y en agitación durante 24 horas a 100 rpm (min^{-1}) para permitir la difusión de los iones en los poros del F400.

Los materiales modificados fueron nombrados Fe-F400 y Mn-F400, para los blancos, y Fe:Mn-XM para las mezclas.

6.2.2. Método de síntesis hidrotermal asistida por microondas (M-H)

Para la síntesis se usó un horno de microondas marca Milestone ETHOS One con 12 reactores de teflón de 100 mL, sellados a 2 Pa: 11 para procesamiento de

soluciones y uno como reactor de referencia para control de la temperatura por medio de un termopar. Las condiciones de síntesis usadas se adaptaron de Flores-Arciniega [134], quien reporta un tiempo de síntesis de 240 min de síntesis a 423 K (150 °C) y potencia de 1.5 kW. Después de la modificación, el material fue lavado con agua desionizada ($> 17.5 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) y secado a 363 K por 24 h. Con el objetivo de encontrar las mejores condiciones, el proceso de M-H también fue evaluado a 90 min, valiéndose en lo reportado por Cao y Zhu [127],

En todas las muestras se midió el pH antes y después del proceso de síntesis.

6.2.3. Evaluación en la capacidad de adsorción de arsénico de los materiales modificados.

Los experimentos de adsorción fueron llevados a cabo en tubos cónicos de polipropileno, sumergiendo 30 mg de carbón activado modificado y sin modificar con 30 mL de solución de As(V) a 6 mg L^{-1} . El pH se mantuvo constante a 7 por la adición de NaOH o HCl 0.1 N, hasta llegar al equilibrio. El arsénico residual en solución fue analizado en ICP-AES a una longitud de onda de 188.98 nm.

6.3.- Caracterización físico-química de los materiales

6.3.1. Determinación de área específica y distribución del tamaño de poro

El área específica y distribución de tamaño de poro 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) y la distribución de tamaño de poro se obtuvo por medio de cálculos de la teoría funcional de la densidad (DFT).

6.3.2. Determinación del contenido de hierro y manganeso

El contenido de hierro y manganeso se llevó a cabo por medio de una digestión ácida bajo la siguiente metodología: 0.05 g de muestra se colocaron en un reactor de teflón y se agregaron 20 mL de una solución ácida ($\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ 5:1), se cerraron a 2 Pa y se calentaron a 423 K (150 °C) por una 1 h. Después de la digestión las soluciones son aforadas a 50 mL y analizadas en ICP-AES.

6.3.3. Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis de las muestras se realizó en un analizador Termogravimétrico modelo Versa Therm (Thermo Cahn). Se pesaron 50 mg de material y se sometieron a un flujo de aire de 2 mL min^{-1} con una rampa de temperatura de 278 K por min desde 298 K hasta 1173 K (sostenida durante 30 min). El análisis nos permite observar el contenido de cenizas en cada material.

6.3.3. Distribución de carga superficial y punto de carga cero

La distribución de carga y el pH_{pzc} se obtuvo por medio de una tituladora automática Metler Toledo (PL 70) bajo la siguiente preparación previa: 0.1 g de muestra se muele en un mortero de ágata y se pone en contacto con 50 mL de NaCl 0.1 M como soporte electrolítico, se satura con $\text{N}_{2(\text{g})}$ y se mantiene en agitación por 12 h. Posteriormente, para la titulación potenciométrica se adicionan 0.2 mL de NaOH 0.1 M para incrementar el pH, y se titula con HCl 0.1 M bajo una atmosfera de $\text{N}_{2(\text{g})}$. Los valores obtenidos en la titulación potenciométrica son 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, pK_a [48]. La cantidad total de sitios desprotonados (Q) se obtuvo usando la ecuación de balance de protones y un blanco teórico de referencia:

$$Q = 1/m[V_o\{(H^+)_i - (OH^-)_i\} + V_t N_t - (V_o + V_t)\{(H^+)_f - (OH^-)_f\}] \quad (6.1)$$

Donde V_o 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). Un valor negativo de Q indica la presencia de grupos ácidos, mientras un valor positivo revela la presencia de grupos básicos [53].

6.3.4. Difracción de rayos X

Las fases cristalinas del (oxi)hidróxido de hierro presente en los materiales modificados 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 2θ de 10° a 65° .

6.3.3. Microscopía electrónica de barrido

La morfología formada en la superficie del carbón activado se observó en un microscopio electrónico de barrido (SEM), modelo HELIOS NANOLAB 600i con fuente de emisiones de campo de alta resolución y detector de electrones secundarios, a una aceleración de voltaje de 5 keV. Antes del análisis, las muestras fueron depositadas en una cinta conductora de carbono que fue retenida en un portamuestra de SEM.

6.4. Experimentos de adsorción

6.4.1. Isotherma de adsorción

Las isothermas de adsorción se determinaron para el F400, Fe-F400, Mn-F400 y Fe:Mn 2M. Se puso en contacto 30 mg de material con 25 mL de solución de arsénico a diferentes concentraciones ($50 \mu\text{g L}^{-1}$ a $5000 \mu\text{g L}^{-1}$) en tubos cónicos de polipropileno de 50 mL, a 298 K y pH 7. El pH se mantuvo constante en 7 adicionando NaOH o HCl 0.1 N, hasta llegar al equilibrio. El arsénico residual en solución fue analizado en ICP-AES a una longitud de onda de 188.98 nm. Los modelos de Langmuir y Freundlich se ajustaron a los valores de las isothermas mediante el programa STATISTICA 10.0.

6.4.2. Cinética de adsorción

Para determinar la cinética de adsorción se preparó una solución de arsénico de $2600 \mu\text{g l}^{-1}$ a pH 7. Posteriormente, se adicionaron 25 mL de la solución de arsénico a 16 tubos de polipropileno de 50 mL que contenían 30 mg de muestra cada uno. A continuación se colocaron en una incubadora orbital a 298 K y 120 rpm (min^{-1}). Se tomaron muestras de experimentos sacrificables a diferentes tiempos (5, 10, 15, 20, 40, 60, 90, 120, 180, 300, 420, 600, 720, 900, 1140 y 1260 min) y se midió el pH final de cada muestra. El arsénico residual en solución fue analizado en ICP-AES a una longitud de onda de 188.98 nm.

7. Resultados y Discusión

7.1. Caracterización fisicoquímica de los materiales

7.1.1. Área específica y distribución de tamaño de poro

De acuerdo a los 6 tipos de isoterma establecidos por la IUPAC, las isotermas de adsorción-desorción de N_2 sobre los 6 materiales seleccionados corresponden a la isoterma tipo I (Figura 7.1). Esta isoterma es característica de materiales microporosos, teniendo principalmente microporos estrechos (< 1 nm) con superficies externas relativamente pequeñas. La isoterma tipo I es conocida por no formar histéresis; sin embargo, la Figura 7.1 muestra una ligera histéresis tipo H4 en todas las muestras, típicas de los carbones activados microporosos [45].

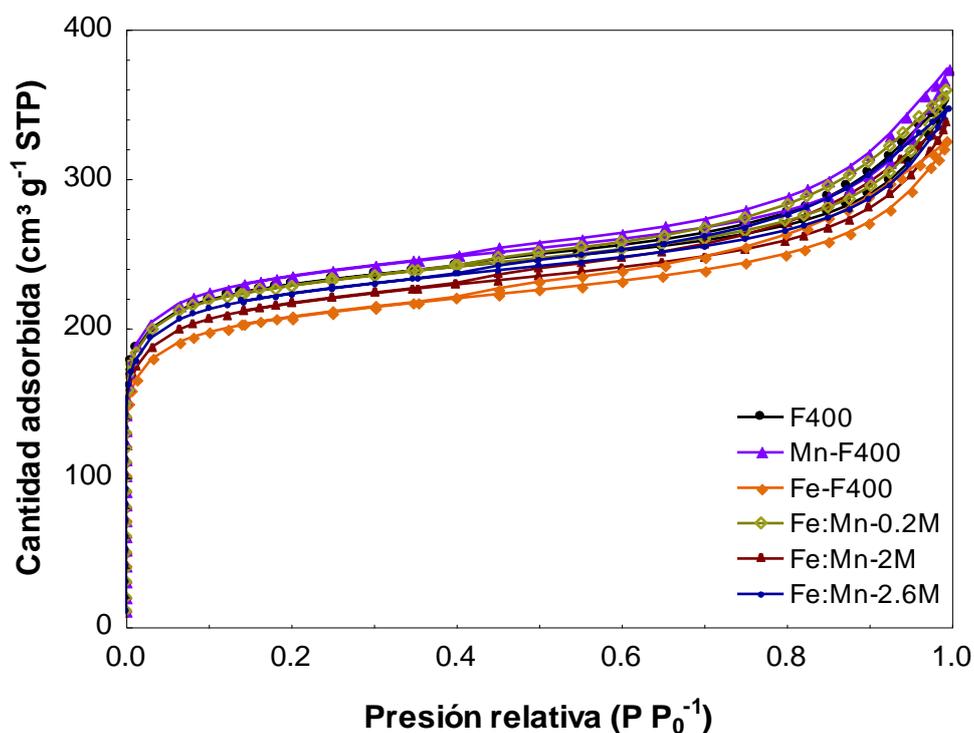


Figura 7.1.- Isotherma de adsorción y desorción de N_2 del carbón modificado y sin modificar.

Los resultados del área específica, determinada por la ecuación de Brunauer–Emmett–Teller, y la distribución de tamaño de poro, calculada por la teoría funcional de la densidad, se condensan en la Tabla 7.1. El área específica de Fe-F400, Fe:Mn-0.2M, Fe:Mn-2M y Fe:Mn-2.6M disminuyó en relación a F400 en 9.3, 0.3, 5.3 y 2.6%, respectivamente, además, el volumen de poro de estos

materiales no disminuyó más del 7%. Esto sugiere que la presencia del Mn durante la síntesis y anclaje de (oxi)hidróxidos de hierro sobre la superficie del carbón activado favoreció el control de tamaño y la distribución de partículas de hierro, evitando un bloqueo de poros y la reducción significativa del área específica del carbón activado. A nivel de ultramicroporo (< 0.7 nm), el volumen de los materiales Fe-F400, Fe:Mn-0.2M, Fe:Mn-2M y Fe:Mn-2.6M disminuyó en comparación a F400 de $0.12 \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$ a 0.10, 0.11, 0.09 y $0.08 \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. Lo que sugiere que el tamaño de las partículas de (oxi)hidróxidos de hierro ancladas durante el proceso M-H es menor a 0.7 nm. El tamaño y distribución de estas nanopartículas de hierro pudo favorecer el incremento en el volumen de microporo para Fe:Mn-0.2M, Fe:Mn-2M y Fe:Mn-2.6M. Byrappa y Adschiri [122] señalaron que las técnicas hidrotermales ofrecen la ventaja de obtener nanopartículas monodispersas debido a su excelente difusión en medio acuoso, permitiendo una distribución homogénea de nanopartículas en la superficie porosa del carbón activado.

Tabla 7.1.- Área específica y distribución de volumen de poro.

Muestra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	V_{T} ($\text{m}^3 \text{ g}^{-1}$)	V_{Utm} ($\text{m}^3 \text{ g}^{-1}$)	V_{Mic} ($\text{m}^3 \text{ g}^{-1}$)	V_{Mes} ($\text{m}^3 \text{ g}^{-1}$)	V_{Mac} ($\text{m}^3 \text{ g}^{-1}$)
F400	776.40	0.42	0.12	0.15	0.13	0.01
NaSO ₄ -F400	891.03	0.48	0.14	0.17	0.16	0.02
Mn-F400	796.49	0.43	0.12	0.15	0.14	0.02
Fe-F400	703.39	0.38	0.10	0.14	0.13	0.01
Fe:Mn-0.2M	773.94	0.41	0.11	0.16	0.13	0.01
Fe:Mn-2M	734.85	0.40	0.09	0.16	0.13	0.02
Fe:Mn-2.6M	756.59	0.42	0.08	0.18	0.14	0.02

Mn-F400 fue el único material que presentó un incremento en el área específica y volumen total de poro en comparación a F400 de 776.40 a 796.49 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ y 0.42 a $0.43 \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. Mientras que el volumen del ultramicroporo permaneció constante. Para explicar estos resultados se tomaron en consideración las siguientes condiciones presentes durante la síntesis de Mn-F400: a) pH 2 de la solución reactiva, y b) concentración 2 M de iones SO_4^{2-} . Con base en lo anterior, el carbón activado fue contactado con una solución de NaSO₄ 2M a pH 2 (ajustado con H₂SO₄ concentrado) y sometido a

un proceso M-H para simular las condiciones de síntesis presentes en Mn-F400. Este material control fue nombrado $NaSO_4$ -F400. Se pudo observar que el área específica y el volumen de poro de $NaSO_4$ -F400 incrementaron en comparación a F400 de 776.40 a 891.03 m^2g^{-1} y de 0.42 a 0.48 m^3g^{-1} , respectivamente. Estos resultados sugieren que el pH de la solución pudo disolver los metales presentes en el carbón activado prístino, generando cavidades que pudieron incrementar el área específica y volumen de poro. Además, las condiciones de acidez y la presencia del ion SO_4^{2-} , pudieron favorecer la oxidación y activación de las láminas gráficas, resultando en el desarrollo de una mejor estructura porosa [48].

La distribución de tamaño de poro representa la estructura interna del carbón activado, constituida por un conjunto de poros regulares que interactúan entre sí [45]. En la Figura 7.2a se muestra la distribución del volumen acumulativo de poro para el carbón activado modificado y sin modificar. El volumen acumulativo de poro aumentó para Fe:Mn-0.2M, Fe:Mn-2M y Fe:Mn-2.6M a partir de microporos con tamaño mayor a 0.7 nm, mientras que para Fe-F400 disminuyó en todo el diámetro de poro, lo cual sugiere que el ion Mn participa en el control del tamaño y distribución de partículas de (oxi)hidróxido de hierro ancladas en la superficie porosa del carbón activado. La Figura 7.2b muestra que la mayor proporción de poros en F400 tienen un diámetro entre 0.5 y 0.9 nm. Asimismo, los materiales modificados con las mezclas Fe:Mn presentaron una reducción del volumen de poro a diámetros menores de 0.62 Å debido al bloqueo de ultramicroporos por la nanopartículas de hierro ancladas. La gran cantidad de (oxi)hidróxidos de hierro incorporados en la región de microporo permitieron generar poros con diámetro de 0.75 nm, sin embargo, se observa que en diámetros de 0.9 a 1.2 nm el volumen de poro disminuyó. Con base en los resultados anteriores se puede decir que la estructura porosa del carbón activado facilitó la difusión de nanopartículas de hierro para su anclaje durante el proceso M-H, evitando el bloqueo de poro y la reducción del área específica del carbón activado.

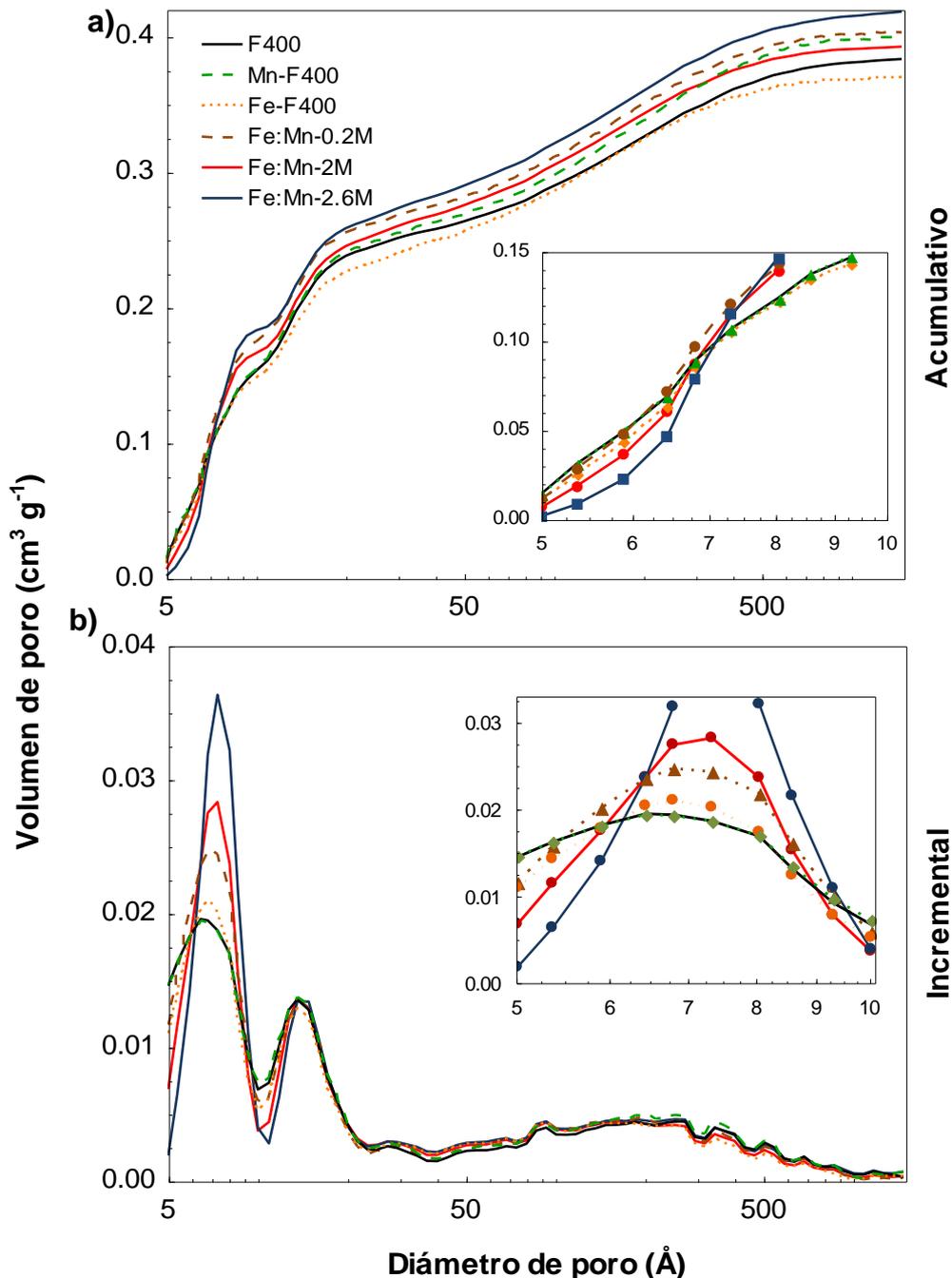


Figura 7.2.- Distribución de tamaño de poro del carbón activado modificado y sin modificar.

La Figura 7.3 muestra que el área específica del carbón activado se encuentra distribuida principalmente en poros con diámetro de 0.5 a 0.7 nm. Posterior al anclaje de nanopartículas de hierro se observó que el área específica de Fe-F400, Fe:Mn-0.2M, Fe:Mn-2M, Fe:Mn-2.6M disminuyó en los poros con diámetros menores a 0.6, 0.53, 0.6 y 0.63 nm, respectivamente. Sin embargo, la dispersión de estas nanopartículas incrementó significativamente el área específica de los materiales Fe:Mn-0.2M, Fe:Mn-2M, Fe:Mn-2.6M en diámetro

de poro de 0.6 a 0.9 nm, lo cual puede permitir una mayor disposición de sitios activos para la adsorción de arsénico. Por otra parte, el área específica del material Mn-F400 no presentó cambios en comparación a F400 debido a que el porcentaje de manganeso anclado no fue mayor a 0.1%, como se mencionará en la siguiente sección.

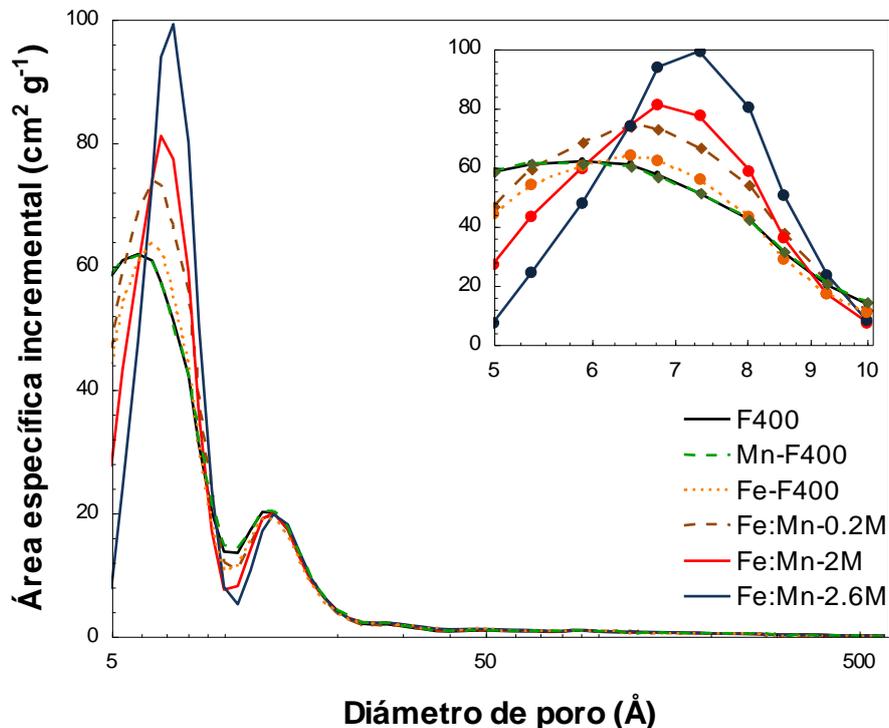


Figura 7.3.- Distribución incremental del área específica de los materiales adsorbentes.

7.1.2 Contenido de hierro y manganeso en el carbón activado

El contenido de hierro (%Fe) y manganeso en el carbón activado modificado y sin modificar se muestra en la Figura 7.4. El contenido de hierro incrementó gradualmente en los materiales Fe:Mn-0.02M, Fe:Mn-0.2M, Fe:Mn-1M, Fe:Mn 1.5M y Fe:Mn-2M, al presentar valores de 1.42, 1.50, 1.74, 2.48 y 3.44%, respectivamente. Esto indica que a mayor concentración de hierro en la solución reactiva, mayor porcentaje de hierro anclado. Además, el nulo contenido de Mn en los materiales modificados indicó que éste no participó en el proceso de adsorción de arsénico, sin embargo, probablemente pudo afectar en el tamaño y morfología de las partículas de hierro ancladas en la superficie del carbón activado. Nieto-Delgado y Rangel-Méndez [111] reportaron que la condensación de Fe es dirigida por la adición de estos iones en el material durante el proceso M-H, siendo la razón del porqué la concentración de Fe:Mn

es el factor que controla el contenido de hierro en el carbón modificado. Estudios previos han reportado que una vez formado el centro de nucleación, la reacción de adición es rápida, y es controlada por la difusión de iones metálicos [31]. Sin embargo, en los materiales Fe:Mn-2.6M, Fe:Mn-2.9M y Fe:Mn-3.2M el contenido de hierro disminuyó en comparación con Fe:Mn-2M, atribuido a una sobresaturación de iones en los poros antes del proceso M-H, es decir, la alta concentración de iones Fe y Mn provocó un bloqueo de poros, permitiendo condensar las nanopartículas durante el proceso de síntesis, más no todas estas partículas fueron ancladas en el carbón activado, siendo desprendidas fácilmente durante los lavados del material.

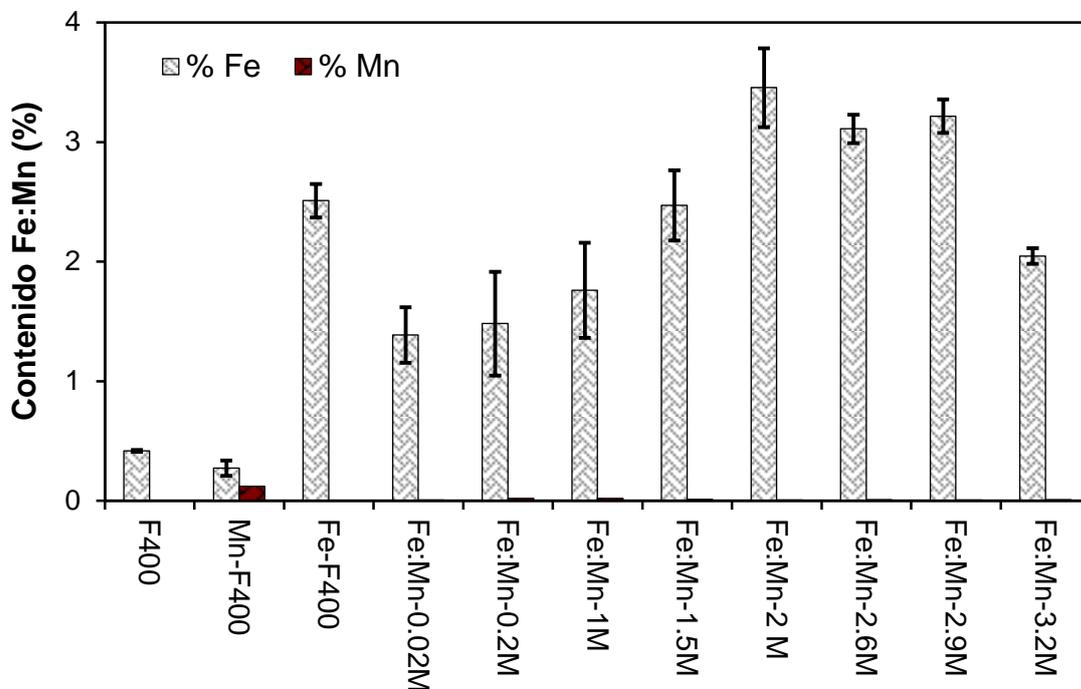


Figura 7.4.- Contenido de Fe y Mn antes y después de la modificación del carbón activado.

El carbón activado F400 por su origen bituminoso está constituido por diferentes iones metálicos como lo son: Fe (0.42%), Mn (0.002%), Al (0.17%), Si (0.55%), Ca (0.04%), entre otros. El %Fe en Mn-F400 es menor que F400 debido a que el pH del medio disolvió el hierro, explicando el incremento del área específica y volumen de tamaño de poro del material (ver Tabla 7.1), a su vez estas condiciones redujeron el contenido de los otros metales a excepción de Si, el cual se disuelve a pH básico. El %Fe de Fe-F400 fue de 2.5%, siendo un valor alto debido a que el proceso M-H favoreció la distribución de

nanopartículas hierro, siendo mejor a otros carbones activados modificados por procesos térmicos [8, 111, 113, 115, 119].

Horikoshi et al., [135] estudiaron el efecto del calentamiento por MW sobre carbón activado en agua, describiendo la formación de lo que ellos definen como *puntos calientes*. Los autores indican una formación de plasma entre los puntos de contacto de las partículas, logrando temperaturas muy altas que favorecen la formación, difusión y anclaje de los óxidos metálicos en el carbón activado.

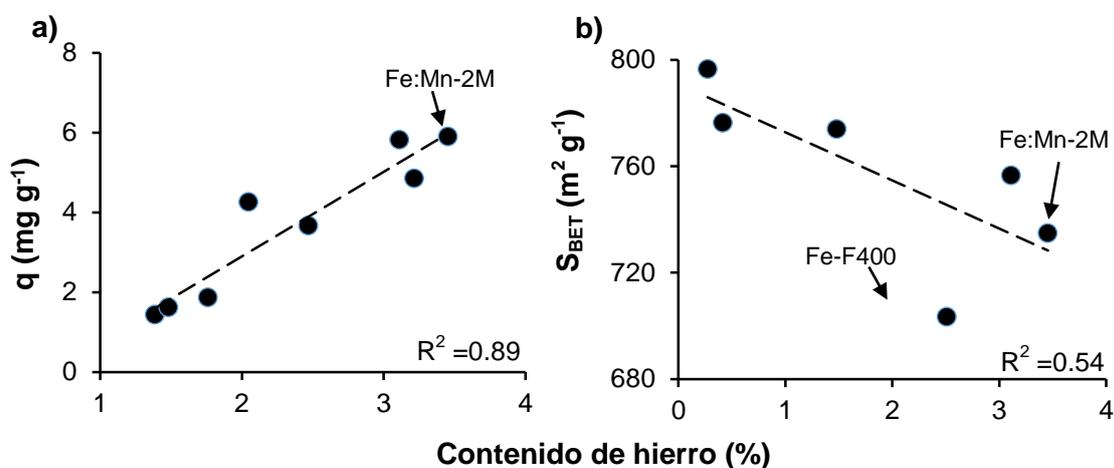


Figura 7.5.- (a) Capacidad de adsorción y (b) área específica en función del contenido de hierro anclado en el carbón activado.

La Figura 7.5 muestra la influencia del %Fe en la capacidad de adsorción de los materiales sintetizados, así como en el área específica. Como se puede observar, la Figura 7.5a muestra una buena correlación y una tendencia cada vez mayor entre q y %Fe, con una buena linealidad ($R^2 = 0.89$), donde el material con mayor contenido de hierro presentó la mayor capacidad de adsorción (Fe:Mn-2M). Por otro lado, la Figura 7.5b muestra una tendencia atenuante entre S_{BET} y %Fe con una baja linealidad ($R^2 = 0.54$), siendo Fe-F400 el material con el menor área específica. Estos resultados sugieren que el incremento en la capacidad de adsorción se pudo deber a una mayor cantidad de sitios activos expuestos en las partículas de hierro ancladas. Sin embargo, impregnar una mayor cantidad de hierro puede bloquear poros y disminuir el área específica del carbón activado, así como su capacidad de adsorción [114]. Se ha reportado que el proceso hidrotérmal permite anclar

nanopartículas de hierro hasta en un 12.95%, pero disminuyendo 10% el volumen total de poro [131]. Asimismo el proceso M-H puede incrementar su contenido de hierro en un 20%, afectando las propiedades texturales del carbón activado [132]. Los resultados sugieren que el uso de agentes externos como el Mn(II) durante el anclaje de (oxi)hidróxidos de hierro sobre carbón activado puede preservar las propiedades de textura del material modificado.

Otro parámetro importante, es el contenido de cenizas (% cenizas). En la Tabla 7.2 se muestra el % cenizas, contenido de Fe y Mn, así como la capacidad de adsorción para los materiales modificados y sin modificar. Los datos revelaron que el incremento en el contenido de cenizas pudo favorecer el carácter hidrófilo de carbón activado debido a un mayor porcentaje de hierro y por consiguiente una mayor capacidad de adsorción. Esto se debió a la formación de una superficie hidroxilada característica de los óxidos metálicos hidratados (ver sección 2.5.3), favoreciendo la adsorción de oxianiones de arsénico por intercambio de ligandos. Asimismo, la afinidad de F400 por arsénico se debió a su alto contenido de cenizas comparado con otros carbones activados prístinos. Este resultado concuerda con estudios previos donde presentan carbones activados de diferentes precursores, pero con alto contenido de cenizas, reportando capacidades de adsorción similares al F400 [109].

El incremento en el contenido de cenizas después de modificar el carbón activado se debió principalmente a la incorporación de especies de hierro, aunque %Fe y %cenizas presentaron valores diferentes, es decir, para F400 y Fe:Mn-2M el %cenizas fue de 8.94 y 14.72%, mientras que el %Fe fue de 0.42 y 3.45%, respectivamente. Esta diferencia estequiometría pudo deberse a que durante el proceso de calcinación del material se usó aire como gas de arrastre, por lo que después de la gasificación de las láminas gráficas (> 698 K) el cambio en la química de las cenizas está relacionada con la oxidación o deshidroxilación de las especies presentes, formando principalmente la especie termodinámicamente más estable de hierro (Fe_2O_3), además es posible la formación de las especies $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$ y $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, las cuales se descomponen por encima de 800 °C. A diferencia de las cenizas, el %Fe se obtuvo al

procesar el material por digestión ácida, disolviendo la fracción inorgánica y midiendo solamente el hierro elemental.

Tabla 7.2.- Contenido de cenizas de los materiales modificados y sin modificar.

Muestra	Cenizas (%)*	Análisis elemental ⁺		q ^{&} (mg g ⁻¹)
		Fe (%)	Mn (%)	
F400	8.94	0.42	0.002	1.83
Mn-F400	8.43	0.27	0.12	2.13
Fe-F400	11.19	2.51	0.002	3.40
Fe:Mn-0.2M	10.55	1.48	0.02	1.87
Fe:Mn-2M	14.73	3.45	0.007	5.89
Fe:Mn-2.6M	13.00	3.11	0.008	5.81

[&] Capacidad de adsorción de arsénico

* Calculado del contenido inorgánico de la muestras calcinadas por TGA.

⁺ Calculado de la concentración obtenido por digestión ácida y analizada en ICP.

7.1.3. Distribución de carga superficial y punto de carga cero

En la Figura 7.6a se muestra la distribución de carga de F400 a tres fuerzas iónicas diferentes, presentando un desplazamiento mínimo, estabilizado por los iones Na⁺ y Cl⁻, sin afectar la química superficial del carbón activado. La Figura 7.6b muestra la distribución de carga de F400, Mn-F400, Fe-F400 y Fe:Mn-2M donde sus valores de pH_{PZC} fueron 9.02, 4.61, 4.62 y 4.82, respectivamente. Este desplazamiento en el pH_{PZC} es reportado por Lodeiro et al., [136] al indicar que conforme incrementaba el anclaje de hierro se obtenía un incremento en la acidez (disminuyendo el pH_{PZC}) del carbón activado después de ser modificado por impregnación, además, reportó la capacidad de adsorción en función del contenido de hierro en el carbón activado, independientemente de la carga del materia. Por otra parte, Park [83] reportó que al preparar α -Fe₂O₃ por hidrólisis, si el material no es secado a temperaturas altas, presentará un pH_{PZC} de α -Fe₂O₃ hidratada, conservando un recubrimiento hidratado en un menor grado que α -FeOOH, con un pH_{PZC} cercano a 5. Además, la reducción del pH_{PZC} se pudo deber a las condiciones ácidas que se encontraron durante el proceso M-H (pH = 2), las cuales acompañadas a la gran cantidad de oxígeno quimisorbido, favorecieron la formación de grupos ácidos al oxidar las láminas gráficas del carbón activado [30].

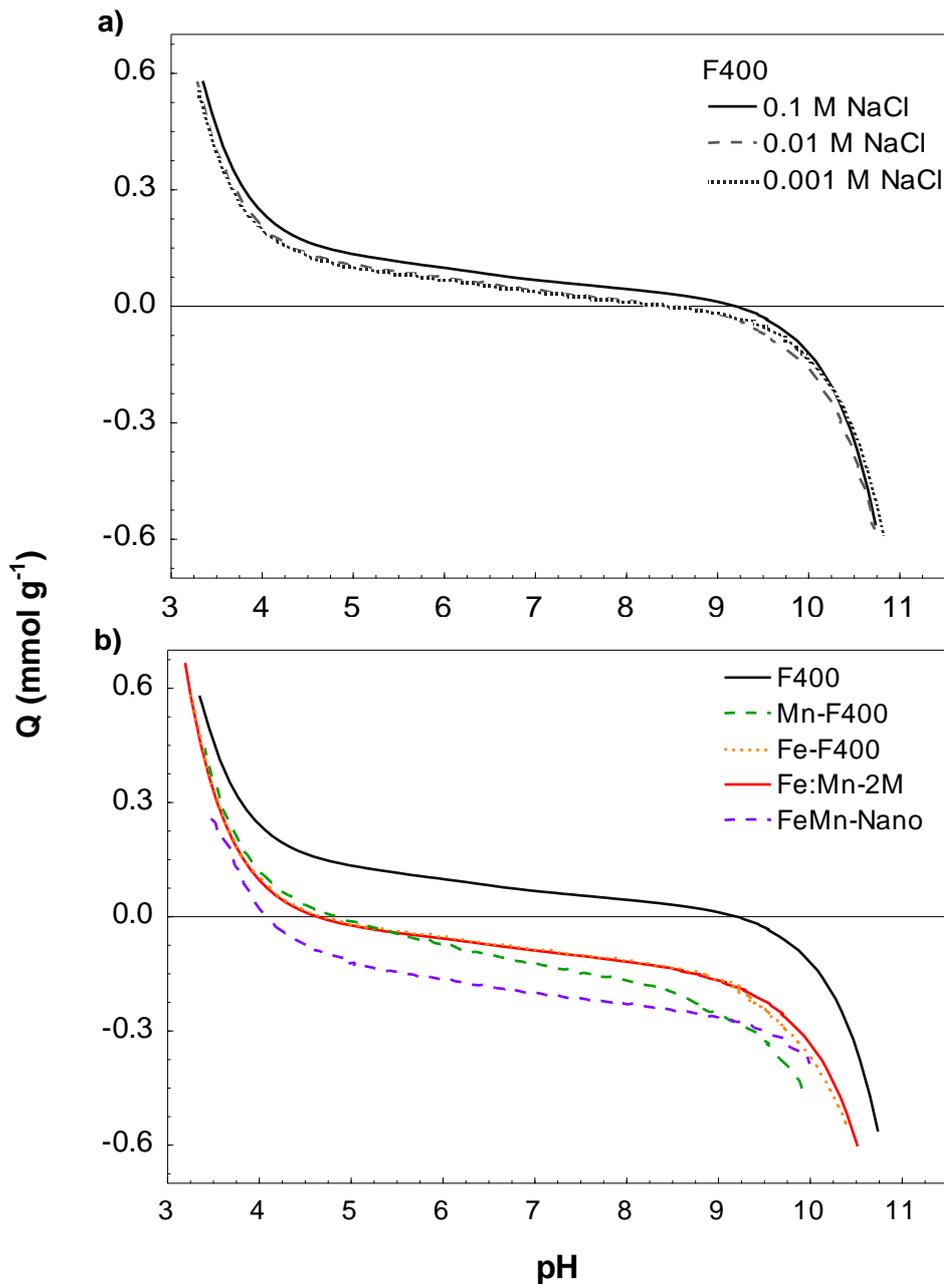
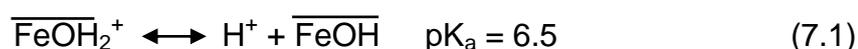


Figura 7.6.- Distribución de carga superficial en función del pH a 298 K del (a) carbón activado sin modificar a varias fuerzas iónicas, y (b) carbón activado modificado usando NaCl 0.1M como soporte electrolítico

La superficie de los óxidos metálicos está constituida principalmente por grupos superficiales hidroxilo que determinan la química y reactividad de la superficie [89]. El balance de la química superficial de los (oxi)hidróxido de hierro es globalmente expresado con una constante de disociación ácida, pK_a , la cual permite una comparación directa de la fuerza relativa de diferentes ácidos de Bronsted [25]. Asimismo, las nanopartículas de (oxi)hidróxidos de hierro son

consideradas como ácidos dipróticos débiles con las dos siguientes constantes de disociación [101]:



Bajo el concepto de pH_{PZC} , a pH por encima de sus pH_{PZC} la superficie presentaría carga negativa (FeO^-), y a pH por debajo los grupos superficiales serían cargados positivamente (FeOH_2^+). No obstante, a pH por encima o debajo de su pH_{PZC} es posible encontrar las tres especies (FeOH_2^+ , FeOH y FeO^-), aunque en diferentes proporciones [25]. Si suponemos un completo recubrimiento con (oxi)hidróxido de hierro en Fe:Mn-2M, su química superficial sería controlada por las partículas de hierro, y por lo tanto el pH_{PZC} del carbón activado modificado sería un promedio entre el valor de pK_a mostrado en la ecuación 7.1 y 7.2. Sin embargo, la superficie de Fe:Mn-2M es una estructura compleja formada por los heteroátomos presentes en el carbón activado y el (oxi)hidróxido de hierro anclado en éstos, por lo tanto, el pH_{PZC} del carbón activado modificado corresponderá a una llamada pK_a efectiva [35]. Ésta será el promedio de los valores de pK_a de los grupos funcionales ácidos y básicos del carbón activado (Tabla 7.3), así como de los (oxi)hidróxidos de hierro. Con base en lo anterior, el pH_{PZC} de F400 (9.2) sugiere una mayor densidad de grupos funcionales de carácter básico, mientras que el pH_{PZC} de Fe:Mn-2M (4.61) una mayor densidad de sitios de carácter ácido.

Tabla 7.3.- Naturaleza ácido-base de Bronsted de algunos grupos superficiales del CA.

Grupo funcional	Ácido de Bronsted	Base de Bronsted	pK_a aprox.
Pirona	{(=O ⁺ -):(-OH)}	{(=O-):(=O)}	-1 a 2
Carboxílico	Ar(C=O)OH	Ar(C=O)O ⁻	3 - 6
Ion pirilo	{-O ⁺ =C-}	{-O ⁺ =C-}	3 - 6
Lactónico	{nCH ₂ -O-(C=O)}	{nCH ₂ -(C=O)O ⁻ }	7 - 9
Fenólico	ArOH	ArO ⁻	8 - 11
Carbonilo	Ar(C=O)H	Ar(C=O) ⁻	11-14
Carboanión	Ar	Ar ⁻	16-23

Ar, enlazado a un compuesto aromático

{}, forma un compuestos aromáticos

Para sustentar lo anterior, la Figura 7.7 muestra la distribución de pKa obtenida por el software SAEIUS. Fe:Mn-2M presentó un incremento en los grupos fenólicos ($8 < pK_a < 11$) de 0.003 a 0.08 mmol g⁻¹, atribuido a los grupos OH⁻ de los (oxi)hidróxidos de hierro anclados sobre la superficie del carbón activado. Además, las condiciones ácidas presentes durante el proceso M-H generaron grupos carboxilos ($3 < pK_a < 6$). En Fe-F400, la concentración de grupos carboxilos disminuyó por una posible obstrucción de poros en el carbón activado (ver Tabla 7.1), asimismo, la concentración de grupos fenólicos fue 82% menor a Fe:Mn-2M debido a una menor disposición de sitios activos. Por otra parte, el pico observado en Mn-F400 a un pKa de 9 puede ser atribuido a un incremento en la densidad de grupos fenólicos del carbón activado, y no por la presencia de grupos OH característicos de los (oxi)hidróxidos de hierro. La baja capacidad de adsorción de F400 y Mn-F400 se debió a que el intercambio de ligandos es favorecido principalmente por la presencia de grupos OH encontrados en la superficie de los óxidos metálicos (M-OH) para la formación del complejo de esfera interna, y no por los grupos fenólicos del carbón activado (C-OH).

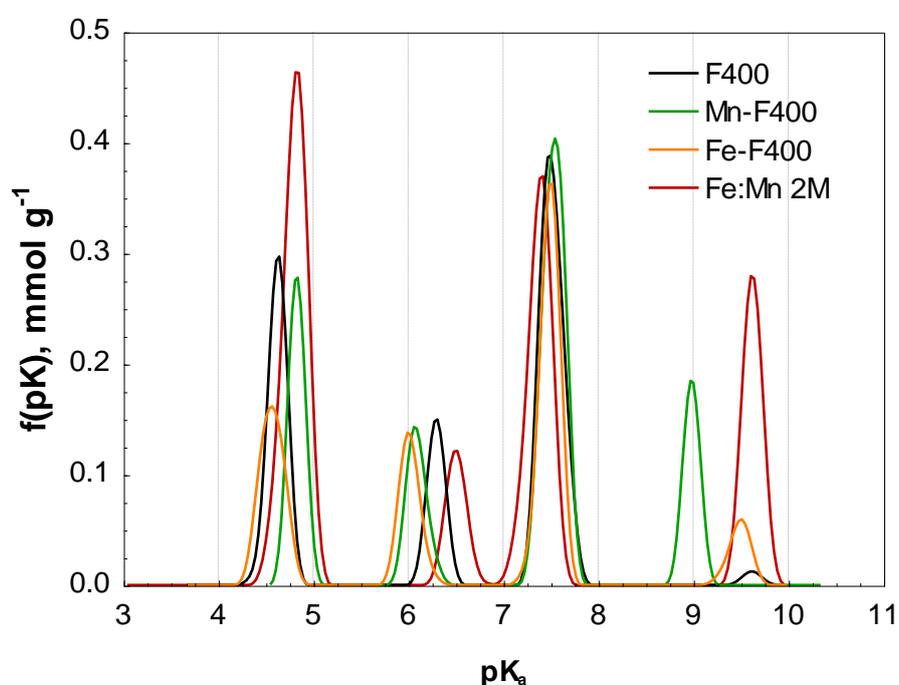


Figura 7.7.- Distribución de pKa's de grupos funcionales superficiales ácidos del carbón activado modificado y sin modificar.

En la Figura 7.8 se muestra como los grupos oxigenados superficiales pueden ser parte de la reacción de condensación del hierro. Los electrones deslocalizados en la estructura gráfica y principalmente los electrones encontrados en los grupos superficiales oxigenados del carbón activado pueden actuar como centros de nucleación para el acuocomplejo $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{+3}$ [31]. Esto puede generar un enlace covalente entre la superficie del carbón y las partículas de hierro, permitiendo el anclaje de los (oxi)hidróxidos de hierro [133]. Una vez formados los centros de nucleación, los acuocomplejos continúan su desprotonación formando hidroxicomplejos $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^{+2}$ que favorecen el crecimiento del cristal.

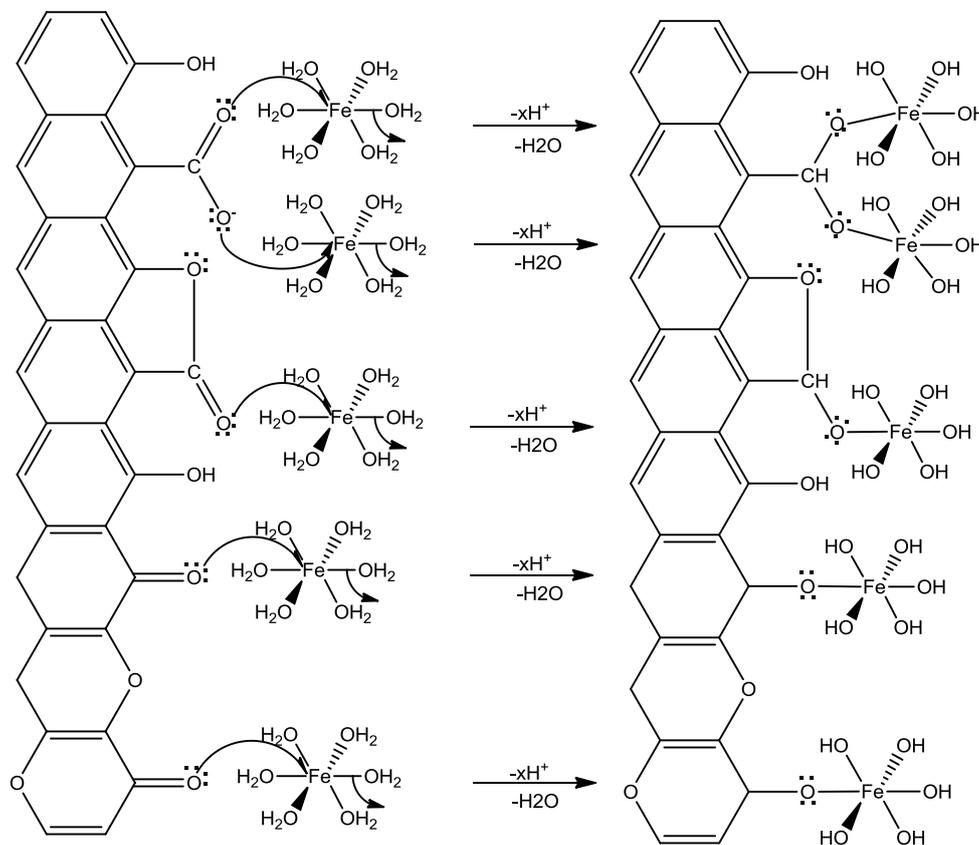


Figura 7.8.- Ataque nucleófilo de los grupos oxigenados superficiales del carbón activado sobre el acuocomplejo de hierro.

Finalmente, al enlistar las principales características superficiales de los diferentes materiales de estudio, en relación a su capacidad de adsorción (Tabla 7.4), es posible observar que a pesar de anclar un alto contenido de hierro en la superficie del carbón activado por un proceso M-H, la presencia del

ion Mn permite tener una mayor distribución del hierro de tal manera que el %Fe sea aún mayor, sin alterar las propiedades texturales del carbón activado. Esto permite un incremento en la concentración de sitios activos, y por lo tanto una mayor capacidad de adsorción.

Tabla 7.4.- Influencias del contenido de hierro, área específica y punto de carga cero en la capacidad de adsorción de los carbones activados modificados y sin modificar.

Muestra	% Fe-Mn	S_{BET}^* ($m^2 g^{-1}$)	pH_{PZC}	q^+ ($mg g^{-1}$)
F400	0.42	776.4	9.02	1.63
Fe-F400	2.51	703.39	4.62	3.40
Mn-F400	0.40	796.49	4.82	2.13
Fe:Mn 0.5 M	1.50	773.94	5.95	1.61
Fe:Mn 2 M	3.46	734.85	4.61	5.94
Fe:Mn 2.6 M	3.12	756.59	5.19	5.81

* Área específica calculada con la ecuación de BET

* Capacidad de adsorción de arsénico

7.1.4. Difracción de rayos X (XRD)

La Figura 7.9 muestra el patrón de difracción del carbón activado antes y después del proceso M-H. Para la identificación de las fases cristalinas se utilizó el software *International Centre for Diffraction Data* y la base de datos *PDF-2010*. El difractograma de F400 muestra un comportamiento amorfo característico de los materiales de carbono con picos en 26° y 44° (PDF Card-00-056-0160), los cuales corresponden a los planos (002) y (100), respectivamente [30]. También se identificaron picos característicos de goethita (PDF Card-00-029-0713), debido al contenido de hierro del carbón activado prístino (0.41%). Además, el carbón activado al ser de origen bituminoso presenta impurezas isomorfas tales como hematita, alúmina y sílica [28], sin embargo, debido a la baja intensidad de estos picos es difícil ser concluyente. El patrón de difracción de Mn-F400 no mostró un cambio comparado a F400, sin embargo, incrementó la intensidad de los picos, sugiriendo que el proceso M-H favoreció la cristalinidad de las fases presentes, pero no el anclaje de fases de Mn. Los difractogramas de Fe-F400 y Fe:Mn-2M muestran los picos correspondiente a la estructura hexagonal de Hematita (PDF Card-01-071-

0469). También los picos en 21° , 34° , 36° y 40° de goethita ya detectada en F400 incrementaron en intensidad después del proceso M-H, y se formaron tres picos a 53° , 58° y 60° atribuidos a la misma estructura ortorrómbica de la goethita (PDF Card-00-029-0713). Estos resultados sugieren que después de modificar el carbón activado con (oxi)hidróxidos de hierro por un proceso M-H, la principal fase que se forma es hematita al ser la fase termodinámicamente más favorable [34]. Además, los difractogramas indican que el efecto del ion Mn(II) no está relacionado con la formación de nuevas fases cristalinas de hierro, o la presencia y cantidad de estas fases es tan pequeña que no pueden ser detectadas por XRD.

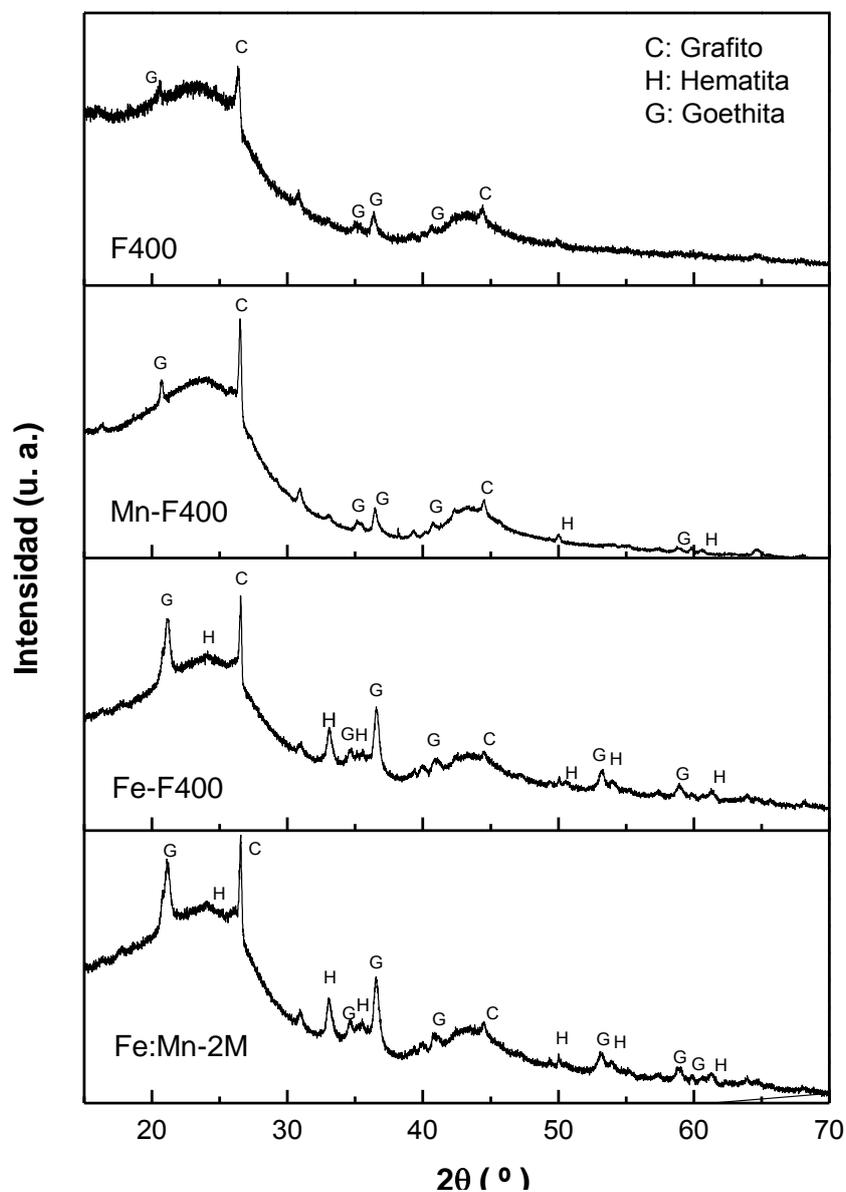


Figura 7.9.- XRD del carbón activado modificado y sin modificar a un tamaño de paso de 0.01° , un tiempo en cada paso de 10 s y un rango de 2θ de 10 a 70° .

Jolivet et al., [31] reportaron que el proceso hidrotérmal de soluciones de hierro a temperatura mayores que 373 K favorece la formación de hematita. Hao et al., [97] sugieren que los picos afilados y angostos presentes en el patrón de difracción de hematita, son un indicativo de fases altamente cristalinas. Algunos autores reportan la formación de hematita y goethita por hidrólisis forzada a un tiempo de 60 horas [8, 111, 113, 137]. Sin embargo, en este estudio, se obtuvieron partículas de hematita en tan solo 90 min. Esto demuestra que el anclaje de (oxi)hidróxidos de hierro sobre carbón activado por M-H presenta un mayor efecto en el calentamiento a tiempos de síntesis cortos.

7.1.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Los estudios de microscopía electrónica de barrido se realizaron para obtener información acerca de la morfología del carbón activado modificado por un proceso M-H, además de examinar el tamaño de las partículas y la distribución del (oxi)hidróxido de hierro anclado en la superficie del carbón activado. La figura 7.10 muestra las micrografías de Mn-F400 y Fe-F400 a 50000 y 250000x así como su análisis EDS. La Figura 7.10a muestra uno de los pocos campos de Mn-F400 con diferencia de contraste ya que la mayor cobertura del material es muy similar a las reportadas para carbón activado [30]. Además, la morfología observada en este campo fue acicular, característica de goethita con tamaño de partícula de 70 a 80 nm. El análisis puntual por el detector EDS revela que el porcentaje en peso del C, O, Al, Si, S y Fe fue de 50.2, 29.5, 1.9, 2.9, 0.6 y 14.7, respectivamente. El elemento Mn no fue detectado, debiéndose a un bajo contenido en la muestra (0.12%), concordando con el análisis XRD donde no se detectaron fases cristalinas de Mn. La presencia de Fe, Al y Si se debe al origen bituminoso del carbón activado.

Las micrografías correspondientes a Fe-F400 (Figura 7.10c) revelan una distribución uniforme de nanopartículas de hierro sobre el carbón activado con tamaño de 20 nm, así como morfología acicular y romboédrica característica de goethita y hematita, respectivamente, siendo las fases identificadas en XRD. Estas partículas principalmente se encuentran en las deslocalizaciones del carbón activado, donde es de esperar que los átomos de carbono insaturados sean más reactivos [119]. En la Figura 7.10d el análisis puntual EDS muestra

un porciento en peso de C, O y Al de 32.2, 38.8 y 25.2, respectivamente. El porciento en peso del Fe se debe al incremento en las especies de hierro ancladas.

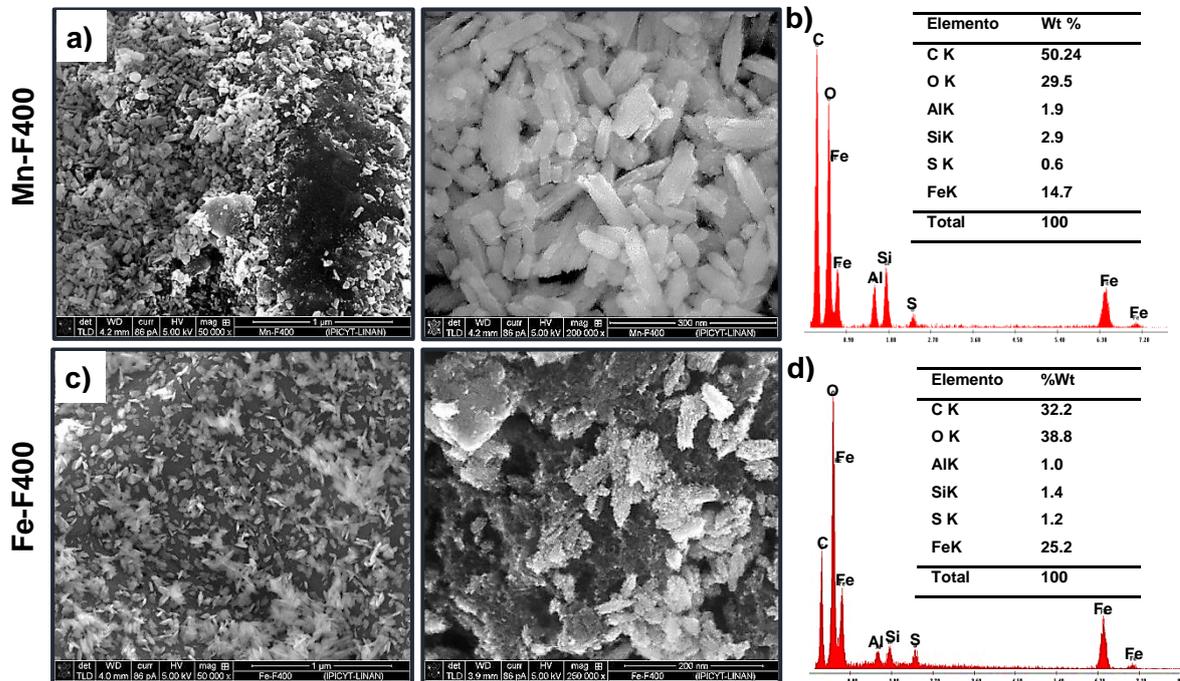


Figura 7.10.- (a) Imágenes SEM de la superficie de Mn-F400, (b) EDS de Mn-F400 (no fue detectado el manganeso), (c) imágenes SEM de la superficie de Fe-F400, (d) EDS de Fe-F400.

La razón por la cual las partículas de hierro en Fe-F400 son menores que Mn-F400, no es totalmente clara. Como se ha mencionado previamente, el proceso M-H permite una mayor distribución y control de tamaño de partículas, lo cual favorece que las partículas de ambas muestras sean de dimensiones nanométricas [122]. Sin embargo, el ion sulfato pudo actuar como agente acomplejante, es decir, después de formar el centro de nucleación en la superficie del carbón activado, el crecimiento de cristal pudo verse controlado por la presencia y concentración de este contraíón ($C_{SO_4} = 2M$), siendo análogo del ion fosfato reportado por Arcibar et al., [137].

La Figura 7.11a muestra el contraste de composición química de Fe:Mn-2M mediante la técnica de electrones retrodispersados. Esta micrografía sugiere un recubrimiento homogéneo de (oxi)hidróxidos de hierro en una cobertura superficial de 0.0624 m^2 del material. Esto se corroboró por el análisis EDS, el cual reveló 47.3 y 37.7 % en peso de Fe y O, respectivamente. El azufre

provino de las fuentes de manganeso y hierro utilizadas para la síntesis de estos materiales, el cual no se logró remover en su totalidad después de los lavados.

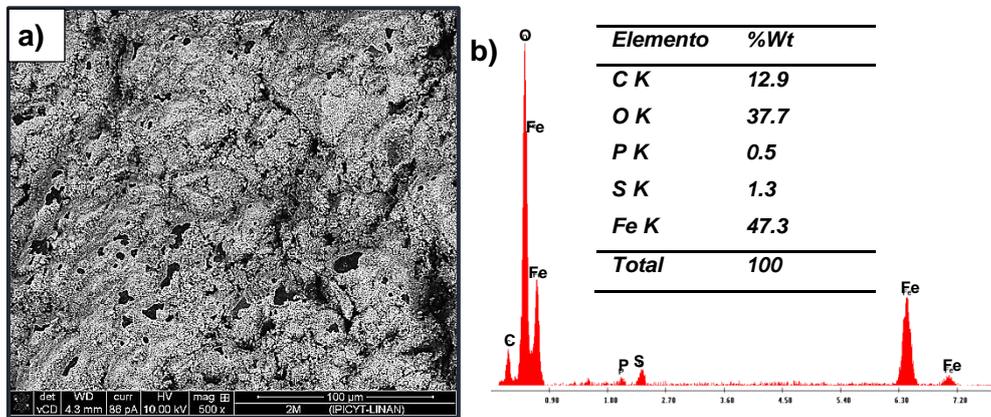


Figura 7.11.- (a) Micrografía SEM de Fe:Mn-2M con detector de electrones retrodispersados y (b) su respectivo análisis EDS.

Los (oxi)hidróxidos de hierro tienen la característica de formar diversas estructuras cristalinas. Termodinámicamente, las fases más estables de hierro son Hematita y goethita [84]. Sin embargo, la precipitación de hierro en forma de cristales de hematita es promovida bajo condiciones hidrotermales, altas concentraciones de hierro y pH bajo. También, aunque la estructura cristalina de un óxido de hierro esté bien definida, la forma de la partícula puede variar de acuerdo con el crecimiento de una cara específica del cristal. Esto genera una variedad de morfologías (llamadas hábitos) que pueden influir en la capacidad de adsorción de arsénico [34]. Generalmente, la morfología y microestructura de los nanocristales son gobernadas por la velocidad a la cual las diferentes caras crecen, también varían mucho con el cambio de parámetros experimentales incluyendo: temperatura de reacción, potencial químico, concentración de reactivos, surfactantes, solventes y pH de la solución [97]. Este trabajo se enfocó en evaluar el efecto del ion Mn sobre la morfología de las fases cristalinas de (oxi)hidróxido de hierro.

La caracterización de los materiales Fe-F400 y Fe:Mn-2M reveló una diferencia significativa en: las propiedades textuales, el contenido de hierro y la capacidad de adsorción, atribuido al efecto del ion Mn (II), sin embargo, presentaron las

mismas fases cristalinas. Por lo tanto, la contribución del Mn en la morfología cristalina de los (oxi)hidróxido de hierro es el principal factor que favorece las mejores propiedades de Fe:Mn-2M sobre Fe-F400. Asimismo, se detectaron 4 hábitos cristalinos en diferentes campos de la misma muestra de Fe-Mn-2M, los cuales definieron la morfología de los (oxi)hidróxidos de hierro, encontrando formas de estrella, cuasi-esferas, erizos y fibrillas interconectadas. Estos hábitos cristalinos serán discutidos a continuación.

En la Figura 7.12 se observa un hábito en forma de estrella debido a la presencia de goethita a 50000 y 150000x [34]. Aunque la formación de goethita en condiciones ácidas es inesperada al presentar una mayor estabilidad a pH alto, es posible observar este resultado morfológico durante la cristalización de goethita a pH ácido, este fenómeno es llamado *maclado*. El *maclado* es un efecto en la cual dos o más secciones del cristal presentan una orientación diferente (ramificaciones), pero están relacionadas de manera geometría particular. Esta morfología puede tener más de dos ramificaciones creando un hábito en forma de estrella [34]. El maclado es inducido principalmente por la presencia de impurezas, en este caso por la adición de iones Mn operando como iones externo. Las ramificaciones formadas en este hábito presentan una longitud de 70 a 80 nm.

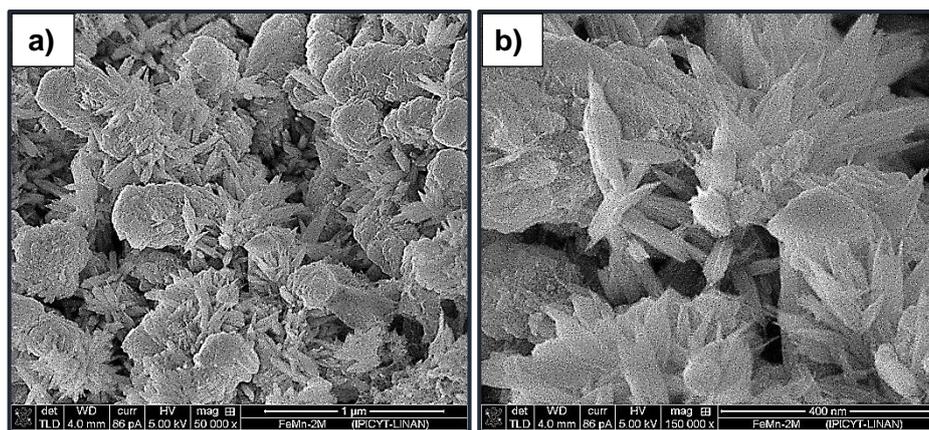


Figura 7.12.- Imágenes SEM de Fe:Mn-2M, mostrando hábitos cristalinos en forma de estrella con agregados amorfos (a – b).

Asenath-Smith y Estroff [96] reportaron un incremento en el efecto maclado en akaganeita conforme se incrementó la acides del medio, exhibiendo formas ramificadas enlazadas en un centro cristalino de goethita, debido que la

goethita es característica de formar maclado a través de los planos (210). Cornell y Giovanolli [94] señalaron al Mn(II) como un promotor de maclado en hematita y goethita, formando ramificaciones y estrellas a pH 11, aunque a concentraciones altas de iones externos, las cuales permiten formar estos hábitos cristalinos en un amplio rango de pH. Este efecto también puede ser observado por la incorporación de otros iones externos como el Al^{+3} , el cual mejora el crecimiento del cristal, al favorecer una morfología laminar [91]. Por otra parte, las altas concentraciones de Fe (1 M) presentes en la solución reactiva permite la formación de clusters, solamente en una región muy pequeña con longitud entre 400 y 600 nm, debido a una saturación de la solución durante el proceso M-H.

La Figura 7.13 muestra diferentes resultados en magnificaciones de 50 000x a 200 000x al mostrar hábitos cristalinos en forma de cuasi-esferas, reportadas como hábitos característicos de hematita. Los (oxi)hidróxidos de hierro en forma de cuasi-esfera presentaron un diámetro entre 400 y 600 nm; además, revelaron un crecimiento excesivo de cristales con forma de varilla y longitud de 20 nm que se extiende desde las superficie de estas cuasi-esferas (Figura 7.13b y c). Además, las micrografías muestran una distribución de partículas ancladas en la superficie de las cuasi-esferas en forma de pequeños agregados (señalados con una flecha) con diámetro de 2 a 5 nm (Figura 7.14d). La presencia de estas cuasi-esferas en la superficie del carbón activado no es totalmente claro. Sin embargo, Asenath-Smith y Estroff [96] reportaron la formación de cuasi-esferas de hematita a partir de una solución de $FeCl_3$, al controlar el medio de cristalización con silica hidrogel, identificando al hidrogel como un posible modulador de ensamblaje de láminas de akaganeita internas, las cuales promovieron la formación de estructuras ramificadas radiales que posteriormente se transforman en cuasi-esferas de hematita. La formación de estos hábitos en el carbón activado pudo llevarse a cabo al usar el Mn como modulador de ensamblaje de posibles varillas de goethita formadas durante la síntesis de los óxidos de hierro. Por otra parte, es probable que la presencia de iones sulfato pudo favorecer la morfología, al ser muy parecida a la reportada para shwertmannita ($(Fe^{3+})_{16}O_{16}(OH)_{9.6}(SO_4)_{3.2} \cdot 10H_2O$), la cual contiene grupos sulfato en el interior de estas esferas [34].

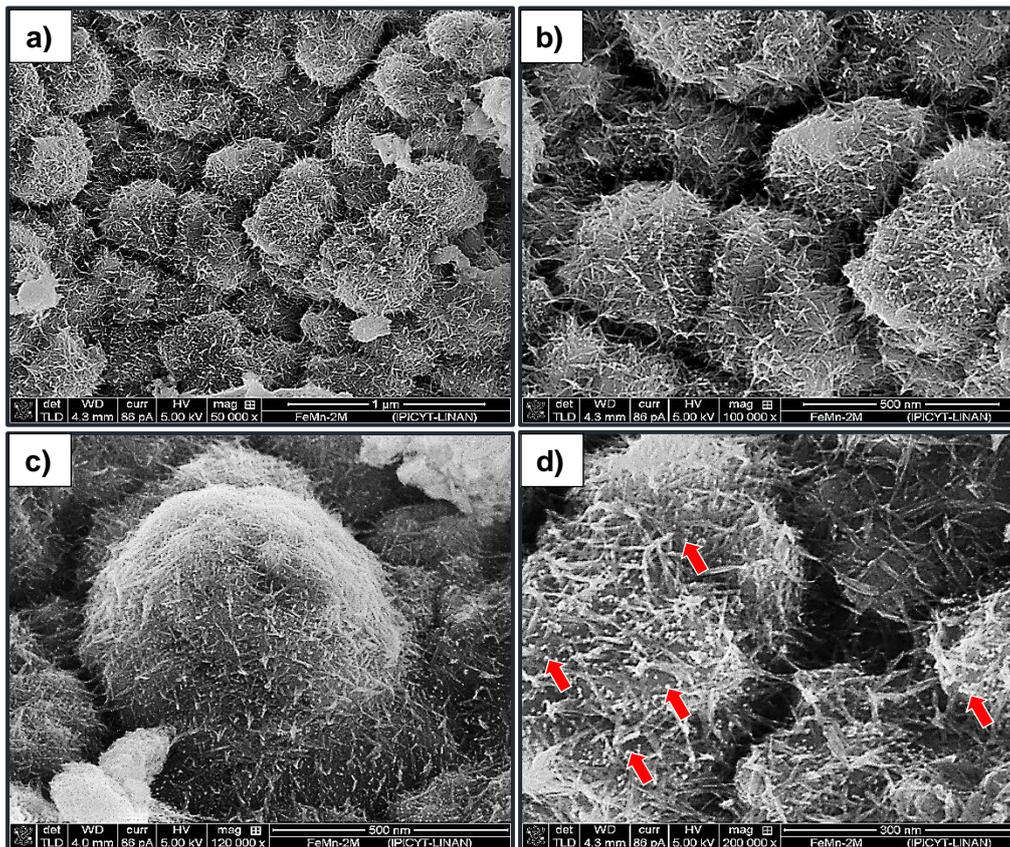


Figura 7.13.- Imágenes SEM de Fe:Mn-2M, mostrando hábitos cristalinos en forma de cuasi-esferas (a-d).

La presencia de hábitos cristalinos en forma de erizo, característico tanto de hematita como de goethita, fueron observados en la figura 7.14 de 10000 a 200000x. Las micrografías muestran una distribución uniforme de nanoestructuras de erizos con diámetros de 100 a 300 nm (Figura 7.14b), las cuales están constituidas por nanovarillas erguidas radialmente. Por medio de una observación cuidadosa fue posible encontrar que las nanovarillas con longitudes de 30 a 40 nm forman un posible maclado epitaxial (Figura 7.14d). Epitaxia es el caso donde los cristales de una fase crecen en la superficie de otra fase de tal manera que la primera fase tiene una orientación definida con respecto a la segunda. El requerimiento esencial para el crecimiento epitaxial es un encuentro accesible entre los espacios interplanares de las dos fases [34]. Con base en lo anterior, es posible sugerir que la principal composición de estos erizos se da por la formación de un maclado epitaxial al observarse la formación de un núcleo (Figura 7.14d, regiones con mayor brillo), constituido

posiblemente por hematita, y el crecimiento de varillas a partir de este núcleo, formando ramificaciones probablemente de goethita.

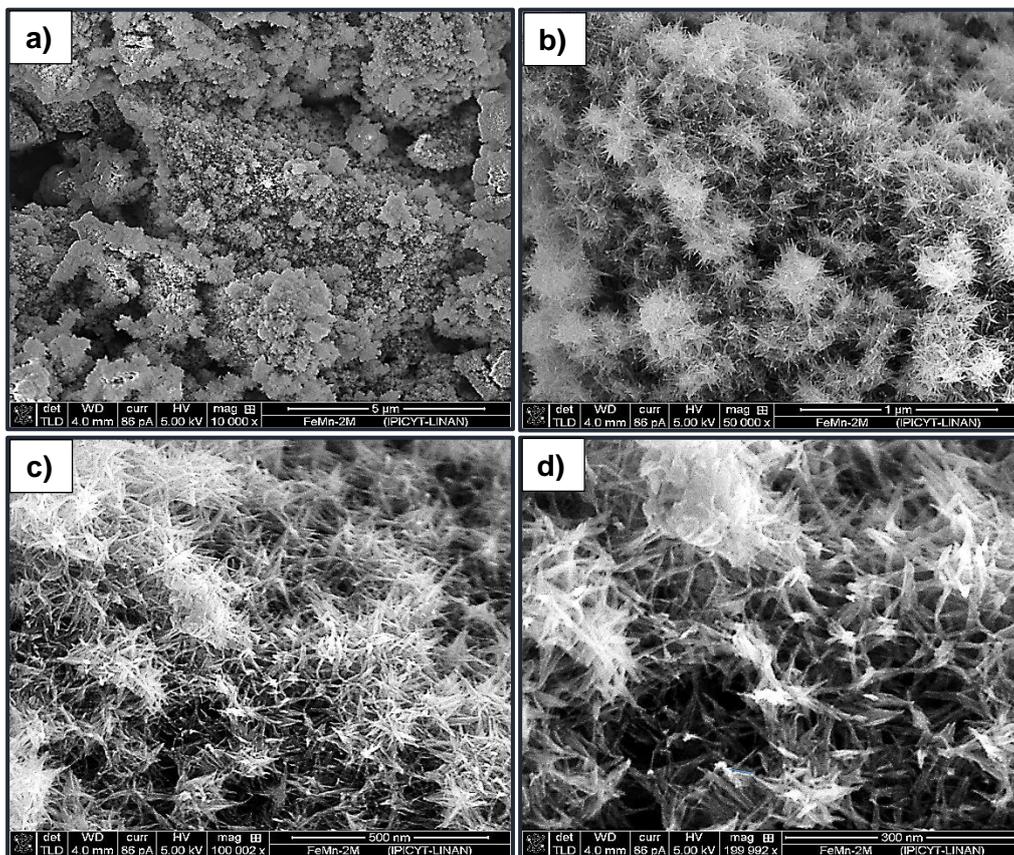


Figura 7.14.- Imágenes SEM de Fe:Mn-2M, mostrando un hábito cristalino en forma de erizo (a - d).

Por último, las imágenes SEM de 50000 a 200000x mostradas en la Figura 7.15 indica la morfología con mayor cobertura superficial en Fe:Mn-2M. Al igual que en los hábitos en forma de erizo el crecimiento de estos cristales pudo ser epitaxial. Este tipo de morfología no ha sido reportada para (oxi)hidróxidos de hierro y menos para carbones activado modificados con (oxi)hidróxidos de hierro. Por lo tanto, llamaremos a este hábito cristalino como fibrillas interconectadas. La distribución de estas fibrillas interconectadas permitió formar cavidades de hasta 2 nm de diámetro (flechas rojas, Figura 7.15d) en la estructura del (oxi)hidróxido de hierro, las cuales explican el incremento en el área específica y volumen de poro (ver sección 7.1.1), además de incrementar considerablemente la densidad de sitios activos, reflejado en su máxima capacidad de adsorción (5.91 mg g^{-1}).

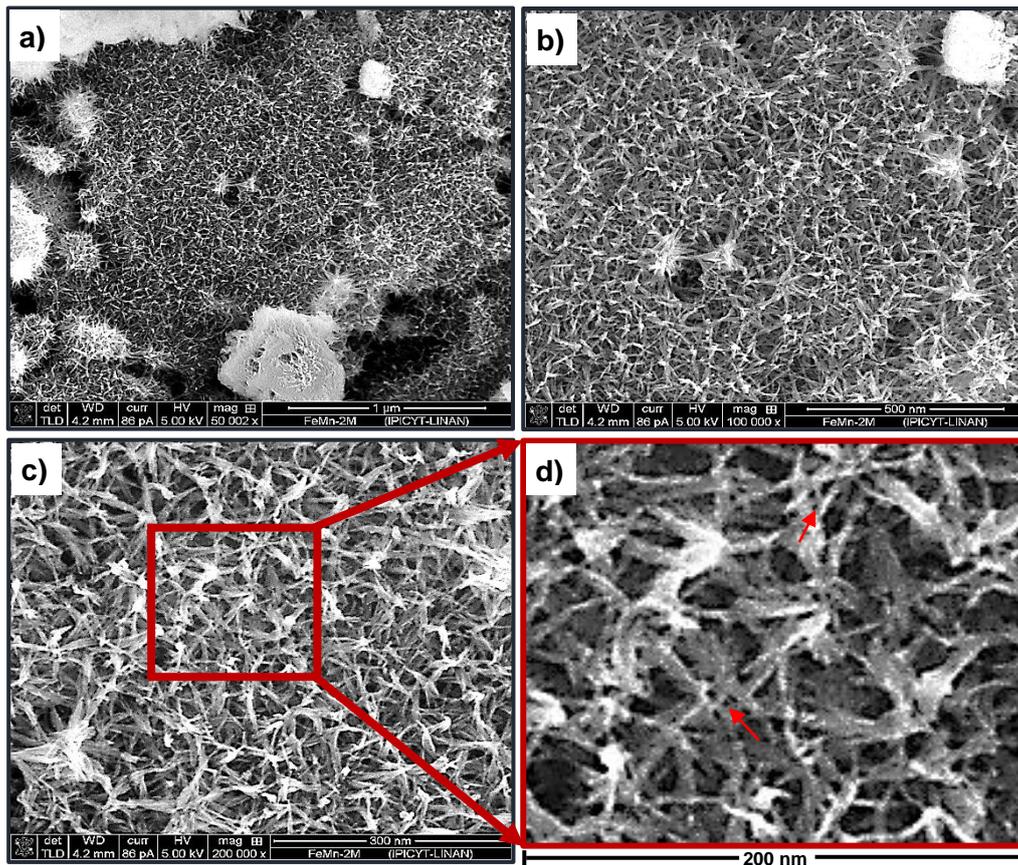


Figura 7.15.- (a) Imágenes SEM de Fe:Mn-2M, mostrando una buena distribución en la superficie del carbón activado en forma de fibrillas interconectadas; y (b) acercamiento en la micrografía, mostrando la formación de canales nanométricos.

Basado en los resultados anteriores y estudios previos [90 - 92, 94, 95, 97], es necesario destacar que las diferentes morfologías observadas en SEM pueden tomar como base el maclado epitaxial. Esto es probablemente por el crecimiento anisotrópico intrínseco de goethita y hematita [97], así como la adsorción selectiva de Mn(II) en las diferentes caras del cristal. En la siguiente sección se propone un posible mecanismo de crecimiento del (oxi)hidróxido de hierro sobre la superficie del carbón activado.

7.2. Mecanismo de anclaje del Fe (III) en el carbón activado y posible efecto del Mn en la morfología cristalina de los (oxi)hidróxido de hierro

El anclaje de (oxi)hidróxidos de hierro en la superficie del carbón activado se ha descrito por un proceso de nucleación, además el proceso de olación se conoce como la principal vía por la cual condensan los acuo-hidroxicomplejos para la formación del cristal. Sin embargo, en este trabajo se pretende explicar el efecto de la triple capa eléctrica en el proceso de nucleación y la influencia del ion Mn (II) en el crecimiento del cristal, bajo el siguiente mecanismo propuesto:

1) Distribución de especies en solución

Previo al proceso M-H la solución reactiva se mantuvo 24 h en agitación, con el objetivo de favorecer la difusión de las especies en la matriz porosa del carbón activado. El software Chemical Equilibrium Diagrams MEDUSA fue utilizado para establecer la distribución de las especies en la solución al considerar: $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ M}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 1 \text{ M}$, $[\text{Mn}^{2+}] = 1 \text{ M}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 2 \text{ M}$, y $\text{pH} = 2$. Cabe aclarar que este es un ejercicio ilustrativo y por simplicidad se han omitido cálculos exhaustivos de coeficientes de actividad de especies iónicas. La distribución de especies y su fracción con respecto a los iones Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} y SO_4^{2-} se muestran en la Tabla 7.5, indicando la formación de pares iónicos, los cuales son susceptibles a formarse en soluciones concentradas [138]. Esta saturación del medio acuoso impide que los cationes (Fe^{2+} y Mn^{2+}) presenten su esfera de solvatación completa, asociándose con iones de carga opuesta (SO_4^{2-}) para formar distintos complejos químicos llamados *pares iónicos*. Los pares iónicos de Fe^{2+} que pudieron estar presentes sobre la superficie del carbón activado antes del proceso M-H fueron: FeSO_4 (3%) y FeHSO_4^+ (68%). Sin embargo, durante el proceso M-H, se estima que la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} fue bastante rápida, incrementando la cantidad de pares iónicos: FeSO_4^+ (16%), FeHSO_4^{2+} (5%), y $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ (28%). Además, se formaron dos policationes de Fe^{3+} : $\text{Fe}(\text{OH})_2^{4+}$ (13%), $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$ (29%), los cuales también pudieron fungir como centros de nucleación. Cabe señalar que las dos especies de manganeso (Mn^{2+} y MnSO_4) se mantuvieron en la misma proporción y estado de oxidación, independientemente del estado de oxidación del hierro.

Tabla 7.5.- Distribución de especies presentes antes y durante el proceso M-H.

Ion	Especies	Fracción	
Mn ²⁺	MnSO ₄	0.75	
	Mn ²⁺	0.25	
Fe ²⁺	Fe ²⁺	0.29	
	FeSO ₄	0.03	
	FeHSO ₄ ⁺	0.68	
	SO ₄ ²⁻	0.27	
	HSO ₄ ⁻	0.03	
	MnSO ₄	0.35	
	FeSO ₄	0.01	
	FeHSO ₄ ⁺	0.34	
	Fe ³⁺	Fe ³⁺	0.09
		Fe(OH) ₂ ⁴⁺	0.13
Fe ₃ (OH) ₄ ⁵⁺		0.29	
FeSO ₄ ⁺		0.16	
FeHSO ₄ ²⁺		0.05	
Fe(SO ₄) ₂ ⁻		0.28	
SO ₄ ²⁻		0.22	
HSO ₄ ⁻		0.02	
MnSO ₄		0.37	
FeSO ₄ ⁺		0.08	
FeHSO ₄ ²⁺	0.03		
Fe(SO ₄) ₂ ⁻	0.28		

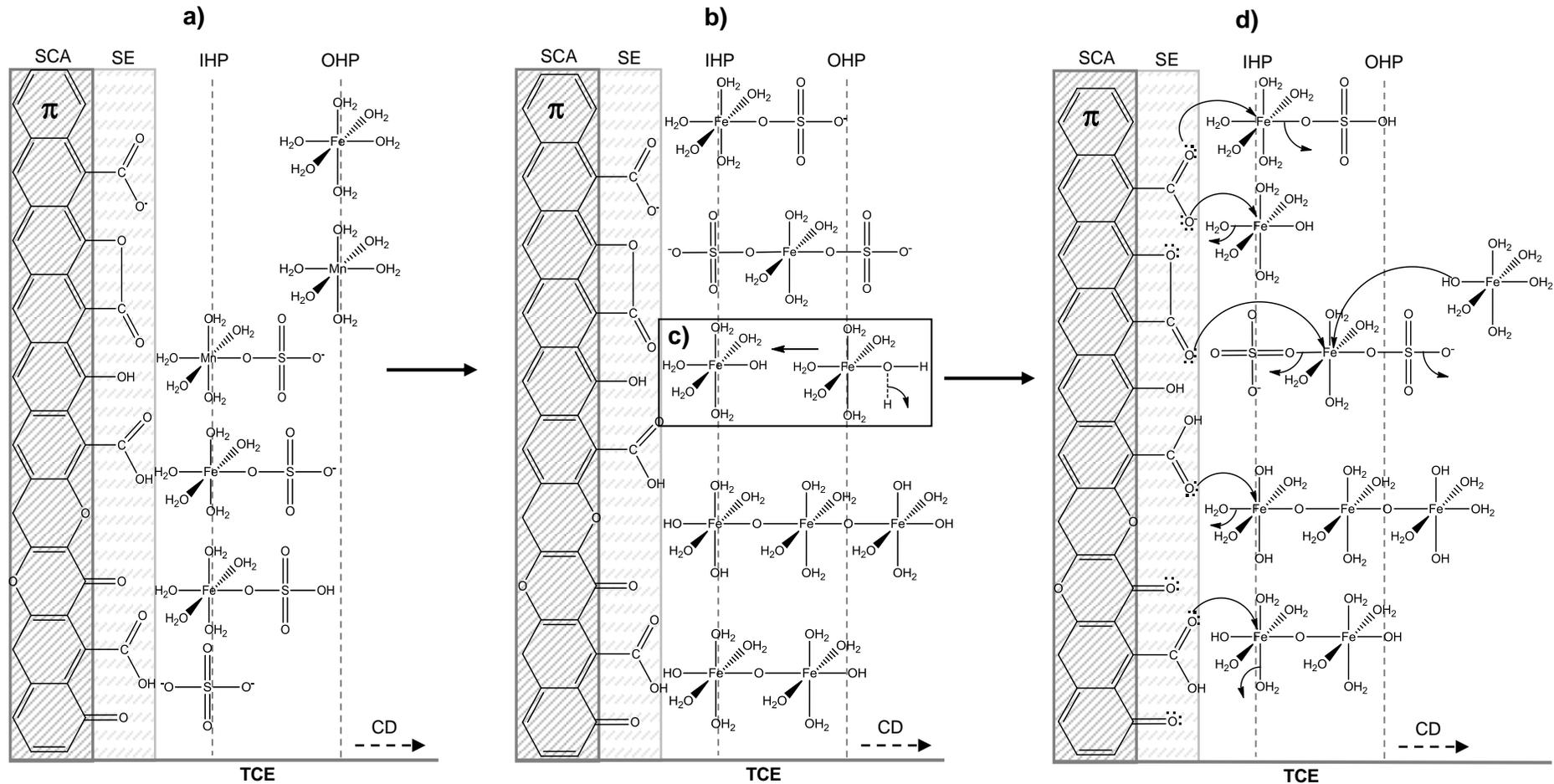
2) Efecto de la triple capa eléctrica sobre los iones en solución

La superficie del carbón activado (F400) al tener un pH_{PZC} de 9.2, presentó una mayor densidad de grupos superficiales básico (ver sección 7.1.3), por lo tanto, bajo las condiciones de acidez en las que se encontraba el carbón activado antes del proceso M-H (pH 2), los grupos oxigenados superficiales con pKa mayor a 2 estaban protonados, confiriendo una carga superficial positiva al carbón activado. Con base en lo propuesto por Stern y Grahame [33], los iones presentes cerca de una superficie cargada estarán divididos en tres regiones, las cuales conforman la triple capa eléctrica. Cuando la solución está en contacto con el carbón activado, antes del proceso M-H, los aniones SO₄²⁻ y HSO₄⁻ se encuentran en la zona más cercana a la superficie (IHP), al ser

atraídos por interacciones electrostáticas. Asimismo, los pares iónicos FeSO_4 , FeHSO_4^+ y MnSO_4 actúan como iones específicos (ver sección 2.5.3.2), formando también pares iónicos con los grupos funcionales del carbón activado [30]. Al mismo tiempo, los iones completamente solvatados (Mn^{+2} y Fe^{2+}) conocidos como electrolitos indiferente, forman acuocomplejos divalentes que se encuentran en un segundo plano (OHP) (Figura 7.16a). Al inicio del proceso M-H, el rápido incremento en la temperatura favorece la oxidación del hierro, permitiendo que los pares iónicos (FeSO_4^+ , FeHSO_4^{2+} , $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$) y los policationes ($\text{Fe}(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$) predominen en IHP (Figura 7.16b), mientras que los acuocomplejos $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ presentes en OHP son desprotonados y emigran a IHP en forma de hidroxicomplejos $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ (Figura 7.16c), convirtiéndose en ion específicos. Los electrones deslocalizado en la estructura gráfica y principalmente los pares de electrones libres presentes en los grupos superficiales oxigenados del carbón activado realizan un ataque nucleófilo sobre las iones específicos [30], eliminando H_2O y SO_4^{2-} (Figura 7.16d). Esto permitió el anclaje de las partículas de hierro al formar un enlace covalente con la superficie de carbón activado del tipo C-O-Fe. Las Figura 7.16(b-d) no muestra las especies de Mn, ya que no fue identificado durante la caracterización de Fe:Mn-2M. Cabe mencionar que el espesor de la triple capa eléctrica disminuyó debido al incremento en la fuerza iónica ($I = 12$), permitiendo una mayor interacción de los iones con la superficie.

3) Efecto de $\delta(\text{H}_2\text{O})$ en los iones metálicos. Adaptado de Jolivet et al., [30]

El primer paso en el crecimiento de un cristal se da por la neutralización de los acuocomplejos, los cuales forman hidroxicomplejos neutros nombrados hidróxidos $\text{M}(\text{OH})_z^0$. Si el hidróxido es inestable, se deshidratará espontáneamente para generar (oxi)hidróxidos $\text{MO}_x(\text{OH})_{z-2x}$ vía oxolación. La estabilidad de $\text{M}(\text{OH})_z^0$ está relacionada con la carga que generan las moléculas de agua, es decir, la carga parcial en el agua de algunos hidroxicomplejos neutros muestra que, entre más negativa sea $\delta(\text{H}_2\text{O})$, será más factible obtener el $\text{M}(\text{OH})_z^0$. Sin embargo, si $\delta(\text{H}_2\text{O})$ es mayor a cero, $\text{M}(\text{OH})_z^0$ será inestable y formará un $\text{MO}_x(\text{OH})_{z-2x}$ en solución acuosa (Tabla 7.6).



SCA: superficie del carbón activado; SE: superficie expuesta; IHP: plano interior de Helmholtz; OHP: plano exterior de Helmholtz; CD: capa difusa; TCE: Triple capa eléctrica.

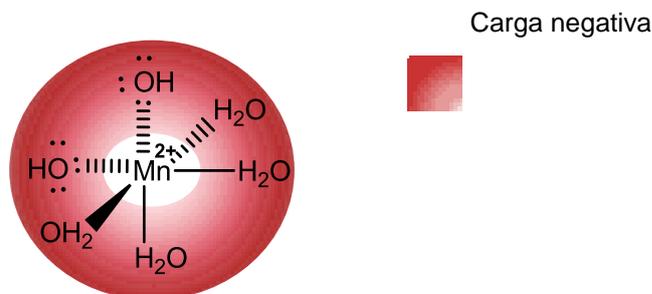
Figura 7.16.- Efecto de la triple capa eléctrica sobre las especies disueltas en solución de (a) Fe^{2+} y Mn^{2+} antes del proceso M-H; (b) cambio en las especies al oxidarse el Fe^{2+} a Fe^{3+} y (c) formación del hidroxicomplejo de las especies $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]$. (d) los grupos oxigenados del carbón activado tiene electrones libres

Resultados y Discusión

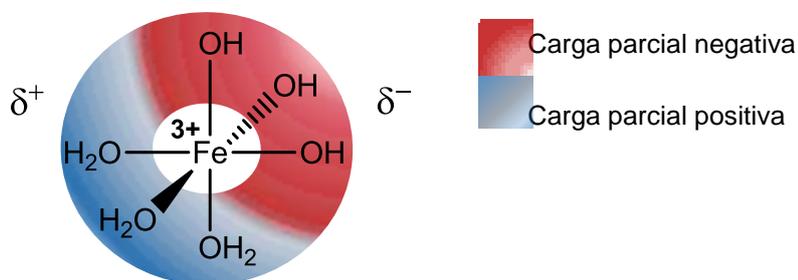
Tabla 7.6.- Carga parcial del agua en los hidróxidos presentes, adaptado de Jolivet et al., [30]

Hidróxido	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	Fases Formadas
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	-0.06	$\text{Mn}(\text{OH})_2$, MnO
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	-0.01	$\text{Fe}(\text{OH})_2$, FeO
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	+0.07	$\text{FeO}(\text{OH})$, Fe_2O_3

Usualmente, elementos con valencia +2, como el Mn, precipitan como hidróxidos, y aquellos con valencia +3, caso del Fe, forman (oxi)hidróxidos (la etapa final de su evolución es el óxido). Con base en lo anterior, si $\delta(\text{H}_2\text{O}) < 0$ en el hidroxicomplejo neutro, los ligandos (H_2O y OH^-) serán bastante negativos y por lo tanto débilmente polarizado por el catión, formando un $\text{Mn}(\text{OH})_2^0$ estable. Esto significa que el enlace metal-oxígeno será fuertemente iónico:



Por otro lado, si $\delta(\text{H}_2\text{O}) > 0$ el complejo $\text{Mn}(\text{OH})_2^0$ será inestable, permitiendo que el oxígeno de los hidroxiligandos se una covalentemente con el catión, formando un complejo altamente polarizado de la siguiente forma:



4) Proceso de propagación del (oxi)hidróxido de hierro

Una vez formados los hidroxicomplejos neutros, la condensación de hierro en solución iniciará a la par del proceso de nucleación en el carbón activado, ya

que sus hidroxicomplejos no son estables como especies monómeras debido a que $\delta(\text{H}_2\text{O}) > 0$, y tienden a propagarse mediante un mecanismo de oxolación. Como se observa en la Figura 7.17, el dipolo generado en los hidroxicomplejos permite un mayor acercamiento del tipo electrostático entre ellos, lo cual conlleva a favorecer el carácter nucleófilo de los grupos OH^- sobre el ion electrófilo Fe^{+3} de otro hidroxicomplejo, permitiendo la formación del oxoenlace (Fe-O-Fe), y eliminando agua. Un incremento en la naturaleza covalente del enlace favorece la formación de $\text{MO}_x(\text{OH})_{z-2x}$.

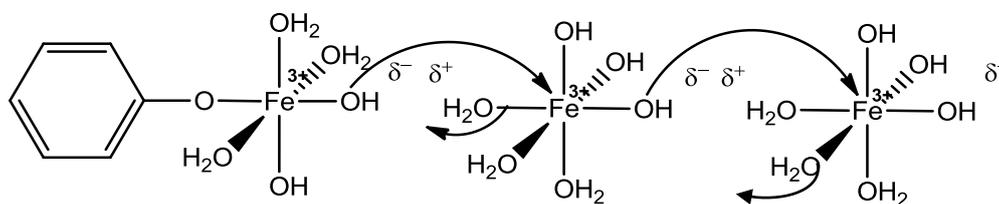


Figura 7.17.- Ataque nucleófilo en el proceso de oxolación.

5) Efecto del Mn(II) en el crecimiento del cristal de (oxi)hidróxido de hierro

Debido a su alta reactividad, los complejos de hierro condensan rápidamente y es difícil parar el proceso a nivel molecular [83]. Si bien las condiciones hidrotermales producen nanopartículas, varias metodologías han sido aplicadas para detener o controlar el crecimiento del cristal. Por un lado, Arcibar et al., [141] reportó la adición del ion fosfato como agente complejante, para reducir el tamaño de las partículas de hierro. Por otro lado, varios autores reportan la adición de iones Al [91], Mn [94], y Si [95] como agentes externos para controlar la morfología de los óxidos de hierro, sin embargo, el verdadero efecto de estos iones externos durante el crecimiento del cristal no ha sido explicado, por lo cual se sugiere el siguiente mecanismo: con base en lo establecido en el paso 3 y 4, el dipolo generado en los complejos de hierro (Figura 7.18) favoreció el crecimiento del cristal sobre el carbón activado, conservando el dipolo entre la parte catiónica del cristal (carga parcial positiva, rojo) y sus ligandos (carga parcial negativa, azul). Una vez presente este nuevo dipolo, se favorece la interacción electrostática entre la carga parcial positiva del cristal de hierro y los hidróxidos de manganeso, lo cual impide el crecimiento del cristal en este plano de interacción hierro-manganeso. Sin

embargo, la propagación del (oxi)hidróxido de hierro no es frenada en los planos donde esté presente la carga parcial negativa del cristal, debido a que los complejos de manganeso son repelidos. Lo anterior puede explicar la formación de las fibrillas interconectadas del material Fe:Mn-2M reportadas en las micrografías de la Figura 7.15. Asimismo, la ausencia de partículas de manganeso en el análisis del nuevo material adsorbente sugiere que las especies de Mn solamente son adsorbidas sobre el cristal durante el proceso M-H, pero son removidas durante los lavado del material con agua desionizada.

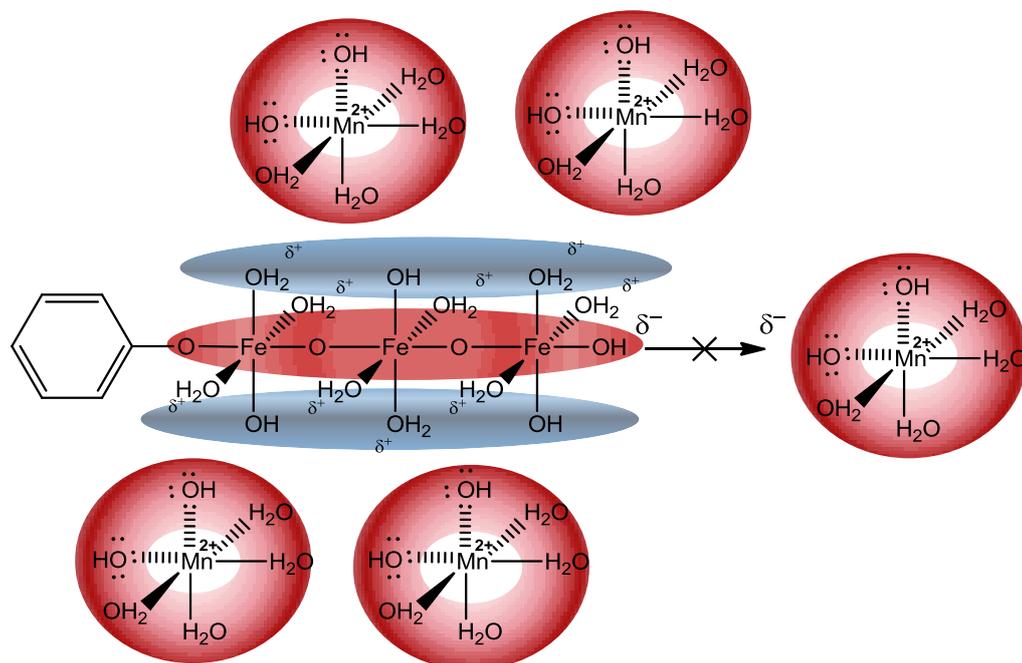


Figura 7.18.- Atracción y repulsión electrostática entre los hidroxicomplejos de manganeso y el óxido de hierro en el proceso de propagación.

Como se mencionó anteriormente los grupos oxigenados del carbón activado fungieron como centros de nucleación, sin embargo, los complejos $\text{Fe}(\text{OH})_2^{4+}$ y $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$ presentes en la capa difusa, o un poco más lejos de esta, también pueden desempeñarse como centros de nucleación para la propagación del cristal, ya que se comportan como $\text{MO}_x(\text{OH})_{z-2x}$. Estos complejos pueden ser responsables de los núcleos de hierro observados en los hábitos cristalinos en forma de erizo (Figura 7.14) y fibrillas interconectadas (Figura 7.15), los cuales no están anclados directamente en la superficie del carbón activado.

6) Crecimiento de Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

El proceso de cristalización de un sólido esta frecuentemente asociado con su estabilidad termodinámica [33]. La formación de Hematita en Fe:Mn-2M garantiza una mayor estabilidad del material después del proceso de adsorción de arsénico, debido a que la estructura cristalina no optará por cambiar de fase. Por otra parte, sin la presencia de un agente externo como el manganeso, el cristal de Hematita puede crecer en todas direcciones con respecto a su celda unitaria (Figura 7.19), formando clusters de partículas amorfas.

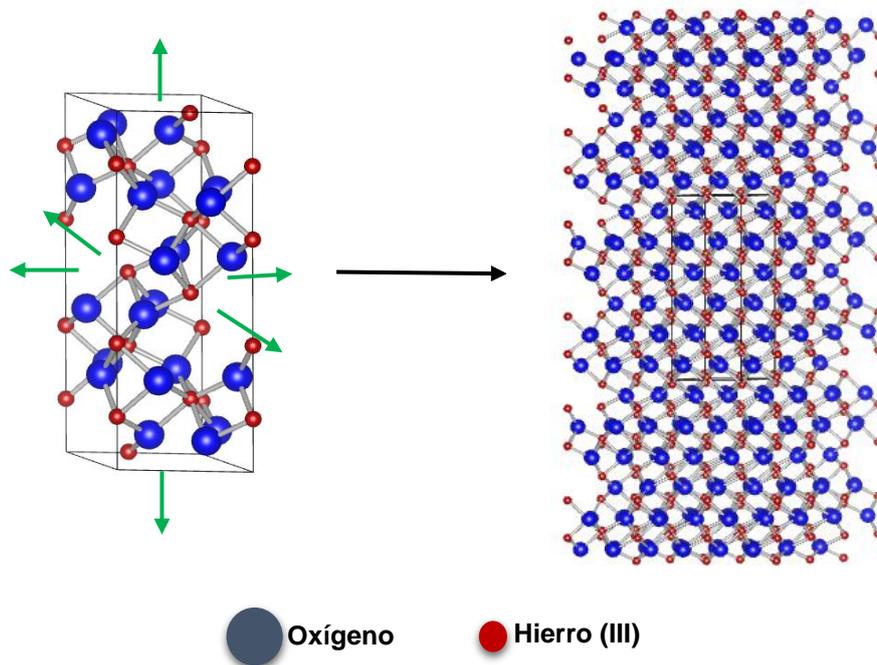


Figura 7.19.- (a) Celda unitaria de Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y (b) su extensión en tres dimensiones, indicando la formación de clusters de hierro.

Los picos de difracción más intensos (33° y 35°) observados en el difractograma de Fe:Mn-2M (Figura 7.9), revelaron el crecimiento de hematita en los planos cristalográficos (1 0 4) y (1 1 0), respectivamente. Por lo tanto, el efecto maclado observado en los hábitos con forma de fibrillas interconectadas (Figura 7.15) se pudo deber a que el ion Mn no interactuó con estos planos cristalográficos. Además, es importante mencionar que los planos (1 1 6), (0 2 4), (2 1 0) y (2 1 4) también se observan en XRD, aunque con muy baja intensidad.

Por medio del software VESTA (www.jp-minerals.org), el cual permite crear modelos estructurales, así como su densidad electrónica, fue posible generar los planos de la celda unitaria de Hematita mostrada en la Figura 7.21. Además, la Figura 7.20 ilustra un ejemplo de distribución de la densidad electrónica de hematita en el plano (1 0 4), donde las zonas rojas indican el área de mayor saturación electrónica, y las zonas de color azul corresponden al áreas de menor saturación electrónica. Esto con el objetivo de observar si el acomodo atómico y la distribución electrónica de los planos cristalográficos (1 0 4), (1 1 0) y (1 2 5) presentan un patrón que indique la razón por la cual el ion Mn no favoreció el crecimiento en los plano no indexados en XRD.

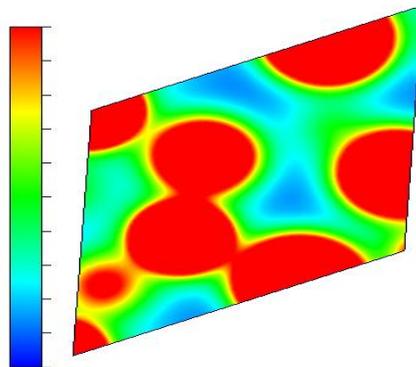


Figura 7.20.- Ilustración de la distribución de densidad electrónica del plano (1 0 4) en Hematita.

El plano (1 0 4) presentó una alta densidad electrónica generada por los átomos de hierro (Figura 7.21a), mientras que el plano (1 1 0) debe su densidad electrónica a los átomos de oxígeno (Figura 7.21b), asimismo, la distribución atómica en ambos planos es simétrica. Como se mencionó en la sección 7.1.5, el requerimiento esencial para el crecimiento de los hábitos cristalino en forma de erizos y fibrillas interconectadas mediante el maclado epitaxial, es el encuentro accesible entre los espacios interplanares de dos posibles fases presentes como hematita y goethita. Por lo tanto, los planos (1 0 4) y (1 1 0) al presentar una orientación definida y homogénea de átomos de hierro y oxígenos, respectivamente, pudieron tener una mayor interacción con el plano de otra fase o con hidroxicomplejos de hierro debido a que el patrón de densidad electrónica posiblemente generó una carga parcial negativa, impidiendo la atracción de complejos de manganeso. Por otra parte,

una representación del plano H(1 2 5) no indexado en el patrón de XRD, se muestra en la Figura 7.21c. A diferencia de los planos H(1 0 4) y H(1 1 0), el plano H(1 2 5) presentó una distribución electrónica heterogénea debido a la distribución asimétrica de los átomos superficiales, esto posiblemente generó zonas con carga parcial positiva, favoreciendo la atracción electrostática entre los complejos de Mn y el plano H(1 2 5), evitando así el crecimiento del cristal en este plano.

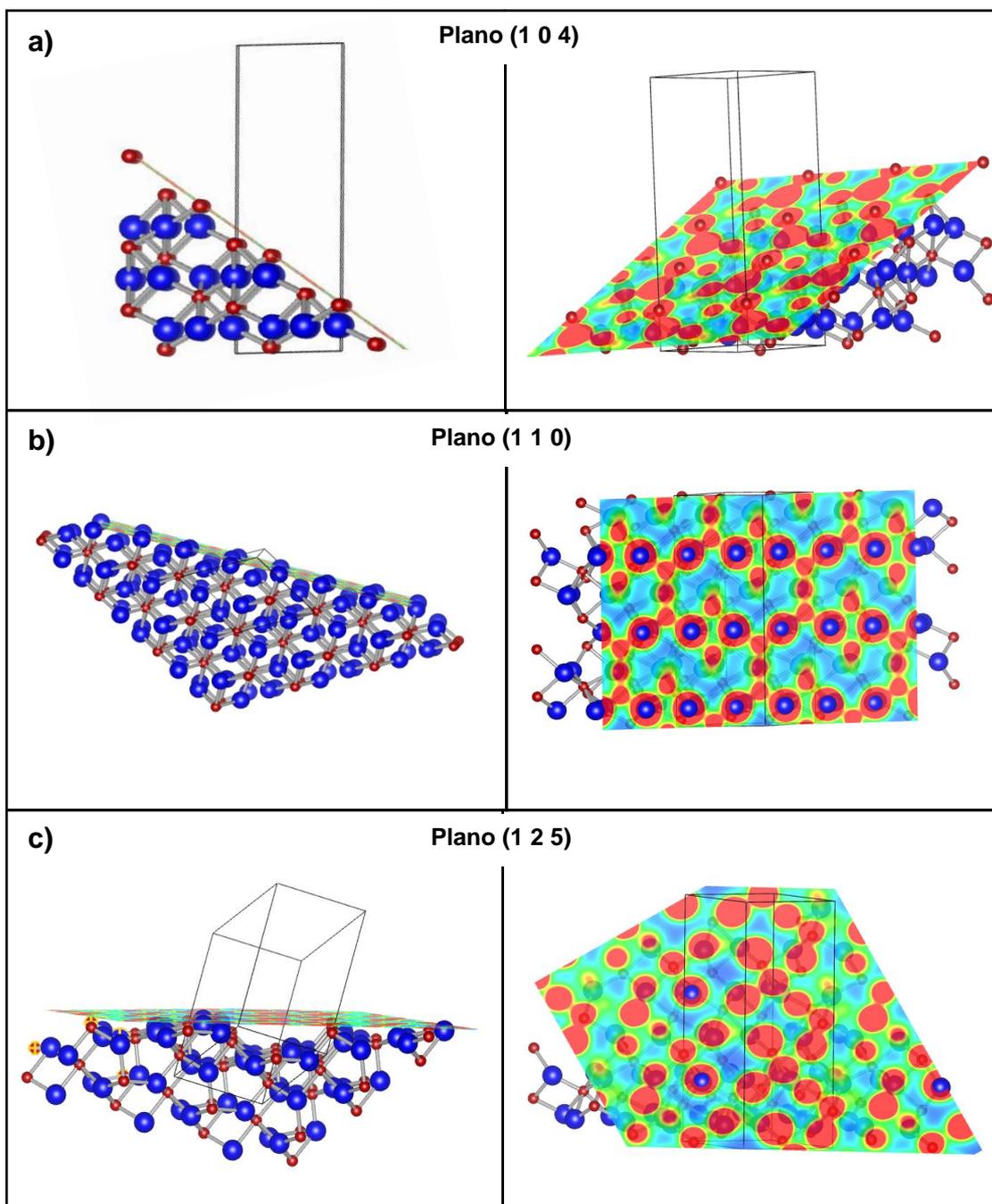


Figura 7.21.- Distribución atómica y electrónica de los planos cristalográficos de Hematita: (a) (1 0 4), (b) (1 1 0) y (c) (1 2 5).

7.3. Experimentos de adsorción

7.3.1. Capacidad de adsorción de arsénico sobre los materiales modificados

La Figura 7.22 muestra la capacidad de adsorción de arsénico sobre los materiales modificados a diferentes concentraciones de solución reactiva (Fe:Mn) y a tiempos de síntesis de 90 y 240 minutos. Los materiales sintetizados con una concentración 2 M de Fe:Mn presentaron una capacidad de adsorción de 5.9 y 6.2 mg g^{-1} para un tiempo de síntesis de 90 y 240 min, respectivamente. Estos resultados sugieren que la capacidad de adsorción depende de la concentración de Fe:Mn y no del tiempo de síntesis. Dhage et al., [128] reportaron que el proceso MH disminuye la cinética de reacción de uno a dos órdenes de magnitud comparada con procesos térmicos convencionales.

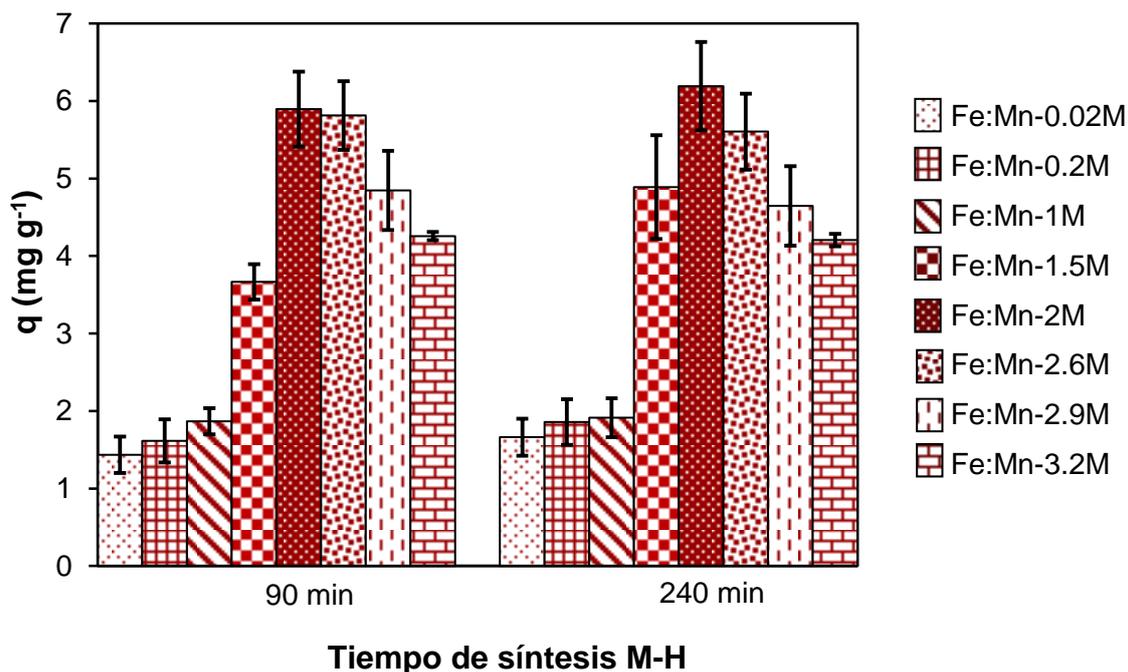


Figura 7.22.- Capacidad de adsorción de arsénico sobre carbón activado modificado con Fe:Mn a tiempos de síntesis de 90 y 240 min. Concentración inicial de 6 mgAs L^{-1} , pH 7 y 298 K

A concentraciones menores que 1.5 M de Fe:Mn las capacidades de adsorción fueron menores a 2 mg g^{-1} . Asimismo, la capacidad de adsorción de Fe:Mn-1.5M fue de 3.7 y 4.9 mg g^{-1} a 90 y 240 min, respectivamente. Esta diferencia

en la capacidad de adsorción se debió a un mayor %Fe presente en Fe:Mn-1.5M (ver Figura 7.4), el cual incrementó la densidad de sitios activos de adsorción (OH) expuestos. A bajas concentraciones de solución reactiva, la estabilidad de los iones en el bulk de la solución tal vez impidió una completa difusión en los poros, pero conforme incrementó la concentración de iones se generó una fuerza de empuje entre éstos, dando lugar a la difusión a nivel de ultramicroporo, el cual constituyó más del 90% de área específica del F400 (ver Figura 7.3). Los materiales Fe:Mn-2.6M, Fe:Mn-2.9M y Fe:Mn-3.2M presentaron una capacidad de adsorción menores que Fe:Mn-2M a 90 y 240 min. Este resultado se atribuyó a una sobresaturación de las especies de Fe y Mn (ver Tabla 7.5) presentes en las soluciones reactivas a concentraciones mayores que 2 M, durante el proceso M-H, lo cual redujo el área específica a nivel de ultramicroporo, el %Fe y los sitios activos de adsorción, en comparación al Fe:Mn-2M. La Tabla 7.7 muestra un comparativo de la capacidad de adsorción de arsénico sobre carbón activado modificado por varias metodologías de síntesis, observando que el material Fe:Mn-2M sintetizado a 90 min presentó la mayor capacidad de adsorción con un valor de 5.9 mg g^{-1} .

Tabla 7.7. Capacidad de adsorción de otros carbones activados modificados con (oxi)hidróxidos de hierro.

Adsorbente	C_e^* (mg L^{-1})	q^+ (mg g^{-1})	Método de síntesis	Referencia
CAG-Fe	5	0.03	Hidrólisis forzada	[8]
BPMnO ₂ -Fe	5	1.9	Impregnación	[136]
F400-Fe	5	3.2	Hidrólisis forzada	[112]
F400-M	0.5	0.8	Hidrólisis forzada	[114]
ACM	5	3.6	Hidrólisis forzada	[116]
Fe:Mn-2M	6	5.9	Microondas hidrotermal	Este trabajo

*Concentración de arsénico residual en el equilibrio

+Capacidad de adsorción de arsénico

La Figura 7.23 muestra la capacidad de adsorción de arsénico sobre carbón activado modificado y sin modificar, con un tiempo de síntesis de 90 min. Los materiales F400 y Mn-F400 2M presentaron capacidades de adsorción similares, con un valor de 1.8 y 2.1 mg g^{-1} , respectivamente. Esto se debe a

que el %Cenizas (ver Tabla 7.2) y la distribución incremental en el volumen de poro (ver Figura 7.2) son parecidas en ambos materiales. Ajith et al., [27] reportaron capacidades de adsorción similares para carbón activado modificado con Mn(II).

La capacidad de adsorción de Fe-F400 2M (3.4 mg g^{-1}) fue mayor a Fe-F400 1M (2.9 mg g^{-1}), debido a una mayor cantidad de moles de hierro en la solución reactivas, la cual incrementó la fuerza motriz de los iones en la estructura porosa del carbón activado durante el proceso M-H, favoreciendo el anclaje de una mayor cantidad de partículas de hierro en Fe-F400 2M. Arcibar-Orozco et al., [115] reportaron una capacidad de adsorción de arsénico (3.6 mg g^{-1} a $C_e = 5 \text{ ppm}$ y 298 K) similar a Fe-F400 2M. Por otra parte, el efecto sinérgico que se observa al mezclar 1 mol Fe L^{-1} con 1 mol Mn L^{-1} en la solución reactiva del material Fe:Mn-2M, es reflejado en un material con una capacidad de adsorción de arsénico mayor que Fe-F400 2M y Fe-F400 1M. Algunos autores han reportado que el ion Mn afecta la estructura cristalina del (oxi)hidróxido de hierro, favoreciendo un incremento en su área específica y por consiguiente en la cantidad de sitios activos, lo cual favorece una mayor capacidad de adsorción de arsénico [95].

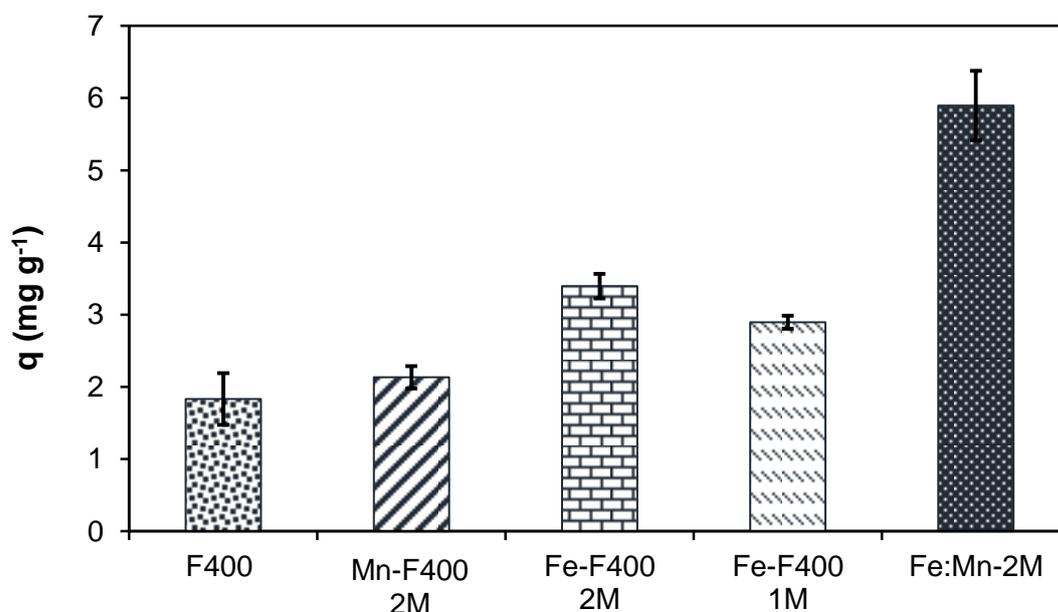


Figura 7.23.- Capacidad de adsorción de arsénico en Fe:Mn-2M y sus respectivos blancos a tiempo de síntesis de 90 min. Concentración inicial de arsénico 6 mg L^{-1} , pH 7 y 298 K .

7.3.2. Efecto del pH en la capacidad de adsorción

La Figura 7.24 muestra la distribución de carga para Fe:Mn-2M en presencia y ausencia de arsénico. El pH_{PZC} para Fe:Mn-2M fue de 4.6, sin embargo, posterior al proceso de adsorción de arsénico a concentración de inicial de 6 mgAs L^{-1} a 298 K, el pH_{PZC} llegó a ser más positivo, incrementando su valor a 4.91. Estudios de química superficial de óxidos metálicos, reportan una reducción en el pH_{PZC} , después del proceso de adsorción de aniones debido a una interacción específica por intercambio de ligandos [62], sin embargo, este comportamiento es muy diferente para materiales heterogéneos con diferentes grupos funcionales superficiales, como es el caso del carbón activado, donde el posterior al proceso de adsorción el pH_{PZC} incrementa por una reducción en la densidad de grupos oxigenados ácidos, principalmente grupos carboxílicos ($\text{pK}_a < \text{pH}_{\text{PZC}}$ de Fe:Mn-2M).

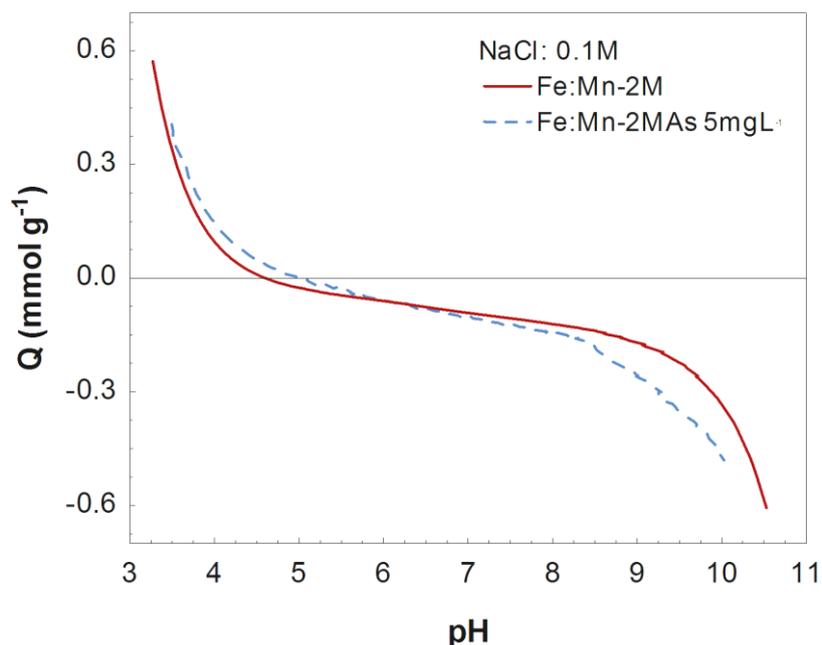


Figura 7.24.- Distribución de carga superficial en función del pH a 298 K en ausencia y presencia de 6 mgAs L^{-1} , usando NaCl 0.1 M como soporte electrolítico.

La Figura 7.25 muestra los cambios en la química superficial de Fe:Mn-2M posterior al proceso de adsorción de arsénico. Se corroboró que el incremento en el pH_{PZC} se debió a la reducción en los picos correspondientes al pK_a de grupos carboxilos, lactónicos y fenólicos. Este resultado sugiere que los grupos oxigenados ácidos del carbón activado también juegan un papel importante en

la adsorción de arsénico. Además, la reducción de $0.044 \text{ mmol g}^{-1}$ en la densidad de los grupos fenólicos se atribuyó principalmente al intercambio de ligando entre los oxianiones de arsénico y los grupos OH superficiales del (oxi)hidróxido de hierro durante la adsorción, aunque la contribución de grupos fenólicos del carbón activado no debe ser descartada.

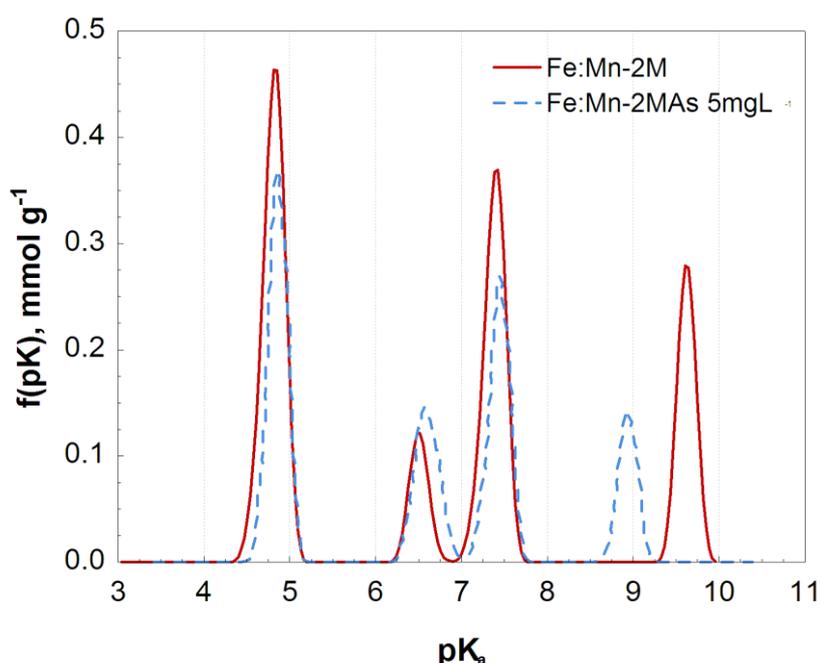


Figura 7.25.- Distribución de pK_a de Fe:Mn-2M en función del pH a 298 K en ausencia y presencia de 6 mgAs L^{-1} usando NaCl 0.1 M como soporte electrolítico.

El proceso de adsorción de arsénico se realizó a pH 7. Como se mencionó en la sección 7.1.3, la carga superficial del Fe:Mn-2M bajo estas condiciones presenta una carga superficial predominantemente negativa debido a una mayor densidad de grupos ácidos presentes en la superficie del material. Sin embargo, el proceso de adsorción de arsénico en Fe:Mn-2M a pH 7 estuvo controlado principalmente por la química superficial de las partículas de hierro, FeOH y FeOH_2^+ , ancladas en el carbón activado (Figura 7.26). Con base a los valores de pK_a de estas especies de hierro, se puede deducir que a pH 7 el 75% del proceso de adsorción, sin considerar la contribución del carbón activado, se llevó a cabo por un intercambio de ligandos entre la especie FeOH y los oxianiones de arsénico, mientras el otro 25% estuvo controlado por la atracción electrostática de la especie FeOH_2^+ y los oxianiones de arsénico.

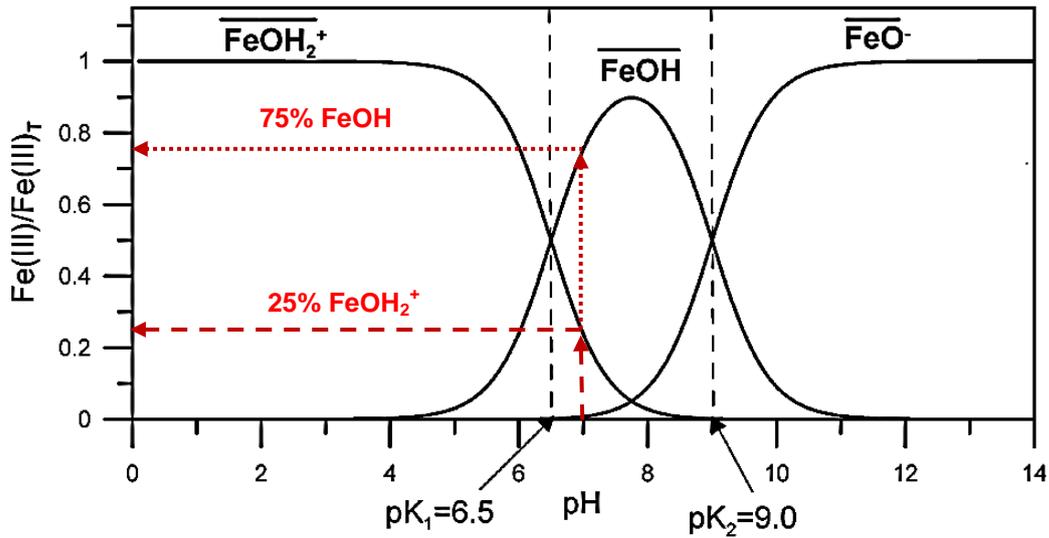


Figura 7.26.- Distribución de grupos funcionales superficiales de las partículas de (oxi)hidróxido de hierro con respecto al pH.

Para ilustrar lo anterior, la Figura 7.27 muestra las posibles interacciones entre arsénico y (oxi)hidróxidos de hierro: complejos bidentados binuclear y monodentados mononuclear, este último no es muy común [98], además de interacciones electrostáticas.

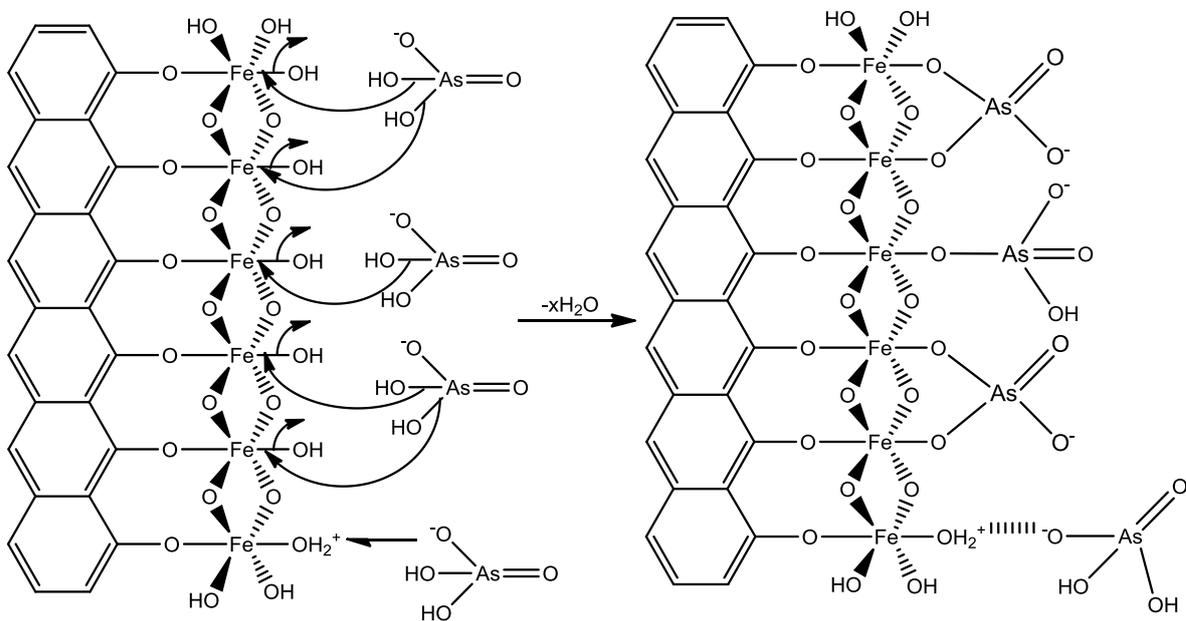


Figura 7.27.- Mecanismo de adsorción por intercambio de ligando formando complejos de esfera de interna, así como interacciones electrostáticas de las especies protonadas del adsorbente con el oxianión de As(V).

La Figura 7.28 muestra el efecto del pH en la capacidad de adsorción de arsénico para F400 y Fe:Mn-2M. La mayor capacidad de adsorción del F400 a concentración inicial de arsénico de 2.5 mg L^{-1} y 298 K, se presentó a pH 5 (1.52 mg g^{-1}). Siendo las atracciones de carácter electrostático el principal mecanismo de adsorción para el F400, la especie de arsénico H_2AsO_4^- presente en solución a pH 5 fue altamente atraída por los grupos funcionales protonados del carbón activado. Sin embargo, conforme incrementó el pH en solución la densidad de grupos protonados del carbón activado disminuyó al acercarse al pH_{PZC} de F400 (9.02), reduciendo la atracción electrostática con las especies de arsénico presentes y por consiguiente la capacidad de adsorción. Por otra parte, Fe:Mn-2M presentó un incremento en la capacidad de adsorción directamente proporcional al pH en solución, mostrando la mayor capacidad de adsorción a pH 9 (2.7 mg g^{-1}). A pH 5 la capacidad de adsorción de Fe:Mn-2M fue similar a F400 debido a que el 95% de los (oxi)hidróxidos de hierro en Fe:Mn-2M estaban presentes como FeOH_2^+ (ver Figura 7.26), atrayendo electrostáticamente a la especie H_2AsO_4^- , sin embargo, a pH 9 los sitios de adsorción de Fe:Mn-2M estuvieron presentes en un 50% por la especie FeOH y el otro 50% por FeO^- , los cuales forman complejos de esfera interna principalmente con la especie HAsO_4^{2-} .

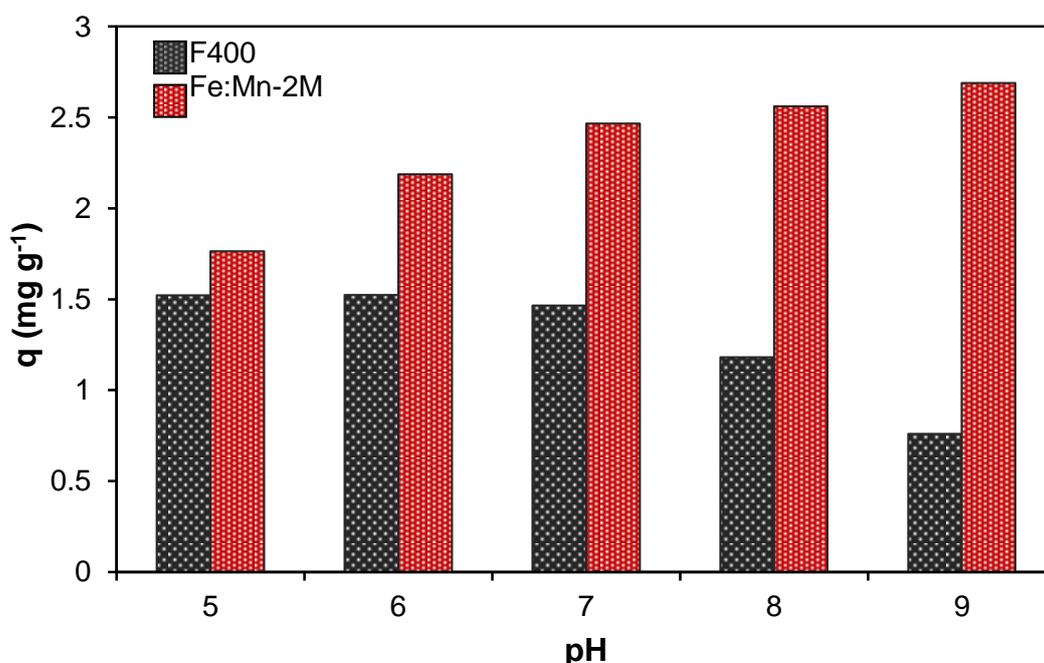


Figura 7.28.- Efecto del pH en la capacidad de adsorción de As(V) del F400 y Fe:Mn-2M a una concentración inicial de 2.5 mg L^{-1} y 298 K.

7.3.1. Isotherma de adsorción

En la Figura 7.29 se muestran las isothermas de adsorción de arsénico de F400, Mn-F400, Fe-F400 y Fe:Mn-2M. Los modelos de Langmuir y Freundlich descritos por las ecuaciones 2.6 y 2.7, respectivamente (ver sección 2.5.4), fueron ajustados a los datos de equilibrio de adsorción. Las líneas en la gráfica corresponden al modelo de Langmuir, el cual presentó el mejor ajuste matemático al describir mejor los datos experimentales de todos los materiales, con base al más alto coeficiente de correlación (R^2). Los parámetros de la isoterma de Langmuir y Freundlich, así como su coeficiente de correlación, fueron calculados por regresión lineal a través del software STATISTICA 10.0 (Tabla 7.8).

Tabla 7.8.- Parámetros de la isoterma de Langmuir y Freundlich para la adsorción de As(V) en los carbones activados modificados y sin modificar a pH 7 y 298 K.

Muestra	Langmuir			Freundlich		
	q_{\max}^a (mg g^{-1})	b^b (L mg^{-1})	R^{2*}	k_f^c	n^d	R^{2*}
F400	1.99	5.39	0.95	1.60	0.36	0.89
Mn-F400	1.49	8.13	0.97	1.32	0.33	0.93
Fe-F400	3.55	2.73	0.97	2.40	0.46	0.93
Fe:Mn-2M	4.96	5.34	0.97	3.87	0.43	0.94

^a máxima capacidad de adsorción

^b Constante de adsorción de Langmuir

^c Constante de adsorción de Freundlich

^d Intensidad de adsorción de Freundlich

* Coeficiente de correlación

Si bien estos modelos sólo indican parámetros de ajuste, su interpretación es congruente, al indicar la formación de una monocapa de moléculas de arseniato sobre la superficie de los carbones activados modificados y sin modificar. La presencia de esta monocapa se debe a la formación de un enlace químico entre el adsorbato y adsorbente, el cual forma un complejo de esfera interna mediante el intercambio de ligandos. Además, el parámetro q_{\max} de Langmuir se puede interpretar como la máxima cobertura para la formación de esta monocapa. Por lo tanto, es posible determinar el número de moléculas de arseniato que fueron adsorbidas por cada material, así como el área cubierta por estas moléculas. Para realizar este cálculo fue necesario contemplar el número de Avogadro ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), la masa molecular del arseniato

(139.92 mg mmol⁻¹), la masa del adsorbente usada en los experimentos de adsorción (0.03 g) y el radio iónico de la molécula de arseniato solvatada (4.2×10^{-10} m). En la Tabla 7.9 se observa que el área para llevar a cabo la adsorción en los 0.03 g de los materiales F400, Mn-F400, Fe-F400 y Fe:Mn-2M fue 23.29, 23.89, 21.10 y 22.05 m², respectivamente. Además, suponiendo una geometría circular de la molécula de arseniato solvatada y considerando su radio iónico, se calculó el área de una molécula de arseniato, siendo de 5.54×10^{-19} m². Por lo tanto, teóricamente es posible asumir que el área de adsorción de los materiales F400, Mn-F400, Fe-F400 y Fe:Mn-2M puede ser completamente cubierta por 4.20×10^{19} , 4.31×10^{19} , 3.81×10^{19} y 3.98×10^{19} moléculas, respectivamente, sin embargo, es importante considerar que no toda el área de los materiales adsorbentes es afín al arsénico. Por otra parte, con base en los datos experimentales se obtuvo que por m² de los materiales F400, Mn-F400, Fe-F400 y Fe:Mn-2M fue posible adsorber 1.10×10^{16} , 0.81×10^{16} , 2.17×10^{16} y 2.90×10^{16} moléculas, respectivamente (Tabla 7.10). Asimismo, considerando el valor de la máxima capacidad de adsorción de cada adsorbente (q_{\max}), se determinó la cantidad total de moléculas adsorbidas por F400, Mn-F400, Fe-F400 y Fe:Mn-2M, así como el área cubierta por estas moléculas al sugerir la formación de una monocapa en la superficie de los materiales: estos valores fueron 2.57×10^{17} , 1.92×10^{17} , 4.58×10^{17} y 6.40×10^{17} moléculas, y 0.142, 0.107, 0.254 y 0.355 m², respectivamente. Con base en los resultados anteriores es posible asumir que la monocapa de moléculas de arsénico no cubrió más del 1.6% del área específica expuesta, siendo Fe:Mn-2M el material con mayor cobertura de moléculas de arseniato adsorbidas. Considerando que el Fe:Mn-2M contiene 3.46% de hierro y que las nanopartículas de este metal proporcionan los sitios específicos de adsorción, es posible asumir que las moléculas de arseniato fueron adsorbida principalmente sobre el área donde se encontraban los (oxi)hidróxidos de hierro. Además, la mayor cantidad de moléculas de arsénico adsorbidas por Fe:Mn-2M es consecuencia de que este material presentó un contenido de hierro mayor que los otros materiales (ver sección 7.1.2), pero la principal contribución puede ser atribuida a su morfología cristalina, donde las fibrillas interconectadas (ver Figura 7.15) expusieron una mayor concentración de

(oxi)hidróxidos de hierro para la adsorción de arsénico. Con base en la caracterización de F400, Mn-F400, Fe-F400 y Fe:Mn-2M reportada en la sección 7.1, es importante resaltar que el área específica, el contenido de hierro, el pH_{PZC} y la morfología cristalina influyeron en la capacidad de adsorción de los materiales.

Tabla 7.9.- Cantidad de moléculas de arseniato requeridas para cubrir el área específica disponible en los carbones activados modificados y sin modificar.

Material	q_{max}^a ($mg\ g^{-1}$)	S_{BET}^b ($m^2\ g^{-1}$)	Área de adsorción (m^2)	moléculas adsorbidas teóricas ($\times 10^{19}$)
F400	1.99	776.4	23.29	4.20
Mn-F400	1.49	796.46	23.89	4.31
Fe-F400	3.55	703.39	21.10	3.81
Fe:Mn-2M	4.96	734.85	22.05	3.98

^a máxima capacidad de adsorción

^b área específica determinada por la ecuación BET

Tabla 7.10.- Área cubierta por las moléculas adsorbidas en los carbones activados modificados y sin modificar.

Material	mmoles m^{-2} ($\times 10^{-5}$)	moléculas m^{-2} ($\times 10^{16}$)	moléculas adsorbidas experimentales ($\times 10^{17}$)	Cobertura de moléculas (m^2)
F400	1.83	1.10	2.57	0.142
Mn-F400	1.34	0.81	1.92	0.107
Fe-F400	3.61	2.17	4.58	0.254
Fe:Mn-2M	4.82	2.90	6.40	0.355

La capacidad de adsorción de F400 mostrada en la Figura 7.29 se debe a su origen bituminoso, el cual involucró la presencia de óxidos metálicos tales como Al, Si, Mn y Fe, siendo afines al arsénico. El carbón activado modificado con manganeso (Mn-F400) mostró una capacidad de adsorción menor que el F400 ($q_{max} = 1.49\ mg\ g^{-1}$), a pesar de que el área específica de Mn-F400 ($796.49\ m^2\ g^{-1}$) fue mayor que la del F400 ($776.40\ m^2\ g^{-1}$), pese a esto, el mayor contenido de hierro en F400 fue el factor determinante en la capacidad de adsorción. Hristovski et al., [114] reportaron que conforme incrementa el

contenido de hierro en los carbones activados, la capacidad de adsorción incrementa. Además, los grupos fenólicos presentes en la periferia de las láminas gráficas de Mn-F400 ($0.045 \text{ mmol g}^{-1}$) son menos afín al arsénico que los sitios activos del tipo Fe-OH. Asimismo, los grupos fenólicos presentes en F400 ($0.0028 \text{ mmol g}^{-1}$) son parte de los sitios de adsorción del tipo C-OH y Fe-OH, sin embargo su mayor capacidad de adsorción en comparación a Mn-F400 sugiere que la mayor concentración de sitios activos es del tipo Fe-OH.

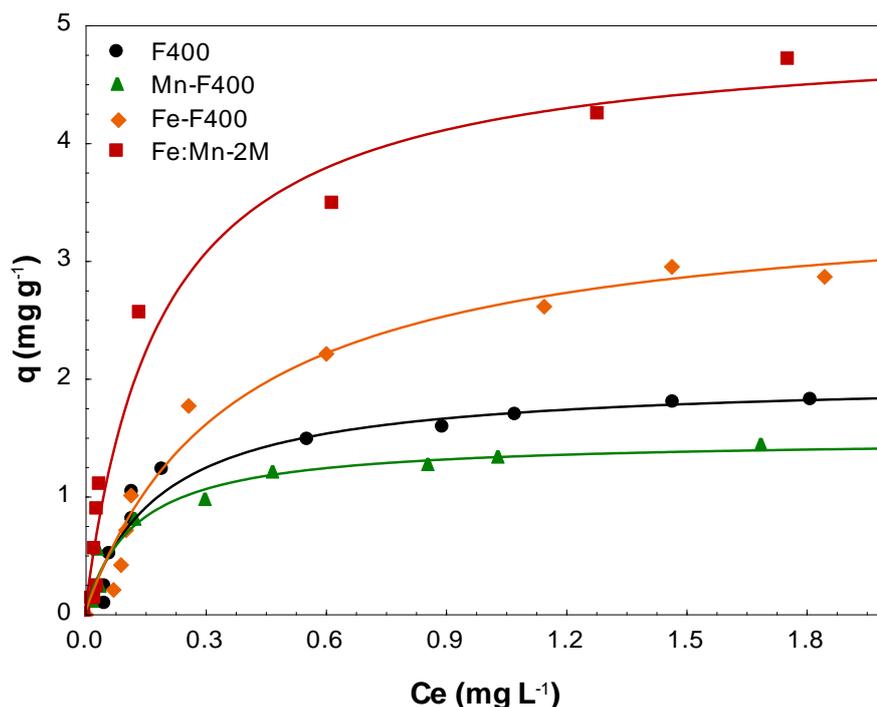


Figura 7.29.- a) Isoterma de adsorción de As (V) de los carbones activados modificados y sin modificar a pH 7 y 298 K y pH 7.

A partir de las isoterma de adsorción, se determinó que el material Fe:Mn-2M presentó la máxima capacidad de adsorción, a pH 7, 298 K y $C_e = 1.8 \text{ mg L}^{-1}$, con un valor de q_{max} de 4.96 mg g^{-1} mientras que F400 y Fe-F400 únicamente alcanzaron 1.99 y 3.55 mg g^{-1} , respectivamente. Por lo tanto, el incremento en la capacidad de adsorción de Fe:Mn-2M fue de 1.3 y 2.5 veces mayor que F400 y Fe-F400, respectivamente. Por otra parte, aunque el pH_{PZC} de Fe-F400 y Fe:Mn-2M fue similar, la capacidad de adsorción fue diferente debido a la influencia del área específica, el contenido de hierro y la morfología cristalina. Fe:Mn-2M presentó el mayor contenido de hierro (3.46 %), así como una mayor área específica ($734.85 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) que Fe-400, asimismo, los (oxi)hidróxidos de

hierro en forma de fibrillas interconectadas permitieron la mayor capacidad de adsorción de arsénico. Además, al ser mayor el pH de adsorción (pH 7) que el pH_{PZC} de Fe:Mn-2M (4.61), éste presentó una superficie cargada predominantemente negativa (ver sección 7.1.3), sin embargo, la mayor capacidad de adsorción de Fe:Mn-2M sugiere que el intercambio de ligandos entre las especies de hierro y las de arsénico no se impide por las repulsión electrostática entre el carbón activado y el adsorbato.

7.4.3. Cinética de adsorción

El estudio de la cinética de adsorción se realizó con la finalidad de evaluar la velocidad de adsorción de arsénico, así como el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. La Figura 7.30 muestra la cinética de adsorción de arsénico sobre F400, Mn-F400, Fe-F400 y Fe:Mn-2M. El material Fe:Mn-2M presentó la cinética de adsorción más rápida en los primeros 60 min al remover 40% de la concentración inicial de arsénico, mientras que F400, Mn-F400 y Fe-F400 removieron 37, 18 y 30%, respectivamente. La cinética de adsorción del Fe:Mn-2M continuó siendo la más rápida a un tiempo de 5 h removiendo el 82% de la concentración inicial de arsénico. Además, a partir de este tiempo la cinética de adsorción del Fe-F400 fue mayor que la del F400 al remover 7% más arsénico en 5 h. A tiempos menores de 5 h el F400 presentó un cinética de adsorción ligeramente más rápida que la del Fe-F400 debido, posiblemente, una menor obstrucción de poros, sin embargo posterior a las 5 h, la cinética de adsorción del Fe-F400 es más rápida debido a una mayor densidad de sitios específicos. Al hacer un análisis detallado en la Figura 7.30 es posible observar que la cinética de adsorción para Fe:Mn-2M presentó la velocidad de remoción más rápida en todos los tiempo evaluados en comparación a los otros materiales. Sin embargo, las cinéticas se consideraron lentas debido a que se necesitaron 10 h para que los materiales alcanzaran el equilibrio, a excepción del F400 el cual requirió la mitad de tiempo para alcanzarlo. Estos resultados también pueden ser atribuidos a la amplia presencia de ultramicroporos en los materiales (ver Tabla 7.1), dando como resultado una difusión restrictiva. La cinética de adsorción de arsénico para Mn-F400 presentó las velocidades más lentas a tiempos menores de 700 min, posterior a este tiempo su velocidad de remoción fue parecida a la del F400.

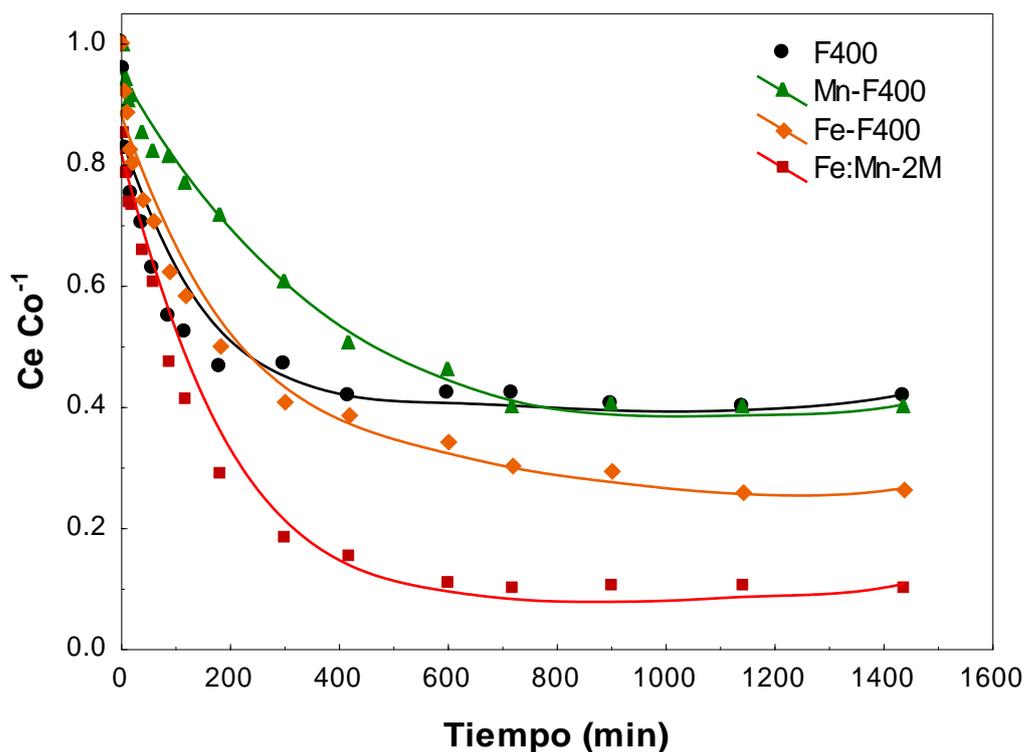


Figura 7.30.- Cinética de adsorción de arsénico de los carbones activados modificados y sin modificar, empleando una concentración inicial de 2.5 mgAs L^{-1} a pH 7 y 298 K.

Con base en el comportamiento de las cinéticas de adsorción es posible sugerir que la difusión intraparticular fue el factor determinante en la cinética de adsorción, debido al elevado volumen de microporos de los carbones activados (ver Figura 7.2). Sin embargo, no se puede concluir debido a que se necesitan más estudios de cinética que involucren la aplicación de modelos difusionales.

8. Conclusiones

El proceso M-H permite anclar satisfactoriamente (oxi)hidróxidos de hierro sobre la superficie del carbón activado a tiempo de síntesis de 90 min, obteniendo un materiales con un contenido de hierro de 3.46% y un área específica de $734.85 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

La presencia de Mn durante el proceso M-H permite incrementar el contenido de hierro en el carbón activado de 0.41 a 3.46% y por consiguiente aumentar la densidad de grupos fenólicos hasta en 0.08 mmol g^{-1} .

La presencia del ion Mn(II) durante la síntesis de (oxi)hidróxidos de hierro reduce el tamaño de partículas de hierro ancladas en la superficie del carbón activado hasta 30 nm, además controla la morfología de los (oxi)hidróxido de hierro al formar hábitos cristalinos en forma de estrella, cuasi-esfera, erizo y fibrillas interconectadas, los cuales permiten obtener material con un alta capacidad de adsorción.

El mecanismo propuesto para la síntesis y anclaje de (oxi)hidróxidos de hierro bajo la influencia de Mn(II), indica que la presencia de este último en solución acuosa forma un hidroxicomplejo estable con carga negativa, mientras la inestabilidad del hidroxicomplejo de Fe(III) genera un dipolo y lo polimeriza mediante un proceso de oxolación. La internación electrostática entre estos dos complejos restringe el crecimiento en ciertas caras del cristal de hierro, generando diferentes hábitos cristalinos.

La Difracción de Rayos-X revela la presencia de Goethita y Hematita, siendo las fases termodinámicamente más estables de hierro.

Las condiciones de síntesis a concentración 2M de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}:\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, tiempo de síntesis de 90 min y temperatura de 423 K, permiten obtener un material (Fe:Mn-2M) con una capacidad de adsorción de arsénico (5.9 mg g^{-1}) mayor a otros carbones activado modificados con (oxi)hidróxidos de hierro reportados en la literatura.

El modelo de Langmuir presenta el mejor ajuste a los datos experimentales de las isothermas de adsorción de los carbones activados modificados y sin modificar

La capacidad de adsorción de arsénico aumentó hasta 2.7 mg g^{-1} al incrementar el pH a 9 en la solución de arsénico, ya que las especies FeOH y FeO^- favorecen el intercambio de ligandos con el ion HAsO_4^{2-} .

9.-Perspectivas

Mejorar las condiciones de síntesis al realizar un diseño de experimento que permita acortar el tiempo de síntesis y reducir la temperatura, además de disminuir la concentración de sales precursoras y la relación molar de Fe/Mn, para poder escalar la síntesis de estos materiales a nivel industrial y si es posible mejorara su capacidad de adsorción.

Usar un microondas diseñado para la síntesis de óxidos cerámicos, el cual permita controlar la presión y la potencia aplicadas en el proceso M-H, esto con el objetivo de tener un mayor control en la morfología de los óxidos cerámicos.

Es importante realizar más estudios de adsorción en donde se evalué el efecto de la temperatura y del pH en las isothermas de adsorción, así como el efecto de contraiones en solución.

Es importante realizar más estudios cinéticos y el ajuste de sus datos experimentales por medio de modelos empíricos y difusional, con el objetivo de evaluar cuáles son los factores que restringen el proceso de adsorción. Además, realizar experimentos en columnas de lecho empacado con estos nuevos adsorbentes para su posterior aplicación en sistemas de tratamiento de agua potable.

10. Bibliografía

- [1] B. K. Mandal and K. T. Suzuki, "Arsenic round the world: a review," *Talanta*, vol. 58, no. 1, pp. 201–235, 2002.
- [2] N. Chakrabarty, *Arsenic Toxicity: Prevention and Treatment*. CRC Press, 2015.
- [3] J. Matschullat, "Arsenic in the geosphere—a review," *Sci. Total Environ.*, vol. 249, no. 1, pp. 297–312, 2000.
- [4] 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*, vol. 217, no. 1–3, pp. 139–166, Nov. 2007.
- [5] P. L. Smedley and D. G. Kinniburgh, "A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters," *Appl. Geochem.*, vol. 17, no. 5, pp. 517–568, May 2002.
- [6] B. Daus, R. Wennrich, and H. Weiss, "Sorption materials for arsenic removal from water:," *Water Res.*, vol. 38, no. 12, pp. 2948–2954, Jul. 2004.
- [7] D. Mohan and C. U. Pittman, "Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review," *J. Hazard. Mater.*, vol. 142, no. 1–2, pp. 1–53, Apr. 2007.
- [8] V. Fierro, G. Muñiz, G. Gonzalez-Sánchez, M. L. Ballinas, and A. Celzard, "Arsenic removal by iron-doped activated carbons prepared by ferric chloride forced hydrolysis," *J. Hazard. Mater.*, vol. 168, no. 1, pp. 430–437, Aug. 2009.
- [9] J. M. Rosas-Castor, J. L. Guzmán-Mar, J. M. Alfaro-Barbosa, A. Hernández-Ramírez, I. N. Pérez-Maldonado, A. Caballero-Quintero, and L. Hinojosa-Reyes, "Evaluation of the transfer of soil arsenic to maize crops in suburban areas of San Luis Potosi, Mexico," *Sci. Total Environ.*, vol. 497–498, pp. 153–162, Nov. 2014.
- [10] 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.
- [11] C. K. Jain and I. Ali, "Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques," *Water Res.*, vol. 34, no. 17, pp. 4304–4312, 2000.

- [12] V. K. Sharma and M. Sohn, "Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation," *Environ. Int.*, vol. 35, no. 4, pp. 743–759, May 2009.
- [13] T. R. McClintock, Y. Chen, J. Bundschuh, J. T. Oliver, J. Navoni, V. Olmos, E. V. Lepori, H. Ahsan, and F. Parvez, "Arsenic exposure in Latin America: Biomarkers, risk assessments and related health effects," *Sci. Total Environ.*, vol. 429, pp. 76–91, Jul. 2012.
- [14] J. Bundschuh, M. I. Litter, F. Parvez, G. Román-Ross, H. B. Nicolli, J.-S. Jean, C.-W. Liu, D. López, M. A. Armienta, L. R. G. Guilherme, A. G. Cuevas, L. Cornejo, L. Cumbal, and R. Toujaguez, "One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries," *Sci. Total Environ.*, vol. 429, pp. 2–35, Jul. 2012.
- [15] C. Ferreccio, C. González, V. Milosavljevic, G. Marshall, A. M. Sancha, and A. H. Smith, "Lung cancer and arsenic concentrations in drinking water in Chile," *Epidemiology*, vol. 11, no. 6, pp. 673–679, 2000.
- [16] N. Saint-Jacques, L. Parker, P. Brown, and T. J. Dummer, "Arsenic in drinking water and urinary tract cancers: a systematic review of 30 years of epidemiological evidence," *Env. Health*, vol. 13, p. 44, 2014.
- [17] E. Bustaffa, A. Stoccoro, F. Bianchi, and L. Migliore, "Genotoxic and epigenetic mechanisms in arsenic carcinogenicity," *Arch. Toxicol.*, vol. 88, no. 5, pp. 1043–1067, May 2014.
- [18] M. F. Hughes, "Arsenic toxicity and potential mechanisms of action," *Toxicol. Lett.*, vol. 133, no. 1, pp. 1–16, 2002.
- [19] M. Vaclavikova, G. P. Gallios, S. Hredzak, and S. Jakabsky, "Removal of arsenic from water streams: an overview of available techniques," *Clean Technol. Environ. Policy*, vol. 10, no. 1, pp. 89–95, Feb. 2008.
- [20] M. I. Litter, M. T. Alarcón-Herrera, M. J. Arenas, M. A. Armienta, M. Avilés, R. E. Cáceres, H. N. Cipriani, L. Cornejo, L. E. Dias, A. F. Cirelli, E. M. Farfán, S. Garrido, L. Lorenzo, M. E. Morgada, M. A. Olmos-Márquez, and A. Pérez-Carrera, "Small-scale and household methods to remove arsenic from water for drinking purposes in Latin America," *Sci. Total Environ.*, vol. 429, pp. 107–122, Jul. 2012.

- [21] A. H. Malik, Z. M. Khan, Q. Mahmood, S. Nasreen, and Z. A. Bhatti, "Perspectives of low cost arsenic remediation of drinking water in Pakistan and other countries," *J. Hazard. Mater.*, vol. 168, no. 1, pp. 1–12, Aug. 2009.
- [22] B. Han, T. Runnells, J. Zimbron, and R. Wickramasinghe, "Arsenic removal from drinking water by flocculation and microfiltration," *Desalination*, vol. 145, no. 1–3, pp. 293–298, Sep. 2002.
- [23] R. Y. Ning, "Arsenic removal by reverse osmosis," *Desalination*, vol. 143, no. 3, pp. 237–241, Jun. 2002.
- [24] R. S. Harisha, K. M. Hosamani, R. S. Keri, S. K. Nataraj, and T. M. Aminabhavi, "Arsenic removal from drinking water using thin film composite nanofiltration membrane," *Desalination*, vol. 252, no. 1–3, pp. 75–80, Mar. 2010.
- [25] M. J. DeMarco, A. K. SenGupta, and J. E. Greenleaf, "Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent," *Water Res.*, vol. 37, no. 1, pp. 164–176, Jan. 2003.
- [26] 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*, vol. 43, no. 1, pp. 13–26, Jan. 2015.
- [27] N. Ajith, A. A. Dalvi, K. K. Swain, P. S. R. Devi, B. B. Kalekar, R. Verma, and A. V. R. Reddy, "Sorption of As(III) and As(V) on chemically synthesized manganese dioxide," *J. Environ. Sci. Health Part A*, vol. 48, no. 4, pp. 422–428, Mar. 2013.
- [28] "D. O. Cooney, Adsorption design for wastewater treatment. Boca Raton. Lewis Publishers, 1998.pdf." .
- [29] R. C. Bansal and M. Goyal, *Activated carbon adsorption*. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005.
- [30] H. Marsh and F. Rodríguez-Reinoso, *Activated carbon*, 1st ed. Amsterdam ; Boston: Elsevier, 2006.
- [31] J. P. Jolivet, M. Henry, J. Livage, *Metal oxide chemistry and synthesis*. N.Y. John Wiley and Sons, 2000.

- [32] 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 .
- [33] D. A. Dzombak and F. M. Morel, "Adsorption of inorganic pollutants in aquatic systems," *J. Hydraul. Eng.*, vol. 113, no. 4, pp. 430–475, 1987.
- [34] 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.
- [35] L. R. Radovic, *Chemistry and the physics of carbon: a series of advances*. New York: M. Dekker, 2001.
- [36] R. Burt, G. Birkett, and X. S. Zhao, "A review of molecular modelling of electric double layer capacitors," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 14, p. 6519, 2014.
- [37] A. E. Westwell and E. W. Anacker, "Adsorption of cetylpyridinium chloride on glass," *J. Phys. Chem.*, vol. 63, no. 6, pp. 1022–1024, 1959.
- [38] I. Langmuir, "The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids. 1," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 39, no. 9, pp. 1848–1906, 1917.
- [39] T. S. Singh and K. K. Pant, "Kinetics and mass transfer studies on the adsorption of arsenic onto activated alumina and iron oxide impregnated activated alumina," *Water Qual. Res. J. Can.*, vol. 41, no. 2, pp. 147–156, 2006.
- [40] K. Banerjee, G. L. Amy, M. Prevost, S. Nour, M. Jekel, P. M. Gallagher, and C. D. Blumenschein, "Kinetic and thermodynamic aspects of adsorption of arsenic onto granular ferric hydroxide (GFH)," *Water Res.*, vol. 42, no. 13, pp. 3371–3378, Jul. 2008.
- [41] R. B. Garcia-Reyes and J. R. Rangel-Mendez, "Adsorption kinetics of chromium(III) ions on agro-waste materials," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 21, pp. 8099–8108, Nov. 2010.
- [42] R. Leyva-Ramos and C. J. Geankopolis, "Model simulation and analysis of surface diffusion of liquids in porous solids," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 40, no. 5, pp. 799–807, 1985.

- [43] 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.*, vol. 39, no. 23, pp. 9147–9155, Dec. 2005.
- [44] M. Molina-Sabio and F. Rodríguez-Reinoso, "Role of chemical activation in the development of carbon porosity," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 241, no. 1–3, pp. 15–25, Jul. 2004.
- [45] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodríguez-Reinoso, J. Rouquerol, and K. S. W. Sing, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, Jan. 2015.
- [46] K. S. . Sing, "Characterization of porous materials: past, present and future," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 241, no. 1–3, pp. 3–7, Jul. 2004.
- [47] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938.
- [48] 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*, vol. 38, no. 5, pp. 669–674, 2000.
- [49] P. Brender, R. Gadiou, J.-C. Rietsch, P. Fioux, J. Dentzer, A. Ponche, and C. Vix-Guterl, "Characterization of Carbon Surface Chemistry by Combined Temperature Programmed Desorption with in Situ X-ray Photoelectron Spectrometry and Temperature Programmed Desorption with Mass Spectrometry Analysis," *Anal. Chem.*, vol. 84, no. 5, pp. 2147–2153, Mar. 2012.
- [50] I. I. Salame and T. J. Bandoz, "Surface Chemistry of Activated Carbons: Combining the Results of Temperature-Programmed Desorption, Boehm, and Potentiometric Titrations," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 240, no. 1, pp. 252–258, Aug. 2001.

- [51] R. T. Yang, *Adsorbents: fundamentals and applications*. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2003.
- [52] M. V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, and F. Carrasco-Marin, "On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques," *Carbon*, vol. 37, no. 8, pp. 1215–1221, 1999.
- [53] T. J. Bandosz, J. Jagiello, C. Contescu, and J. A. Schwarz, "Characterization of the surfaces of activated carbons in terms of their acidity constant distributions," *Carbon*, vol. 31, no. 7, pp. 1193–1202, 1993.
- [54] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, and J. J. M. Orfao, "Modification of the surface chemistry of activated carbons," *Carbon*, vol. 37, no. 9, pp. 1379–1389, 1999.
- [55] H. P. Boehm, "Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment," *Carbon*, vol. 40, no. 2, pp. 145–149, 2002.
- [56] A. Manceau, "The mechanism of anion adsorption on iron oxides: Evidence for the bonding of arsenate tetrahedra on free Fe(O, OH)₆ edges," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 59, no. 17, pp. 3647–3653, Sep. 1995.
- [57] K. Hristovski, A. Baumgardner, and P. Westerhoff, "Selecting metal oxide nanomaterials for arsenic removal in fixed bed columns: From nanopowders to aggregated nanoparticle media," *J. Hazard. Mater.*, vol. 147, no. 1–2, pp. 265–274, Aug. 2007.
- [58] T.-F. Lin and J.-K. Wu, "Adsorption of arsenite and arsenate within activated alumina grains: equilibrium and kinetics," *Water Res.*, vol. 35, no. 8, pp. 2049–2057, 2001.
- [59] T. M. Suzuki, J. O. Bomani, H. Matsunaga, and T. Yokoyama, "Preparation of porous resin loaded with crystalline hydrous zirconium oxide and its application to the removal of arsenic," *React. Funct. Polym.*, vol. 43, no. 1, pp. 165–172, 2000.
- [60] 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*, vol. 69, no. 11, pp. 2715–2724, Jun. 2005.
- [61] P. K. Dutta, A. K. Ray, V. K. Sharma, and F. J. Millero, “Adsorption of arsenate and arsenite on titanium dioxide suspensions,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 278, no. 2, pp. 270–275, Oct. 2004.
- [62] 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.*, vol. 307, pp. 312–317, Apr. 2016.
- [63] V. Zaspalis, A. Pagana, and S. Sklari, “Arsenic removal from contaminated water by iron oxide sorbents and porous ceramic membranes,” *Desalination*, vol. 217, no. 1–3, pp. 167–180, Nov. 2007.
- [64] 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*, vol. 73, no. 15, pp. 4423–4436, Aug. 2009.
- [65] 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.*, vol. 37, no. 18, pp. 4182–4189, Sep. 2003.
- [66] L. Chen, B.-Y. He, S. He, T.-J. Wang, C.-L. Su, and Y. Jin, “Fe—Ti oxide nano-adsorbent synthesized by co-precipitation for fluoride removal from drinking water and its adsorption mechanism,” *Powder Technol.*, vol. 227, pp. 3–8, Sep. 2012.
- [67] G. Zhang, J. Qu, H. Liu, R. Liu, and R. Wu, “Preparation and evaluation of a novel Fe–Mn binary oxide adsorbent for effective arsenite removal,” *Water Res.*, vol. 41, no. 9, pp. 1921–1928, May 2007.
- [68] F. Chang, J. Qu, R. Liu, X. Zhao, and P. Lei, “Practical performance and its efficiency of arsenic removal from groundwater using Fe-Mn binary oxide,” *J. Environ. Sci.*, vol. 22, no. 1, pp. 1–6, Jan. 2010.
- [69] S. Deng, Z. Li, J. Huang, and G. Yu, “Preparation, characterization and application of a Ce–Ti oxide adsorbent for enhanced removal of arsenate from water,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 179, no. 1–3, pp. 1014–1021, Jul. 2010.

- [70] A. Ghosh, S. Chakrabarti, K. Biswas, and U. C. Ghosh, "Agglomerated nanoparticles of hydrous Ce(IV)+Zr(IV) mixed oxide: Preparation, characterization and physicochemical aspects on fluoride adsorption," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 307, pp. 665–676, Jul. 2014.
- [71] K. Gupta and U. C. Ghosh, "Arsenic removal using hydrous nanostructure iron(III)–titanium(IV) binary mixed oxide from aqueous solution," *J. Hazard. Mater.*, vol. 161, no. 2–3, pp. 884–892, Jan. 2009.
- [72] Y. T. He and J. G. Hering, "Enhancement of Arsenic(III) Sequestration by Manganese Oxides in the Presence of Iron(II)," *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 203, no. 1–4, pp. 359–368, Oct. 2009.
- [73] Z. Li, S. Deng, G. Yu, J. Huang, and V. C. Lim, "As(V) and As(III) removal from water by a Ce–Ti oxide adsorbent: Behavior and mechanism," *Chem. Eng. J.*, vol. 161, no. 1–2, pp. 106–113, Jul. 2010.
- [74] Z. Wen, Y. Zhang, C. Dai, B. Chen, S. Guo, H. Yu, and D. Wu, "Synthesis of ordered mesoporous iron manganese bimetal oxides for arsenic removal from aqueous solutions," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 200, pp. 235–244, Dec. 2014.
- [75] K. Wu, R.-P. Liu, H.-J. Liu, H.-C. Lan, and J.-H. Qu, "Enhanced arsenic removal by in situ formed Fe–Mn binary oxide in the aeration-direct filtration process," *J. Hazard. Mater.*, vol. 239–240, pp. 308–315, Nov. 2012.
- [76] K. Wu, T. Liu, W. Xue, and X. Wang, "Arsenic(III) oxidation/adsorption behaviors on a new bimetal adsorbent of Mn-oxide-doped Al oxide," *Chem. Eng. J.*, vol. 192, pp. 343–349, Jun. 2012.
- [77] K. Wu, H. Wang, R. Liu, X. Zhao, H. Liu, and J. Qu, "Arsenic removal from a high-arsenic wastewater using in situ formed Fe–Mn binary oxide combined with coagulation by poly-aluminum chloride," *J. Hazard. Mater.*, vol. 185, no. 2–3, pp. 990–995, Jan. 2011.
- [78] W. Xu, H. Wang, R. Liu, X. Zhao, and J. Qu, "Arsenic release from arsenic-bearing Fe–Mn binary oxide: Effects of Eh condition," *Chemosphere*, vol. 83, no. 7, pp. 1020–1027, May 2011.

- [79] G. Zhang, H. Liu, R. Liu, and J. Qu, "Adsorption behavior and mechanism of arsenate at Fe–Mn binary oxide/water interface," *J. Hazard. Mater.*, vol. 168, no. 2–3, pp. 820–825, Sep. 2009.
- [80] Y. Zhang, X.-M. Dou, M. Yang, H. He, C.-Y. Jing, and Z.-Y. Wu, "Removal of arsenate from water by using an Fe–Ce oxide adsorbent: Effects of coexistent fluoride and phosphate," *J. Hazard. Mater.*, vol. 179, no. 1–3, pp. 208–214, Jul. 2010.
- [81] Askeland Donald R. 'Ciencia e Ingeniería de los materiales', International Thompson Editores, México, 1998, 5-18, 400-448. .
- [82] C. B. Carter and M. G. Norton, *Ceramic materials: science and engineering*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [83] G. A. Parks, "The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems," *Chem. Rev.*, vol. 65, no. 2, pp. 177–198, 1965.
- [84] J.-P. Jolivet, C. Chanéac, and E. Tronc, "Iron oxide chemistry. From molecular clusters to extended solid networks," *Chem Commun*, no. 5, pp. 477–483, 2004.
- [85] I. Carabante, M. Grahn, A. Holmgren, J. Kumpiene, and J. Hedlund, "Adsorption of As (V) on iron oxide nanoparticle films studied by in situ ATR-FTIR spectroscopy," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 346, no. 1–3, pp. 106–113, Aug. 2009.
- [86] E. Matijevic, "Production of monodispersed colloidal particles," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 15, no. 1, pp. 483–516, 1985.
- [87] K. Sangwal, "On the mechanism of crystal growth from solutions," *J. Cryst. Growth*, vol. 192, no. 1, pp. 200–214, 1998.
- [88] H. Jung and Y.-S. Jun, "Ionic Strength-Controlled Mn (Hydr)oxide Nanoparticle Nucleation on Quartz: Effect of Aqueous Mn(OH)₂," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 50, no. 1, pp. 105–113, Jan. 2016.
- [89] W. Yang, *Handbook of fluidization and fluid-particle systems*. CRC press, 2003.
- [90] R. M. Cornell and U. Schwertmann, "Influence of organic anions on the crystallization of ferrihydrite," *Clays Clay Min.*, vol. 27, no. 6, pp. 402–410, 1979.

- [91] R. M. Taylor and U. Schwertmann, "The influence of aluminum on iron oxides. Part I. The influence of Al on Fe oxide formation from the Fe (II) system," *Clays Clay Miner.*, vol. 26, pp. 373–383, 1978.
- [92] D. Lewis and U. Schwertmann, "The influence of aluminum on the formation of iron oxides. IV. The influence of [Al],[OH], and temperature," *Clays Clay Min.*, vol. 27, pp. 195–200, 1979.
- [93] A. Krause and A. Borkowska, "Der Einfluss von PO₄³⁻-Ionen auf die Oxydation des Fe (OH)₂ mit Luftsauerstoff und die Verhinderung der Magnetitbildung sowie die Struktur der Oxydationsprodukte," *Monatshefte Für Chem. Verwandte Teile Anderer Wiss.*, vol. 94, no. 2, pp. 460–465, 1963.
- [94] R. M. Cornell and R. Giovanoli, "Effect of manganese on the transformation of ferrihydrite into goethite and jacobsonite in alkaline media," *Clays Clay Miner.*, vol. 35, no. 1, pp. 11–20, 1987.
- [95] R. M. Cornell, R. Giovanoli, and P. W. Schindler, "Effect of silicate species on the transformation of ferrihydrite into goethite and hematite in alkaline media," *Clays Clay Miner.*, vol. 35, no. 1, pp. 21–28, 1987.
- [96] E. Asenath. "Role of Akaganeite (β -FeOOH) in the Growth of Hematite (α -Fe₂O₃) in an inorganic silica hydrogel" *Crist. Growth and Des.* pp 3388-3398, 2015.
- [97] Q. Hao, S. Liu, X. Yin, Z. Du, M. Zhang, L. Li, Y. Wang, T. Wang, and Q. Li, "Flexible morphology-controlled synthesis of mesoporous hierarchical α -Fe₂O₃ architectures and their gas-sensing properties," *CrystEngComm*, vol. 13, no. 3, pp. 806–812, 2011.
- [98] D. M. Sherman and S. R. Randall, "Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 67, no. 22, pp. 4223–4230, Nov. 2003.
- [99] R. J. Bowell, "Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils," *Appl. Geochem.*, vol. 9, no. 3, pp. 279–286, May 1994.
- [100] 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.*, vol. 37, no. 18, pp. 4182–4189, Sep. 2003.

- [101] L. Cumbal and A. K. SenGupta, "Arsenic Removal Using Polymer-Supported Hydrated Iron(III) Oxide Nanoparticles: Role of Donnan Membrane Effect [†]," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 17, pp. 6508–6515, Sep. 2005.
- [102] X.-H. Guan, J. Wang, and C. C. Chusuei, "Removal of arsenic from water using granular ferric hydroxide: Macroscopic and microscopic studies," *J. Hazard. Mater.*, vol. 156, no. 1–3, pp. 178–185, Aug. 2008.
- [103] F. M. White and I. Corfield, *Viscous fluid flow*, vol. 3. McGraw-Hill New York, 2006.
- [104] 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.*, vol. 211–212, pp. 317–331, Apr. 2012.
- [105] C. Yin, M. Aroua, and W. Daud, "Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 52, no. 3, pp. 403–415, Jan. 2007.
- [106] E. Deliyanni and T. J. Bandoz, "Importance of carbon surface chemistry in development of iron–carbon composite adsorbents for arsenate removal," *J. Hazard. Mater.*, vol. 186, no. 1, pp. 667–674, Feb. 2011.
- [107] C. P. Huang and L. M. Vane, "Enhancing Removal by a Activated Carbon," *Res. J. Water Pollut. Control Fed.*, pp. 1596–1603, 1989.
- [108] H. Zhu, Y. Jia, X. Wu, and H. Wang, "Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon," *J. Hazard. Mater.*, vol. 172, no. 2–3, pp. 1591–1596, Dec. 2009.
- [109] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, V. Gómez-Serrano, P. M. Álvarez, M. C. M. Alvim-Ferraz, and J. M. Dias, "Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview," *J. Hazard. Mater.*, vol. 187, no. 1–3, pp. 1–23, Mar. 2011.
- [110] Q. L. Zhang, Y. C. Lin, X. Chen, and N. Y. Gao, "A method for preparing ferric activated carbon composites adsorbents to remove arsenic from drinking water," *J. Hazard. Mater.*, vol. 148, no. 3, pp. 671–678, Sep. 2007.

- [111] C. Nieto-Delgado and J. R. Rangel-Mendez, "Anchorage of iron hydro(oxide) nanoparticles onto activated carbon to remove As(V) from water," *Water Res.*, vol. 46, no. 9, pp. 2973–2982, Jun. 2012.
- [112] W. Chen, R. Parette, J. Zou, F. S. Cannon, and B. A. Dempsey, "Arsenic removal by iron-modified activated carbon," *Water Res.*, vol. 41, no. 9, pp. 1851–1858, May 2007.
- [113] A. V. Vitela-Rodriguez and J. R. Rangel-Mendez, "Arsenic removal by modified activated carbons with iron hydro(oxide) nanoparticles," *J. Environ. Manage.*, vol. 114, pp. 225–231, Jan. 2013.
- [114] K. D. Hristovski, P. K. Westerhoff, T. Möller, and P. Sylvester, "Effect of synthesis conditions on nano-iron (hydr)oxide impregnated granulated activated carbon," *Chem. Eng. J.*, vol. 146, no. 2, pp. 237–243, Feb. 2009.
- [115] J. A. Arcibar-Orozco, D.-B. Josue, J. C. Rios-Hurtado, and J. R. Rangel-Mendez, "Influence of iron content, surface area and charge distribution in the arsenic removal by activated carbons," *Chem. Eng. J.*, vol. 249, pp. 201–209, Aug. 2014.
- [116] M. E. Sigrist, L. Brusa, H. R. Beldomenico, L. Dosso, O. M. Tsendra, M. B. González, C. L. Pieck, and C. R. Vera, "Influence of the iron content on the arsenic adsorption capacity of Fe/GAC adsorbents," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 2, pp. 927–934, Jun. 2014.
- [117] M. Jang, W. Chen, and F. S. Cannon, "Preloading hydrous ferric oxide into granular activated carbon for arsenic removal," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 9, pp. 3369–3374, 2008.
- [118] S. Zhang, X. Li, and J. P. Chen, "Preparation and evaluation of a magnetite-doped activated carbon fiber for enhanced arsenic removal," *Carbon*, vol. 48, no. 1, pp. 60–67, Jan. 2010.
- [119] G. Muñoz, V. Fierro, A. Celzard, G. Furdin, G. Gonzalez-Sánchez, and M. L. Ballinas, "Synthesis, characterization and performance in arsenic removal of iron-doped activated carbons prepared by impregnation with Fe(III) and Fe(II)," *J. Hazard. Mater.*, vol. 165, no. 1–3, pp. 893–902, Jun. 2009.

- [120] X. Yan, E. Michael, S. Komarneni, J. R. Brownson, and Z.-F. Yan, "Microwave-hydrothermal/solvothermal synthesis of kesterite, an emerging photovoltaic material," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 1, pp. 1985–1992, Jan. 2014.
- [121] K. A. M. Ahmed, H. Peng, K. Wu, and K. Huang, "Hydrothermal preparation of nanostructured manganese oxides (MnOx) and their electrochemical and photocatalytic properties," *Chem. Eng. J.*, vol. 172, no. 1, pp. 531–539, Aug. 2011.
- [122] K. Byrappa and T. Adschiri, "Hydrothermal technology for nanotechnology," *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 53, no. 2, pp. 117–166, Jun. 2007.
- [123] J. Otsu and Y. Oshima, "New approaches to the preparation of metal or metal oxide particles on the surface of porous materials using supercritical water:," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 33, no. 1, pp. 61–67, Jan. 2005.
- [124] E. T. Thostenson and T.-W. Chou, "Microwave processing: fundamentals and applications," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 30, no. 9, pp. 1055–1071, 1999.
- [125] D. M. P. Mingos, "The applications of microwaves in chemical syntheses," *Res. Chem. Intermed.*, vol. 20, no. 1, pp. 85–91, 1994.
- [126] R. E. Newnham, S. J. Jang, M. Xu, and F. Jones, "Fundamental interaction mechanisms between microwaves and matter," DTIC Document, 1992.
- [127] S.-W. Cao and Y.-J. Zhu, "Iron oxide hollow spheres: Microwave–hydrothermal ionic liquid preparation, formation mechanism, crystal phase and morphology control and properties," *Acta Mater.*, vol. 57, no. 7, pp. 2154–2165, Apr. 2009.
- [128] S. . Dhage, Y. . Kholam, H. . Potdar, S. . Deshpande, P. . Bakare, S. . Sainkar, and S. . Date, "Effect of variation of molar ratio (pH) on the crystallization of iron oxide phases in microwave hydrothermal synthesis," *Mater. Lett.*, vol. 57, no. 2, pp. 457–462, Dec. 2002.
- [129] S. Komarneni, R. Roy, and Q. H. Li, "Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders," *Mater. Res. Bull.*, vol. 27, no. 12, pp. 1393–1405, Dec. 1992.

- [130] V. Sreeja and P. A. Joy, "Microwave–hydrothermal synthesis of γ -Fe₂O₃ nanoparticles and their magnetic properties," *Mater. Res. Bull.*, vol. 42, no. 8, pp. 1570–1576, Aug. 2007.
- [131] C. Xu and A. S. Teja, "Characteristics of iron oxide/activated carbon nanocomposites prepared using supercritical water," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 348, no. 2, pp. 251–256, Oct. 2008.
- [132] A. Yürüm, Z. Ö. Kocabaş-Ataklı, M. Sezen, R. Semiat, and Y. Yürüm, "Fast deposition of porous iron oxide on activated carbon by microwave heating and arsenic (V) removal from water," *Chem. Eng. J.*, vol. 242, pp. 321–332, Apr. 2014.
- [133] C. Nieto-Delgado, Production of Activated Carbon from Agave samilmiana Bagasse and its Modification to Remove Arsenic from Water, Tesis Doctoral, IPICYT, 2010.
- [134] J. L. Flores-Arciniega, Síntesis y caracterización de óxidos cerámicos nanoestructurados de Ce-Mn para remoción de fluoruro del agua, Tesis de Maestría, IPICYT, 2015.
- [135] S. Horikoshi, A. Osawa, S. Sakamoto, and N. Serpone, "Control of microwave-generated hot spots. Part V. Mechanisms of hot-spot generation and aggregation of catalyst in a microwave-assisted reaction in toluene catalyzed by Pd-loaded AC particulates," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 460–461, pp. 52–60, Jun. 2013.
- [136] P. Lodeiro, S. M. Kwan, J. T. Perez, L. F. González, C. Gérente, Y. Andrès, and G. McKay, "Novel Fe loaded activated carbons with tailored properties for As(V) removal: Adsorption study correlated with carbon surface chemistry," *Chem. Eng. J.*, vol. 215–216, pp. 105–112, Jan. 2013.
- [137] J. A. Arcibar-Orozco, M. Avalos-Borja, and J. R. Rangel-Mendez, "Effect of Phosphate on the Particle Size of Ferric Oxyhydroxides Anchored onto Activated Carbon: As(V) Removal from Water," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, no. 17, pp. 9577–9583, Sep. 2012.
- [138] Y. Marcus and G. Hefter, "Ion Pairing," *Chem. Rev.*, vol. 106, no. 11, pp. 4585–4621, Nov. 2006.

-
- [139] S. Deng, H. Liu, W. Zhou, J. Huang, and G. Yu, "Mn–Ce oxide as a high-capacity adsorbent for fluoride removal from water," *J. Hazard. Mater.*, vol. 186, no. 2–3, pp. 1360–1366, Feb. 2011.