

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

**POSGRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES**

**Estudio del grado de oxidación de materiales  
microporosos para el anclaje de hidro(óxidos) de  
hierro: remoción de arsénico**

Tesis que presenta

**Jorge Carlos Ríos Hurtado**

Para obtener el grado de

**Maestro en Ciencias Ambientales**

**Director de la Tesis:**

**Dr. José René Rangel Méndez**

San Luis Potosí, S.L.P., 01 de Agosto de 2013



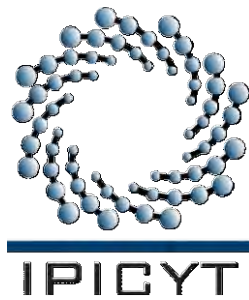
## Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Estudio del grado de oxidación de materiales microporosos en el anclaje de hidro(óxidos) de hierro: remoción de arsénico**” presentada para obtener el Grado de Maestro en Ciencias Ambientales fue elaborada por **Jorge Carlos Ríos Hurtado** y aprobada el **primero de agosto del dos mil trece** 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. Felipe Alatríste Mondragón**  
Miembro del Comité Tutorial

**Dra. Paola Elizabeth Díaz Flores**  
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 (423185) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

Este trabajo de investigación fue financiado por el proyecto CONACyT Ciencia Básica (SEP-CB-2008-01-105920).

El autor de esta tesis recibió recursos financieros por parte de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. para la divulgación de los resultados de esta investigación en el congreso internacional "3rd IWA Mexico Young Water Professionals".



# 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 002 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 1 días del mes de agosto del año 2013, se reunió a las 11:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

**Dr. Felipe Alariste Mondragón**

**Presidente**

**IPICYT**

**Dra. Paola Elizabeth Díaz Flores**

**Secretario**

**UASLP**

**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.

**Jorge Carlos Rios Hurtado**

sobre la Tesis intitulada:

*Estudio del grado de oxidación de materiales microporosos en el anclaje de hidro(óxidos) de hierro: remoción de arsénico*

que se desarrolló bajo la dirección de

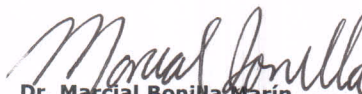
**Dr. José René Rangel Méndez**

El Jurado, después de deliberar, determinó

**APROBARLO**

Dándose por terminado el acto a las 12:40 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 1 días del mes de agosto de 2013.

  
**Dr. Marcial Bonilla Marín**  
Secretario Académico

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



*Una persona usualmente se convierte en aquello que cree que es. Si yo sigo diciéndome a mí mismo que no puedo hacer algo, es posible que yo termine siendo incapaz de hacerlo. Por el contrario si yo tengo la creencia que si puedo hacerlo, con seguridad yo adquiriré la capacidad de realizarlo, aunque no la haya tenido al principio.*

**Ghandi**

## **Dedicatorias**

A mis papás, quienes con su ejemplo me enseñaron a ser la persona que soy ahora, gracias por siempre impulsarme a seguir mis sueños y apoyarme en todas las locuras que se me ocurren hacer. Gracias por todo el amor que me han brindado y porque sin ustedes esto nunca hubiera sido posible, por darme la oportunidad de estudiar fuera, por apoyarme económicamente para lograr mi objetivo. Gracias por los consejos, regaños, risas, enojos y demás cosas que nos caracterizan a los RIOS HURTADO. Los amo con todo mi corazón.

A mis hermanos, gracias por siempre darme ánimos para continuar por mi camino, porque siempre me dicen que soy un “fregón”, gracias por la fortaleza que siempre me brindan. Los amo demasiado.

A mi familia IPICyT, Rigo, Lupis y Mel porque sin ustedes esta experiencia hubiera sido tan aburrida, gracias por hacer de mi estancia más feliz y por todos los momentos vividos, los quiero colegas y espero verlos en un futuro.

A ti Arturo y a tu familia porque me brindaron lo que a todo foráneo le falta, calor de hogar, de verdad agradezco infinitamente todo lo que me ofrecieron, que me permitieron formar parte de su familia cuando más hizo falta, los quiero mucho.

## **Agradecimientos**

Al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C. (IPICyT), sobre todo a la División de Ciencias Ambientales por la infraestructura facilitada para la realización de este trabajo.

Al Laboratorio Nacional de Biotecnología Agrícola, Médica y Ambiental (LANBAMA) y al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) por facilitar el uso de las instalaciones en la realización de este trabajo.

Al Dr. José René Rangel Méndez por proporcionarme todos sus conocimientos, su tiempo, sus consejos y también por sus jalones de oreja cuando eran necesarios para que todo saliera en tiempo y forma. Ahora rectifico y digo que no me equivoqué de asesor.

A la Dra. Paola Díaz, el Dr. Felipe Alatríste y Dr. Luis Felipe Cházaro, mi comité tutorial, porque siempre fueron muy accesibles y que además, sus sabios consejos y comentarios lograron hacer mejoras en mi trabajo y vida personal.

A los técnicos académicos de la División de Ciencias Ambientales del IPICyT, pero en especial a M. en C. Dulce Partida (Dulcecito) e I.Q. María del Carmen Rocha (Carmelita) porque mucho de mis resultados se los debó a ustedes, y no sólo eso, gracias por ser más que un técnico para mí, por escuchar mis quejas, penas y problemas, las quiero mucho y las voy a extrañar.

A los técnicos del LINAN M. en C. Beatriz Rivera y M. en C. Gladis Labrada por su apoyo técnico y tiempo brindado.

A mis compañeros del grupo de adsorción (Aurora, Carlos, Eduardo, Emilia, Héctor, Javier, Litza, Alejandra y Esmeralda) porque cuando necesite de su ayuda siempre me la brindaron con gusto y gracias para los más viejos por enseñarme los trucos y cuestiones de la adsorción.

A mis compañeros de generación, porque de alguna u otra forma estuvieron presentes en este trabajo, escuchándome, aconsejándome y apoyándonos siempre con palabras o ayudándonos en el laboratorio.

## Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Dedicatorias	vi
Agradecimientos	vii
Lista de figuras	x
Lista de tablas	xii
Resumen	xiv
Abstract	xv
1.-Introducción	1
2.-Antecedentes	3
2.1.-El arsénico y sus características	3
2.2.-Contaminación de agua por arsénico a nivel mundial	4
2.3.-Efectos toxicológicos causados por arsénico	4
2.4.-Métodos de remoción de arsénico	5
2.5.-Fundamentos de adsorción	6
2.6.-Materiales adsorbentes	7
2.7.-Carbón activado como adsorbente	7
2.8.-Hidro(óxidos) de hierro para remoción de arsénico	9
2.8.1.-Métodos de preparación de hidro(óxidos) de hierro	10
2.8.2.-Hidrólisis forzada	10
2.8.3.-Agente activante	12
2.9.-Materiales microporosos para el anclaje de hidro(óxidos) de hierro	12
3.-Justificación	14
4.-Hipótesis	15
5.-Objetivo general	16
5.1.-Objetivos particulares	16
6.-Metodología	17
6.1.-Materiales	17
6.2.- Determinación de adsorción de arsénico (V) para materiales con distinta distribución de tamaños de poros	17
6.2.1.- Experimentos de desorción de arsénico (V)	18
6.3.-Estudio del grado de oxidación del carbón de concha de coco para el anclaje de hidro(óxidos) de hierro	18
6.3.1.-Oxidación del carbón activado	18
6.3.2.-Modificación del carbón activado	19
6.3.3.-Caracterización del carbón activado	20
6.3.3.1.-Determinación de área específica y distribución de tamaño de poros	20
6.3.3.2.-Determinación de la distribución de carga, punto de carga cero y distribución de pKas	21
6.3.3.3.-Determinación de sitios activos	21
6.3.3.4.-Análisis termogravimétrico	22



6.3.3.5.-Difracción de Rayos X	23
6.3.3.6.-Microscopía Electrónica de Barrido	23
6.3.3.7.-Determinación del contenido de hierro	23
6.4.-Isotermas de adsorción de arsénico (V)	23
7.-Resultados y Discusión	24
7.1.-Determinación del uso de un material para el proceso de remoción de arsénico (V)	24
7.1.1.-Área específica y distribución de tamaño de poros	24
7.1.2.-Contenido de cenizas	26
7.1.3.-Contenido de hierro	28
7.1.4.-Distribución de carga	29
7.1.5.-Determinación de sitios activos	31
7.1.6.-Isotermas de adsorción de arsénico (V)	32
7.1.7.-Experimentos de desorción de arsénico (V)	33
7.2.-Área específica y distribución de tamaño de poros del carbón de concha de coco	35
7.3.-Distribución de carga y punto de carga cero	37
7.4.-Determinación de sitios activos y distribución de pKas del carbón de concha de coco	39
7.5.-Análisis termogravimétrico	43
7.6.-Contenido de hierro	44
7.7.-Difracción de Rayos X	45
7.8.-Microscopía Electronica de Barrido	46
7.9.-Isotermas de adsorción de arsénico (V) para el C. de Concha de Coco	48
8.-Conclusiones	52
9.-Referencias	53
10.-Perspectivas	59
11.-Presentaciones del trabajo	60

## Lista de figuras

<b>Fig. 1.1</b>	Esquematzación de un proceso eficiente para la remoción de arsénico (V) en solución acuosa	2
<b>Fig. 2.1</b>	Diagrama de Pourbaix (A) para las especies de arsénico más comunes y diagramas de especiación de arsenito (B) y arseniato (C)	3
<b>Fig. 2.2</b>	Acuíferos con elevadas concentraciones de arsénico a nivel global	4
<b>Fig. 2.3</b>	Representación esquemática de los grupos funcionales que pueden existir dentro de un carbón activado	8
<b>Fig. 2.4</b>	Posible mecanismo de reacción en el anclaje de hierro sobre carbón activado mediante hidrólisis forzada	11
<b>Fig. 2.5</b>	Representación esquemática del fenómeno de tensión superficial	12
<b>Fig. 2.6</b>	Esquematzación de las interacciones entre las moléculas de la superficie y el adsorbato en un microporo	13
<b>Fig. 6.1</b>	Sistema de oxidación	19
<b>Fig. 7.1</b>	Distribución de tamaño de poros para los materiales lavados con HCl y modificados con hierro	26
<b>Fig. 7.2</b>	Distribución de carga de los materiales estudiados	30
<b>Fig. 7.3</b>	Isotermas de adsorción de arsénico (V) a 25 °C y pH 7	32
<b>Fig. 7.4</b>	Distribución de tamaño de poros de los materiales de los materiales de carbón de concha de coco	37
<b>Fig. 7.5</b>	Posible mecanismo de reacción de oxidación con HNO <sub>3</sub> .	38
<b>Fig. 7.6</b>	Distribución de carga de los materiales de carbón de concha de coco	38
<b>Fig. 7.7</b>	Distribución de pKas de los materiales estudiados	41
<b>Fig. 7.8</b>	Termogramas de los materiales estudiados en atmósfera de aire a una rampa de 5 °C·min <sup>-1</sup>	43
<b>Fig. 7.9</b>	Reacciones que ocurren durante la formación del carbón activado	44
<b>Fig. 7.10</b>	Difractogramas de los materiales estudiados	46
<b>Fig. 7.11</b>	Micrografías de los materiales Cs-5hFe (A, B, C, D) y Cs-SoxFe (E,F).	47

<b>Fig. 7.12</b>	Distribución de tamaño de partícula para Cs-5hFe	48
<b>Fig. 7.13</b>	Isotermas de adsorción de arsénico (V) a 25 °C y pH 7 para los materiales estudiados	50
<b>Fig. 7.14</b>	Esquematización del proceso de anclaje de hidro(óxidos) de hierro sobre grupos oxigenados en la superficie del carbón activado	51

## Lista de tablas

<b>Tabla 2.1</b>	Comparación entre las tecnologías de remoción de arsénico	5
<b>Tabla 2.2</b>	Algunos factores que afectan el proceso de adsorción	6
<b>Tabla 2.3</b>	Comparación de la capacidad de adsorción de arsénico (V) mediante el uso de diferentes materiales adsorbentes	7
<b>Tabla 2.4</b>	Precusores y su consumo anual para la preparación de carbón activado	8
<b>Tabla 7.1</b>	Resultados del análisis de fisisorción de N <sub>2</sub> a 77 K de los materiales con diferente distribución de tamaños de poros	24
<b>Tabla 7.2</b>	Porcentaje de disminución en el área específica cuando los materiales son modificados con hierro	24
<b>Tabla 7.3</b>	Distribución porcentual de tamaños de poros en los materiales estudiados	24
<b>Tabla 7.4</b>	Contenido de cenizas de los carbones activados comerciales y lavados con HCl	27
<b>Tabla 7.5</b>	Contenido de cenizas de distintos carbones activados comerciales producidos en Estados Unidos de América	28
<b>Tabla 7.6</b>	Contenido de especies inorgánicas en los materiales estudiados	28
<b>Tabla 7.7</b>	Contenido de hierro de los materiales lavados con HCl y modificados con hierro	29
<b>Tabla 7.8</b>	Sitios activos presentes en la superficie de los materiales lavados con HCl y modificados con hierro	31
<b>Tabla 7.9</b>	Porcentaje de desorción de arsénico (V) a 25 °C y pH 10	34
<b>Tabla 7.10</b>	Resultados del análisis de fisisorción de N <sub>2</sub> a 77 K de los distintos materiales de carbón de concha de coco	35
<b>Tabla 7.11</b>	Concentración (meq·g <sup>-1</sup> ) de sitios activos en la superficie de los materiales estudiados	40
<b>Tabla 7.12</b>	Distribución de pKas encontrados en los materiales estudiados	41
<b>Tabla 7.13</b>	Resumen de pKas para diferentes especies de hierro	42



## Resumen

A raíz de los problemas de escasez de agua se han realizado extracciones en acuíferos de mayor profundidad. Sin embargo, estos acuíferos presentan un alto contenido de especies inorgánicas que afectan la calidad del agua. Uno de estos contaminantes es el arsénico, el cual es altamente tóxico a concentraciones muy bajas. En el 2002, la Organización Mundial de la Salud estableció una concentración máxima permisible de arsénico en agua potable menor a  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Estas concentraciones implican que las tecnologías de remoción se vuelvan costosas y por lo tanto inaccesibles para todos los países. Por lo anterior, se han hecho diversos estudios para la remoción de arsénico mediante la técnica de adsorción. Muchos adsorbentes han sido utilizados, pero el que se ha encontrado como altamente selectivo para arsénico es un material a base de carbono impregnado con nanopartículas de hierro. Diversos estudios se han enfocado en encontrar el mecanismo de anclaje del hierro dentro de los poros del carbón activado, indicando que los grupos oxigenados presentes en la superficie de este adsorbente, son el sitio de nucleación para los hidro(óxidos) de hierro. El objetivo de este trabajo fue determinar el grado de oxidación ideal de un material a base de carbón para el anclaje de una mayor cantidad de hierro y por ende obtener un adsorbente con una elevada capacidad de remover arsénico. Este material es altamente microporoso, lo que también nos permitió estudiar la interacción que existe entre los hidro(óxidos) de hierro y el arsénico. Los resultados indican que el material es viable para su utilización en tratamiento de agua para consumo humano, ya que su contenido de cenizas es de 5.6% cuando el material contiene hierro. En cuanto a los resultados de adsorción de arsénico (V), se determinó que a mayor grado de oxidación, mayor acidificación del material y por lo tanto una carga superficial mayormente negativa de este, lo que influye en el proceso de remoción de aniones arseniato presentes en solución. El material comercial sin oxidar modificado con 4.5 % de hierro, reportó la mayor capacidad de adsorción de arsénico (V), el cual tiene una carga superficial positiva. Estos resultados nos indican que el proceso de adsorción se ve afectado por la carga superficial del material adsorbente y por el contenido de hierro presente en este material.

**Palabras clave:** arsénico, carbón de concha de coco, microporoso, hidro(óxidos) de hierro, grado de oxidación

## Abstract

As a result of water shortages, water extractions have been performed from deeper aquifers. However these aquifers have a high content of inorganic species that affect water quality. One of these pollutants is arsenic, which is highly toxic at very low concentrations. In 2002, the World Health Organization established a maximum allowable concentration of arsenic in drinking water of less than  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . Unfortunately, to reach these low concentrations in water costly technology is required, which is inaccessible for many countries. Therefore, various studies have been proposed to remove arsenic by the adsorption process. Many adsorbents have been used, but it has been found that carbon-based materials impregnated with iron hydro(oxides) nanoparticles are highly selective for arsenic. Several studies have been focused on understanding the anchoring mechanism of iron on pores of activated carbon. Results have indicated that the oxygen groups on the adsorbent surface are the nucleation sites for iron hydro(oxides). The objective of this study was to determine the most suitable oxidation degree of a microporous carbon-based material to anchor a high amount of iron and thus increase its arsenic (V) removal. Since this material is highly microporous, allowed us to study the interaction between iron hydro(oxides) and arsenic. The results indicated that the iron-modified material is suitable to purify water for human consumption, since its ash content is 5.6%. Regarding the arsenic (V) adsorption results, it was determined that the higher the oxidation degree of the adsorbent, the stronger the acidification of this, and therefore, the adsorbent's surface charge became more negative, which influenced the arsenic adsorption process. Commercial unoxidized material modified with 4.5% of iron and which has a positive surface charge, reported the highest arsenic (V) adsorption capacity. These results indicated that the arsenic adsorption process is affected by the surface charge and iron content of the adsorbent material.

**Keywords:** arsenic, coconut shell carbon, microporous, iron hydro(oxides), oxidation degree.

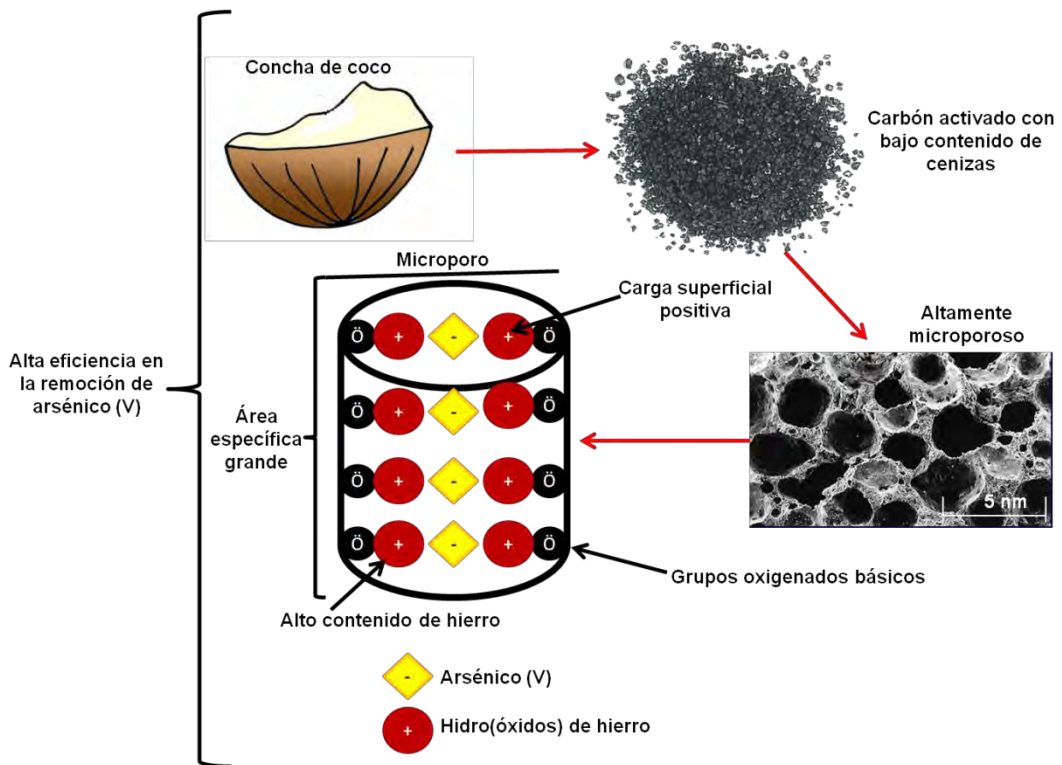
## 1.- Introducción

El arsénico es un elemento que se encuentra en la naturaleza debido a reacciones naturales y actividades antropogénicas. Sin embargo, es uno de los elementos más tóxicos para el ser humano en concentraciones muy bajas. En el 2002, la organización mundial de la salud determinó que la concentración máxima permisible de arsénico en agua potable debe ser menor a  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (Smedley y Kinniburgh, 2002). Sin embargo las técnicas de remoción de este contaminante no son accesibles para todos los países, por lo cual muchos no cumplen con este requerimiento. A partir del conocimiento de los efectos toxicológicos (arsenicosis, hiperqueratosis, cáncer en distintos órganos, etc.), se han propuesto diversas tecnologías para la remoción de este contaminante, siendo una de las más prometedoras la técnica de adsorción.

Uno de los materiales más novedosos para el proceso de remoción de arsénico, es aquel material a base de carbón impregnado con nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro, ya que estos materiales han demostrado ser altamente selectivos para el arsénico (Fierro y cols., 2006; Vitela y cols., 2011). Sin embargo, no todo se ha resuelto, es de vital importancia introducir la mayor cantidad de hierro, que no exceda los límites permisibles de contenido de cenizas (menor a 6%) para de esta manera remover la mayor cantidad de arsénico. En el 2011, *Nieto y colaboradores* determinaron que el hierro en solución tiende a formar complejos hexaaquos y estos a su vez son anclados por los grupos oxigenados presentes en la superficie del carbón activado.

Por lo tanto, el objetivo general de este trabajo es determinar el grado de oxidación (contenido de grupos oxigenados) necesario para el anclaje de una mayor cantidad de hierro, lo cual se verá reflejado en una mayor remoción de arsénico. Además, se utilizó un material altamente microporoso (diámetro de poro  $< 2 \text{ nm}$ ), para mejorar la atracción entre las moléculas de hidro(óxidos) de hierro y el arsénico presente en el efluente. Esta propuesta se esquematiza en la Figura 1.1.





**Figura 1.1.-** Esquematzación de un proceso eficiente para la remoción de arsénico (V) en solución acuosa.

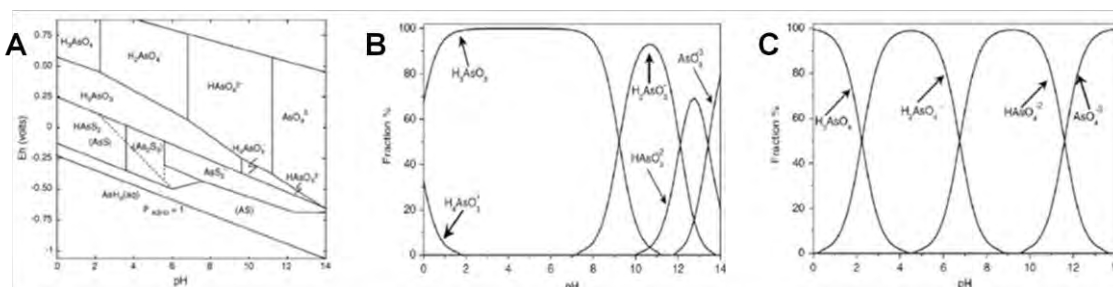
## 2.- Antecedentes

### 2.1-El arsénico y sus características

El arsénico es un elemento ubicuo en la naturaleza, la atmósfera, los suelos y rocas, aguas naturales y organismos. Se moviliza a través de una combinación de procesos naturales tales como las reacciones de meteorización, actividad biológica y de las emisiones volcánicas, así como a través de una serie de actividades antropogénicas (por ejemplo, la actividad minera, la quema de combustibles fósiles, el uso de pesticidas y herbicidas y el uso de arsénico como un aditivo para el alimento del ganado, en particular para las aves de corral).

Este elemento es quizás único entre los metaloides pesados y elementos formadores de oxianiones, esto debido a su sensibilidad a la movilización en los valores de pH típicamente encontrados en las aguas subterráneas (pH 6.5 – 8.5) y también tanto en condiciones oxidantes como en condiciones reductoras. El arsénico se puede encontrar en el medio ambiente en diferentes estados de oxidación (-3, 0, +3, +5), pero en el agua natural se encuentra principalmente en forma inorgánica como oxianiones de arsenito [As (III)] o arseniato [As (V)].

El arsénico es uno de los contaminantes más problemáticos en el medio ambiente debido a su movilidad relativa en un amplio intervalo de condiciones redox. El potencial redox (Eh) y el pH son los factores más importantes que controlan la especiación de este metaloide. En la Figura 2.1 se muestra los diagramas de Pourbaix y de especiación para las dos especies de arsénico más comunes.



**Figura 2.1.-** Diagrama de Pourbaix (A) para las especies de arsénico más comunes y diagramas de especiación de arsenito (B) y arseniato (C) (Mohan y Pittmann, 2006).

## 2.2.- Contaminación de agua por arsénico a nivel mundial

Un número alto de grandes acuíferos en varias partes del mundo se han identificado con problemas de contaminación por arsénico, que ocurre en concentraciones superiores a  $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , a menudo de forma significativa. Los casos más notables se encuentran en partes de Argentina, Bangladesh, Chile, China, Hungría, India, México, Rumania, Taiwán, Vietnam y en muchas partes de los EE.UU (Figura 2.2). Estos casos incluyen las fuentes naturales de enriquecimiento, así como fuentes mineras y fuentes geotérmicas.



**Figura 2.2.-**Acuíferos con elevadas concentraciones de arsénico a nivel global (Smedley y Kinniburgh, 2002)

## 2.3.-Efectos toxicológicos causados por arsénico

La presencia de arsénico en agua afecta a millones de personas en el mundo ya que este elemento es altamente tóxico. Al ingerir arsénico inorgánico en dosis mayores a  $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  es letal, y a concentraciones más bajas, los síntomas de intoxicación son: malestar gastrointestinal, vómito, shock, convulsiones y estado de coma (*Han y colaboradores, 2002*).

Existe además una enfermedad crónica resultante de beber agua contaminada por arsénico con altos niveles de arsénico por largos periodos de tiempo, la cual es conocida como arsenicosis, la cual se caracteriza por

hiperpigmentación e hiperqueratosis (*Kapaj y colaboradores, 2006*). Cabe destacar que este elemento se correlaciona también con distintos tipos de cáncer como de pulmón, piel y vejiga (*Ferrecio y colaboradores, 2000*).

A concentraciones más bajas el arsénico también afecta al organismo con distintos efectos como lo son: enfermedades del corazón, diabetes, anemia, desordenes reproductivos, inmunológicos, neurológicos y complicaciones en el embarazo (*Kapaj y colaboradores, 2006*)

#### 2.4.- Métodos de remoción de arsénico

A partir del conocimiento de las concentraciones de arsénico en las distintas partes del mundo, así como la toxicidad de este, se han realizado una gran cantidad de estudios para su remoción, encontrando diversas tecnologías para su eliminación del agua potable. En la Tabla 2.1 se presenta una comparación (ventajas y desventajas) entre estas tecnologías de remoción.

**Tabla 2.1.** Comparación entre las tecnologías de remoción de arsénico (V) (Mohan y Pittman, 2006).

<b>Tecnologías</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
<i>Oxidación/Precipitación</i>		
Oxidación química	Oxida otras impurezas y mata microorganismos, proceso simple, rápido, masa residual mínima	Se debe tener un eficiente control de pH
<i>Coagulación/Coprecipitación</i>		
Coagulación con Al	Bajo costo, operación simple, efectivo en amplio rango de pH	Produce lodos tóxicos, baja remoción de As
<i>Sorción e Intercambio Iónico</i>		
Alúmina activada	Relativamente bien conocido y disponible comercialmente	Es necesario reemplazarla después de 4 o 5 regeneradas
<i>Membranas</i>		
Nanofiltración	Alta eficiencia de remoción	Muy alto capital y costos de operación, alto rechazo de agua.
Electrodialisis	Capaz de remover otros contaminantes	Produce compuestos tóxicos

Una de las tecnologías que ha sido estudiada como una excelente línea de defensa para la remoción de arsénico, es la adsorción.

## 2.5.- Fundamentos de adsorción

La adsorción es un fenómeno superficial, y se entiende como una operación de transferencia de masa en la cual ciertas sustancias presentes en una solución líquida o gaseosa son adsorbidas o acumuladas en la fase sólida y por lo tanto removidas de la solución. La adsorción puede clasificarse en fisiorción y quimisorción dependiendo de la naturaleza de las fuerzas que interactúan entre el compuesto en solución líquida o gaseosa y la fase sólida. Al compuesto que se adsorbe, se le llama adsorbato y a la fase sólida donde ocurre la adsorción se le conoce como adsorbente (Crittenden J., 2005).

Existen diversos factores que afectan la capacidad de adsorción. En la Tabla 2.2, se resumen algunos factores y de qué manera influyen en el proceso de adsorción.

**Tabla 2.2.-** Algunos factores que afectan el proceso de adsorción

<b>Propiedad</b>	<b>Influencia en el proceso de adsorción</b>
<b>Temperatura</b>	Las reacciones de adsorción generalmente son exotérmicas, por lo que una disminución en la temperatura aumenta la adsorción (Weber, 1974)
<b>pH</b>	Regula el grado de ionización de las especies a adsorber (Weber, 1974)
<b>Fuerza iónica</b>	Determina la intensidad de la adsorción, pues la adsorción relativa es proporcionalmente más intensa en soluciones diluidas que concentradas (Weber, 1974)
<b>Grupos funcionales en la superficie del adsorbente</b>	Estos grupos influyen en las características de la superficie tales como: humectabilidad, polaridad, acidez; y en las propiedades fisicoquímicas como: reactividad catalítica, eléctrica y química de estos materiales (Bansal y Goyal, 2005)
<b>Área específica del adsorbente</b>	El alcance de la adsorción es directamente es proporcional al área específica del material adsorbente. (Weber, 1974)

## 2.6.-Materiales adsorbentes

Para que un adsorbente sea considerado eficiente, debe cumplir con ciertas características, como gran área específica, alta capacidad de adsorción, y propiedades físicas y químicas adecuadas para el objetivo de su uso.

Los adsorbentes que son utilizados con más frecuencia para la remoción de contaminantes inorgánicos son el carbón activado, las zeolitas, las resinas poliméricas y los biosorbentes. Para la remoción de arsénico se han utilizado carbón activado y también óxidos metálicos, principalmente de hierro.

En la Tabla 2.3 se resumen algunos de los adsorbentes que se han utilizado para la remoción de arsénico (V), demostrando que los hidro(óxidos) de hierro presentan la mayor capacidad de adsorción. Por otro lado, podemos observar que cuando el carbón activado es modificado con hierro, la capacidad de adsorción aumenta un 55.6%.

**Tabla 2.3.-** Comparación de la capacidad de adsorción de arsénico (V) mediante el uso de diferentes materiales adsorbentes

<b>Adsorbente</b>	<b>Capacidad de adsorción [mg·g<sup>-1</sup>]</b>	<b>Referencias</b>
<b>Carbón activado</b>	2.5	Eguez y cols., 1987
<b>Carbón activado impregnado con Fe (III)</b>	4.5	Reed y cols., 2000
<b>Resina quelante cargada con Fe (III)</b>	60.0	Rau y cols., 2000
<b>TiO<sub>2</sub></b>	41.0	Bang y cols., 2005
<b>Goethita</b>	442.8	Mohan y cols., 2006
<b>Carbón de concha de coco</b>	2.4	Lorenzen y cols., 1995
<b>Ferrihidrita</b>	68.8	Lafferty y cols., 2005

## 2.7.-Carbón activado como adsorbente

El carbón activado es una forma cruda de grafito con una estructura aleatoria o amorfa, altamente porosa con una amplia gama de tamaños de poros, de grietas y hendiduras visibles hasta de dimensiones moleculares (Hamerlinck y cols., 1994). El carbón activado es producido por la carbonización empleando una calcinación lenta de un sustrato precursor, en

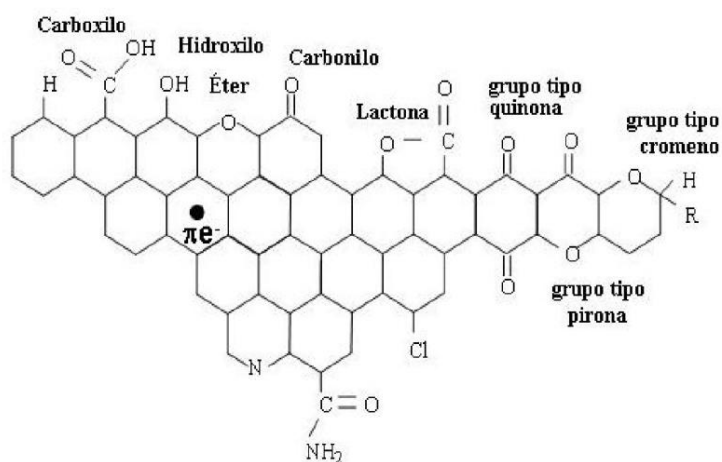
ausencia de aire por debajo de 600 °C, esto elimina los compuestos volátiles. Posteriormente, el tratamiento con agentes oxidantes a temperatura elevada o con productos químicos completa la activación. La activación refina la estructura de poros, donde se forman mesoporos y microporos, produciendo superficies de hasta 2000 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> (Mohan y cols., 2006).

El carbón activado se puede preparar de distintos materiales precursores. En la Tabla 2.4 se enlistan los materiales precursores que son utilizados más comúnmente y su consumo estimado por año.

**Tabla 2.4.** Precursores y su consumo anual para la preparación de carbón activado (Mohan y Pittman, 2006)

Precursor	Utilización (ton/año)
Madera	130,000
Hulla	100,000
Lignito	50,000
Concha de coco	35,000
Turba	35,000

Debido a los precursores, las propiedades superficiales del carbón activado pueden variar, generando carbones con superficies que pueden tener propiedades ácidas, básicas, etc. Además la química superficial depende de las condiciones de activación y las temperaturas empleadas. En la Figura 2.3 se muestra los grupos superficiales que puede contener el carbón activado, dependiendo de las condiciones de activación y las temperaturas empleadas.



**Figura 2.3.-** Representación esquemática de los grupos funcionales que pueden existir dentro de un carbón activado (Cárdenas-López y cols., 2007).

Muchos carbones activados se encuentran disponibles comercialmente, pero pocos son selectivos para especies inorgánicas. Por ello existe la necesidad de buscar nuevos materiales que cuenten con esta capacidad. Diversos materiales a base de carbono han demostrado ser capaces de remover el arsénico de efluentes, sin embargo, no son altamente eficientes, por lo cual también es necesario buscar aquellos que remuevan una buena cantidad de arsénico en agua.

### **2.7.-Hidro(óxidos) de hierro para remoción de arsénico**

Entre los materiales más prometedores se encuentran aquellos adsorbentes a base de carbono impregnados con nanopartículas de hierro. Los óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos de distintos metales, entre ellos el hierro, han demostrado ser buenos adsorbentes para la remoción de las especies de arsénico (Gupta y cols., 2008; Mohan and Pittman, 2007; Pena y cols., 2005). Esto se da debido a su alta capacidad de adsorción (5 -32 mgAs/g, pH: 6.5 – 7.5), su alta disponibilidad en el mercado y su bajo costo (Badruzzaman y cols., 2004; Banerjee y cols., 2008; Saha y cols., 2005).

Desde hace varias décadas, los hidro(óxidos) de hierro han sido utilizados, sin embargo se encuentran deficiencias al momento de llevarlos a la práctica en sistemas mayores, tales como: la resistencia mecánica de los óxidos de hierro granulares; aumento rápido en la caída de presión de las columnas de lecho empacado, llegando a ser más significativo después del lavado, y además, la movilización de hierro a la corriente de salida (Theis y Ellis, 1992).

#### **2.7.1-Métodos de preparación de hidro(óxidos) de hierro**

Existen diversas metodologías para la incorporación de hidro(óxidos) de hierro, las cuales han sido ampliamente estudiadas, como son: la evaporación de una sal de hierro en presencia del carbón activado (Castro y cols., 2009; Chang y cols., 2010; Chen y cols., 2007; Jang y cols., 2008); impregnación incipiente a temperatura ambiente empleando soluciones acuosas u orgánicas (Rey y cols., 2009); precipitación de hierro con soluciones alcalinas (Chen y cols., 2007; Deliyanni y Bandosz, 2011; Zhang y cols., 2007); y la oxidación/precipitación de hierro (Cooper y cols., 2010; Gu y cols., 2005;



Hristovski y cols. 2002; Zhu y cols., 2009). Sin embargo, la mayoría de las técnicas implican altos volúmenes de químicos como surfactantes, agentes quelantes y compuestos organometálicos, los cuales tienen poca difusión dentro de los poros del carbón activado. Una metodología que permite la generación de nanopartículas de óxidos de hierro dentro de los poros de un material (Compeán-Jasso y cols., 2008), es la hidrólisis forzada, esto ocurre sin la adición de algún agente químico (Iida y cols., 2007; Li y Wei, 1998).

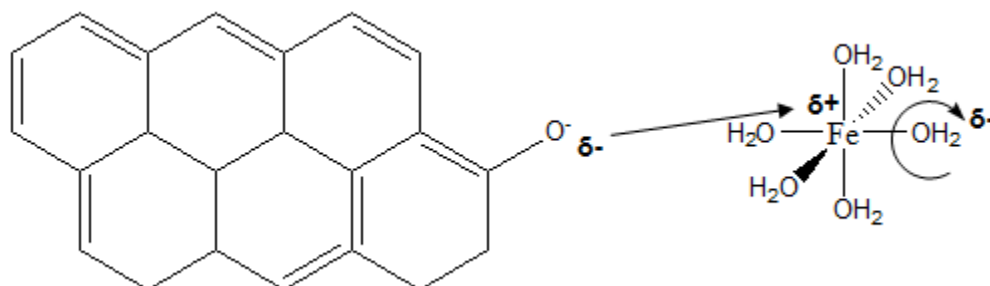
### **2.7.2-Hidrólisis forzada**

La hidrólisis forzada es un método simple para la generación de coloides de óxidos/hidróxidos metálicos, que consiste en el incremento de la temperatura de una solución que contiene el catión metálico, lo cual promueve la aglomeración de los iones metálicos hasta la formación de una fase sólida (Maltijevic, 1985). Si este proceso se lleva a cabo dentro de los poros del carbón activado, es de esperarse que parte de las partículas de hidro(óxidos) de hierro estarán embebidas dentro del carbón activado.

El mecanismo de este proceso ha sido estudiado por Baes and Mesmer, 1976 y por Jolivet y cols., 2000. Ellos proponen lo siguiente: en solución acuosa, los cationes de hierro tienden a formar complejos con el agua, complejos hexaaquos. Debido a la transferencia de electrones desde el oxígeno al catión de metal, el enlace  $\text{OH}^-$  en las moléculas de agua que están coordinadas, disminuye. Las moléculas de agua coordinadas son considerados ácidos más fuertes en comparación con las moléculas de agua en el mismo disolvente y por lo tanto tienden a liberar el protón a los medios. Esta reacción se ve favorecida por el aumento de la temperatura. Cuando las especies hidroxiladas aparecen en la solución, la condensación puede tener lugar, dando lugar a puentes oxigenados entre cationes mediante un mecanismo de sustitución nucleofílica. Finalmente, otra adición de cationes de metales por vía similar forma la estructura cristalina.

La fuerza de conducción durante la condensación de hierro y durante la hidrólisis térmica es la sustitución nucleofílica promovida por los grupos hidroxilo. Por lo tanto, se espera que cuando la hidrólisis térmica se lleva a cabo en presencia de carbón activado, los grupos superficiales oxigenados puedan formar parte de las reacciones de hidrólisis. Los electrones

deslocalizados en la estructura del grafito, pero principalmente los electrones que se encuentran en los grupos superficiales oxigenados del carbón activado pueden actuar como nucleófilos, y por lo tanto iniciar el mecanismo de hidrólisis (Figura 2.4). Esto podría generar un enlace covalente entre la superficie de carbono y las partículas de hidro(óxidos) de hierro (Nieto y Rangel, 2012).



**Figura 2.4.** Posible mecanismo de reacción en el anclaje de hierro sobre carbón activado mediante hidrólisis forzada.

De acuerdo al mecanismo de reacción, observamos que el anclaje se lleva a cabo por el oxígeno que está sobre la superficie en el carbón activado, por lo que si se desea introducir mayor cantidad de hierro, para aumentar la eficiencia en la remoción de arsénico, es necesario introducir también una mayor cantidad de grupos oxigenados en la superficie del carbón activado.

### 2.7.3-Agente activante

Varios estudios han determinado que cuando un reactivo químico, también llamado agente activante, se añade, hay un cambio significativo en la morfología, tamaño y cristalinidad de las nanopartículas sintetizadas. Es importante el control de estos parámetros, debido a que pueden determinar la capacidad de adsorción de un material.

Diferentes agentes químicos han sido usado para modificar el tamaño de partícula de los hidro(óxidos) de hierro, por ejemplo: surfactantes, aminoácidos, polímeros, metales pesados y fosfatos (Music y cols., 2003; Arcibar y cols., 2012). De los antes mencionados, el fosfato es atractivo para su uso como agente activante debido a que se ha reportado que disminuye el tamaño de partícula de los hidro(óxidos) de hierro. Arcibar y cols. (2012), demostraron que los factores que afectan la capacidad de adsorción de arsénico son la temperatura a la cual ocurre la hidrólisis forzada y la relación molar entre el  $\text{PO}_4/\text{Fe}$ , obteniendo una máxima remoción de arsénico de  $5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Estudios posteriores deben enfocarse en la forma en que las nanopartículas son ancladas y en el por qué la cantidad de éstas aumenta o disminuye dependiendo de las propiedades superficiales del material a base de carbono que se use (grupos funcionales, tamaño de poro, etc.).

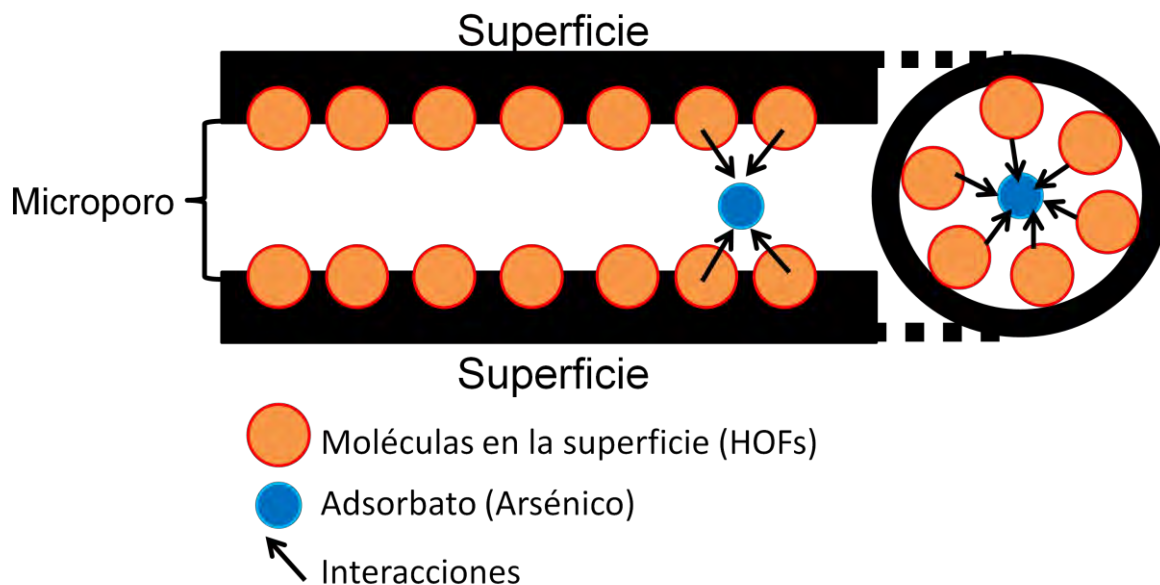
## 2.8.-Materiales microporosos para el anclaje de hidro(óxidos) de hierro

Es importante determinar las propiedades físicas de la matriz en donde se anclarán los hidro(óxidos) de hierro debido a que, dependiendo de éstas, las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente, se verán afectadas según el ángulo de contacto determinado por el principio de tensión superficial, principio del cual se basa el fenómeno de adsorción. La tensión superficial se basa en lo siguiente: las fuerzas cohesivas entre las moléculas dentro de un líquido, están compartidas con todos los átomos vecinos. Las moléculas en la superficie, no tienen átomos por encima y presentan fuerzas atractivas más fuertes sobre sus vecinas próximas de la superficie. Cuando existe mayor contacto en la superficie, es decir un menor ángulo, la tensión disminuye y el sistema, en términos termodinámicos, se vuelve más estable (Figura 2.5).



**Figura 2.5.** Representación esquemática del fenómeno de tensión superficial

Por otro lado, las interacciones entre una molécula y una superficie sólida plana son mayores debido a que la molécula interactúa con todos los átomos adyacentes en la superficie. Cuando se coloca una molécula entre dos superficies planas, es decir, en un poro en forma de ranura, que interactúa con las dos superficies, los potenciales en las dos superficies se superponen. La extensión de la superposición depende del tamaño de los poros. Para poros cilíndricos y esféricos, los potenciales son aún mayores debido a que más átomos de la superficie interactúan con la molécula de adsorbato (Yang, 2003). En la Figura 2.6. se esquematiza lo que se describe anteriormente.



**Figura 2.6.-** Esquematización de las interacciones entre las moléculas de la superficie y el adsorbato en un microporo

Por lo anterior, se propone el uso de un material altamente microporoso (diámetro > 2 nm), el cual proporcionaría un ángulo de contacto menor y por lo tanto una interacción mayor entre el arsénico y el adsorbente, lo que se verá reflejado en un complejo estable adsorbato-adsorbente y posiblemente en una elevada remoción de este contaminante.

### **3.-Justificación**

En la actualidad nos encontramos con una problemática ambiental muy grande con respecto a la escasez de agua a nivel mundial. Sin contar aún con las tecnologías más adecuadas para la desalinización de agua de mar, es necesario recurrir a acuíferos y realizar extracciones cada vez más profundas, sin embargo, la contaminación que presentan algunos acuíferos a nivel mundial, por arsénico, representa un riesgo para la salud humana.

Con la exigencia de contar con agua de calidad, las cantidades permisibles de los contaminantes en el agua potable disminuyen cada vez más. Para arsénico la concentración permisible disminuyó de  $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . No obstante, las tecnologías para cuantificar y remover estas concentraciones, son muy caras y por lo tanto inaccesibles para la mayoría de los países del mundo.

Por ello, es necesario buscar nuevos materiales adsorbentes que además de alto grado de eficiencia en la remoción de contaminantes, sean económicamente viables y accesibles para toda la población a nivel mundial y de esta manera, que se cuente con agua de mayor calidad, la requerida por los nuevos estándares.

Si bien es cierto que, existen ya investigaciones para la remoción de arsénico mediante materiales adsorbentes, no todo está completamente resuelto. Aún existen cuestiones a investigar como la baja eficiencia de remoción, la búsqueda de mecanismos de anclaje de mayor cantidad de hierro y el uso de diversos materiales, todo esto con el fin de aumentar la eficiencia de remoción de arsénico.

#### **4.-Hipótesis**

- Una mayor concentración de grupos oxigenados permitirá el anclaje de una mayor concentración de hierro dentro de materiales microporosos a base de carbón y de esta manera aumentará la capacidad de remoción de arsénico.
- La interacción entre arsénico y hierro dentro de microporos se verá favorecida

## **5.-Objetivo General**

Determinar el efecto del grado oxidación de materiales microporosos carbonaceos en el anclaje de nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro (mediante hidrólisis forzada y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) y en la capacidad de adsorción de arsénico en fase acuosa.

### **5.1.-Objetivos Específicos**

- Determinar el efecto de la microporosidad en el proceso de adsorción-desorción de arsénico (V) comparando tres materiales con distribución de tamaño de poros distinta
- Determinar las propiedades fisicoquímicas del carbón de concha de coco (Cs) mediante fisisorción de nitrógeno y análisis elemental: antes y después de su tratamiento, para determinar los cambios fisicoquímicos que ocurren de acuerdo al tratamiento que se le dé al material.
- Oxidar Cs con  $\text{HNO}_3$ , variando el tiempo de reacción para de esta manera aumentar los grupos oxigenados en la superficie del material
- Determinar las curvas de distribución de carga superficial de los materiales mediante titulación para de esta manera conocer los grupos funcionales presentes en la superficie del material antes y después del tratamiento oxidativo.
- Anclar nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro en los materiales microporosos mediante hidrólisis forzada utilizando  $\text{H}_3\text{PO}_4$  como agente activante para aumentar la eficiencia en la remoción de arsénico
- Determinar la relación entre el grado de oxidación de los materiales, porcentaje de hierro, área específica, y capacidad de adsorción de arsénico.
- Estudios de microscopía y difracción de rayos X de materiales seleccionados, para conocer la presencia y estructura cristalina de los hidro(óxidos) de hierro.

## **6.-Metodología**

### **6.1.-Materiales**

Para los experimentos de determinación de la relación que tiene la adsorción con la cantidad de microporos, se compararon tres materiales con distintos tipos de distribución de tamaños de poros (carbón de concha de coco, carbón bituminoso F-400 y carbón de madera).

El carbón de madera es preparado por la empresa *Clarimex* mediante la activación química con ácido fosfórico bajo condiciones controladas. El carbón de concha de coco es un carbón preparado de igual forma por la empresa *Clarimex*, que se produce a través de activación con vapor de agua. El carbón bituminoso conocido como F-400 está preparado mediante un precursor de hulla bituminosa, a través de un proceso conocido como reaglomeración, realizado por la empresa *Calgon*.

Con el fin eliminar cualquier interferencia que existiera por impurezas inorgánicas presentes en los materiales, en un matraz volumétrico de 125 mL se pusieron en contacto 5 g de cada material a estudiar con 50 mL de una solución de HCl 0.1 N. Los matraces se agitaron a 125 rpm durante 24 horas. Pasado el tiempo, los materiales se lavaron con agua desionizada hasta alcanzar el pH de la misma. Finalmente el material se secó a 90 °C durante 24 horas.

A estos materiales se les realizó la caracterización definida en la sección 6.3.3.

### **6.2.-Determinación de adsorción de arsénico (V) para materiales con distinta distribución de tamaños de poros**

Se llevaron a cabo experimentos para comprobar la eficiencia del material para la remoción de arsénico (V). Para evitar cualquier interferencia por heterogeneidad de los materiales, estos se molieron y se tamizaron hasta quedar reducidos a polvo. En tubos cónicos de 50 mL, se colocaron 40 mg de los materiales a analizar y se sumergieron en una solución de concentración conocida de arsénico (V). El pH se mantuvo constante a 7 controlándolo mediante la adición de soluciones 0.1N de HNO<sub>3</sub> o NaOH, respectivamente. Alcanzado el equilibrio (entre 7 – 10 días), las muestras se centrifugaron y el



arsénico remanente en la solución se determinó en el equipo ICP-AES a una longitud de onda de 188.98 nm.

La cantidad de arsénico (V) adsorbida en los materiales se calculó mediante un balance de masa.

### **6.2.1.-Experimentos de desorción de arsénico (V)**

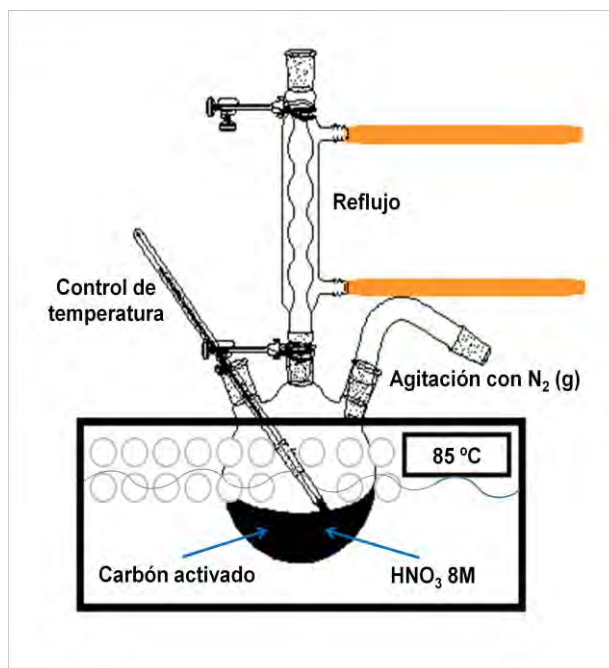
A los materiales lavados con HCl y modificados con hierro obtenidos de la sección 6.4, se centrifugaron, filtraron y se lavaron con 5 mL de agua desionizada para eliminar cualquier residuo de arsénico en la periferia del material. Estos se pusieron en contacto con agua a pH 10 a una temperatura de 25 °C hasta que las muestras alcanzaron el equilibrio.

### **6.3.-Estudio del grado de oxidación del carbón de concha de coco para el anclaje de hidro(óxidos) de hierro**

Una vez obtenido los resultados de las secciones anteriores, se optó por utilizar el carbón de concha de coco para determinar el grado de oxidación ideal para el anclaje de hidro(óxidos) de hierro dentro de los poros del carbón activado para la remoción de arsénico.

#### **6.3.1.-Oxidación del material**

El carbón que se escogió fue el carbón de concha de coco (Cs). El procedimiento se siguió de acuerdo al establecido por Rangel-Méndez y Streat (2001). El sistema de oxidación se muestra en la Figura 6.1, en la cual podemos observar un matraz de tres bocas conectado a un condensador y a una línea de nitrógeno, esta última para obtener una agitación constante y una atmósfera inerte. Dentro del matraz, se colocaron el carbón de concha de coco y HNO<sub>3</sub> 8M en una relación 1:4 masa:volumen. Éste se sumergió dentro de un baño con agua a una temperatura controlada de 85°C.



**Figura 6.1.** Sistema de oxidación (Rangel-Méndez y Streat, 2001)

El carbón activado se sometió a diferentes grados de oxidación controlando el tiempo de reacción. Pasado el tiempo respectivo para cada grado de oxidación, se retiró el matraz de tres bocas del baño a temperatura constante y se colocó en un baño de hielo para evitar que la oxidación siguiera avanzando, se le retiró el exceso de ácido, se recuperó el carbón activado y después de esto, se lavó con suficiente agua desionizada hasta alcanzar el pH de esta. Por último, el Cs se secó en una estufa a una temperatura de 80 °C durante 24 h.

### **6.3.2.- Modificación del carbón activado**

Para este procedimiento se llevó a cabo la hidrólisis forzada de una sal de hierro, cloruro férrico (FeCl<sub>3</sub>), en presencia de un agente activante (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Se utilizaron las condiciones óptimas de temperatura, así como también las relaciones estequiométricas de Fe/PO<sub>4</sub> (80 °C y una relación molar de 1:1 reportadas por Arcibar y cols. (2012).

El Cs se modificó poniendo en contacto 0.5 g del material en botellas serológicas de 14 mL, con 10 mL de una solución que contenía H<sub>2</sub>O, además de una relación molar 1:1 de Fe/PO<sub>4</sub> en forma de FeCl<sub>3</sub> y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Una concentración de hierro 4M se mantuvo constante en todos los experimentos. Las botellas se sellaron herméticamente y se colocaron en una estufa a temperatura constante de 80 °C durante 60 h.

Después de transcurrido el tiempo, el material se lavó con agua desionizada, hasta que no se detectó la presencia de hierro, fosfatos o cloruros. Para determinar lo anterior, se agregó una solución de nitrato de plata después de cierta cantidad de lavados, esto se realizó hasta que no existiera la presencia del precipitado característico de AgCl. Finalmente, el carbón modificado se secó en una estufa a 90 °C durante 24 h.

### **6.3.3.-Caracterización del carbón activado**

A todos los materiales, es decir, los lavados con HCl 0.1 M, los modificados con hierro después de lavar con HCl, el carbón de concha de coco sin modificar (Cs), los oxidados (Cs-T) y los impregnados con nanopartículas (Cs-T<sub>Fe</sub>), se les realizó las caracterizaciones que se describen en las siguientes secciones.

La nomenclatura de los materiales se describe a continuación.

- Cs-Sox: Carbón de concha de coco sin oxidar.
- Cs-SoxFe: Carbón de concha de coco sin oxidar modificado con hierro.
- Cs-0.5h: Carbón de concha de coco oxidado durante media hora.
- Cs-0.5hFe: Carbón de concha de coco oxidado durante media hora modificado con hierro.
- Cs-5h: Carbón de concha de coco oxidado durante 5 horas.
- Cs-5hFe: Carbón de concha de coco oxidado durante 5 horas modificado con hierro.

#### **6.3.3.1.-Determinación de área específica y distribución de tamaño de poros**

El área específica, el diámetro y el volumen de poro se determinaron mediante isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno (N<sub>2</sub>) a 77 K con el equipo de fisisorción ASAP 2020 (Micromeritics). Por último, se determinó la distribución de tamaño de poros mediante cálculos con la teoría funcional de la densidad (DFT).

### 6.3.3.2.-Determinación de la distribución de carga, punto de carga cero y distribución de pKas

El punto de carga cero se determinó de la siguiente manera: se colocaron, en tubos de propileno de 100 mL, 100 mg del material a analizar con 25 mL de una solución 0.01M de NaNO<sub>3</sub>. Ésta solución se dejó en agitación durante 12 horas. Pasado el tiempo, se agregó 0.1 mL de una solución de HCl 0.1N, y posteriormente esta solución se tituló con una solución de NaOH 0.1 M. Estas titulaciones se llevaron a cabo en la tituladora automática Mettler Toledo (PL 70). Además con los datos obtenidos y el software SAEIUS, se realizó la distribución de pKas.

### 6.3.3.3.-Determinación de sitios activos

Este procedimiento se realizó de acuerdo al método establecido por Boehm (1994), el cual se basa en titulaciones ácido-base. Las ecuaciones siguientes determinan los cálculos para obtener la concentración de cada tipo de grupo funcional presente en la superficie del adsorbente.

$C_{SC} = C_{SC}$	NaHCO <sub>3</sub> , 0.1 N
$C_{SCL} = C_{SC} + C_{SL}$	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 0.1 N
$C_{SCLF} = C_{SC} + C_{SL} + C_{SF}$	NaOH, 0.1 N
$C_{SAT} = C_{SC} + C_{SL} + C_{SF} + C_{SCa}$	NaOC <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , 0.1 N

Donde:

$C_{SC}$ = Concentración de sitios carboxílicos, (meq·g<sup>-1</sup>)

$C_{SCL}$ = Concentración de sitios carboxílicos y lactónicos, (meq·g<sup>-1</sup>)

$C_{SL}$ = Concentración de sitios lactónicos, (meq·g<sup>-1</sup>)

$C_{SCa}$ = Concentración de sitios carbonilos, (meq·g<sup>-1</sup>)

$C_{SCLF}$ = Concentración de sitios carboxílicos, lactónicos y fenólicos, (meq·g<sup>-1</sup>)

$C_{SF}$ = Concentración de sitios fenólicos, (meq·g<sup>-1</sup>)

$C_{SAT}$ = Concentración de sitios ácidos totales, (meq·g<sup>-1</sup>)

Para cada una de las determinaciones se utilizaron la cantidad de 0.1 g del material en 25 mL de solución neutralizante, los cuales se colocaron en tubos de propileno de 50 mL, se sellaron y se dejaron en agitación constante a

150 rpm durante 5 días. Pasado el tiempo, la solución se filtró y se tituló con una solución de HCl 0.1 N.

Las concentraciones de los sitios activos en la superficie del carbón activado se calcularon con la siguiente ecuación:

$$C_{SA} = \frac{V_{in} (C_{in} - C_{fn})}{m} \times 1000$$

Donde:

$C_{SA}$  = Concentración de sitios activos, (meq/g)

$V_{in}$  = Volumen inicial de la solución neutralizante, (L)

$C_{in}$  = Concentración inicial de la solución neutralizante, (eq/L)

$C_{fn}$  = Concentración final de la solución neutralizante. (eq/L)

M = Masa del carbón activado. (g)

La concentración final ( $C_{fn}$ ) de la solución neutralizante fue determinada con los datos de titulación y utilizando la ecuación:

$$C_{fn} = \frac{V_T \cdot C_T}{V_M}$$

Donde:

$V_T$  = Volumen utilizado de la solución titulante, (mL)

$C_T$  = Concentración de la solución titulante, (eq/L)

$V_m$  = Volumen de la muestra de la solución neutralizante, (mL)

El volumen utilizado en la solución titulante se identifica con la gráfica de la segunda derivada, para la cual se utiliza:

$$D^2 = \frac{d^2 \text{pH}}{dV^2} = \frac{\Delta \text{pH}_2 - \Delta \text{pH}_1}{V_{T3} - V_{T2}}$$

#### 6.3.3.4.-Análisis termogravimétrico

Se determinó el porcentaje de pérdida de peso con respecto a la temperatura en un analizador termogravimétrico marca ThermoCahn modelo

Versa Therm HS, a una temperatura máxima de 800 °C, una rampa de 5 °C•min<sup>-1</sup> y en atmósfera de aire.

#### **6.3.3.5.-Difracción de rayos X**

Las fases cristalinas de las nanopartículas de hierro presentes en los carbones activados modificados se analizaron mediante un difractómetro de rayos X de polvos BRUKER D8 ADVANCE utilizando un tamaño de paso de 0.02°, un tiempo en cada paso de 10 s y un barrido de 10 a 70 2θ.

#### **6.3.3.6.-Microscopía Electrónica de Barrido**

Para poder observar de qué manera estaba distribuido el material, así como su contenido y su morfología, se realizaron estudios de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), en un microscopio electrónico de transmisión marca PHILIPS modelo XL 30 SFEG y un microscopio de fuerza atómica JSPM-5200/BASIC marca JEOL modelo JSPM-5200.

#### **6.3.3.7.-Determinación del contenido de hierro**

El contenido de este elemento se realizó de acuerdo a la metodología descrita por Nieto y cols. (2010). Se realizó una digestión ácida en microondas, 40 mg del material se colocaron en un contenedor de silicón para microondas y fueron mezclados con 20 mL de una solución ácida (HCl:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5:1). Los contenedores se cerraron herméticamente y se calentaron a 150 °C a una velocidad de 10 °C por minuto y alcanzada esta temperatura, se mantuvo constante durante una hora. Finalmente las muestras fueron diluidas a 50 mL con agua desionizada y fueron llevadas a ICP-OES (Varian 730-ES) para su análisis.

#### **6.4.-Isotermas de adsorción de arsénico (V)**

Para los materiales de carbón de concha de coco sin oxidar, oxidados y modificados con hierro se realizó el procedimiento descrito en la sección 6.2.

## 7.-Resultados y Discusión

### 7.1.- Determinación del uso de un material para el proceso de remoción de arsénico (V)

En esta sección se presentarán los resultados obtenidos al comparar tres materiales que tienen una distribución de tamaño de poro distinta, para verificar si efectivamente, la microporosidad beneficia el proceso de adsorción de arsénico. Para estos experimentos se utilizaron tres materiales, carbón de madera (Madera), carbón bituminoso (F-400) y carbón de concha de coco (CCC), con el fin de compararlos y poder discutir y llegar a una conclusión de cual material es mayormente viable para su uso en el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico.

#### 7.1.1.- Área específica y distribución de tamaño de poros

En la Tabla 7.1 se muestran los resultados obtenidos durante el análisis de fisisorción de N<sub>2</sub> a 77 K. En estos datos podemos observar como los materiales después de lavarse con HCl 0.1N, presentan un área específica elevada, de 747 m<sup>2</sup>/g para el carbón de madera, 786 m<sup>2</sup>/g para el carbón de concha de coco y 905 m<sup>2</sup>/g para el F-400, siendo este último el que presenta una mayor área específica.

**Tabla 7.1-** Resultados del análisis de fisisorción de N<sub>2</sub> a 77 K de los materiales con diferente distribución de tamaños de poros

Muestra	S [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	V <sub>T</sub> [cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	V <sub>MIC</sub> [cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	V <sub>MES</sub> [cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	V <sub>MAC</sub> [cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ]
Madera*	747	0.42	0.25	0.025	0.145
MaderaFe	701	0.39	0.23	0.024	0.136
F-400*	905	0.49	0.32	0.009	0.161
F-400Fe	771	0.42	0.27	0.002	0.148
CCC*	786	0.29	0.22	0.042	0.028
CCCFe	582	0.22	0.16	0.007	0.053

\*Materiales lavados con HCl 0.1 M.

Además, el área específica de los materiales cuando están modificados con hierro disminuye. En la Tabla 7.2 se muestra el porcentaje de disminución en el área específica para los materiales estudiados. Esta disminución indica que el anclaje de hierro ocurre dentro de los poros del material, los cuales son bloqueados parcialmente y por ende ocurre la disminución en el área específica de estos. La mayor disminución en el área es en el carbón de concha de coco

(26%), esto se puede atribuir a que es el material que presenta una mayor cantidad de microporos, los cuales se ven parcialmente bloqueados por la presencia de los hidro(óxidos) de hierro de tamaño nanométrico.

**Tabla 7.2.-** Porcentaje de disminución en el área específica cuando los materiales son modificados con hierro.

<b>Material</b>	<b>Disminución en el área específica</b>
<b>Madera</b>	6.2%
<b>F-400</b>	14.8%
<b>CCC</b>	26.0%

La Tabla 7.3 reporta la contribución de cada uno de los tamaños de poro en porcentaje. Con respecto a la cantidad de microporos, el que presenta un mayor contenido (75.9%) es el carbón de concha de coco, por lo que podemos deducir que es un carbón altamente microporoso. El que menor cantidad de microporos tiene es el carbón de madera (59.5%). En comparación, estos dos materiales son muy diferentes, ya que uno es altamente microporoso y el otro cuenta con una distribución entre microporos y macroporos. El F-400 presenta una cantidad de microporos alta (65.3%), sin embargo también presenta una alta cantidad de macroporos (32.9%), lo que lo hace un material con una distribución de tamaño de poros distinta a la del concha de coco y al de madera. Por lo anterior, se decide comparar estos materiales para la remoción de arsénico.

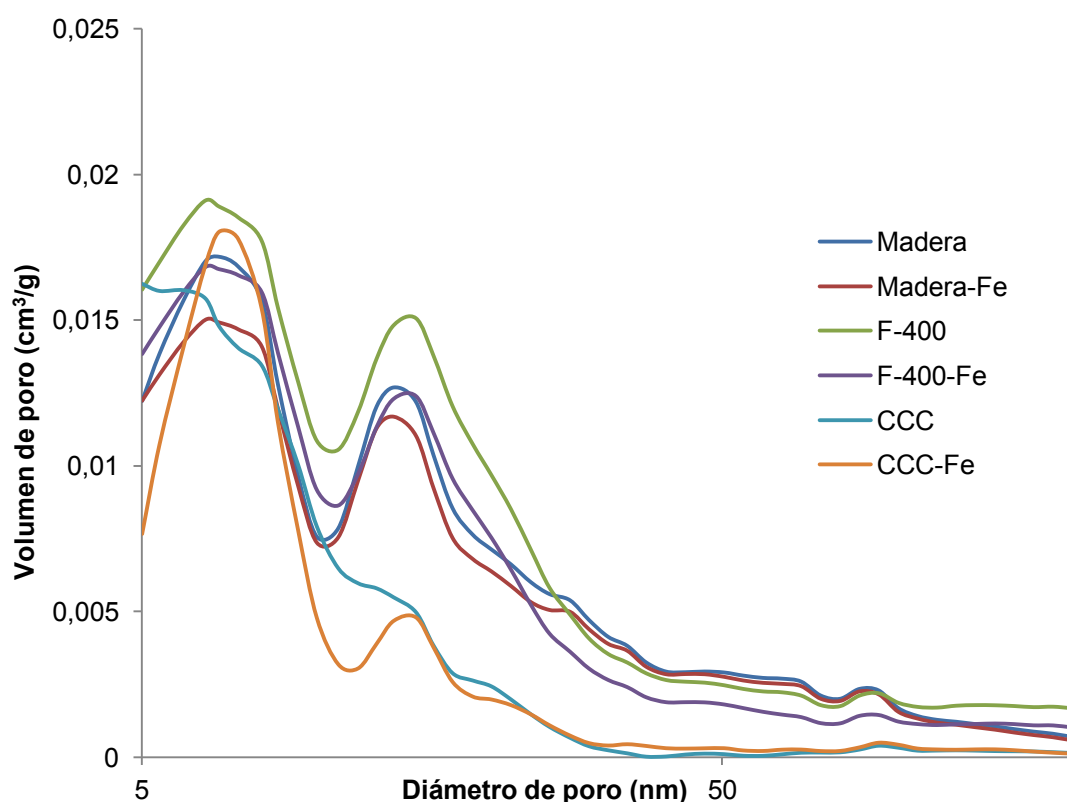
**Tabla 7.3-** Distribución porcentual de tamaños de poros en los materiales estudiados.

<b>Muestra</b>	<b>Micro (%)</b>	<b>Meso (%)</b>	<b>Macro (%)</b>
<b>Madera*</b>	59.5	6	34.5
<b>MaderaFe</b>	59	6.1	34.9
<b>F-400*</b>	65.3	1.8	32.9
<b>F-400Fe</b>	64.3	0.5	35.2
<b>CCC*</b>	75.9	14.5	9.6
<b>CCCFe</b>	72.7	3.2	24.1

\*Materiales lavados con HCl 0.1M



Los resultados también muestran una disminución en la cantidad de microporos y un aumento en la cantidad de mesoporos y macroporos, cuando los materiales son modificados con hierro. Lo anterior indica un bloqueo parcial en los microporos y una generación de mesoporos y macroporos por las partículas ancladas de hierro sobre la superficie del carbón activado. En la Figura 7.1 se muestra la distribución de tamaño de poros de los materiales estudiados, con el fin de observar lo antes mencionado.



**Figura 7.1.-**Distribución de tamaño de poros para los materiales lavados con HCl y modificados con hierro

### 7.1.2.- Contenido de cenizas

Conforme las regulaciones de contaminantes presentes en agua van disminuyendo, el uso de materiales con alto contenido de cenizas también va decayendo, ya que pueden liberarse estas al efluente y por tanto generar mayor contaminación. Por lo anterior, se hicieron lavados con HCl 0.1N a los materiales, para eliminar especies inorgánicas presentes en los materiales. En la Tabla 7.4, se resumen los resultados de contenido de cenizas para los materiales sin lavar y lavados con HCl 0.1 M. Como podemos observar, el

contenido de cenizas es alto para el carbón de Madera (22.6%) y el carbón F-400 (13.7%), en comparación con el carbón de concha de coco, el cual contiene un 2.6% de cenizas. Estos resultados son debido a la forma en que se obtiene cada carbón, es decir, el precursor del que se prepara. Cuando los materiales son lavados con HCl, se observa una disminución en el contenido de cenizas, disminuyendo un 39.4% para el carbón de madera, un 30.8% para el carbón de concha de coco y un 11.9% para el F-400. La diferencia en la disminución se puede deber a la concentración utilizada de HCl (0.1 M) y a la forma en que la especies inorgánicas están ancladas en la superficie del carbón activado. En este caso, si quisiéramos un material para la potabilización de agua, el más recomendable sería el que contiene un menor porcentaje de cenizas, es decir, el material procedente de la concha de coco.

**Tabla 7.4-** Contenido de cenizas de los carbones activados comerciales y lavados con HCl

<b>Muestra</b>	<b>Contenido de cenizas (%)</b>
<b>Madera</b>	22.6
<b>Madera*</b>	13.7
<b>CCC</b>	2.6
<b>CCC*</b>	1.8
<b>F-400</b>	6.7
<b>F-400*</b>	5.9

\* Materiales lavados con HCl 0.1M

Según de la aplicación del material adsorbente, el contenido de cenizas varía. Con el fin de conocer el contenido de cenizas de los carbones activados indicados para su aplicación en el proceso de tratamiento de agua y efluentes para consumo humano, se realizó una revisión bibliográfica de tres empresas productoras de carbón activado en Estados Unidos de América. Los resultados encontrados se resumen en la Tabla 7.5.

**Tabla 7.5.-** Contenido de cenizas de distintos carbones activados comerciales producidos en Estados Unidos de América

<b>Empresa</b>	<b>Producto</b>	<b>Uso</b>	<b>Contenido de cenizas (%)</b>
<b>Norit</b>	<i>Norit Rox 0.8</i>	Remoción de compuestos inorgánicos	3
	<i>Norit Roy 0.8</i>	Remoción de sílice	2
<b>Calgon</b>	<i>DG 11</i>	Remoción de compuestos inorgánicos	5
	<i>GRC 20</i>	Remoción de compuestos inorgánicos	4
<b>General Carbon Corporation</b>	<i>GC 8x30SAW</i>	Remoción de compuestos inorgánicos	1.5
	<i>GC WDC</i>	Purificación de azúcar y remoción de olor	4-6

Estos resultados nos indican que el contenido máximo de cenizas que presenta un carbón activado para tratamiento de efluentes líquidos, es de 6%. Las nuevas regulaciones están enfocadas en la disminución de la concentración de especies inorgánicas presentes en el agua de consumo ya que se ha determinado que pueden ser tóxicas a bajas concentraciones (EPA). Por lo anterior, se realizó una determinación de especies inorgánicas en los materiales, resumiendo los resultados en la Tabla 7.6.

**Tabla 7.6.-** Contenido de especies inorgánicas en los materiales estudiados

<b>Material</b>	<b>Al</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Pb</b>
<b>F-400</b>	2.5 mg·L <sup>-1</sup>	0.01 mg·L <sup>-1</sup>	0.05 mg·L <sup>-1</sup>	0.1 mg·L <sup>-1</sup>
<b>Madera</b>	4.2 mg·L <sup>-1</sup>	0.01 mg·L <sup>-1</sup>	0.01 mg·L <sup>-1</sup>	0.07 mg·L <sup>-1</sup>
<b>CCC</b>	0.5 mg·L <sup>-1</sup>	N/D	0.05 mg·L <sup>-1</sup>	N/D

N/D: No Detectable

Los resultados indican que el carbón de madera presenta una alta cantidad de aluminio. En 1999, Srinivasan y colaboradores mencionan que a una concentración mayor de 3.6 mg·L<sup>-1</sup>, puede precipitarse en hidróxido de aluminio, el cual se ha demostrado que produce la enfermedad Alzheimer. Si ésta concentración de aluminio es liberada al efluente por precipitación, puede ser causa de una baja calidad del agua de consumo. Por lo anterior, el carbón de concha de coco sería el más adecuado para purificar agua.

### 7.1.3.- Contenido de hierro

Para conocer la cantidad de hierro se realizó una digestión ácida del material, los resultados se resumen en la Tabla 7.7. Como podemos observar, los materiales con mayor contenido de cenizas, presentan una cantidad de

hierro considerable dentro de sus poros, comparado con el material de concha de coco, el cual se encontró por debajo del límite de detección (< 10 ppb).

**Tabla 7.7.-** Contenido de hierro de los materiales lavados con HCl y modificados con hierro.

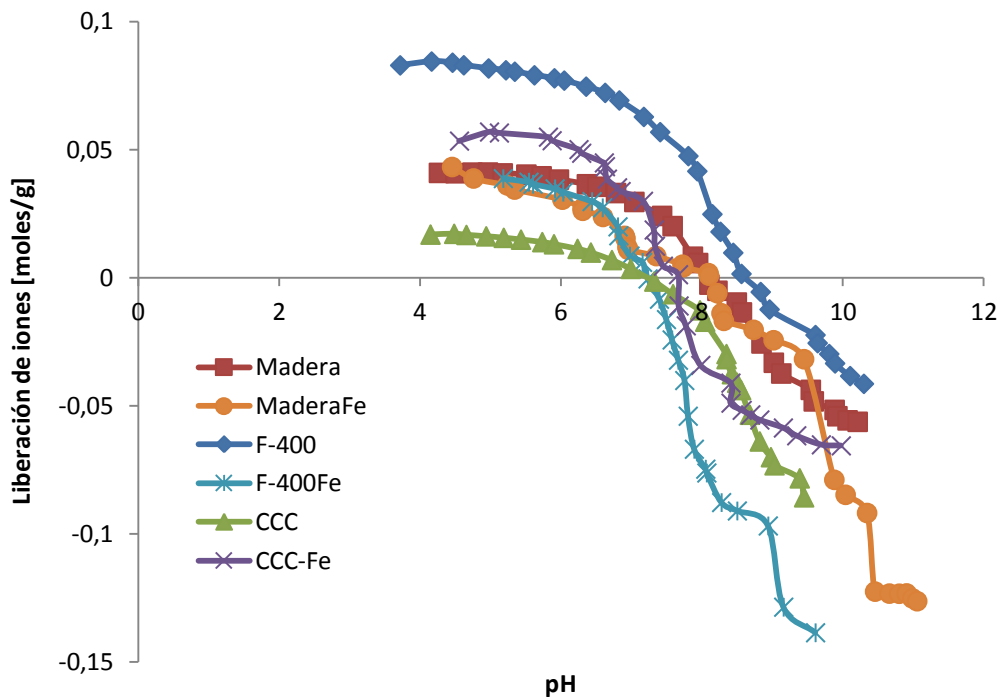
<b>Muestra</b>	<b>Contenido de hierro (%)</b>	<b>Diferencia en porcentaje de hierro</b>
<b>Madera*</b>	0.5	
<b>MaderaFe</b>	4.1	3.6%
<b>F-400*</b>	0.4	
<b>F-400Fe</b>	3.9	3.5%
<b>CCC*</b>	N/D	
<b>CCCFe</b>	3.6	3.6%

\* Materiales lavados con HCl; N/D: No Detectable

La diferencia en el porcentaje de hierro se determinó y se especifica en la Tabla 7.7. Como podemos observar la diferencia porcentual en el contenido de hierro indica que los materiales presentan la misma cantidad (3.6%). Lo anterior determina que la relación estequiométrica utilizada en la hidrólisis forzada permite que se ancle la misma cantidad de hierro, sin importar el material que se utilice.

#### **7.1.4.- Distribución de carga**

Como se observa en la Figura 7.2, los materiales tienen un carácter básico, presentando puntos de carga cero mayores a pH 7. Se puede también observar que los materiales tienen un comportamiento similar, es decir tienen una distribución parecida. Además, estos materiales presentan una alta cantidad de grupos básicos, lo que les da este carácter. Por otro lado, el lavado con HCl no afectó la distribución de carga, ya que los materiales no se acidificaron, esto debido a que la concentración del ácido es muy baja (0.1 M).



**Figura 7.2.-** Distribución de carga de los materiales estudiados

Cuando los materiales son modificados con hierro, ocurre lo siguiente. Para el material F-400, este tiende a acidificarse debido a dos cosas: la presencia de los hidro(óxidos) de hierro, los cuales tienen un punto de carga cero entre 7.5 y 8.1 (hematita y goethita), respectivamente; y por otro lado, se puede atribuir a la disminución de grupos oxigenados de tipo básico, donde pueden anclarse los hidro(óxidos) de hierro y por ende disminuir su densidad en la superficie del material generando una carga más ácida por la titulación de sitios ácidos libres. Para el carbón de madera, el comportamiento en ambos materiales (modificado y lavado) es similar. Lo anterior puede indicar que los sitios de nucleación de hidro(óxidos) de hierro están distribuidos de manera que no todos son ocupados para el proceso de anclaje, lo que conllevaría a que aunque la densidad de estos grupos (principalmente básicos) disminuye, todos están accesibles para su titulación debido a que están bien distribuidos. Además, en el material lavado con HCl, también se determinó la presencia de hierro sin ser modificado, lo que puede generar esa distribución de carga similar al modificado. Por último, la distribución de carga del material de concha de coco no es similar a las anteriores, ya que el punto de carga cero aumenta en comparación con el F-400, el cual disminuye y para el carbón de madera se mantiene similar. Al ser modificado, el carbón de concha de coco presenta una

distribución de carga más básica que el carbón solamente lavado, lo que nos puede dar un indicio acerca del tamaño de las partículas, las cuales pueden estar sobrepuestas una sobre otra y esto, no permitiría que toda la cantidad de hidro(óxidos) de hierro sean titulados y sólo los grupos que quedan expuestos son titulados, los cuales pueden ser grupos básicos y por ende generar esta distribución de carga.

#### 7.1.5.- Determinación de sitios activos

Con el fin de determinar los sitios ácidos y básicos totales que se encuentran presentes en la superficie de los materiales, se realizaron titulaciones Boehm. Los resultados se resumen en la Tabla 7.8. Cuando los materiales sólo están lavados con HCl, la mayor distribución de grupos se encuentra en los sitios básicos, lo cual es lógico cuando observamos la distribución de carga, ya que estos materiales tienen un carácter básico. Si sumáramos las dos concentraciones (sitios ácidos + sitios básicos) y determináramos el porcentaje de cada uno, el porcentaje de sitios básicos para cada material sería: para el carbón de madera 59.2%, para el F-400 72.9% y para el carbón de concha de coco 79.7%. Lo anterior nos indica que efectivamente la mayor distribución de sitios es de grupos básicos. Conforme los materiales se modifican con hierro, observamos una disminución de los grupos básicos en un 7.6% para el carbón de madera, un 3.7% para el carbón F-400 y un 3.3% en el carbón de concha de coco. Esto indica que el proceso de anclaje ocurre sobre cualquier átomo de oxígeno que presente pares de electrones libres y que el método no es selectivo para un tipo de grupo oxigenado.

**Tabla 7.8.-** Sitios activos presentes en la superficie de los materiales lavados con HCl y modificados con hierro

Muestra	Sitios Ácidos [meq·g <sup>-1</sup> ]	Sitios Básicos [meq·g <sup>-1</sup> ]
Madera*	0.691	1.001
MaderaFe	1.196	0.935
F-400*	0.372	1.002
F-400Fe	0.663	0.965
CCC*	0.251	0.983
CCCFe	0.876	0.951

\*Lavados con HCl 0.1M

También en la tabla se puede observar un aumento en los sitios ácidos cuando los materiales se modifican con hierro. Para el carbón de madera aumentan  $0.505 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ , para el carbón F-400 aumentan  $0.291 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$  y para el carbón de madera aumentan  $0.625 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ . Lo anterior se puede deber a la interferencia en los pKas del ácido utilizado como agente activante ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) o a los pKas de las especies de hierro presentes dentro de la superficie del carbón activado.

#### 7.1.6.-Isotermas de adsorción de arsénico (V)

En la Figura 7.3 se presentan las isotermas de adsorción de arsénico (V) a una temperatura de  $25\text{ }^\circ\text{C}$  y un pH de 7. En estas podemos observar como el contenido de cenizas permite que exista una mayor adsorción en los materiales de Madera y F-400, esto debido a la presencia de hierro y otras especies que puedan ser afines al arsénico y que permitan una mayor atracción, caso distinto en el material de concha de coco, donde observamos que existe muy poca afinidad y por lo tanto poca capacidad de adsorción. A pesar de que existe una mayor concentración de hierro en el carbón de madera, el F-400 lavado con HCl, presenta una mayor capacidad de adsorción que este, lo cual puede ser atribuido a que presenta una mayor área  $901 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  y por lo tanto, permite una mayor adsorción de arsénico (V).

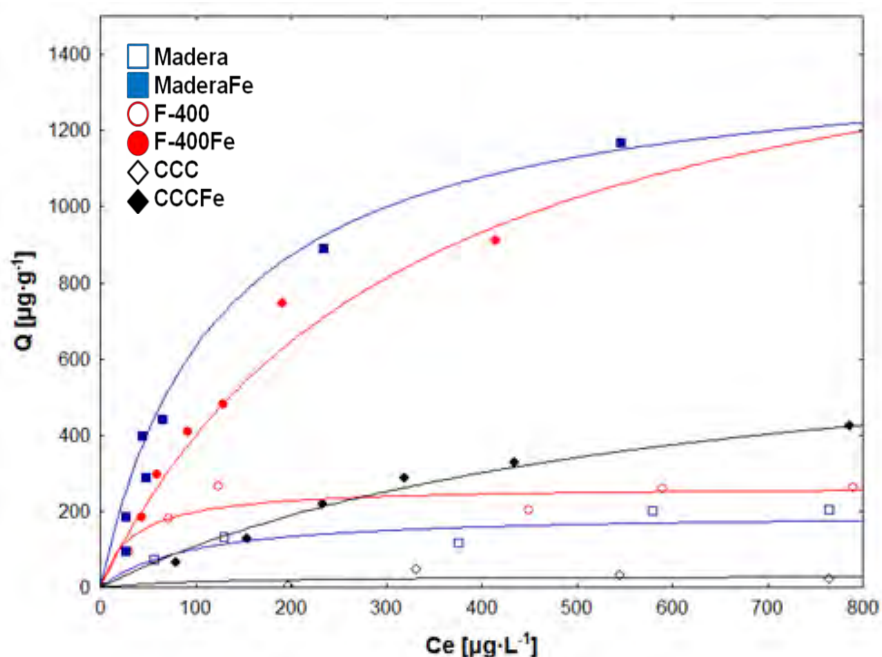


Figura 7.3- Isotermas de adsorción de arsénico (V) a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  y pH 7.

Para los materiales modificados con hierro, observamos un drástico aumento en la capacidad de adsorción, de  $10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  a  $300 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  para el carbón de concha de coco, de  $200 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  a  $1180 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  para el F-400 y de  $100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  a  $1200 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  para el carbón de madera, siendo este último el que presenta mayor capacidad de adsorción de arsénico (V), esto debido a que es el que mayor contenido de hierro presenta. En cuanto a la carga, todos los materiales presentan una carga superficial positiva al pH de trabajo (7), lo cual favorece al proceso de adsorción de arsénico (V), debido a los aniones arseniato presentes en la solución.

Estos resultados nos indican que el material de madera es el que presenta una mayor remoción de arsénico. Sin embargo, este material presenta un alto contenido de cenizas (13.7%) y estas cenizas incluyen una alta concentración de aluminio. Aunque es posible realizar más lavados con HCl para eliminar estas cenizas, esto aumentaría el costo de producción y por lo tanto no es un material viable para su aplicación en el tratamiento de agua. De la misma manera, el carbón F-400, presenta una alta eficiencia en la remoción de arsénico, sin embargo el contenido de cenizas es de 5.9% sin modificar, por lo cual su uso también podría ser restringido. Por lo anterior, el material de concha de coco es el material recomendable, ya que es el que menor contenido de cenizas presenta (2.6%) y no es necesario hacerle lavados para eliminar éstas, lo cual disminuye el costo de producción y por último, estaría dentro de los límites de usos de materiales de carbón para remoción de contaminantes en agua potable.

#### **7.1.7.-Experimentos de desorción de arsénico (V)**

Para comprobar que la interacción entre arsénico y hierro es mayor en materiales altamente microporosos, se realizaron experimentos de desorción de arsénico (V) a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y pH 10, para los carbones lavados con HCl y modificados con hierro. En la Tabla 7.9 se resumen los resultados obtenidos en estos experimentos. En ésta, observamos la capacidad de adsorción de arsénico (V), la capacidad de desorción de arsénico (V) y el porcentaje de desorción. Los resultados indican que el porcentaje de desorción de arsénico (V) se comporta de la siguiente manera: MaderaFe  $\gg$  F-400Fe  $\gg$  CCCFe. Este comportamiento es esperado, ya que a pH 10, la carga superficial de los



tres materiales es negativa (Figura 7.2), lo que provoca una desestabilización del enlace arsénico-hidro(óxidos) de hierro y por lo tanto la posterior liberación del arsénico (V) a la solución (Gupta y cols., 2008).

**Tabla 7.9.-Porcentaje de desorción de arsénico (V) a 25 °C y pH 10**

<b>Material</b>	<b>Q adsorción [<math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math>]</b>	<b>Q desorción [<math>\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}</math>]</b>	<b>% Desorción</b>
<b>MaderaFe</b>	888.67	440.65	49.6
<b>F-400Fe</b>	745.84	236.68	31.7
<b>CCCFe</b>	423.36	114.08	26.9

Si bien los tres materiales presentan carga negativa, la distribución de tamaños de poros es distinta. El carbón de madera presenta 59 % de microporos, el F-400 64.3 % y el carbón de concha de coco 72.7 %, siendo este último el que presenta una mayor distribución microporosa. Estos resultados, nos dan un indicio del por qué el carbón de concha de coco desorbe 26.9 % de arsénico (V). Como se observa en la Figura 2.6, la interacción arsénico-hidro(óxidos) de hierro en poros de menor diámetro, será mayor, debido a la distancia que existe entre adsorbato-adsorbente.

Además, el carbón de madera desorbió 45 ppb de hierro, elemento que no se detectó en los experimentos de desorción de los carbones F-400 y de concha de coco. La desorción de hierro es definitivamente causa de contaminación, por lo cual no se recomendaría el uso del carbón de madera modificada con hierro en el tratamiento de agua para consumo humano.

A pesar de que el carbón F-400 también presenta una alta eficiencia en la remoción de arsénico (V), la desorción de este contaminante es de 31.7 %, esto aunado a que el material presenta una menor cantidad de microporos (64.3 %) en comparación con el carbón de concha de coco y la interacción entre arsénico y los hidro(óxidos) de hierro anclados en la superficie del carbón activado es menor.

Por estas razones, se definió estudiar el efecto del grado de oxidación del carbón de concha de coco, un material altamente microporoso, en el anclaje de hidro(óxidos) de hierro y en la capacidad de adsorción de arsénico (V) en solución acuosa. En las siguientes secciones, se presentan los resultados obtenidos para el carbón activado de concha de coco.

## 7.2.-Área específica y distribución de tamaño de poros del carbón de concha de coco

En la siguiente tabla (Tabla 7.10) se resumen los valores de área específica, volumen total de poro así como también volumen de microporos y volumen de mesoporos. El material sin oxidar (Cs-Sox) presenta un área específica es de  $856 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , esto se puede atribuir a que es un material altamente microporoso. Claramente podemos observar una disminución en los valores de área específica conforme el tiempo de oxidación aumenta de  $856 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  hasta  $809 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  para el material oxidado durante 5 horas. Para el material oxidado durante media hora existe una pérdida del 16.1 % lo que indica la ruptura de la estructura gráfica por la formación de grupos oxigenados; para el material oxidado durante 5 horas (Cs-5h) la pérdida en el área específica es del 10.6 %. Este resultado es importante ya que no existe una pérdida significativa a pesar de que la oxidación fue muy severa. Este valor puede deberse a que el material que se utiliza presenta una alta dureza. Estos resultados concuerdan con los de distintos autores (Rangel-Mendez y Streat, 2002; Leyva-Ramos y cols., 2011), los cuales proponen la disminución del área debido a un bloqueo en los microporos por los complejos formados al realizar la oxidación con ácido nítrico.

**Tabla 7.10.** Resultados del análisis de fisisorción de  $\text{N}_2$  a 77 K de los distintos materiales de carbón de concha de coco

Muestra	$S_{Lang}[\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}]$	$V_T [\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$	$V_{Mic}[\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$	$V_{Mes}[\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$
<b>Cs-Sox</b>	856	0.318	0.215	0.016
<b>Cs-SoxFe</b>	493	0.185	0.141	0.011
<b>Cs-0.5h</b>	719	0.264	0.207	0.008
<b>Cs-0.5hFe</b>	606	0.227	0.173	0.015
<b>Cs-5h</b>	809	0.300	0.240	0.010
<b>Cs-5hFe</b>	626	0.241	0.173	N/D

N/D= No detectable.

También se puede observar que para el material oxidado por 5 horas (Cs-5h) el volumen total de poros disminuye conforme aumenta el grado de oxidación. Esto es debido a que el proceso de oxidación va rompiendo las láminas gráficas que forman los poros, permitiendo la apertura de poros a un diámetro mayor (mesoporos). Lo anterior se corrobora con el aumento en el volumen de mesoporos el cual aumenta conforme el grado de oxidación

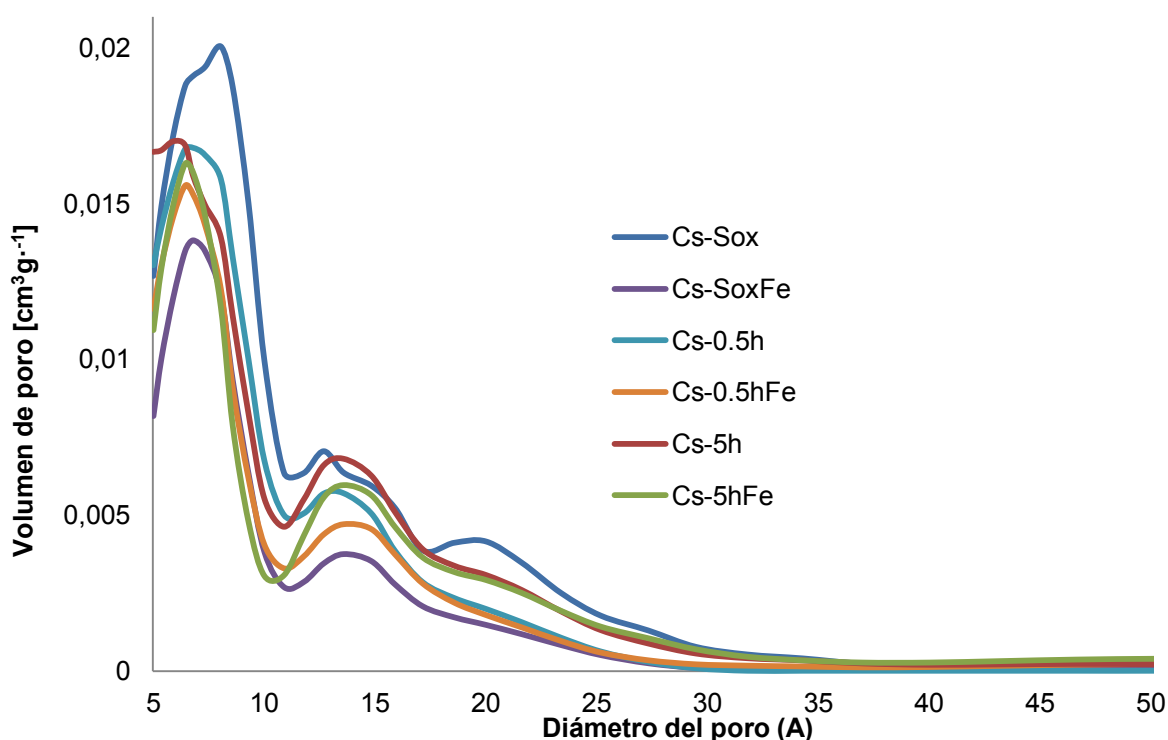
aumenta. Estos resultados concuerdan con los observados por Ríos-Del Toro y cols. 2012, donde también observan una disminución en el volumen total de poros conforme aumenta el grado de oxidación

Sin embargo, también podemos observar que el volumen de microporos permanece constante. Esto puede ser debido a que a pesar del rompimiento y bloqueo de microporos, también se puede dar la formación de estos. Conforme aumentamos el grado de oxidación, aumentamos el tiempo de contacto de un agente oxidante sobre la superficie del material. El material puede presentar impurezas inorgánicas (oxalatos, fosfatos, etc.), las cuales forman enlaces con el carbón de las láminas gráficas. Estas impurezas pueden ser disueltas mediante el contacto con el agente oxidante en solución. Al disociarse los enlaces carbono – compuesto inorgánico, existe un rompimiento en la estructura, lo cual, permite la apertura de un poro que se encontraba bloqueado por este enlace, formando así un nuevo poro.

Para los materiales que contienen hierro podemos observar una drástica disminución en el área específica, lo que indica que el proceso de anclaje fue satisfactorio. Para el material sin oxidar modificado con hierro (Cs-SoxFe) observamos una disminución del área de casi 58 %, esto se debe al bloqueo de poros por las partículas formadas, resultados observables en la disminución del volumen de poro y en la cantidad también de microporos y mesoporos. Esto nos da una idea del tamaño que pueden presentar las partículas de hierro y de que efectivamente la nucleación se llevó a cabo en los microporos. Para los materiales oxidados modificados con hierro (Cs-0.5hFe y Cs-5hFe) se observa un comportamiento similar en la disminución del área, aunque menor en comparación con el material sin oxidar (58 % de disminución), así como también se observa una disminución en el volumen de poro y distribución de estos, lo que nos indica que a medida que el grado de oxidación aumenta, las partículas son de menor tamaño, las cuales aportan una mayor cantidad de área y un menor bloqueo en los poros debido a que distribuyen de mejor manera dentro de los poros del carbón activado por la presencia de mayor cantidad de grupos funcionales formados en la oxidación del material.

La distribución de tamaño de poro se observa en la Figura 7.4, donde podemos observar el cambio con respecto a la oxidación del material y al anclaje del hierro dentro de los materiales. Para el material sin oxidar (Cs-Sox)

la distribución es muy clara, la mayoría de los poros se encuentran en un tamaño menor a 2 nm, lo cual indica que es un material altamente microporoso y a medida que el grado de oxidación aumenta, la distribución cambia drásticamente, aumentando el ancho del poro (dentro del mismo rango, es decir tamaño < 2 nm). La mayor distribución se encuentra en este rango de microporos, pero cuando el material es modificado con hierro, el volumen total de microporos disminuye, indicando lo que ya se mencionaba anteriormente, un bloqueo parcial, o una reducción en el volumen total de microporos por la formación de las partículas de hierro y demostrando que definitivamente hubo una inclusión de estas partículas dentro de los microporos.

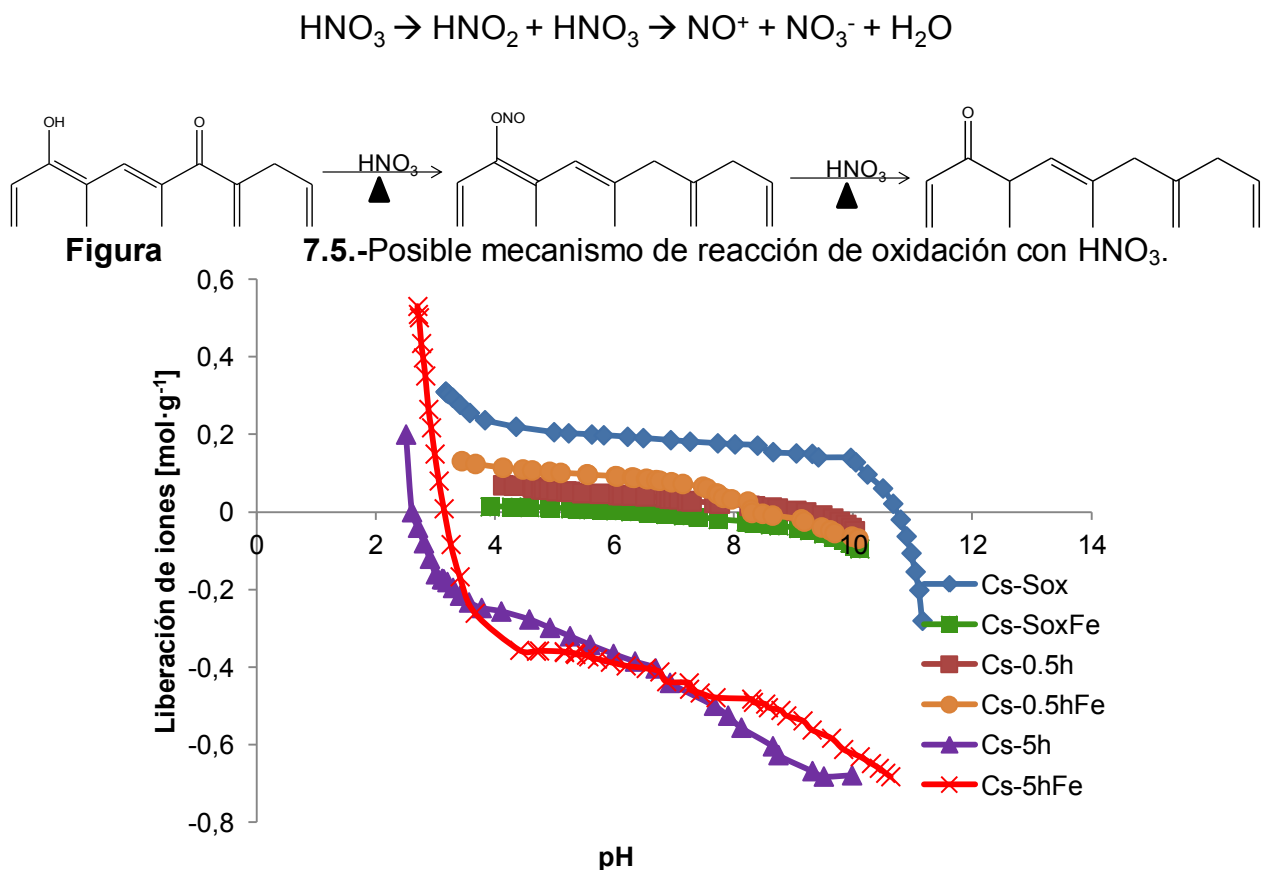


**Figura 7.4-** Distribución de tamaño de poros de los materiales de carbón de concha de coco

### 7.3.-Distribución de carga y punto de carga cero

En la Figura 7.6 observamos la distribución de carga de los materiales. El material sin oxidar (Cs-Sox) muestra un carácter básico, su punto de carga cero se encuentra a pH 11.6; al momento de poner en contacto este material con el agente oxidante, adquiere un carácter más ácido, y esto dependerá del tiempo de contacto que tenga con este agente. Por ejemplo, el material oxidado por media hora (Cs-0.5h) tiene un punto de carga cero a pH 9.0, mientras que el material que estuvo en contacto con el agente oxidante durante 5 horas (Cs-

5h), es un material completamente ácido, con un punto de carga cero a pH 2.6. Estos datos concuerdan con lo revisado en la literatura, en donde se menciona que a mayor tiempo de contacto del material con el agente oxidante, el material se vuelve más ácido (Ríos-Del Toro, 2012; Arcibar y cols, 2012). Aunque la reacción de oxidación por ácido nítrico no está completamente elucidada, en la Figura 7.5 se presenta el posible mecanismo que ocurre durante la oxidación (van Woezik y cols., 2000). En esta reacción se forma el ion nitrosonio ( $\text{NO}^+$ ), el cual puede agregarse a grupos oxigenados presentes en el material y posteriormente convertirse en un grupo carbonilo y si el tiempo de contacto con el agente oxidante es mayor, este grupo cetónico, puede transformarse a un ácido carboxílico. Por lo tanto, la mayoría de los grupos formados durante esta reacción son los de tipo ácidos carboxílicos, sin embargo los demás grupos funcionales también aumentan conforme se oxida el material (Mangun y cols., 1999).



**Figura 7.6-** Distribución de carga de los materiales de carbón de concha de coco

Para los materiales que contienen hierro, el punto de carga cero tiende a hacerse más básico y esto puede ser atribuido a dos causas: 1) a la presencia de hidro(óxidos) de hierro, los cuales tienen un punto de carga cero entre 7.5 y 8.1 (hematita y goethita, respectivamente). 2) *Nieto-Delgado y colaboradores* (2011) proponen el mecanismo en el cual los hidro(óxidos) de hierro se anclan a grupos oxigenados ácidos (Figura 2.4), por lo que consideramos que el anclaje de los hidro(óxidos) de hierro disminuye la densidad de estos grupos y consecuentemente aumenta el punto de carga cero. Para el Cs-SoxFe, el punto de carga cero se encuentra a un pH de 7.0, disminuye con respecto a su precursor (Cs-Sox, punto de carga cero a pH 10.6), el cual podría ser atribuido al punto número uno mencionado anteriormente. Estos resultados también concuerdan con los obtenidos por Arcibar y colaboradores en el 2012, donde observan una disminución del punto de carga cero cuando el material es completamente básico.

#### **7.4.-Determinación de sitios activos y distribución de pKas del carbón de concha de coco**

La determinación de sitios activos se realizó mediante titulaciones Boehm. En la Tabla 7.11 se muestran los resultados obtenidos para todos los materiales. Los resultados indican un aumento significativo en la cantidad de grupos funcionales oxigenados en la superficie de los materiales que estuvieron en contacto con el agente oxidante. Al oxidar el material, se introducen átomos de oxígeno en la estructura grafitica del carbón activado, formando de esta manera grupos funcionales oxigenados. Los grupos mayormente formados durante la oxidación son los ácidos carboxílicos. Esto ha sido ampliamente reportado (Mangun y cols. 1999; Shen y cols., 2008; Rios-Del Toro y cols., 2012), sin embargo también se observa que existe un aumento en la cantidad de todos los grupos que pueden quimisorberse en la superficie del carbón activado. Lo anterior se atribuye a que no se puede controlar la oxidación para que solo se forme un grupo de estos. Aunque se cree que los ácidos carboxílicos favorecen el anclaje del hierro (Nieto y cols. 2010), también es beneficiosa la presencia de otro tipo de grupos oxigenados, que puedan contribuir a esta tarea, grupos de tipo ácidos y básicos fuertes y débiles.

**Tabla 7.11-** Concentración ( $\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$ ) de sitios activos en la superficie de los materiales estudiados

Muestra	Carboxílicos	Lactónicos	Fenólicos	Carbonilos	Ácidos Totales	Básicos Totales
<b>Cs-Sox</b>	0.082	0.272	N/D	0.326	0.679	0.540
<b>Cs-SoxFe</b>	0.568	0.511	0.191	0.180	1.450	0.410
<b>Cs-0.5h</b>	0.483	0.597	N/D	0.625	1.705	0.653
<b>Cs-0.5hFe</b>	0.881	0.483	0.098	0.527	1.989	0.568
<b>Cs-5h</b>	0.994	0.691	0.227	0.473	2.386	0.767
<b>Cs-5hFe</b>	1.188	0.781	0.344	0.063	2.375	0.598

En cuanto a los materiales modificados con hierro se observa un aumento en la cantidad de los grupos con pKas menores de 10 (carboxílicos, lactónicos, fenólicos), esto se puede deber a dos causas: 1) el ácido fosfórico utilizado en la impregnación, pudo haber oxidado la superficie del carbón activado, y 2) a esos pKas, también existen los anfolitos del ácido fosfórico utilizado en la impregnación de los hidro(óxidos) de hierro ( $\text{pKa}_1$ : 2.12;  $\text{pKa}_2$ : 7.21;  $\text{pKa}_3$ : 12.67), los cuales podrían solapar la señal de los grupos oxigenados y de esta manera aumentar la concentración de estos, sin que realmente sea la concentración real.

Por otro lado, se observa una disminución significativa en la cantidad de grupos carbonilos, demostrando lo que se mencionó en el párrafo anterior, que no solo en los ácidos carboxílicos se ancla el hierro, si no en cualquier grupo oxigenado que cuente con pares de electrones libres. Para explicar lo anterior es necesario observar el mecanismo presentado en la Figura 2.4, donde se identifica que el par de electrones libres del oxígeno es el grupo que atrae a los complejos hexaaquos de hierro formados en solución. De esta forma, cualquier especie de oxígeno que tenga pares de electrones libres, puede atraer al hierro.

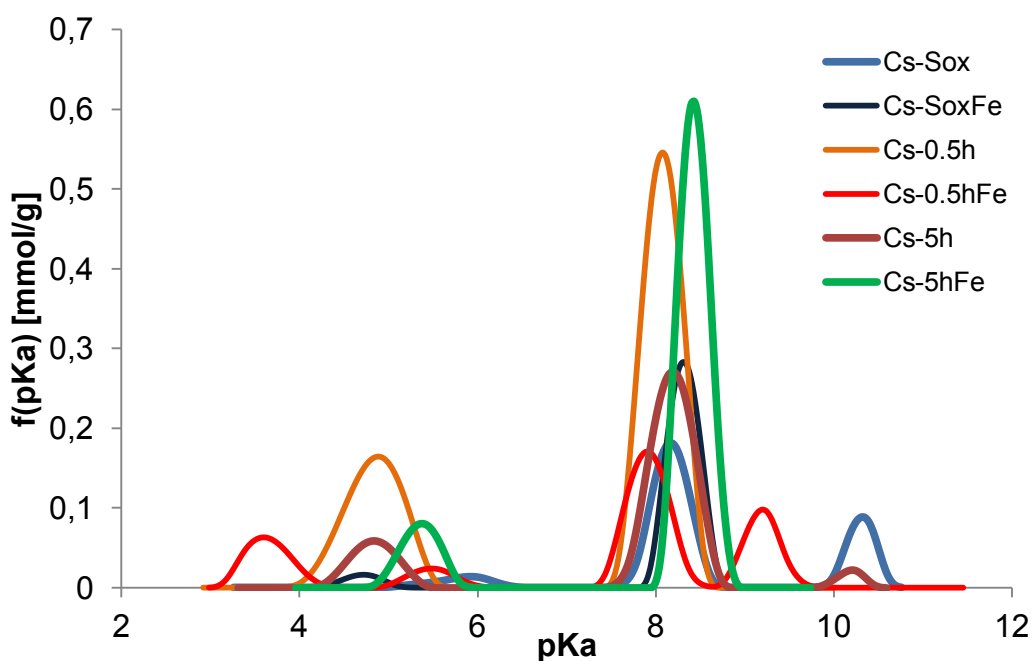
Para comprobar esta última parte se realizó la prueba de determinación de sitios básicos, donde observamos una disminución considerable en estos cuando los materiales son modificados con hierro, indicando que realmente el hierro no tiene preferencia por grupos oxigenados, simplemente es necesario que el oxígeno cuente con pares de electrones libres para poder ser atraído por este y anclarse de esta forma sobre la superficie del carbón activado.

En la Figura 7.6 se presentan los resultados de la distribución de pKas para todos los materiales. En esta figura podemos ver como la distribución

cambia de acuerdo al grado de oxidación del material, además al anclar el hierro dentro de los diferentes materiales podemos observar este cambio y la aparición de nuevas especies. Los pKas se muestran en la Tabla 7.12, donde se resumen los resultados de la Figura 7.7.

**Tabla 7.12-** Distribución de pKas encontrados en los materiales estudiados

Muestra/pH	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Cs-Sox	3.3			6.6					11.1
Cs-SoxFe			5.2	6.8		8		10.2	
Cs-0.5h		4.7			7.2			10.1	
Cs-0.5hFe		4.5		6.3		8.6		10	
Cs-5h			5	6.9		8.5			
Cs-5hFe			5.7		7.1		9.3	10.8	



**Figura 7.7-** Distribución de pKas de los materiales estudiados

Para el material comercial sin oxidar (Cs-Sox) podemos corroborar la presencia de tres compuestos, determinados también en las titulaciones Boehm. El compuesto que tiene una mayor relevancia en esta determinación es el que cuenta con un pKa de alrededor de 11. Este pKa se puede atribuir a los grupos carbonilo, que aunque son bases muy fuertes ( $pK_a \sim 18$ ), cuando el hidrógeno que se libera está sobre un átomo de carbono unido, a su vez a dos grupos carbonilo, el compuesto es considerablemente más ácido ( $pK_a \sim 10$ )



(Allinger y cols. 1984). Los ácidos carboxílicos son los que tienen el pKa más ácido (pKa ~ 4) y podemos observar que no existe presencia significativa de estos grupos dentro de la muestra sin oxidar, y que además el pKa aparece recorrido hacia la izquierda debido a la mínima presencia de grupos vecinos que puedan alterar la acidez o basicidad de los carboxílicos. El pico que se ubica a pKa de 8 puede ser atribuido a los grupos lactónicos. Esto nos indica que los grupos activos son los que le dan el carácter al material, en este caso básico.

Conforme el grado de oxidación aumenta (Cs-0.5h y Cs-5h), es claro un aumento significativo en la cantidad de grupos oxigenados, principalmente grupos fuerte y débilmente ácidos. Estos datos se pueden comparar con los obtenidos en la determinación de sitios activos, donde se observa un aumento en la concentración de estos grupos conforme el grado de oxidación aumenta. Estos materiales tienden a tener un carácter más ácido de acuerdo a la aparición de los grupos antes mencionados.

Para los materiales que están modificados con hierro se observa la presencia de nuevos grupos que determinan la distribución de pKas. De acuerdo con la literatura, el pKa es diferente para cada especie de hidro(óxidos) de hierro (Schwertmann, 2003). Diferentes autores (Huang y cols., 1971; Lovgren y cols., 1990; Davies and Morgan, 1989) han determinado ciertos valores de pKas para distintos hidro(óxidos) de hierro, encontrando valores de 6 para goethita y de entre 5 y 11 para hematita, valores que pueden ser comparados con los valores encontrados para los materiales modificados con hierro. En la Tabla 7.13 se resumen los pKas relevantes con las especies de arsénico y los obtenidos por otros autores. Los resultados pueden variar por decimales, debido a que la relación masa/volumen que se utilizó para nuestro análisis y el de otros autores, no es la misma.

**Tabla 7.13-** Resumen de pKas para diferentes especies de hierro

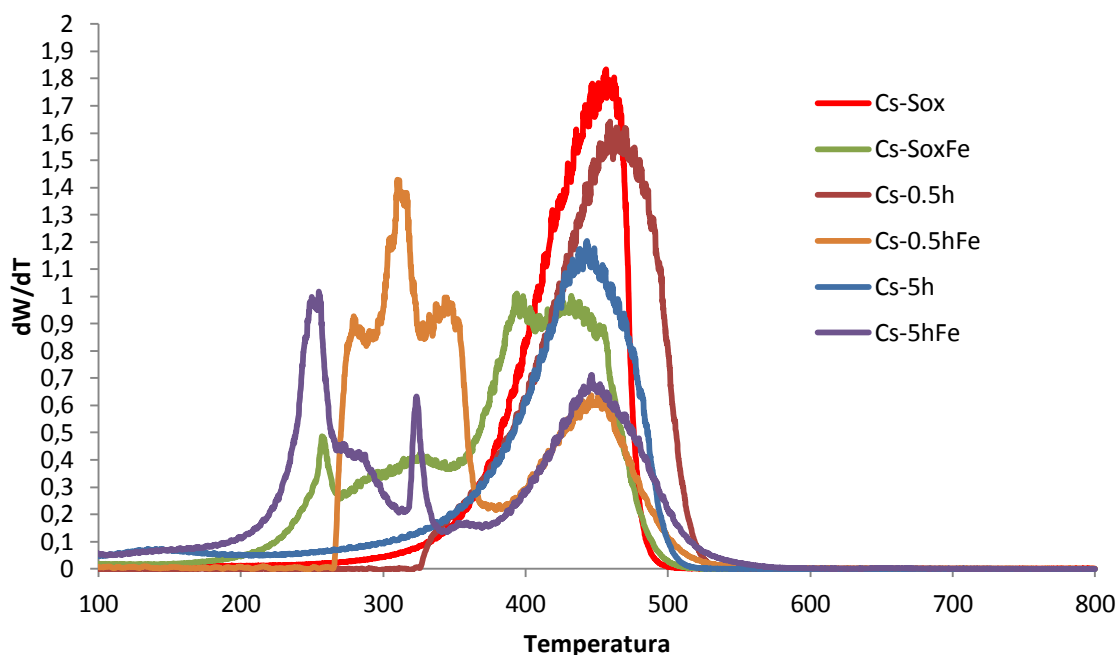
<b>Materiales</b>	<b>Este trabajo</b>	<b>Literatura</b>
<b>Cs-SoxFe</b>	8 y 10.2	Hematita: 8.8 y 10.1 (Huang y cols., 1971)
<b>Cs-0.5hFe</b>	6.3 y 8.6	Lepidocrocita: 6.4 y 8.3 (Davies y cols., 1989)
<b>Cs-5hFe</b>	7.1 y 9.3	Goethita: 7.4 y 9.5 (Lovgren y cols., 1990)

La tabla anterior nos indica que pueden existir distintas formas de hidro(óxidos) de hierro, dependiendo del material utilizado. En el 2012, Arcibar

y colaboradores determinaron que la formación de goethita y hematita mediante la hidrolisis forzada ocurría dentro de un carbón de tipo bituminoso (F-400), sin embargo este presenta una química superficial distinta al material con el que se realizó esta investigación.

### 7.5.-Análisis termogravimétrico

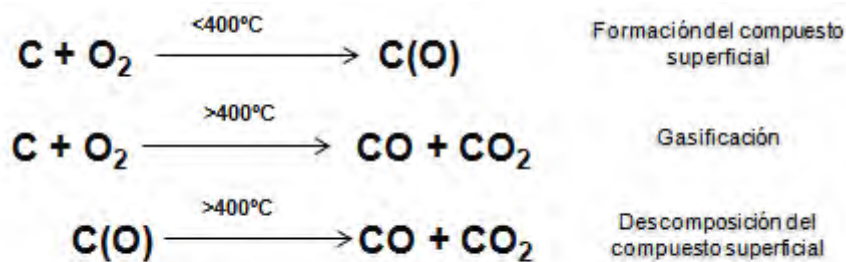
Se realizaron análisis termogravimétricos para determinar el cambio de la muestra con respecto a la temperatura. En la Figura 7.8 se muestran los resultados de este análisis para todos los materiales.



**Figura 7.8-** Termogramas de los materiales estudiados en atmósfera de aire a una rampa de  $5^{\circ}C \cdot min^{-1}$ .

En la Figura 7.9 podemos observar el cambio de peso con respecto a la temperatura de los materiales, donde para todos los materiales, encontramos una pérdida de peso alrededor de los  $300^{\circ}C$ . A esta temperatura se puede atribuir la pérdida de grupos oxigenados ácidos de tipo carboxílicos y lactónicos del material (Shen y cols., 2008), indicando positivamente la presencia de estos grupos. En el 2004, *Sarmiento y colaboradores* indican que la pérdida de peso en sus carbones activados es alrededor de  $305^{\circ}C$ , resultados que se comparan con los obtenidos, y lo atribuyen a la presencia de los grupos oxigenados, los cuales se degasifican del material, como monóxido de carbono

(CO) y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). En la Figura 7.8 se muestran las reacciones que pueden ocurrir a estas temperaturas.



**Figura 7.9.-** Reacciones que ocurren durante la formación del carbón activado.

Para los materiales modificados con hierro, existe una clara diferencia en las temperaturas de entre 200 – 300 °C, donde observamos una pérdida considerable de peso, de alrededor de 17% para las muestra Cs-SoxFe y Cs-0.5hFe y de un 40% en la muestra Cs-5hFe. Esto por lo tanto, se atribuye a la presencia de hierro. Si bien en algunas muestras se observan dos picos, estos se pueden atribuir a la presencia de dos especies diferentes de hidro(óxidos) de hierro, akaganeita y hematita respectivamente, ya que en el 2004, *MUSIC y colaboradores* encontraron que la akaganeita se formaba a partir de la hidrólisis de una sal de hierro y si las condiciones fisicoquímicas eran favorables, esta especie sufría un reacomodo en su estructura cristalina, convirtiéndose a hematita. Estos resultados concordarían también con lo propuesto sobre los pKas de los materiales en la sección anterior. *Zboril y colaboradores* en el 2008, realizaron síntesis de nanopartículas de hierro con interacción mediante ácido palmítico, donde encontraron en sus termogramas, temperaturas de pérdida de peso entre los 220 y 400 °C, atribuidos al cambio de fase de los hidro(óxidos) de hierro, y a la interacción que ocurre entre estos y una fase orgánica, el ácido palmítico.

### 7.6.-Contenido de hierro

Para determinar el contenido de hierro en los materiales estudiados se realizó una digestión ácida. Los resultados se resumen en la Tabla 7.14. Los materiales Cs-SoxFe y Cs-5hFe tienen un contenido del 4.5%, a pesar de ser muestras muy diferentes. Como ya se mencionó, el anclaje de hierro se atribuye a la presencia de grupos oxigenados, no importando el tipo de grupo funcional que sea. La química superficial de estos materiales es muy distinta,

sin embargo en los resultados de determinación de sitios básicos (Tabla 7.10), observamos una disminución del 20% de estos grupos para el material sin oxidar y de 22% para el material oxidado durante 5 horas. Esto nos puede dar un indicio del porque contienen la misma cantidad de hierro y nos proporciona información acerca de que el anclaje de hierro depende completamente de la química superficial del carbón que se utilice. Para el material oxidado durante 30 minutos (Cs-0.5h) observamos un porcentaje de hierro de 3.4% y una disminución del 14% de grupos funcionales básicos.

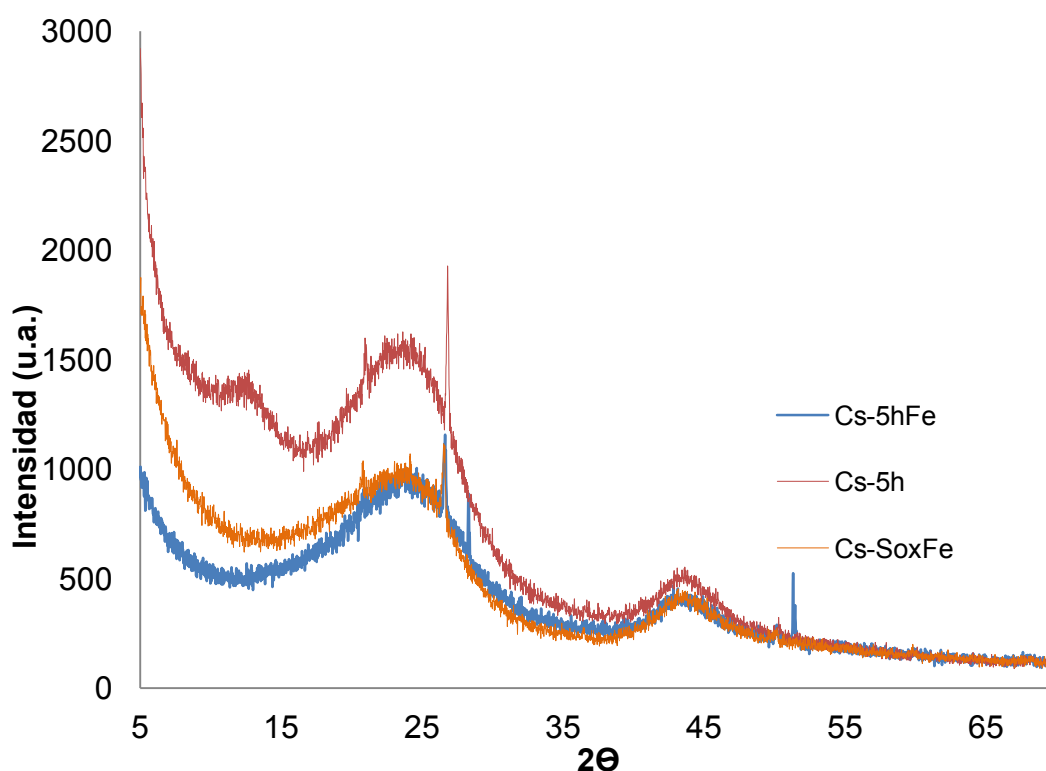
**Tabla 7.14.-** Contenido de hierro en los materiales analizados

Muestra	Fe [%]
Cs-SoxFe	4.5
Cs-0.5hFe	3.4
Cs-5hFe	4.5

### 7.7.-Difracción de rayos X

Con el fin de conocer la estructura cristalina de los hidro(óxidos) de hierro presentes en el material, los materiales se analizaron mediante difracción de rayos X. En la Figura 7.10, se muestran los difractogramas obtenidos de los diferentes carbones activados, antes y después de su modificación. En los tres materiales se observan los picos característicos de estructuras amorfas del grafito en 25° y 45 °. También se observan picos característicos para ciertos hidro(óxidos) de hierro en los materiales modificados. Para el material Cs-5hFe se observa dos picos muy bien definidos solo en esa muestra a 28° y 51°, que puede ser atribuido a la presencia de hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y akaganeita ( $\beta$ -FeOOH). Estos datos se comparan con los obtenidos por Vitela y colaboradores en el 2011, donde realizaron el mismo procedimiento para introducir los hidró(óxidos) de hierro dentro del material carbonaceo, encontrando picos de entre 30 y 50 °. Aunque existen otros picos de muy baja intensidad, estos no se pueden atribuir por lo mismo y esto nos da un indicio de que la concentración de los hidro(óxidos) de hierro no es tan alta, comparada con la concentración de carbón amorfo, composición del casi 85% del material. Se ha descubierto que mediante la hidrólisis forzada se pueden obtener estas dos especies de hidro(óxidos) de hierro. *Jolivet y colaboradores (2004)*, encontraron que entre 90 y 100 °C se forma la hematita con este procedimiento; *Music y colaboradores (2004)*, encontraron que la akaganeita es

formada por la hidrólisis del cloruro férrico y esta a su vez, si las condiciones fisicoquímicas son favorables, puede transformarse a hematita.

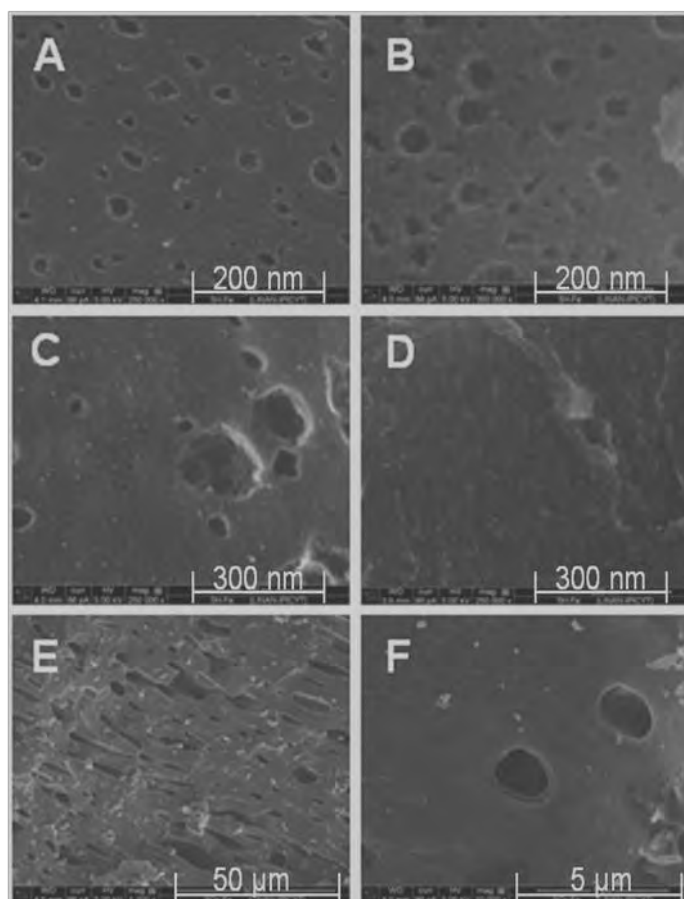


**Figura 7.10.-** Difractogramas de los materiales estudiados

### 7.8.-Microscopía Electrónica de Barrido

Para confirmar la presencia y el tamaño de las partículas de hierro, se realizaron estudios de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). En la Figura 7.11 se muestran las micrografías obtenidas en este análisis. Se escogieron estas micrografías ya que fue posible determinar, mediante un analizador fotográfico, el tamaño de las partículas que se observan. Las micrografías A, B, C y D corresponden al material Cs-5hFe; E y F al material Cs-SoxFe. Podemos observar el tamaño de las partículas en las micrografías A, B, C, y D, se encuentran en el rango de nanómetros, indicando que efectivamente se anclaron partículas de tamaño nanométrico. Sin embargo, en el material Cs-SoxFe, las partículas se observan de un tamaño mayor, se encuentran en el rango de las micras. Lo anterior se puede atribuir a la química superficial del carbón, ya que son muestras muy diferentes. En el material sin oxidar, suponemos que los grupos superficiales oxigenados se encuentran en las periferias de los poros (meso y microporos), lo cual involucra una formación de la partícula alrededor de esto y posterior bloqueo parcial; para el material

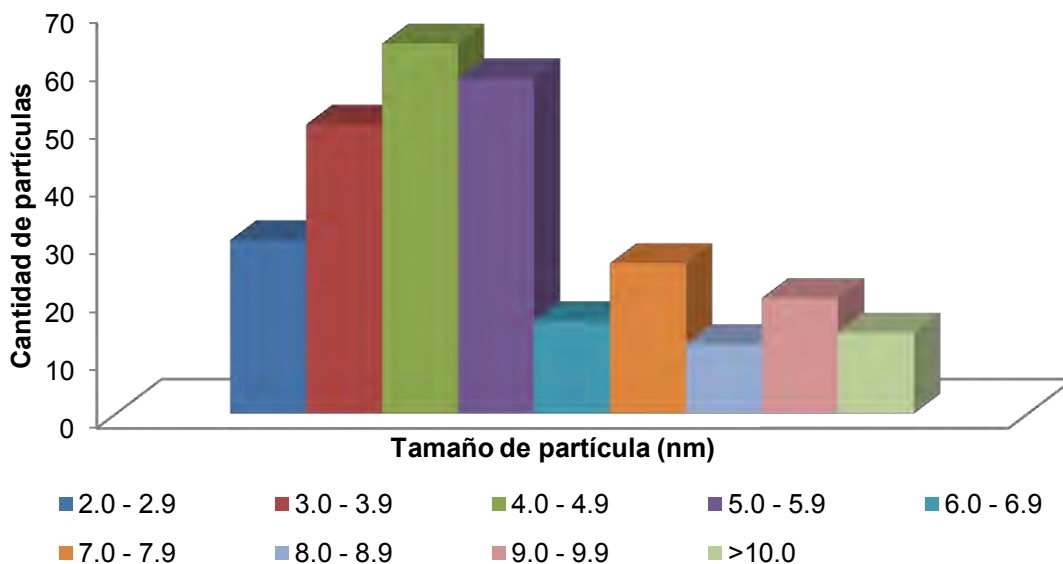
oxidado durante 5 horas observamos la formación de más microporos, por lo cual los grupos oxigenados estaban también dentro de los microporos, lo que permitió la formación de los hidro(óxidos) de hierro dentro de ellos y en las periferias, provocando también un ligero bloqueo de los microporos. Estos resultados concuerdan con los observados en la determinación de volumen de microporos, donde observamos una disminución de 35.4% para el Cs-SoxFe y un 20.6% para el Cs-5hFe.



**Figura 7.11-** Micrografías de los materiales Cs-5hFe (A, B, C, D) y Cs-SoxFe (E,F).

En la Figura 7.12 se muestra un gráfico de distribución de tamaño de partícula. Se realizó una medición con el software Digital Micrograph, para las micrografías A, B, C y D de la Figura 7.11. Cabe señalar que el tamaño de partícula reportado en esta figura es una aproximación. Observamos que la mayor distribución está entre 4 y 6 nanómetros, confirmando la hipótesis de la factibilidad de anclar hidro(óxidos) de hierro sobre poros de tamaño nanométricos. En el trabajo de *Arcibar y colaboradores* en el 2012, realizaron pruebas de Microscopía Electrónica de Transmisión, para materiales que habían sido preparados con las mismas condiciones que las de este trabajo y

encontraron partículas de tamaño menor a 2 nm cuando se agregaba un agente activante, datos que son comparables con los de este trabajo.



**Figura 7.12.-** Distribución de tamaño de partícula para Cs-5hFe

### 7.9.-Isotermas de adsorción de arsénico (V) para el C. de Concha de Coco

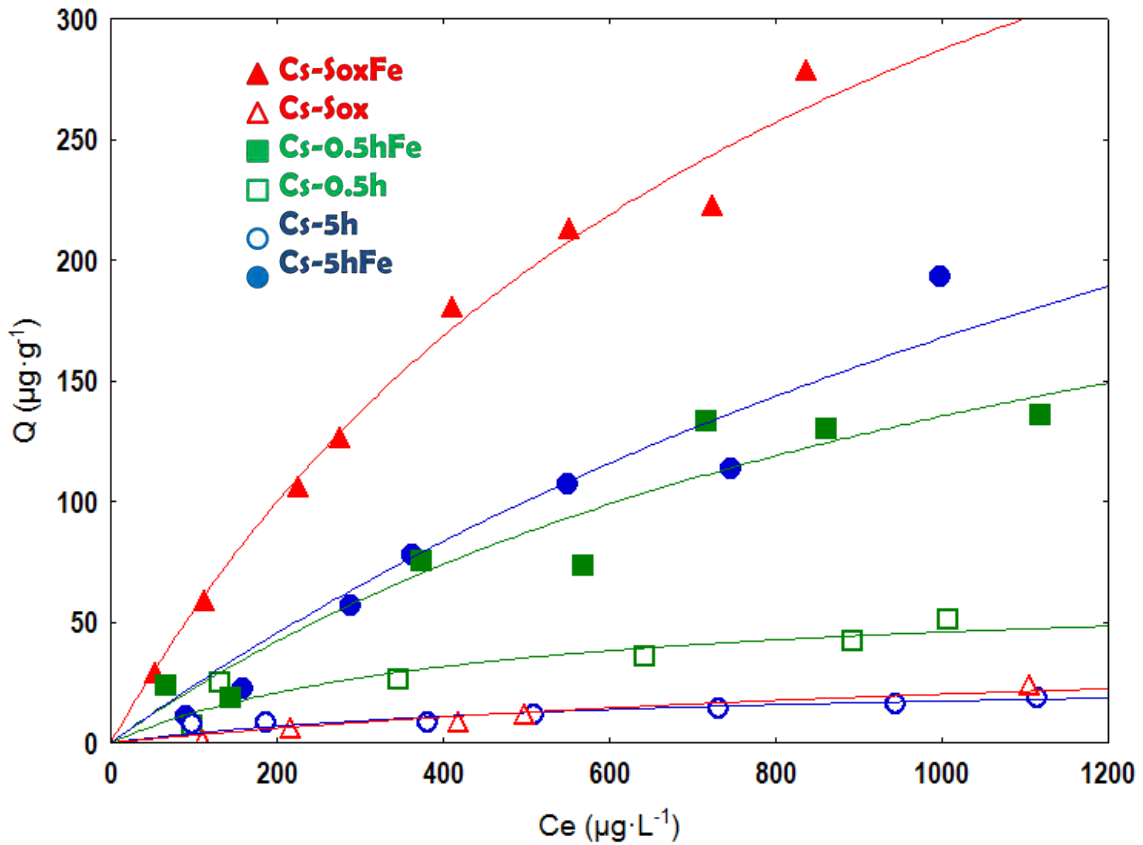
Se realizaron pruebas para determinar la eficiencia del material para la remoción de arsénico (V) en agua desionizada a una temperatura de 25 °C y un pH 7. En la Figura 7.13 se muestran las isotermas para todos los materiales estudiados en este trabajo. Podemos observar que los materiales que están oxidados presentan una baja eficiencia de remoción, esto debido a que no cuentan con especies que sean afines al arsénico, y solo ocurre un proceso de adsorción bajo debido a diferencia en cargas electrostáticas. Al pH de trabajo, el material sin oxidar y oxidado durante media hora, tienen una carga superficial positiva, lo que beneficiaría el proceso de adsorción de un anión, en este caso el arseniato ( $\text{AsO}_4^{-3}$ ). El material oxidado durante 5 horas presenta una carga superficial muy negativa a este pH, por lo cual es el que presenta la más baja eficiencia de remoción. El material oxidado durante 0.5 horas obtuvo una eficiencia más alta que los otros dos materiales, esto puede ser debido al área específica con la que cuenta ( $719 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) o a alguna impureza que pueda formarse durante la oxidación del material, ya que el ácido nítrico utilizado como agente oxidante no es de alta pureza y puede generar impurezas

inorgánicas que favorezcan el proceso de adsorción y que no sean disueltas al momento de lavar el material con agua desionizada.

Por otro lado, cuando los materiales se modifican con hierro, observamos un aumento muy significativo en la adsorción de arsénico (V), 30 veces más para el Cs-SoxFe, 8 veces más para el Cs-0.5hFe y 10 veces más para el Cs-5hFe. Autores como *Fierro y colaboradores (2009)*, *Vitela y colaboradores (2011)*, *Arcibar y colaboradores (2012)*, entre otros, han demostrado que cuando el material se modifica con hierro, existe este aumento en la eficiencia de remoción y proponen que a mayor concentración de hierro, mayor adsorción de arsénico. Esto se corrobora en este trabajo, pero también se encontró que este proceso de adsorción no sólo depende del contenido de hierro, ya que logramos obtener dos materiales con el mismo contenido de hierro (Cs-SoxFe y Cs-5hFe), pero presentan resultados distintos para la remoción de arsénico. La diferencia entre estos dos materiales es el área específica y la distribución de carga. El material Cs-SoxFe tiene un área específica menor ( $493 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) en comparación con el material Cs-5hFe, pero tiene una distribución de carga mayormente positiva al pH de trabajo (7), lo que benefició la remoción del arseniato ( $Q= 350 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ). Para el material oxidado durante 5 horas modificado con hierro, el área es relativamente grande ( $626 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), lo que pudo haber beneficiado en la eficiencia de remoción de arsénico (V), sin embargo este, presenta una menor adsorción ( $Q= 180 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ) debido a que su distribución de carga es muy negativa, por lo tanto este proceso de adsorción se ve afectado por la carga electrostática, repeliendo los aniones de arseniato presentes en la solución, los cuales se adsorben en la superficie del carbón activado.

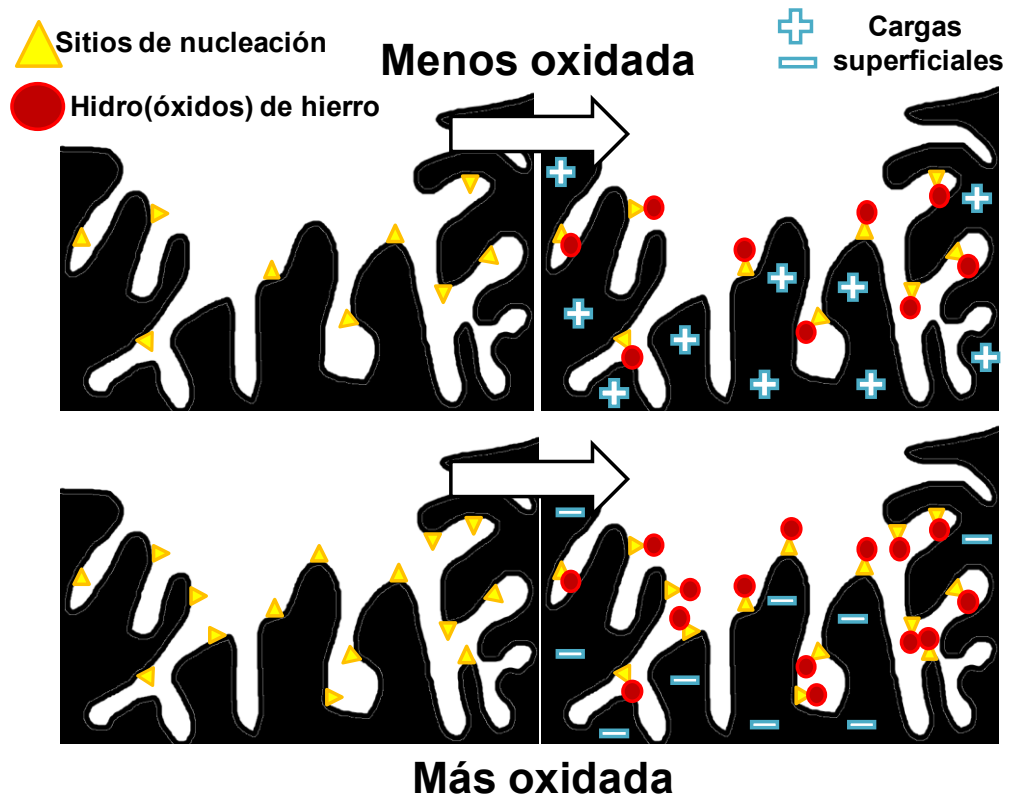
A diferencia de estos dos, el material oxidado durante media hora presentó una baja eficiencia de remoción. Lo anterior se atribuye a un menor contenido de hierro (3.4%), pero la eficiencia en la remoción observada ( $Q= 145 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ) en los experimentos puede ser debido a que este material, presenta una carga superficial positiva al pH de trabajo y un área superficial grande ( $606 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).





**Figura 7.13-** Isotermas de adsorción de arsénico (V) a 25 °C y pH 7.

La representación gráfica del anclaje de hierro en materiales a base de carbono se esquematiza en la Figura 7.14, donde podemos ilustrar lo que ocurriría durante la oxidación del material adsorbente. Un material con menor contenido de grupos oxigenados (menor tiempo de contacto con el agente oxidante) contendrá una menor cantidad de hierro, pero una carga superficial mayormente positiva. Caso contrario, para el material que estuvo más tiempo en contacto con el agente oxidante, presenta un alto contenido de grupos oxigenados y por lo tanto se ancla una mayor cantidad de hierro, pero la carga superficial se vuelve negativa. Estas características afectaron el proceso de adsorción de arsénico (V), observando una disminución en la capacidad para el material con una distribución de carga negativa.



**Figura 7.14.-** Esquematización del proceso de anclaje de hidro(óxidos) de hierro sobre grupos oxigenados en la superficie del carbón activado

## Conclusiones

- La microporosidad no es un parámetro determinante en el proceso de remoción de arsénico
- Conforme las concentraciones de contaminantes en agua potable disminuyen de acuerdo a las regulaciones, el uso de materiales para su tratamiento también es regulado. Por lo anterior, un material con alto contenido de cenizas no es viable para su aplicación en tratamiento de aguas.
- El carbón de concha de coco es un material viable para su uso en el tratamiento de aguas, ya que contiene menos de 0.5% de cenizas.
- La modificación de un material microporoso con hierro se llevó a cabo, demostrando que es posible anclar nanopartículas de hierro dentro de los microporos del material. Se encontraron partículas de tamaño mayor a 2 nm, pero los estudios de fisisorción de nitrógeno indican que se anclan partículas de hierro menores a este rango.
- El grado de oxidación determina el carácter del material, a mayor grado de oxidación, mayor acidificación del material.
- El anclaje de hidro(óxidos) de hierro no es específico para un grupo funcional oxigenado, mientras existan pares de electrones libres en el sitio de nucleación, el anclaje ocurrirá.
- La adsorción de arsénico está determinada por el contenido de hierro, el área específica del material y la carga superficial al pH de trabajo.

## 9.- Referencias

- Allinger N., 2004. A molecular mechanism treatment of the anomeric effect. *Journal of Computational Chemistry* 5 (4) 326 – 335.
- Arcibar-Orozco, J., Avalos-Borja, M., Rangel-Mendez, R., 2011. Effect of Phosphate on the Particle Size of Ferric Oxyhydroxides Anchored onto Activated Carbon: As(V) Removal from Water. *Environmental Science and Technology* 46, 9577-9583.
- Badruzzaman, M., Westerhoff, P., Knappe, D.R.U., 2004. Intraparticle diffusion and adsorption of arsenate onto granular ferric hydroxide (GFH). *Water Research* 38 (18), 4002-4012.
- Baes, C.F., Mesmer, R.E., 1976. *The Hydrolysis of Cations*. Wiley, New York.
- Banerjee, K., Amy, G.L., Prevost, M., Nour, S., Jekel, M., Gallagher, P.M.,
- Bang S., Korfiatis G., Meng X., 2005. Removal of arsenic from water by zero-valent iron. *J. Hazard. Mater.* 121 61 – 67.
- Bansal R.C., Goyal M., 2005. *Activated Carbon Adsorption*. Taylor & Francis. Florida 1-84.
- Blumenschein, C.D., 2008. Kinetic and thermodynamic aspects of adsorption of arsenic onto granular ferric hydroxide (GFH). *Water Research* 42 (13), 3371-3378.
- Boehm H., 1994. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon* 32 (5) 759 -769.
- Cárdenas-López G., Camargo G., Giraldo L., Moreno-Pirajan, 2007. Design of an adsorbent employing activated carbon fiber to remove lead. *Eclet. Quim.* Vol. 32 No. 3
- Castro, C.S., Guerreiro, M.C., Oliveira, L.C.A., Gonzalves, M., Anastacio, A.S., Nazzarro, M., 2009. Iron oxide dispersed over activated carbon: support influence on the oxidation of the model molecule methylene blue. *Applied Catalysis A: General* 367 (1-2), 53-58.
- Chang, Q., Lin, W., Ying, W.-C., 2010. Preparation of iron impregnated granular activated carbon for arsenic removal from drinking water. *Journal of Hazardous Materials* 184 (1-3), 515-522.

- Chen, W., Parette, R., Zou, J., Cannon, F.S., Dempsey, B.A., 2007. Arsenic removal by iron-modified activated carbon. *Water Research* 41 (9), 1851-1858.
- Compeán-Jasso, M.E., Ruiz, F., Martínez, J.R., Herrera-Gómez, A., 2008. Magnetic properties of magnetite nanoparticles synthesized by forced hydrolysis. *Materials Letters* 62 (27), 4248-4250.
- Cooper, A.M., Hristovski, K.D., Moller, T., Westerhoff, P., Sylvester, P., 2010. The effect of carbon type on arsenic and trichloroethylene removal capabilities of iron (hydr)oxide nanoparticle-impregnated granulated activated carbons. *Journal of Hazardous Materials* 183 (1-3), 381-388.
- Crittenden J., 2005. *Water treatment principles and design*. John Wiley & Sons, New Jersey, 1245 – 1357.
- Davies S., Morgan J., 1989. Manganese (II) oxidation kinetics on metal oxides surface. *Journal of Colloid and Interface Science* 129 (1) 63-77.
- Deliyanni, E., Bandosz, T.J., 2011. Importance of carbon surface chemistry in development of iron-carbon composite adsorbents for arsenate removal. *Journal of Hazardous Materials* 186 (1), 667-674.
- Eguez H., Cho E., 1987. Adsorption of arsenic on activated charcoal. *J. Metals* 39 38-41
- Ferrecio C., Gonzalez C., Milosavjlevic V., Marshall G., Sacha A., Smith A., 2000. Lung cancer and arsenic concentrations in drinking water in Chile. *Epidemiology*, 11(6), 673-679
- Fierro, V., Muñiz, G., Gonzalez-Sánchez, G., Ballinas, M.L., Celzard, A., 2009. Arsenic removal by iron-doped activated carbons prepared by ferric chloride forced hydrolysis. *Journal of Hazardous Materials* 168 (1), 430-437.
- Gu, Z., Fang, J., Deng, B., 2005. Preparation and evaluation of GACbased iron-containing adsorbents for arsenic removal. *Environmental Science & Technology* 39 (10), 3833-3843.
- Gupta, K., Biswas, K., Ghosh, U.C., 2008. Nanostructure iron(III) zirconium(IV) binary mixed oxide: synthesis, characterization, and physicochemical aspects of arsenic(III) sorption from the aqueous solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47 (24), 9903-9912.

- Han B., Runnels T., J and Wickramasinghe R., 2002. Arsenic removal from drinking water by flocculation and microfiltration, *Desalination* 145, 293-298.
- Hamerlinck Y., Mertens D, in: E.F. Vansant (Ed.), *Activated Carbon Principles in Separation Technology*, Elsevier, New York, 1994.
- Hristovski, K.D., Westerhoff, P.K., Moller, T., Sylvester, P., 2009. Effect of synthesis conditions on nano-iron (hydro)oxide impregnated granulated activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 146 (2), 237-243.
- Iida, H., Takayanagi, K., Nakanishi, T., Osaka, T., 2007. Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with various sizes and magnetic properties by controlled hydrolysis. *Journal of Colloid and Interface Science* 314 (1), 274-280.
- Jang, M., Chen, W., Cannon, F.S., 2008. Preloading hydrous ferric oxide into granular activated carbon for arsenic removal. *Environmental Science & Technology* 42 (9), 3369-3374.
- Jolivet, J.-P., Henry, M., Livage, J., 2000. *Metal Oxide Chemistry and Synthesis. From Solution to Solid State*. Wiley & Sons LTD.
- Kapaj S., Peterson H., Liber K., Bhattacharya P., 2006. Human health effects from chronic arsenic poisoning- a review. *Journal of Environmental Science and Health. Part A41*, 2399-2428.
- Lafferty B., Loeppert R., 2005. Methyl arsenic adsorption and desorption behavior on iron oxides. *Environ. Sci. Technol.* 29 (7) 2120 – 2127.
- Li, Q., Wei, Y., 1998. Study on preparing monodispersed hematite nanoparticles by microwave-induced hydrolysis of ferric salts solution. *Materials Research Bulletin* 33 (5), 779-782.
- Lorenzen L., vanDeventer J., Landi W., 1995. Factors affecting the mechanism of the adsorption of arsenic species on activated carbon. *Miner Eng.* 8 (45) 557-569.
- Lovgren L., Sjoberg S., Schindler P., 1990. Acid/base reactions and Al (III) complexation at the surface of goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54 (5) 1301 – 1306.
- Maltijevic, E., 1985. Production of monodispersed colloidal particles. *Annual Review of Materials Science* 15 (1), 483-516.

- Mangun C., Benak K., Daley M., Economy J., 1999. Oxidation of Activated Carbon Fibers: Effect on Pore Size, Surface Chemistry, and Adsorption Properties. *Chem. Mater.* 11 3476 – 3483.
- Mohan D. and Pittman C., 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbent-A critical review. *Journal of Hazardous Materials* 142, 1 – 53
- Mohan D., Pittman C., Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri-and hexavalent chromium from water, *J. Hazard. Mater.* 137 (2) (2006) 762–811.
- Mohan D., Singh K.P., Granular activated carbon, in: J. Lehr, J. Keeley, J. Lehr (Eds.), *Water Encyclopedia: Domestic, Municipal, and Industrial Water Supply and Waste Disposal*, Wiley–Interscience, New York, 2005.
- Music S., Krehula S., Popovic S., 2004. Effect of HCl addition on forced hydrolysis of FeCl<sub>3</sub> solutions. *Materials letters* 58, 2640-2645
- Nieto-Delgado C. and Rangel-Méndez J., 2012. Anchorage of iron hydro(oxide) nanoparticles onto activated carbon to remove As(V) from water. *Water Research* 46, 2973-2982.
- Pena, M.E., Korfiatis, G.P., Patel, M., Lippincott, L., Meng, X., 2005. Adsorption of As(V) and As(III) by nanocrystalline titanium dioxide. *Water Research* 39 (11), 2327-2337.
- Radovic L., *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 27, Marcel Dekker, Inc., New York, 2000.
- Rangel-Méndez J. y Streat M., 2002. Adsorption of cadmium by activated carbon cloth: influence of surface oxidation and solution pH. *Water Research* 36 (5) 1244-1252.
- Reed B., Vaughan R., Jiang L., 2000. As(III), As (V), Hg and Pb removal by Fe-oxide impregnated activated carbon. *J. Environ. Eng.* 126 869-873.
- Rey, A., Faraldos, M., Casas, J.A., Zazo, J.A., Bahamonde, A., Rodríguez, J.J., 2009. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts: influence of iron precursor and activated carbon surface. *Applied Catalysis B: Environmental* 86 (1-2), 69-77.
- Rios-Del Toro, 2012. Modificación Química de Fibras de Carbón Activado y su Aplicación en procesos de Óxido-Reducción. Tesis de maestría

- Pollard S., Fowler G., Sollars C., Perry R., Low cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review, *Sci. Total Environ.* 116 (1992) 31–52.
- Saha, B., Bains, R., Greenwood, F., 2005. Physicochemical characterization of granular ferric hydroxide (GFH) for arsenic(V) Sorption from water. *Separation Science and Technology* 40 (14), 2909-2932.
- Sarmiento C., Sanchez J., Garcia C., Rincón Y., Benítez A., Ramirez J., 2004. Preparación de carbón activado mediante la activación química de carbón mineral. *Ciencia* 12 (1) 52-63.
- Schwertmann U., Cornell R., 2003. *The iron oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses.* Wiley-VCH, 1<sup>st</sup> Edition, 101-109
- Shen W., Li Z. Liu Y. 2007. Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon. *Recent Patents on Chemical Engineering* 2008 1 (1) 27 – 40.
- Smedley P. and Kinniburgh D., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17, 517-568.
- Srinivasan P., Viraraghavan T., Subramanian K., 1999. Aluminium in drinking water: an overview. *Water SA* 25 (1) 47-56.
- Theis, T.L.I., Ramesh, Ellis, Sonia K., 1992. Evaluating a new granular iron oxide for removing Lead from drinking water. *Journal AWWA* 84 (7), 101-105.
- USEPA, 2007. *Treatment Technologies for Arsenic Removal.*
- Vaclavikova M., Gallios G.P., Hredzak S., Jakasby S., 2008. Removal of arsenic from water streams: an overview of available techniques. *Clean Techn Environ Policy*, 89-95.
- Van Woezik B., Westerterp K., 2000. The nitric acid oxidation of 2-octanol. A model reaction for multiple heterogeneous liquid-liquid reactions. *Chem. Engin. and Proc.* 39 521 – 537.
- Vitela, A. 2011. Remoción de arsénico por medio de carbón activado modificado con nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro. Tesis de Maestría
- Yang R., 2003. *Adsorbents: Fundamental and Applications.* John Wiley and Sons Inc., 12-14.
- Weber W., 1974. *Adsorption Process.* IUPAC Publications



- World Health Organization, 2008. Guidelines for Drinking-water Quality. 3<sup>rd</sup> Edition.
- Zboril R., Mashlan M., Petridis D. 2002. Iron (III) Oxides from Thermal Processes – Synthesis, Structural and Magnetic Properties, Mossbauer Spectroscopy Characterization, and Applications. Chem. Mater. 14 (3) 969 – 982.
- Zhang, Q.L., Lin, Y.C., Chen, X., Gao, N.Y., 2007. A method for preparing ferric activated carbon composites adsorbents to remove arsenic from drinking water. Journal of Hazardous Materials 148 (3), 671-678.
- Zhu, H., Jia, Y., Wu, X., Wang, H., 2009. Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon. Journal of Hazardous Materials 172 (2-3), 1591-1596.

## **10.- Perspectivas**

Estos resultados arrojan información muy interesante para investigaciones posteriores acerca de la remoción de arsénico con distintos materiales, de distinta área y con diferente contenido de microporosidad. Además para estudios posteriores sería interesante introducir la variable de competencia entre iones, para observar que efecto tiene sobre los materiales. También es necesario hacer pruebas de cinéticas de adsorción y además probarlos en experimentos en columnas de adsorción. Sería interesante ver cómo afecta la especiación de arsénico en la remoción de este contaminante con los materiales utilizados, por lo que sería interesante también probar la adsorción de arsénico (III) y arsénico (V).

## 11. Presentaciones del trabajo

### Presentación de cartel

Rios-Hurtado Jorge Carlos, Arcibar Orozco Javier y Rangel-Méndez José René, *Síntesis de nanopartículas de hierro en materiales con poros nanométricos* para la remoción de arsénico. 4º Simposio de avances de tesis del Posgrado en Ciencias Ambientales, IPICYT, San Luis Potosí, S.L.P. 2 y 3 de Mayo del 2013.

Rios-Hurtado Jorge Carlos, Arcibar Orozco Javier y Rangel-Méndez José René, *Anchorage of iron hydro(oxides) on a highly microporous activated carbon: arsenic removal*. 3rd IWA Mexico Young Water Professionals Conference, San Luis Potosí, S.L.P. 24 al 26 de Abril del 2013