



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
AMBIENTAL – AGUA

**REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN AGUA RESIDUAL TRATADA POR MEDIO DE
NANOPARTÍCULAS Y SEPARACIÓN MAGNÉTICA**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN INGENIERÍA

PRESENTA:
Q. ISELA MARTÍNEZ FUENTES

TUTOR PRINCIPAL
M.I. MERCEDES ESPERANZA RAMÍREZ CAMPEROS,
INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA

COMITÉ TUTOR
DRA. ROCÍO GARCÍA MARTÍNEZ, CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA
DR. PANDIYAN SARASVATHI THANGARASU, FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD DE MÉXICO, JUNIO 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Sofía Esperanza Garrido Hoyos

Secretario: Dra. Rocío García Martínez

Vocal 1: Dr. Pandiyan Sarasvathi Thangarasu

Vocal 2: Dr. Carlos Alberto Huerta Aguilar

Vocal 3: M.I. Mercedes Esperanza Ramírez Camperos

Lugares donde se realizó la tesis: Posgrado de Ingeniería, campus Morelos (IMTA) y Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM

TUTOR DE TESIS:

M.I. Mercedes Esperanza Ramírez Camperos

FIRMA

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE TABLAS	III
ÍNDICE DE FIGURAS	IV
RESUMEN	- 1 -
ABSTRACT	- 2 -
CAPÍTULO I	- 3 -
1. INTRODUCCIÓN	- 3 -
1.1 OBJETIVOS	- 6 -
1.2 ALCANCE	- 6 -
1.3 HIPÓTESIS	- 7 -
1.4 JUSTIFICACIÓN	- 7 -
CAPÍTULO II	- 9 -
2. MARCO TEÓRICO	- 9 -
2.1 El agua y su disponibilidad	- 9 -
2.1.1 Aguas residuales	- 10 -
2.1.2 Aguas residuales tratadas	- 11 -
2.2 El arsénico	- 13 -
2.2.1 Ciclo biogeoquímico	- 14 -
2.2.2 Toxicidad	- 16 -
2.2.3 El arsénico en el agua	- 19 -
2.2.4 Técnicas de cuantificación de arsénico	- 21 -
2.2.4.1 Espectroscopía de Absorción Atómica con Horno de Grafito	- 21 -
2.2.4.2 Control de interferencias	- 22 -
2.2.5 Alternativas de tratamiento para la remoción de arsénico en el agua	- 23 -
2.2.5.1 Tecnologías convencionales	- 23 -
2.2.5.2 Tecnologías emergentes	- 24 -
2.3 Nanotecnología	- 24 -
2.3.1 Nanopartículas	- 27 -
2.3.1.1 Clasificación de las nanopartículas	- 28 -
2.3.2 Uso de nanopartículas en el tratamiento de agua	- 29 -
2.3.2.1 Grafeno	- 29 -
2.3.2.2 Óxido de hierro	- 31 -
2.3.2.3 Efecto del anión coexistente en la selectividad de las nanopartículas	- 32 -
CAPITULO III	- 34 -
3. METODOLOGÍA	- 34 -
3.1 Selección del medio adsorbente	- 35 -
3.1.1 Determinación del punto isoeléctrico	- 35 -
3.1.2 Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier	- 36 -
3.2 Estudio de adsorción	- 36 -
3.2.1 Preparación de agua modelo	- 36 -
3.2.2 Cinéticas e isotermas de adsorción	- 37 -
3.2.3 Cuantificación de arsénico	- 38 -
3.2.4 Separación y recuperación de las nanopartículas del medio acuoso	- 39 -
3.2.5 Regeneración y reutilización de las nanopartículas	- 39 -
3.3 Muestreo de agua residual tratada	- 39 -

CAPITULO IV	- 41 -
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	- 41 -
4.1 Caracterización de las nanopartículas	- 41 -
4.1.1 Determinación del punto isoeléctrico.....	- 41 -
4.1.2 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier.....	- 42 -
4.2 Cuantificación de As por Espectrofotometría de Absorción Atómica con Horno de Grafito	- 44 -
4.3 Estudio de adsorción	- 45 -
4.3.1 Cinéticas de adsorción.....	- 47 -
4.3.1.1 Modelo de pseudo-primer orden.....	- 49 -
4.3.1.2 Modelo de pseudo-segundo orden	- 51 -
4.3.1.3 Comparación de los modelos cinéticos.....	- 54 -
4.3.2 Isotermas de adsorción.....	- 55 -
4.3.2.1 Isoterma de Langmuir.....	- 55 -
4.3.2.2 Isoterma de Freundlich	- 57 -
4.3.2.3 Comparación de las Isotermas de adsorción	- 58 -
4.4 Separación y recuperación de las nanopartículas.....	- 59 -
4.5 Regeneración y reutilización de las nanopartículas	- 59 -
4.6 Muestreo y caracterización del agua residual tratada	- 62 -
4.6.1 Diseño de experimentos	- 63 -
4.6.2 Efecto del anión coexistente	- 69 -
5. CONCLUSIONES	- 73 -
6. RECOMENDACIONES.....	- 74 -
7. REFERENCIAS	- 75 -
ANEXO 1	- 81 -
ANEXO 2.....	- 82 -

Índice de tablas

Tabla 2.1 Propiedades físicas y químicas del arsénico.	- 13 -
Tabla 2.2 Concentraciones máximas de arsénico fijadas por diferentes países.	- 18 -
Tabla 2.3 Límites permisibles de arsénico en agua residual y agua residual tratada según su uso.	- 19 -
Tabla 2.4 Etapas de la Espectroscopía de Adsorción Atómica.	- 22 -
Tabla 2.5 Tecnologías convencionales para la remoción de arsénico del agua.	- 25 -
Tabla 2.6 Tecnologías emergentes para la remoción de arsénico del agua.	- 26 -
Tabla 2.7 Estudios de remoción de arsénico utilizando nanopartículas de hierro.	- 33 -
Tabla 3.1 Nanomateriales comerciales utilizados.	- 35 -
Tabla 3.2 Técnicas analíticas para la determinación de parámetros fisicoquímicos.	- 40 -
Tabla 4.1 Programa térmico para la determinación de As mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica con Horno de Grafito.	- 44 -
Tabla 4.2 Concentración residual de As a velocidad de agitación de 100 y 300 rpm.	- 47 -
Tabla 4.3 Cantidad de arsénico adsorbido en las NPs a cinco horas de contacto.	- 48 -
Tabla 4.4 Constantes del modelo cinético de pseudo-primer orden.	- 51 -
Tabla 4.5 Constantes del modelo cinético de pseudo-segundo orden para el Fe_2O_3	- 52 -
Tabla 4.6 Constantes del modelo cinético de pseudo-segundo orden para el Grafeno/ Fe_2O_3	- 53 -
Tabla 4.7 Valores de v_0 y $t_{1/2}$ deducidos del modelo de pseudo-segundo orden.	- 54 -
Tabla 4.8 Comparación del rango de R^2 para los modelos aplicados.	- 54 -
Tabla 4.9 Comparación de Q_e obtenida para los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden.	- 55 -
Tabla 4.10 Valores deducidos correspondiente a los parámetros de la Isotherma de Langmuir.	- 56 -
Tabla 4.11 Valores deducidos correspondiente a los parámetros de la Isotherma Freundlich.	- 57 -
Tabla 4.12 Concentración residual de arsénico.	- 61 -
Tabla 4.13 Seguimiento de parámetros del agua residual tratada muestreada.	- 62 -
Tabla 4.14 Niveles de los factores estudiados.	- 64 -
Tabla 4.15 Análisis de varianza para la adsorción de arsénico.	- 64 -
Tabla 4.16 Matriz de estudio, óptimo de remoción y superficie de respuesta estimada.	- 67 -
Tabla 4.17 Camino de máximo ascenso para la remoción de As.	- 69 -
Tabla 4.18 Parámetros estadísticos de aniones coexistentes.	- 70 -
Tabla 5.1 Parámetros óptimos para la remoción y concentración residual de arsénico.	- 73 -

Índice de figuras

Figura 2.1 Disponibilidad natural media total por región hidrológico - administrativa, 2012.....	- 9 -
Figura 2.2 Principales procesos de tratamiento de aguas residuales municipales, por caudal tratado, 2017.	- 12 -
Figura 2.3 Ciclo biogeoquímico del arsénico.....	- 14 -
Figura 2.4 Procesos dominantes que controlan el ciclo del arsénico en suelos contaminados por el riego con aguas subterráneas contaminadas.	- 16 -
Figura 2.5 Ejemplos de cáncer de piel causados por intoxicación crónica con arsénico.	- 18 -
Figura 2.6 Diagrama de Eh-pH para especies de As acuoso en el sistema As-O ₂ -H ₂ O a 25 °C y 1 bar de presión total.	- 20 -
Figura 2.7 Representación de (1) la oxidación del arsénico bajo condiciones oxidantes y reductoras, (2) formación de ácidos por As (3+)/As (III) y As (5+)/As (V) bajo diferentes condiciones de pH, y (3) disociación de ácidos a oxianiones bajo varios conjuntos de condiciones de pH.....	- 21 -
Figura 2.8 Vías del proceso de adsorción.	- 28 -
Figura 2.9 Estructura del grafeno.	- 30 -
Figura 2.10 Modelo núcleo - recubrimiento de las nanopartículas de hierro.	- 31 -
Figura 3.1 Esquema general de la metodología utilizada.	- 34 -
Figura 3.2 Zetámetro marca Microtac, modelo ZETA – check.....	- 36 -
Figura 3.3 Espectrofotómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier.....	- 36 -
Figura 3.4 Equipo de Prueba de Jarras Phipps & Bird con panel digital y programación secuencial.	- 37 -
Figura 3.5 Espectrofotómetro de Absorción Atómica con Horno de Grafito marca GBC, modelo Avanta Σ.....	- 38 -
Figura 3.6 Diagrama para la preparación de la curva de calibración de As.	- 38 -
Figura 4.1 Determinación del punto isoeléctrico a) Fe ₂ O ₃ , b) Grafeno/Fe ₂ O ₃	- 42 -
Figura 4.2 Espectros Infrarrojos por Transformada de Fourier a) Fe ₂ O ₃ , b) Grafeno/Fe ₂ O ₃	- 43 -
Figura 4.3 Curva de calibración promedio.	- 45 -
Figura 4.4 Relación entre concentración de As y tiempo de adsorción para el Fe ₂ O ₃ a) 100 rpm; b) 300 rpm. ...	- 46 -
Figura 4.5 Relación entre concentración de As y tiempo de adsorción Grafeno/Fe ₂ O ₃ a) 100 rpm; b) 300 rpm. -	- 46 -
Figura 4.6 Cantidad de As adsorbido en función del tiempo a) Fe ₂ O ₃ a 100 rpm; b) Fe ₂ O ₃ a 300 rpm; c) Grafeno/Fe ₂ O ₃ a 100 rpm; d) Grafeno/Fe ₂ O ₃ a 300 rpm.....	- 49 -
Figura 4.7 Modelo de pseudo-primer orden a) Fe ₂ O ₃ a 100 rpm; b) Fe ₂ O ₃ a 300 rpm; c) Grafeno/Fe ₂ O ₃ a 100 rpm; d) Grafeno/Fe ₂ O ₃ a 300 rpm	- 50 -
Figura 4.8 Modelo de pseudo-segundo orden para el Fe ₂ O ₃ a a) 100 rpm; b) 300 rpm	- 52 -
Figura 4.9 Ajuste del modelo de pseudo-segundo orden para el Grafeno/Fe ₂ O ₃ a a) 100 rpm; b) 300 rpm.....	- 53 -

Figura 4.10 Isoterma de Langmuir a) Fe_2O_3 b) Grafeno/ Fe_2O_3 .	- 56 -
Figura 4.11 Isoterma de Freundlich a) Fe_2O_3 b) Grafeno/ Fe_2O_3 .	- 58 -
Figura 4.12 Sistema de separación y recuperación de las NPs. Aplicación de campo magnético – Filtración – Recuperación de NPs.	- 59 -
Figura 4.13 Ciclos de adsorción – desorción. $ \text{As} _i = 1.5 \text{ mg/L}$; $D_{\text{NPs}} = 1\text{g/L}$; velocidad de agitación de 300 rpm y tiempo de contacto de 5 horas, para a) Fe_2O_3 , b) Grafeno/ Fe_2O_3 .	- 60 -
Figura 4.14 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para la remoción de arsénico.	- 65 -
Figura 4.15 Gráfica de probabilidad normal de efectos estandarizados para la remoción de arsénico.	- 66 -
Figura 4.16 Gráfica de probabilidad normal absoluta para la remoción de arsénico.	- 67 -
Figura 4.17 Superficie de respuesta estimada. Velocidad de agitación=200 rpm; tiempo de contacto=4 h.	- 68 -
Figura 4.18 Malla de superficie de respuesta de máximo ascenso para la adsorción. Tiempo de contacto=4 h.	- 69 -
Figura 4.19 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para la remoción de fósforo total.	- 71 -
Figura 4.20 Gráfica de probabilidad normal absoluta para la remoción de fósforo total.	- 71 -
Figura 4.21 Malla de superficie de respuesta de máximo ascenso para la remoción de fósforo total; tiempo de contacto= 4 h.	- 72 -

Resumen

La mala gestión del agua residual, así como el carente tratamiento que se le da, disminuye su calidad para ser reutilizada y devuelta a caudales receptores. La presencia de arsénico en el agua representa un problema para la salud pública, por lo que es necesario desarrollar nuevas alternativas para su eliminación. Actualmente, existe una gran variedad de métodos para su remoción. Sin embargo, se ha presentado un creciente interés en centrar la investigación en el uso de nanomateriales. Por ello, en este trabajo se utilizaron como materiales adsorbentes nanopartículas de Fe_2O_3 y Grafeno reducido funcionalizado con Fe_2O_3 , con el fin de remover arsénico presente en disoluciones hipotéticas diluidas, utilizadas como modelo de agua residual tratada contaminada con bajas concentraciones de este metal.

Las condiciones de operación utilizadas fueron: concentraciones iniciales de arsénico de 0.25, 0.75, 1.50 y 2.0 mg/L, dosis de nanopartículas de 1 a 5 g/L, velocidad de agitación de 100 y 300 rpm, tiempo de contacto de 5 horas y pH constante (4.5 y 2.5 para Fe_2O_3 y Grafeno/ Fe_2O_3 , respectivamente). La cuantificación del arsénico residual se realizó mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica con Horno de Grafito. Los modelos cinéticos escogidos para identificar el mecanismo de reacción del proceso de adsorción fueron: pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden. Los resultados indican que la ecuación de pseudo-segundo orden proporciona mayor exactitud en el ajuste de los datos experimentales del equilibrio a este modelo cinético. Mientras que, como modelos de adsorción se escogieron: la Isoterma de Lagmuir y la Isoterma de Freundlich, observando que para el Grafeno/ Fe_2O_3 los resultados experimentales se ajustan mejor a la Isoterma de Langmuir. Mientras que, el comportamiento de los datos obtenidos para el Fe_2O_3 se ajustan mejor a la Isoterma de Freundlich.

A su vez, se propuso como alternativa de separación y recuperación para dichos nanomateriales del medio acuoso, la aplicación de un campo magnético de 1.5 T. Evaluando su capacidad de reutilización por medio de ensayos cíclicos, utilizando como agente regenerante NaOH 0.1 M, obteniendo en un quinto ciclo porcentajes de adsorción del 91% para el Fe_2O_3 y del 84% para el Grafeno/ Fe_2O_3 con respecto al inicial, lo que refleja su excelente capacidad de adsorción. Así como, la eficiencia del NaOH como agente regenerante.

A partir del análisis de los modelos cinéticos y de adsorción, se concluyó que el Fe_2O_3 presenta mayor eficacia para la remoción de arsénico bajo las condiciones de operación aplicadas, obteniendo concentraciones de arsénico residual por debajo de 0.025 mg/L, límite permisible establecido en la NOM-014-CONAGUA-2003 (Recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada). Por ello, se decidió utilizar estas nanopartículas de Fe_2O_3 para dar tratabilidad a muestras de agua residual tratada proveniente de la planta de tratamiento del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, siguiendo un diseño de experimentos de superficie de respuesta central compuesto. Este diseño nos permite obtener un óptimo propuesto con base a las condiciones de trabajo impuestas, el cual arroja un valor de 1.86 $\text{mg}_{\text{As}}/\text{g}_{\text{NPs}}$. A su vez, se analizó de qué manera la concentración de fósforo y nitrógeno afectan la remoción de arsénico, concluyendo que a pesar de ser aniones coexistentes no resultan ser interferencias significativas.

Abstract

The bad management of the wastewater, as well as the lack of treatment that is given, diminishes its quality to be reused and returned to recipient flows. The presence of arsenic in water represents a problem for public health, so it is necessary to develop new alternatives for its elimination. Currently, there is a great variety of methods for its removal. However, there has been a growing interest in focusing research on the use of nanomaterials. For this reason, Fe₂O₃ nanoparticles and reduced Graphene functionalized with Fe₂O₃ were used as adsorbent materials in order to remove arsenic present in diluted hypothetical solutions, used as a model of treated wastewater contaminated with low concentrations of this metal.

The operating conditions used were: initial arsenic concentrations of 0.25, 0.75, 1.50 and 2.0 mg L⁻¹, dose of nanoparticles from 1 to 5 g L⁻¹, agitation speed of 100 and 300 rpm, contact time of 5 hours and constant pH (4.5 and 2.5 for Fe₂O₃ and Graphene/Fe₂O₃, respectively). The quantification of the residual arsenic was performed by Atomic Absorption Spectrophotometry with Graphite Furnace. The kinetic models chosen to identify the reaction mechanism of the adsorption process were: pseudo-first order and pseudo-second order. The results indicate that the pseudo-second order equation provides greater accuracy in adjusting the experimental data of the equilibrium to this kinetic model. While, as models of adsorption were chosen: the Isotherm of Langmuir and the Isotherm of Freundlich, noting that for Graphene/Fe₂O₃ the experimental results are better suited to the Langmuir Isotherm. While, the behavior of the data obtained for the Fe₂O₃ are better adjusted to the Freundlich Isotherm.

At the same time, it was proposed as an alternative for separation and recovery for said nanomaterials of the aqueous medium, the application of a magnetic field of 1.5 T. Evaluating its capacity of reuse by means of cyclic tests, using NaOH 0.1 M as a regenerating agent, getting percentages of adsorption of 91% for Fe₂O₃ and 84% for Graphene/ Fe₂O₃ after a fifth cycle of regeneration with respect to the initial, which reflects its excellent adsorption capacity. As well as, the efficiency of NaOH as a regenerating agent.

From the analysis of the kinetic and adsorption models, it was concluded that Fe₂O₃ has greater efficiency for the removal of arsenic under the operating conditions applied, obtaining residual arsenic concentrations below 0.025 mg L⁻¹, the permissible limit established in the NOM-014-CONAGUA-2003 (Artificial recharge of aquifers with treated wastewater). Therefore, it was decided to use these Fe₂O₃ nanoparticles to treat treated wastewater samples from the treatment plant of the Mexican Institute of Water Technology, following a design of composite central response surface experiments. This design allows us to obtain a proposed optimum based on the imposed working conditions, which yields a value of 1.86 mg_{As} g_{NPs}⁻¹. In turn, it was analyzed in which way the concentration of phosphorus and nitrogen affect the removal of arsenic, concluding that in spite of being coexisting anions, they do not turn out to be significant interferences.

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN

El agua es una sustancia esencial para la vida, su importancia se aprecia al considerar su enorme consumo, exigiéndose que el total de esa cantidad cumpla con la estricta normativa para el uso al que se destine. Los problemas relacionados con el agua persisten a nivel mundial: diversos factores, como el crecimiento de la población, la urbanización y la industrialización (asociados con un aumento de la producción y el consumo), han disminuido la cantidad y calidad de los recursos hídricos. A su vez, la mala gestión de las aguas residuales y la falta de políticas públicas han complicado este escenario (*Olvera et al., 2017*).

En su uso, el agua se carga de sustancias que le confieren propiedades perjudiciales para la salud y el ambiente, de modo que al ser descontaminada y devuelta a los caudales receptores, su impacto debe ser de mínima perturbación en el cauce natural receptor. Entre los contaminantes más importantes del agua creados por actividades antropogénicas se encuentran microbios patógenos, nutrientes, metales pesados, materia orgánica persistente, así como sedimentos en suspensión y pesticidas, los cuales, en su mayoría, provienen de fuentes difusas (no localizadas).

El arsénico (As) es un metaloide que se encuentra en suelos, agua y biota. Se puede considerar como un contaminante ambiental peligroso, especialmente en el medio acuático (*Abejón and Garea, 2015*). Los dos estados de oxidación comunes de As en el agua son As^{3+} y As^{5+} como parte de oxianiones disueltos (arsenito (AsO_3^{3-}) y arseniato (AsO_4^{3-})), respectivamente. En aguas contaminadas con As, las especies de éste varían en función del pH y del potencial de óxido reducción (*Litter et al., 2010*).

La presencia de As en el medio ambiente por fuentes naturales se debe a la erosión de rocas y sedimentos, procesos de formación de minerales con origen hidrotermal, erupciones volcánicas y actividad geotérmica. Sin embargo, las actividades antropogénicas representan una contaminación generalizada de As como resultado de actividades industriales, tales como procesamiento de minerales, combustión de carbón, petróleo y biomasa enriquecidos con As, así como la fabricación de semiconductores, vidrio y algunos productos farmacéuticos (*Chen et al., 2016*).

La exposición a As se da principalmente a través del consumo de agua contaminada y alimentos irrigados con ésta. En el cuerpo humano, se estima que el 40% de As proviene de comida contaminada (*Arslan et al., 2016*). El As es un carcinógeno y un agente mutagénico que causa efectos tóxicos en todos los sistemas del cuerpo. La intoxicación aguda con As causa

vómitos, diarrea, calambres musculares y anomalías cardíacas. Mientras que, la intoxicación crónica está asociada con síntomas como letargo, dolor abdominal, pigmentación marrón, leucomelanosis y queratosis característicamente vistos en arsenismo (*Jain and Chandramani, 2018*).

Actualmente, existen diversas tecnologías para la remoción de As del agua. Entre los procesos más comunes se tienen los tratamientos fisicoquímicos, como la oxidación, coagulación y precipitación, adsorción, intercambio iónico, filtración por membranas, electrodiálisis inversa y tratamientos biológicos como: fitorremediación, electrocoagulación y electrocinéticos (*D'Ambrosio, 2005*). Para definir la alternativa más adecuada de remoción se deben analizar costos de instalación, operación y mantenimiento, eficiencia del proceso, generación de residuos, insumos químicos que se demanden, entre otros.

La adsorción es una de las tecnologías más utilizadas. Sin embargo, pese a que se cuenta con una gran variedad de adsorbentes (óxidos de aluminio, alúmina activada, óxidos e hidróxidos de hierro, dióxido de titanio, óxido de cerio, hierro valencia cero, zeolitas, entre otros) no se han logrado reducir los tiempos ni la cantidad de adsorbente que se demanda, razón por la cual se continúa explorando el desarrollo de nuevos materiales y mejorando la eficiencia de los ya existentes, llegando a enfocar la investigación en el campo de la nanotecnología (*Ravenscroft et al., 2009*). La nanotecnología es parte de una nueva plataforma industrial con la capacidad de superar los sistemas existentes de tecnología intensiva para el tratamiento del agua. En consecuencia, muchos países aplican procesos basados en la nanotecnología para resolver problemas asociados con el agua (*Olvera et al., 2017*).

La necesidad de encontrar soluciones efectivas para controlar la contaminación del agua producida por actividades industriales, agrícolas y domésticas es un tema clave para el desarrollo del país. A pesar de ser un motivo de preocupación, la escasez de agua y la contaminación no han sido abordadas con éxito por el gobierno mexicano. De acuerdo con la Comisión Nacional del Agua (*CONAGUA, 2015*), 7 de las 13 regiones hidrológico-administrativas en las que se divide el territorio nacional padecen un alto grado de estrés hídrico. La nanotecnología se presenta como la solución a muchos de estos problemas, entre ellos, la escasez de agua y su contaminación. El poder tecnológico de la nanotecnología se produce a nanoescala (1×10^{-9} nm), donde los nanomateriales se comportan de manera diferente a sus contrapartes más voluminosas. A escala nanométrica los materiales exhiben diferentes propiedades fisicoquímicas, lo que los hace adecuados para varias aplicaciones que involucran agua, incluyendo desalinización, purificación y remediación (*Kharisov et al, 2012*).

Las nanopartículas (NPs) son materiales con sus tres dimensiones de tamaño nanométrico, como resultado de su tamaño poseen características estructurales y morfológicas que las hacen ideales para cierto tipo de aplicaciones (*Feng et al., 2012*). En diversos estudios se ha demostrado que son eficientes para el tratamiento del agua contaminada por arsénico hasta el grado de obtener un agua apta para consumo humano.

Específicamente las NPs magnéticas a base de hierro, ya sea hierro metálico u óxidos se han utilizado recientemente en la remoción de As del agua debido a que tienen mayor susceptibilidad magnética, alta estabilidad química y baja toxicidad, además de que se pueden recuperar de manera eficiente aplicando un campo magnético (*Yavuz et al., 2006*). Otro nanomaterial que ha despertado gran interés en el tratamiento del agua es el grafeno y sus derivados (óxido de grafeno (G-O) y óxido de grafeno reducido (rG-O)) debido a sus propiedades físicas como, alta conductividad eléctrica y térmica, además de la ventaja de su enorme área superficial (valor teórico de $2630 \text{ m}^2/\text{g}$), estructura bidimensional única (2D), alta movilidad de electrones y fácil funcionalización de la superficie (*Wang and Astruc, 2018*).

1.1 OBJETIVOS

Objetivo general

Remover el arsénico del agua residual tratada por medio de nanopartículas comercialmente disponibles y separar dichas nanopartículas del medio acuoso.

Objetivos específicos

- a) Evaluar, determinar y seleccionar los parámetros óptimos (dosis de nanopartículas, pH, concentración inicial de arsénico, intensidad de agitación y tiempo de contacto) para la remoción de arsénico en agua modelo, utilizando dos nanopartículas comercialmente disponibles.
- b) Proponer una alternativa de separación y recuperación de las nanopartículas del medio acuoso.
- c) Regenerar y reutilizar las nanopartículas, evaluando su capacidad de adsorción a través de experimentos cíclicos.
- d) Comparar la concentración residual de As en las muestras de agua con el límite permisible establecido en la NOM-014-CONAGUA-2003.
- e) Identificar las nanopartículas con mayor eficacia de remoción y aplicarlas al tratamiento de muestras de agua residual tratada, encontrando el óptimo de los parámetros de estudio.
- f) Analizar el efecto de la presencia de P_T y N_T sobre el porcentaje de remoción de arsénico en el agua residual tratada.

1.2 ALCANCE

Con este trabajo se espera evaluar la viabilidad técnica de remoción de As presente en agua residual tratada, utilizando dos nanomateriales comerciales. Para ello, se identificaron cuatro parámetros como los de mayor influencia, estos son: concentración inicial de As, dosis de NPs, velocidad de agitación y tiempo de contacto. La determinación de la carga superficial de las NPs permitirá predecir la adsorción del contaminante a cierto valor de pH, por lo que será posible seleccionar el valor que permita llevar a cabo una adsorción eficiente, minimizando el número de ensayos a realizar.

El estudio se llevó a cabo inicialmente con agua modelo, para evitar posibles interferencias debidas a la composición fisicoquímica del agua real, lo que permite encontrar un comportamiento óptimo "ideal" para los factores en estudio. La separación y recuperación de los nanomateriales utilizados permitirá evaluar su capacidad de adsorción. A su vez, la regeneración y reutilización de dichos nanomateriales mostrará la factibilidad de su uso en

ensayos cíclicos, lo que proporcionará información de si el proceso presenta posibles aplicaciones prácticas, transformando los residuos en productos útiles, evitando así contaminación secundaria.

El cuantificar la concentración de As en el efluente tratado con los nanomateriales permitirá evaluar si se obtiene una concentración residual dentro del límite permisible establecido en la NOM-014-CONAGUA-2003. Además de identificar si los dos nanomateriales presentan la misma eficacia de remoción, o en su defecto, detectar su comportamiento y definir cuál de ellas resulta más eficiente, con el propósito de utilizarlas para el tratamiento de muestras de agua real. Realizar un diseño de experimentos con muestras de agua real permitirá observar como se ve afectada la capacidad de adsorción de dichos nanomateriales, ante la presencia de aniones coexistentes, como el fósforo y nitrógeno, los cuales generalmente tienden a competir por los sitios activos del adsorbente.

1.3 HIPÓTESIS

Se espera mayor eficacia de remoción por parte del Grafeno reducido y funcionalizado con Fe_2O_3 , debido a su gran área superficial y su acondicionamiento con las nanopartículas metálicas.

1.4 JUSTIFICACIÓN

El problema de la escasez de agua en cantidad y calidad es una preocupación a nivel mundial. La contaminación del agua se da por medio de fuentes naturales y antropogénicas, impactando la disponibilidad de este recurso (López, 2013). Las aguas residuales son generadas por residencias, instituciones y locales comerciales e industriales, estas pueden ser recogidas y llevadas mediante una red de tuberías a una planta de tratamiento. La recolección y tratamiento de las aguas residuales están sujetos a regulaciones y estándares locales, estatales y federales (López y Lechuga, 2001).

En los años cincuenta, ya surgía el problema global de la escasez del agua, por consiguiente, se empezó a considerar el reúso de las aguas residuales después de un tratamiento adecuado para diferentes fines como: riego agrícola, acuicultura, uso en industrias, en zonas de recreación, riego de áreas verdes, limpieza de calles y recarga de acuíferos. Desde los años setentas y ochentas, se ha estudiado en forma intensiva el potencial de los riesgos a la salud con el uso de aguas residuales tratadas, para usos potables y no potables (Vera, 2014). La mayor parte de las aguas residuales son utilizadas para riego agrícola sin un previo tratamiento, lo que representa un serio problema para la salud humana y de los animales, debido al elevado contenido de materia orgánica e inorgánica contaminante. En la actualidad la irrigación de

cultivos agrícolas con aguas residuales es una práctica común, especialmente en regiones áridas como en el norte de México, donde su uso se ha generalizado debido a la escasez de agua de buena calidad (*Bautista et al., 2003*).

En México solo un bajo porcentaje de aguas residuales urbanas e industriales son tratadas adecuadamente, las cuales, generalmente son sometidas a procesos biológicos con condiciones de operación que no remueven ciertos contaminantes como los metales pesados (*Castro, 2006*). Uno de los problemas más importantes es la contaminación por As, el cual se encuentra ampliamente distribuido en todo el medio ambiente, tendiendo a persistir indefinidamente, comprometiendo el bienestar y equilibrio de la fauna y la flora existente en los ecosistemas; así como, la salud de las personas residentes de las comunidades aledañas, mediante su acumulación e ingreso a la cadena trófica (*Akar et al., 2009; Farooq et al., 2010*).

La solución a la contaminación por As del agua no es sencilla en países en desarrollo, debido a problemas socioeconómicos y de infraestructura. Actualmente existen diversos procesos para remover el As del agua. Sin embargo, estos han resultado bastante costosos, ya que en muchos casos la tecnología y materias primas tienen que ser de importación y en ocasiones resultan ineficientes, especialmente cuando la concentración de As es muy alta, además de la formación, disposición y almacenamiento de lodos y desechos originados durante los procesos, lo cual se convierte en un problema mayor a resolver (*Sala et al., 2010*).

Por ello, con este trabajo se pretende diseñar un método para la remoción de As presente en el agua residual tratada, mediante el proceso de adsorción empleando NPs, ya que esta es una alternativa que se ha demostrado permite eliminar el As de manera eficiente y dar un tratamiento a los desechos. Entre las ventajas que presenta el uso de las NPs, en comparación con algunas técnicas convencionales se tiene: alta eficiencia, minimización de productos químicos y lodos, menor demanda de productos adicionales, así como su recuperación y regeneración. Por lo anterior, el procedimiento propuesto podría resultar una alternativa con alta probabilidad de aplicación en tratamientos a nivel piloto o a gran escala.

CAPÍTULO II

2. MARCO TEÓRICO

2.1 El agua y su disponibilidad

La disponibilidad natural del agua varía significativamente en el territorio mexicano, dependiendo fundamentalmente del balance entre el agua que entra al sistema por medio de la precipitación y lo que se pierde por la evaporación en los cuerpos de agua y por la evapotranspiración vegetal. En 2012, la región Frontera Sur contaba con casi 164 km³ anuales, en contraste con las regiones de la Península de Baja California, que contabilizó apenas 4.99 km³ anuales, y la región de Aguas del Valle de México, con sólo 3.47 km³ de agua disponible al año (Figura 2.1) (CONAGUA, 2014).

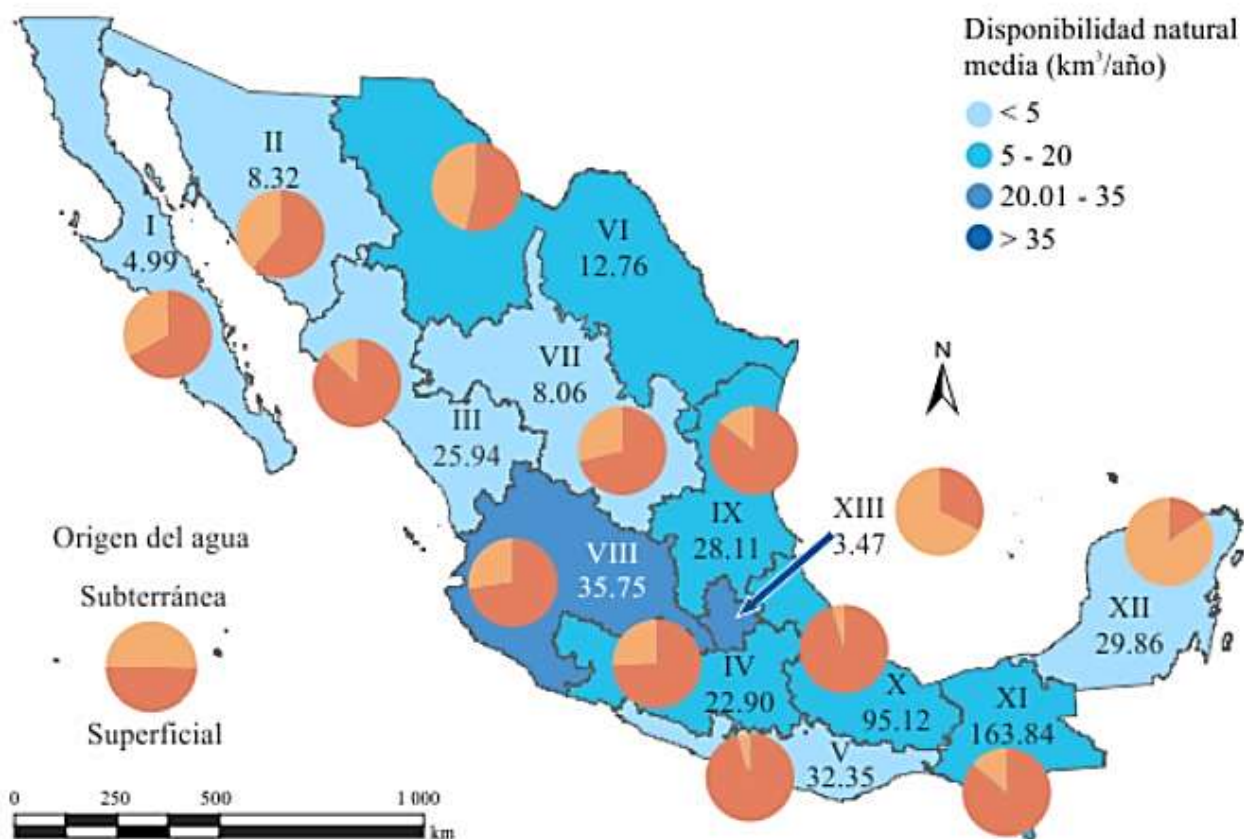


Figura 2.1 Disponibilidad natural media total por región hidrológico - administrativa, 2012.

Región hidrológico-administrativa: I Península de Baja California; II Noroeste; III Pacífico Norte; IV Balsas; V Pacífico Sur; VI Río Bravo; VII Cuencas Centrales del Norte; VIII Lerma-Santiago-Pacífico; IX Golfo Norte; X Golfo Centro; XI Fronteras Sur; XII Península de Yucatán; XIII Aguas del Valle de México.

Nota: El cálculo de agua disponible correspondiente al 2011 consideró un ciclo completo de actualización de datos hidrológicos, por lo que se mantendrá constante para el periodo 2011-2018 (CONAGUA, 2014).

El agua, al ser una sustancia esencial para la vida se encuentra incluida en la mayoría de las actividades humanas, sus usos se agrupan para fines prácticos en usos consuntivos, que son

aquellos que extraen el recurso de su ubicación natural, para fines agrícolas, abastecimiento público, industria autoabastecida y termoeléctricas; y no consuntivos correspondientes a los usos que ocurren en el ambiente natural de la fuente de agua sin extracción o consumo del recurso; hidroeléctricas, recreativos o de navegación, son ejemplos de este caso (CONAGUA, 2018). En los usos consuntivos se produce la incorporación de sustancias o energía, que modifican algunas características del agua, por agentes físicos, químicos o biológicos, capaces de dañar la salud humana, la fauna y la flora, perjudicando su calidad en relación con sus usos posteriores o su función ecológica (Gutierrez y Maderey, 2013).

La gestión del agua en México se ha aplicado en forma aislada y discontinua, sin una planeación integral. Esta situación ha provocado una problemática caracterizada por servicios de agua potable, alcantarillado y saneamiento deficientes para la población urbana y rural; contaminación de cuerpos de agua por descargas residuales sin tratamiento; daños por inundaciones y sequías; conflictos entre usuarios por las fuentes de abastecimiento de agua; sobreexplotación de acuíferos; uso ineficiente del agua en núcleos urbanos y en zonas agrícolas y algunos otros problemas locales (Breña P. y Breña N., 2007).

A pesar de que el agua constituye un recurso inagotable, ya que la naturaleza lo tiene dispuesto de tal manera que este se renueva mediante su ciclo hidrológico, la creciente demanda debida al aumento de la población y al rápido proceso de la industrialización, aunados al deterioro de la calidad de los recursos existentes, han generado una situación en la que la porción de recursos hídricos que puede ser usada para satisfacer el consumo humano, es cada vez más escasa, tanto cualitativa como cuantitativamente. Por lo que es necesario, entre otras cosas, analizar continuamente las variables que afectan el consumo de agua e incrementar la eficiencia del suministro de servicios para minimizar la pérdida de este vital líquido (CONAGUA, 2014; Ojeda et al., 2016).

2.1.1 Aguas residuales

Con base en la Norma Oficial Mexicana (NOM-001-SEMARNAT-1996), que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, se entiende por agua residual a las aguas de composición variada provenientes de las descargas de uso público urbano, domestico, industrial, comercial, de servicios, agrícola, pecuario, de las plantas de tratamiento y en general, de cualquier otro uso, así como la mezcla de ellas.

La capacidad de renovación de los cuerpos de agua es finita, ya que, no son capaces de asimilar en forma ilimitada todo tipo de contaminantes. En los niveles de decisión política de

nuestro país no se le ha otorgado la prioridad necesaria a la descontaminación del agua. Tampoco existe en los diversos sectores de nuestra sociedad una percepción cabal de los efectos que podría ocasionar en la salud la disposición de aguas residuales sin tratamiento previo (Vera, 2014). Las aguas residuales pueden contener elementos tóxicos que incluyen metales pesados, cuya concentración varía considerablemente. En México, solo un bajo porcentaje de aguas residuales urbanas e industriales son tratadas adecuadamente (CONAGUA, 2009).

La mayor parte de las aguas residuales son utilizadas para riego agrícola sin un previo tratamiento, lo que representa un serio problema ambiental que afecta la salud humana y de los animales. En la actualidad la irrigación de cultivos agrícolas con aguas residuales es una práctica común, especialmente en regiones áridas como en el norte de México, donde su uso se ha generalizado debido a la escasez de agua de buena calidad (Rivas et al., 2003). La necesidad de obtener una mayor cantidad de agua de buena calidad para cada habitante se circunscribe en nuestros días a un problema social, ambiental y económico. Por ello, las aguas residuales son recibidas en plantas de tratamiento para la remoción de sus contaminantes, previo a su descarga a cuerpos de agua o uso final (CONAGUA, 2015).

2.1.2 Aguas residuales tratadas

La descontaminación de las aguas residuales debe tener un carácter diversificado, descentralizado y masivo. Desarrollar el reciclaje de las aguas residuales puede emplearse con diversos fines, como la descarga en inodoros de instalaciones públicas y hoteleras, riego de césped y jardines, limpieza comunal, lavado de coches, entre otros (CONAGUA, 2015). El aprovechamiento y empleo ulterior de las aguas residuales una vez tratadas para determinadas actividades permisibles, representa un alto beneficio a mediano y largo plazo, ya que, aunque estas aguas tienen valor y precio nominal inferior a las del agua potable, posibilitan un ingreso que reduce el costo del tratamiento aplicado. Esto, unido a la reducción del gasto de agua potable reemplazada y la reducción del costo ambiental que se evita al no ser lanzada al medioambiente, representan un valor y beneficio superior a los aparentemente logrados (Gutierrez y Maderey, 2013).

Las aguas residuales son recibidas en plantas de tratamiento para la remoción de sus contaminantes, previo a su descarga a cuerpos de agua. Las plantas municipales tratan la descarga de las localidades, conformándose principalmente de vertidos domésticos, mientras que las industrias autoabastecidas operan sus propias plantas (CONAGUA, 2015). Durante el año 2017, las 2526 plantas municipales en operación a lo largo del país trataron 135.6 m³/s, es

decir el 63% de los 215.2 m³/s recolectados a través de los sistemas de alcantarillado (CONAGUA, 2018).

El tratamiento de las aguas residuales consiste en una serie de procesos físicos, químicos y biológicos, que tienen como fin eliminar los contaminantes presentes en el agua efluente de uso humano. Típicamente, el tratamiento de aguas residuales comienza por la separación física de sólidos de gran tamaño, empleando un sistema de rejillas o un equipo especial de trituración; posteriormente se aplica un desarenado (separación de sólidos pequeños muy densos), seguido de una sedimentación primaria (o tratamiento similar) que separe los sólidos suspendidos existentes en el agua residual. Posteriormente, para la eliminación de metales disueltos se utilizan reacciones de precipitación, seguido de la conversión progresiva de la materia biológica disuelta en una masa biológica sólida (biomasa), por medio del uso de bacterias adecuadas, generalmente presentes en estas aguas. Una vez generada la biomasa es separada o removida por sedimentación secundaria, el efluente obtenido puede experimentar procesos adicionales (tratamiento terciario) como desinfección, filtración, u otros. El efluente final puede ser descargado o reintroducido de vuelta a un cuerpo de agua natural (corriente, río o bahía) u otro ambiente (terreno superficial, subsuelo, entre otros) (López, 2013). En la Figura 2.2 se muestran los principales procesos de tratamiento de las aguas residuales municipales por caudal tratado en el 2017 (CONAGUA, 2018).

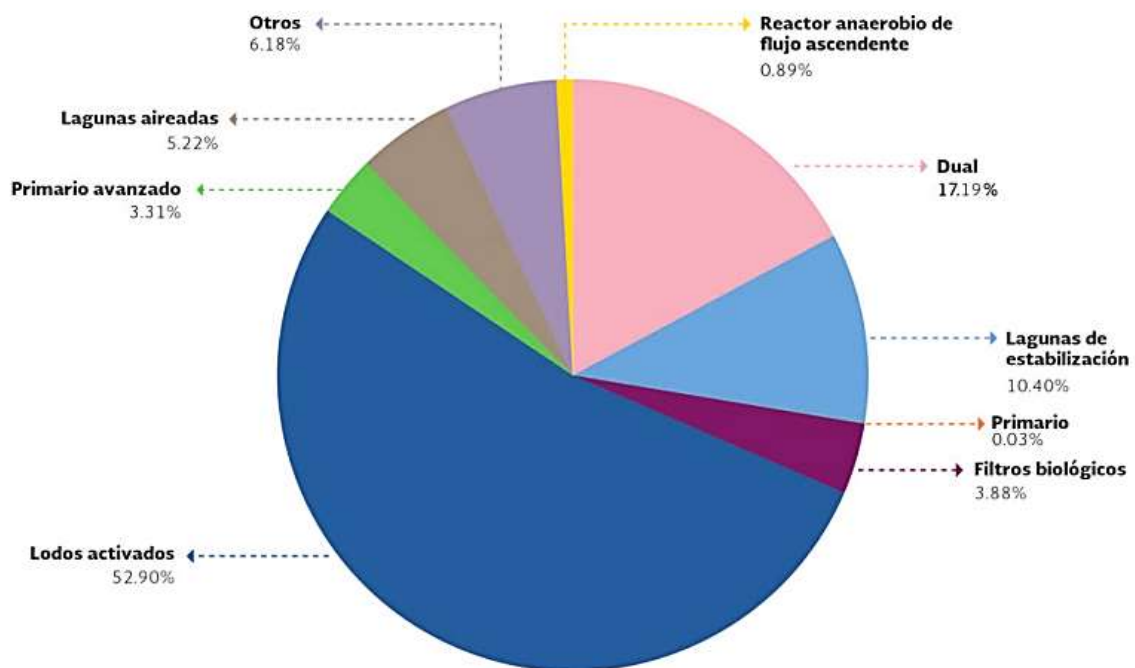


Figura 2.2 Principales procesos de tratamiento de aguas residuales municipales, por caudal tratado, 2017.

En México, no es usual que contaminantes tales, como metales pesados, sean removidos por el tratamiento que se le da a las aguas residuales; no obstante, el agua se usa para irrigar cultivos y, como resultado, se han detectado altas concentraciones de dichos contaminantes, un ejemplo de estos, es el arsénico. (Rivas et al., 2003). Incrementar el uso de agua residual tratada y su reúso son alternativas viables para aumentar la disponibilidad del agua, principalmente en las regiones administrativas donde se presenta una escasez crítica o extrema de dicho recurso (Breña P. y Breña N., 2007).

2.2 El arsénico

El As es un metaloide presente de forma natural en la corteza terrestre, algunas de sus propiedades físicas y químicas se presentan en la Tabla 2.1. El As se puede encontrar de diferentes formas (compuestos orgánicos e inorgánicos tri o pentavalentes), tanto en estado sólido como líquido (Pérez, 2015). Puede presentarse en tres estados alotrópicos: gris, negro y amarillo (forma α , β y γ respectivamente). Aparece normalmente combinado con un átomo de azufre, formando arsenopirita (FeAsS), oropimente (As₂S₃) y realgar (AsS) (Pérez, 2015; Bellamri et al., 2018).

Tabla 2.1 Propiedades físicas y químicas del arsénico.

Nombre común	Arsénico
Símbolo químico	As (del griego “arsenikón”)
Estado ordinario	Sólido
Aspecto	Gris metálico
Estructura cristalina	Romboédrica
Estados de oxidación	-3, 0, +3, +5
Peso atómico (g/mol)	74.92
Punto de fusión (°C)	817
Punto de ebullición (°C)	615
Densidad (g/mL)	5,727 a condiciones normales
Calor específico (J/K·Kg)	330
Conductividad eléctrica (S/m)	3.45x10 ⁶
Conductividad térmica (W/ K·m)	50
Solubilidad	Insoluble

Tomado y modificado de: Rodríguez y Echeverría, 2008

Los compuestos inorgánicos suelen presentarse en forma de oxoaniones en disolución (arsenito, As (III) y arseniato, As (V)), y como óxidos, cloruros y sulfuros en fase sólida, o formando parte de minerales más complejos. Los compuestos orgánicos pueden ser formas metiladas, como ácido monometilarsónico (MMA (V)), ácido dimetilarsínico (DMA (V)), óxido de trimetilarsina (TMAO) e ión tetrametilarsonio (TETRA), o compuestos orgánicos más complejos,

como la arsenobetaina (AsB), arsenocolina (AsC), arsenoazúcares, arsenolípidos y compuestos de base proteica, como metalotioneínas o fitoquelatinas (García, 2013).

2.2.1 Ciclo biogeoquímico

El As se encuentra como contaminante ambiental a nivel trazas. En promedio, el contenido de As en la corteza terrestre es de 2 a 5 ppm (partes por millón), está presente en la atmósfera, hidrosfera, biosfera y litosfera. Su concentración y movilidad en la naturaleza depende de factores geológicos y meteorológicos, pudiendo ser transportado en estado gaseoso, disuelto o sólido a través del suelo, agua y aire (Pérez, 2015). De esta manera el As es distribuido al medio ambiente a través de una combinación de fuentes naturales y antropogénicas (Figura 2.3).

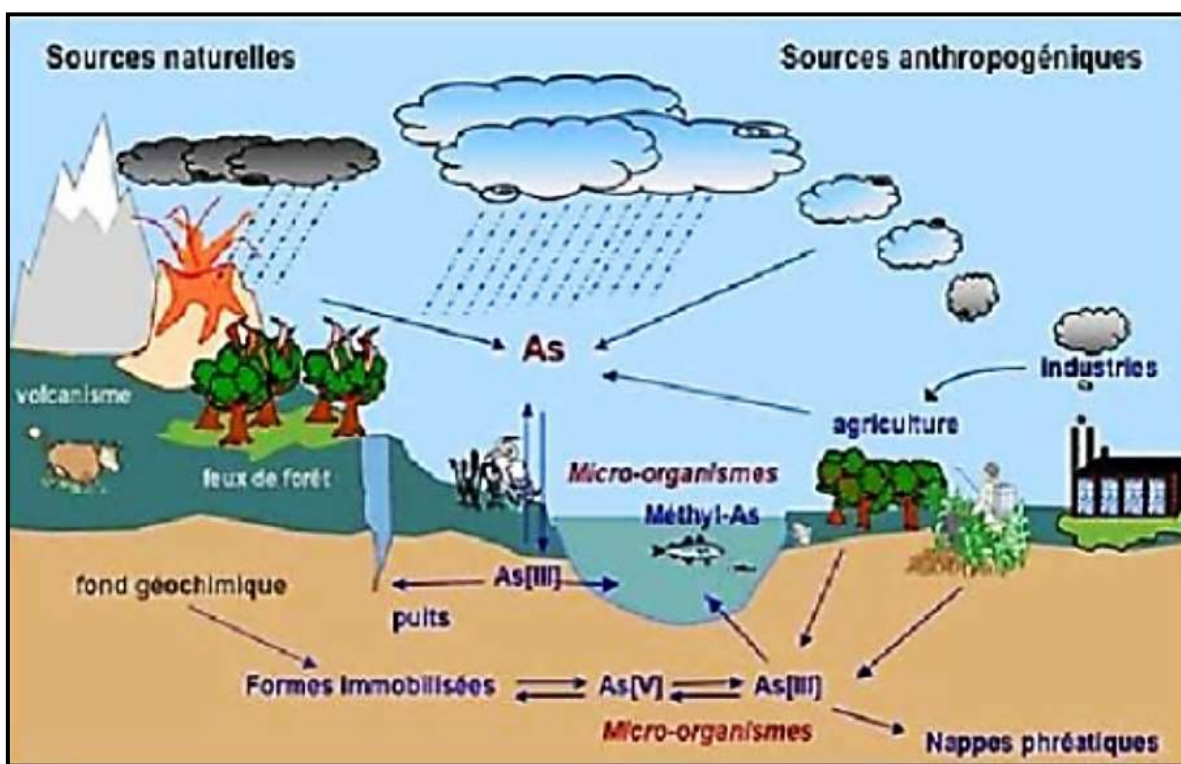


Figura 2.3 Ciclo biogeoquímico del arsénico

Tomado de: Córdoba, 2019.

Alrededor de un tercio del As presente en la atmósfera proviene de fuentes naturales como reacciones ambientales, actividad biológica, erosión de rocas y emisiones volcánicas (Alam et al., 2014). Naturalmente, el As se encuentra en más de 200 formas de minerales diferentes, comúnmente en depósitos de plata, zinc, cobre, cadmio, oro, mercurio, estaño, uranio, hierro, cobalto, plomo, níquel, selenio, fósforo, azufre, antimonio, bismuto, telurio, tungsteno, molibdeno y platino (Zhang et al., 2017).

La mayor parte de As que existe en el medio ambiente proviene de fuentes antropogénicas. Los productos generados por el hombre incluyen el As metálico, inorgánico, trióxido (As_2O_3) y pentóxido (As_2O_5), arseniato de calcio ($\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)$) y plomo ($\text{Pb}(\text{AsO}_4)_2$), arsenicales orgánicos, entre otros. Estas sustancias pasan al medio ambiente durante su empleo en pesticidas o herbicidas, pinturas, cosméticos, tintes, operaciones mineras, fundiciones, preservadores de madera, fabricación electrónica, suplementos vitamínicos, aditivos para piensos, productos farmacéuticos, cigarrillos y operaciones mineras (*Basu et al., 2014; Shakoore et al., 2017*).

El As metálico se usa en aleaciones de plomo y cobre, y en la fabricación de semiconductores. Debido a su frecuente presencia en minerales, se producen intensas descargas a partir de los gases de chimeneas y líquidos de descarga industrial, provenientes de fundiciones de minerales, especialmente los no ferrosos. También hay emisiones de As provocadas por los hornos de las fábricas que usan carbón, hornos de productoras de vidrio y otros procesos de combustión. Los usos de compuestos de As en medicina humana y veterinaria son una fuente adicional de exposición para el hombre (*Cameán y Repetto, 2012; Castro, 2006*).

Debido a su fácil dispersión, el As puede penetrar en el agua y suelo a través de tormentas de polvo y aguas de escorrentía, por lo que su contaminación está muy extendida (*Gillispie et al., 2015*). La concentración natural de As en el agua no excede de algunos $\mu\text{g/L}$, mientras que en ciertas aguas puede alcanzar y superar los 3 mg/L , principalmente en aquellas aguas provenientes del uso industrial de este metal.

Algunos cultivos como el arroz, cereales y hortalizas tienden a verse más afectados por el agua de riego y el suelo contaminado con As. La capacidad natural de las plantas para tomar As del medio, en combinación con muchos factores agronómicos, geoquímicos e hidrológicos, conduce a su acumulación. El manejo de diversas plantas consiste frecuentemente en inundaciones controladas para eliminar la competencia de las malezas, reducir las necesidades de herbicidas y aumentar los rendimientos. La inundación cambia la hidrodinámica natural del suelo, si se utiliza agua contaminada para riego pueden cambiar las condiciones geoquímicas del suelo promoviendo la solubilización y absorción de As por la planta (Figura 2.4). En la actualidad, existen pocos modelos verificados en campo que cuantifican la transferencia de As a cultivos dentro de suelos contaminados por aguas subterráneas (*Zhao et al., 2010; Brammer, 2009; Gillispie et al., 2015*).

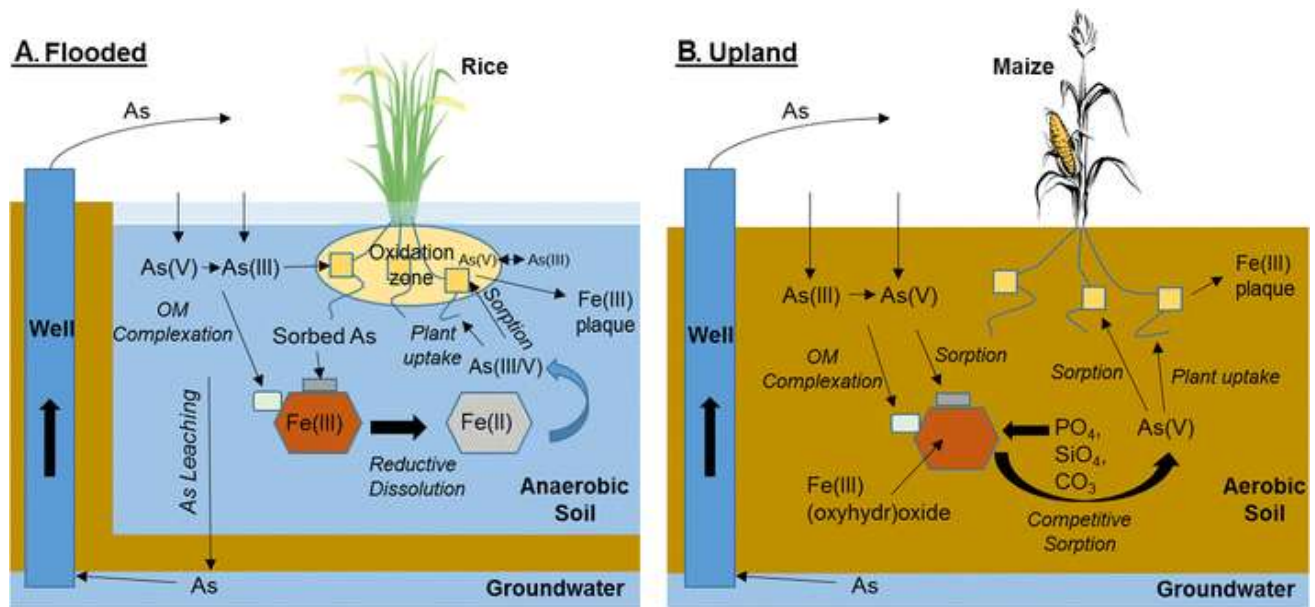


Figura 2.4 Procesos dominantes que controlan el ciclo del arsénico en suelos contaminados por el riego con aguas subterráneas contaminadas.

A. En los sistemas de cultivo inundado, como el arroz, las condiciones reductoras mejoran la movilidad y la liberación de óxidos de Fe (III), lo que facilita la asimilación de las plantas y la filtración a las aguas subterráneas.

B. En los sistemas de cultivo de tierras altas, como el maíz, las condiciones óxicas promueven la acumulación y el secuestro por óxidos de Fe (III), pero la absorción competitiva de especies de PO_4^{3-} , SiO_4^{4-} y CO_3^{2-} puede aumentar la disponibilidad de As para la absorción de la planta (Gillispie et al., 2015).

Cuando hay mayor presencia geológica natural de As, se pueden encontrar altos niveles de él en aguas subterráneas, como es el caso de Bangladesh, India, China, Taiwán, Mongolia, Chile, Argentina, México y numerosos lugares de Estados Unidos de Norteamérica (Campos et al., 2007). La contaminación de aguas subterráneas por As es una grave amenaza, ya que este puede incorporarse fácilmente en la cadena trófica, favoreciendo su distribución de amplia difusión en todo el reino animal y vegetal. Dependiendo de las condiciones fisicoquímicas del medio ambiente, algunos compuestos de As se pueden solubilizar fácilmente en agua y, de ahí, ser tomados por los microorganismos, dando lugar a altos niveles de biodisponibilidad (Mandal and Suzuki, 2002; Rakib and Bhuiyan, 2014). La comprensión del comportamiento geoquímico del As y su movilización es importante para el desarrollo de estrategias que ayuden en la descontaminación de aguas y suelos afectados por la contaminación de este (Sarkar et al., 2013).

2.2.2 Toxicidad

A excepción de la población expuesta laboralmente, la vía mayoritaria de exposición al As y sus compuestos es el agua potable y los alimentos. Los productos pesqueros contribuyen con la mayor parte de As orgánico total de la dieta, mientras que los productos como cereales y

granos contribuyen con la mayor parte inorgánica (*Tao and Bolger, 2014*). La exposición ocupacional se observa en trabajadores de industrias que utilizan As o alguno de sus derivados para la fabricación de ciertos productos. Trabajadores involucrados en fundición y minería de varios metales; así como, la población cercana a estas minas sufren un aumento a la exposición de este metal (*Jain and Chandramani, 2018*).

El grado de toxicidad del As varía de acuerdo a la ruta de entrada, dosis y duración de la exposición; edad, sexo, estado nutricional y genética del huésped, siendo una de las determinantes la forma química específica (estado de oxidación y nivel de metilación) del metal (*Sattar et al., 2016*). En general, los compuestos inorgánicos son más tóxicos que los orgánicos. Con respecto al estado de oxidación, las formas trivalentes resultan más tóxicas que las pentavalentes, salvo algunas excepciones (*Feldmann and Krupp, 2011*).

La toxicidad del As (III) se debe principalmente a que puede interferir con las funciones enzimáticas esenciales y procesos de transcripción celular, debido a su capacidad de interacción con los grupos sulfidriilo (-SH), presentes en proteínas y enzimas ricas en residuos de cisteína. Estas uniones pueden causar la desnaturalización de las proteínas y enzimas del interior de las células, llegando a provocar la muerte celular debido a un aumento de especies reactivas de oxígeno. Por otro lado, el As (V) puede sustituir al fosfato en los organismos, interfiriendo en la transferencia de fosfato a la adenosín difosfato (ADP) para formar la adenosín trifosfato (ATP), privando a la célula de energía, mientras que la arsina causa la hemólisis de las células sanguíneas (*Jomova et al., 2011; García, 2013*).

La intoxicación por As es la tercera en términos de prevalencia y gravedad. El As causa efectos tóxicos en todos los sistemas del cuerpo (*Jomova et al., 2011*). Los síntomas inmediatos de intoxicación aguda incluyen vómitos, dolor abdominal y diarrea, seguidos de otros efectos, como entumecimiento u hormigueo en las manos y los pies o calambres musculares y, en casos extremos, la muerte (*OMS, 2017*). La exposición crónica al As inorgánico en humanos se ha asociado con enfermedades cardiovasculares, neurotoxicidad, y cáncer de piel, vejiga urinaria y pulmón (*Tao and Bolger, 2014*); resultados adversos en el embarazo en forma de abortos espontáneos, partos inanimados y prematuros. También se han observado efectos a largo plazo, como el desarrollo infantil alterado y un mayor riesgo de infecciones durante la infancia (*Khan et al., 2003*).

Según lo define la OMS, la arsenicosis es la condición de salud crónica que surge de la ingestión prolongada de As, dando como resultado lesiones cutáneas (Figura 2.5) características de la melanosis y queratosis, que ocurren solas o con la participación de

órganos internos. Los principales criterios utilizados para su diagnóstico son: (1) la presencia de pigmentación y lesiones cutáneas queratósicas y (2) evidencia de la exposición a niveles elevados de As establecidos por la historia de ingesta de agua contaminada o de concentraciones significativas de As en orina, cabello o uñas (*Jain and Chandramani, 2018; Lillo, 2003*).



Tomado de: Lillo, 2003.

Figura 2.5 Ejemplos de cáncer de piel causados por intoxicación crónica con arsénico.

El As es una de las 10 sustancias químicas que la OMS considera más preocupantes para la salud pública. A su vez, el Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer (CIIC) ha clasificado al As y sus compuestos como cancerígenos para los seres humanos; el As presente en el agua potable también ha sido incluido en esa categoría por el CIIC. La OMS ha establecido valores guía para reducir la exposición a este, el límite recomendado en sus Guías para la calidad del agua potable es de 0.010 mg/L, con la finalidad de servir de base para las tareas de reglamentación y normalización en esta esfera. Este metaloide, también ocupa el primer lugar en la lista de productos contaminantes de agua de la Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés), por lo que en el año 2006 se redujo en Estados Unidos la concentración de As en agua potable de 0.050 mg/L a 0.010 mg/L (*OMS, 2017; WHO, 2003; EPA, 2006*).

En la Tabla 2.2 se muestran diferentes valores guía para la concentración de As en agua potable, establecidos por los organismos reguladores de cada país (*López, 2013*).

Tabla 2.2 Concentraciones máximas de arsénico fijadas por diferentes países.

País/Organización	Concentración de As (mg/L)	País/Organización	Concentración de As (mg/L)
México	0.025	Japón	0.01
OMS	0.01	Argentina	0.01
USEPA	0.01	Sudáfrica	0.01
Unión Europea	0.01	India	0.05
Canadá	0.01	Bangladesh	0.05
China	0.01	Australia	0.07

En México, la modificación a la NOM-127-SSA1-1994 realizada en el año 2000, establece que la concentración máxima de As en agua potable debe ser de 0.025 mg/L, al igual que el agua residual tratada utilizada en la recarga artificial de acuíferos. A su vez, existen diversas Normas Oficiales Mexicanas donde se establece el límite máximo permisible de As en aguas residuales y aguas residuales tratadas reusadas o vertidas a cuerpos receptores (Tabla 2.3).

Tabla 2.3 Límites permisibles de arsénico en agua residual y agua residual tratada según su uso.

Uso del agua		Límite permisible de As (mg/L)	Referencia
Descarga de aguas residuales en aguas y bienes nacionales	Uso en riego agrícola	0.2 ^{PM} , 0.4 ^{PD}	NOM-001-SEMARNAT-1996
	Uso público urbano	0.1 ^{PM} , 0.2 ^{PD}	
	Protección de vida acuática	0.1 ^{PM} , 0.2 ^{PD}	
	Explotación pesquera, navegación y otros usos	0.1 ^{PM} , 0.2 ^{PD}	
	Recreación	0.2 ^{PM} , 0.4 ^{PD}	
	Estuarios	0.1 ^{PM} , 0.2 ^{PD}	
Descarga de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.		0.500 ^{PM} - 0.75 ^{PD}	NOM-002-SEMARNAT-1996
Aguas residuales tratadas reusadas en servicios al público.		0.2 ^{PM} , 0.4 ^{PD}	NOM-003-SEMARNAT-1997
Recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada.		0.025	NOM-014-CONAGUA-2003

PM=Promedio mensual;

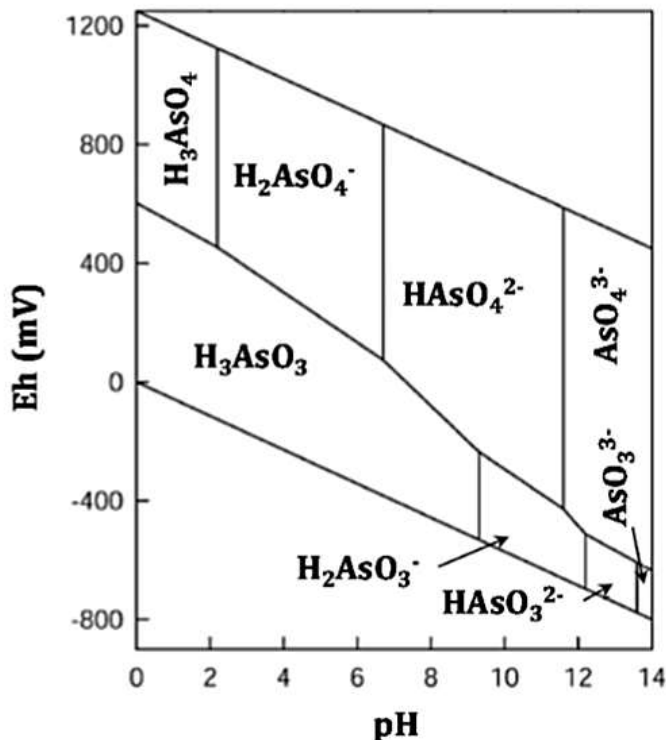
PD=Promedio diario

2.2.3 El arsénico en el agua

Las principales especies de As en el agua son el As (III), especie más móvil, soluble y por lo tanto más tóxica; y el As (V), que es más común, predominando en condiciones altas de oxígeno disuelto, pH alcalino, alto potencial redox y contenido reducido en materia orgánica; mientras que, la formación de especies de As (III) se ve favorecida por las condiciones opuestas (Sosa, 2013). La formación de ambas especies depende de factores físicos, químicos y biológicos, en el caso del As (III), los microorganismos juegan un papel fundamental, ya que muchas bacterias son capaces de transformar As (III) a As (V) y viceversa, como un mecanismo de defensa de algunas especies bacterianas (Smedley and Kinniburgh, 2002).

El As es un elemento singular entre los metaloides pesados y elementos formadores de oxoaniones, por su sensibilidad a moverse en los valores de pH típicos de las aguas subterráneas (pH 6,5-8,5), su oxidación y reducción dependen principalmente del potencial redox y las condiciones de pH (Figura 2.6). El As (III) se encuentra como H_3AsO_3 y sus correspondientes productos de disociación ($H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ y AsO_3^{3-}), los cuales, en condiciones oxidantes, son dominantes a pH alcalinos. Sin embargo, la forma sin carga del As (III); $[As(OH)_3]$ es dominante en ambientes reducidos y anóxicos, siendo así el más tóxico y

difícil de eliminar. Por su parte el As (V) está presente en la forma H_3AsO_4 y sus correspondientes productos de disociación (H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-}), siendo dominante bajo condiciones oxidantes a pH ácidos en ambientes acuosos y aeróbicos (Lillo, 2003, Flora, 2015).

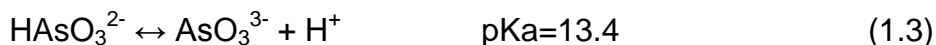
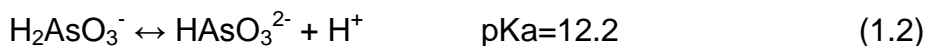


Tomado de: Smedley and Kinniburgh, 2002.

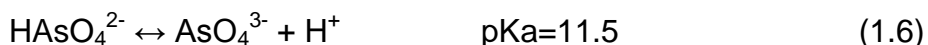
Figura 2.6 Diagrama de Eh-pH para especies de As acuoso en el sistema $\text{As-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ a 25 °C y 1 bar de presión total.

Las reacciones de disociación y las correspondientes constantes de equilibrio de H_3AsO_4 y H_3AsO_3 se muestran a continuación (Flora, 2015; Siddiqui and Chaudhry, 2017):

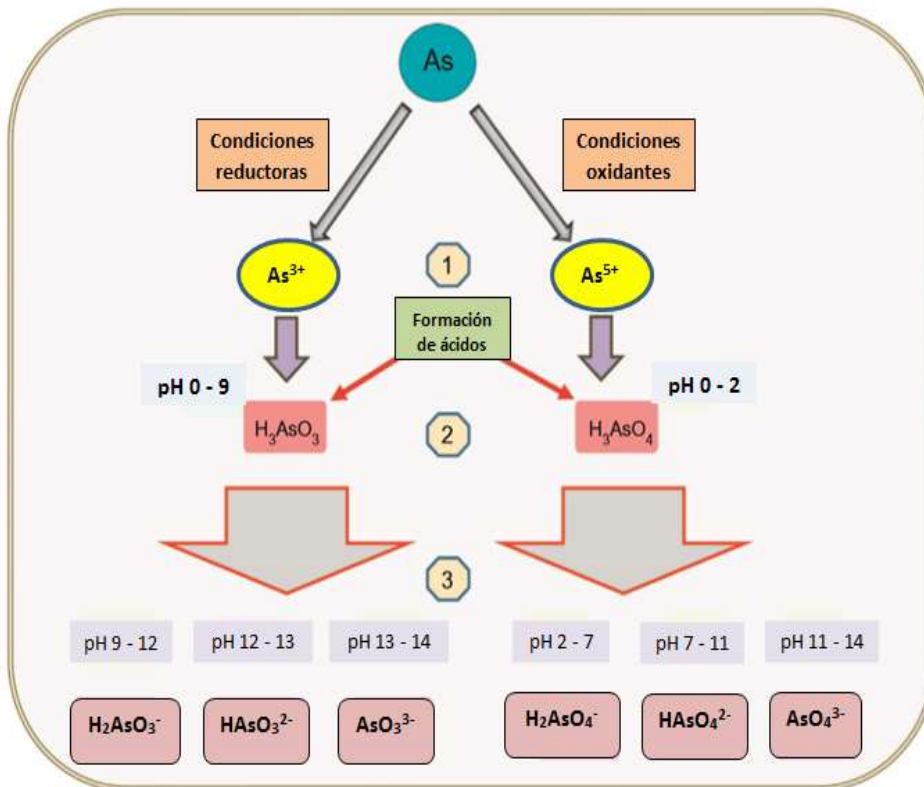
Arsenito (As^{III})



Arseniato (As^{V})



La estabilidad de estas especies de As en diferentes condiciones de pH se muestra en la Figura 2.7, lo que sugiere la importancia del pH en la formación y la aparición de diversas formas de As en los cuerpos de agua.



Tomado y modificado de: Flora, 2015.

Figura 2.7 Representación de (1) la oxidación del arsénico bajo condiciones oxidantes y reductoras, (2) formación de ácidos por As (3+)/As (III) y As (5+)/As (V) bajo diferentes condiciones de pH, y (3) disociación de ácidos a oxianiones bajo varios conjuntos de condiciones de pH.

2.2.4 Técnicas de cuantificación de arsénico

Debido a la problemática ambiental ya expuesta ocasionada por el As, muchos estudios se han centrado en su determinación en muestras orgánicas e inorgánicas, provenientes de matrices biológicas y ambientales. Para determinar el contenido de As en dichas muestras se han utilizado una amplia gama de técnicas. Principalmente se han empleado técnicas de análisis como la Espectroscopía de Absorción Atómica de llama (FAA); Espectroscopía de Absorción Atómica con horno de grafito (GFAAS), también llamada con Atomización Electrotérmica (ETAAS); Espectrometría de Masas, incluidas la Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS) y la Espectrometría de Masas de Ionización Térmica (TI-MS) (Rosales, 2016).

2.2.4.1 Espectroscopía de Absorción Atómica con Horno de Grafito

El método de espectroscopia de absorción atómica convierte los elementos presentes en una muestra en átomos o iones elementales en estado gaseoso por medio de un proceso denominado atomización, mide la cantidad de luz que es absorbida por los átomos del analito a

la longitud de onda resonante. La luz que se absorbe sigue la Ley de Lambert-Beer (*Armienta et al., 2009*).

La Espectroscopía de Absorción Atómica con Horno de Grafito (por sus siglas en inglés, GFAAS) se considera una técnica adecuada para la determinación de metales pesados, debido a su inherente especificidad y a que permite bajar los límites de detección al rango de partes por billón (ppb) con una instrumentación relativamente sencilla y sin los esfuerzos y pérdidas de tiempo que conllevan las técnicas de extracción previa. El tratamiento de la muestra hasta la atomización comprende las etapas que se muestran en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4 Etapas de la Espectroscopía de Adsorción Atómica.

Etapa	Objetivos	Rango de temperatura (°C)
Secado	-Calentamiento de la muestra a temperatura inferior al punto de ebullición del disolvente. -Evaporación del disolvente y de los componentes volátiles de la matriz.	80-180
Calcinado	-Remoción de la mayor cantidad de materia orgánica, sin pérdida del analito. -El material sólido es descompuesto mientras que los materiales refractarios, permanecen inalterados.	350-1600
Atomización	-Calentamiento del horno para la vaporización de residuos del calcinado. -Creación de átomos libres en el camino óptico (medición de la absorbancia).	1800-2800, dependiendo de la volatilidad del elemento.
Limpieza	-Eliminación de posibles residuos de la muestra analizada.	Superior a la temperatura de atomización, ≈3000 °C

Fuente: Armienta et al., 2009

2.2.4.2 Control de interferencias

En general, las interferencias se pueden dividir en dos categorías: interferencias espectrales y no espectrales. Las interferencias espectrales son (*Armienta et al., 2009*):

-*Emisión interferente*, se manifiesta por aumento de la señal variable (ruido) disminuyendo el desempeño analítico. Esta se controla con la alineación del paso óptico.

-*Absorción de fondo*, se considera como la interferencia espectral más importante. Es una de las componentes presentes en la matriz de la muestra.

Los métodos para la corrección de estas interferencias incluyen el tratamiento de la muestra con modificadores de matriz (modificadores químicos), y compensación espectral por técnicas de corrección de fondo con lámpara de deuterio. La adición de un modificador químico a la muestra que contiene el analito se realiza con el propósito de hacerlo menos volátil, y permite el uso de temperaturas de pirólisis más altas (*Welz et al., 1988*).

De acuerdo a *Muñoz, (2012)* el uso de mezclas de modificadores, como la de paladio o nitrato de paladio y nitrato de magnesio, constituye el modificador químico universal para más de 20 analitos. Sin embargo, se pueden utilizar otros compuestos como el nitrato de níquel o el cloruro de paladio. Otra estrategia para corregir interferencias espectrales es variar el volumen de inyección, cuando la sensibilidad no es una limitante. Volúmenes mayores contienen mayor cantidad de átomos del analito, mejorando la capacidad de detectar menores concentraciones del mismo.

Las interferencias no espectrales resultan cuando diversos componentes de la matriz inhiben la formación de átomos libres del analito. A continuación, se indican algunos métodos para la corrección de dichas interferencias (*Rosales, 2016; Armienta et al., 2009*):

-*Adiciones estándar*, se adiciona una cantidad conocida de analito a una alícuota de la muestra. El mayor problema de este método, es que se debe asumir que los componentes de la matriz afectan la formación de átomos libres del analito de la misma manera que afectan a los que se encuentran presentes en la matriz adicionada. Afirmación que frecuentemente no es válida.

-*Superficie del tubo de grafito*, esta es susceptible a ciertos tipos de interferencias no espectrales, especialmente a la formación de carburos que interaccionan con la superficie del tubo de grafito. Para reducir esta tendencia se usan superficies de grafito más densas, que se logran mediante revestimiento pirolítico.

-*Plataforma L'vov*, estas plataformas permiten alcanzar temperaturas de atomización más altas, lo que favorece la formación de átomos libres y mejora la sensibilidad analítica.

2.2.5 Alternativas de tratamiento para la remoción de arsénico en el agua

Los procesos y tecnologías conocidos para la remoción de As del agua son variados, comprenden desde tratamientos en plantas potabilizadoras convencionales y métodos domiciliarios, hasta tecnologías *in situ* (*Francisca y Carro, 2014*). Dichas tecnologías se pueden clasificar principalmente en convencionales y emergentes.

2.2.5.1 Tecnologías convencionales

Actualmente a nivel mundial, existen más de 14 tecnologías convencionales para la remoción de As, con eficiencias reportadas desde 70 hasta 99%. Entre los procesos más comunes se tienen los tratamientos fisicoquímicos como:

- Óxido reducción
- Separación sólido-líquido
 - Ablandamiento con cal

-Coagulación-Adsorción-filtración (con sales de hierro y aluminio, en presencia de hierro y manganeso, hidróxido férrico granular, hierro con filtración directa, carbón activado, alúmina activada)

-Intercambio iónico

- Separación física

-Osmosis inversa

-Nanofiltración

También existen tratamientos naturales como el tratamiento biológico y nuevos desarrollos como la fitorremediación, electrocoagulación y el tratamiento electrocinético. En la mayoría de los tratamientos, ya sean fisicoquímicos o biológicos la eficiencia del proceso elegido depende de la concentración inicial y estado de oxidación del As, el pH, y otras condiciones de operación (Castro, 2004; Abejón and Garea, 2015; López, 2013). Estos métodos han sido ampliamente utilizados, pero en general tienen varios inconvenientes, como altos costos de operación y tratamiento de residuos, alto consumo de reactivos y gran volumen de formación de lodos (Hokkanen et al., 2015). En la Tabla 2.5 se detallan algunas tecnologías convencionales para la remoción de As, se discuten las ventajas y desventajas de cada una de ellas, así como las eficiencias reportadas en algunos estudios.

2.2.5.2 Tecnologías emergentes

Se denominan tecnologías emergentes, alternativas o innovadoras a aquellas que buscan minimizar costos de inversión, operación y mantenimiento con baja tecnología. Varias veces estos métodos son sólo una adaptación de los ya existentes, como coagulación y filtración o adsorción con el uso de materiales innovadores (Choong et al., 2007). En la Tabla 2.6 se detallan algunas de estas tecnologías (nanoremediación, remediación in situ y oxidación fotoquímica), las cuales se han probado con éxito para la remoción de As.

2.3 Nanotecnología

La nanotecnología es el estudio, síntesis, desarrollo y aplicación de sistemas o estructuras a escala nanométrica. La síntesis de nanomateriales es un campo que cada vez va despertando más interés, ya que paulatinamente se va descubriendo que en esa escala de tamaño una amplia variedad de materiales mejoran algunas de sus propiedades, adquiriendo características innovadoras, lo que conlleva a nuevas aplicaciones (Casal, 2015).

Tabla 2.5 Tecnologías convencionales para la remoción de arsénico del agua.

Técnica	Principio básico	Ventajas	Desventajas	Remoción	Referencia
Óxido reducción	Oxidación del As^{3+} a As^{5+} , en presencia de Cl_2 , O_3 , $KMnO_4$, óxido de cobre, carbón activado, radiación UV, etc.	Sencillo de usar en grandes volúmenes de agua. Bajo costo de instalación. Mejora propiedades organolépticas.	Tiempo de reacción largo. Alto costo de los insumos. Posible formación de subproductos carcinogénicos.	95% con cloro 50-80% con radiación UV	Castro, 2004 D'Ambrosio, 2005 Rivera et al., 2000
Coagulación- Precipitación- Adsorción	El material disuelto, suspendido o coloidal se aglomera por la adición de coagulantes y sedimentan por gravedad, haciendo posible la filtración.	Ideal para aguas con alta turbiedad. Remueve múltiples contaminantes. Emplea químicos comunes y disponibles.	Eficiencias bajas. Requiere de preoxidación. Gran cantidad de lodos generados. Demanda de coagulantes de elevados costos.	En general < 70 % 98% de As^{5+} y 54% de As^{3+} con sales férricas 79% de As^{5+} y 25% de As^{3+} con sales de alúmina	Garrido et al., 2013 Johnston et al., 2001 Litter et al., 2003
Intercambio iónico	Intercambio de iones particulares en una disolución que pasa a través de esferas de gel sintéticas (resinas de intercambio iónico)	Resinas con alto potencial de adsorción, selectivas, de bajo costo, naturaleza biodegradable. Diferenciación analítica entre las especies de arsénico. Remoción relativamente independiente del pH. Generación mínima de lodos.	No remueve arsenito. En presencia de concentraciones altas de Fe, Mn, SO_4^{2-} y SDT requiere pretratamiento. Regeneración constante de la resina, por lo que se vuelve costoso y produce salmueras ricas en As.	85-100 %	Wu et al., 2014 Shakoor et al., 2017
Ablandamiento con cal	La cal se hidroliza y reacciona con el ácido carbónico para formar carbonato de calcio, el cual actúa como agente adsorbente en la remoción de As	Permite el tratamiento de aguas duras. Excelente remoción de arseniato a pH >11. Mejora de remoción con la adición de hierro.	Proceso usado solo con aguas muy duras y pH de 10 a 12. Alto costo para sistemas pequeños. Remoción del As (III) pobre.	40-70%; pH entre 9 y 10 95%; pH de 10,6-11,4	Castro, 2004 Johnston et al., 2001
Ósmosis inversa	Utilización de membranas sintéticas que permiten el paso de ciertos compuestos disueltos pero retienen otros.	Remoción con sistemas de alta (400 psi) y baja presión (200 psi). Independiente del pH y de la presencia de otros solutos.	Bajas tasas de recuperación de agua (10-20%). Operación a presiones altas, costos de operación altos. Agua con bajos niveles de sólidos disueltos.	77-87% de As^{5+} y 63-70% de As^{3+} a alta presión. 91-98% de As^{5+} y 12 al 35% de As^{3+} en reactores de baja presión.	Castro, 2004 Shakoor et al., 2017 Choong et al., 2007
Nanofiltración		Cumplimiento con las regulaciones para agua potable. Ideales para aguas subterráneas donde predomina el As^{3+} , ahorro de preoxidación. La remoción no se ve afectada en un rango de pH de 4 a 8.		Hasta el 99 % de As^{3+} y As^{5+}	

Procesos biológicos	Adsorción del contaminante por una biomasa o biofilme de organismos vivos o muertos tales como algas, bacterias, macrófitas acuáticas u organismos vegetales y biopolímeros	Inversión moderada de capital. Bajo aporte de energía. Ambientalmente seguros. Autosuficientes.	Procesos relativamente lentos. Importante influencia del pH. Adición de hierro en muchos de los casos.	> 60 -80%	Choong et al., 2007
---------------------	---	--	--	-----------	---------------------

Tabla 2.6 Tecnologías emergentes para la remoción de arsénico del agua.

Técnica	Principio básico	Ventajas	Desventajas	Remoción	Referencia
Nanoremediación	Aplicación de diversos nanomateriales adsorbentes, nanomembranas y nanofiltros.	Diversos materiales disponibles de forma natural. Remoción de As^{3+} y As^{5+} . Baja demanda de material adsorbente. Minimización de insumos químicos y otros.	Adecuada síntesis y caracterización del material adsorbente. Variaciones en el tamaño de las partículas pueden afectar la eficiencia del proceso.	En general, mayor al 90%, dependiendo del nanomaterial utilizado. La remoción dependerá del pH de trabajo.	Choong et al., 2007 López, 2013 Shakoor et al., 2017
Remediación in situ	Uso de barreras reactivas permeables construidas bajo la superficie del terreno para aprovechar el flujo natural de las aguas.	Mecánicamente simples. Costos de operación mínimos. No requieren energía. Uso de materiales locales de bajo costo.	Alto impacto de los procesos microbiológicos y geoquímicos del sitio. Corrosión y daño natural de los materiales. Disminución de la permeabilidad por precipitación de sulfuros, óxidos y carbonatos.	No reportado.	López, 2013
Oxidación fotoquímica	Oxidación del As^{3+} a As^{5+} por medio de la luz solar.	Ambientalmente amigable. Accesibles para poblaciones aisladas. Reducción de costos debido a los materiales utilizados.	Adición de reactivos oxidantes antes y después del tratamiento.	Mayor al 85 %, dependiendo del agente oxidante utilizado.	Xu and Meng, 2009

Los nanomateriales, ya sean cerámicos, metales, polímeros, o una combinación de estos, son una nueva clase de materiales en donde al menos una de sus dimensiones se encuentra entre 1 y 100 nm, tienen propiedades únicas como resultado de su tamaño pequeño y poseen características estructurales y morfológicas que los hacen ideales para cierto tipo de aplicaciones (*Gutiérrez, 2005*).

2.3.1 Nanopartículas

Las nanopartículas (NPs) corresponden a materiales de dimensión cero, es decir, sus tres dimensiones se ubican en el régimen nanométrico (*Gutiérrez, 2005*). El empleo de NPs en la remoción de contaminantes mediante adsorción es de especial interés dado que el tamaño reducido del material implica un gran aumento de la superficie específica y, por tanto, una eficiencia de adsorción mucho mayor (*Casal, 2015*). Las propiedades físicas de estas partículas son muy distintas de las que se observan en un sólido de tamaño normal o macroscópico con la misma composición química (*Hernando, 2007*).

La adsorción constituye un proceso de eliminación de una sustancia (adsorbato) presente en una fase líquida o gaseosa, por adhesión a la superficie de una fase sólida (adsorbente o sustrato). En la adsorción el adsorbato se fija únicamente en la superficie del adsorbente, estableciéndose un equilibrio adsorción-desorción:



Se denomina Q a la cantidad de adsorbato que permanece adsorbido en el equilibrio en una determinada cantidad de adsorbente, expresada generalmente en mg/g. La Q es mayor cuanto mayor sea la superficie del adsorbente y la concentración de adsorbato, mientras no se produzca la saturación del adsorbente (*Casal, 2015*).

De acuerdo con *Gulipalli et al. (2011)*, el proceso de adsorción ocurre en un solo paso o en combinación de pasos tales como: difusión de película o difusión externa, difusión superficial y adsorción en la superficie del poro. La adsorción de arsenito y arseniato en la superficie del adsorbente se lleva a cabo en tres pasos: (1) migración a la superficie, (2) disociación (o desprotonación) de arseniato o arsenito, y (3) complejación superficial. La Figura 2.8 ilustra las vías comunes del proceso de adsorción. El adsorbato (arseniato/arsenito) se difunde en la superficie externa del nanoadsorbente debido al potencial de difusión caracterizado por las concentraciones de adsorbato y el área de superficie externa disponible en el adsorbente. Después de la difusión, el adsorbato se difunde sobre los poros de la superficie externa del adsorbente. Todos los sitios activos expuestos disponibles están ocupados durante el proceso

de adsorción, regido por fisorción (enlaces por fuerzas de Van der Waals) o quimisorción (enlaces químicos) (Lata and Samadder, 2016).

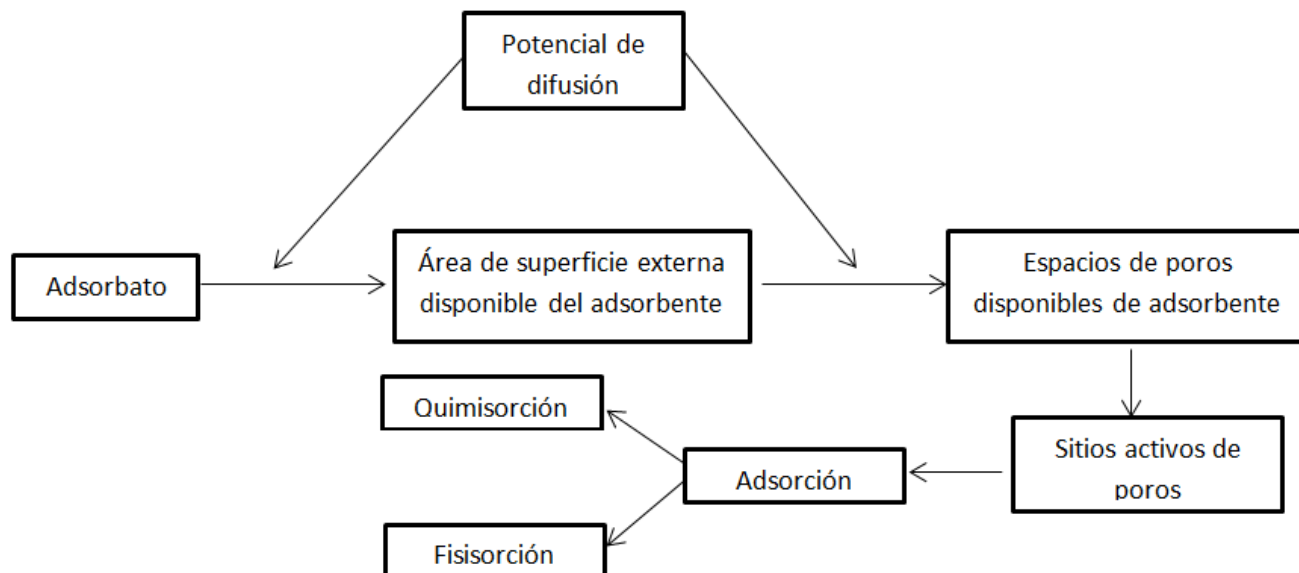


Figura 2.8 Vías del proceso de adsorción.

2.3.1.1 Clasificación de las nanopartículas

Las NPs se pueden clasificar de acuerdo a su tamaño, naturaleza química y procedencia. Una clasificación general de dichos materiales, es la siguiente (Giménez, 2011; Mendoza y Rodríguez, 2007):

1. Materiales de base de carbón: con formas esféricas, elipsoidales o tubulares. Sus propiedades fundamentales son su reducido peso, mayor dureza, elasticidad y conductividad eléctrica.
2. Materiales de base metálica: pueden ser puntos cuánticos o transistores de un solo electrón, o NPs de oro, plata o metales reactivos como el dióxido de titanio, entre otros.
3. Dendrímeros: polímeros nanométricos contruidos a modo de árbol en el que las ramas crecen a partir de otras y así sucesivamente; las terminaciones de cada cadena de ramas pueden diseñarse para ejecutar funciones químicas específicas (propiedad útil para procesos catalíticos).
4. Composites: combinan ciertas NPs con otras o con materiales de mayor dimensión; el caso de arcillas nanoestructuradas es un ejemplo de uso extendido.

2.3.2 Uso de nanopartículas en el tratamiento de agua

En muchos países en desarrollo investigan como se podría mejorar el acceso al agua limpia a través de la nanotecnología, en la última década han trabajado bastante con NPs para su tratamiento países como Brasil, China, India, Arabia Saudita y Sudáfrica. Pero su uso eficaz en el tratamiento de aguas a gran escala es más difícil, y en este aspecto aún no se ha aprovechado todo el potencial de la nanotecnología. Si bien existen aplicaciones prometedoras para uso doméstico según investigadores del Centro de Investigación Atómica de Bombay (India), no se alcanza el potencial deseado debido a la escasez de productos comerciales y sus elevados costos (*Guerrini, 2008*).

Teniendo en cuenta la demanda creciente que se registra en los países en desarrollo, el uso de la nanotecnología para obtener agua limpia parece una alternativa viable, siendo las NPs un ejemplo de cómo la nanotecnología podría transformar el agua contaminada en agua apta para reúso. No obstante, las propiedades únicas que poseen las NPs, las hacen especialmente apropiadas para tratar agua, ya que, tienen el potencial de mejorar procesos como la adsorción, la catálisis y la desinfección (*Ciftci et al., 2015*).

Gracias a su gran área superficial y la reactividad de su superficie, las NPs permiten retener una mayor tasa de contaminantes que los adsorbentes convencionales. Por otra parte, la fijación de NPs a membranas poliméricas permite aumentar su permeabilidad, mejorar su selectividad, y conseguir superficies más resistentes al ensuciamiento, reduciendo con ello el consumo de energía. Además, los nanomateriales presentan una alta fotoactividad, destacando las NPs de plata, dióxido de titanio y nanotubos de carbono, que permiten tasas de degradación de contaminantes superiores a las de los productos catalíticos comerciales (*Yavuz, 2006*).

Son varios los nanomateriales que muestran alta capacidad de adsorción para eliminar del agua metales pesados, aceites, disolventes orgánicos y contaminantes emergentes que en ocasiones escapan de los sistemas actuales de tratamiento (*Hokkanen et al., 2015*). Dadas las propiedades de las NPs la implementación de su uso ha tenido importantes contribuciones en el tratamiento del agua, como en la remoción de As, buscando aquellas que puedan ser eliminadas del medio acuoso después del tratamiento. Una ventaja adicional de este tipo de NPs es que algunas empresas ya las comercializan.

2.3.2.1 Grafeno

El grafeno (G), es un material bidimensional, donde cada átomo de carbón se encuentra unido a otros tres átomos de carbón mediante enlaces sp^2 para formar una lámina plana (Figura 2.9), lo

que le confiere una elevada conductividad y gran resistencia mecánica en el plano. Este se puede encontrar de forma estable suspendido en un líquido, depositado sobre un sustrato no cristalino y como membranas (Rodríguez, 2016; Ramos, 2017)

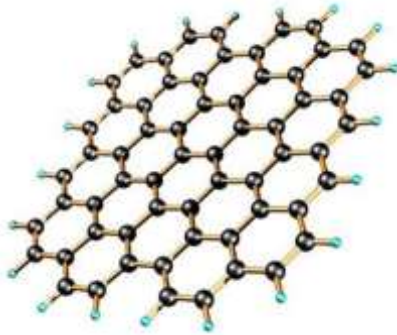


Figura 2.9 Estructura del grafeno.

Existen distintos materiales para los cuales se suele usar el término grafeno y que no lo son propiamente, puesto que sus propiedades difieren unas de otras. A continuación se muestra la terminología que comúnmente se utiliza en la literatura y que coincide con la propuesta por la IUPAC (Dreyer *et al.*, 2010).

- Grafeno (G): Lámina de grafito aislada. También denominada grafeno prístino (PG), al ser obtenida por exfoliación física su naturaleza electrónica no ha sido alterada.
- Óxido de grafito (GO): material laminado preparado mediante el tratamiento de grafito con oxidantes fuertes, por los cuales la superficie y los bordes del grafito sufren oxidación química covalente, generando un incremento en la distancia interlaminar con respecto al grafito.
- Óxido de grafeno: (G-O): Monocapa de óxido de grafito, frecuentemente obtenida por exfoliación del óxido de grafito.
- Óxido de grafeno reducido (rG-O): material obtenido por reducción térmica o química del óxido de grafito o del óxido de grafeno, donde se ha eliminado gran parte del oxígeno. Debe distinguirse del grafeno prístino por la existencia de heteroátomos y defectos estructurales.

Debido a las extraordinarias propiedades del G, como: alta estabilidad química, elevada conductividad eléctrica y área superficial, se considera un material con importantes aplicaciones en el tratamiento de agua contaminada (Ramos, 2017). El G-O proporciona fuertes sitios de superficie de unión para metales pesados con alta estabilidad, debido a su gran superficie específica teórica y porosidad, alta densidad de carga, superficie hidrofóbica con gran cantidad de grupos ácidos, interacciones π - π superficiales e hidrofiliidad. Su uso para el tratamiento del agua es muy atractivo; sin embargo, posee el problema de la recuperación después de la

adsorción, ya que requiere de pasos costosos y de alta energía como centrifugación o filtración (Siddiqui and Chaudhry, 2017).

Debido a que el uso de adsorbentes magnéticos para el tratamiento del agua es una técnica nueva, atractiva y avanzada, particularmente desde una perspectiva económica; el inconveniente para la separación y recuperación del G-O puede resolverse mediante la formación de G-O sensible a un campo magnético externo, lo cual se logra con la incorporación de partículas magnéticas en la matriz. Se han desarrollado gran número de G-O magneto-receptivos para la eliminación de As en el agua. Este enfoque permite el uso de G-O "virgen" como un adsorbente eficiente en el tratamiento de agua a gran escala y la fabricación de varios G-O magneto-receptivos con FeOx , αFeOOH , MnFe_2O_4 , entre otros (Kumar et al., 2014).

2.3.2.2 Óxido de hierro

El hierro y sus óxidos son materiales empleados desde los años 90's en el tratamiento de aguas debido a su capacidad de eliminación de diversos contaminantes como metales pesados, colorantes y compuestos halogenados y sulfurados. Por ello, es de especial interés el desarrollo de métodos de síntesis verde de nanoestructuras de hierro cuya alta superficie específica permita incrementar la eficiencia de eliminación de estos contaminantes, reduciendo los costos y el impacto ambiental (Casal, 2015).

Durante las dos últimas décadas se han estudiado las propiedades magnéticas de todas las NPs a base de hierro, tales como las de hierro metálico o valencia cero (Fe^0 , ZVI), y las superparamagnéticas de óxido de hierro (SPIONs). Estas NPs exhiben típicamente una morfología núcleo-recubrimiento (Figura 2.10), en el caso de las NPs ZVI el núcleo está compuesto de hierro metálico, y el recubrimiento se conforma de óxidos u hidróxidos de hierro. La capa externa provee a la estructura de posiciones de adsorción por complejación o quimisorción, mientras que el núcleo aporta el poder reductor implicado en la transformación de iones por reducción o en la deshalogenación de compuestos orgánicos (Hokkanen et al., 2015).



Figura 2.10 Modelo núcleo - recubrimiento de las nanopartículas de hierro.

Típicamente el núcleo de las SPIONs puede estar compuesto por magnetita (Fe_3O_4) o maghemita (Fe_2O_3). En este caso, el mecanismo mayoritario es el de adsorción. Los cationes metálicos se adsorben por sustitución metálica o por complejación o interacción del adsorbato con los grupos hidroxilo presentes en la superficie del material en disolución. La adsorción de los grupos aniónicos se produce generalmente por sustitución de los grupos hidroxilo y coordinación de estos grupos aniónicos con el metal. En medio ácido, los aniones se fijan mediante interacciones electrostáticas sobre la superficie de $\text{Fe}(\text{OH}_2)^+$ cargada positivamente, presentando la adsorción a un pH óptimo dependiente del pKa del ácido conjugado de cada compuesto (Casal, 2015). Las SPIONs se caracterizan por tener mayor susceptibilidad (comparada con los materiales paramagnéticos) cuando se alinean completamente con el campo aplicado debido a que poseen un dominio único debido a su estabilidad química y baja toxicidad (Jekei and Seith, 2000). En la Tabla 2.7 se hace una breve descripción de algunos trabajos reportados, en los que se han utilizado diversos tipos de NPs a base de hierro, ya sea de manera directa, recubiertas o como agente activador en otro material base con la finalidad de remover As de disoluciones acuosas (agua modelo) o de agua residual.

2.3.2.3 Efecto del anión coexistente en la selectividad de las nanopartículas

Aniones comúnmente presentes en las aguas residuales como cloruros, nitratos, sulfatos y fosfatos interfieren potencialmente en la adsorción del As, debido a que tienen una estructura iónica similar con el anión As en el medio acuoso, o bien, a la formación de complejos con el As como es el caso del carbonato. Siendo tan significativa la interferencia que conduce a una reducción de la capacidad de adsorción del As, como consecuencia de una gran competencia entre estos iones por los sitios activos del adsorbente. Cuando los aniones están presentes en la disolución de As, su adsorción tiene una notable disminución. La capacidad de adsorción con la variación del pH debido a la presencia de aniones interferentes favorecen el ambiente aniónico en los centros de intercambio, lo que conduce a un proceso de intercambio de aniones más fácil (Morillo et al., 2015).

Tabla 2.7 Estudios de remoción de arsénico utilizando nanopartículas de hierro.

Estudio	Tipo de nanopartículas	Condiciones de operación	Mecanismo de separación/recuperación	Capacidad de adsorción	Referencia
Remoción de As (III) y As (V) en disoluciones acuosas (agua modelo).	NPs magnéticas de maghemita (γ -Fe ₂ O ₃).	As _i = 100 mg/L D _{NPs} = 0.08 g/L T _{eq} = 30 minutos pH= 3 - 6 Agitación en incubadora de DBO a 175 rpm a 30 °C	Campo magnético mayor a 0.35 T Elución con NaOH 1M por 3 horas a 175 rpm	As (III)= 67.02 mg _{As} /g _{NPs} As (V)= 95.37 mg _{As} /g _{NPs}	Lin et al., 2012
Remoción de As (III) y As (V) en disoluciones acuosas (agua modelo)	NPs de magnetita-maghemita	As _i = 1.5 mg/L D _{NPs} = 0.4 mg/L T _{eq} = 24 horas pH= 2 Agitación a 28 rpm a 25 °C	Centrifugación a 5000 rpm	As (III)=3.69 mg _{As} /g _{NPs} As (V)=3.71 mg _{As} /g _{NPs}	Saidur et al., 2010
Remoción de As (III) y As (V) en agua residual	NPs de Fe ₃ O ₄ recubiertas con ácido ascórbico	As _i = 1.0 mg/L D _{NPs} = 60 mg/L T _{eq} = 24 horas pH= 7 Agitación a 60 rpm a T _{amb}	Campo magnético	As (III)=46.06 mg _{As} /g _{NPs} As (V)= 16.56 mg _{As} /g _{NPs}	Feng et al., 2012
Remoción de As (V) en disoluciones acuosas (agua modelo)	Celulosa microfibrilada activada por NPs de Fe ⁰ magnético	As _i = 40 mg/L D _{NPs} = 0.09 g T _{eq} = 75 min pH= 2 T _{amb}	Centrifugación Elución con NaOH 1 M	As (V)= 184.30 mg _{As} /g _{NPs}	Hokkanen et al., 2015
Remoción de Pb (II), As (III) y As (V) en disoluciones acuosas (agua modelo)	Óxido de grafeno con NPs magnéticas de ferrita de manganeso	As _i = 20 mg/L D _{NPs} = 0.02 g/L T _{eq} = 20 horas pH= 2 - 6 Sonicación por 10 min	Campo magnético	Pb(II)=673 mg _{Pb} /g _{NPs} As (III)=146 mg _{As} /g _{NPs} As (V)=207 mg _{As} /g _{NPs}	Kumar et al., 2014
Remoción de As (V) en agua residual	Nps de carbono dopadas con Fe y Al	As _i = 1.50 mg/L D _{NPs} = 0.05 g/L T _{eq} = 6 - 8 horas pH= 8 Agitación mecánica a 125 rpm T= 30 °C	Centrifugación a 1000 rpm por 30 min Filtración (0.22 micras)	As (V)= 40 mg _{As} /g _{NPs}	Kumar et al, 2011

CAPITULO III

3. METODOLOGÍA

La metodología general desarrollada para la realización de este trabajo se muestra a continuación en la Figura 3.1

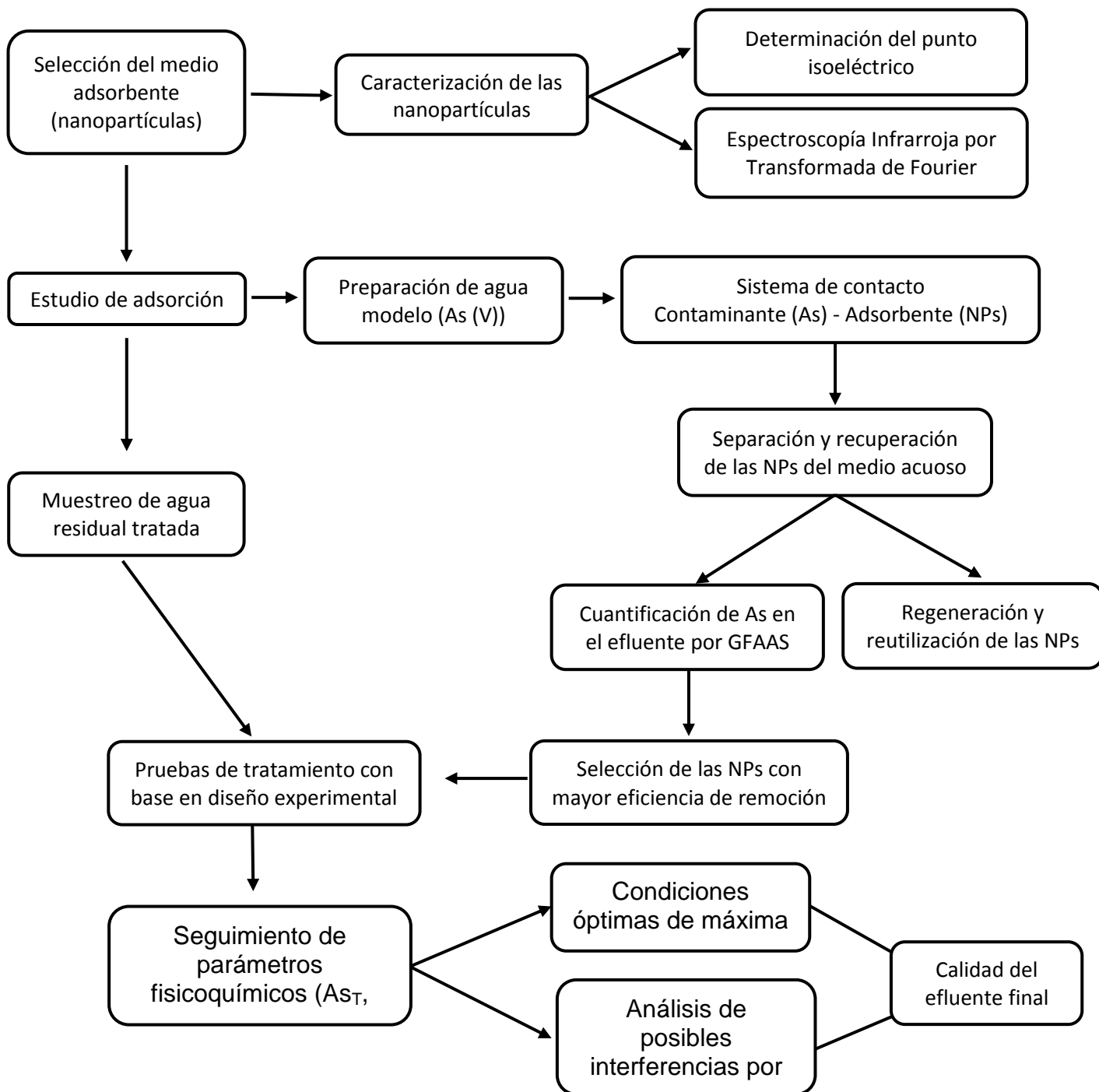


Figura 3.1 Esquema general de la metodología utilizada.

3.1 Selección del medio adsorbente

Se eligió trabajar con NPs de óxido de hierro (Fe_2O_3) y con Grafeno reducido funcionalizado por estas mismas NPs, debido a sus propiedades estructurales, su área superficial, alta estabilidad, tamaño promedio, ambiente circundante e interacciones metal-soporte; ambos nanomateriales comercialmente disponibles (Tabla 3.1).

Tabla 3.1 Nanomateriales comerciales utilizados.

Nanomaterial	Descripción	Apariencia física	Tamaño promedio (nm)	Área superficial (m^2/g)	Densidad (g/cm^3)
Fe2O3-ID01	Óxido de hierro (Fe_2O_3): NPs magnéticas y semiconductoras	Polvo fino rojizo	50	48-260	5.42
GR-ID01	Grafeno reducido y funcionalizado con Fe_2O_3 (2-5 %)	Polvo granular negro	815	2630*	0.5

*Valor teórico

Con el propósito de homogeneizar términos a lo largo de este trabajo para referirnos a los nanoadsorbentes se utilizara la siguiente nomenclatura:

Fe_2O_3 : NPs de Óxido de hierro (Fe_2O_3).

Grafeno/ Fe_2O_3 : Grafeno reducido y funcionalizado con Fe_2O_3 .

3.1.1 Determinación del punto isoeléctrico

Con el objetivo de optimizar el pH de trabajo se determinó el punto isoeléctrico (IEP, por sus siglas en inglés) de los nanomateriales utilizados. Para ello se colocaron 50 mL de agua desionizada en Erlenmeyers de 100 mL ajustando el pH entre 2 y 11 unidades con HCl e NaOH 0.1M respectivamente; a estas disoluciones se les agregó 0.05 g del nanomaterial. Posteriormente se transfirieron aproximadamente 10 mL de muestra en el vaso de precipitado de politetrafluoroetileno del Zetámetro (Figura 3.2), el cual después de un desplazamiento oscilante del pistón proporciona la lectura de potencial Z. Este último paso se realizó con cada una de las disoluciones preparadas a diferentes valores de pH. El IEP corresponde al valor de pH en el cual el potencial Z es cero.



Figura 3.2 Zetámetro marca Microtrac, modelo ZETA – check.

3.1.2 Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier

Para realizar la caracterización e identificación de los grupos funcionales presentes en los nanomateriales con los que se trabajó se utilizó un Espectrómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier, marca SHIMADZU, modelo IRAffinity-1S (Figura 3.3). Los espectros se obtuvieron realizando 200 barridos con una resolución de 2 cm^{-1} en una región espectral de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} .



Figura 3.3 Espectrofotómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier.

3.2 Estudio de adsorción

3.2.1 Preparación de agua modelo

Para llevar a cabo los ensayos de adsorción se preparó una disolución madre de As (V) a 25 mg/L a partir de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ al 100 % (marca Spectrum) con agua desionizada.

El contacto entre el contaminante (As) y las NPs se propició por medio de un sistema de pruebas de jarras compuesto por seis jarras y un sistema de agitación por paletas (Figura 3.4).



Figura 3.4 Equipo de Prueba de Jarras Phipps & Bird con panel digital y programación secuencial.

Los valores de concentración inicial de As, dosis de NPs, tiempo de contacto e intensidad de agitación se seleccionaron con base en estudios reportados, donde se han utilizado diferentes tipos de NPs de hierro para la remoción de As en agua modelo y agua residual (ver: Capítulo 2, Tabla 3.7). Mientras que el pH de trabajo se seleccionó de acuerdo a los resultados obtenidos del IEP de cada una de las NPs.

3.2.2 Cinéticas e isotermas de adsorción

El grado de adsorción de As en la superficie de las NPs está altamente influenciado por su concentración inicial. Por ello, se realizaron cinéticas de adsorción con ambos nanomateriales, a concentraciones iniciales de As de 0.25, 0.75, 1.5 y 2 mg/L, dosis de NPs de 1 g/L e intensidad de agitación de 100 y 300 rpm, tomando muestras a las 0.5, 1, 2, 3, 4 y 5 horas. Estas condiciones de operación se seleccionaron tomando como referencia los resultados reportados por diversos autores en la Tabla 3.7 del Capítulo 2, a partir de los cuales se realizaron ensayos piloto, con los que se evaluó la posible relación existente entre la concentración inicial de As y la dosis de NPs. Dichos ensayos se llevaron a cabo de manera cualitativa en un baño de agitación oscilatoria.

A partir de los resultados obtenidos de los ensayos piloto y con el propósito de evaluar el efecto de la dosis de NPs en la remoción de As, se llevaron a cabo isotermas de adsorción a una concentración inicial de As de 2 mg/L, dado que fue la concentración más alta de As utilizada en este trabajo, dosis de NPs de 1, 2, 3, 4 y 5 g_{NPs}/L, intensidad de agitación de 300 rpm y tiempos de muestreo de 0.5, 1, 2, 3, 4 y 5 horas, ello con el objetivo de identificar el equilibrio de adsorción del As en la superficie de las NPs. Cabe mencionar que tanto para las cinéticas como

para las isotermas de adsorción se trabajó a temperatura ambiente y al pH seleccionado con base al IEP obtenido para cada uno de los nanoadsorbentes.

3.2.3 Cuantificación de arsénico

La determinación de As se llevó a cabo por medio de Espectrofotometría de Absorción Atómica con Horno de Grafito (GFAAS, por sus siglas en inglés) (Figura 3.5).



Figura 3.5 Espectrofotómetro de Absorción Atómica con Horno de Grafito marca GBC, modelo Avanta Σ.

La curva de calibración se realizó a partir de un estándar de As de 1 000 mg/L, certificado y trazable al Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (por sus siglas en inglés, NIST). De dicho estándar se tomó una alícuota de 1 mL y se realizaron las diluciones mostradas en la Figura 3.6, obteniendo una disolución con concentración de 20 µg/L, a partir de la cual se realizaron diluciones internas para obtener la curva de calibración con concentraciones de 2, 4, 8, 12, 16 y 20 µg/L y su respectivo blanco reactivo.

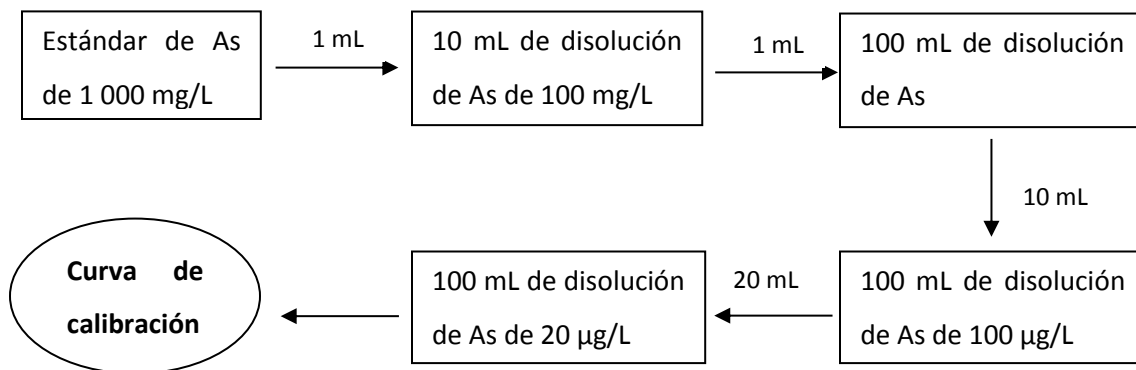


Figura 3.6 Diagrama para la preparación de la curva de calibración de As.

Para la lectura de las muestras se inyectaron 20 μL de muestra y 4 μL de modificador químico (nitrato de níquel (II) marca Merck) a una concentración de 10 g/L. El As se midió a una longitud de onda de 193.7 nm.

3.2.4 Separación y recuperación de las nanopartículas del medio acuoso

Como alternativa de separación y recuperación de las NPs del medio acuoso, se planteó aprovechar sus propiedades físicas. Los materiales como el Fe_2O_3 poseen propiedades magnéticas, lo que permite la utilización de campos magnéticos como medio de separación. En el caso del Grafeno, este tiende a precipitar y aglomerarse, además de la respuesta que presenta al campo magnético debido a su funcionalización con Fe_2O_3 . Por ello, como método de separación se empleó un campo magnético de 0.15 T, seguido de un tiempo de sedimentación de 5 minutos. El sobrenadante fue sometido a filtración, empleando papel filtro Whatman (45 μm), con lo que se aseguró la eliminación de color y posibles residuos de NPs en el efluente, recuperando así las NPs.

3.2.5 Regeneración y reutilización de las nanopartículas

Una vez que se recuperaron las NPs del medio acuoso se realizaron experimentos cíclicos (cinco ciclos), con el propósito de investigar su capacidad de reciclaje y reutilización. Se realizó la elución del As adsorbido en las NPs con NaOH 0.1M. Posteriormente, las suspensiones se centrifugaron a 4 500 rpm con rampa de tiempo de 10 minutos (ascendente - descendente). El NaOH se decantó y las NPs se secaron a 105 ± 5 °C, durante 3 horas. Las NPs resultantes se utilizaron en los ciclos siguientes, ajustando el pH con HCl 0.1M al valor inicial de trabajo utilizado para cada una de ellas.

3.3 Muestreo de agua residual tratada

Dado que el objetivo principal de este trabajo fue remover el As del agua residual tratada por medio de las NPs seleccionadas, se utilizó como fuente de agua residual pretratada la proveniente de la Planta de Tratamiento del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA), debido a su disponibilidad en el sitio de estudio. Adicional a los factores analizados en el estudio de adsorción como: concentración inicial de As, dosis de NPs, velocidad de agitación y tiempo de contacto considerados para el agua modelo, se monitorearon ciertos parámetros fisicoquímicos como: pH, DQO, P_T , N_T y As_T , con el propósito de analizar su posible efecto sobre la remoción, ya que, al realizar un estudio con agua modelo se idealizan ciertas variables, eliminando con ello posibles interferencias que se encuentran en muestras reales. En la

Tabla 3.2 se presentan las técnicas analíticas utilizadas para determinar cada uno de los parámetros a los que se les dio continuidad.

Tabla 3.2 Técnicas analíticas para la determinación de parámetros fisicoquímicos.

Parámetro	Técnica
pH	Medición directa de acuerdo a la NMX-AA-008-SCFI-2011
DQO	Espectrofotometría HACH de acuerdo a la NMX-AA-030/1-SCFI-2012
P _T	Espectrofotometría HACH de acuerdo a la NMX-AA-029-SCFI-2001
N _T	Espectrofotometría HACH de acuerdo a la NMX-AA-026-SCFI-2010
As _T	Espectroscopía de Absorción Atómica con Horno de Grafito

Como pretratamiento del agua recolectada se filtró con papel Whatman (1.2 µm) para la disminución de sólidos disueltos. Posterior a este pretratamiento se cuantificó la concentración inicial de As, y se prosiguió a añadir una cantidad conocida de analito (As), con la finalidad de darle tratabilidad con las NPs que presentaron mayor eficacia, seleccionadas con base al estudio de adsorción.

Con el objetivo de observar los efectos causados por las variables principales de estudio (concentración inicial de As, dosis de NPs, tiempo de contacto e intensidad de agitación), se planteó un diseño de experimentos, el cual permite investigar los efectos de estas variables de entrada sobre una variable de salida o respuesta (adsorción de As) al mismo tiempo. Debido a que estos experimentos consisten en una serie de ensayos en los que se realizan cambios intencionales en las variables de entrada, es necesario recolectar los datos de salida en cada uno de ellos, para lo cual se utilizó el programa STATGRAPHICS, planteando un diseño experimental de superficie de respuesta central compuesto, con dos puntos centrales. A partir de los parámetros estadísticos de los resultados del seguimiento del P_T y N_T se estimó si estos presentaban un efecto significativo como aniones coexistentes, siguiendo el mismo análisis del diseño de experimentos para la adsorción de As.

CAPITULO IV

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización de las nanopartículas

4.1.1 Determinación del punto isoeléctrico

El IEP fue determinado por el método de potencial zeta. Dado que el IEP corresponde al punto de equilibrio de cargas sobre el material adsorbente, permite establecer el valor de pH para alcanzar una remoción eficiente. A valores de $\text{pH} < \text{IEP}$ la superficie sólida de los nanomateriales está cargada positivamente, lo que conduce a un aumento de la atracción electrostática con especies aniónicas, mientras que a $\text{pH} > \text{IEP}$ se encuentra cargada negativamente, favoreciendo la repulsión electrostática con especies aniónicas, lo que resulta en una adsorción de As menos efectiva (*Hokkanen et al., 2015*). Como se observa en la Figura 4.1a el IEP obtenido para el Fe_2O_3 es de 5.42. A valores de pH por debajo de 5 el potencial zeta se mantiene casi constante, lo que nos habla de una distribución de carga en la superficie del absorbente sin cambios significativos, por lo cual se decidió trabajar a un pH de 4.5

Con respecto al Grafeno el IEP reportado es de 2, por lo tanto su superficie está cargada negativamente a $\text{pH} > 2$, lo que genera complicaciones en cuanto a la eliminación de As del agua (*Siddiqui and Chaudhry, 2017*). La presencia de óxidos metálicos en la superficie del Grafeno, favorece la oxidación del As y crea mayor cantidad de sitios activos para su adsorción. En este caso debido a su funcionalización con Fe_2O_3 se observa un desplazamiento en el pH a un valor de 3.1 (Figura 4.1b). A valores de $\text{pH} < \text{IEP}$, la superficie del Grafeno se carga positivamente debido a la protonación de grupos oxigenados (-COOH y -OH) y por ende las interacciones electrostáticas entre la superficie cargada positivamente y las moléculas de As con carga negativa (oxianiones de As^{3+} y As^{5+}) se ven favorecidas. Por ello, para el Grafeno/ Fe_2O_3 se trabajó a un pH de 2.5.

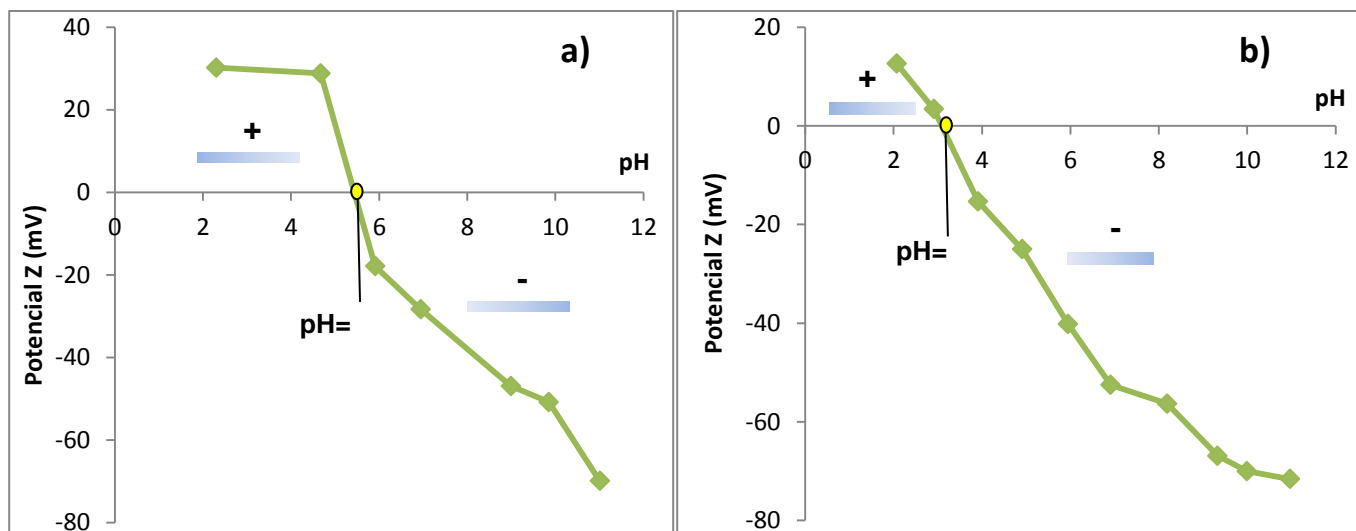


Figura 4.1 Determinación del punto isoeléctrico a) Fe_2O_3 , b) Grafeno/ Fe_2O_3

4.1.2 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier

La Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) es capaz de detectar las energías de vibración, tensión y deformación dentro de una red sólida. La asignación de estas vibraciones a los grupos químicos específicos permite la identificación cualitativa de los grupos funcionales, lo que proporciona mayor información de la estructura del sólido (Ramos, 2017). El espectro IR del Fe_2O_3 (Figura 4.2a) mostró una banda de estiramiento vibratoria característica a aproximadamente 590 cm^{-1} debido al enlace Fe-O (Feng et al., 2012). En la Figura 4.2b se muestra el espectro IR del Grafeno/ Fe_2O_3 , en el que se observa una banda alrededor de 1633 cm^{-1} , la cual corresponde a la vibración de estiramiento del enlace C=C.

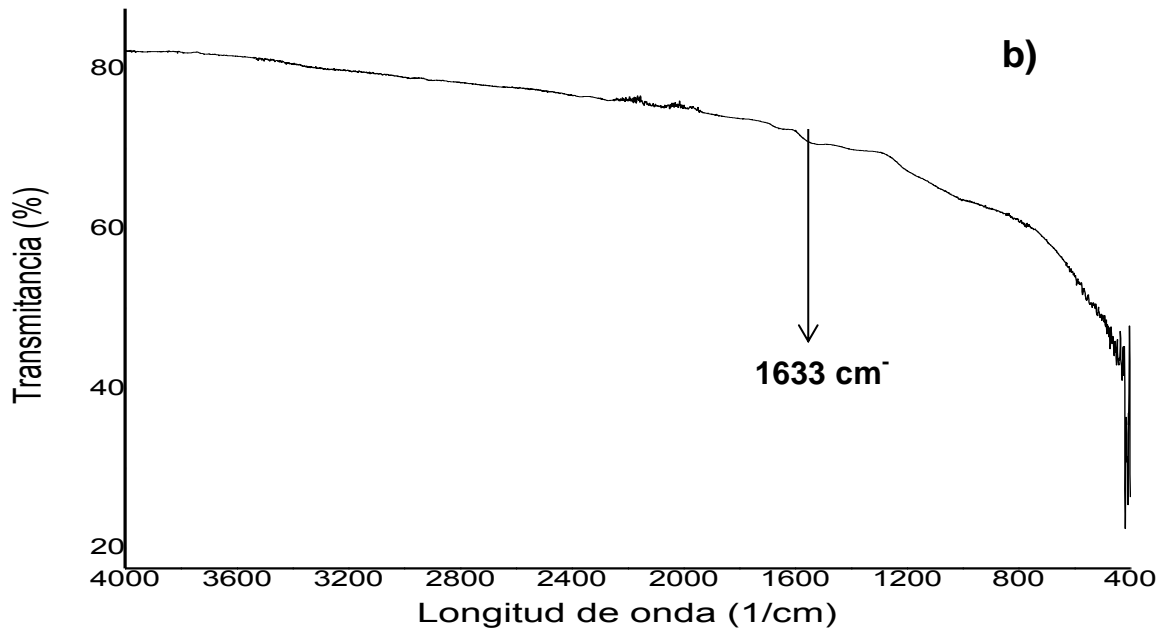
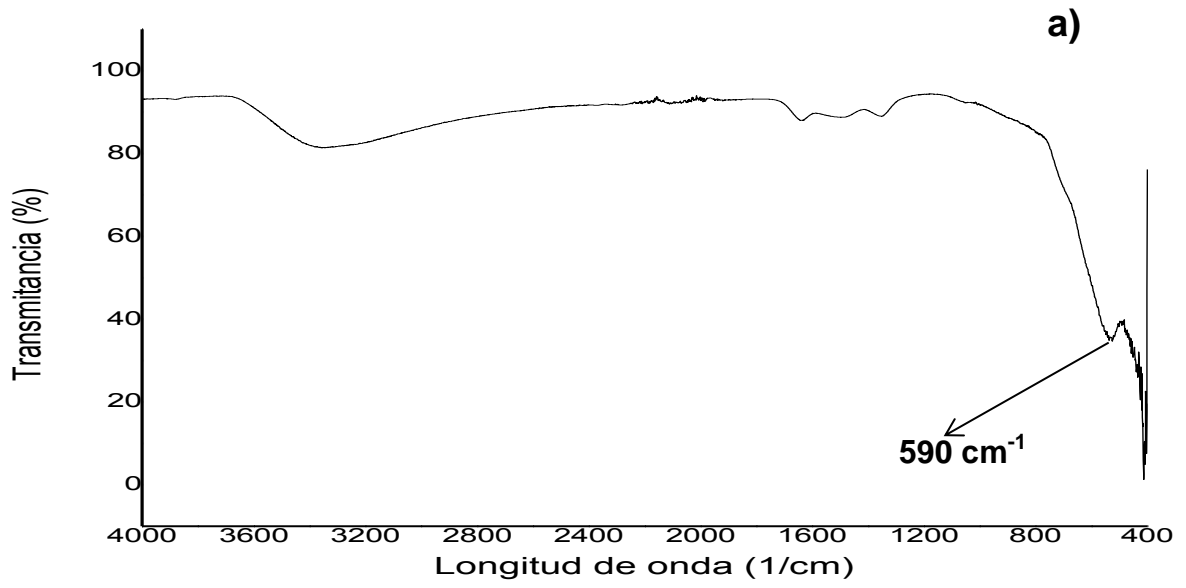


Figura 4.2 Espectros Infrarrojos por Transformada de Fourier a) Fe₂O₃, b) Grafeno/Fe₂O₃.

4.2 Cuantificación de arsénico por Espectrofotometría de Absorción Atómica con Horno de Grafito

En esta parte del trabajo de investigación se presentan los resultados del método analítico utilizado para la cuantificación de As en el agua, posterior a su tratamiento con las NPs. Así como las condiciones del programa térmico elegido bajo el cual se llevaron a cabo los análisis, dicho programa se muestra en la Tabla 4.1

Tabla 4.1 Programa térmico para la determinación de As mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica con Horno de Grafito.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa de calentamiento (s)	Permanencia (s)	Tipo de gas
Secado	90	10	5	Inerte
Calcinado	100	25	10	Inerte
1 ^{ra} pirolisis	800	15	10	Inerte
2 ^{da} pirolisis	800	1	1	Ninguno
Atomización	2 300	1	0.8	Ninguno
Limpieza	2 400	1	1	Inerte

Con la finalidad de optimizar las condiciones instrumentales y la corrección de interferencias espectrales, se utilizó como modificador químico NiNO_3 . La adición de dicho modificador permite reducir la volatilidad de las muestras que contienen al analito, así como estabilizar su comportamiento en el tubo de grafito, lo que incrementa su señal, es decir, mejora la sensibilidad, además de permitir el uso de temperaturas de pirolisis más elevadas (Muñoz, 2014). Se estudió la variación de la señal analítica en función de cantidades crecientes de modificador, observando que al aumentar la cantidad la señal analítica se estabilizó. El modificador se añadió inyectando 4 μL de disolución de NiNO_3 en el atomizador, junto con 20 μL de muestra.

Como primer paso para llevar a cabo la cuantificación del analito en las muestras, se obtuvo una curva de calibración promedio (Figura 4.3) la cual presenta un coeficiente de correlación (R^2) de 0.9992, valor que refleja su buen ajuste lineal.

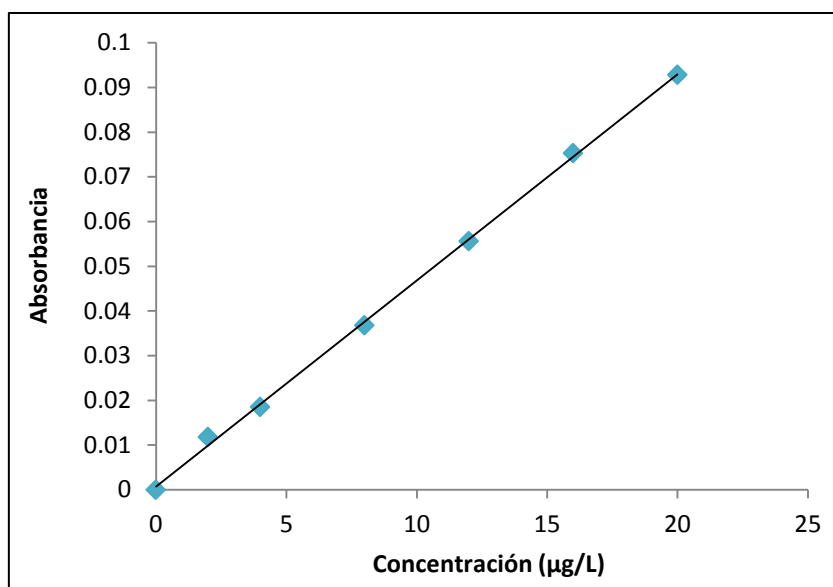


Figura 4.3 Curva de calibración promedio.

La regresión de la curva de calibración muestra que los resultados experimentales se ajustan a un modelo lineal y describe la relación estadísticamente significativa que existe entre absorbancia y concentración en el rango que va de 0 a 20 µg/L para un nivel de confianza del 99%. La ecuación de calibración que ajusta el modelo para la matriz estudiada es la siguiente:

$$y = 0.0046x + 0.0007$$

4.3 Estudio de adsorción

El empleo de superficies sólidas para la eliminación de metales pesados en aguas residuales es muy frecuente actualmente. La caracterización de los procesos de adsorción implica, al menos, la evaluación de las características cinéticas, así como un estudio del equilibrio de distribución, los cuales pueden estudiarse mediante el planteamiento de distintos modelos matemáticos en los que se relaciona la concentración de la especie adsorbida con el tiempo de retención (Álvarez *et al.*, 2003).

A continuación se muestra la relación gráfica entre la concentración de As y el tiempo de adsorción, el estudio se realizó con ambas NPs a cuatro concentraciones iniciales de As (0.25, 0.75, 1.5 y 2 mg/L), dosis de NPs de 1 g/L, velocidad de agitación de 100 y 300 rpm con tiempos de muestreo de 0.5, 1, 2, 3, 4 y 5 horas. En el caso del Fe₂O₃ (Figura 4.4) se observa que para ambas velocidades de agitación, la primera media hora de contacto corresponde a una etapa de adsorción rápida; posteriormente, la tasa de adsorción disminuye. En general, se puede decir que la intensidad de agitación no causa un efecto notable en la adsorción.

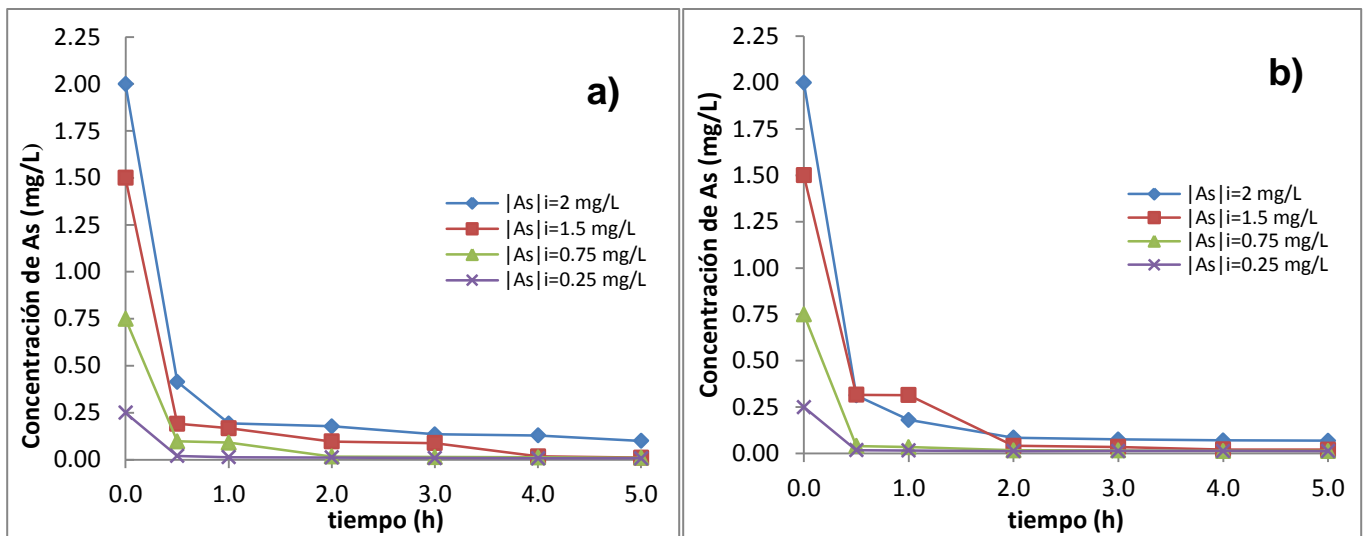


Figura 4.4 Relación entre concentración de As y tiempo de adsorción para el Fe_2O_3
a) 100 rpm; b) 300 rpm.

En la Figura 4.5 se muestra el proceso de adsorción con el Grafeno/ Fe_2O_3 . En donde, las tasas de adsorción son paulatinas comparadas con las obtenidas por el Fe_2O_3 , en especial a una velocidad de agitación de 100 rpm. Adicional a ello, se observa que a 300 rpm la adsorción es mayor al trabajar con una concentración inicial de As de 2 mg/L.

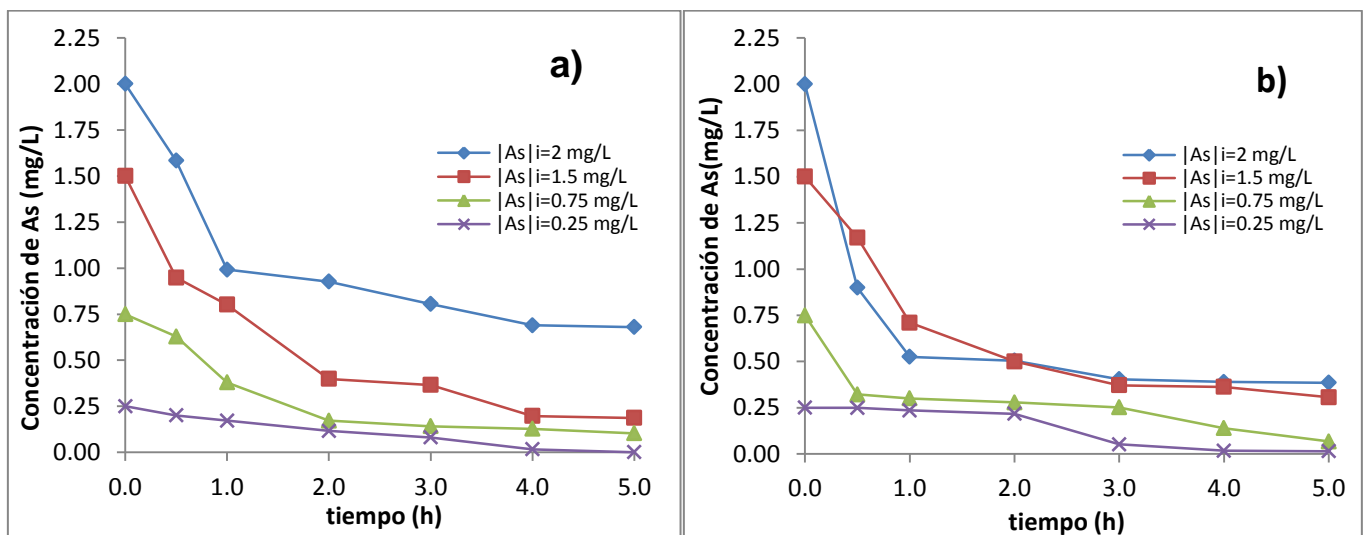


Figura 4.5 Relación entre concentración de As y tiempo de adsorción Grafeno/ Fe_2O_3
a) 100 rpm; b) 300 rpm.

Con respecto a la velocidad de agitación, para ambas NPs se cumple que a una concentración inicial de As de 2 mg/L y velocidad de agitación de 300 rpm, la concentración residual de As es menor que a 100 rpm (ver Anexo 1). De igual manera, se observa que con el aumento de la concentración inicial de As, la concentración residual tiende a ser constante a menor tiempo de

contacto, lo cual se puede atribuir a la disminución de sitios activos, aproximándose a la saturación de la superficie de las NPs.

En la Tabla 4.2 se muestra el tiempo de contacto con el que se alcanza una concentración residual de As igual o menor al límite permisible establecido en la NOM-014-CONAGUA-2003 (0.025 mg/L); o en su defecto, la concentración residual obtenida a un tiempo de contacto de 5 horas. Como se observa, para el Fe₂O₃ dicho valor se alcanza para las concentraciones iniciales de As de 0.25, 0.75 y 1.5 mg/L a ambas velocidades de agitación con tiempos de contacto por debajo de las 4 horas. En el caso del Grafeno/Fe₂O₃ la concentración residual que entra dentro del límite establecido por la NOM solo se obtiene a una concentración inicial de As menor o igual a 0.25 mg/L con un tiempo de contacto inferior a 4 horas.

Tabla 4.2 Concentración residual de As a velocidad de agitación de 100 y 300 rpm.

As _i (mg/L)	As _{residual} (mg/L) Fe ₂ O ₃		t _{contacto} (h)	As _{residual} (mg/L) Grafeno/Fe ₂ O ₃		t _{contacto} (h)
	100 rpm	300 rpm		100 rpm	300 rpm	
0.25	0.0207	0.0176	0.5	0.0166	0.0173	4
0.75	0.0167	0.0169	2	0.1034	0.0679	5
1.5	0.0179	0.0218	4	0.1870	0.3067	5
2.0	0.1004	0.0693	5	0.6800	0.3856	5

4.3.1 Cinéticas de adsorción

La adsorción de una especie química en una fase sólida ocurre como consecuencia de las interacciones entre la superficie activa de las partículas sólidas y el adsorbato. Este fenómeno está limitado por la velocidad de transferencia de masa entre el seno del fluido y la superficie del adsorbente. Por ello, es importante conocer la etapa que controla la cinética de adsorción, las cuales se mencionan a continuación (López, 2013):

a) *Difusión y/o convección*: transporte del adsorbato desde el seno de la disolución hasta la película líquida que rodea al adsorbente (capa límite). El transporte se puede llevar a cabo por convección, difusión o migración.

b) *Transferencia del soluto a través de la película líquida y su adsorción en la superficie del adsorbente*: el adsorbato atraviesa la película líquida (capa límite) hasta llegar a la superficie externa del adsorbente.

c) *Difusión porosa*: difusión del adsorbato dentro de los poros del adsorbente.

La cantidad de As adsorbido en función del tiempo se puede calcular a partir de la fórmula 4.1

$$Q_t = \frac{C_0 - C_t}{W} V \quad (4.1)$$

donde

Q_t : cantidad de As adsorbido en las NPs en un tiempo t (mg/g)

C_0 : concentración inicial de As en la disolución (mg/L)

C_t : concentración de As en la disolución en un tiempo t (mg/L)

V : volumen de la disolución acuosa (L), en este caso 0.5 L

W : dosis de nanoadsorbentes (g) utilizada para la adsorción, en este caso 1 g

Los estudios cinéticos en este trabajo se realizaron a temperatura ambiente, con una dosis de NPs de 1g/L y cuatro concentraciones iniciales de As (0.25, 0.75, 1.5 y 2 mg/L), a dos velocidades de agitación (100 y 300 rpm). En la Tabla 4.3 se muestra la cantidad de As adsorbido (Q_t) obtenido a las 5 horas de contacto, dicha Q_t se representa en la Figura 4.6, confirmando que la adsorción de As aumenta con respecto al tiempo de contacto y la concentración inicial de As.

Tabla 4.3 Cantidad de arsénico adsorbido en las NPs a cinco horas de contacto.

As _i (mg/L)	Q _t (mg/g) Fe ₂ O ₃		Q _t (mg/g) Grafeno/Fe ₂ O ₃	
	100 rpm	300 rpm	100 rpm	300 rpm
0.25	0.1214	0.1188	0.1247	0.1173
0.75	0.3700	0.3682	0.3233	0.3411
1.5	0.7447	0.7395	0.6565	0.5967
2.0	0.9498	0.9654	0.6600	0.8072

Para el Fe₂O₃ a 100 rpm (Figura 4.6a) la cantidad de As adsorbido comienza a estabilizarse a partir de la primer hora de contacto, y a 300 rpm (Figura 4.6b) a partir de la segunda hora. Se puede concluir que la velocidad de agitación no influye de manera determinante en el proceso, ya que no se observan diferencias significativas entre las velocidades de agitación estudiadas. Con respecto al Grafeno/Fe₂O₃ (Figura 4.6c y 4.6d), el equilibrio en la cantidad de As adsorbido se da a partir de la cuarta hora, lo que refleja menor eficiencia en comparación con el Fe₂O₃. Se observa que en el caso del Grafeno/Fe₂O₃ la velocidad de agitación influye de manera notable, obteniendo mayor adsorción a 300 rpm.

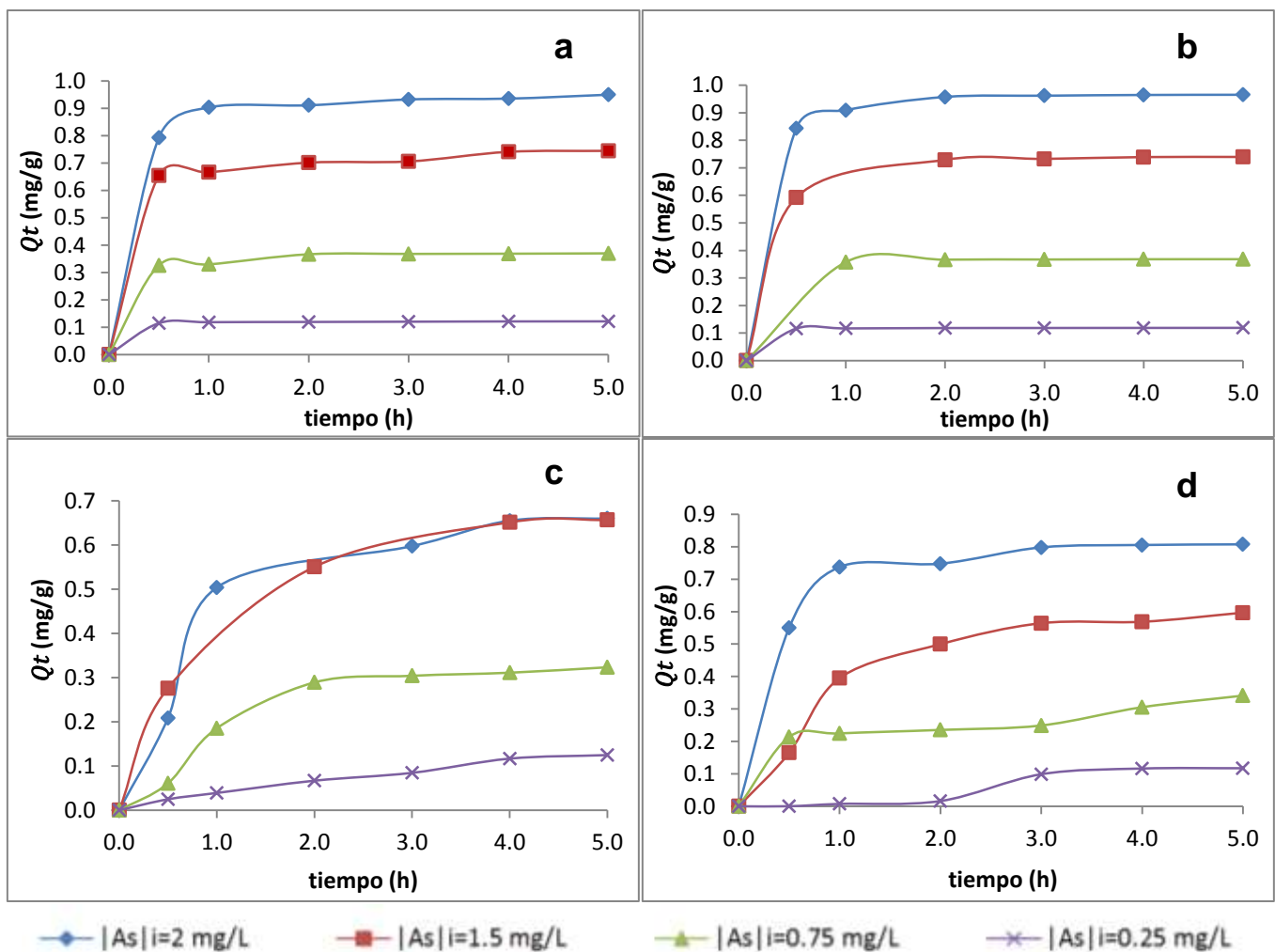


Figura 4.6 Cantidad de As adsorbido en función del tiempo a) Fe₂O₃ a 100 rpm; b) Fe₂O₃ a 300 rpm; c) Grafeno/Fe₂O₃ a 100 rpm; d) Grafeno/Fe₂O₃ a 300 rpm.

Existen diversos modelos cinéticos que permiten evaluar los datos experimentales correspondientes a un proceso de adsorción sólido-líquido, en este trabajo se decidió estudiar la respuesta del proceso a dos de ellos: modelo de pseudo-primer orden y modelo de pseudo-segundo orden.

4.3.1.1 Modelo de pseudo-primer orden

Este modelo responde a una cinética de pseudo-primer orden, fue utilizado por Lagergren *et al.*, 1898, basándose en la expresión 4.2, la cual describe la capacidad de adsorción del sólido.

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_r(Q_e - Q_t) \quad (4.2)$$

donde

Q_t : cantidad de As adsorbida en un tiempo t (mg/g)

Q_e : cantidad máxima de As adsorbida (mg/g)

k_r : constante de velocidad del proceso de adsorción (h^{-1})

t: tiempo de adsorción (h)

La forma integrada de la ecuación (4.2) está representada por la expresión 4.3

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - k_r t \quad (4.3)$$

La representación gráfica de $\log(Q_e - Q_t)$ frente al tiempo (t), se ajusta a una línea recta si los datos experimentales se ajustan a este modelo. A partir de dicha representación es posible deducir los valores numéricos de los parámetros cinéticos Q_e y K_r . Como se observa en la Figura 22, tanto para el Fe_2O_3 como para el Grafeno/ Fe_2O_3 los datos experimentales no presentan un buen ajuste lineal al modelo a las velocidades de agitación estudiadas (100 y 300 rpm).

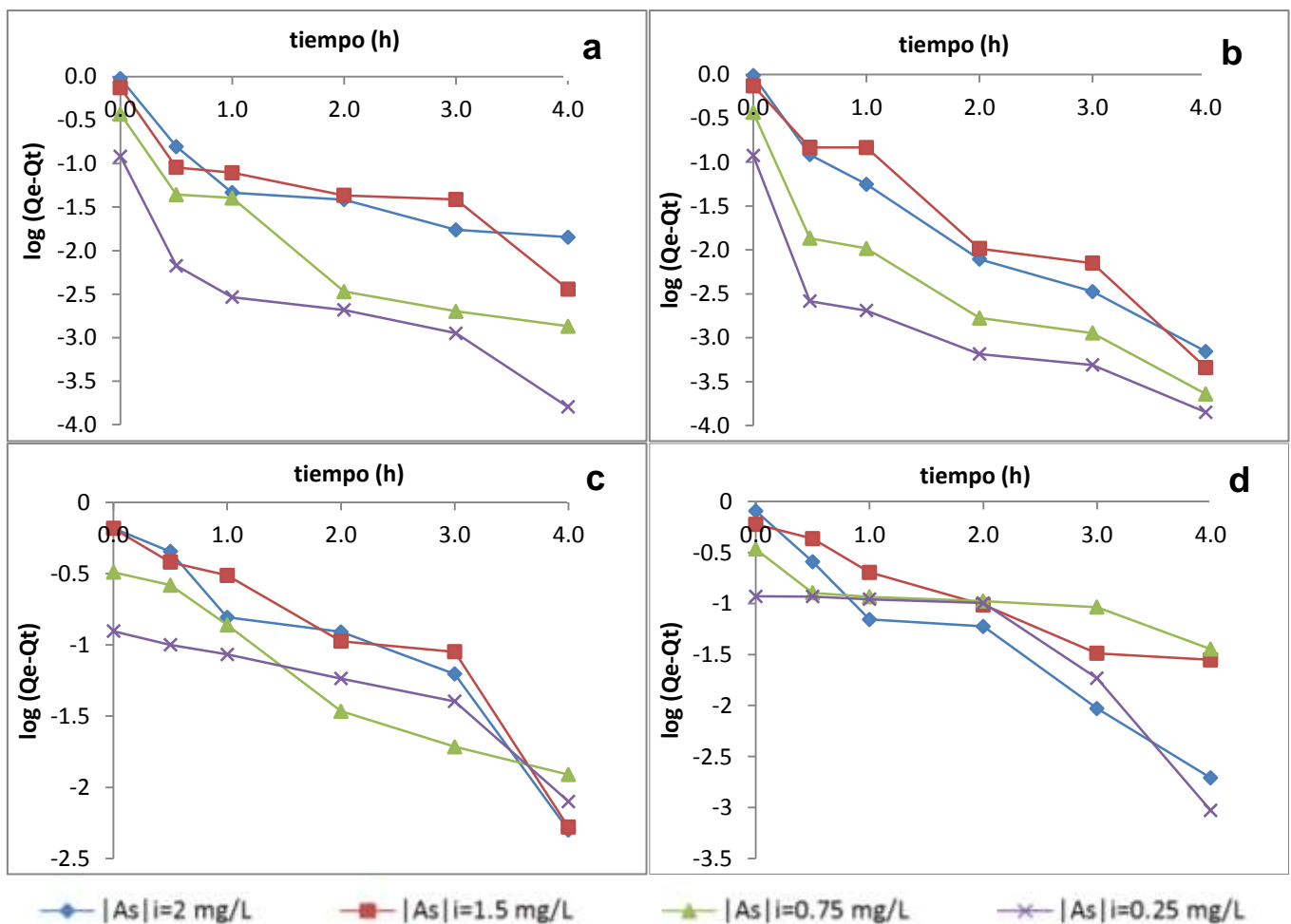


Figura 4.7 Modelo de pseudo-primer orden a) Fe_2O_3 a 100 rpm; b) Fe_2O_3 a 300 rpm; c) Grafeno/ Fe_2O_3 a 100 rpm; d) Grafeno/ Fe_2O_3 a 300 rpm

En la Tabla 4.4 se muestra el valor de la cantidad máxima de As adsorbido (Q_e) y de la constante de velocidad (k_r), para cada una de las NPs a las diferentes concentraciones iniciales

de As y ambas velocidades de agitación (100 y 300 rpm), deducidos a partir de las ecuaciones de las rectas presentadas en la Figura 4.7. El comportamiento de los resultados frente a este modelo presenta poca linealidad, obteniendo valores de R^2 por debajo de 0.9650, por lo que no sería preciso decir que el proceso de fisisorción sea el mecanismo dominante.

Tabla 4.4 Constantes del modelo cinético de pseudo-primer orden.

NPs	As _i (mg/L)	Velocidad de agitación					
		100 rpm			300 rpm		
		K _r (h ⁻¹)	Q _e (mg/g)	R ²	K _r (h ⁻¹)	Q _e (mg/g)	R ²
Fe ₂ O ₃	0.25	0.5619	0.0299	0.8283	0.5665	0.0172	0.7517
	0.75	0.5849	0.1426	0.8833	0.6725	0.0800	0.8656
	1.5	0.4414	0.3333	0.8316	0.7414	0.5661	0.9607
	2	0.3925	0.3092	0.7827	0.7252	0.4133	0.9569
Grafeno/Fe ₂ O ₃	0.25	0.2648	0.1511	0.8757	0.4813	0.2586	0.7742
	0.75	0.3857	0.3196	0.9610	0.1818	0.2284	0.7986
	1.5	0.4593	0.7945	0.8868	0.3569	0.5429	0.9635
	2	0.4680	0.7266	0.9063	0.6041	0.5208	0.9613

4.3.1.2 Modelo de pseudo-segundo orden

De acuerdo a *Ho et al., 1998*, este modelo se basa en la capacidad de adsorción al equilibrio, ajustándose bien a un mecanismo de retención sobre superficies sólidas de naturaleza heterogénea, está representado por la ecuación 4.4

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_r(Q_e - Q_t)^2 \quad (4.4)$$

donde

Q_t: cantidad de As adsorbido en un tiempo t (mg/g)

Q_e: cantidad máxima de As adsorbido (mg/g)

k_r: constante de velocidad del proceso de adsorción (g/mg · h)

t: tiempo de adsorción (h)

La expresión 4.5 representa la forma linealizada de este modelo

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_r Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (4.5)$$

En la Figura 4.8 se presenta el análisis gráfico del cociente de t/Q_t frente al tiempo para el Fe₂O₃, en donde se observa que los datos experimentales se ajustan perfectamente a una línea recta, sin presentar diferencias significativas debidas a la velocidad de agitación aplicada.

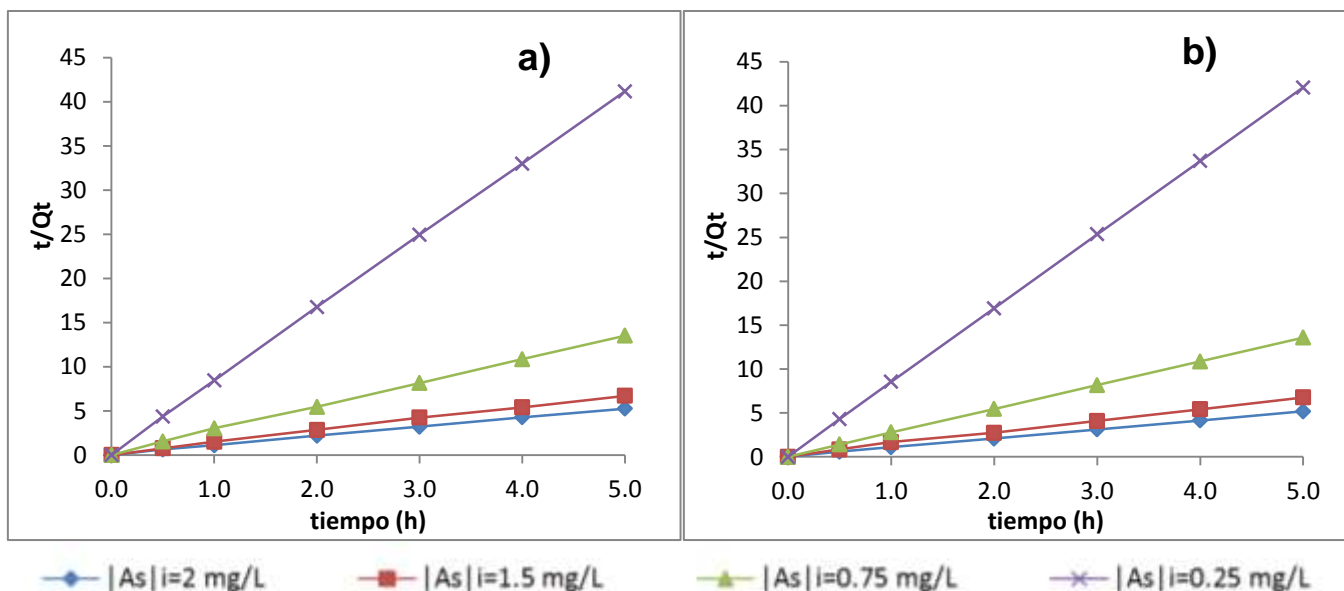


Figura 4.8 Modelo de pseudo-segundo orden para el Fe₂O₃ a) 100 rpm; b) 300 rpm

A partir de la ecuación de la recta es posible deducir el valor de la constante de velocidad (k_r); y la cantidad máxima de As adsorbido (Q_e). En la Tabla 4.5 se muestran los valores obtenidos al utilizar Fe₂O₃, en donde se observa que el modelo de pseudo-segundo orden se cumple para todo el intervalo de tiempo de adsorción estudiado (0 - 5 horas). Los puntos representados se ajustan al modelo lineal, obteniendo valores de R^2 por arriba de 0.9980, lo cual sugiere que la quimisorción constituye el mecanismo fundamental del proceso de adsorción. Tanto k_r como Q_e presentan valores de más del doble con respecto al modelo de pseudo-primero orden.

Tabla 4.5 Constantes del modelo cinético de pseudo-segundo orden para el Fe₂O₃.

As _i (mg/L)	Velocidad de agitación (rpm)					
	100			300		
	K_r (g/mg·h)	Q_e (mg/g)	R^2	K_r (g/mg·h)	Q_e (mg/g)	R^2
0.25	350.37	0.1217	0.9999	781.15	0.1190	0.9999
0.75	45.22	0.3741	0.9995	168.26	0.3692	0.9999
1.5	15.87	0.7491	0.9988	11.30	0.7574	0.9980
2	17.21	0.9542	0.9996	23.47	0.9742	0.9998

Con respecto al Grafeno/Fe₂O₃, en la Figura 4.9 podemos observar que los datos obtenidos no presentan un comportamiento totalmente lineal, particularmente a una concentración inicial de As de 0.25 mg/L a 100 rpm. Sin embargo, independientemente de la velocidad de agitación aplicada los resultados se ajustan mejor a este modelo después de la primera hora de contacto. Además de que la respuesta lineal mejora con el aumento de la concentración inicial de As.

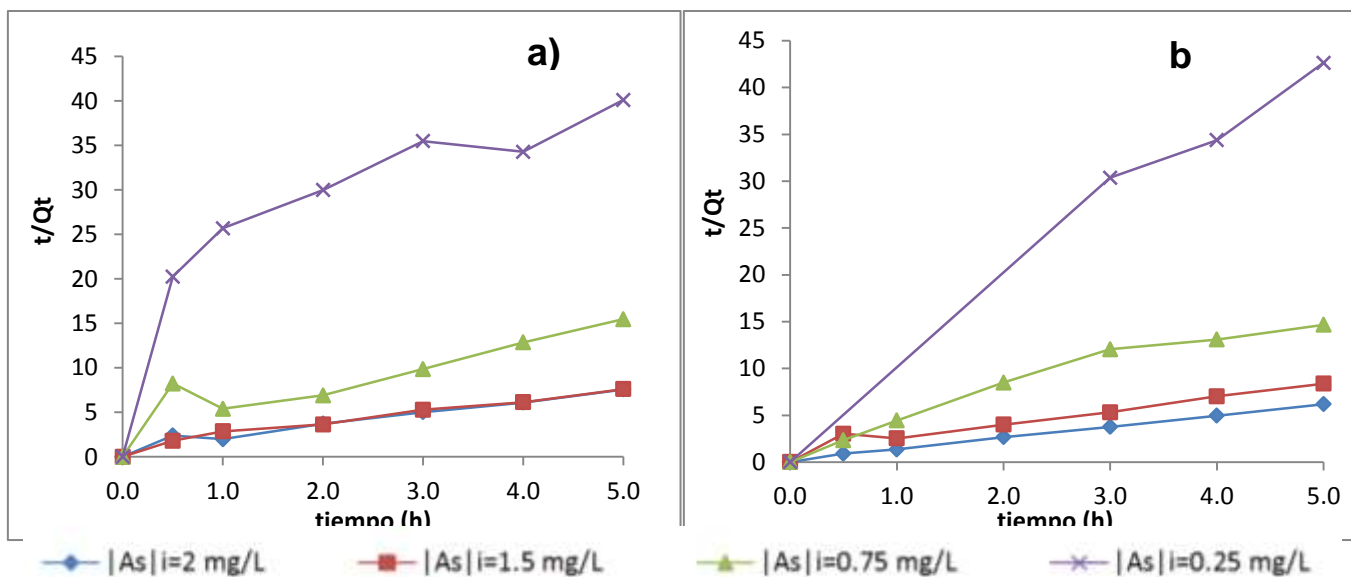


Figura 4.9 Ajuste del modelo de pseudo-segundo orden para el Grafeno/Fe₂O₃ a) 100 rpm; b) 300 rpm

En la Tabla 4.6 aparecen los valores de Q_e , K_r y R^2 deducidos a partir de las ecuaciones de las rectas de los gráficos de la Figura 24. Se observa que la linealidad (R^2) incrementa a mayor velocidad de agitación (300 rpm). A su vez, se observan valores de Q_e menores que los obtenidos con el Fe₂O₃.

Tabla 4.6 Constantes del modelo cinético de pseudo-segundo orden para el Grafeno/Fe₂O₃.

As _i (mg/L)	Velocidad de agitación					
	100 rpm			300 rpm		
	K _r (g/mg·h)	Q _e (mg/g)	R ²	K _r (g/mg·h)	Q _e (mg/g)	R ²
0.25	2.91	0.1628	0.7301	60.59	0.1170	0.9841
0.75	2.08	0.4052	0.8287	7.05	0.3351	0.9534
1.5	2.28	0.7222	0.9673	2.08	0.6761	0.9447
2	2.33	0.7311	0.9608	9.12	0.8271	0.9981

De la ecuación 4.4 es posible calcular la velocidad inicial de adsorción (v_0) a partir de la expresión 4.6

$$v_0 = K_r Q_e^2 \quad (4.6)$$

Del mismo modo, de la expresión 4.5 se puede deducir el tiempo de semiadsorción ($t_{1/2}$), como se muestra en la ecuación 4.7

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{K_r} Q_e \quad (4.7)$$

Los valores de v_0 y $t_{1/2}$ para cada una de las NPs se incluyen en la Tabla 4.7, donde se observa que en general tanto para el Fe₂O₃, como para el Grafeno/Fe₂O₃ v_0 aumenta con respecto a la

concentración inicial de As y la velocidad de agitación. A su vez, con el Fe_2O_3 se obtienen valores de v_0 más elevados que con el Grafeno/ Fe_2O_3 , lo cual se vio reflejado en las Figuras 4.8 y 4.9. Mientras que, el $t_{1/2}$ varía directamente con respecto a la concentración inicial de As e inversamente a la velocidad de agitación, obteniendo $t_{1/2}$ menores con el Fe_2O_3 .

Tabla 4.7 Valores de v_0 y $t_{1/2}$ deducidos del modelo de pseudo-segundo orden.

NPs	As _i (mg/L)	Velocidad de agitación			
		100 rpm		300 rpm	
		v_0 (mg/g·h)	$t_{1/2}$ (h ⁻¹)	v_0 (mg/g·h)	$t_{1/2}$ (h ⁻¹)
Fe_2O_3	0.25	5.19	0.0003	11.06	0.0002
	0.75	6.33	0.0083	22.93	0.0022
	1.5	8.90	0.0472	6.48	0.0670
	2	15.67	0.0554	22.27	0.0415
Grafeno/ Fe_2O_3	0.25	0.08	0.0559	0.83	0.0019
	0.75	0.34	0.1948	0.79	0.0475
	1.5	1.19	0.3168	0.95	0.3250
	2	1.26	0.3137	6.24	0.0906

4.3.1.3 Comparación de los modelos cinéticos

Con la finalidad de concluir cuál de los dos modelos cinéticos anteriormente descritos se ajusta mejor al proceso de adsorción, se enuncia lo siguiente:

1. A partir de la observación gráfica, podría deducirse que el modelo que mejor se ajusta al proceso de adsorción para ambas NPs es el de pseudo-segundo orden, ya que de manera general, el coeficiente de correlación es mayor a 0.998 y 0.985 para las el Fe_2O_3 y Grafeno/ Fe_2O_3 respectivamente, y superior al obtenido en el modelo de pseudo-primer orden, como se aprecia en la Tabla 4.8

Tabla 4.8 Comparación del rango de R^2 para los modelos aplicados.

Modelo	Rango de R^2	
	Fe_2O_3	Grafeno/ Fe_2O_3
Pseudo-primer orden	0.7517 - 0.9607	0.7742 - 0.9635
Pseudo-segundo orden	0.9998 - 1.0000	0.9868 - 0.9993

2. En la Tabla 4.9 se muestra la comparación de Q_e obtenida para los modelos cinéticos estudiados en el intervalo completo de tiempo (0 - 5 horas), observando que a excepción

de los resultados obtenidos para el Grafeno/Fe₂O₃ en el modelo de pseudo-primer orden, se cumple que a 300 rpm se obtiene mayor adsorción. Otra comparativa importante, es que la Q_e para el modelo de pseudo-primer orden se alcanza a una concentración inicial de As de 1.5 mg/L. Mientras que, para el modelo de pseudo- segundo orden se alcanza a una concentración inicial de 2 mg/L, presentando un mejor ajuste bajo las condiciones de estudio impuestas.

Tabla 4.9 Comparación de Q_e obtenida para los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden.

NPs	Modelo	Q _e (mg/g)	
		100 rpm	300 rpm
Fe ₂ O ₃	Pseudo-primer orden	0.3333	0.5661
	Pseudo-segundo orden	0.9542	0.9742
Grafeno/ Fe ₂ O ₃	Pseudo-primer orden	0.7945	0.5429
	Pseudo-segundo orden	0.7311	0.8271

En conclusión, el modelo de pseudo-segundo orden es el que describe de manera más precisa el comportamiento para ambas NPs, en especial para el Fe₂O₃ el cual presenta un ajuste completamente lineal.

4.3.2 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción son requisitos básicos para el diseño de sistemas de adsorción. Estos datos proporcionan información sobre la capacidad del adsorbente o la cantidad requerida de este, para la eliminación de una unidad de masa de contaminante a temperatura constante (López, 2013). Los datos experimentales se estudiaron bajo dos modelos de isotermas: Langmuir y Freundlich. Estas isotermas se realizaron a una concentración inicial de As de 2 mg/L, con el propósito de observar la influencia de la dosis de NPs a la concentración inicial de As más elevada (2 mg/L) utilizada en este trabajo y a una velocidad de agitación de 300 rpm.

4.3.2.1 Isoterma de Langmuir

El modelo de *Langmuir (1918)*, considera que la adsorción máxima está limitada a la formación de una monocapa, dicha adsorción se lleva a cabo en sitios determinados. Es decir, está localizada y todos los sitios son equivalentes; la energía de adsorción es constante y no existe transmigración de adsorbato en el plano de la superficie ni interacción entre moléculas vecinas. Este modelo está dado por la ecuación 4.9

$$Q_e = \frac{kQ_m C_e}{1 + kC_e} \quad (4.9)$$

La cual se puede linealizar de la siguiente forma (Ec. 4.10)

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{kQ_m C_e} \quad (4.10)$$

donde

Q_e : cantidad de As adsorbido por gramo de NPs (mg/g) en el equilibrio

C_e : concentración de As en la fase líquida (mg/L) en el equilibrio

Q_m : capacidad máxima de adsorción (mg/g)

k : constante de Langmuir, relacionada con la energía o entalpía de adsorción (L/mg)

En la Figura 4.10 se observa la representación gráfica de $1/Q_e$ frente a $1/C_e$, en donde se obtiene una línea recta si se cumple con este modelo, por lo que es posible deducir los valores de Q_m y b a partir de la ecuación de la recta. Los resultados se ajustan a dicho modelo obteniendo un valor de R^2 de 0.9810 y 0.9989 para el Fe_2O_3 y el Grafeno/ Fe_2O_3 respectivamente, dichos valores reflejan buena linealidad frente a este modelo, en especial para el Grafeno/ Fe_2O_3 .

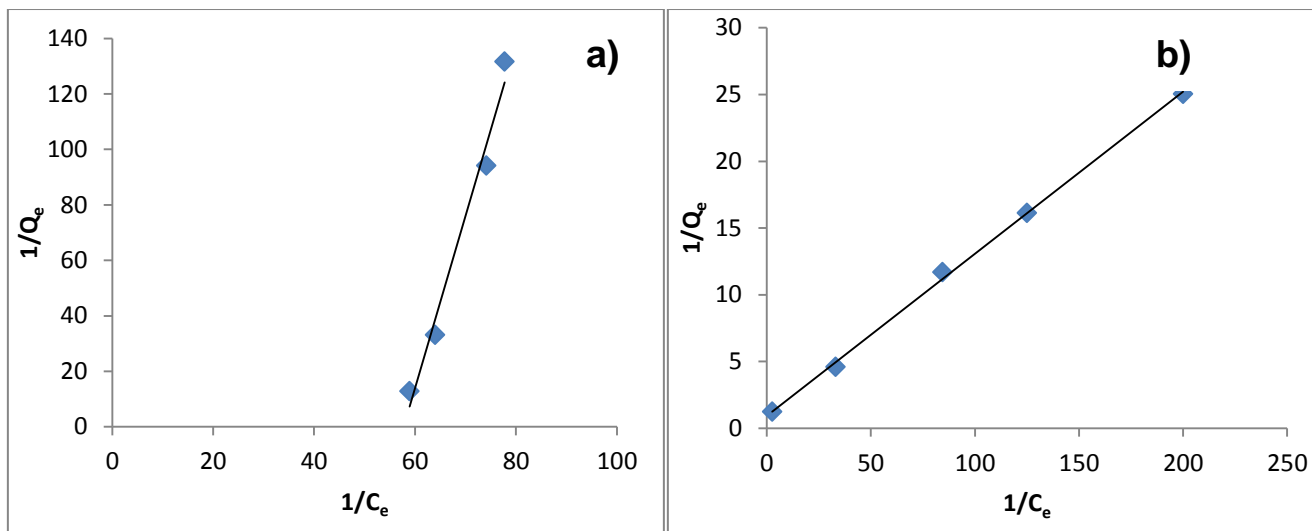


Figura 4.10 Isoterma de Langmuir a) Fe_2O_3 b) Grafeno/ Fe_2O_3 .

En la Tabla 4.10 se muestran los valores deducidos para los parámetros Q_m y K a partir del modelo de Langmuir.

Tabla 4.10 Valores deducidos correspondiente a los parámetros de la Isoterma de Langmuir.

NPs	Q_m (mg/g)	K (L/mg)	R^2
Fe_2O_3	0.161	57.83	0.9810
Grafeno/ Fe_2O_3	1.080	7.70	0.9989

Analizando la información al aplicar este modelo, se observa que para el Grafeno/Fe₂O₃ se obtiene un factor de correlación mayor a 0.9985 lo que nos habla de la excelente linealidad que presentan los resultados ante dicho modelo. Además de obtener una capacidad de adsorción mayor. Mientras que, para el Fe₂O₃ se obtiene un coeficiente de correlación menor que para el Grafeno/Fe₂O₃. Así como menor capacidad de adsorción.

4.3.2.2 Isoterma de Freundlich

Este modelo, establecido por *Freundlich et al, 1906* es una expresión empírica que enuncia que la energía de adsorción disminuye logarítmicamente al aumentar la fracción de la superficie ocupada, y que la adsorción es siempre de naturaleza física (*López, 2004*). Freundlich coincide con la hipótesis de Langmuir cuando se refiere a la adsorción en monocapa; y admite la posibilidad de interacción entre las moléculas adsorbidas, lo cual significa que no todos los sitios activos son equivalentes y por lo tanto, la energía de adsorción es heterogénea. La ecuación 4.11 representa el modelo de Freundlich:

$$Q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (4.11)$$

La cual, al aplicar logaritmos proporciona la forma lineal ecuación 4.12

$$\log Q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4.12)$$

donde

Q_e : cantidad de As adsorbido por gramo de NPs (mg/g) en el equilibrio

C_e : concentración de As en la fase líquida (mg/L) en el equilibrio

k_F : constante de Freundlich (mg/g), relacionada con la capacidad de adsorción

$1/n$: intensidad de adsorción

Los valores de los parámetros K_F y $1/n$ se obtienen de la representación gráfica del $\log Q_e$ frente al $\log C_e$, cuando los datos experimentales se ajustan al modelo lineal. En la Figura 4.11 se observa que tanto el Fe₂O₃ como el Grafeno/Fe₂O₃ presentan un comportamiento con tendencia lineal a este modelo. Sin embargo, este ajuste presenta menos linealidad en comparación con el modelo de Langmuir con respecto al Grafeno/Fe₂O₃.

Los valores de K_F y n deducidos del modelo de Freundlich se muestran en la Tabla 4.11.

Tabla 4.11 Valores deducidos correspondiente a los parámetros de la Isoterma Freundlich.

NPs	K_F (mg/g)	n (L/mg)	R^2
Fe ₂ O ₃	13.308	0.12	0.9873
Grafeno	1.76	1.46	0.9764

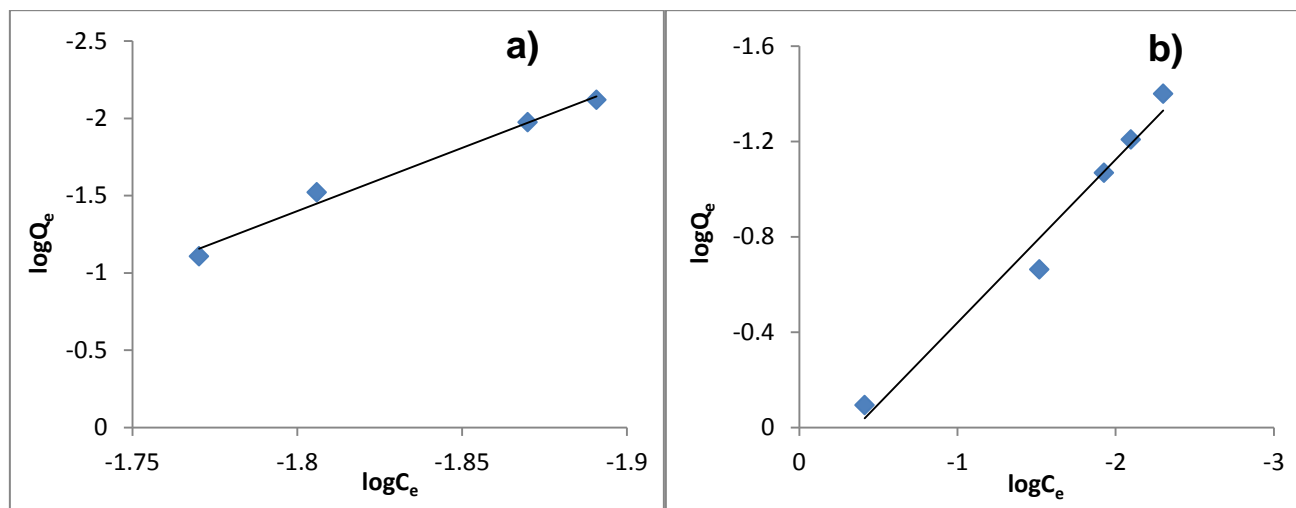


Figura 4.11 Isotherma de Freundlich a) Fe_2O_3 b) Grafeno/ Fe_2O_3 .

En cuanto al valor de K_F se obtiene un valor mayor para el Fe_2O_3 que para el Grafeno/ Fe_2O_3 , lo que denota la capacidad de adsorción de dichas NPs; ya que de acuerdo a la literatura, cuanto mayor sea la constante K_F , mayor será la capacidad de adsorción del adsorbente (Rodríguez, 2008). El valor de n está relacionado con la distribución de los iones unidos a los sitios activos en la superficie del nanoadsorbente. Valores de n mayores que la unidad como el obtenido en el caso del Grafeno corroboran que los iones de As presentes son favorablemente adsorbidos bajo las condiciones experimentales impuestas.

4.3.2.3 Comparación de las Isothermas de adsorción

Realizando la comparación de estos dos modelos de adsorción y basándonos en el valor del coeficiente de correlación, el modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales es el modelo de Langmuir para el Grafeno/ Fe_2O_3 con un R^2 de 0.9989. En el caso del Fe_2O_3 presenta mayor linealidad con respecto a la isoterma de Freundlich con un valor de R^2 de 0.9873 Por lo anterior, se enuncia lo siguiente:

- El proceso de adsorción del Grafeno/ Fe_2O_3 está limitado a la formación de una única monocapa sobre la superficie del Grafeno funcionalizado. Presentando una capacidad máxima de adsorción de 1.07 mg/g. Dicha adsorción ocurre en sitios fijos de la superficie, es decir, la adsorción de As está localizada sobre los grupos funcionales unidos a la partícula.
- Con respecto al Fe_2O_3 el modelo de Freundlich presenta un valor mayor del coeficiente de correlación, lo que nos habla de la interacción entre las moléculas adsorbidas, lo cual significa que existen sitios activos con energías de adsorción heterogéneas. El elevado

valor de la constante de Freundlich indica que los iones de As se adsorben favorablemente y refleja la gran capacidad de adsorción de estas NPs.

Por medio del análisis de estos modelos se logra corroborar que se efectuó un proceso de adsorción física, debido a que no existe reacción entre las moléculas del adsorbente y las del adsorbato.

4.4 Separación y recuperación de las nanopartículas

Tomando en cuenta las propiedades físicas de las NPs, se propuso un sistema de separación del medio acuoso por medio de la aplicación de un campo magnético. Para ello, se realizaron ensayos cualitativos con imanes de ferrita, acero y neodimio. Las NPs eran atraídas por el campo magnético aplicado, permitiendo su separación del agua. Adicional a ello, se observó que las NPs tendían a precipitar, especialmente las de Grafeno/ Fe_2O_3 .

Dado que, los imanes de neodimio proporcionaron el campo magnético de mayor intensidad (1.5 T) se decidió trabajar con ellos. Minimizando el tiempo de aplicación del campo magnético, lo que se ve reflejado en la reducción de los tiempos de operación.

El sobrenadante fue sometido a filtración, con lo que se aseguró la completa eliminación de NPs y color debido a estas, logrando recuperar de manera satisfactoria las NPs. En la Figura 4.12 se muestra el sistema de operación que se siguió para llevar a cabo la separación y recuperación de ambas NPs.



**Figura 4.12 Sistema de separación y recuperación de las NPs.
Aplicación de campo magnético – Filtración – Recuperación de NPs.**

4.5 Regeneración y reutilización de las nanopartículas

Una vez separadas las NPs del medio acuoso, se prosiguió a la regeneración; lo cual hace que el proceso sea económicamente viable. El objetivo, es regenerar la capacidad de adsorción de las NPs, aprovechando su uso de forma cíclica.

El As se eluyó con NaOH acuoso, las NPs se centrifugaron y se llevaron a sequedad para posteriormente someterse al proceso de adsorción una vez más. Con la finalidad de probar la idoneidad y estabilidad de las NPs el procedimiento de regeneración y reutilización se llevó a cabo cinco veces. De acuerdo a los resultados obtenidos en las cinéticas de adsorción (ver: Sección 4.3.1) se decidió utilizar en los cinco ciclos una concentración inicial de As de 1.5 mg/L, dosis de NPs de 1 g/L, velocidad de agitación de 300 rpm y tiempo de muestreo de 5 horas, ya que estas condiciones de operación permitieron obtener resultados de concentración de As residual comparables con el límite permisible establecido en la NOM-014-CONAGUA-2003.

Los resultados del proceso de adsorción – desorción se muestran en la Figura 4.13, en donde se presenta la cantidad de As adsorbido a las 5 horas de contacto (Q_t) versus el número de lavado. En el caso del Fe_2O_3 (Figura a), se observa que es hasta el cuarto ciclo de lavado en donde se presenta una disminución significativa en el proceso de adsorción. Mientras que en el caso del Grafeno/ Fe_2O_3 (Figura b) se aprecia mayor capacidad de adsorción después de ser desorbido y regenerado, que con el material inicialmente adquirido, disminuyendo paulatinamente y siendo hasta el quinto ciclo de lavado cuando se alcanza una capacidad de adsorción semejante al material inicial.

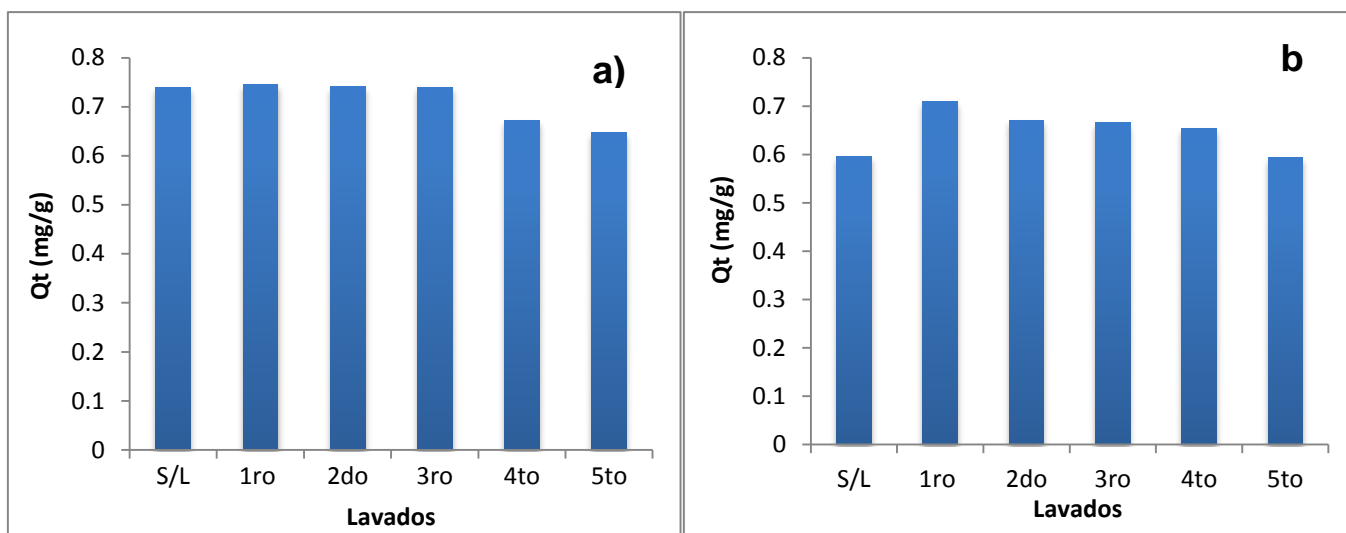


Figura 4.13 Ciclos de adsorción – desorción. $[As]_i = 1.5$ mg/L; $D_{NPs} = 1$ g/L; velocidad de agitación de 300 rpm y tiempo de contacto de 5 horas, para a) Fe_2O_3 , b) Grafeno/ Fe_2O_3 .

En la Tabla 4.12 se muestra la concentración residual de As para los ciclos de adsorción del Fe_2O_3 y del Grafeno/ Fe_2O_3 , en donde se observa que dicha concentración disminuye después del primer ciclo de adsorción – desorción para ambos casos, lo que hace referencia a una mayor adsorción. En el caso del Fe_2O_3 la concentración residual de As cumpliría aún en el

tercer ciclo con el límite permisible establecido en la NOM-014-CONAGUA-2003. Mientras que, con el Grafeno/Fe₂O₃ no se cumpliría con dicho límite. Sin embargo, se obtiene una notable disminución de la concentración residual de As después de los ciclos de regeneración con respecto a la obtenida utilizando el nanomaterial comercialmente adquirido.

En general, la superficie de las NPs adquieren grupos hidroxilo al exponerse al agua, que se unen o liberan al ion hidrogeno, dependiendo del pH de la disolución. La superficie de estos materiales muestra el comportamiento de eliminación por adsorción debido a los grupos -OH₂⁺, -OH y -OR-. Las especies de As incorporan caracteres metálicos y ligandos (O), por lo tanto, la adsorción puede proceder mediante la complejación de la superficie o el intercambio de ligandos con los grupos funcionales OH y OH₂⁺ y formaciones complejas con la esfera interior. A su vez, el aumento de la adsorción, se puede deber a la incorporación de estos mismos grupos funcionales en la superficie de los adsorbentes al reaccionar con el NaOH.

Por lo anterior, se puede decir, que el NaOH es un agente regenerante eficiente para estas NPs. Los resultados muestran que ambas NPs pueden usarse repetidamente en “n” ciclos de adsorción - desorción, obteniendo mayor eficiencia con el Fe₂O₃.

Tabla 4.12 Concentración residual de arsénico.

Lavado	As _{residual} (mg/L)	
	Fe ₂ O ₃	Grafeno/Fe ₂ O ₃
S/L	0.0209	0.3067
1ro	0.0091	0.0804
2do	0.0178	0.1600
3ro	0.0195	0.1699
4to	0.1241	0.1917
5to	0.1425	0.3122

Con respecto a los resultados obtenidos a partir del primer lavado y sucesivos, se observa que la capacidad de adsorción disminuye parcialmente para ambas NPs, presentando concentraciones residuales de As más elevadas; lo que se puede atribuir a una disminución en el número de sitios activos, aparición de aglomeraciones o, ensuciamiento y saturación de los nanoadsorbentes.

Por otro lado, cabe destacar que el As desorbido puede transformarse en productos útiles, por medio de técnicas de solidificación/estabilización, vitrificación o recuperación pirometalúrgica,

evitando así la contaminación secundaria, lo que representa una ventaja esencial con respecto a las posibles aplicaciones prácticas de estos nanomateriales.

4.6 Muestreo y caracterización del agua residual tratada

Debido a que los resultados de las pruebas mostrados hasta ahora se realizaron con agua modelo. A continuación, se presenta el análisis realizado utilizando como matriz de estudio, agua residual tratada proveniente de la planta de tratamiento del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. Dado que en una matriz de este tipo existen interferencias que no se consideran al utilizar agua modelo se monitorearon algunos parámetros fisicoquímicos de interés, como: DQO, P_T y N_T en fechas anteriores al día de muestreo (27/03/2018), con el propósito de observar su variación con respecto al tiempo. El valor de dichos parámetros se muestra en la Tabla 4.13.

Tabla 4.13 Seguimiento de parámetros del agua residual tratada muestreada.

Fecha	Parámetros		
	DQO (mg O ₂ /L)	N _T (mg/L)	P _T (mg/L)
16/01/2018	13.37	11.00	4.40
30/01/2018	20.61	16.00	5.00
13/02/2018	17.40	9.00	3.90
27/02/2018	10.30	5.00	4.80
13/03/2018	13.25	11.00	5.50
27/03/2018	13.17	11.3	4.28
Mínimo	10.30	5.00	3.90
Máximo	20.61	16.00	5.50
Promedio	14.68	10.38	4.60
Desviación estándar	3.68	3.55	0.57

Se observa que el valor de los parámetros del agua en el día de muestreo es muy cercano al valor promedio. A su vez, el valor de la desviación estándar de la concentración de P_T es pequeño, por lo que se puede considerar que la composición del agua muestreada no sufre variaciones drásticas en su composición.

El parámetro de mayor interés fue la cuantificación de la concentración de As, para la cual se obtuvo un valor de 0.0137 µg/L. Mientras que, el pH presentó un valor de 7.52.

4.6.1 Diseño de experimentos

Una vez que los factores importantes que afectan a un proceso han sido identificados, es necesario realizar ensayos adicionales para desarrollar la localización de las condiciones óptimas de dichos factores. Puesto que “óptimo” implica a menudo un mínimo o máximo, los diseños para optimización consideran por lo menos tres niveles por cada factor para poder estimar la curvatura.

El diseño experimental que se utilizó para las pruebas de adsorción de As con las NPs fue el Diseño Central Compuesto (DCC), el cual consiste en:

- Porción factorial, replica de un diseño factorial completo con puntos centrales ($n > 1$), o un diseño factorial fraccionado.
- Nivel de confianza, valores para cada factor (nivel 1 y -1) que conforman el diseño factorial.
- Puntos estrella o axiales ($+\alpha$ y $-\alpha$), localizados a una distancia (α), del nivel -1 (bajo) de un factor y a la misma distancia del nivel 1 (alto).

Mientras que cada factor empieza a variarse, los otros factores son fijados en sus valores centrales, obteniendo así, el número de ensayos correspondientes al DCC. (García, 2017, StatPoint, 2006). En este trabajo se estudió el efecto de cuatro factores (concentración inicial de As, Dosis de NPs, velocidad de agitación y tiempo de contacto), obteniendo un total de 26 ensayos. El código de identificación y el rango del valor que tomaron estos factores se presentan en la Tabla 4.14. El valor de dicho factores se obtuvo a partir de los resultados del estudio de adsorción (sección 4.3) realizado con disoluciones de agua modelo, en el que se concluyó que el Fe_2O_3 presenta mayor eficacia en la remoción de As bajo las condiciones experimentales impuestas. Detectando que al utilizar una concentración inicial de As de 1.5 mg/L, dosis de NPs de 1 g/L, velocidad de agitación de 100 rpm y tiempo de contacto menor a 4 horas, se alcanzó una concentración residual de As de 0.0179 mg/L, es decir, un valor por debajo del límite permisible de As establecido en la NOM-014-CONAGUA-2003.

Por este motivo, la aplicación analítica siguiente solo incluye el estudio con Fe_2O_3 . A su vez, el orden de los ensayos fue completamente aleatorizado, lo que aporta protección contra el efecto de variables ocultas.

Tabla 4.14 Niveles de los factores estudiados.

Factor	Código de identificación	Nivel bajo	Punto central	Nivel alto	Unidades
Concentración inicial de As	A	1.5	2.5	3.5	mg/L
Dosis de NPs	B	1.5	2.0	2.5	mg/L
Velocidad de agitación	C	150	200	250	rpm
Tiempo de contacto	D	3.0	4.0	5.0	horas

Debido a que la concentración de As presente en el agua muestreada no resulto significativa, se preparó una disolución madre de As (V) a 25 mg/L adicionando $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. A partir de ella, se realizaron las diluciones necesarias para llevar a cabo los ensayos del diseño de experimentos, con el propósito de darle tratabilidad con el Fe_2O_3 . En el Anexo 2 se presentan las condiciones bajo las que se llevaron a cabo los ensayos del diseño de experimentos. Así como, los resultados de cada uno de los parámetros monitoreados (concentración residual de As, N_T , P_T , y DQO; pH final); y las variables de respuesta estudiadas (adsorción de As y de P_T). Los resultados de las pruebas experimentales fueron sometidos al análisis estadístico en STATGRAPHICS. En la Tabla 4.15 se presenta el análisis de varianza (ANOVA) para la adsorción de As, probando la significancia estadística de cada efecto, por medio de la comparación de su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, se observa que dos factores (concentración inicial de As: A y dosis de NPs: B) tienen un valor-P menor a 0.05, lo que indica que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95.0%.

Tabla 4.15 Análisis de varianza para la adsorción de arsénico.

Factor	Suma de cuadrados	G.L.	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A	1.547720	1	1.547720	75.23	0.0000
B	0.315586	1	0.315587	15.34	0.0024
C	0.000179	1	0.000180	0.01	0.9272
D	0.000492	1	0.000493	0.02	0.8799
AA	0.000004	1	0.000004	0.00	0.9881
AB	0.003766	1	0.003767	0.18	0.6770
AC	0.000467	1	0.000468	0.02	0.8829
AD	0.000013	1	0.000013	0.00	0.9800
BB	0.020824	1	0.020824	1.01	0.3360
BC	0.042693	1	0.042694	2.08	0.1776
BD	0.025241	1	0.025241	1.23	0.2916
CC	0.000503	1	0.000504	0.02	0.8785
CD	0.000845	1	0.000845	0.04	0.8431
DD	0.000301	1	0.000302	0.01	0.9058
Error total	0.226302	11	0.020573		
Total (corr.)	2.199290	25			

El estadístico R^2 indica que el modelo, explica 89.71% de la variabilidad en la remoción. El estadístico R^2 ajustada, que resulta más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, toma un valor del 76.61%. Mientras que, el error estándar estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 0.143432 y el error medio absoluto (MAE) de 0.0629962, el cual es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW=1.42128) prueba los residuos, para determinar si hay alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos. Puesto que el valor-P (P=0.1035) es mayor que 5.0%, no hay indicación de autocorrelación serial en los residuos con un nivel de significancia del 5.0%.

En la Figura 4.14 se representa el diagrama de Pareto, el cual muestra los valores absolutos de los efectos estandarizados, desde el efecto más grande hasta el más pequeño. Los efectos estandarizados son estadísticos “t” que prueban la hipótesis nula de que el efecto es cero. El diagrama muestra una línea de referencia ubicada en 2.2, en este caso las barras que cruzan la línea de referencia son los factores A y B, que corresponden a la concentración inicial de As y a la dosis de NPs, respectivamente. Esto indica que ambos son efectos estadísticamente significativos en la remoción de As del agua residual tratada.

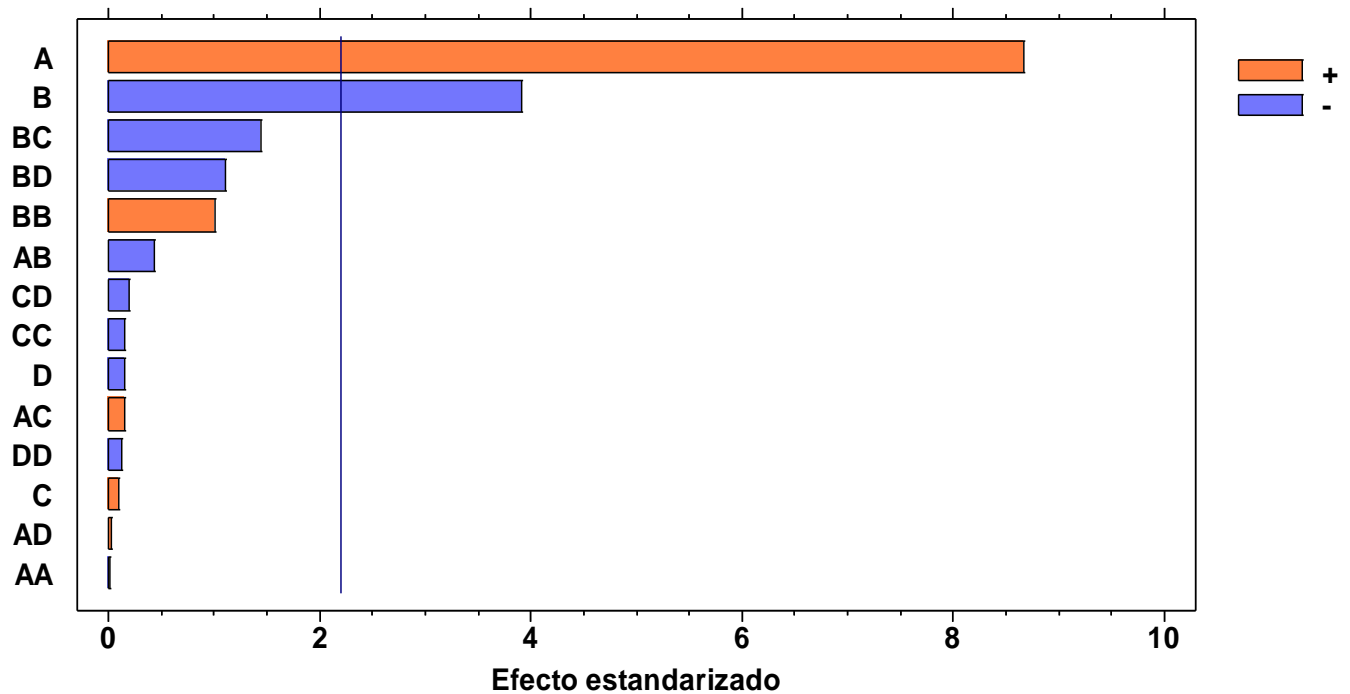


Figura 4.14 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para la remoción de arsénico.

Puesto que el diagrama de Pareto muestra el valor absoluto de los efectos, es posible determinar su magnitud, pero no cuáles de ellos aumentan o disminuyen la respuesta. Para analizar la dirección de los efectos es necesario utilizar la gráfica de probabilidad normal (Figura 4.15), la cual muestra los efectos estandarizados en relación con una línea de ajuste de distribución para el caso en que todos los efectos son cero. Los efectos positivos aumentan la respuesta cuando la configuración cambia del valor bajo del factor al valor alto. Los efectos negativos disminuyen la respuesta cuando la configuración cambia del valor bajo del factor al valor alto. Los efectos más distantes de cero en el eje X tienen mayor magnitud, por lo tanto, son más significativos estadísticamente.

En este caso el efecto del factor A (concentración inicial de As), es el más significativo y presenta un efecto estandarizado positivo, por lo que al cambiar del nivel bajo al alto, se incrementa la respuesta a la remoción As. El factor B (dosis de NPs), y su interacción con el factor C (velocidad de agitación) y D (tiempo de contacto) tienen efectos estandarizados negativos, es decir, cuando el valor de dichos factores aumentan la respuesta disminuye.

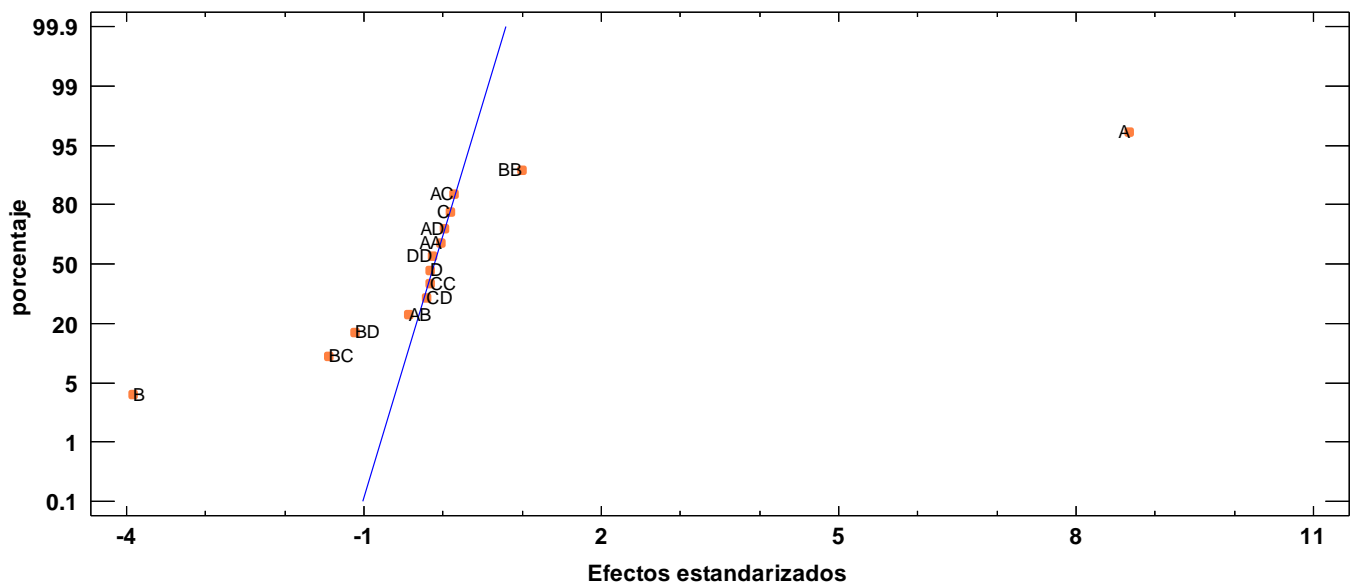


Figura 4.15 Gráfica de probabilidad normal de efectos estandarizados para la remoción de arsénico.

Una desventaja de la gráfica de probabilidad normal de los efectos estandarizados es que muestra los efectos negativos en el lado izquierdo de la gráfica y los efectos positivos en el lado derecho, por lo que resulta más complejo determinar qué efectos cambian en mayor medida la respuesta. La gráfica de normales absolutos (Figura 4.16) muestra los valores absolutos de los efectos estandarizados, desde el más grande hasta el más pequeño. Siendo más significativos

estadísticamente aquellos que se encuentran más alejados del cero, en este caso el orden de significancia decrece como se muestra a continuación:

A: concentración inicial de As > B: dosis de NPS > BC: dosis de NPs-velocidad de agitación > BD: dosis de NPs-tiempo de contacto > AB: Concentración inicial de As-dosis de NPs

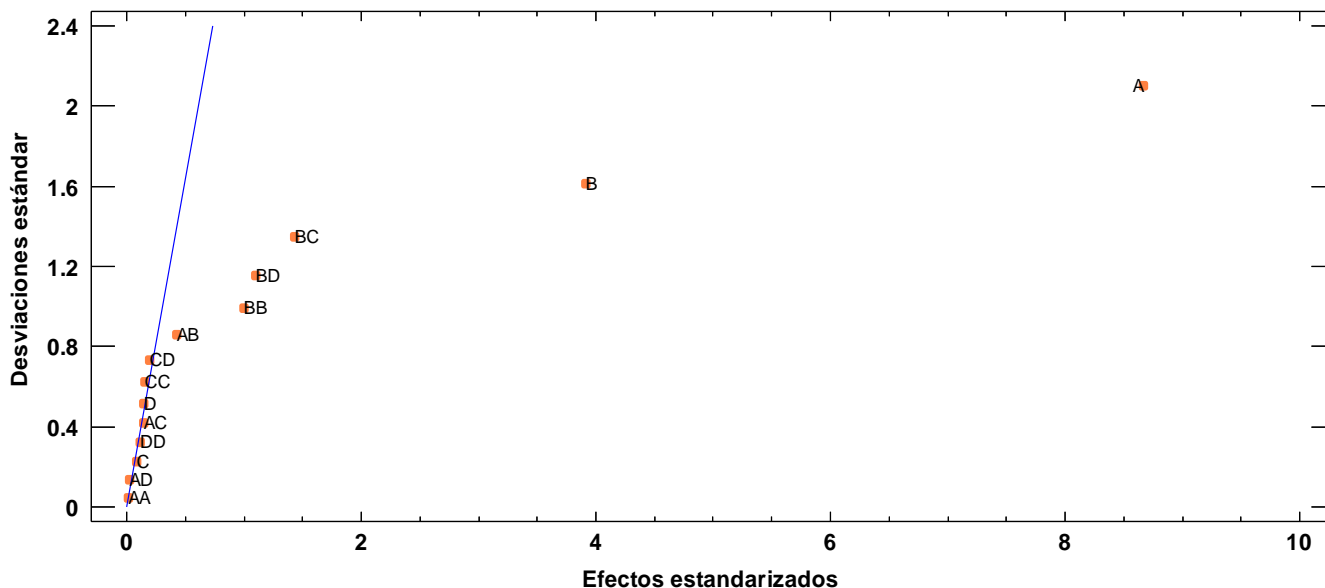


Figura 4.16 Gráfica de probabilidad normal absoluta para la remoción de arsénico.

Dado que la meta de realizar un diseño de experimentos es encontrar las condiciones óptimas, a partir de la matriz establecida para los factores en estudio, es posible obtener la combinación de los niveles que maximizan la remoción de As. En la Tabla 4.16 se muestran las condiciones del óptimo propuesto, es decir, la máxima capacidad de adsorción obtenida bajo las condiciones de estudio, para la cual se obtuvo un valor de 1.86 mg_{As}/g_{NPs}.

Tabla 4.16 Matriz de estudio, óptimo de remoción y superficie de respuesta estimada.

Factor	- α	Nivel -1	Punto central	Nivel +1	+ α	Condiciones del óptimo propuesto
Concentración inicial de As (mg/L)	0.5	1.5	2.5	3.5	4.5	4.5
Dosis de NPs (g/L)	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	1.0
Velocidad de agitación (rpm)	100	150	200	250	300	300
Tiempo de contacto (h)	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	6.0

Song et al., 2013, empleo 1 g/L de NPs de óxido de hierro, con concentraciones iniciales de As de 1 a 7 mg/L y tiempos de contacto de 24 horas, reportando una capacidad máxima de adsorción de 2.9 mg/g para As (III). Como se observa este valor está casi una unidad por arriba

del obtenido en este trabajo ($1.86 \text{ mg}_{\text{As}}/\text{g}_{\text{NPs}}$). Sin embargo, cabe destacar las diferencias en las variables de estudio, como el estado de oxidación del As y el tiempo de contacto. A su vez, en la Tabla 2.7 (sección 2.3.2.2) se observan otros estudios realizados con NPs de óxido de hierro, obteniendo en todos diferentes capacidades de adsorción, ya que esta se ve fuertemente afectada por las variables y condiciones planteadas en cada uno de los estudios.

Adicional al análisis anterior, es posible graficar la superficie de respuesta (Figura 4.17) con respecto a los factores de mayor significancia, en este caso la concentración inicial de As y la dosis de NPs, manteniendo los factores menos significativos (velocidad de agitación y tiempo de contacto) en el valor correspondiente al punto central. Se observa que el valor del óptimo propuesto se encuentra fuera de dicha superficie. Sin embargo, este gráfico permite determinar las condiciones favorables para alcanzar un óptimo de $1.53 \text{ mg}_{\text{As}}/\text{g}_{\text{NPs}}$, que se encuentra dentro de la superficie obtenida.

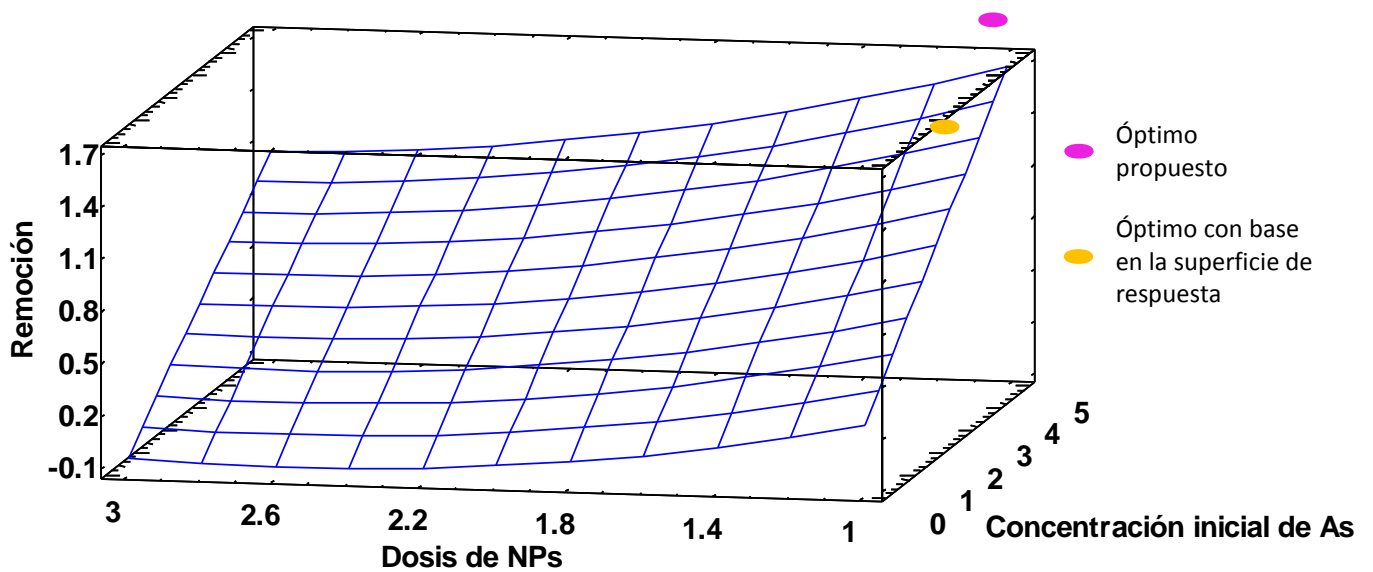


Figura 4.17 Superficie de respuesta estimada.
Velocidad de agitación=200 rpm; tiempo de contacto=4 h.

Una de las ventajas que presenta el realizar un diseño de experimentos es que permite estimar el trayecto de máximo ascenso (o descenso). En la Tabla 4.17 se muestra el trayecto, desde el centro de la región experimental actual, a través del cual la respuesta estimada cambia más rápidamente con un cambio menor en los factores experimentales. Se observa que se obtienen buenas características para ejecutar ensayos adicionales. Con el objetivo de incrementar la remoción se han generado cinco puntos cambiando la concentración inicial de As en incrementos de 1.0 mg/L .

Tabla 4.17 Camino de máximo ascenso para la remoción de As.

Concentración inicial de As (mg/L)	Dosis de NPs (mg/L)	Velocidad de agitación (rpm)	Tiempo de contacto (h)	Predicción para la remoción (mg/g)
2.5	2.0000	200	4.0	0.6022
3.5	1.7267	203	4.02	0.9399
4.5	1.3316	213	4.14	1.3932
5.5	0.7773	232	4.37	2.0843
6.5	0.0318	260	4.74	3.2120

A su vez, STATGRAPHICS permite especificar la cantidad de cambio en cualquiera de los factores, determinando cuanto tendrán que cambiar los otros factores para mantenerse en el trayecto de máximo ascenso para la adsorción. El programa también calcula la adsorción estimada en cada uno de los puntos del trayecto, con los cuales pueden compararse los resultados, en caso de realizar esos ensayos. En la Figura 4.18 se muestra la malla de superficie de respuesta para el máximo ascenso, considerando un tiempo de contacto de 4 horas. Se puede apreciar la relación que existe entre estos tres factores y la adsorción. Identificando el máximo en la relación trigonal marcada en rojo en el diagrama.

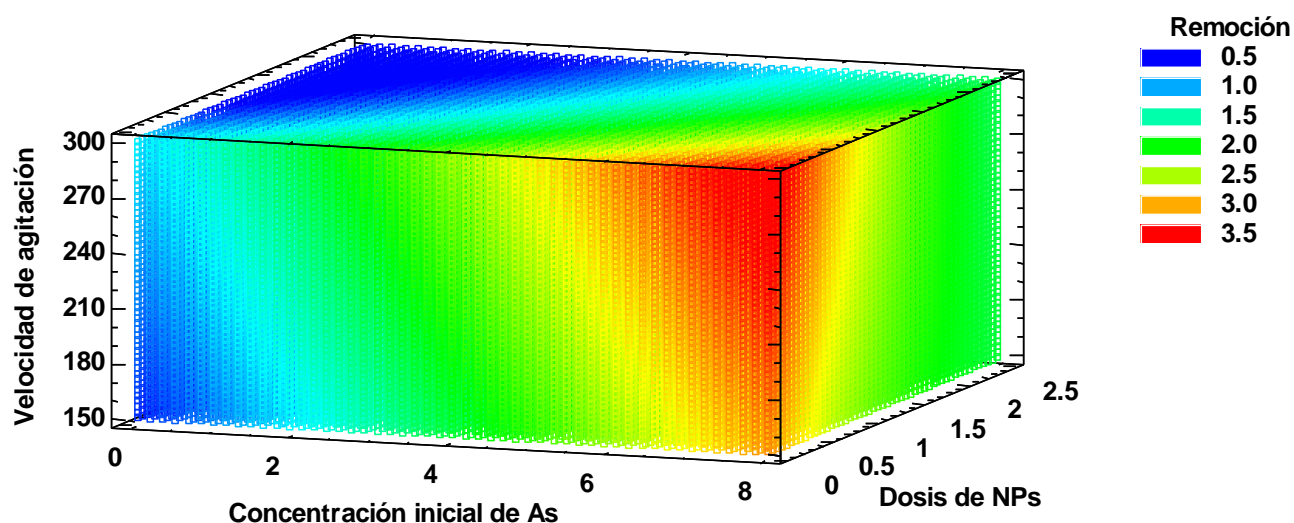


Figura 4.18 Malla de superficie de respuesta de máximo ascenso para la adsorción. Tiempo de contacto=4 h.

4.6.2 Efecto del anión coexistente

A partir del diseño experimental construido para el estudio de la remoción de As en el agua residual tratada, se monitoreo la concentración final de P_T y N_T en cada uno de los ensayos, con la finalidad de observar si el tratamiento del agua con las NPs afectaba la concentración de

estos. En la Tabla 4.18 se muestran los parámetros estadísticos obtenidos a partir de dicho seguimiento; así como, el valor inicial que presentó el agua residual tratada. Se observa que la desviación estándar de la concentración residual de P_T es pequeña lo que refleja poca dispersión de los datos obtenidos. A su vez, la concentración residual promedio presenta una diferencial de más de tres unidades con respecto a la concentración inicial, esto refleja que hubo una adsorción considerable de dicho anión.

Con respecto a la concentración residual de N_T se obtuvo un valor promedio de 10.22 mostrando una diferencia de una unidad con respecto al valor de la concentración inicial, esto refleja que no se presenta una adsorción considerable de dicho anión. El valor de la desviación estándar de este parámetro es mayor con respecto a la de P_T .

Tabla 4.18 Parámetros estadísticos de aniones coexistentes.

Parámetro	P_T (mg/L)	N_T (mg/L)
Concentración inicial	4.28	11.3
Concentración mínima residual	0.23	9.3
Concentración máxima residual	1.1	10.9
Concentración promedio residual	0.55	10.22
Desviación estándar	0.22	2.04
Diferencia de concentración (inicial – promedio residual)	3.74	1.08

Por lo anterior, se consideró al P_T como una variable de respuesta del DCC, para identificar de qué manera se comporta en relación a los cuatro factores estudiados, y determinar su efecto en la remoción de As. En la Figura 4.19 se muestra el diagrama de Pareto, en el que se observa que el único factor estadísticamente significativo en la remoción de P_T es la dosis de NPs y que al igual que en el caso de la remoción de As resulta un efecto estandarizado negativo. La concentración inicial de As resulta de los factores menos significativos. Sin embargo, cabe mencionar que este presenta un efecto positivo.

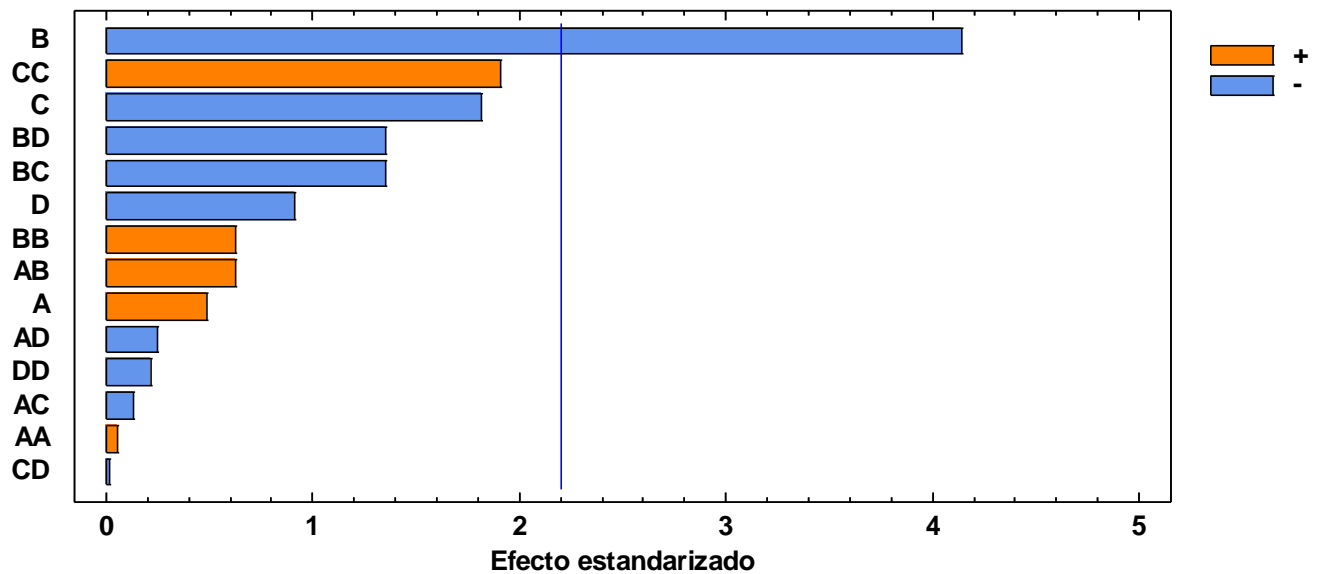


Figura 4.19 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para la remoción de fósforo total.

La Figura 4.20 representa los valores absolutos de los efectos estandarizados, observando que el más grande corresponde al factor B:dosis de NPs, seguido de C:velocidad de agitación y D:tiempo de contacto, y el más pequeño corresponde a A:concentración inicial de As.

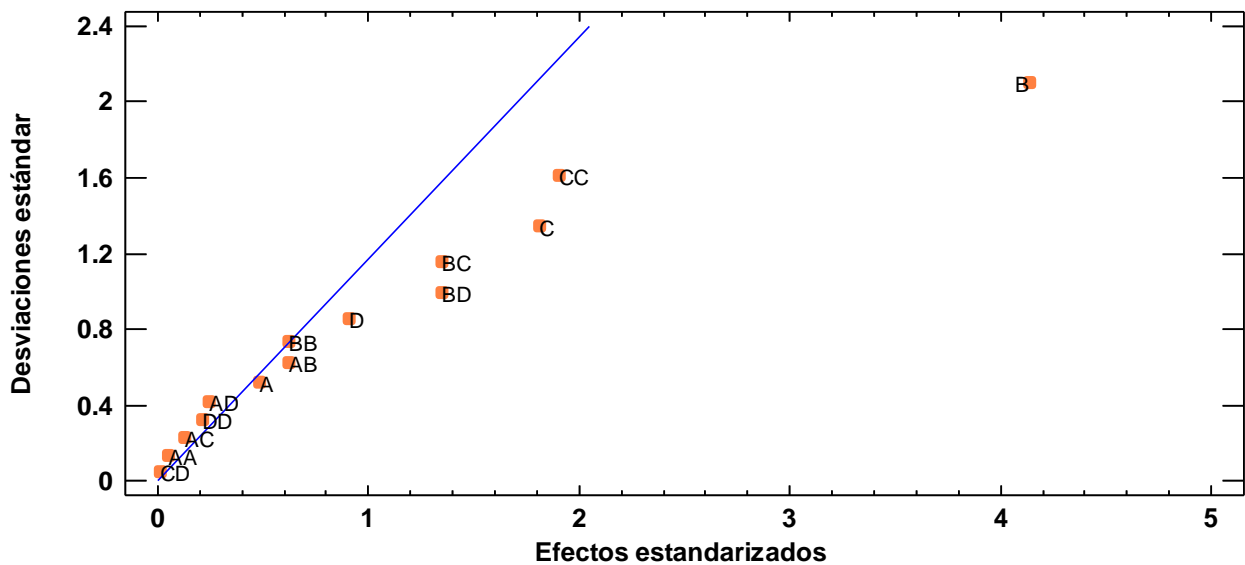


Figura 4.20 Gráfica de probabilidad normal absoluta para la remoción de fósforo total.

Al igual que en el caso del análisis de la remoción de As es posible calcular el camino de máximo ascenso para la remoción de P_T . De manera general, la Figura 4.21 muestra la malla de superficie de respuesta considerando el tiempo de contacto en el punto central (4 horas).

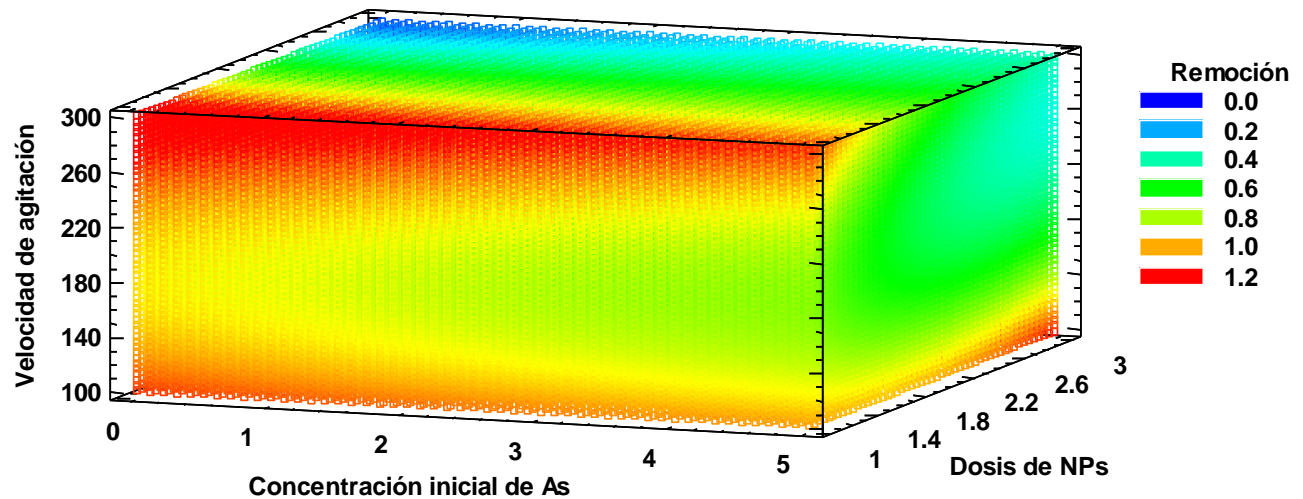


Figura 4.21 Malla de superficie de respuesta de máximo ascenso para la remoción de fósforo total; tiempo de contacto=4 h.

Con base en este análisis estadístico se observa, que si bien, el P_T es un anión coexistente, no causa interferencia considerable en la remoción de As bajo las condiciones de estudio establecidas. A su vez, se observa que las NPs adsorben eficientemente dicho anión y que a pesar de que existe una competencia por parte de ambas especies (As y P_T) por los sitios activos de las NPs, la capacidad de adsorción de estas resulta elevada, adsorbiendo ambas especies de manera satisfactoria.

5. CONCLUSIONES

- Para una concentración inicial de As de 2 mg/L se detectaron como parámetros óptimos para la remoción de As los valores mostrados en la Tabla 5.1. Obteniendo valores de As residual por debajo del límite permisible establecido en la NOM-014-CONAGUA-2003.

Tabla 5.1 Parámetros óptimos para la remoción y concentración residual de arsénico.

Nanomaterial	D _{NPs} (g/L)	t _{contacto} (h)	V _{agitación} (rpm)	pH
Fe ₂ O ₃	2	4	300	4.5
Grafeno/Fe ₂ O ₃	3	5	300	2.5

- El campo magnético aplicado de 1.5 T, seguido de un tiempo de sedimentación de 5 minutos, permitieron separar y recuperar de manera satisfactoria las NPs del medio acuoso.
- El NaOH 0.1M resulto ser un excelente agente regenerante. Dado que, después de cinco ciclos de adsorción – desorción el Fe₂O₃ mantuvo el 91% de su capacidad de adsorción inicial y el Grafeno/Fe₂O₃ un 84%.
- Por medio del análisis de los modelos cinéticos y de adsorción se seleccionó al Fe₂O₃ como nanomaterial más eficaz para el tratamiento del agua residual. Obteniendo un valor óptimo de 1.8 mg_{As}/g_{NPs} a una concentración inicial de As de 4.5 mg/L, dosis mínima de NPs de 1 g/L, velocidad de agitación de 300 rpm, pH de 4.5 y tiempo de contacto de 6 horas.
- La remoción de As con Fe₂O₃ en agua residual tratada presenta una disminución en la concentración de P_T. Sin embargo, bajo las condiciones de trabajo aplicadas el P_T no resulta una interferencia significativa. Mientras que, la concentración de N_T no figura en el proceso de remoción.

Este trabajo permitió determinar la viabilidad técnica de la aplicación de dos nanomateriales en el proceso de remoción de As de agua, evidenciando el alto potencial que estas presentan. Esto refleja la importancia del estudio de los nanomateriales como medios adsorbentes para este tipo de contaminantes. A su vez, se observó que la recuperación del material adsorbente se puede realizar de manera eficiente aprovechando sus propiedades magnéticas.

6. RECOMENDACIONES

Para este trabajo se decidió determinar el IEP de las NPs, seleccionando así el pH de trabajo. A pesar de que este parámetro nos brinda información acerca de la carga superficial del material adsorbente, se podría realizar un estudio variando el valor del pH para observar de qué manera afecta al proceso de adsorción.

Como se mostró en la sección 4.6.1, Tabla 4.17, el software STATGRAPHICS permite predecir el camino de máximo ascenso para llevar a cabo la remoción de As. A su vez, predice puntos óptimos con base a los intervalos de trabajo impuestos. Por ello, se recomienda llevar a cabo dichos ensayos y comparar los resultados con el valor predicho de adsorción.

A pesar de que las NPs se lograron separar del medio acuoso de manera eficiente, se recomienda utilizar imanes que proporcionen mayor intensidad de campo magnético, esto con la finalidad de minimizar el tiempo que se aplica, lo que conlleva a una disminución en los tiempos de operación y quizás una recuperación más eficiente.

El trabajar con muestras de agua residual tratada con concentraciones altas de As, permitiría evaluar de qué manera se ve afectada la adsorción, ya sea por el mismo ión u otras especies que puedan fungir como interferencias.

7. REFERENCIAS

- Abejón, R. and Garea, A. (2015). *A bibliometric analysis of research on arsenic in drinking water during the 1992–2012 period: An outlook to treatment alternatives for arsenic removal*. Journal of Water Process Engineering, 6, 105-119.
- Akar, T., Tosun, I., Kaynak, Z., Kavas, E., Incirkus, G. and Akar, S. T. (2009). *Assessment of the biosorption characteristics of a macro-fungus for the decolorization of Acid Red 44 (AR44) dye*. Journal of hazardous materials, 171(1-3), 865-871.
- Alam, M. S., Wu, Y., and Cheng, T. (2014). *Silicate minerals as a source of arsenic contamination in groundwater*. Water, Air and Soil Pollution, 225(11), 2201-2215.
- Álvarez Benedí, J., Bolado Rodríguez, S., Cancillo Carro, I., Calvo Revuelta, C. (2003). *Actas de las VI Jornadas sobre Investigación de la zona no saturada del Suelo*, VI. 331-338.
- Armienta María Aurora, Castro de Esparza María, López Clara, Piñeiro E. Adriana y Sassone H. Adriana (2009). *Determinación de arsénico por el método: absorción atómica-generación de hidruros-FIAS*. Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos. CYTED. 65-78.
- Arslan, B., Djamgoz, M. B. and Akün, E. (2016). *ARSENIC: A review on exposure pathways, accumulation, mobility and transmission into the human food chain*. In Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 243, 27-51. Springer, Cham.
- Basu, A., Saha, D., Saha, R., Ghosh, T. and Saha, B. (2014). *A review on sources, toxicity and remediation technologies for removing arsenic from drinking water*. Research on Chemical Intermediates, 40(2), 447-485.
- Bautista Margulis, R.G., Nevárez Moorillón, G.V., Pérez Hernández, A., RivasLucero, B.A. y Saucedo Terán, R. (2003). *Tratamiento de aguas residuales de uso agrícola en un biorreactor de lecho fijo*. Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal, 37, 157-166.
- Bellamri, N., Morzadec, C., Fardel, O. and Vernhet, L. (2018). *Arsenic and the immune system*. Current Opinion in Toxicology, 10, 60-68.
- Brammer, H. (2009). *Mitigation of arsenic contamination in irrigated paddy soils in South and South-east Asia*. Environment International, 35(6), 856-863.
- Breña Puyol Agustín Felipe y Breña Naranjo José Agustín (2007). *Disponibilidad de agua en el futuro de México*. Rev. Ciencia, 64-71.
- Cameán Rosa María y Repetto Manuel (2012). *Riesgo tóxico por metales presentes en alimentos: toxicología alimentaria*. Ed. Díaz de Santos, 330-334. Madrid.
- Campos, V., Valenzuela, C., Alcorta, M., Escalante, G. and Mondaca, M. (2007). *Isolation of Arsenic resistance bacteria from volcanic rocks of Quebrada Camarones, Parina Region, Chile*. Gayana, 71(2), 150-155.
- Casal Beiroa, P. (2015). *Síntesis de nanopartículas con propiedades adsorbentes mediante métodos de química sostenible*. Memoria de trabajo de fin de grado. Universidad de Coruña. España.
- Castro de Esparza (2004). *Remoción del arsénico en el agua para bebida y biorremediación de suelos*. International Congress Natural Arsenic in groundwaters of Latin America.
- Castro José Alberto (2006). *Arsénico*. Acta Bioquímica Clínica Latinoamericana Vol. XVI, N 1. Centro de Investigaciones Toxicológicas, Provincia de Buenos Aires, Argentina 245-264.
- Chen, W. Q., Shi, Y. L., Wu, S. L. and Zhu, Y. G. (2016). *Anthropogenic arsenic cycles: A research framework and features*. Journal of cleaner production, 139, 328-336.
- Choong, T. S., Chuah, T. G., Robiah, Y., Koay, F. G., and Azni, I. (2007). *Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview*. Desalination, 217(1-3), 139-166.

- Ciftci Deniz Tulin, Henden Emur (2015). *Nickel/nickel boride nanoparticles coated resin: A novel adsorbent for arsenic (III) and arsenic (V) removal*. Power Technology, 269, 470-480.
- CONAGUA (2009) Semarnat. *Estadísticas del Agua en México*. Edición 2008. México. Disponible en: http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones/Publicaciones/EAM_2008.pdf
- CONAGUA (2014) Semarnat. *Estadísticas del Agua en México*. Edición 2013. México. Disponible en: http://apps1.semarnat.gob.mx/dgeia/informe_resumen14/06_agua/6_1_1.html
- CONAGUA (2015). *Num3ragua Semarnat, Mexico*. <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones/Publicaciones/Numeragua.pdf>. (Acceso 3 de Julio de 2017).
- CONAGUA (2018). *Acciones y Programas. Sistema Nacional de Información del Agua (SINA) - Estadísticas del Agua en México 2017*. Disponible en: <https://www.gob.mx/conagua/acciones-y-programas/usos-del-agua>
- Córdoba Sofía (2019). *Ciclo biogeoquímico del arsénico*. Universidad Nacional de Catamarca. Disponible en: <https://edoc.pub/ciclo-del-arsenico-pdf-free.html>.
- D'Ambrosio, C. (2005). *Evaluación y selección de tecnologías disponibles para remoción de arsénico*. Memorias IV Congreso Hidrogeológico Argentino. Río Cuarto, Argentina. Vol. 25, pp. 1-11.
- Dreyer, D. R., Ruoff, R. S., and Bielawski, C. W. (2010). *From conception to realization: An historical account of graphene and some perspectives for its future*. Angewandte Chemie International Edition, 49(49), 9336-9344.
- EPA (2006). *Edition of the drinking water standards and health advisories*. Environmental Protection Agency (EPA/822-R-06-013). Washington, DC, USA.
- Farooq, U., Kozinski, J. A., Khan, M. A. and Athar, M. (2010). *Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents—A review of the recent literature*. Bioresource technology, 101(14), 5043-5053.
- Feldmann, J. and Krupp, E. M. (2011). *Critical review or scientific opinion paper: arsenosugars—a class of benign arsenic species or justification for developing partly speciated arsenic fractionation in foodstuffs?*. Analytical and bioanalytical chemistry, 399(5), 1735-1741.
- Feng, L., Cao, M., Ma, X., Zhu, Y. and Hu, C. (2012). *Superparamagnetic high-surface-area Fe₃O₄ nanoparticles as adsorbents for arsenic removal*. Journal of hazardous materials, 217, 439-446.
- Flora, S. J. (2015). *Arsenic: chemistry, occurrence, and exposure*. Handbook of Arsenic Toxicology, 1-49.
- Francisca, F. M. y Carro Pérez, M. E. (2014). *Remoción de arsénico en agua mediante procesos de coagulación-floculación*. Revista internacional de contaminación ambiental, 30(2), 177-190.
- García, Salgado Sara (2013). *Estudios de especiación de arsénico y acumulación de metales en muestras de interés medioambiental*. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, España.
- Garrido Hoyos, S., Avilés Flores, M., Ramírez Gonzalez, A., Grajeda Fajardo, C., Cardoso Zoloeta, S., y Velásquez Orozco, H. (2013). *Comparing Two Operating Configurations in a Full-Scale Arsenic Removal Plant. Case Study: Guatemala*. Water, 5(2), 834-851.
- Gillispie, E. C., Sowers, T. D., Duckworth, O. W. and Polizzotto, M. L. (2015). *Soil pollution due to irrigation with arsenic-contaminated groundwater: Current state of science*. Current Pollution Reports, 1(1), 1-12.
- Giménez, Torres Enrique (2011). *Nuevos materiales poliméricos nanoestructurados*. XIII Jornada de materiales de la Universidad Carlo III de Madrid. Universidad Politecnica de Valencia. España.
- Guerrini, Luca (2008). *Funcionalización de nanopartículas metálicas para la detección de contaminantes orgánicos persistentes mediante espectroscopía raman intensificada por superficie*. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. España.
- Gutiérrez Hernández, J. E. y Maderrey Rascón, L. E. (2013). *Los Problemas del agua y de las cuencas hidrológicas vinculados a las ciudades. Estudio de casos de las Repúblicas de México y Cuba*.

- Gutiérrez, Wing Claudia E. (2005). *Las nanopartículas: pequeñas estructuras con gran potencial*. El ININ hoy, Contacto Nuclear, 24-29.
- Hernando, Grande Antonio (2007). *Nanotecnología y nanopartículas magnéticas: la física actual en lucha contra la enfermedad*. Rev. R. Acad. Cienc. Exact. Fís. Nat., VIII Programa de Promoción de la Cultura Científica y Tecnológica, 101(2), 321-327.
- Hokkanen, S., Repo, E., Lou, S. and Sillanpää, M. (2015). *Removal of arsenic (V) by magnetic nanoparticle activated microfibrillated cellulose*. Chemical Engineering Journal, 260, 886-894
- Jain, N., and Chandramani, S. (2018). *Arsenic Poisoning-an overview*. Indian Journal of Medical Specialities. <https://doi.org/10.1016/j.injms.2018.04.006>
- Jekei, M., and Seith, R. (2000). *Comparison of conventional and new techniques for removal of arsenic in a full scale water treatment plant*. Water Supply, 18(1/2), 628-631.
- Johnston, R., Heijnen, H. and Wurzel, P. (2001). *Safe water technology*. Technologies for Arsenic Removal from Drinking Water, Matiar Manush, Dhaka, Bangladesh, 1-98.
- Jomova, K., Jenisova, Z., Feszterova, M., Baros, S., Liska, J., Hudecova, D., Rhodes, C. J. and Valko, M. (2011). *Arsenic: toxicity, oxidative stress and human disease*. Journal of Applied Toxicology, 31(2), 95-107.
- Khan, M. M. H., Sakauchi, F., Sonoda, T., Washio, M. and Mori, M. (2003). *Magnitude of arsenic toxicity in tube-well drinking water in Bangladesh and its adverse effects on human health including cancer: evidence from a review of the literature*. Asian Pacific Journal of Cancer Prevention, 4(1), 7-14.
- Kharisov, B. I., Dias, H. R., Kharissova, O. V., Jiménez-Pérez, V. M., Pérez, B. O. and Flores, B. M. (2012). *Iron-containing nanomaterials: synthesis, properties, and environmental applications*. Rsc Advances, 2(25), 9325-9358.
- Kumar, S., Nair, R. R., Pillai, P. B., Gupta, S. N., Iyengar, M. A. R., and Sood, A. K. (2014). *Graphene oxide–MnFe₂O₄ magnetic nanohybrids for efficient removal of lead and arsenic from water*. ACS applied materials and interfaces, 6(20), 17426-17436.
- Kumar, V., Talreja, N., Deva, D., Sankararamakrishnan, N., Sharma, A., and Verma, N. (2011). Development of bi-metal doped micro-and nano multi-functional polymeric adsorbents for the removal of fluoride and arsenic (V) from wastewater. *Desalination*, 282, 27-38.
- Lata, S., and Samadder, S. R. (2016). *Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges: a review*. Journal of environmental management, 166, 387-406.
- Lillo, Javier. (2003). *Peligros geoquímicos: arsénico de origen natural en las aguas*. Grupo de Estudios de Minería y Medio Ambiente.
- Lin Sen, Lu Diannan and Liu Zheng (2012). *Removal of arsenic contamination with magnetic γ -Fe₂O₃ nanoparticles*. Chemical Engineering Journal, 211, 46-52.
- Litter, M. I., Mansilla, H. D. y Gettar, R. (2003). *Remoción de arsénico asistida por luz solar en comunidades rurales de América Latina*. En: Remoción de arsénico asistida por luz solar en comunidades rurales de América Latina. AICD.
- Litter, M. I., Morgada, M. E. and Bundschuh, J. (2010). *Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption*. Environmental Pollution, 158(5), 1105-1118.
- López, Ríos Olga y Lechuga, Anaya Miguel (2001). *Contaminantes en los cuerpos de agua del sur de Sonora*. Salud Pública Mex, 43, 298-305.
- López, Paraguay M. Z. (2013). *Adsorción de arsénico y fluoruros en nanopartículas y su posterior separación del agua tratada*. Tesis doctoral. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Chihuahua, México.
- Mandal, B. K. and Suzuki, K. T. (2002). *Arsenic round the world: A review*. Talanta, 58(1), 201-235.

- Mendoza Uribe, G. y Rodríguez López, J. L. (2007). *La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso*. Perfiles latinoamericanos, 15(29), 161-186.
- Morillo D., Pérez G. and Valiente M. (2015). *Efficient arsenic (V) and arsenic (III) removal from acidic solutions with Novel Forager Sponge-loaded superparamagnetic iron oxide nanoparticles*. Journal of Colloid and Interface Science, 453, 132-141.
- Muñoz Lucas, M. I. (2012). *Caracterización y acondicionamiento de cenizas volantes para la eliminación de metales pesados en aguas contaminadas*. Tesis doctoral. Universidad de León. León, México.
- NOM-001-SEMARNAT-1996. *Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a bienes nacionales*. Diario Oficial de la Federación (DOF).
- NOM-002-SEMARNAT-1996. *Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal*. Diario Oficial de la Federación (DOF).
- NOM-003-SEMARNAT-1997. *Límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público*. Diario Oficial de la Federación (DOF).
- NOM-014-CONAGUA-2003. *Requisitos para la recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada*. Primera sección. Diario Oficial de la Federación, 6-20.
- NOM-127-SSA1-1994. Modificación año 2000. *Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización*. Diario Oficial de la Federación (DOF).
- Ojeda A., Álvarez C.R., Ramos M. and Soto F. (2016). *Determinants of domestic water consumption in Hermosillo, Sonora, Mexico*. Journal of cleaner production, 142, 1901-1910.
- Olvera, R. C., Silva, S. L., Robles Belmont, E. and Lau, E. Z. (2017). *Review of nanotechnology value chain for water treatment applications in Mexico*. Resource-Efficient Technologies, 3(1), 1-11.
- OMS (2017). *Arsénico*. Nota descriptiva N°372. <http://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/arsenic> (acceso 7 de febrero de 2018).
- Pérez, Mínguez Ismael (2015). *Ecotoxicología del arsénico en suelos de la Comunidad de Madrid*. Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Madrid, España.
- Rakib, M. A. and Bhuiyan, M. A. (2014). *Arsenic contamination: Food toxicity and local perception*. International Journal of Scientific Research in Environmental Sciences, 2(1), 1.
- Ramos, Fernández G. (2017). *Efecto de la química superficial del óxido de grafeno en el desarrollo de aplicaciones*. Doctoral dissertation. Universitat d'Alacant. España.
- Ravenscroft, P., Brammer, H., and Richards, K. (2009). *Arsenic pollution: a global synthesis*. Vol. 28. John Wiley and Sons.
- Rivas Lucero, B. A., Nevárez Moorillón, G., Bautista Margulis, R. G., Pérez Hernandez, A., y Saucedo Terán, R. (2003). *Tratamiento de aguas residuales de uso agrícola en un biorreactor de lecho fijo*. Agrociencia, 37(2).
- Rivera Huerta, M. D. L., Cortés Muñoz, J. E., Piña Soberanis, M. y Domínguez, A. M. (2000). *Remoción de hierro y arsénico de agua para consumo humano mediante precipitación y adsorción de Zimapán, Hidalgo, México*. Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 27, 1-8.
- Rodríguez Bou, Sandra. (2016). *Estudio de dispersión de nanopartículas de grafeno en agua*. Trabajo final de máster. Universitat Jaume I. España

- Rodríguez, Roberto y Echeverría, Milena (2008). *Reducción de arsénico en agua, uso de un método doméstico*. Seminario agua. Especialización y Maestría en Ingeniería Ambiental. Facultad Regional Bahía Blanca, Universidad Tecnológica Nacional. Argentina.
- Rosales César, Miguel Ángel (2016). *Fraccionamiento geoquímico de As y metales pesados en un sistema de rocas calizas utilizado para el tratamiento de drenaje ácido de mina de Zimapán, Hidalgo*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM. Ciudad de México, México.
- Saidur Rahman Chowdhury, Ernest K. Yanful (2010). *Arsenic and chromium removal by mixed magnetite-maghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal*. Journal of Environmental Management 91: 2238-2247.
- Sala, L. F., García, S. I., González, J. C., Frascaroli, M. I., Bellú, S., Mangiameli, F. and Peregrin, J. M. S. (2010). *Biosorción para la eliminación de metales pesados en aguas de desecho*. In Anales de Química, 106(2).
- Sarkar, A., Kazy, S. K. and Sar, P. (2013). *Characterization of arsenic resistant bacteria from arsenic rich groundwater of West Bengal, India*. Ecotoxicology, 22(2), 363-376.
- Sattar, A., Xie, S., Hafeez, M. A., Wang, X., Hussain, H. I., Iqbal, Z. and Yuan, Z. (2016). *Metabolism and toxicity of arsenicals in mammals*. Environmental toxicology and pharmacology, 48, 214-224.
- Shakoor, M. B., Nawaz, R., Hussain, F., Raza, M., Ali, S., Rizwan, M. and Ahmad, S. (2017). *Human health implications, risk assessment and remediation of As-contaminated water: A critical review*. Science of the Total Environment, 601, 756-769.
- Siddiqui, S. I., and Chaudhry, S. A. (2017). *Iron oxide and its modified forms as an adsorbent for arsenic removal: a comprehensive recent advancement*. Process safety and environmental Protection, 111, 592-626.
- Smedley, P. L. and Kinniburgh, D. G. (2002). *A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters*. Applied geochemistry, 17(5), 517-568.
- Sosa, Islas Antonio Salvador (2013). *Estimación de la movilidad ambiental del As, Fe, Pb y Zn mediante una extracción secuencial en sedimentos del río Tajamar, Argentina*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM. Ciudad de México, México.
- Tao, S. H. and Bolger, P. M. (2014). *Toxic metals: Arsenic*. Encyclopedia of Food Safety, 2, 342-345.
- Vera, Samaniego Karina Lizeth (2014). *Remoción de arsénico del agua residual industrial de proceso mediante el método de bioadsorción*. Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro. Coahuila, México.
- Wang, C. and Astruc, D. (2018). *Recent developments of metallic nanoparticle-graphene nanocatalysts*. Progress in Materials Science, 94, 306-383.
- Welz, B., Schlemmer, G., & Mudakavi, J. R. (1988). *Palladium nitrate-magnesium nitrate modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry. Part 2. Determination of arsenic, cadmium, copper, manganese, lead, antimony, selenium and thallium in water*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 3(5), 695-701.
- WHO (2003). *Arsenic in drinking-water*. Guidelines for drinking-water quality Ginebra (Suiza), World

Health Organization (WHO/SDE/WSH/03.04/75). Geneva, Switzerland.

- Wu, Y. N., Zhou, M., Zhang, B., Wu, B., Li, J., Qiao, J. and Li, F. (2014). *Amino acid assisted templating synthesis of hierarchical zeolitic imidazolate framework-8 for efficient arsenate removal*. *Nanoscale*, 6(2), 1105-1112.
- Xu, Z., and Meng, X. (2009). *Size effects of nanocrystalline TiO₂ on As (V) and As (III) adsorption and As (III) photooxidation*. *Journal of hazardous materials*, 168(2-3), 747-752.
- Yavuz, C. T., Mayo, J. T., William, W. Y., Prakash, A., Falkner, J. C., Yean, S. and Natelson, D. (2006). *Low-field magnetic separation of monodisperse Fe₃O₄ nanocrystals*. *Science*, 314(5801), 964-967.
- Zhang, L., Qin, X., Tang, J., Liu, W., and Yang, H. (2017). *Review of arsenic geochemical characteristics and its significance on arsenic pollution studies in karst groundwater, Southwest China*. *Applied Geochemistry*, 77, 80-88.
- Zhao, F. J., McGrath, S. P. and Meharg, A. A. (2010). *Arsenic as a food chain contaminant: mechanisms of plant uptake and metabolism and mitigation strategies*. *Annual review of plant biology*, 61, 535-559.

ANEXO 1

Este anexo muestra los valores de concentración residual de As obtenidos en el agua modelo después de su tratamiento con una dosis de 1 g/L de Fe₂O₃ y Grafeno/Fe₂O₃ respectivamente, durante el tiempo de muestreo estudiado (0 a 5 horas), a dos velocidades de agitación (100 y 300 rpm).

Nanoadsorbente	t _{contac} to (h)	As _{residual} (mg/L)							
		100 rpm				300 rpm			
Fe ₂ O ₃	0.0	0.2500	0.7500	1.5000	2.0000	0.2500	0.7500	1.5000	2.0000
	0.5	0.0207	0.0981	0.1911	0.4143	0.0176	0.0407	0.3162	0.3129
	1.0	0.0131	0.0905	0.1676	0.1932	0.0164	0.0344	0.3151	0.1813
	2.0	0.0114	0.0167	0.0969	0.1776	0.0137	0.0169	0.0417	0.0850
	3.0	0.0095	0.0139	0.0881	0.1350	0.0133	0.0158	0.0351	0.0760
	4.0	0.0076	0.0126	0.0179	0.1290	0.0126	0.0140	0.0218	0.0707
	5.0	0.0072	0.0099	0.0106	0.1004	0.0124	0.0136	0.0209	0.0693
Grafeno/Fe ₂ O ₃	0.0	0.2500	0.7500	1.5000	2.0000	0.2500	0.7500	1.5000	2.0000
	0.5	0.2006	0.6286	0.9481	1.5838	0.2496	0.3225	1.1701	0.8997
	1.0	0.1721	0.3795	0.8015	0.9922	0.2352	0.3007	0.7099	0.5252
	2.0	0.1166	0.1718	0.3991	0.9265	0.2176	0.2793	0.5008	0.5046
	3.0	0.0810	0.1420	0.3655	0.8050	0.0524	0.2520	0.3716	0.4043
	4.0	0.0166	0.1280	0.1975	0.6900	0.0173	0.1393	0.3627	0.3895
	5.0	0.0007	0.1034	0.1870	0.6800	0.0155	0.0679	0.3067	0.3856

Concentración residual de As por debajo del límite permisible establecido en la NOM-014-CONAGUA-2003.

ANEXO 2

A continuación se muestran los resultados de los ensayos planteados para el diseño de experimentos y el valor de cada uno de los factores. Así como, el resultado del seguimiento de cada uno de los parámetros monitoreados.

N° ensayo	As _i (mg/L)	Dosis de NPs (g/L)	Agitación (rpm)	t _{contacto} (h)	As _{residual} (mg/L)	Q (mg/g)	%R	P _T (mg/L)	N _T (mg/L)	pH final
1	2.5	3	200	4	0.0148	0.4142	99.41	0.31	9.8	7.19
2	1.5	1.5	150	5	0.1571	0.4476	89.53	0.68	10.2	7.71
3	4.5	2	200	4	0.1113	1.0972	97.53	0.51	10.2	6.68
4	0.5	2	200	4	0.0110	0.1222	97.80	0.48	9.3	6.96
5	3.5	1.5	150	5	0.3538	1.0487	89.89	0.8	10.7	7.23
6	2.5	2	200	4	0.0973	0.6007	96.11	0.49	10.1	7.11
7	1.5	2.5	150	3	0.1453	0.2709	90.31	0.38	10.6	7.36
8	3.5	2.5	150	3	0.1056	0.6789	96.98	0.38	10.2	6.82
9	1.5	1.5	250	5	0.3817	0.3728	74.55	0.66	10.3	7.23
10	1.5	1.5	150	3	0.1462	0.4513	90.26	0.73	9.9	6.27
11	3.5	1.5	250	3	0.1540	1.1153	95.60	0.8	10.7	7.00
12	2.5	2	100	4	0.1776	0.5806	92.90	1.1	9.9	6.92
13	3.5	2.5	250	3	0.1239	0.6752	96.46	0.36	9.6	6.72
14	2.5	2	200	2	0.1514	0.5872	93.94	0.55	10.1	6.71
15	1.5	1.5	250	3	0.0881	0.4706	94.12	0.69	10.3	6.92
16	1.5	2.5	150	5	0.0174	0.2965	98.84	0.33	10.1	7.7
17	2.5	1	200	4	0.3285	1.0857	86.86	0.87	9.9	6.98
18	3.5	2.5	150	5	0.0899	0.6820	97.43	0.33	10.6	7.16
19	2.5	2	200	6	0.0877	0.6031	96.49	0.35	10.2	7.06
20	2.5	2	300	4	0.0999	0.6000	96.00	0.5	10.9	7.15
21	2.5	2	200	4	0.0851	0.6037	96.60	0.42	9.9	7.32
22	3.5	2.5	250	5	0.1645	0.6671	95.30	0.23	10.6	7.14
23	3.5	1.5	150	3	0.2426	1.0858	93.07	0.83	10.4	7.06
24	1.5	2.5	250	3	0.0130	0.2974	99.13	0.31	9.8	6.7
25	1.5	2.5	250	5	0.0216	0.2957	98.56	0.34	10.5	7.02
26	3.5	1.5	250	5	0.2164	1.0945	93.82	0.74	10.4	7.14

Cumplimiento con el límite permisible establecido en la NOM-014-CONAGUA-2003.

Puntos centrales del diseño de experimentos

Puntos estrella del diseño de experimentos