

**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.
POSGRADO EN CIENCIAS APLICADAS**

**Remoción de arsénico por medio de carbón
activado modificado con nanopartículas de hidro
(óxidos) de hierro**

Tesis que presenta

Alma Verónica Vitela Rodríguez

Para obtener el grado de

Maestra en Ciencias Aplicadas

En la opción de

Ciencias Ambientales

Director de la Tesis:

Dr. José René Rangel Méndez

San Luis Potosí, S.L.P., Julio de 2011



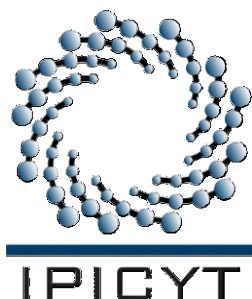
Constancia de aprobación de la tesis

La tesis **“Remoción de arsénico por medio de carbón activado modificado con nanopartículas de hidróxido de hierro”** presentada para obtener el Grado de Maestra en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencias Ambientales fue elaborada por **Alma Verónica Vitela Rodríguez** y aprobada el **08 de Julio de 2011** 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
Asesor de la tesis

Dr. Luis Armando Bernal Jácome
Asesor de la tesis



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 la autora recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT-232499) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

Este trabajo de investigación fue financiado por los proyectos FOMIX-SLP (FMSLP-2008-C02-99664) y CONACyT Ciencia Básica (SEP-CB-2008-01-105920).

La autora 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 un congreso internacional.



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 046 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencias Ambientales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 8 días del mes de julio del año 2011, se reunió a las 09:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Felipe Alatríste Mondragón	Presidente	IPICYT
Dr. Luis Armando Bernal Jácome	Secretario	UASLP
Dr. José René Rangel Méndez	Sinodal	IPICYT

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

**MAESTRA EN CIENCIAS APLICADAS
EN LA OPCION DE CIENCIAS AMBIENTALES**

sustentó la C.

Alma Verónica Vitela Rodríguez

sobre la Tesis intitulada:

Remoción de arsénico por medio de carbón activado modificado con nanopartículas de hidrógeno (óxidos) de hierro

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. José René Rangel Méndez

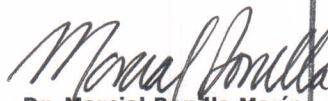
El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 11:00 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 8 días del mes de julio de 2011.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado


Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico



Dedicatoria

A mis padres Marcos y Maura por todo el amor y apoyo que me han brindado a lo largo de mi vida y en especial en estos dos años de estudio. Por sus consejos, su cariño y por levantarme siempre que me derrumbo.

A mis hermanos Marcos, Alberto y Rocío por su ayuda y comprensión en momentos difíciles.

A mi sobrino Marquitos porque la ilusión de verlo me mantuvo de pie.

A Erika y Maricruz por ser algo más que amigas en estos dos años, por ser mi familia en San Luis Potosí, por los momentos de alegría y también de tristeza que vivimos juntas.

Agradecimientos

Al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. (IPICYT), en especial 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 y al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología por facilitarme el uso de sus instalaciones en la realización de este trabajo.

Al Dr. José René Rangel Méndez por sus valiosos consejos y sobre todo por sus regañones, que en un principio no me gustaron pero que al final me ayudaron a terminar este trabajo en tiempo y forma. Por todas las clases impartidas y el conocimiento brindado.

A mis asesores, el Dr. Felipe Alatraste Mondragón y el Dr. Luis Armando Bernal Jácome por sus valiosos comentarios durante su participación como tutores.

A los técnicos académicos de la División de Ciencias Ambientales (IPICYT) M. en C. Dulce Partida, M en C. Juan Pablo Rodas, M. en C. Guillermo Vidriales y muy especialmente a la I.Q. Ma. del Carmen Rocha Medina por todo su apoyo técnico.

A los técnicos académicos de la División de Materiales Avanzados (IPICYT) Dr. Ferdinando Tristán y M. en C. Beatriz Rivera por su apoyo técnico.

Al Dr. Emilio Muñoz Sandoval por permitirme el uso de su laboratorio para la producción de los carbones activados.

A mis amigos del grupo de adsorción e intercambio iónico: Litza Velázquez, Javier Arcibar, Guillermo Andrade, Cesar Nieto, José Luis Dávila y Mayra Rodríguez por sus consejos, apoyo y amistad.

A mis demás amigos Claudia, Erika, Maricruz, José Luis, Jorge, Emilia, Luis, Telma, Liz, por su amistad y momentos felices vividos dentro y fuera del IPICYT.

Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Dedicatoria	v
Agradecimientos	vi
Lista de Tablas	ix
Lista de Figuras	x
Abreviaturas	xii
Resumen	xiv
Abstract	xvi
1.-Introducción	1
2.-Antecedentes	2
2.1.-Contaminación del agua por arsénico en México y el Mundo	2
2.2.-Química del arsénico	3
2.3.-Toxicidad del arsénico	4
2.4.-Métodos de remoción del arsénico	5
2.5.-Fundamentos de adsorción	6
2.5.1.-Equilibrio de adsorción	7
2.5.1.1.-Modelo de Langmuir	7
2.5.1.2.-Modelo de Freundlich	8
2.5.2.-Cinética de adsorción	8
2.5.2.1.-Modelos empíricos	10
2.5.2.1.1.-Modelo de pseudo-primer orden	10
2.5.2.1.2.-Modelo de pseudo-segundo orden	11
2.5.2.2.-Modelos de difusión	12
2.5.2.2.1.-Modelo de Weber-Morris	12
2.6.-Materiales adsorbentes utilizados en la remoción de arsénico	13
2.6.1.-Carbón activado	13
2.6.1.1.-Producción de carbón activado	14
2.6.2.-Óxidos de hierro	17
2.7.-Remoción de arsénico mediante carbones activados modificados con óxidos de hierro.	18
3.-Justificación	19
4.-Hipótesis	20
5.-Objetivo general	21
5.1.-Objetivos específicos	21
6.-Materiales y Métodos	22
6.1.-Materiales	22
6.2.-Métodos	23
6.2.1.-Producción de carbón activado	23
6.2.2.-Modificación de los carbones activados	24
6.2.3.-Caracterización física y química de los carbones activados	24

6.2.3.1.-Determinación del área específica y distribución de tamaño de poro	24
6.2.3.2.-Determinación del contenido de hierro	24
6.2.3.3.-Determinación del punto de carga cero	25
6.2.3.4.-Caracterización mediante difracción de rayos X	25
6.2.3.5.-Caracterización mediante espectroscopia de infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)	25
6.2.4.-Muestreo y caracterización de agua de pozo profundo	25
6.2.5.-Isotermas de adsorción	26
6.2.6.-Cinéticas de adsorción	26
7.-Resultados y Discusión	28
7.1.-Contenido de hierro	28
7.2.-Difracción de rayos X	30
7.3.-Área específica y distribución de tamaño de poro	33
7.4.-Punto de carga cero (PZC)	36
7.5.-Isotermas de adsorción	37
7.5.1.-Efecto de pH	40
7.5.2.-Efecto de la temperatura	42
7.5.3.-Efecto de la competencia de aniones	44
7.6.-Cinéticas de adsorción	46
7.6.1.-Efecto de la concentración	51
7.7.-Mecanismos de adsorción de As(V)	53
8.-Conclusiones	55
9.-Referencias	56
10.-Perspectivas	62
11.-Presentaciones del trabajo	63

Lista de tablas

Tabla 2.1	Diferencias entre los tipos de adsorción	6
Tabla 2.2	Algunos precursores utilizados para elaborar carbón activado.	15
Tabla 2.3	Óxidos de hierro	18
Tabla 6.1	Características de los reactivos utilizados.	22
Tabla 7.1	Parámetros texturales de los carbones activados	34
Tabla 7.2	Valores correspondientes al punto de carga cero (PZC) de los carbones activados	36
Tabla 7.3	Parámetros de Langmuir para la adsorción de As(V) en los diferentes carbones activados	37
Tabla 7.4	Características de los carbones activados modificados	39
Tabla 7.5	Comparación de eficiencias de adsorción de As(V) entre diferentes adsorbentes	40
Tabla 7.6.	Parámetros de Langmuir para la adsorción de As(V) en F400-M a diferente temperatura	43
Tabla 7.7	Parámetros termodinámicos para la adsorción de As(V) en F400-M a diferente temperatura	43
Tabla 7.8	Parámetros fisicoquímicos del agua de pozo empleada en los experimentos de adsorción	44
Tabla 7.9	Parámetros de cinética de adsorción de As(V) calculados mediante pseudo-segundo orden	47

Lista de figuras

Fig. 2.1	Acuíferos con elevadas concentraciones de arsénico alrededor del mundo	3
Fig. 2.2	Diagramas de especiación de arsenito (A) y arseniato (B) en función del pH	4
Fig. 2.3	Representación esquemática de la transferencia de masa en los poros del material adsorbente	9
Fig. 2.6	Representación esquemática de los principales grupos superficiales presentes en un carbón activado	13
Fig. 2.7	A) <i>Agave salmiana</i> utilizado en la producción de mezcal; (B) bagazo de agave, residuo proveniente de la industria mezcalera	16
Fig. 6.1	Representación esquemática del equipo utilizado en los experimentos de cinética de adsorción	27
Fig. 7.1	Contenido de hierro presente en los carbones activados antes (SM) y después (M) de la hidrólisis forzada	28
Fig. 7.2	a) Formación del acuocomplejo hexacoordinado, b) Desprotonación del acuocomplejo hexacoordinado, c) Mecanismo de olación	29
Fig. 7.3	Mecanismo propuesto para la hidrólisis de hierro en presencia de carbón activado	30
Fig. 7.4	Difractogramas de los carbones activados sin modificar (A) y los carbones activados modificados (B)	31
Fig. 7.5	Difractograma del F400-M	32
Fig. 7.6	Isotermas de adsorción de N ₂ a 77 K de los carbones activados	33
Fig. 7.7	Distribución del tamaño de poro de los carbones activados	35
Fig. 7.8	Isotermas de adsorción de As(V) en diferentes carbones activados a 25°C y pH 7: A) Modificados con nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro; B) Sin modificar	38
Fig. 7.9	Isoterma de adsorción de As(V) en F400-M a diferente pH (6,7,8) y 25°C	41

Fig. 7.10	Isoterma de adsorción de As(V) en F400-M a diferente	42
	temperatura (25°, 35°C) y pH 7	
Fig. 7.11	Isoterma de adsorción de As(V) en F400-M a 25°C, pH 7	45
	utilizando diferente agua	
Fig. 7.12	Cinética de adsorción de aniones en F400-M a 25°C, pH 7	46
	utilizando agua de pozo	
Fig. 7.13	Cinética de adsorción de As(V) a 50 μgL^{-1} , 25°C, pH inicial 7 y 300	48
	min^{-1} empleando carbones activados sin modificar (A) y	
	modificados con nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro (B)	
Fig. 7.14	Modelo de Weber-Morris para los carbones activados sin modificar	50
	(A) y los carbones activados modificados con nanopartículas de	
	hidro(óxidos) de hierro (B)	
Fig. 7.15	Decaimiento de concentración de As(V) a 25°C, pH inicial 7 y 300	52
	min^{-1} en F400-M	
Fig. 7.16	Modelo de Weber-Morris para F400-M a una concentración inicial	52
	de As(V) de 500 μgL^{-1}	
Fig. 7.17	Complejos de esfera interna: A) bidentado mononuclear, B)	53
	bidentado binuclear, C) monodentado	
Fig. 7.18	Espectros de infrarrojo correspondientes al F400-SM y F400-M	54
	después de adsorber As(V)	
Fig. 7.19	Espectro de infrarrojo para el carbón activado modificado: F400-	54
	SM y F400-M	

Abreviaturas

Å	Amstrong
As	Arsénico
°C	Grados centígrados
CAG	Carbón activado granular
CAP	Carbón activado en polvo
CAP-M	Carbón activado con ácido fosfórico modificado
CAP-SM	Carbón activado con ácido fosfórico sin modificar
CAZ-M	Carbón activado con cloruro de zinc modificado
CAZ-SM	Carbón activado con cloruro de zinc sin modificar
cm	Centímetro
F400-M	Filtrisorb 400 modificado
F400-SM	Filtrisorb 400 sin modificar
FTIR	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier
g	Gramos
h	Hora
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico
J	Joule
K	Grados Kelvin
L	Litro
m	Metro
M	Molar
máx.	Máximo
mg	Miligramos
min	Minuto
mL	Mililitro
mm	milímetro
N	Normal
N ₂	Nitrógeno
nm	Nanómetro

pH	Potencial de hidrogeno
s	Segundo
TISAB	Buffer de ajuste de fuerza iónica total (por sus siglas en inglés)
USEPA	Agencia de protección al ambiente de Estados Unidos (por sus siglas en inglés)
WHO	Organización mundial de la salud (por sus siglas en inglés)
XRD	Difracción de rayos X (por sus siglas en ingles)
ZnCl ₂	Cloruro de zinc
μg	Microgramos

RESUMEN

Remoción de arsénico por medio de carbón activado modificado con nanopartículas de hidro (óxidos) de hierro

La presencia de arsénico en aguas subterráneas destinadas al consumo humano es un problema que afecta a millones de personas en el mundo. La exposición crónica a este contaminante está asociada a diversos padecimientos como arsenicosis y diversos tipos de cáncer. En México, la presencia de arsénico está registrada en los acuíferos de Coahuila, Chihuahua, Durango, Guanajuato, San Luis Potosí y Zacatecas donde las concentraciones superan la concentración máxima permisible establecida en la NOM-127-SSA1-1994. La literatura reporta la remoción de arsénico mediante el uso de carbón activado o hidróxidos de hierro; sin embargo, pocos autores reportan el uso de carbón activado modificado con nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro para remover arsénico. El objetivo de esta investigación fue evaluar la capacidad y cinética de adsorción de arsénico, en sistemas en lote, utilizando diferentes carbones activados modificados (F400-M, CAP-M, CAZ-M, estos últimos producidos a partir de bagazo de *Agave salmiana*) con nanopartículas de hidro(óxido) de hierro para remover As(V) presente en agua a bajas concentraciones. Se realizaron isotermas de adsorción empleando concentraciones bajas de arsénico (<1 ppm), y se varió el pH de la solución (6, 7, 8) y la temperatura (25°C y 35°C) para evaluar la influencia de estos parámetros en la capacidad de adsorción. También se evaluó el efecto de competencia de aniones sobre la capacidad de adsorción de As(V) utilizando agua natural proveniente de un pozo local. Posteriormente se determinaron las cinéticas de adsorción de arsénico utilizando una canastilla rotatoria acoplada a un reactor de 1L bajo las siguientes condiciones: 25 °C, 300 min⁻¹, pH inicial de la solución de 7, concentración inicial de As(V) de 50 y 500 µgL⁻¹, durante un tiempo de 100 min. Los resultados obtenidos indicaron que el F400-M posee una capacidad de adsorción de arsénico (1250 µgAs mg⁻¹ carbón) superior a la del CAZ-M (526 µgAs mg⁻¹ carbón) y CAP-M (370 µgAs mg⁻¹ carbón), respectivamente. Además no se observó un efecto considerable de la temperatura sobre la capacidad de adsorción, pero sí un efecto del pH ya que al incrementarlo de 6 a 8 la capacidad

de adsorción disminuyó un 32%. También se observó que la capacidad de adsorción del F400-M disminuyó cuando se utilizó agua de pozo debido a efectos de competencia de aniones tales como fluoruros, nitritos, sulfatos y fosfatos presentes en el agua, siendo el SO_4^{2-} el que presentó el mayor impacto negativo sobre la capacidad de adsorción de As(V). Los resultados de cinética, por su parte, mostraron que el CAZ-M posee una cinética de adsorción más rápida que los otros dos carbones, en los primeros 10 min. Aunque solo superó al F400-M en un 5.5%. En base a estos resultados se concluyó que los tres carbones activados modificados remueven y/o tienen afinidad por As(V) a concentraciones similares a las encontradas en agua para consumo humano ($< 300 \mu\text{gL}^{-1}$), siendo el F400-M el más eficiente considerando capacidad y cinética de adsorción. Comparando estos carbones activados con otros materiales reportados en la literatura se observó que éstos poseen capacidades de adsorción superiores, por lo tanto, pueden ser una alternativa viable para remover arsénico a mayor escala y en sistemas en continuo.

Palabras clave: Hidro(óxidos) de hierro, Adsorción, Arsénico, Carbón activado

ABSTRACT

Arsenic removal by modified activated carbons with iron hydro(oxide) nanoparticles

The presence of arsenic in groundwater is a problem around the world that affects millions of people. Chronic exposure to this pollutant is associated with several conditions such as arsenicosis and different kinds of cancer. In Mexico, arsenic is found in the aquifers of Coahuila, Chihuahua, Durango, Guanajuato, San Luis Potosi and Zacatecas, where its concentration exceeds the permissible level established in NOM-127-SSA1-1994. Literature reports indicate arsenic removal using activated carbon or iron hydroxide, but few authors report the arsenic removal by modified activated carbons with iron hydro(oxide) nanoparticles. The goal of this study was to evaluate the arsenic adsorption capacity and kinetics in batch systems, using different modified activated carbons (F400-M, CAP-M, and CAZ-M: the last two produced from *Agave salmiana* bagasse) with iron hydro(oxide) nanoparticles. Adsorption isotherms were determined at low concentrations of As(V) (<1 ppm), different pHs (6, 7, 8) and temperatures (25 °C and 35 °C) to evaluate the influence of these parameters on the adsorption capacity. Also, the competition effect of anions on the adsorption capacity of As(V) was evaluated using groundwater from a local well. A rotating basket attached to a 1L reactor was used to determine the arsenic adsorption kinetics under the following conditions: 25 °C, 300 min⁻¹, initial pH 7, and different initial arsenic concentration (50 and 500 ppb) for 100 min. The results indicated that F400-M had a higher arsenic adsorption capacity (1250 μg g⁻¹) than CAZ-M (526 μg g⁻¹) and CAP-M (370 μg g⁻¹), respectively. In addition, there was not a significant effect of temperature on adsorption capacity, but on the contrary, the arsenic adsorption capacity decreased 32% when the solution pH was increased from 6 to 8. It was also noted that the F400-M adsorption capacity decreased when using well water due to the competition of anions such as fluoride, nitrates, sulfates and phosphates for active sites. SO₄²⁻ is the anion had the most significant negative impact on the arsenic adsorption capacity since its concentration was 20 times higher than As(V).

Arsenic adsorption kinetics showed that CAZ-M has faster kinetics than the other two materials in the first 10 min. However, F400-M is only 5.5% slower than CAZ-M. According with these results, it was concluded that the modified activated carbons studied in this research have affinity for arsenic at low concentrations ($<300 \mu\text{gL}^{-1}$). Results indicate that F400-M is the most efficient carbon, considering its adsorption capacity and kinetics. Finally, comparing F400-M, CAZ-M, and CAP-M with others reported in the literature, these have higher arsenic adsorption capacities; therefore, can be considered as a viable alternative to be used in larger scale continuous systems.

Key words: Activated carbon, Iron hydro(oxide), Adsorption, Arsenic

1.-Introducción

El arsénico es el vigésimo elemento más abundante en la naturaleza (Mohan y Pittman, 2007). La actividad volcánica, la erosión de rocas y los incendios forestales son fuentes naturales de arsénico; además es movilizado por actividades antropogénicas como el uso de pesticidas, herbicidas y conservadores para madera (Vaclavikova et al., 2008). La presencia de arsénico en aguas subterráneas destinadas al consumo humano es un problema que afecta a millones de personas en el mundo. La exposición crónica a este contaminante está asociada a diversos padecimientos como arsenicosis y diversos tipos de cáncer (Hughes, 2002). En varios países del mundo, incluido México, la concentración de arsénico en agua subterránea supera el límite establecido por la Organización Mundial de la Salud que es de $10 \mu\text{gL}^{-1}$ (Smedley y Kinniburgh, 2002).

Existen diferentes métodos para la remoción de arsénico, entre los más comunes se encuentran: precipitación, coagulación-floculación, osmosis inversa, adsorción e intercambio iónico (USEPA, 2007); siendo el proceso de adsorción uno de los más utilizados. El carbón activado es un adsorbente muy empleado en procesos de adsorción de contaminantes; sin embargo, pocas veces se utiliza para remover arsénico ya que presenta bajas capacidades de adsorción (Daus et al., 2004). Por otra parte, los óxidos de hierro han demostrado un buen desempeño como adsorbentes, especialmente de arsénico, debido a que poseen alta afinidad por este elemento pero usualmente aparecen como polvo que no puede aplicarse en columnas (Guo et al., 2007).

La literatura reporta la remoción de arsénico mediante óxidos de hierro o carbón activado; sin embargo, pocos autores reportan el uso de carbón activado modificado con nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro para remover arsénico. El objetivo general de este trabajo es evaluar la capacidad y cinética de adsorción de arsénico, en sistemas en lote y continuo, utilizando diferentes carbones activados modificados con nanopartículas de hidro (óxido) de hierro para remover As(V) presente en agua a bajas concentraciones.

2.- Antecedentes

2.1.-Contaminación por arsénico en México y el Mundo

Las principales fuentes de exposición de arsénico para la población humana son el agua y la comida. La presencia de As en aguas subterráneas en elevadas concentraciones es considerada un problema mundial. Este elemento entra en contacto con los acuíferos a través de vías geotérmicas, geohidrológicas y factores biogeoquímicos (*Smedley y Kinniburgh, 2002*).

La Organización Mundial de la Salud estableció $10 \mu\text{gL}^{-1}$ de As como límite máximo permisible para agua potable (*WHO, 2008*). Sin embargo, estimaciones indican que aproximadamente 50 millones de personas en el mundo están expuestas a concentraciones de As, en agua potable, superiores a los $50 \mu\text{gL}^{-1}$ (*Meliker y Nriagu, 2007*). En varios países del mundo (Fig. 2.1) se ha reportado este tipo de contaminación; entre ellos Bangladesh, India, Taiwán, China, Hungría, Rumania, México, Chile, Argentina, Estados Unidos, Tailandia, Nepal y Vietnam (*Smedley y Kinniburgh, 2002*).

En México, la presencia de As está registrada en los acuíferos de Coahuila, Chihuahua, Durango, Guanajuato, San Luis Potosí y Zacatecas donde la concentración de dicho elemento supera el límite máximo permisible establecido por la NOM-127-SSA1-1994 que es de $25 \mu\text{gL}^{-1}$ (*CONAGUA, 1999*). En la Comarca Lagunera, ubicada entre los estados de Coahuila y Durango, se han reportado concentraciones de As en el intervalo de 8 a $624 \mu\text{gL}^{-1}$ (*Del Razo et al, 1990*). En las regiones de Delicias-Meoqui y Jiménez-Camargo, ambas ubicadas en Chihuahua, las concentraciones de As varían entre 50 y $500 \mu\text{gL}^{-1}$. En el municipio de Zimapán, Hidalgo, la concentración de As en agua de pozo oscila entre 320 y $720 \mu\text{gL}^{-1}$. 48% de los pozos localizados en el Valle del Guadiana, Durango, tienen concentraciones de As que varían entre 50 y $146 \mu\text{gL}^{-1}$ (*CONAGUA, 1999*).



Figura 2.1.- Acuíferos con elevadas concentraciones de arsénico alrededor del mundo (Smedley y Kinniburgh, 2002).

2.2.-Química del arsénico

El arsénico es un metaloide con número atómico 33 y peso atómico de 74.92 que se encuentra presente en diferentes estados de oxidación: arsénico (0), arsina (-3), arsenito (+3) y arseniato (+5); siendo estos últimos los dos principales (Vaclavikova et al 2008). El arsénico forma compuestos inorgánicos tales como hidruros, haluros, óxidos, sulfuros y ácidos; y compuestos orgánicos como metil y dimetilarsénico, los cuales pueden formarse mediante biometilación por microorganismos bajo condiciones favorables (Mohan y Pittman, 2007).

La distribución y movilidad del arsénico depende de la interacción de factores geoquímicos como pH, reacciones oxido-reducción, distribución de otras especies iónicas, actividad microbiana, reacciones con otros compuestos en el suelo y los sedimentos, tales como: sulfuros de hierro, óxidos e hidróxidos de hierro, aluminio y manganeso, y materia orgánica disuelta (Jang et al 2010).

El pH y potencial redox son los factores más importantes que controlan los estados de oxidación del arsénico. Bajo condiciones oxidantes a pHs menores a 6, $H_2AsO_4^-$ es la especie dominante; mientras $HAsO_4^{2-}$ predomina a pHs mayores.

Bajo condiciones reductoras y a valores de pH menor a 9, H_3AsO_3 es la especie dominante (Vaclavikova et al 2008). La Figura 2.2 muestra un esquema de la relación entre el pH y las especies de arsénico. A diferencia de otros metales tóxicos que son insolubles conforme aumenta el pH, el arsénico es soluble a pH neutro (6-8). Es por eso que el agua subterránea es fácilmente contaminada por este elemento (Vu et al, 2003).

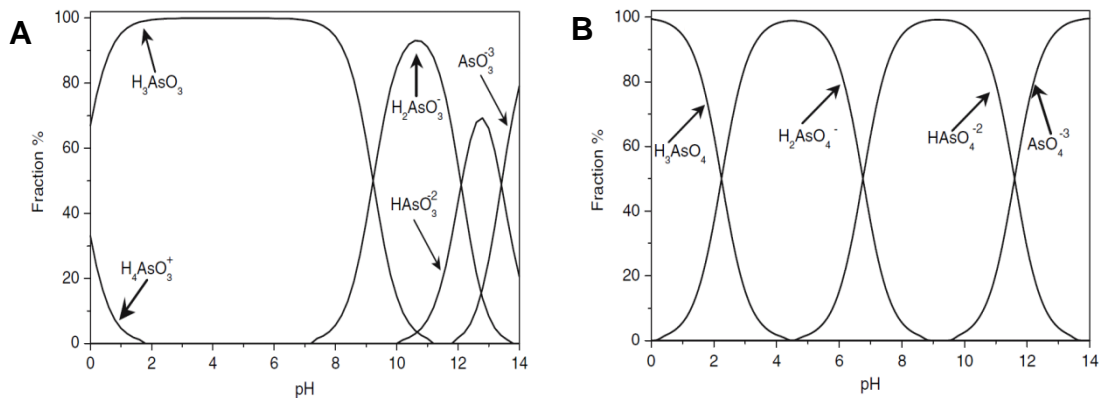


Figura 2.2.- Diagramas de especiación de arsenito (A) y arseniato (B) en función del pH. (Vaclavikova et al 2008).

2.3.-Toxicidad del arsénico

El arsénico es altamente tóxico y su presencia en aguas subterráneas es un problema que afecta a millones de personas en el mundo. La toxicidad de este elemento está relacionada a su forma química y estados de oxidación. Biológicamente el As(III) es considerado 60 veces más tóxico que el As(V) y a su vez, los compuestos inorgánicos son 100 veces más tóxicos que los compuestos orgánicos (Jain y Ali, 2000). Esto se debe a que el arseniato (AsO_4^{3-}) actúa como un análogo del fosfato (PO_4^{3-}) y puede desacoplar, a nivel de sustrato, la fosforilación en la vía de la glucólisis; mientras que el arsenito (AsO_3^{3-}) posee una alta afinidad por los grupos sulfhídrido de aminoácidos como la cisteína, inactivando enzimas en el metabolismo intermedio (Hughes, 2002). La ingestión de arsénico inorgánico en dosis que excedan 60 mgL^{-1} es letal, mientras que los síntomas de intoxicación aguda, a dosis más bajas, incluyen: malestar gastrointestinal, vómito, shock, convulsiones y estado de coma (Han et al., 2002).

Sin embargo, la exposición crónica a este contaminante, en concentraciones superiores a $50 \mu\text{gL}^{-1}$, está asociada a diversos padecimientos (Hughes, 2002). La arsenicosis es una enfermedad crónica resultante de beber agua con altos niveles de arsénico por un largo periodo de tiempo; se caracteriza por hiperpigmentación e hiperqueratosis (Kapaj et al., 2006). Asimismo, este elemento es considerado un agente cancerígeno humano por la agencia internacional de investigación en cáncer (IARC 2004). Diversos estudios correlacionan la ingesta de arsénico inorgánico con cáncer de pulmón, piel, órganos internos, vejiga, pulmón (Ferreccio et al., 2000). También, existen varios efectos no cancerígenos relacionados a la ingesta de arsénico a bajas concentraciones, los cuales incluyen: enfermedades cardiovasculares, diabetes, anemia, desordenes reproductivos, inmunológicos, neurológicos y complicaciones en el embarazo, tales como aborto y parto prematuro (Kapaj et al., 2006).

2.4.-Métodos de remoción de Arsénico

Varias tecnologías han sido reportadas para remover arsénico presente en agua, siendo las técnicas fisicoquímicas las más utilizadas (USEPA, 2007). Algunas de estas técnicas incluyen:

- Procesos de precipitación incluyendo coagulación-filtración, filtración directa, coagulación-floculación y ablandamiento (Han et al., 2002).
- Procesos de intercambio iónico específicamente intercambio aniónico (DeMarco et al., 2003).
- Filtración por membranas que incluye nanofiltración, osmosis inversa y electrodiálisis inversa (USEPA, 2007).
- Procesos de adsorción que incluyen adsorción en alúmina activada, carbón activado, óxidos de hierro y óxidos de manganeso (Mohan y Pittman, 2007).

Sin embargo, algunos factores como el alto costo de operación, de los químicos y de las membranas han limitado el uso de ciertas técnicas. Además la producción de lodos es otra desventaja en la remoción de arsénico por sistemas de coagulación-floculación. La adsorción, por su parte, es un proceso de bajo costo y alta eficiencia muy utilizado para la remoción de arsénico.

2.5.-Fundamentos de adsorción

La adsorción es un proceso de transferencia de masa en el cual una o más sustancias (adsorbatos) presentes en un fluido, ya sea líquido o gas, se acumulan en una fase sólida (adsorbente) y son removidas del fluido. Este proceso es utilizado en el tratamiento de aguas para remover compuestos que causan olor y sabor, subproductos de los procesos de desinfección, así como compuestos orgánicos e inorgánicos como perclorato, metales pesados y arsénico.

La adsorción puede clasificarse en fisisorción y quimisorción dependiendo de la naturaleza de las fuerzas que interactúan entre el adsorbato y el adsorbente. La fisisorción involucra fuerzas relativamente débiles, mientras que la quimisorción ocurre cuando el adsorbato reacciona con el adsorbente formando enlaces químicos. En la Tabla 2.1 se enlistan las diferencias entre los dos tipos de adsorción. La adsorción se ve afecta por diversos factores como: grupos superficiales, área específica y tamaño de poro del adsorbente, forma química del adsorbato, pH, temperatura, potencial redox, concentración de iones y fuerza iónica, entre otros (*Crittenden, 2005*)

Tabla 2.1.-Diferencias entre los tipos de adsorción (*Crittenden, 2005*)

Parámetro	Fisisorción	Quimisorción
Fuerzas de adsorción	Fuerzas intermoleculares débiles, tales como van der Waals	Enlaces químicos entre el adsorbato y la superficie del adsorbente vía transferencia de electrones
Calor de adsorción	4-40 kJ/mol	> 200 kJ/mol
Naturaleza de la fase adsorbida	Puede ocurrir adsorción en monocapa y multicapa	Solo existe monocapa
Reversibilidad	Rápida y completamente reversible	Típicamente no reversible

2.5.1.- Equilibrio de adsorción

En el proceso de adsorción, las moléculas del adsorbato comienzan a adsorberse en la superficie del sólido (adsorbente) a una cierta velocidad mientras que otras moléculas ya adsorbidas comienzan a liberarse. Conforme pasa el tiempo, la velocidad de adsorción disminuye y la velocidad de desorción aumenta hasta que se alcanza un equilibrio entre ambas. Este equilibrio es dinámico porque el número de moléculas adsorbidas es igual al número de moléculas desorbidas de la superficie. Si la temperatura permanece constante para un sistema dado, el equilibrio es conocido como isoterma de adsorción (*Bansal y Goyal, 2005*).

Las isotermas de adsorción se realizan en un volumen determinado de solución con una cantidad conocida de adsorbato junto con varias dosis de adsorbente. Una vez alcanzado el equilibrio, la concentración en la fase acuosa del adsorbato es medida y la capacidad de adsorción es calculada utilizando el siguiente balance de masa:

$$q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{m} \quad \text{Ec.2.1}$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción del soluto (mg adsorbato/ g de adsorbente), C_o es la concentración inicial del adsorbato (mg/L), C_e es la concentración en el equilibrio (mg/L), m es la cantidad de adsorbente (g) y V es el volumen de la solución (L). Para describir la capacidad de adsorción en el equilibrio se han desarrollado diferentes modelos matemáticos, con los cuales pueden ajustarse los datos experimentales obtenidos. Entre los más comunes se encuentran los modelos de Langmuir y de Freundlich (*Crittenden, 2005*).

2.5.1.1.-Modelo de Langmuir

La isoterma de adsorción de Langmuir fue el primer modelo desarrollado y se utiliza para describir el equilibrio entre la superficie y la solución como una reacción química reversible entre las especies. Este modelo supone que: la adsorción se da en monocapa, el calor de adsorción es constante, los sitios del adsorbente son capaces de adsorber al menos una molécula y las interacciones

entre las moléculas adsorbidas son despreciables. La isoterma de Langmuir puede representarse por la siguiente expresión:

$$q_e = \frac{q_{max}bC_e}{1+bC_e} \quad \text{Ec.2.2}$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción del soluto (mg adsorbato/ g de adsorbente), C_e es la concentración en el equilibrio (mg/L), q_{max} es la máxima capacidad de adsorción (mg adsorbato/ g de adsorbente) y b es la constante de adsorción de Langmuir (L/mg) (*Bansal y Goyal, 2005; Crittenden, 2005*).

2.5.1.2.-Modelo de Freundlich

La isoterma de Freundlich describe el equilibrio en superficies heterogéneas y no supone que la adsorción se da en monocapa sino a través de multicapas ya que existen interacciones entre las moléculas adsorbidas adyacentes. Puede representarse como:

$$q_e = kC_e^{1/n} \quad \text{Ec.2.3}$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción del soluto (mg adsorbato/ g de adsorbente), C_e es la concentración en el equilibrio (mg/L), k y n son las constantes de Freundlich para la capacidad de adsorción e intensidad de adsorción, respectivamente (*Crittenden, 2005*).

2.5.2.-Cinética de adsorción

La cinética de adsorción es la base para determinar el desarrollo de un sistema continuo; a través de ella, se puede calcular la velocidad de adsorción del soluto y determinar el tiempo de residencia requerido para completar la reacción de adsorción.

La cinética de adsorción puede ser descrita por un mecanismo de tres pasos consecutivos:

1.-La transferencia de masa externa de solutos, del seno de la solución a través de la película que rodea a las partículas del adsorbente, conocida como capa limite.

2.-La difusión del soluto a través del líquido contenido en los poros y/o a través de las paredes del poro, llamada difusión interna o intraparticular

3.-La adsorción-desorción entre el soluto y los sitios activos del adsorbente.

De acuerdo a Helfferich, el tercer paso es muy rápido, por lo tanto, la velocidad de adsorción del soluto está limitada por la difusión intraparticular en materiales porosos. La Fig.2.3 esquematiza los pasos 1 y 2. Varios modelos matemáticos se han propuesto para describir los datos de adsorción. Estos modelos pueden clasificarse en modelos de reacción (empíricos) y modelos de difusión. Ambos se aplican para describir los procesos de cinética de adsorción, sin embargo, son muy diferentes entre sí (*Qui et al., 2009, García-Reyes, 2009*).

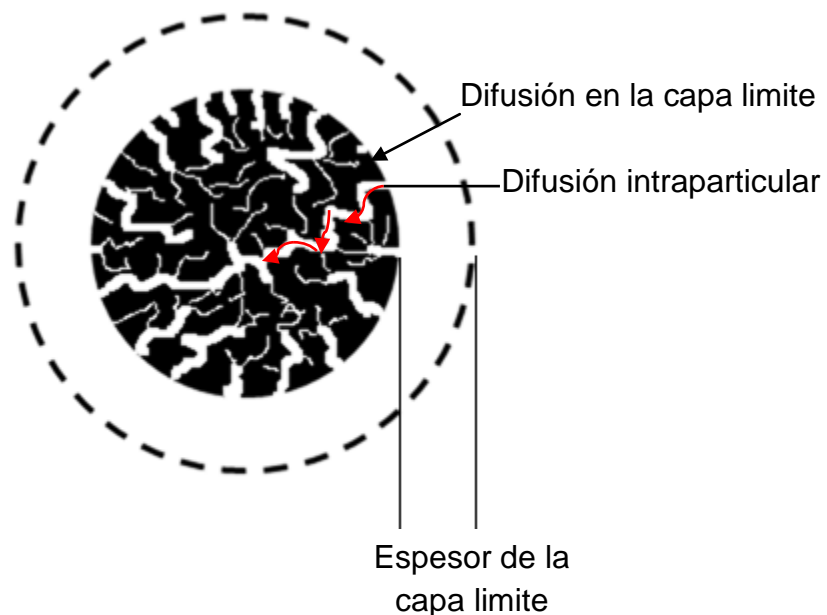


Fig. 2.3.-Representación esquemática de la transferencia de masa en los poros del material adsorbente
(Adaptado de *García-Reyes, 2009*).

Los modelos de difusión son desarrollados considerando los tres pasos de la cinética (Fig. 2.3), mientras que los modelos empíricos, originados a partir de las cinéticas de reacción química, se basan en el proceso completo sin considerar las etapas anteriores (Qui et al., 2009). En la siguiente sección se describen algunos de los modelos más utilizados.

2.5.2.1.-Modelos empíricos

2.5.2.1.1.-Modelo de pseudo-primer orden

Es el modelo más sencillo y fue propuesto por Lagergren (1898). Sugiere una ecuación para la adsorción de solutos de una solución líquida, la cual se expresa como:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad \text{Ec.2.4}$$

Donde q_e y q (mg/g) son las capacidades de adsorción en el equilibrio y en cualquier tiempo t (min), respectivamente; k_1 es la constante de reacción de pseudo-primer orden (min^{-1}). Integrando la ecuación anterior para las condiciones de frontera de $t=0$ a $t=t$ y $q=0$ a $q=q$ esto da:

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q}\right) = k_1 t \quad \text{Ec.2.5}$$

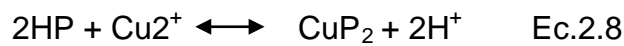
Reacomodando la ecuación a su forma lineal, se obtiene:

$$\ln(q_e - q) = \ln(q_e) + k_1 t \quad \text{Ec.2.6}$$

Al graficar $\ln(q_e - q)$ contra t , se obtiene una línea recta. Los valores de q_e y k_1 se calculan del intercepto y la pendiente de la recta.

2.5.2.1.2.-pseudo-segundo orden

Ho y McKay (2000) propusieron una expresión de pseudo-segundo orden para describir el proceso de adsorción de un metal divalente en turba, en el cual los enlaces entre los iones del metal divalente (Cu^{2+}) y los grupos funcionales polares del adsorbente son responsables de la capacidad de intercambio catiónico de la turba. Por lo tanto, la reacción del metal-turba puede presentarse de dos formas:



Donde P y HP son los sitios activos en la superficie del adsorbente. La principal suposición es que el proceso puede ser de segundo orden y la quimisorción ocurre por compartir o intercambiar electrones entre el adsorbente y el adsorbato. La velocidad de adsorción descrita por Ec.2.7 y Ec.2.8 depende de la cantidad de iones del metal divalente en la superficie de la turba en un tiempo t y de la cantidad de ion metálico divalente adsorbido en el equilibrio, por lo tanto, puede expresarse de la siguiente manera:

$$\frac{d(\text{P})_t}{dt} = k_2 [(\text{P})_0 - (\text{P})_t]^2 \quad \text{Ec.2.9}$$

y

$$\frac{d(\text{HP})_t}{dt} = k_2 [(\text{HP})_0 - (\text{HP})_t]^2 \quad \text{Ec.2.10}$$

Donde P_0 y HP_0 son el número de sitios de equilibrio disponibles en la turba; P_t y HP_t son el número de sitios activos ocupados en la turba en un tiempo t, k_2 es la constante de pseudo-segundo orden ($\text{g/mg}\cdot\text{min}$). La fuerza impulsora ($q_e - q_t$) es proporcional a la fracción de sitios activos. Entonces las Ec.2.9 y Ec.2.10 pueden ser reescritas como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad \text{Ec.2.11}$$

Integrando la ecuación anterior para las condiciones de frontera de $t=0$ a $t=t$ y $q=0$ a $q=q$ esto da:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad \text{Ec.2.12}$$

Reacomodando la ecuación a su forma lineal, se obtiene:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Ec.2.13}$$

Los valores de q_e y k_2 pueden determinarse experimentalmente graficando t/q_t contra t .

2.5.2.2.-Modelos de difusión

Los modelos de difusión son desarrollados considerando los tres pasos de la cinética, por lo tanto, pueden describir el proceso de difusión intraparticular y/o en la película.

2.5.2.2.1.- Modelo de Weber-Morris

Weber y Morris (1963) encontraron que en muchos casos, la adsorción de solutos varía casi proporcionalmente con la raíz cuadrada del tiempo ($t^{1/2}$) y no con el tiempo t , por lo tanto, propusieron la siguiente ecuación:

$$q_t = k_{int} t^{1/2} \quad \text{Ec.2.14}$$

Donde k_{int} es la constante de velocidad de difusión intraparticular y q_t la cantidad de soluto adsorbido en un tiempo t . Sí al graficar $t^{1/2}$ contra q_t , la línea recta obtenida pasa por el origen, entonces la difusión intraparticular es la etapa limitante de la cinética de adsorción, de no ser así, la cinética estaría limitada por la difusión en la película. El valor de k_{int} corresponde a la pendiente de la recta.

2.6.-Materiales adsorbentes

Los materiales adsorbentes utilizados más comúnmente para la remoción de contaminantes son: carbón activado, zeolitas, resinas poliméricas, biosorbentes y nanotubos. Para la remoción de arsénico también se emplean óxidos metálicos, principalmente de hierro. En las siguientes secciones se describen las principales características del carbón activado y de los óxidos de hierro.

2.6.1.-Carbón Activado

El carbón activado es una forma tosca de grafito que presenta un alto grado de porosidad y amplia área específica. Su química superficial depende del material precursor y el método de activación empleado. Los grupos superficiales presentes en el CA pueden ser de carácter ácido y básico (Fig. 2.5). Los grupos que contienen oxígeno (carboxilo, carbonilo, lactona, hidroxilo, etc.) dan propiedades ácidas que permiten la adsorción de cationes; mientras los grupos básicos que se asocian con estructuras tipo cromeno o estructuras tipo pirona pueden ser usados como sitios de adsorción de especies aniónicas (*Bansal y Goyal, 2005*).

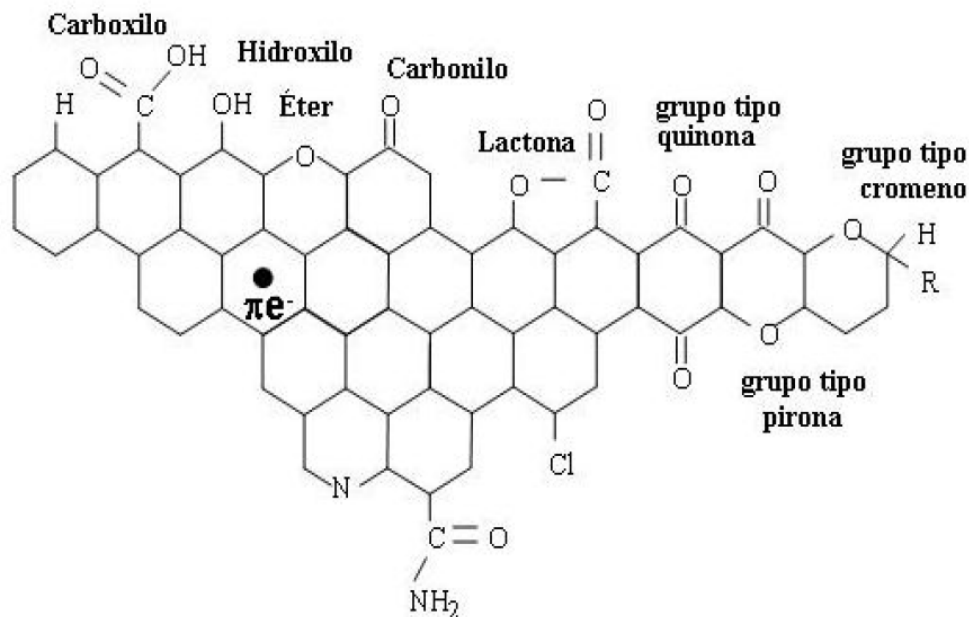


Figura 2.6.-Representación esquemática de los principales grupos superficiales presentes en un carbón activado (*Cárdenas-López et al., 2007*).

Este material está disponible en dos intervalos de tamaño de partícula: como carbón activado granular (CAG) con un tamaño de 0.5 a 3 mm; y como carbón activado en polvo (CAP) con un tamaño de 20 a 50 μm . Sin embargo, también puede encontrarse como fibras de carbón activado (FCA) aunque éstas son costosas para su aplicación en el tratamiento de aguas (*Bansal y Goyal, 2005*).

2.6.1.1.-Producción de carbón activado

El carbón activado puede ser producido a partir de una gran variedad de precursores (Tabla 2.2) siendo la madera, el lignito, la cascara de coco y la turba los más comunes (*Mohan y Pittman, 2007*). Al seleccionar un precursor de CA se deben considerarse los siguientes aspectos: un bajo contenido de materia inorgánica, esto es importante para poder producir carbones activados con bajo contenido de cenizas; disponibilidad y costo, baja degradación en caso de almacenamiento y fácil activación (*Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006*).

En años recientes se ha reportado el uso de residuos agrícolas como precursores de carbón activado. Nieto-Delgado (2010) produjo CA a partir de bagazo de *Agave salmiana* (Fig. 2.6), un residuo lignocelulósico proveniente de la industria mezcalera ampliamente disponible. En el 2007, la producción promedio de mezcal fue de 9 400 L mensuales, lo que generó aproximadamente 141 Ton de bagazo, ya que por cada litro de mezcal, se producen 15 kg de bagazo (*Chávez, 2010*).

El carbón activado se produce básicamente en dos etapas: 1) la carbonización del material precursor y 2) la activación del producto carbonizado. Esta activación puede ser física o química.

La activación física consiste en la carbonización del precursor seguida por la activación del carbonizado a altas temperaturas en la presencia de gases oxidantes como dióxido de carbono, vapor de agua y oxígeno. Las temperaturas de carbonización se encuentran entre 400-850 °C y las temperaturas de activación entre 600-900 °C.

La activación química por su parte, se realiza en un solo paso, combinando la carbonización y la activación, desarrollándose a temperaturas más bajas que la activación física. Los agentes activantes más comunes son: $ZnCl_2$, KOH , H_3PO_4 y K_2CO_3 (Ioannidou y Zabaniotou, 2007). La activación química produce similar o mayor porosidad que la activación física, además de proporcionar mayores rendimientos (27-47% en peso) comparada con la activación física (6%).

En la activación química, los agentes activantes son disueltos en agua y mezclados con el precursor a 85 °C. De esta manera, se facilita la hidratación del precursor permitiendo un mejor acceso de los agentes activantes al interior de las partículas del precursor. Una vez que la impregnación se lleva a cabo, se realiza la carbonización bajo una atmosfera inerte y el carbón resultante es lavado para eliminar el agente activante remanente (Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006). El $ZnCl_2$ y el H_3PO_4 se han reportado como los agentes activantes más utilizados para producir carbón activado a partir de materiales de origen lignocelulósico (Ioannidou y Zabaniotou, 2007).

Tabla 2.2.- Algunos precursores utilizados para elaborar carbón activado (Mohan y Pittman, 2007; Ioannidou y Zabaniotou, 2007)

Precursores	
Bagazo	Lignito
Carbón mineral	Madera
Cascaras de coco	Mazorcas
Cascaras de nueces	Melaza
Corteza	Paja de avena
Desechos de cuero	Paja de trigo
Desechos de hule	Periódicos
Desechos de llantas	Poda de viñedos
Grafito	Residuos de PVC
Huesos de frutas	Residuos PET
Huesos	Turba

Durante la impregnación, el H_3PO_4 separa las fibras de celulosa y produce una parcial despolimerización de la hemicelulosa y la lignina, disminuyendo la resistencia mecánica. Por otra parte, el $ZnCl_2$ produce acidez de Brønsted a la solución y disuelve la celulosa. Durante el tratamiento térmico, el $ZnCl_2$ y el H_3PO_4 producen un efecto deshidratante en la celulosa, hemicelulosa y lignina. El precursor es capaz de transferir agua al agente activante para formar compuestos hidratados que después pierden agua al incrementar la temperatura. La deshidratación del precursor produce una reducción en las dimensiones de la partícula, aunque tal reducción es parcialmente inhibida porque los agentes activantes se quedan en el interior durante el tratamiento térmico actuando como una plantilla para la formación de los poros. Debido a que la molécula de $ZnCl_2$ es pequeña, se forman microporos; esto no sucede para el H_3PO_4 , porque no hay H_3PO_4 como tal, sino una mezcla de moléculas de diversos tamaños, lo que explica la heterogeneidad de los poros creados (Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006).



Fig. 2.7.- (A) *Agave salmiana* utilizado en la producción de mezcal; (B) bagazo de agave, residuo proveniente de la industria mezcalera.

El carbón activado, a pesar de ser un adsorbente muy común, pocas veces se utiliza para remover arsénico ya que presenta bajas capacidades de adsorción de arsénico. Daus et al (2004) realizaron un estudio comparativo entre diferentes adsorbentes (CA, Zr-CA, AM3, Fe⁰ y GIH) para remover As(V) presente en agua y obtuvieron que el CA sin modificar presentaba las capacidades de adsorción más bajas con respecto a los otros materiales. No obstante, el CA es muy utilizado como un soporte para óxidos metálicos, especialmente óxidos de hierro, que si poseen una alta afinidad por el arsénico. Debido a que estos óxidos poseen bajas resistencias mecánicas que impiden su aplicación en columnas de adsorción, es necesario soportarlos en otros materiales como: resinas, zeolitas y CAG.

2.6.2.-Óxidos de hierro

El hierro está presente en dos estados de oxidación, Fe(II) y Fe(III) y se puede encontrar en diferentes estructuras de óxidos e hidróxidos. Estos compuestos están ampliamente distribuidos en la naturaleza y son fácilmente sintetizados en el laboratorio. Existen 16 óxidos de hierro, sin embargo, los más relevantes se presentan en la Tabla 2.3. La estructura básica de los óxidos de hierro es octaédrica con un ion Fe central rodeado por O, OH o H₂O, siendo la fase α más estable que la fase γ (Cornell y Schwertmann, 2003). Los óxidos de hierro han demostrado un buen desempeño como adsorbentes, ya que poseen alta afinidad por varios oxoaniones inorgánicos tales como sulfato, fosfato o arseniato (Carabante, 2009). La alta selectividad de los óxidos de hierro por el arsénico es usualmente empleada como una ventaja para la eliminación de este elemento mediante adsorción (Guo et al., 2007). Ferrihidrita, akaganeita, goethita y lepidocrocita poseen alta afinidad por el arsénico, pero tienen una baja resistencia mecánica que no les permite aplicarse en columnas de lecho fijo a menos que se encuentren en forma granular. Solozhenkin et al. (2003) reportaron altas capacidades de adsorción de As(V) (100-120 mg/ g) al utilizar nanocristales de akaganeita. Asimismo, Raven et al (1998) reportaron capacidades de adsorción de As(V) de 0.25 y 0.16 molAs/molFe a pHs de 4.6 y 9.2, respectivamente en ferrihidrita.

Tabla 2.3.-Oxidos de hierro

Oxido-hidróxidos e hidróxidos		Óxidos	
Goethita	α -FeOOH	Hematita	α -Fe ₂ O ₃
Akaganeita	β -FeOOH	Maghemita	β -Fe ₂ O ₃
Lepidocrocita	γ -FeOOH	Magnetita	Fe ₃ O ₄
Feroxihita	δ -FeOOH		
Ferrihidrita	Fe ₅ O ₈ H.4H ₂ O		

2.7.-Remoción de arsénico mediante carbones activados modificados con óxidos de hierro.

En la literatura están reportados estudios donde modifican materiales adsorbentes, como el carbón activado, con óxidos de hierro siguiendo diferentes metodologías, con el fin de desarrollar materiales que posean altas capacidades de adsorción de arsénico y buenas propiedades mecánicas y por ende sean más eficientes en el proceso de adsorción de arsénico. Chen et al. (2007) reportaron el uso de carbón activado impregnado con óxidos de hierro mediante precipitación para la remoción de As (III) y As(V) obteniendo una remoción del 80% partiendo de una concentración inicial de 1mgL⁻¹. Fierro et al. (2009) por su parte removieron As mediante carbón activado modificado mediante hidrólisis forzada y obtuvieron eficiencias de remoción del 94%. Jang et al. (2008) modificaron carbón activado granular con óxidos de hierro, mediante impregnación húmeda incipiente, para remover As(III) y As(V) en columnas de adsorción; consiguiendo tratar 12 000 BV antes de alcanzar el punto de rompimiento. Nieto-Delgado (2010), por su parte, modificó carbón activado, producido a partir de bagazo de agave, mediante hidrólisis forzada para remover As(V) a altas concentraciones.

3.-Justificación

Debido a su toxicidad y a la necesidad de cumplir con la normatividad mexicana, existe una gran demanda por implementar métodos eficientes y económicos que remuevan el arsénico presente en el agua. En el Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT) se han producido y modificado carbones activados. Sin embargo, los estudios se han limitado a la caracterización física y química. Para poder determinar la viabilidad de estos carbones en el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico, es necesario evaluar la capacidad y cinética de adsorción de este elemento en sistemas en lote, así como determinar los efectos de pH, temperatura y concentración de contra iones en el proceso de adsorción.

4.- Hipótesis

El carbón activado modificado con nanopartículas de hidro(óxido) de hierro por medio de hidrólisis forzada será efectivo para remover As(V) presente en agua a bajas concentraciones debido a la afinidad que presenta este elemento por los hidro(óxidos) de hierro. Asimismo, un cambio en el pH y la temperatura no afectarán significativamente la capacidad de adsorción de arsénico debido a los complejos de esfera interna que se forman entre los hidro(óxidos) de hierro y el arsénico. Por otro lado, la presencia de aniones en el agua (ej. SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) afectará la capacidad de adsorción de arsénico debido a la afinidad de éstos por los sitios en los cuales se adsorbe el arsénico.

5.-Objetivo General

Determinar la capacidad y cinética de adsorción de arsénico de los carbones activados modificados con nanopartículas de hidróxido de hierro. Además, determinar el efecto del pH, temperatura y presencia de aniones en el proceso de adsorción.

5.1.-Objetivos Específicos

- Determinar las isotermas de adsorción de arsénico en sistemas en lote.
- Determinar las cinéticas de adsorción de arsénico de los carbones activados.
- Evaluar el efecto de pH y temperatura en la remoción de arsénico.
- Estimar el efecto de la concentración en las cinéticas de adsorción de arsénico.
- Medir el efecto de los contra iones en la capacidad de adsorción de arsénico utilizando aguas naturales.
- Evaluar la cinética de adsorción de arsénico de los carbones activados utilizando aguas naturales.
- Comparar la capacidad de remoción de arsénico de los carbones activados con materiales comerciales.

6.-Materiales y Métodos

6.1.-Materiales

Los carbones activados utilizados en este estudio fueron: Filtrasorb-400 (Calgon) elaborado a partir de carbón bituminoso y dos carbones activados producidos a partir de bagazo de *Agave salmiana* (CAZ, CAP) empleando $ZnCl_2$ y H_3PO_4 , respectivamente como agentes activantes (*Nieto-Delgado, 2010*). La Tabla 6.1 presenta los reactivos utilizados en esta investigación.

Tabla 6.1.- Características de los reactivos utilizados

Reactivo	Grado	Fabricante
Ácido Fosfórico Concentrado	Reactivo	Golden Bell
Ácido Nítrico Concentrado	Reactivo	Fermont
Ácido Sulfúrico Concentrado	Reactivo	Fermont
Cloruro de Zinc	Reactivo	Fermont
Cloruro Férrico	Reactivo	Fermont
Estándar de arsénico 10 ppm	Analítico	Merck
Sal de arsénico ($Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$)	Reactivo	Sigma-Aldrich
Solución de $AgNO_3$ 0.1M	Reactivo	Fisher Scientific
Solución de HCl 10%	Reactivo	Fermont
Solución de NaCl 0.1 N	Reactivo	Fermont
Solución valorada de HNO_3 0.1N	Analítico	J.T. Baker
Solución valorada de NaOH 0.1N	Analítico	J.T. Baker
TISAB	Analítico	-----
Fosfato de sodio monobásico	Reactivo	Fermont
Nitrito de sodio	Reactivo	Fermont
Sulfato de potasio	Reactivo	Fermont

Soluciones de hierro a diferentes concentraciones fueron preparadas utilizando cloruro férrico ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$). Una solución stock de 5 mgL^{-1} de arsénico fue preparada utilizando arseniato de sodio ($Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$). Posteriores diluciones fueron preparadas para realizar los experimentos de adsorción con

concentraciones iniciales en el intervalo de $25 \mu\text{gL}^{-1}$ a $1500 \mu\text{gL}^{-1}$. Se empleó agua desionizada en la preparación de todas las soluciones.

6.2.-Métodos

6.2.1.-Producción de carbón activado

Los carbones activados (CAP, CAZ) se produjeron a partir de bagazo de *Agave salmiana*, un residuo lignocelulósico (12.8% hemicelulosa, 47.3% celulosa, 10.1 lignina) proveniente de la industria mezcalera, siguiendo la metodología establecida por Nieto-Delgado (2010). Dicha metodología consistió en lo siguiente:

1. Se cortaron las fibras de bagazo en trozos de 1 cm aproximadamente.
2. Se impregnaron las fibras de bagazo con H_3PO_4 o ZnCl_2 , respectivamente durante 24 h. Las relaciones agente activante/ bagazo utilizadas fueron 1.63 para el H_3PO_4 y 1.08 para el ZnCl_2 .
3. Se precarbonizó el bagazo impregnado utilizando una placa de calentamiento a 85°C durante 24 h.
4. Se carbonizó el bagazo a 568°C durante 19 min para producir el CAP y a 456°C durante 23.8 min para producir el CAZ, utilizando en ambos casos, una atmosfera inerte de argón con un flujo de 0.5 a 1 Lmin^{-1} . En esta etapa, el bagazo impregnado y precarbonizado se colocó en una canastilla metálica de $10 \times 1 \times 0.5 \text{ cm}$, la cual se introdujo en un tubo de cuarzo de 1 m de longitud, el cual a su vez, se introdujo en un horno tubular (Barnstead Thermolyne 21100).
5. Se lavaron los carbones activados obtenidos (CAP, CAZ) con HCl al 10% y posteriormente con agua desionizada hasta alcanzar un pH neutro.
6. Los carbones activados (CAP, CAZ) se secaron a 100°C por 24 h.
7. Finalmente, los carbones (F400, CAP, CAZ) se tamizaron utilizando los tamices N°18, N°35 y N°60 (USA Standard test sieve E-11) para obtener un tamaño de partícula en un intervalo de 0.5 mm a 1 mm.

6.2.2.-Modificación de los carbones activados

Los tres carbones activados (CAZ, CAP, F400) fueron modificados con nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro mediante hidrólisis forzada siguiendo la metodología establecida por Nieto-Delgado (2010). Se colocaron 200 mg de carbón activado en botellas serológicas y se adicionaron 20 mL de FeCl_3 a diferentes concentraciones (3.05 molFeL^{-1} , 0.56 molFeL^{-1} , 1.16 molFeL^{-1}) para F400, CAP y CAZ, respectivamente. Se agitaron durante 48 h y posteriormente se sometieron a diferentes condiciones de hidrólisis forzada: 96°C y 56 h para el F400; 110°C y 6.8 h para el CAZ; 58°C y 6.8 h para CAP. Finalmente, los carbones activados fueron lavados con agua desionizada. La ausencia de Cl^- fue verificada utilizando una solución de AgNO_3 0.1M.

6.2.3.-Caracterización física y química de los carbones activados

6.2.3.1.-Determinación del área específica y distribución de tamaño de poro

El área específica y la distribución de tamaño de poro de los carbones activados (F400, CAP, CAZ) fue determinada antes y después de la modificación con las nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro, mediante isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K utilizando el analizador ASAP 2020 (Micromeritics). El área específica se midió empleando la ecuación de Brunauer-Emmet-Teller (BET) y la distribución de tamaño de poro se obtuvo por medio por medio de cálculos de la teoría funcional de la densidad (DFT).

6.2.3.2.-Determinación del contenido de hierro

El contenido de hierro presente en los carbones activados fue determinado después de una digestión ácida de los materiales. Aproximadamente 40 mg de carbón activado (F400, CAP, CAZ) fueron mezclados con 20 mL de solución ácida $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ (5:1). Las muestras fueron digeridas por 1 h a 150°C en un sistema de digestión avanzada por microondas. Finalmente, la solución obtenida fue diluida a 100 mL con agua desionizada en un matraz volumétrico y analizada por ICP-OES (Varian 730-ES) a una longitud de onda de 234.35 nm.

6.2.3.3.-Determinación del punto de carga cero

El punto de carga cero (PZC) se determinó de acuerdo a la siguiente metodología: en tubos cónicos de polipropileno de 15 mL se colocaron 5 mL de agua desionizada previamente gasificada con N₂ y se adicionaron 100 mg de carbón activado. Los tubos se sellaron y se mantuvieron en agitación constante por 72 h. Posteriormente se midió el pH y la lectura obtenida correspondió al PZC.

6.2.3.4.-Caracterización mediante difracción de rayos X

Las fases cristalinas de las nanopartículas de los hidro(óxidos) 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 90 2θ.

6.2.3.5.-Caracterización mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)

Se realizaron análisis de infrarrojo (Thermo-Nicolet, Nexus 470 FT-IR E.S.P) para identificar los posibles grupos funcionales en los cuales se pudo adsorber el arsénico y así elucidar mecanismos de adsorción. Para ello, se realizaron escaneos a una resolución de 8 cm⁻¹. Para su análisis, las muestras se prepararon colocando 15 mg de F400-M en 10 mL de solución de As(V) a 5 mgL⁻¹. Se mantuvieron en agitación a 25°C hasta alcanzar el equilibrio. Posteriormente, se filtraron y se secaron a temperatura ambiente.

6.2.4.-Muestreo y caracterización de agua de pozo profundo

El agua natural empleada en los experimentos de adsorción fue recolectada de un pozo profundo ubicado en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P siguiendo la metodología establecida por la NOM-014-SSA1-1993. Se colectaron 20 L de agua en un recipiente de plástico. Se midió la temperatura y el pH inmediatamente. Posteriormente, se determinaron las concentraciones de calcio, magnesio y arsénico, mediante ICP-OES (Varian 730-ES). Las concentraciones de nitritos, nitratos, sulfatos, fosfatos y cloruros fueron determinadas mediante electroforesis

capilar, la concentración de fluoruros fue determinada mediante la técnica del ion selectivo. El agua fue almacenada a 4°C para su posterior uso.

6.2.5.-Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción se realizaron de la siguiente manera: 20 mL de solución de As(V) a diferente concentración ($25 \mu\text{gL}^{-1}$ a $1500 \mu\text{gL}^{-1}$) fueron añadidos a tubos cónicos de polipropileno que contenían 15 mg de los carbones activados (F400-M, CAP-M, CAZ-M, y F400, CAP, CAZ como blancos). Para CAP-M y CAZ-M los experimentos de adsorción se realizaron a 25°C y pH 7. Para el F400-M se varió la temperatura (25°C, 35°C) y el pH (6, 7, 8) para evaluar la influencia de estos parámetros en la capacidad de adsorción. También se evaluó el efecto de competencia de iones sobre la capacidad de adsorción utilizando agua natural proveniente de un pozo local de la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P. a la cual se le adicionó As(V) a diferente concentración ($25 \mu\text{gL}^{-1}$ a $1500 \mu\text{gL}^{-1}$) al momento de realizar los experimentos de adsorción. Las muestras se mantuvieron en agitación constante. El pH fue ajustado diariamente con NaOH y/o HNO₃ 0.1N hasta que se alcanzó el equilibrio. La concentración de arsénico en la solución fue determinada por ICP-OES (Varian 730-ES) a una longitud de onda de 188.98 nm, y la capacidad de adsorción de los carbones activados fue determinada por un balance de masa (Ec.2.1).

6.2.6.-Cinéticas de adsorción

Se determinó la cinética de adsorción de arsénico utilizando una canastilla rotatoria acoplada a un reactor de 1L. Previamente a los experimentos de cinética, las muestras de 1 g de los carbones activados fueron hidratadas durante 24 h utilizando agua desionizada. Posteriormente, se transfirieron a la canastilla, y ésta a su vez se introdujo en el reactor que contenía 750 mL de agua desionizada evitando la formación de burbujas en la canastilla. Para ello, con la ayuda de una pipeta, se extrajo el aire presente en la canastilla. Después se cerró el reactor con un anillo metálico y se encendió el agitador a 300 min^{-1} con la finalidad de acondicionar el material durante 2.5 h. Se ajustó el pH a 7 con NaOH y/o HNO₃

0.1N según el caso. El reactor se sumergió en un baño de agua a 25°C para mantener la temperatura de operación constante. En la Figura 6.1 se muestra un esquema del equipo empleado. Se prepararon 250 mL de solución de As(V) a 200 μgL^{-1} partiendo de una solución stock de 5 mgL^{-1} . Esta solución se adicionó rápidamente al reactor para obtener una concentración final de 50 μgL^{-1} . Inmediatamente después se encendió el cronómetro iniciando los experimentos de cinética. Se tomaron 5 mL de muestra a diferentes intervalos de tiempo (1, 3, 5, 7, 10, 20, 40, 60, 80, 100 min) y se registró la variación de pH en cada uno de ellos. El volumen total extraído fue menor al 5% del volumen total de la solución. Las muestras recolectadas fueron analizadas para determinar la concentración de As(V) por ICP-OES (Varian 730-ES) a una longitud de onda de 188.98 nm.

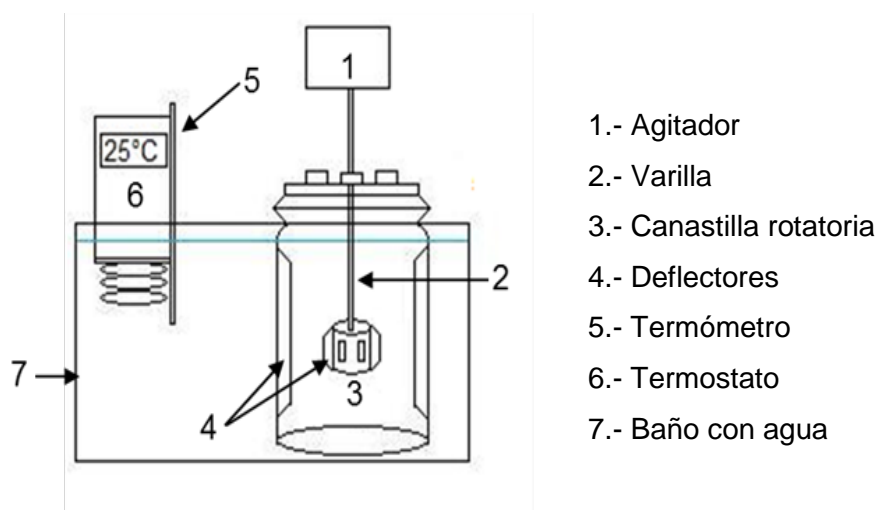


Fig.6.1.- Representación esquemática del equipo utilizado en los experimentos de cinética de adsorción

7.-Resultados y Discusión

7.1.-Contenido de hierro

Los carbones activados (F400, CAZ y CAP) utilizados en este trabajo fueron modificados mediante hidrólisis forzada con FeCl_3 siguiendo la metodología establecida por Nieto-Delgado. Para determinar el contenido de hierro presente en éstos, antes y después de su modificación, se realizó una digestión ácida. Los resultados obtenidos (Fig. 7.1) indican que el contenido de hierro en los carbones activados aumentó después de su modificación. Se observa que el F400 incrementa su contenido de hierro de 0.25 % a 1.67 %. Asimismo el CAZ y el CAP aumentaron su contenido de hierro de 0.08% inicial a 1.67% y 1.81%, respectivamente.

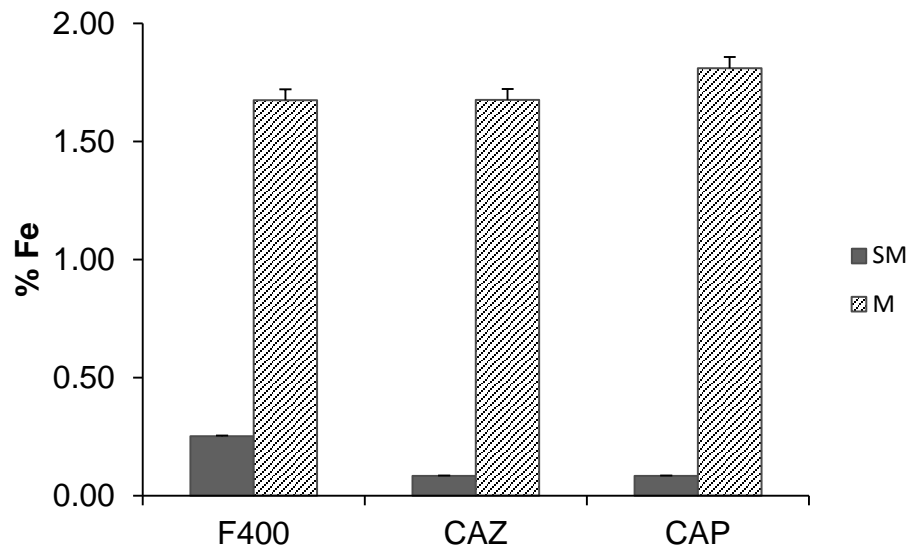


Fig.7.1.-Contenido de hierro presente en los carbones activados antes (SM) y después (M) de la hidrólisis forzada.

Nieto-Delgado (2010) propuso, para estos mismos materiales, un mecanismo de anclaje del hierro sobre el carbón activado. Como muchos elementos en agua, los cationes de hierro forman acuocomplejos hexacoordinados (Fig. 7.2a) que permiten la formación de especies $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{z+}$. Sin embargo, los complejos hidroxilados no son estables como especies monómeras y tienden a condensarse mediante un mecanismo de olación vía adición nucleófila de grupos

OH^- sobre el Fe^{3+} (Fig.7.2c), eliminando agua y formando puentes hidroxilo (Jolivet et al 2004). Cuando se lleva a cabo la hidrólisis forzada en presencia del carbón activado (Fig. 7.3), los grupos superficiales oxigenados pueden ser parte de las reacciones de hidrólisis ya que el oxígeno presente en el carbón puede actuar como iniciador del mecanismo de deshidratación, generando un enlace covalente entre la superficie del carbón y la partícula de hierro.

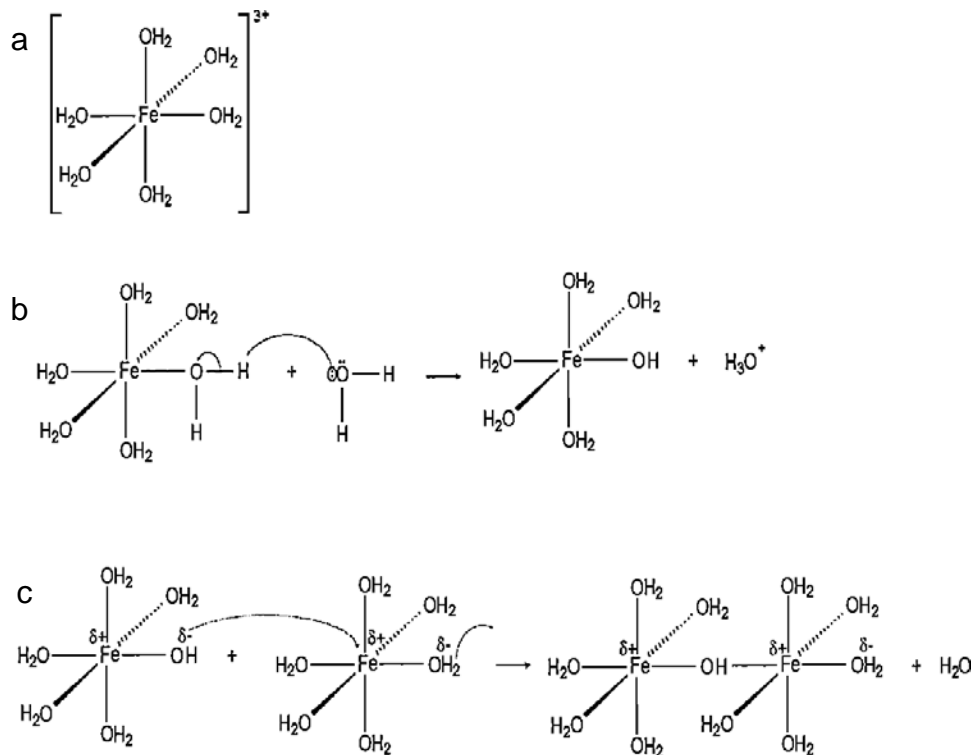


Fig.7.2.-a) Formación del acuocomplejo hexacoordinado, b) Desprotonación del acuocomplejo hexacoordinado, c) Mecanismo de olación (Nieto-Delgado, 2010).

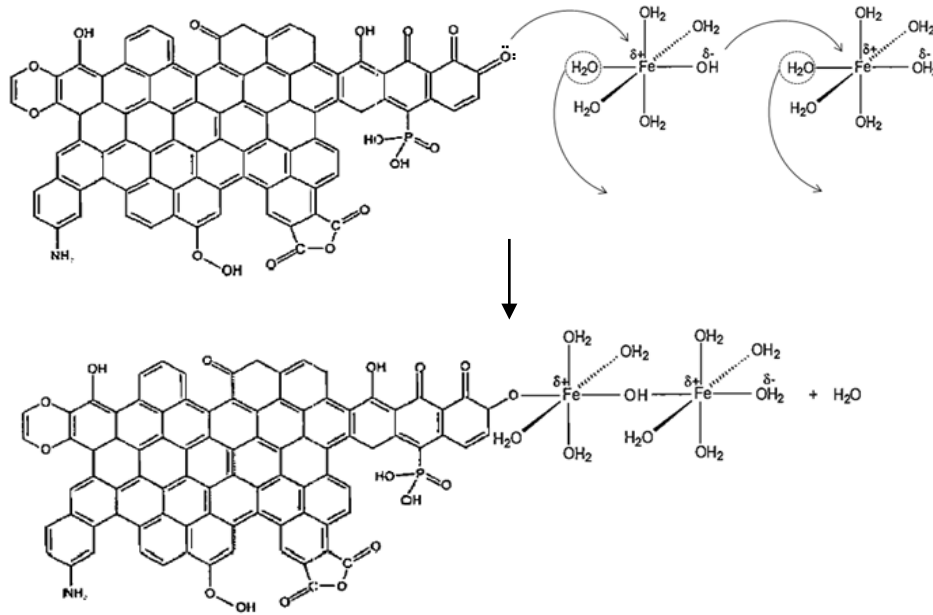


Fig.7.3.-Mecanismo propuesto para la hidrólisis de hierro en presencia de carbón activado (Nieto-Delgado, 2010).

7.2.-Difracción de rayos X

Para obtener información acerca de la cristalinidad de los hidro(óxidos) de hierro presentes, los carbones activados se analizaron mediante difracción de rayos x. En la Fig. 7.4 se muestran los difractogramas obtenidos de los diferentes carbones activados, antes y después de su modificación. Se observan para ambos casos, picos característicos de estructuras amorfas alrededor de 15°, 25° y 45° correspondientes a grafito. También se aprecian otros picos de muy baja intensidad. Para el CAZ-M se observa un pico a 50° asociado a hematita (α -Fe₂O₃) y para el CAP-M un pico a 40° que indica akaganeita (β -FeOOH). Ambas señales no se observan en sus respectivos blancos (CAZ-SM y CAP-M), Sin embargo, debido a la baja intensidad de los picos y a que solo se presenta uno, no es posible ser concluyente respecto a los hidro(óxidos) de hierro presentes en estos carbones activados. Por otra parte, para el F400-M se observan picos de muy baja intensidad en la región de 30° a 50° que indican la presencia de hematita (α -Fe₂O₃) y akaganeita (β -FeOOH), lo que no sucede en el F400-SM.

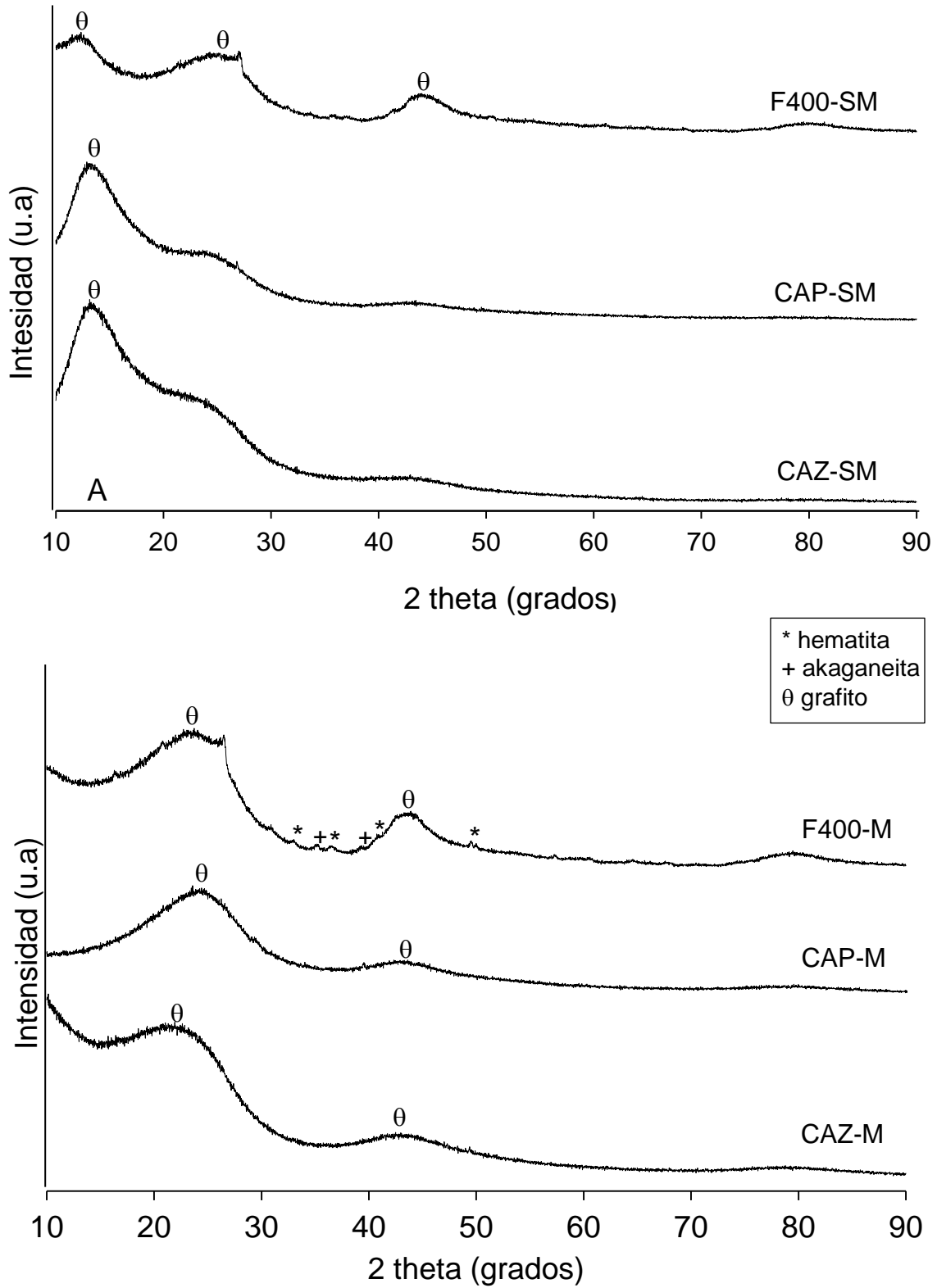


Fig.7.4.-Difractogramas de los carbones activados sin modificar (A) y los carbones activados modificados (B).

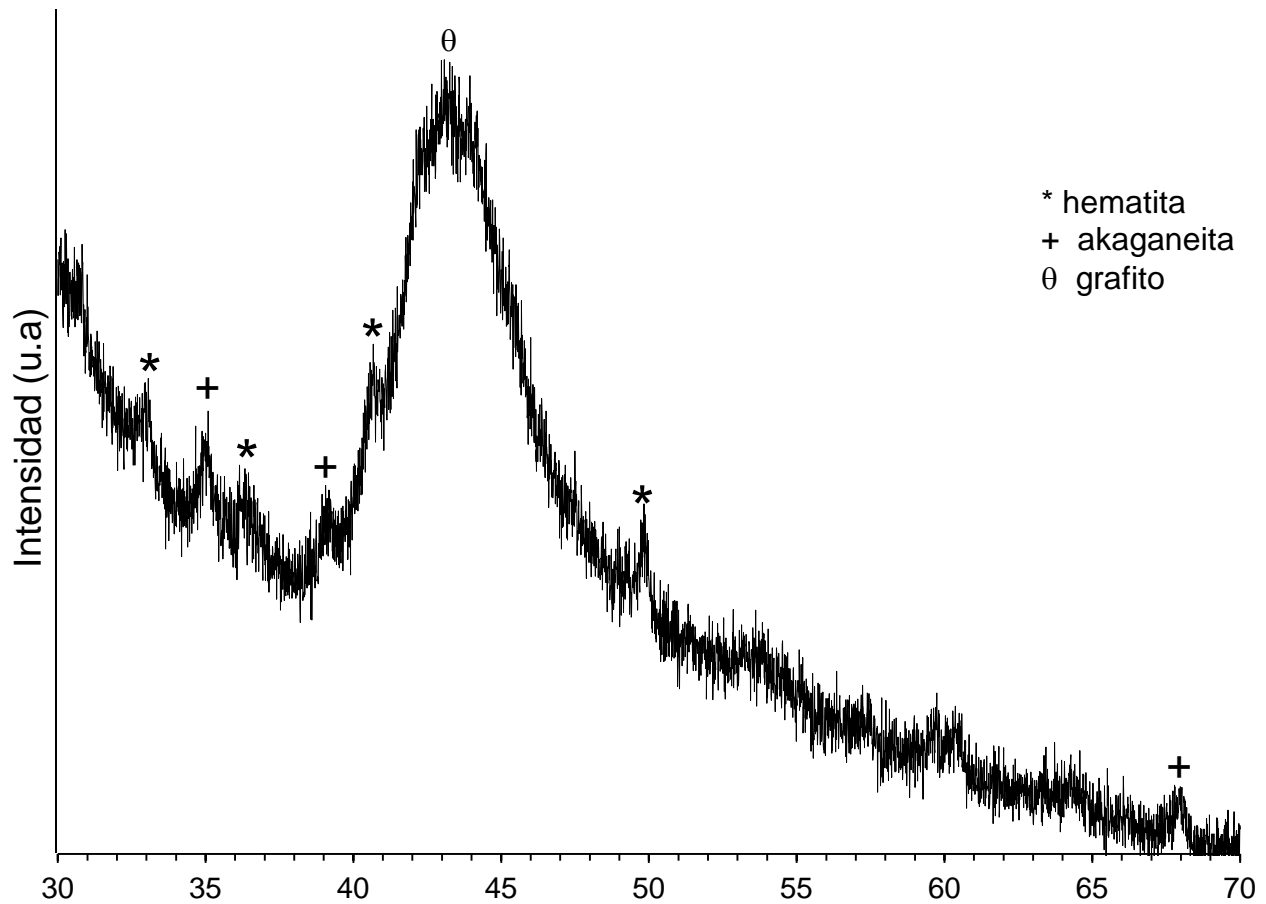


Fig.7.5.-Difractograma del F400-M

La Fig.7.5 muestra el difractograma del F400-M correspondiente a la región de 30° a 70°. Se observan picos a 33°, 36°, 41° y 50° correspondientes a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y picos a 35°, 39° y 68° que indican akaganeita ($\beta\text{-FeOOH}$), así como un pico a 43° correspondiente a grafito. La baja intensidad de los picos sugiere que la concentración de partículas de hierro es muy pequeña. Los resultados obtenidos son similares a los reportados por Wang et al. (2008) donde obtuvieron nanocristales de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y por Jang et al. (2008) que obtuvieron akaganeita ($\beta\text{-FeOOH}$) a partir de hidrólisis forzada de FeCl_3 . Asimismo, Jolivet et al. (2004) indican que la hidrólisis forzada de soluciones férricas a temperaturas entre 90-100 °C permite la formación de hematita. Music et al 2004, por su parte, reportan que $\beta\text{-FeOOH}$ es formado por hidrólisis forzada de FeCl_3 y dependiendo de las condiciones fisicoquímicas puede transformarse a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

7.3.-Área específica y distribución de tamaño de poro

El área específica y la distribución de tamaño de poro de todos los carbones activados fueron determinados mediante isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K empleando la ecuación de BET y los cálculos de la teoría funcional de la densidad (DFT), respectivamente. La Fig. 7.6 muestra las isothermas de adsorción de N₂ para los seis carbones activados. F400-SM, F400-M, CAZ-SM y CAZ-M corresponden a isothermas tipo I que indican la formación de microporos. Para el CAP-SM y CAP-M se observan isothermas tipo IV, características de materiales mesoporosos, presentando histéresis en el intervalo de presión relativa de 0.4 a 0.9. La forma de la histéresis indica la presencia de poros en forma de rendija (Streat et al. 2008, Rui-Qin et al. 2008).

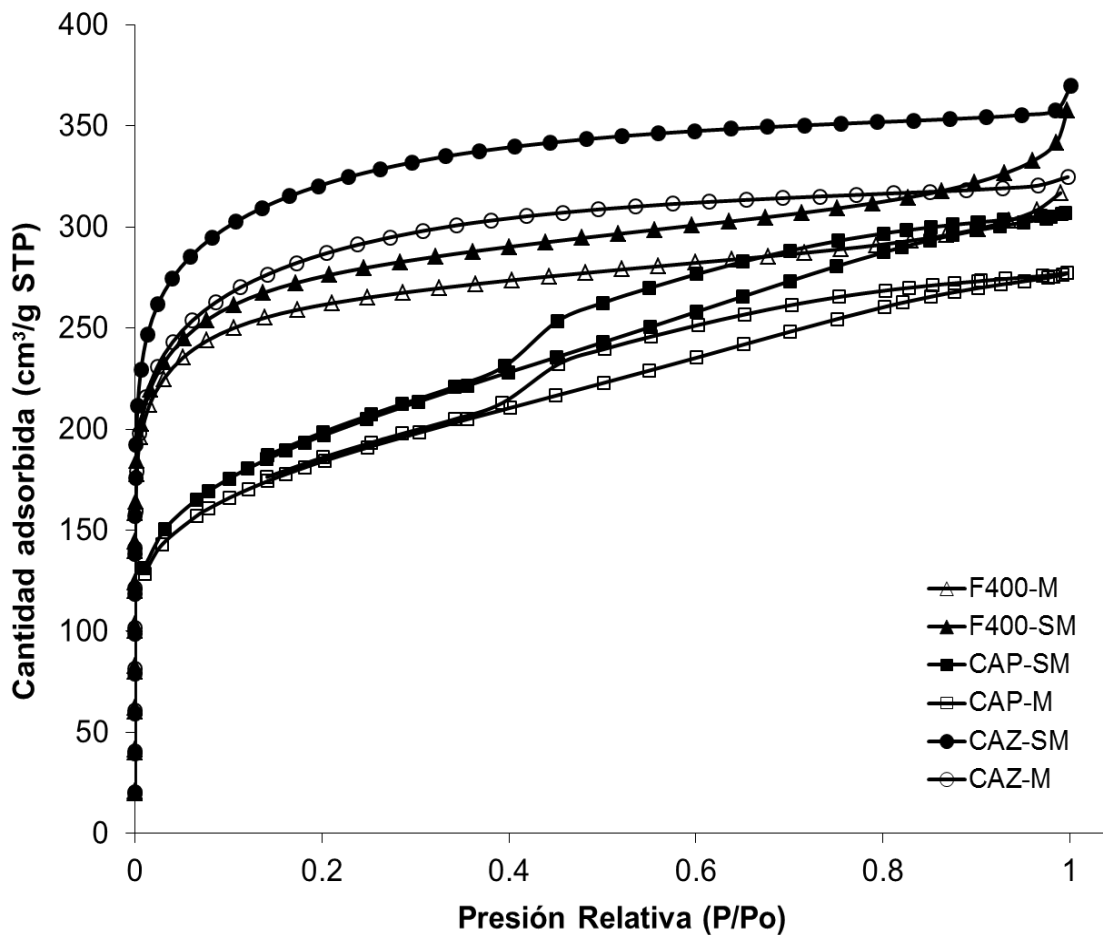


Fig. 7.6.-Isothermas de adsorción de N₂ a 77 K de los carbones activados

La Tabla 7.1 muestra los valores de área específica y volumen de poro, correspondientes a cada uno de los carbones activados. Se observa que el área específica disminuye ligeramente después de la modificación con los hidro(óxidos) de hierro de 1045 m²/g a 998 m²/g para el F400; de 726 m²/g a 632 m²/g para el CAP y de 1249 m²/g a 1101 m²/g para el CAZ. De igual forma, el volumen de poro de cada carbón activado disminuye después de la modificación (Tabla 7.1 y Fig.7.7). En el F400, el volumen total de poro disminuye de 0.134 cm³g⁻¹ a 0.092 cm³g⁻¹, perdiendo 55 % y 11% de volumen inicial en microporos y mesoporos, respectivamente. Esta reducción de volumen en microporos sugiere que las partículas de los hidro(óxidos) de hierro, ancladas después de la hidrólisis forzada, son menores a 20 Å. En la Fig. 7.7 se observa que el volumen incremental en la parte superior de mesoporos conserva su forma, solo se presenta una pequeña disminución en el pico principal, lo que indica que las partículas de hidro (óxidos) de hierro están dispersas en el interior de los mesoporos sin llegar a bloquear la entrada de los mismos. Algo similar ocurre con el CAZ, ya que su volumen total de poro disminuye, después de la modificación, de 0.153 cm³g⁻¹ a 0.091 cm³g⁻¹, perdiendo un 67 % de su volumen inicial en microporos. Al igual que en el F400, esta disminución indica que los hidro(óxidos) de hierro son inferiores a 20 Å y por lo tanto bloquean parte de los microporos. En los mesoporos se presenta una reducción del 13% del volumen, pero la forma del volumen incremental (Fig. 7.7) se conserva, lo que indica que no hay bloqueo de mesoporos por las partículas de hidro (óxidos) de hierro.

Tabla 7.1.-Parametros texturales de los carbones activados

Carbones activados	Área Específica (BET) (m²g⁻¹)	V. micro (cm³g⁻¹)	V. meso (cm³g⁻¹)	V. total (cm³g⁻¹)
F400-SM	1045	0.056	0.076	0.134
F400-M	998	0.025	0.067	0.092
CAP-SM	726	0.014	0.185	0.199
CAP-M	632	0.010	0.162	0.172
CAZ-SM	1249	0.077	0.076	0.153
CAZ-M	1101	0.025	0.066	0.091

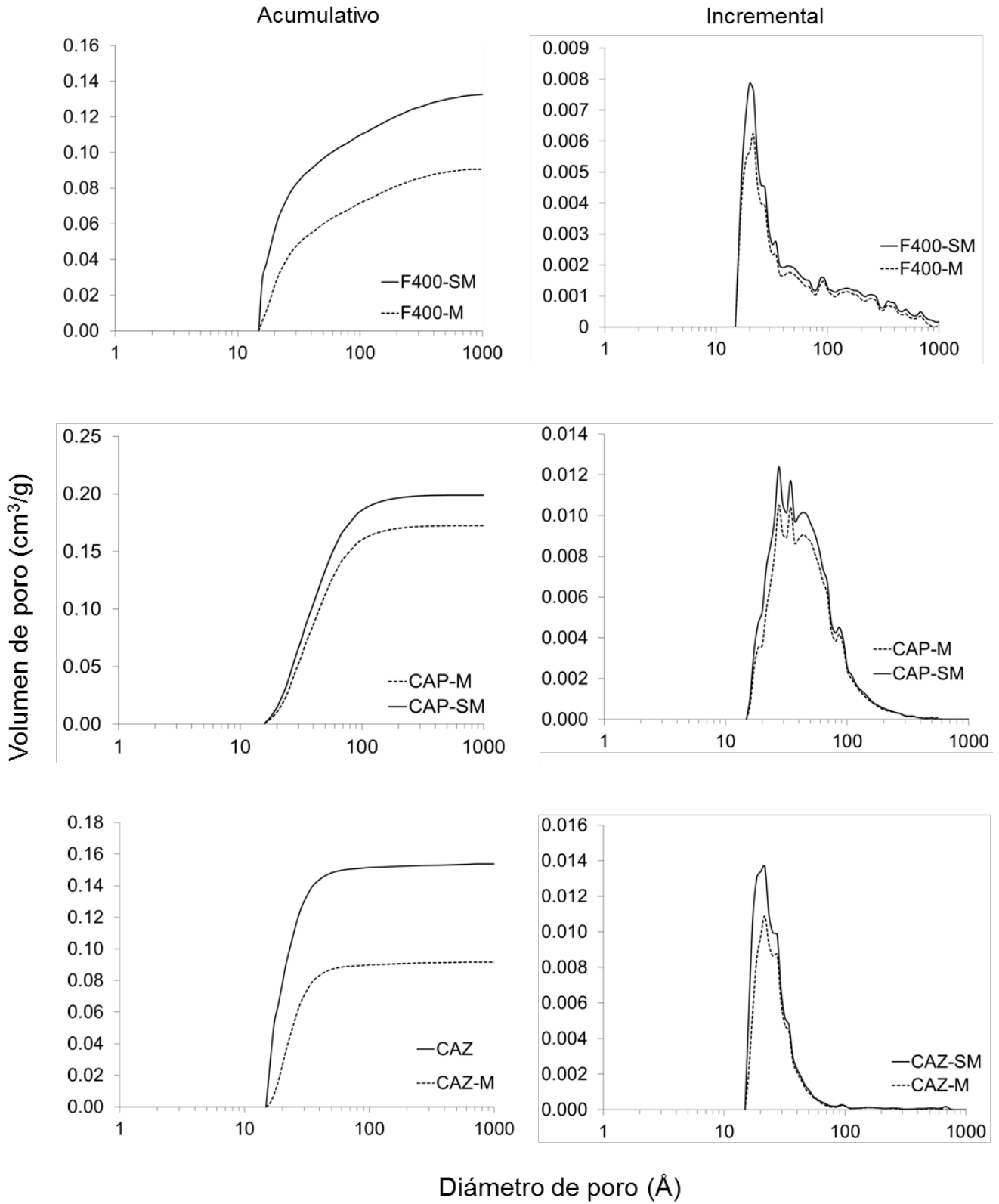


Fig. 7.7.-Distribución del tamaño de poro de los carbones activados

Finalmente el CAP presenta una disminución del 13.5% del volumen total de poro, especialmente en mesoporos, donde disminuye de $0.185 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ a $0.162 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Al igual que para los otros dos carbones, la forma del volumen incremental (Fig. 7.7) en mesoporos se conserva. Estas disminuciones de área específica y volumen de poro en los carbones, aunado a los resultados obtenidos en XRD, indican que las partículas de los hidro(óxidos) de hierro están presentes en dimensiones nanométricas.

7.4.-Punto de carga cero (PZC)

El punto de carga cero es el pH en el cual las cargas positivas y negativas de un material están balanceadas. Cuando el pH es menor que el PZC, la superficie del adsorbente esta positivamente cargada, por lo tanto, atrae aniones. Por el contrario, cuando el pH es mayor al PZC entonces la superficie está cargada negativamente atrayendo cationes y repeliendo aniones. El PZC fue determinado para los carbones activados, antes y después de su modificación. En la Tabla 7.2 se muestran los valores obtenidos para cada carbón. CAP y CAZ aumentan su PZC después de la modificación con las nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro, mientras el F400 presenta una disminución. Estos cambios en el PZC de los materiales sugieren que el proceso de adsorción de As(V) se verá afectado debido a las interacciones electrostáticas de los carbones activados con las especies aniónicas del As(V). En las siguientes secciones se explica con mayor detalle la influencia de este parámetro en el proceso de adsorción.

Tabla 7.2.-Valores correspondientes al punto de carga cero (PZC) de los carbones activados

	SM	M
F400	8.62	6.05
CAZ	3.28	4.04
CAP	2.40	3.57

SM: sin modificar M: modificados

7.5.-Isotermas de adsorción

La Fig. 7.8 muestra las isotermas de adsorción de los carbones activados (F400, CAZ, CAP) antes y después de su modificación. Los datos experimentales ajustaron mejor al modelo de Langmuir; los parámetros del modelo y los coeficientes de correlación se muestran en la Tabla 7.3. Se observa (Fig. 7.8) que la remoción de arsénico en los carbones activados producidos a partir del bagazo de agave (CAP, CAZ) es muy baja; esto se atribuye a la nula presencia de hidro(óxidos) de hierro y a que el pH de la solución es mayor que los PZC de los carbones, por lo tanto, la superficie de los mismos está cargada negativamente y repelen los aniones H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} . En cambio, el F400 es capaz de remover As(V) a pesar de tener un bajo contenido en hierro. Debido a su origen bituminoso, es posible la presencia de otros óxidos metálicos afines al As(V). Además, los experimentos de adsorción se realizaron a un pH menor a su PZC, por lo tanto, el carbón está cargado positivamente favoreciendo la atracción electrostática de los aniones del arsénico y por ende su adsorción. Al realizar la modificación de los carbones activados se observa que su capacidad de adsorción incrementa; esto se atribuye a la presencia de las nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro, las cuales poseen alta afinidad por el arsénico y vuelven el proceso de adsorción más eficiente. El contenido de hierro, el área específica y el punto de carga cero (PZC) influyen en la capacidad de adsorción de los materiales. La Tabla 7.4 muestra los valores de estos parámetros para cada carbón activado. Se ha reportado que conforme incrementa el contenido de hierro en los carbones activados, la capacidad de adsorción de As(V) aumenta (Hristovski et al., 2009).

Tabla 7.3.-Parametros de Langmuir para la adsorción de As(V) en los diferentes carbones activados

Carbón Activado	b (L μg^{-1})	Q_{máx} ($\mu\text{g g}^{-1}$)	R²
F400-SM	9.00×10^{-3}	1010	0.97
F400-M	7.23×10^{-3}	1250	0.98
CAP-SM	3.16×10^{-3}	167	0.98
CAP-M	1.83×10^{-3}	370	0.97
CAZ-SM	6.27×10^{-3}	250	0.96
CAZ-M	1.51×10^{-2}	526	0.96

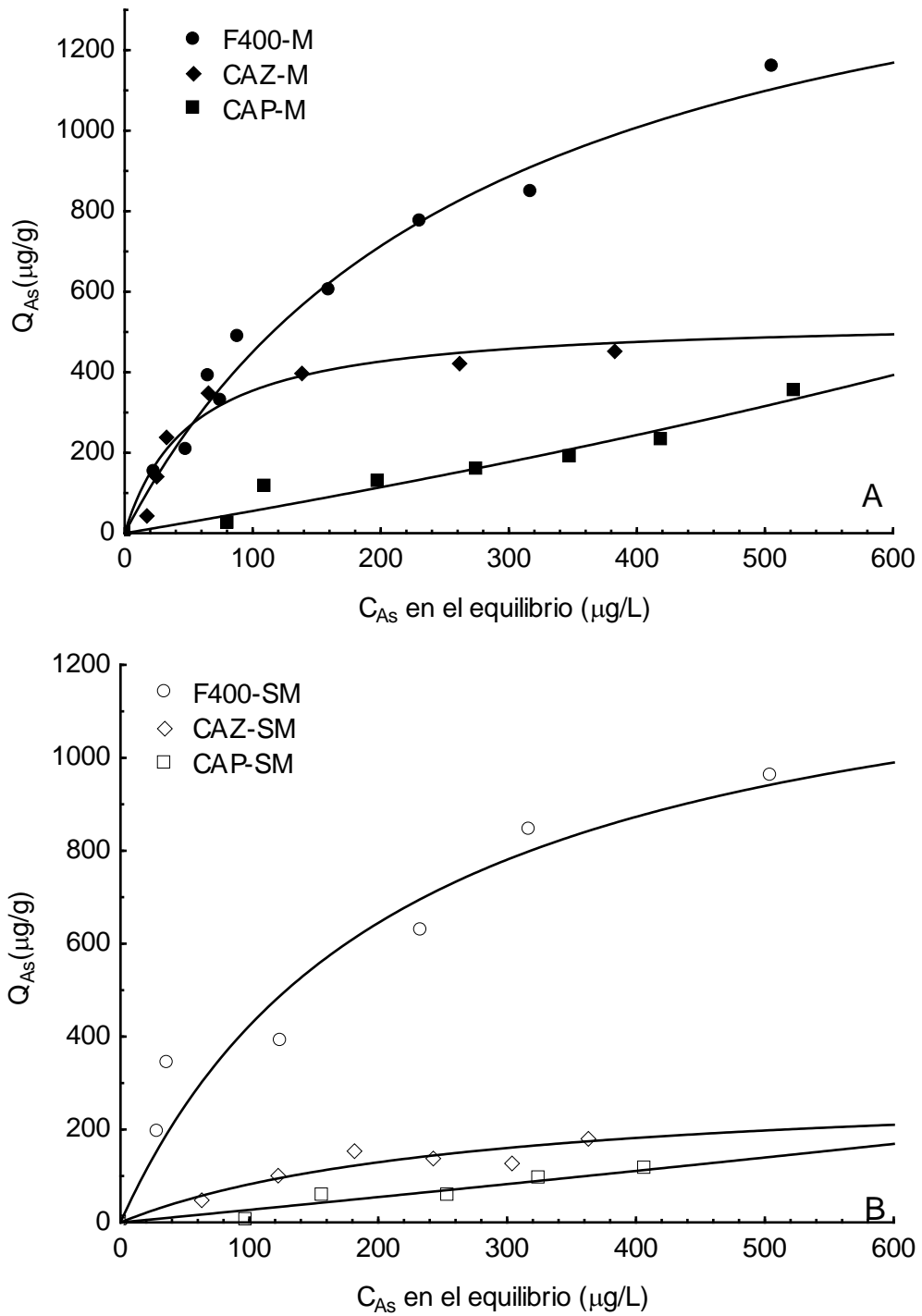


Fig. 7.8.- Isothermas de adsorción de As(V) en diferentes carbonos activados a 25°C y pH 7: A) modificados con nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro; B) Sin modificar

Tabla 7.4.-Características de los carbones activados modificados

Carbón Activado	Contenido de hierro (%)	Área específica (m² g⁻¹)	pH pzc	Capacidad de adsorción ^a (μgAs g⁻¹)
F400-M	1.67	998	6.05	847
CAZ-M	1.67	1101	4.04	431
CAP-M	1.81	632	3.57	180

^a 300 μgL⁻¹ en el equilibrio

Sin embargo, en este caso, aunque los tres carbones activados poseen similar contenido de hierro (>1%), su capacidad de adsorción es diferente debido a la influencia del área específica y el PZC. El CAP-M posee el mayor contenido de hierro (1.81%) pero la menor área específica (632 m²g⁻¹) y un PZC de 3.57, por lo tanto, su capacidad de adsorción de As(V) es la menor de los tres carbones. El CAZ-M por el contrario, posee 1.67% de hierro, alta área específica (1101 m²g⁻¹) y un PZC de 4.04, de modo que su capacidad de adsorción es mayor a la del CAP-M. El F400-M por su parte, posee 1.67% de hierro, un área específica (998 m²g⁻¹) ligeramente menor al CAZ-M y PZC de 6.05, siendo su capacidad de adsorción de As(V) superior a la de los otros carbones. En este caso, el PZC es el parámetro determinante. Los experimentos de adsorción se realizaron a pH 7; a este pH el As(V) está presente como H₂AsO₄⁻ y HAsO₄²⁻ (Fig.2.2) y es atraído mayormente por el F400-M que por el CAZ-M ya que la superficie del CAZ-M está cargada más negativamente que la del F400-M y la repulsión de aniones es mayor. Por lo tanto, la capacidad de adsorción de As(V) del F400-M es mayor aunque posea menor área específica. Comparando las capacidades de adsorción de los tres carbones activados, a 300 μg en el equilibrio, con otras reportadas para materiales modificados con óxidos de hierro (Tabla 7.5), a las mismas condiciones experimentales (25°C, pH 7 y 300 μg en el equilibrio), se observa que las capacidades de adsorción de los tres carbones son superiores.

Tabla 7.5.-Comparación de eficiencias de adsorción de As(V) entre diferentes adsorbentes

Referencia	Adsorbente	Capacidad de adsorción ($\mu\text{gAs g}^{-1}$)
Este trabajo	F400-M	847
Este trabajo	CAZ-M	431
Este trabajo	CAP-M	181
Fierro et al.(2009)	CAG-Fe	28
Viraghavan et al (2001)	IOCS	18
Badruzzaman et al (2004)	GFH	4

IOCS = iron oxide coated sand *GFH = granular ferric hydroxide*

7.5.1.-Efecto de pH

Para estudiar el impacto del pH en la capacidad de adsorción de As(V) se realizaron experimentos de adsorción a diferente pH (6,7,8) utilizando F400-M. Se seleccionaron estos valores por ser los correspondientes a aguas naturales. La Fig. 7.9 muestra la isoterma de adsorción de As(V) en el intervalo de pH mencionado. Los datos ajustaron mejor al modelo de Langmuir. Las capacidades de adsorción obtenidas, a $300 \mu\text{gL}^{-1}$ en el equilibrio, fueron: $880 \mu\text{g g}^{-1}$, $810 \mu\text{g g}^{-1}$, y $590 \mu\text{g g}^{-1}$ a pH 6, 7, 8, respectivamente. Se observa que la mayor capacidad de adsorción se obtiene a pH 6, pero está disminuye conforme incrementa el pH. Estos resultados indican que existe un efecto del pH sobre la capacidad de adsorción del As(V), presentándose una disminución del 32% al incrementar el pH de 6 a 8. Este efecto puede explicarse por el aumento de las repulsiones electrostáticas existentes entre el As(V) y los carbones activados. El pH_{PZC} del F400-M es 6.05, por lo tanto, su superficie se vuelve más negativa conforme incrementa el pH de la solución y en consecuencia atrae cationes y repele aniones. De acuerdo al diagrama de especiación del As(V), en el intervalo de pH manejado, las especies presentes son: H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} (Fig.2.2). Diversos autores (Guo et al., 2007; Ona-Nguema et al., 2005; Sherman et al., 2003) han reportado que la adsorción de As(V) en óxidos de hierro no es electrostática, sino más bien por formación de complejos de esfera interna. Sin embargo, sí las fuerzas de repulsión electrostática entre el As(V) y el carbón activado incrementan, los aniones H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} presentes son mayormente repelidos por el

material, impidiendo la formación de los complejos de esfera interna y en consecuencia disminuye la capacidad de adsorción. Los resultados obtenidos en este trabajo son similares a los reportados por Chuang et al 2005. Ellos observaron una disminución del 25% en la capacidad de adsorción de As(V) al incrementar el pH de 6 a 7.

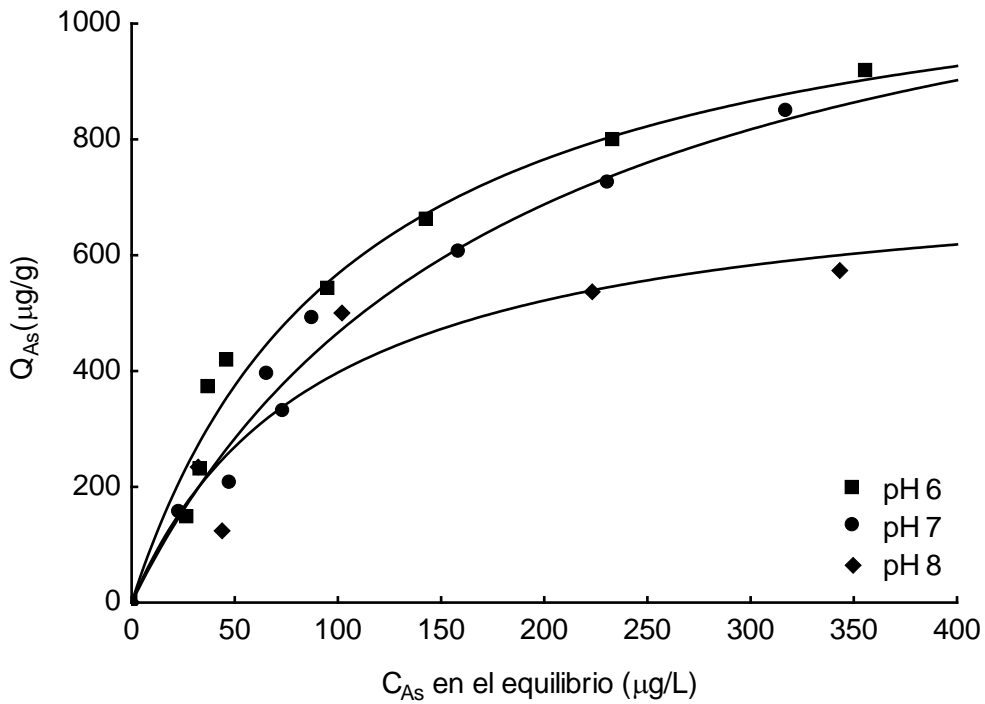


Fig. 7.9.- Isotherma de adsorción de As(V) en F400-M a diferente pH (6,7,8) y 25°C

7.5.2.-Efecto de temperatura

Para evaluar el efecto de la temperatura en la capacidad de adsorción, se realizaron isotermas de adsorción de As(V) utilizando F400-M a 25°C y 35°C (Fig. 7.10). Los datos experimentales ajustaron mejor al modelo de Langmuir y los parámetros obtenidos se muestran en la Tabla 7.6. La máxima capacidad de adsorción de As(V) obtenida con el modelo de Langmuir fue: 526 $\mu\text{g g}^{-1}$ a 25°C y 588 $\mu\text{g g}^{-1}$ a 35°C, lo que representa una diferencia de 62 $\mu\text{g g}^{-1}$. Estos resultados indican que no existe un efecto considerable de este parámetro sobre la capacidad de adsorción. Asimismo, sugieren que la adsorción se lleva a cabo mediante enlaces químicos entre el As(V) y los hidro(óxidos) de hierro; los cuales son más fuertes que una interacción electrostática, y por lo tanto, no son afectados por el incremento de la temperatura. Mondal et al. (2007) reportan resultados similares ya que al realizar isotermas de adsorción de As(V) en CAG-Fe y variar la temperatura de 30°C a 60°C observaron que la temperatura no afectó el porcentaje de remoción de As(V).

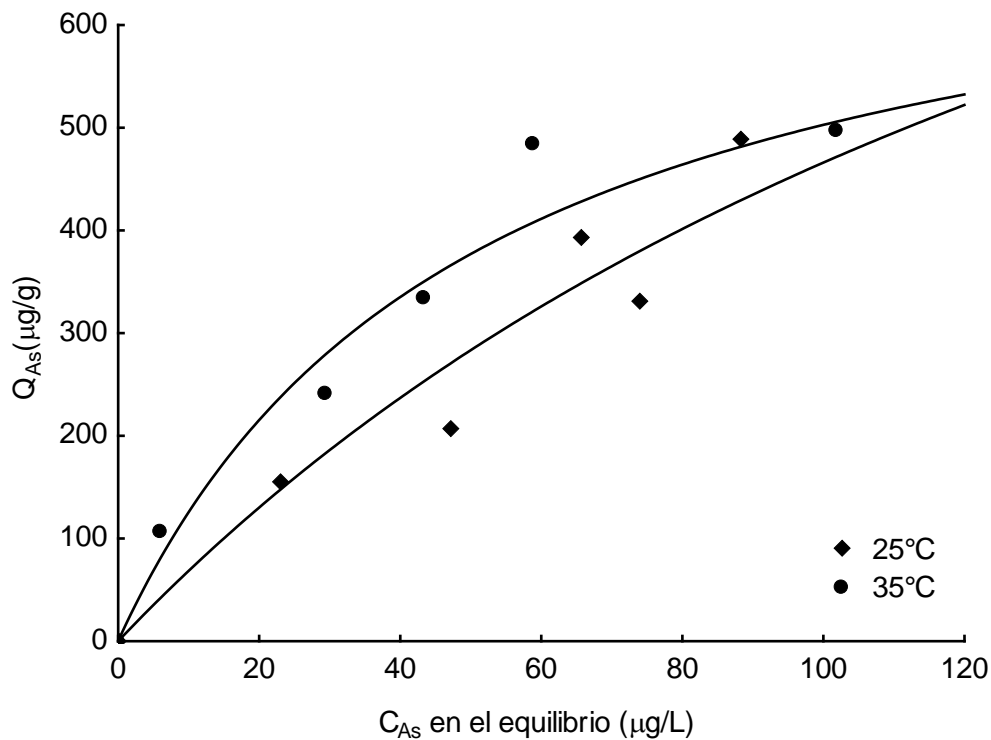


Fig. 7.10.- Isoterma de adsorción de As(V) en F400-M a diferente temperatura (25°, 35°C) y pH 7

Tabla 7.6.-Parametros de Langmuir para la adsorción de As(V) en F400-M a diferente temperatura

Temperatura (°C)	b (L mg ⁻¹)	Qmáx. (µg g ⁻¹)	R ²
25	30.15	526	0.97
35	46.70	588	0.97

Para determinar la naturaleza del proceso de adsorción, los parámetros termodinámicos (Tabla 7.7) se calcularon utilizando las siguientes ecuaciones:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad \text{Ec.7.1}$$

$$\ln K = \frac{\Delta H}{RT} + C \quad \text{Ec.7.2}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Ec.7.3}$$

Donde ΔG es la energía libre de Gibbs, R es la constante ideal de los gases (4.187 J mol⁻¹K⁻¹), T es la temperatura absoluta (K), K es la constante de la isoterma de Langmuir, ΔH es el cambio de entalpia y ΔS es el cambio de entropía. Los valores negativos de ΔG reportados en la Tabla 7.7 indican que el proceso de adsorción fue espontaneo; mientras que el valor positivo de ΔH sugiere que el proceso de adsorción fue endotérmico, lo cual soporta los resultados de la Fig. 7.10 en donde un aumento en la temperatura incremento ligeramente la capacidad de adsorción del As(V). Resultados similares fueron obtenidos por Banerjee et al. (2008) y Guo et al. (2010) quienes reportan la adsorción de arsénico en hidro(óxidos) de hierro como un proceso endotérmico.

Tabla 7.7.-Parametros termodinámicos para la adsorción de As(V) en F400-M a diferente temperatura.

Temperatura °C	ln K	ΔG (KJ mol ⁻¹)	ΔH (KJ mol ⁻¹)
25	3.40	- 4.25	16.81
35	3.84	- 4.95	---

7.5.3.-Efecto de la competencia de aniones

En aguas subterráneas están presentes diversos aniones tales como carbonatos, sulfatos, fosfatos, silicatos y materia orgánica. La adsorción de arsénico por hidro(óxidos) de hierro puede ser afectada por dichos aniones, los cuales compiten con el arsénico por los sitios de adsorción disponibles en el material adsorbente. Se realizaron experimentos de adsorción de As(V) en F400-M utilizando agua natural proveniente de un pozo local de la ciudad de San Luis Potosí con el fin de evaluar la competencia de aniones. La caracterización fisicoquímica del agua utilizada en este estudio se muestra en la Tabla 7.8. Debido a que no se detectó la presencia de arsénico en la misma, se adicionaron diferentes concentraciones de As(V) al momento de realizar los experimentos de adsorción. La Fig.7.11 muestra la isoterma de adsorción de As(V) utilizando agua desionizada y agua de pozo, respectivamente. Los resultados indican que el F400-M remueve As(V) a bajas concentraciones ($<500 \mu\text{gL}^{-1}$). Las capacidades de adsorción, a una concentración en el equilibrio de $300 \mu\text{gL}^{-1}$, fueron: $847 \mu\text{gAs g}^{-1}$ y $148 \mu\text{gAs g}^{-1}$, utilizando agua desionizada y agua de pozo, respectivamente. Esta disminución se atribuye a la competencia existente entre los aniones presentes en el agua de pozo (Tabla 7.8). Diversos autores (Guan et al., 2009; Guo et al., 2005; Su et al., 2001; Wilkie et al., 1996) han reportado que PO_4^{3-} y SO_4^{2-} influyen en la adsorción de arsénico debido a que poseen una estructura química muy similar a la del As(V).

Tabla 7.8.- Parámetros fisicoquímicos del agua de pozo empleada en los experimentos de adsorción

Parámetro	Concentración detectada	Limite permisible (NOM-127-SSA1-1994)
pH	7.55	6.5-8.5
Dureza ($\text{mgL}^{-1} \text{CaCO}_3$)	20.24	500
Cloruros (mgL^{-1})	14.55	250
Nitritos (mgL^{-1})	28.64	1
Fluoruros (mgL^{-1})	4.03	1.50
Fosfatos (mgL^{-1})	0.44	NI
Sulfatos (mgL^{-1})	12.70	400
Arsénico (μgL^{-1})	ND	25

ND: No detectado NI: No indicado

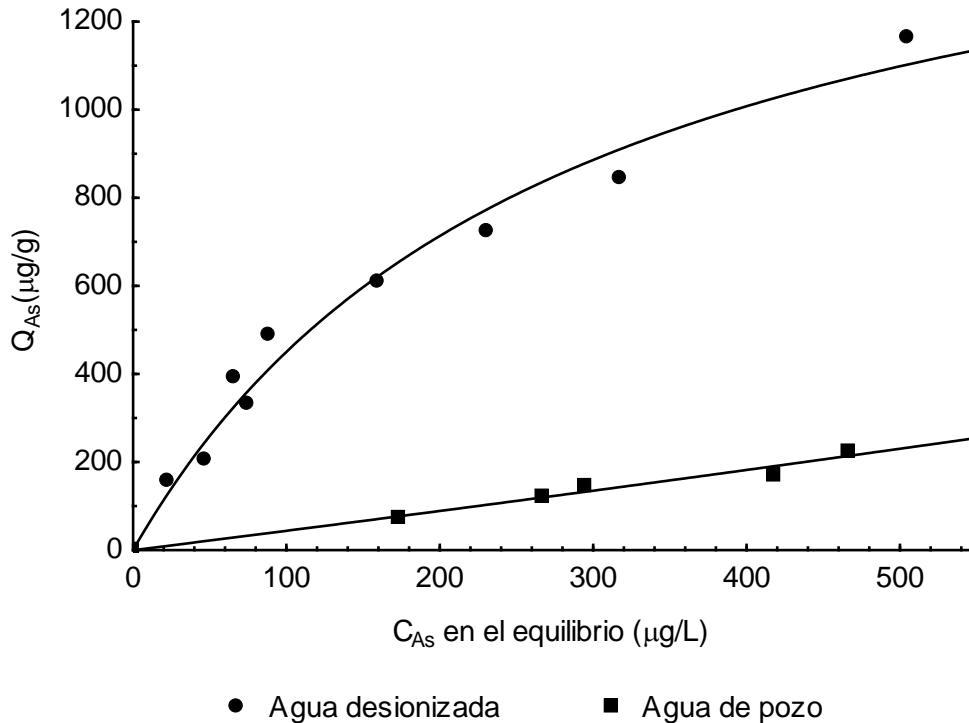


Fig. 7.11.- Isoterma de adsorción de As(V) en F400-M a 25 °C, pH 7 utilizando diferente agua

Para determinar cuál anión presentaba mayor efecto de competencia en la adsorción de arsénico, se siguió el comportamiento de los mismos, realizando una cinética de adsorción (Fig. 7.12) a una concentración inicial de $50 \mu\text{gL}^{-1}$ de As. Los resultados obtenidos indican que se adsorbe mayormente SO_4^{2-} , seguido de Cl^- , F^- y finalmente As(V). Esto sugiere que el SO_4^{2-} es el anión que más compite con el As(V). Se ha reportado que la afinidad del SO_4^{2-} por los hidro(óxidos) de hierro es débil; sin embargo, puede competir con el As(V) por sitios superficiales (Guan et al., 2009). En este caso, la concentración de SO_4^{2-} es 20 veces mayor que la concentración del As(V), por lo tanto, se favorece su adsorción sobre el arsénico. Contrariamente, Jain y Loeppert (2000), reportaron que la presencia de SO_4^{2-} no influyó en la capacidad de adsorción de As(V) en ferrihidrita. Sin embargo, esta discrepancia de resultados puede atribuirse a las diferentes condiciones experimentales empleadas, especialmente en las diferentes propiedades de los adsorbentes utilizados.

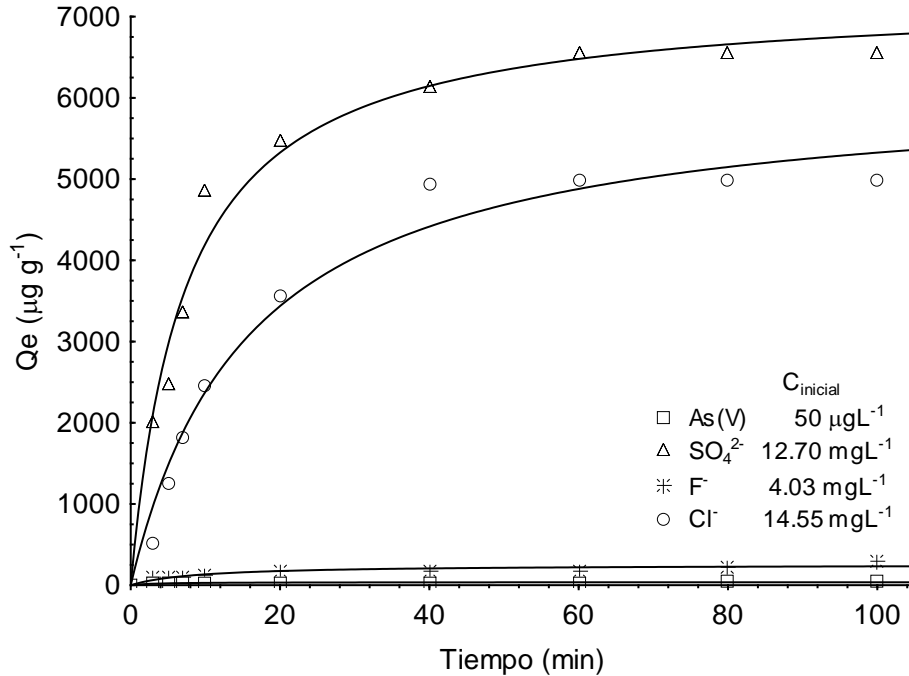


Fig. 7.12.- Cinética de adsorción de aniones en F400-M a 25 °C, pH 7 utilizando agua de pozo

7.6.-Cinéticas de adsorción

Los experimentos de cinética de adsorción se realizaron a 25°C, 300 min⁻¹, pH 7 inicial y concentración inicial de 50 µgL⁻¹. En la Tabla 7.9 se muestran las variaciones de pH que presentaron los carbones activados durante las cinéticas. Se utilizó el modelo de pseudo-segundo orden (Ec.2.13) para predecir las cinéticas de adsorción del As en los diferentes carbones activados. La Tabla 7.10 muestra los parámetros cinéticos obtenidos a partir del modelo, así como el coeficiente de correlación para cada uno de los carbones activados. Los datos obtenidos se muestran en la Fig. 7.13. La remoción de arsénico incrementa conforme pasa el tiempo tanto en los carbones activados sin modificar (F400-SM, CAZ-SM, CAP-SM) como en los modificados (F400-M, CAZ-M y CAP-M). Sin embargo, la remoción de arsénico en los carbones modificados es mayor que en sus blancos debido a la presencia de las nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro. Se observa que el CAZ-M presenta una cinética más rápida, remueve 36% de la concentración inicial de As(V), en los primeros 10 minutos en comparación con lo

removido por el F400-M (32%) y el CAP-M (30%) en el mismo tiempo. Se necesitan aproximadamente 60 min para que los tres carbones alcancen el equilibrio. Esto se atribuye a la alta porosidad (Tabla 7.1) presente en los materiales. Sin embargo, las cinéticas se consideran rápidas porque la concentración inicial de As(V) disminuye hasta un 85% en 1 h, mientras Chen et al (2007) reportan, para carbón activado modificado con hierro, una disminución de la concentración de As(V) del 80% después de 3 h. Por su parte, Fierro et al (2009) reportan, para carbones activados dopados con hierro y áreas específicas entre 1500 y 2100 m²g⁻¹, un 94% de disminución de la concentración inicial de As(V) después de 6 h. Payne y Abdel-Fattah (2005) realizaron cinéticas de adsorción para carbón activado dopado con hierro utilizando concentraciones iniciales de 50 µgL⁻¹ y obtuvieron que después de 25 h la concentración de As(V) disminuía 40%.

Para interpretar el mecanismo de adsorción, es necesario identificar cual etapa (difusión en la película o difusión intraparticular) domina el proceso de cinética. Sin embargo, el modelo de pseudo-segundo orden no proporciona esta información ya que se basa en el proceso completo sin considerar las etapas de la cinética. En la literatura están reportados diversos modelos que describen el proceso de difusión en la película y/o difusión intraparticular. Los datos experimentales obtenidos para los carbones activados sin modificar y modificados se ajustaron al modelo de Weber-Morris (Ec.2.14). Los valores de Q_e se graficaron contra la raíz cuadrada del tiempo (t^{0.5}).

Tabla 7.9.- Parámetros de cinética de adsorción de As(V) calculados mediante pseudo-segundo orden

Material	Q _e (mg g ⁻¹)	k (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
F400-SM	46.29	1.55 x 10 ⁻³	0.98
CAZ-SM	46.14	1.50 x 10 ⁻³	0.99
CAP-SM	61.74	2.83 x10 ⁻⁴	0.99
F400-M	54.41	7.15 x 10 ⁻⁴	0.99
CAZ-M	55.64	1.11 x 10 ⁻³	0.98
CAP-M	40.59	1.77 x 10 ⁻³	0.98

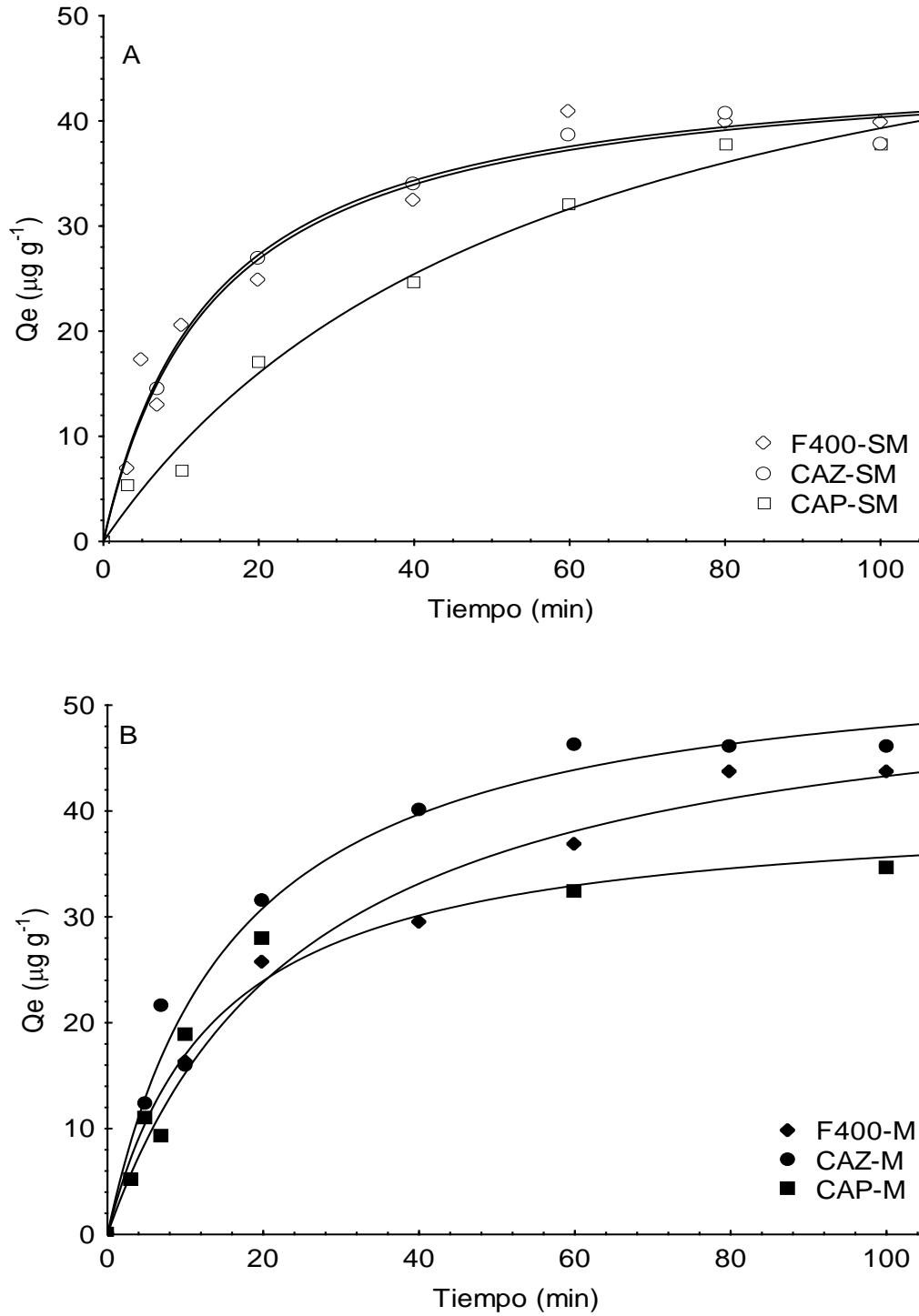


Fig. 7.13.-Cinética de adsorción de As(V) a 50 µgL⁻¹, 25°C, pH inicial 7 y 300 min⁻¹ empleando carbones activados sin modificar (A) y modificados con nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro (B).

La Fig.7.14 muestra las pendientes correspondientes para cada serie de datos, las cuales no pasan por el origen. Esto indica que, de acuerdo al modelo, la difusión intraparticular no es la etapa limitante y que la cinética de adsorción está controlada por la transferencia de masa externa. Sin embargo, estos resultados no coinciden con los datos experimentales obtenidos. Si la difusión en la película fuese la etapa limitante del proceso, los carbones activados alcanzarían el equilibrio en tiempos muy cortos (<10 min); sin embargo, se requieren tiempos de aprox. 60 min para que esto suceda. Por lo tanto, estos resultados sugieren que el mecanismo de remoción de As(V) en estos materiales es complejo y tanto la difusión en la película como la difusión intraparticular contribuyen a la etapa limitante. Ghanizadeh et al (2010) reportaron resultados similares, al realizar cinéticas de adsorción de As(V) en carbones activados impregnados con hierro concluyeron que el proceso estaba limitado por la difusión en la película. Por otra parte, Singh y Pant (2006) observaron que ambas difusiones contribuían a la cinética de adsorción de As(III) y As(V) en alúmina activada impregnada con óxidos de hierro. Por lo anterior, es necesario llevar a cabo un estudio detallado de la cinética de adsorción de As(V) implementando modelos difusivos y de transferencia de masa externa.

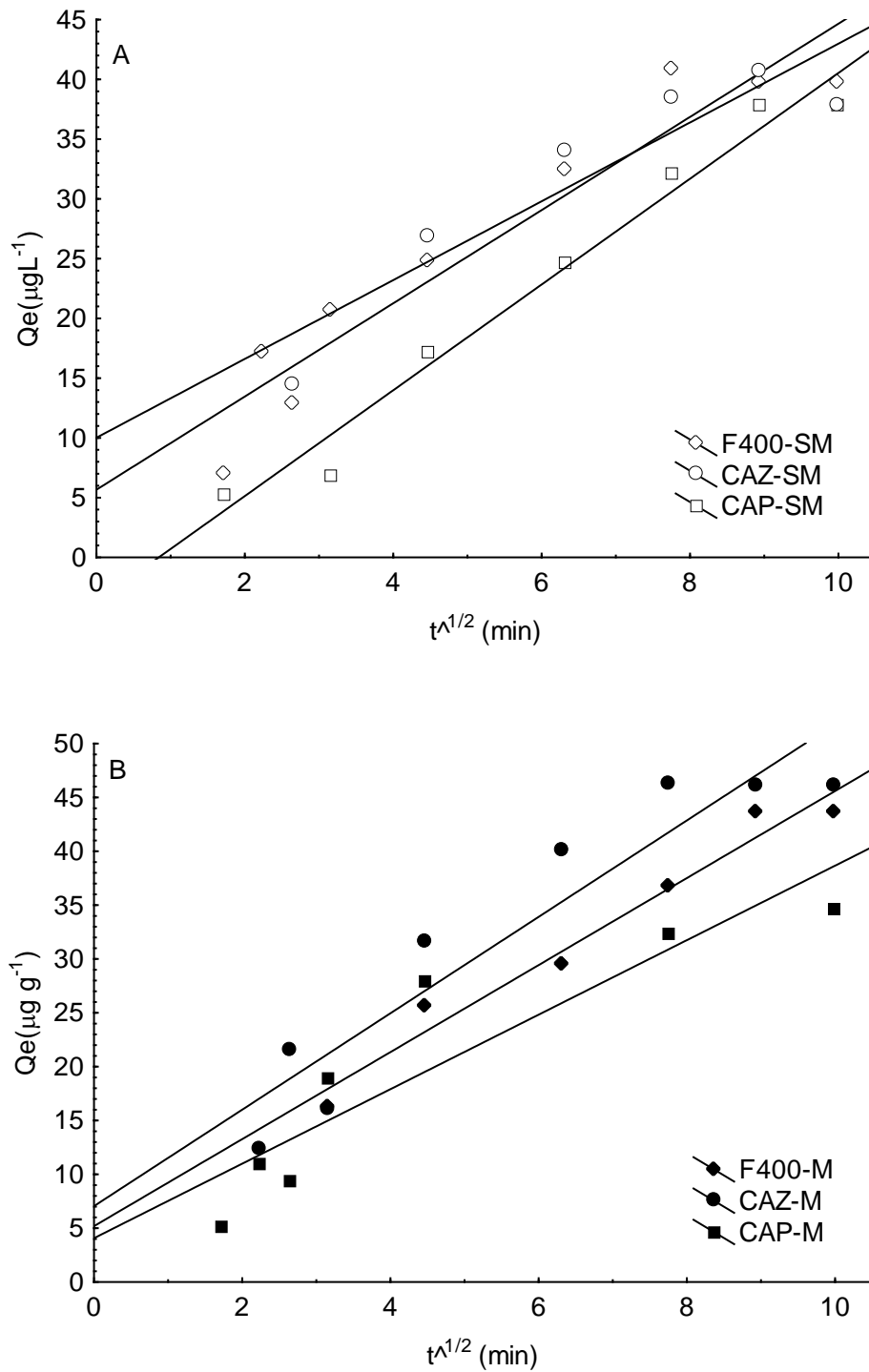


Fig. 7.14.-Modelo de Weber-Morris para los carbones activados sin modificar (A) y los carbones activados modificados con nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro (B).

7.6.1.-Efecto de la concentración

Se utilizó el F400-M para realizar cinéticas de adsorción a diferente concentración inicial de As. Se seleccionó este material porque fue el que presentó mayor capacidad de adsorción y su cinética de adsorción en los primeros 10 min, solo fue ligeramente más lenta que la del CAZ-M, lo que lo vuelve el carbón más eficiente. Las cinéticas de adsorción se realizaron a $50 \mu\text{gL}^{-1}$ y $500 \mu\text{gL}^{-1}$. Se escogieron estas dos concentraciones porque se sabe que la exposición crónica al arsénico, en concentraciones superiores a $50 \mu\text{gL}^{-1}$, está asociada a diversos padecimientos como arsenicosis y diversos tipos de cáncer (Hughes, 2002). Por otra parte, las concentraciones de arsénico más elevadas registradas para agua de pozo en el país han sido $> 500 \mu\text{gL}^{-1}$ (Del Razo et al, 1990). Los experimentos se realizaron bajo las mismas condiciones de pH inicial, temperatura y agitación. La Fig.7.15 muestra las caídas de concentración con respecto al tiempo. Se observa que la velocidad de adsorción de As(V) aumenta al incrementar la concentración de $50 \mu\text{gL}^{-1}$ a $500 \mu\text{gL}^{-1}$, sobre todo en los primeros 1000 s (10 min). Esto significa que el F400-M presenta una cinética más rápida a concentraciones altas de As(V). Los datos obtenidos de la cinética a $500 \mu\text{gL}^{-1}$ también se analizaron con el modelo Weber-Morris (Fig.7.16). Se observa que al igual que en las cinéticas anteriores, la pendiente no pasa por el origen. En consecuencia, de acuerdo a este modelo, la etapa limitante en la cinética de adsorción de As(V) es la transferencia de masa externa. Es importante mencionar que el modelo de Weber-Morris no considera parámetros físicos de los materiales adsorbentes y por lo tanto, es necesario implementar otros modelos difusionales para corroborar estos resultados.

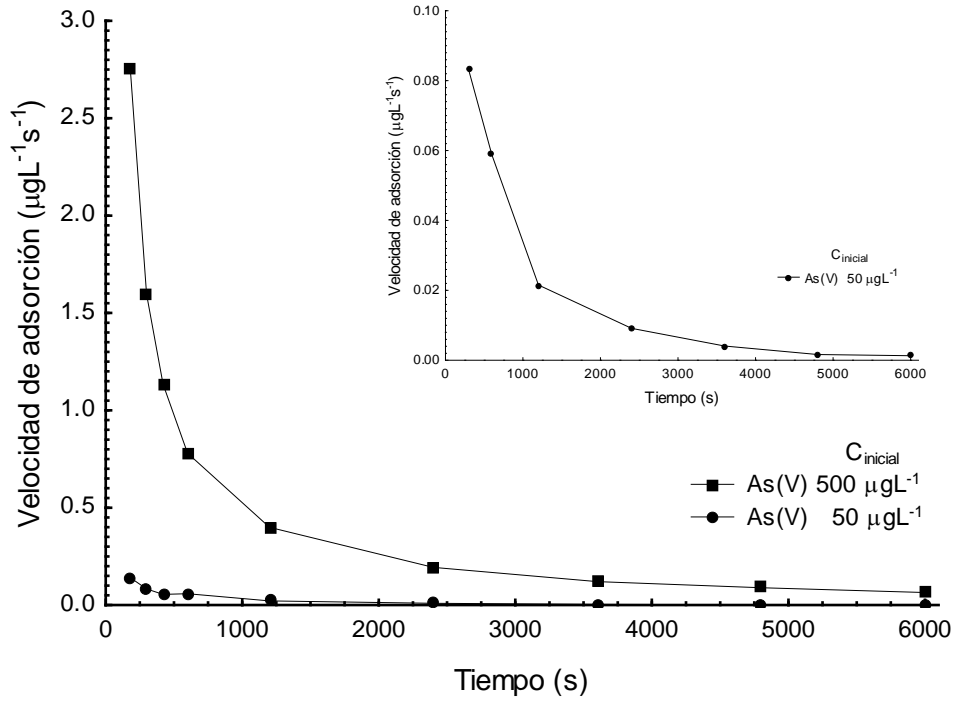


Fig. 7.15.- Decaimiento de concentración de As(V) a 25°C, pH inicial 7 y 300 min⁻¹ en F400-M.

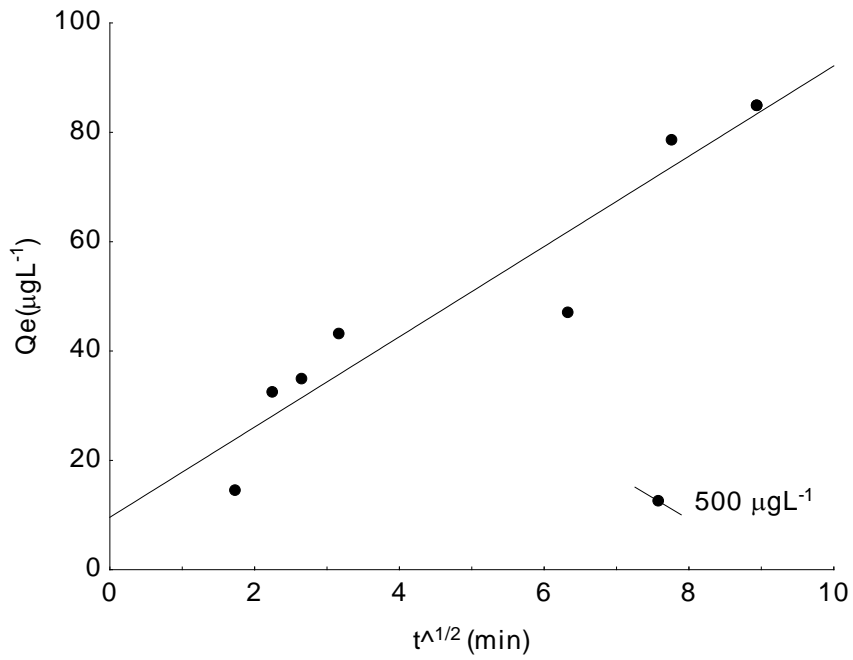


Fig. 7.16.- Modelo de Weber-Morris para F400-M a una concentración inicial de As(V) de 500 µg L⁻¹

7.7.-Mecanismos de adsorción de As(V)

Diversos autores (Guo et al., 2007; Ona-Nguema et al., 2005; Sherman et al., 2003) han realizado estudios en EXAFS que aportan información acerca de los mecanismos de adsorción de arsénico en hidro(óxidos) de hierro. Se ha propuesto que el arsénico puede formar complejos de esfera interna monodentados, bidentados mononuclear y bidentados binuclear (Fig. 7.17) por el intercambio de ligandos con los grupos hidroxilos del hierro. A través de espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) también es posible estudiar los mecanismos de adsorción de arsénico en óxidos de hierro. La Fig. 7.18 muestra los espectros de infrarrojo obtenidos del F400-SM y F400-M después de adsorber As(V). Para el espectro del F400-M con As(V) adsorbido se observan dos bandas muy pequeñas 825 cm^{-1} y 750 cm^{-1} que no aparecen en el F400-SM. En la Fig. 7.19 se presenta un acercamiento de los espectros en el intervalo de $700\text{ a }950\text{ cm}^{-1}$ para observar con mayor detalle las bandas. La banda de 750 cm^{-1} se atribuye al enlace Fe-O de la hematita (Ponce-Castañeda et al., 2001). Por otra parte, se han reportado bandas a $878\text{ y }907\text{ cm}^{-1}$ para estiramientos simétricos y asimétricos, respectivamente del enlace As-O, bandas a 858 cm^{-1} para el estiramiento asimétrico de As-OH y bandas de $817\text{ a }824\text{ cm}^{-1}$ para grupos Fe-O-As (Goldberg y Johnston, 2000). Por lo tanto, la banda de 825 cm^{-1} indica un enlace entre el As y los hidro(óxidos) de hierro presentes en el F400-M. Guan et al. (2008) asocian esta misma banda a complejos de esfera interna formados entre el As y los hidro(óxidos) de hierro. Asimismo, la baja intensidad de las bandas se atribuye al bajo porcentaje de hierro contenido en la muestra ($< 2\%$).

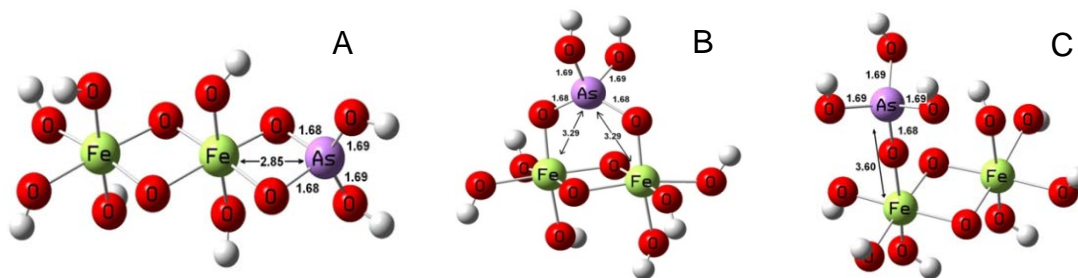


Fig. 7.17.-Complejos de esfera interna: A) bidentado mononuclear, B) bidentado binuclear, C) monodentado (Guo et al., 2007)

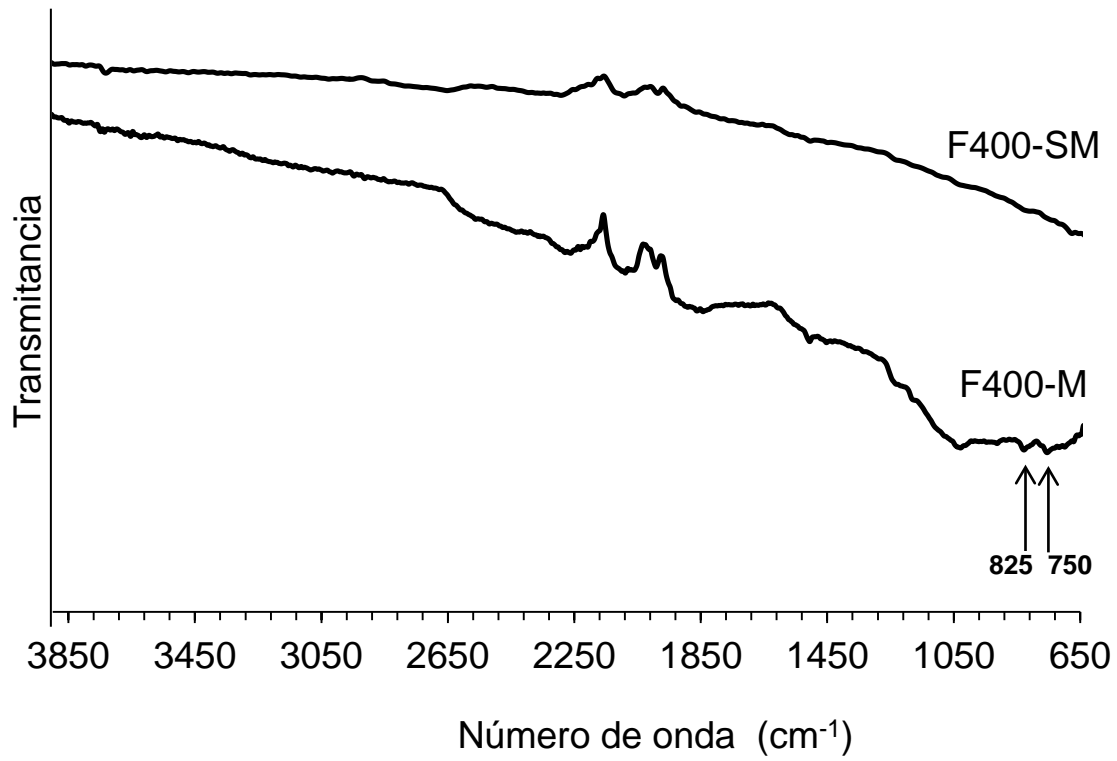


Fig. 7.18.- Espectros de infrarrojo correspondientes al F400-SM y F400-M después de adsorber As(V)

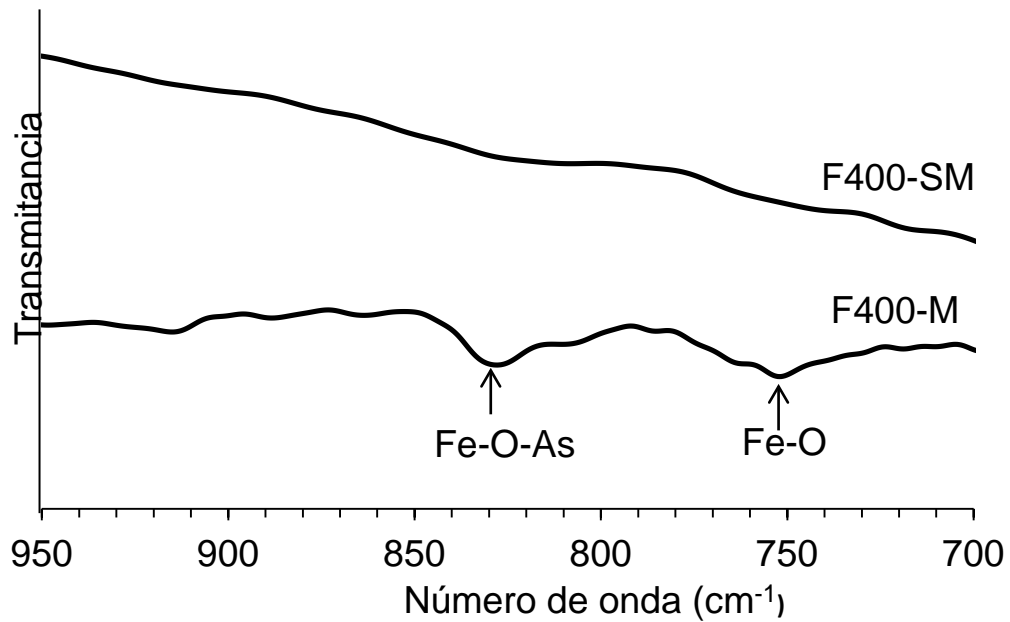


Fig. 7.19.- Espectro de infrarrojo para el carbón activado modificado: F400-SM y F400-M

8.-Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos en esta investigación se concluye lo siguiente:

- La modificación de los carbones activados, mediante hidrólisis forzada, permite el anclaje de nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro, siendo akaganeita y hematita los óxidos presentes.
- La capacidad de adsorción de As(V) de los carbones activados, incrementa después de su modificación debido a la presencia de las nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro.
- Los tres carbones activados modificados remueven y/o tienen afinidad por el As(V) a concentraciones similares a las encontradas en agua para consumo humano ($< 300 \mu\text{gL}^{-1}$), siendo el F400-M el más eficiente considerando su capacidad y cinética de adsorción.
- No existe un efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción, pero si existe un efecto de pH, ya que al incrementarlo, la adsorción de As(V) disminuye.
- Existe un efecto de competencia entre los aniones presentes en el agua natural por los sitios de adsorción.
- La cinética de adsorción de As(V) en estos carbones activados es compleja y tanto la difusión en la película como la difusión intraparticular contribuyen a la etapa limitante.
- Comparando estos materiales con otros materiales reportados en la literatura se observó que éstos poseen capacidades de adsorción superiores, por lo tanto, pueden ser una alternativa viable para remover arsénico a mayor escala y en sistemas en continuo.

9.-Referencias

- Banerjee K., Amy G.L., Prevost M., Nour S., Jekel M., Gallagher P.M., Blumenschein C.D. (2008) Kinetic and thermodynamic aspects of adsorption of arsenic onto granular ferric hydroxide (GFH). *Water research*. 42, 3371-3378.
- Bansal R.C, Goyal M. (2005) *Activated carbon adsorption*. Taylor & Francis. Florida, 1-84.
- Carabante I. (2009) Study of arsenate adsorption on iron oxide by in situ ATR-FTIR spectroscopy. Luleå University of Technology.
- Cárdenas-López C., Camargo G., Giraldo L., Moreno-Piraján J.C. (2007) Design of an adsorbent employing activated carbon fiber to remove lead. *Ecléctica Química, São Paulo*. 32 (3), 61-72.
- Chávez G.L. (2010) Uso de bagazo de la industria mezcalera como materia prima para generar energía. *UANL Ingenierías*. 13 (47), 8-16.
- Chen W., Parette R., Zou J., Cannon F. (2007) Arsenic removal by iron-modified activated carbon. *Water Research*. 41, 1851-1858.
- Chuang C.L., Fan M., Xu M., Brown R.C, Sung S., Saha B., Huang C.P. (2005) Adsorption of arsenic(V) by activated carbon prepared from oat hulls. *Chemosphere*. 61, 478-483.
- Comisión Nacional del Agua (1999). Identificación de zonas de riesgo en agua subterránea por presencia de arsénico y fluoruros. Gerencia de Saneamiento y Calidad del Agua.
- Cornell R.M. Schwertmann, U. (2003) *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. Wiley-VCH. 1-39.
- Crittenden J. (2005) *Water treatment principles and design*. John Wiley & Sons, New Jersey, 1245-1357.
- Daus B., Wennrich R., Weiss H. (2004) Sorption materials for arsenic removal from water: a comparative study. *Water research*. 38, 2948-2954.
- Del Razo L.M, Arellano M.A, Cebrián M.E. (1990) The oxidation states of arsenic in well-water from a chronic arsenicism area of northern Mexico. *Environmental Pollution* 64, 143-153.

-
- DeMarco M.J., SenGupta A.K., John E. Greenleaf J.E. (2003) Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent. *Water Research* 37, 164–176.
 - Ferreccio C., González C., Milosavjevic V., Marshall G., Sacha A.M., Smith A.H (2000) Lung cancer and arsenic concentrations in drinking water in Chile. *Epidemiology*. 11(6), 673-679.
 - Fierro V., Muñiz G., Gonzalez-Sanchez G., (2009) Arsenic removal by iron-doped activated carbons prepared by ferric chloride forced hydrolysis. *Journal of Hazardous Materials*. 168, 430-437.
 - García-Reyes, B.R. (2009) Biosorption of chromium (III) by agro-waste materials: characterization, sorption-desorption studies, mechanism, and adsorption kinetic experiments. Tesis de Doctorado. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C.
 - Ghanizadeh G., Ehrampoush M.H., Ghaneian M.T. (2010) Application of iron impregnated activated carbon for removal of arsenic from water. *Iran J. Environ. Health Sci. Eng.* 7 (2), 145-156.
 - Goldberg S., y Johnston C.T. (2000) Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling. *Journal of colloid and interface science*. 234, 204-216.
 - Guan X.H., Wang J., Chusuei C.C. (2008) Removal of arsenic from water using granular ferric hydroxide: Macroscopic and microscopic studies. *Journal of hazardous materials*. 156, 178-185.
 - Guo H., Li Y., Zhao K. (2010) Arsenate removal from aqueous solution using synthetic siderite. *Journal of Hazardous Materials*. 176, 174-180.
 - Guo X., Du Y., Chen F., Park H.S., Xie Y. (2007) Mechanism of removal of arsenic by bead cellulose loaded with iron oxyhydroxide (β -FeOOH): EXAFS study. *Journal of Colloid and Interface science*. 427-433.
 - Han, B., Runnells, T., Zimbron, J. and Wickramasinghe, R. (2002) Arsenic removal from drinking water by flocculation and microfiltration, *Desalination* 145, 293-298.

- Ho, Y.S. y McKay G. (2000) The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss flat. *Water Research*. 34 (3), 735-742.
- Hristovski K.D., Westerhoff P.K., Möller T., Sylvester P. (2009) Effects of synthesis conditions on nano-iron (hydr)oxide impregnated granulated activated carbon. *Chemical Engineering Journal*. 146, 237-243.
- Hughes, M. F (2002) Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. *Toxicology letters*. 133, 1-16.
- Hung YT. *Handbook of Environmental Engineering: Volume 3 Physicochemical Treatment Processes*, Humana Press Inc., Totowa. 573-591.
- International Agency for Research on Cancer (1987) *Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk to humans: arsenic and arsenic compounds (Group 1)*. Supplement 7, Lyon, 100-103.
- Ioannidou O., Zabaniotou A. (2007) Agricultural residues as precursors for activated carbon production-a review. *Renewable and sustainable energy reviews*. 11, 1966-2005.
- Jain C.K., Ali I. (2000) Arsenic: occurrence toxicity and speciation techniques. *Water Research*. 34, (17), 4304-4312.
- Jang M., Chen. W., Cannon F.S. (2008) Preloading hydrous ferric oxide into granular activated carbon for arsenic removal. *Environmental Science and Technology*. 3369-3374.
- Jolivet J.P., Chanéac C., Tronc E. (2004) Iron oxide chemistry. From molecular clusters to extended solid networks. *Chem. Commun*, 481-487.
- 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 A* 41, 2399-2428.
- Lagergren, S. (1898) About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsa. Handlingar*, 24 (4), 1-39.
- Marsh H., Rodríguez-Reinoso F. (2006) *Activated Carbon*. Elsevier. Oxford 322-332.

- Meliker JR, Nriagu JO (2007). Arsenic in drinking water and bladder cancer: review of epidemiological evidence. *Trace Metals and Other Contaminants in the Environment*. 9, 551-584.
- Mohan, D. and Pittman, C.U. (2007) Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-a critical review. *Journal of Hazardous Materials* 142, 1-53.
- Mondal P., Balomajumder C., Mohanty B., (2007) A laboratory study for the treatment of arsenic, iron, and manganese bearing ground water using Fe³⁺ impregnated activated carbon: Effects of shaking time, pH and temperature. *Journal of hazardous materials*. 144, 420-426.
- Music S., Krehula S., Popovic S. (2004) Effect of HCl additions on forced hydrolysis of FeCl₃ solutions. *Materials letters* 58, 2640-2645.
- Nieto Delgado, C. (2010) Agave Bagasse as a Precursor of activated carbon and its modification to remove arsenic from water. Tesis de Doctorado. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C.
- Norma Oficial Mexicana NOM-014-SSA1-1993, "Procedimientos sanitarios para el muestreo de agua para uso y consumo humano en sistemas de abastecimiento de agua públicos y privados".
- Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización".
- Ona-nguema G., Morin G., Juillot F., Calas G., Brown G.E. (2005) EXAFS analysis of arsenite adsorption onto two-line ferrihydrite, hematite, goethite and lepidocrocite. *Environ. Sci. Technol.* 9147-9155
- Payne K.B., Abdel-Fattah T.M., (2005) Adsorption of arsenate and arsenite by iron-treated activated carbon and zeolites: effects of pH, temperature, and ion strength. *Journal of Environmental Science and Health*. 40, 723-749.
- Ponce-Castañeda S., Martínez J.R., Ruiz F., Palomares-Sánchez S., Dominguez O. (2002) Synthesis of Fe₂O₃ species embedded in a silica xerogel matrix: a comparative study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 25, 29-36.

- Qui H., Lv L., Pan B.C., Zhang Q.J., Zhang W.M., Zhang Q.X., (2009) Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University Science A*. 10 (5), 716-724.
- Raven K.P., Jain A., Loeppert R.H. (1998) Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environ Sci. Technol.* 32, 344-349
- Roberts L.C., Hug S.J., Ruettiman T., Billah M., Khan A.W., Rahman M.T. (2004) Arsenic removal with iron(II) and iron(III) in water with high silicate and phosphate concentrations. *Environ. Sci. Technol.* 38, 307-315.
- Sherman D.M., Randall S.R. (2003) Surface complexation of arsenic (V) to iron (III) (hydr)oxides: Structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica*. 4223-4230
- Singh T.S., Pant K.K. (2006) Kinetics and mass transfer studies on the adsorption of arsenic onto activated alumina and iron oxide impregnated activated alumina. *Water Qual. Res. J.* 42 (2), 147-156.
- Smedley P.L., Kinniburgh D.G., (2002) A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17 (2002) 517–568.
- Solozhenkin P.M., Deliyanni E.A., Bakoyannakis V.N., (2003) Removal of As(V) ions from solution by akaganeite β -FeO(OH) nanocrystals. *Journal of Mining Science*. 287-296.
- Streat M., Hellgardt K., Newton N.L.R. (2008) Hydrous ferric oxide as an adsorbent in water treatment. Part 1. Preparation and physical characterization. *Process Safety and Environment Protection*. 86, 1-9
- Streat M., Hellgardt K., Newton N.L.R. (2008) Hydrous ferric oxide as an adsorbent in water treatment. Part 2.
- Sun RQ., Sun LB., Chun Y., Xu QH. (2008) Catalytic performance of porous carbons obtained by chemical activation. *Carbon*. 46, 1757-1764.
- USEPA (2007) Treatment Technologies for Arsenic Removal

- Vaclavik M., Gallios G.P., Hredzak S., Jakabsky S. (2008) Removal of arsenic from water streams: an overview of available techniques. *Clean Techn Environ Policy*, 89-95
- Vu K.B., Kaminski M.D., Nuñez L.(2003) Review of arsenic removal technology for contaminated groundwater
- Wang W., Howe J.Y., Gu B. (2008) Structure and morphology evolution of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles in forced hydrolysis of ferric chloride. *J. Phys. Chem. C* 112, 9203-9208
- Weber W.J. y Morris J.C. (1963) Kinetics of adsorption of carbon from solutions. *J. San. Eng. Div. 2*, 31-59.
- World Health Organization (2008) *Guidelines for Drinking-water Quality*. 3^o Edition.

10.-Perspectivas

Los resultados de este estudio nos indican que los carbones activados modificados con las nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro son eficientes para remover As(V) a bajas concentraciones, por lo tanto, dan pie a futuras investigaciones sobre su aplicación a nivel planta piloto, probando diferentes aguas naturales para poder determinar cuál sería el peor escenario en el cual seguirían siendo eficientes. Otra posible investigación es evaluar la capacidad de estos materiales para remover As(III), el cual también está presente en las aguas naturales y es más tóxico que el As(V). Además de realizar estudios comparativos entre ambas especies de arsénico.

11.-Presentaciones del trabajo

Ponencia en congreso

Capacidad y cinética de adsorción de arsénico mediante carbones activados modificados con nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro. VI Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Física y Química Ambiental, Cancún, Quintana Roo, México, 25-29 de abril de 2011.

Resumen en extenso

Vitela-Rodríguez Alma Verónica y Rangel-Méndez José René, *Capacidad y cinética de adsorción de arsénico mediante carbones activados modificados con nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro.* VI Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Física y Química Ambiental, Cancún, Quintana Roo, México, 25-29 de abril de 2011.

Presentación de cartel

Vitela-Rodríguez Alma Verónica y Rangel-Méndez José René, *Capacidad y cinética de adsorción de arsénico mediante carbones activados modificados con nanopartículas de hidro(óxidos) de hierro.* 2° Simposio de avances de tesis del Posgrado de Ciencias Ambientales, IPICYT, San Luis Potosí, S.L.P. 13 de mayo de 2011.