



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

REMOCIÓN DE ARSÉNICO EN AGUA EMPLEANDO COMPOSITOS DE  
OXIHIDRÓXIDOS METÁLICOS DE Mn/Fe COMO MEDIOS ADSORBENTES

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

PRESENTA:

**JOSÉ LUIS ÁLVAREZ CRUZ**

TUTOR PRINCIPAL  
DRA. SOFÍA ESPERANZA GARRIDO HOYOS  
INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA

COMITÉ TUTOR  
DR. LAURO BUCIO GALINDO, IF - UNAM  
DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA, II - UNAM  
DR. JOSÉ RENE RANGEL MÉNDEZ, IPICYT  
DR. MIGUEL ÁNGEL VALENZUELA ZAPATA, IPN – ESIQIE

CDMX OCTUBRE 2019



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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: Dr. Miguel Ángel Valenzuela Zapata

Secretario: Dra. Rosa María Ramírez Zamora

1er. Vocal: Dr. José René Rangel Méndez

2do. Vocal: Dr. Lauro Bucio Galindo

3er. Vocal: Dra. Sofía Esperanza Garrido Hoyos

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA)

**TUTOR DE TESIS**

**Dra. Sofía Esperanza Garrido Hoyos**

---

**FIRMA**



## *DEDICATORIAS*

*A ti, mi Dios, todo poderoso, que me brindaste la oportunidad y dicha de vivir esta experiencia de estudiar, adquirir nuevos conocimientos y conocer personas que han forjado mi carácter.*

*A mi esposa Karla por su apoyo, paciencia y amor incondicional en esta travesía.*

*A mi hijo Luis Bernardo, que es el motor de mi vida, el que me incita y motiva a salir adelante, te amo pequeño guerrero, tus ganas por aferrarte a la vida son mi motivo y la ternura de tu sonrisa mi adoración.*

*A mi Madre Teresa y mis Hermanas Elena y Ana, que estuvieron al pendiente y motivándome a salir adelante.*

*A mi padre José Luis, que me cuida desde el cielo, gracias.*

*“Un viaje de mil millas comienza con un solo paso”.*  
*(Lao-Tse)*

## **Agradecimientos.**

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), por haberme dado la oportunidad de ser “universitario”.

Al Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería Ambiental de la UNAM (PMYDIA – UNAM), en especial a la Ing. Cristina Araoz Trejo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo económico recibido durante mi estancia en el doctorado.

Al Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA), por las facilidades otorgadas durante la realización de este trabajo de investigación.

A mi tutora, Dra. Sofía Esperanza Garrido Hoyos, por todo el apoyo recibido, por sus consejos, paciencia y confianza durante todo el doctorado; mil gracias.

Al Instituto de Física de la UNAM (IF-UNAM), en especial a la Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero, por aceptarme en su grupo de trabajo (Reactividad Catalítica de Nanomateriales) y por sus enseñanzas durante mi estancia en este instituto.

Al Dr. Lauro Bucio Galindo del IF – UNAM, por su apoyo con la técnica de difracción de RX así como por los comentarios y sugerencias a este trabajo.

Al Instituto de Geología de la UNAM (IG-UNAM), en especial al Dr. Mario Villalobos Peñaloza, por sus enseñanzas durante el desarrollo de este trabajo.

Al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPCyT), en especial al LINAN y al LANBAMA por su apoyo en las técnicas analíticas.

Al Dr. José René Rangel Méndez por sus consejos, apoyo y comentarios durante los momentos más críticos durante el desarrollo de este trabajo de investigación.

Al Instituto Politécnico Nacional (IPN), por otorgar la licencia que me permitió realizar mis estudios de doctorado.

Al Centro de Desarrollo de Productos Bióticos (CEPROBI), en especial al Dr. Antonio Jiménez Aparicio por el apoyo en la técnica de MEB – EDS.

Al Dr. Miguel Ángel Valenzuela Zapata de la ESIQIE IPN, por todos sus consejos y recomendaciones hechas durante el desarrollo de este trabajo de investigación.

Al Dr. Raúl Ocampo de la UASLP, por sus consejos y comentarios que sirvieron para obtener un buen artículo científico.

Al Dr. Christophe Geantet del IRCELYON, por su invaluable apoyo en el análisis de resultados y de gráficas de este trabajo de investigación.

A la Dra. Petia Mijaylova Nacheva del IMTA por sus consejos y apoyo durante el doctorado.

A los miembros de mi comité tutorial, gracias por las observaciones y recomendaciones hechas a este trabajo de investigación.

A mis amigos y compañeros del posgrado, por sus ánimos, comentarios sugerencias, bromas y buenos momentos que me hicieron pasar durante esta travesía en el IMTA y en la UNAM. Quiero agradecer en especial a: Héctor Ballinas, Javier Canto, Carlos Vargas, Fernando Zetina, Javier Martínez, Luis E. Andrade, Ariadna Ocampo, Luis Cueto, Josué García, Yolanda Flores, Tania Gutiérrez, Carlos Mendoza, Nadir López, Penélope Cruz, Juan Gabriel García, Marco Antonio Jiménez, Paloma Cisneros, Ángel Montes de Oca, Ángel Mendoza, Isela Martínez, Laura Carrillo, Mary Carmen Palacios, Elsie Báez, Daniela Ríos, Eduardo Hernández, Rabindranath Bahena, Jesús Gómez, Jorge Solís.

A todos los que fueron parte de este trabajo de investigación directa o indirectamente, muchas gracias.

## *INVICTUS*

*Más allá de la noche que me cubre,  
negra como el abismo insondable,  
doy gracias al Dios que fuere,  
por mi alma inconquistable.*

*En las azarosas garras de las circunstancias  
nunca me he lamentado, ni he llorado.  
Sometido a los golpes del destino  
mi cabeza está ensangrentada, pero erguida.*

*Más allá de este lugar de ira y llantos,  
donde yacen los horrores de la sombra,  
sin embargo, la amenaza de los años  
me encuentra, pero me encontrará sin temor.*

*No importa cuán estrecho sea el camino,  
cuán cargada de castigos la sentencia,  
yo soy el amo de mi destino,  
Soy el capitán de mi alma.*

*William Ernest Henley (1849 - 1903)*

*“No se trata de que fuerte golpees, se trata de cuanto eres capaz de soportar ser golpeado y seguir moviéndote. Así es como se gana.”*

*Sylvester Stallone.*

*“El éxito favorece a las mentes preparadas”*

*Louis Pasteur (1822 - 1895)*





# Índice

Título	Página
Resumen. ....	i
Abstract.....	iii
Introducción. ....	v
Hipótesis .....	vii
Objetivo general. ....	vii
Objetivos específicos. ....	vii
.....	viii
Capítulo 1.- Marco Teórico.....	1
1.1 . - Generalidades químicas del arsénico.....	1
1.2 . - Toxicidad del arsénico.....	4
1.3 . - Tecnologías convencionales para la remoción de arsénico.....	9
1.4 . - Adsorción.....	12
Adsorción física. ....	12
Adsorción Química. ....	12
Energía libre de Gibbs. ....	15
Entalpia de adsorción. ....	16
Entropía de adsorción.....	16
Modelo de pseudo- primer orden. ....	19



Modelo de pseudo-segundo orden.....	19
Modelo de Elovich .....	20
Modelo de Weber y Morris .....	20
1.5 . - Oxihidróxidos de hierro .....	22
1.6.- Sustitución catiónica o isomórfica .....	26
1.7.- Oxihidróxidos de manganeso .....	28
2.1.- Síntesis de los medios adsorbentes.....	31
2.2.- Evaluación de las propiedades texturales de los medios adsorbentes (BET, tamaño y volumen de poro).....	32
2.3.- Difracción de rayos X (DRX) .....	33
2.4.- Microscopia electrónica de barrido con espectrometría de dispersión de energía de rayos X (MEB – EDS).....	34
2.5.- Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) .....	36
2.6.- Determinación del Punto isoeléctrico (IEP) (Movilidad Electroforética) .....	37
2.7.- Análisis termo gravimétrico (TGA).....	38
2.8.- Cinéticas de adsorción.....	39
2.9.- Isotermas de adsorción.....	40
2.10.- Optimización del proceso de adsorción mediante diseño de experimentos	41
2.11 – Evaluación de los medios adsorbentes sintetizados y de un medio adsorbente comercial (Bayoxide) en agua de pozo proveniente de un sitio contaminado en el Estado de Morelos. ....	42



Capítulo 3.- Discusión de resultados.....	44
3.1.- Variación en las Propiedades texturales .....	44
3.2.- Efectos en la estructura cristalina y morfología de los medios adsorbentes .	47
3.3.- Movilidad electroforética .....	52
3.4.- Análisis de FTIR.....	53
3.4.1.- Interacción entre las especies del As(V) con los medios adsorbentes. ....	54
3.5.- Análisis de TGA. ....	58
3.6.- Equilibrio y cinética de sorción de As(V) .....	60
3.6.1.- Cinéticas de adsorción de As (V) .....	60
3.6.2.- Isotermas de sorción.....	68
3.7 Efecto de la Temperatura. Determinación de parámetros termodinámicos ( $\Delta G^\circ$ , $\Delta S^\circ$ y $\Delta H^\circ$ ) .....	71
3.10.- Optimización de factores que afectan la remoción de arsénico (Diseño de experimentos). ....	74
3.10.1.- Análisis del experimento. ....	74
Efectos estandarizados.....	74
3.11.- Evaluación del sistema de sorción en agua natural proveniente de un pozo contaminado con As(V) del estado de Morelos con un medio adsorbente comercial Bayoxide E33® .....	83
Capítulo 4 Conclusiones y recomendaciones.....	88
4.1 Conclusiones. ....	88



4.2 Recomendaciones. ....	91
Referencias bibliográficas. ....	92
ANEXOS.....	107
Anexo 1: Constantes de modelos cinéticos de Lagergren, Elovich, Weber y Morris. .....	108
Anexo 2: Constantes de isoterma de los modelos de Freundlich y Langmuir Freundlich .....	110
Anexo 3: Matriz experimental del estudio de remoción de As(V) con diseño de 20 ensayos. ....	111
Matriz de resultados de la variable de respuesta. ....	112
Anexo 4: Graficas de efectos principales. ....	114
Anexo 5 Tabla de concentraciones finales de A(V) del agua de pozo con todos los medios adsorbentes.....	116
Anexo 6 Tabla de costos fijos y variables para la fabricación de los medios adsorbentes. ....	117
Anexo 7 Productividad científica. ....	118



## Índice de figuras

Figura 1 Estructuras de los compuestos del arsénico (Henke, 2009) .....	2
Figura 2 Diagrama de Pourbaix para el arsénico en condiciones normales @ T=25°C y P atmosférica. (Henke, 2009).....	2
Figura 3 Curva de especiación del arsenito y arseniato en función del pH (Henke, 2009).....	3
Figura 4 Zonas con alto contenido de arsénico en el mundo (Alarcón Herrera et al., 2013).....	5
Figura 5 Fotos de lesiones causadas por la ingesta de agua con alta concentración de arsénico (HACRE) a) hiperqueratosis en pie, b) amputaciones, c) cáncer de piel, d) lesión vascular periférica. (García Salcedo et al., 1984).....	7
Figura 6 Sitios contaminados por arsénico en México (Armienta y Segovia, 2008)	8
Figura 7 Resumen de técnicas de remoción de arsénico en agua. (Nicomel et al., 2016).....	10
Figura 8 Mecanismo de adsorción .....	18
Figura 9 Rutas químicas para la formación y transformación de óxidos de hierro en el suelo (Acevedo - Sandoval et al., 2004) .....	24
Figura 10 Estructura cristalina de la goethita (AMCSD, 2018).....	26
Figura 11 Estructuras poliméricas de oxihidróxidos de manganeso: a) tectomanganatos, b) filomanganatos.(Post, 1999) .....	29
Figura 12 Diagrama de la metodología experimental de este trabajo de investigación .....	30



Figura 13 Equipo Micromertics ASAP 2020 .....	33
Figura 14 Difractómetro RX Bruker D8 Advance .....	34
Figura 15 MEB EDS Carl Zeiss EVO LS10 .....	35
Figura 16 Espectrofotómetro de FTIR Shimadzu IRAffinity 1S .....	36
Figura 17 Microtrac ZetaCheck .....	38
Figura 18 analizador termogravimétrico TGA 5500 .....	39
Figura 19 a) soluciones de arsénico después del filtrado b) espectrómetro Varian ICP 730 ES .....	40
Figura 20 a) tubos con muestra en agitador para prueba de cinética de remoción de As(V) b) Filtrado de solución después de la adsorción .....	41
Figura 21 Micrografías de MEB de los medios adsorbentes sintetizados: a) Goethita, b) X=0.17, c) X=0.32, d) X=0.47, e) Birnesita.....	50



## Índice de gráficas

Grafica 1 Isotermas de adsorción - desorción de $N_2$ a 75.62 K de los medios adsorbentes sintetizados .....	46
Grafica 2 Difractogramas de RX de los medios adsorbentes sintetizados.....	49
Grafica 3 Potencial Z de los medios adsorbentes en función del pH.....	53
Grafica 4 Espectros de FTIR - ATR de los medios adsorbentes sintetizados.....	55
Grafica 5 Graficas de TGA para los medios adsorbentes sintetizados.....	59
Grafica 6 Isotermas de adsorción de As(V) de los medios adsorbentes sintetizados.....	71
Grafica 7 Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de pseudo segundo orden de los medios adsorbentes sintetizados a pH7 y 25°C a 10 mg/L de As (V).....	62
Grafica 8 Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de pseudo segundo orden de los medios adsorbentes sintetizados a pH7 y 25°C a 0.5 mg/L de As (V).....	64
Grafica 10 Diagramas de Pareto de efectos estandarizados para cada medio adsorbente.....	76
Grafica 12 % Remoción de As(V) con respecto al tiempo de los medios adsorbentes sintetizados y el Bayoxide del agua de pozo de Tepetzingo .....	86



## Índice de tablas

Tabla 1 Regiones de México contaminadas por arsénico, ambiente hidrogeológico y origen. ....	8
Tabla 2 Ventajas y desventajas de tecnologías para remover As (v) del agua. ....	11
Tabla 3 Modelos matemáticos para el tratamiento de datos experimentales de adsorción. ....	14
Tabla 4 Adsorbentes convencionales para remoción de arsénico (Lata & Samadder, 2016) .....	21
Tabla 5 Condiciones del diseño de experimentos $2^k$ con 2 centros .....	42
Tabla 16 ANOVA para experimento de remoción de As(V) con goethita. ....	76
Tabla 17 ANOVA para experimento de remoción de As(V) con $X=0.17$ . ....	77
Tabla 18 ANOVA para experimento de remoción de As(V) con $X=0.32$ . ....	78
Tabla 19 ANOVA para experimento de remoción de AS(V) con $X=0.47$ . ....	78
Tabla 20 ANOVA para experimento de remoción de As(V) con birnesita. ....	79
Tabla 21 Variables optimas del experimento de remoción de As(V). ....	79
Tabla 22 Caracterización del agua de pozo contaminado por As(V) del poblado de Tepetzingo, Morelos. ....	84
Tabla 13 Constantes de isoterma de Freundlich para los medios adsorbentes sintetizados. ....	110
Tabla 14 constantes e isoterma de Langmuir - Freundlich para los medios adsorbentes. ....	110





## Abreviaturas.

AMCSD	Base de Datos de Estructuras Cristalinas de la American Mineralogist
ANOVA	Análisis de Varianza
As	Arsénico
BET	Brunauer Emmett Teller
$\gamma\text{MnO}_2$	Birnesita
CONAGUA	Comisión Nacional del Agua
DRX	Difracción de Rayos X
FTIR	Espectroscopia de Transmisión de Infrarrojo con Transformada de Fourier
ICP - OES	Espectrofotómetro de Emisión Óptica de Plasma de Acoplamiento Inductivo
XAFS	Espectroscopia de Absorción de Rayos X de Estructura Fina
$\alpha\text{FeOOH}$	Goethita
Fe	Hierro
HACRE	Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico
LMP	Límite Máximo Permisible
Mn	Manganeso
MEB EDS	Microscopia Electrónica de Barrido con Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X



NOM	Norma Oficial Mexicana
ISO	Organización Internacional de Normalización
OMS	Organización Mundial de la Salud
PCZ	Punto de Carga Cero
PIE	Punto Isoeléctrico
SSA	Secretaría de Salud
TGA	Termogravimetría
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada



## Resumen.

El arsénico es uno de los contaminantes inorgánicos que de manera natural afecta a los yacimientos de agua subterráneos empleados como suministro de agua potable. De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud, el límite máximo permitido de arsénico en el agua potable es de 10  $\mu\text{g/L}$ . En México de acuerdo con la NOM-127-SSA1-1994 modificada en el 2000; el límite máximo permitido es de 25  $\mu\text{g/L}$ . En la actualidad existen muchos procesos que involucran distintos materiales para la remoción de este contaminante en el agua potable.

El propósito general de este estudio fue estudiar el efecto de la sustitución de Mn en la estructura cristalina de un oxihidróxido de hierro (goethita) a diferentes proporciones molares en la remoción de As(V) en agua, por niveles debajo de la NOM-127-SSA1-1994 modificada en el 2000, partiendo de concentraciones de As (V) de 10 mg/L y 0.5 mg/L.

Se sintetizaron 5 medios adsorbentes de los cuales, 3 fueron compósitos de manganeso y hierro (Mn/Fe) y los otros dos fueron goetita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) y birnesita ( $\gamma\text{MnO}_2$ ), los medios se sintetizaron por el método de precipitación química y se empleó el principio de sustitución isomórfica para las mezclas de Fe/Mn.

Estos medios se caracterizaron usando técnicas analíticas para determinar área superficial, morfología, fases cristalinas, cargas superficiales y sitios activos; los datos obtenidos por las diferentes técnicas permitieron analizar los efectos de la sustitución del Mn en la estructura de la goetita a diferentes relaciones molares: ( $X=0.17$ ,  $X=0.32$ ,  $X=0.47$ ). Los efectos principales fueron la variación en el área superficial, cambio de fase cristalina a amorfa y modificación de las propiedades electroforéticas.

Se analizaron las capacidades de adsorción de los medios adsorbentes sintetizados, los datos experimentales se examinaron con diversos modelos matemáticos y se ajustaron a modelo matemático de Langmuir a 25°C y pH=7 y



concentraciones de As de 0.2 a 1.2 mg/L. La mejor capacidad de adsorción fue del medio adsorbente  $X=0.17$  que fue de 3.287 mg As/g medio

Se determinaron parámetros cinéticos de los medios adsorbentes en pruebas de sorción en batch a concentraciones de As (V) de 10 y 0.5 mg/L respectivamente a 25 °C y pH = 7 donde se obtuvieron remociones de arsénico de 99% a 180 min con el compósito  $X=0.17$  para ambas concentraciones.

Los datos experimentales se analizaron con varios modelos matemáticos siendo el modelo de pseudo segundo orden de Ho y McKay el que tuvo mejor ajuste.

Posteriormente se calcularon los parámetros termodinámicos  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  a 25, 35 y 45°C respectivamente, para evaluar el efecto de la temperatura en la adsorción de arsénico. Se obtuvieron valores negativos  $\Delta H^\circ$  para todos los medios lo que implicó que hubo fisisorción y esta fue exotérmica (-14 a -24 KJ/molK), se alcanzaron valores negativos de  $\Delta G^\circ$ , lo que significó que la adsorción se dio de manera favorable y que no es dependiente de la temperatura; se lograron valores positivos de  $\Delta S^\circ$ , demostrando que la aleatoriedad en la interfase de la solución con el medio adsorbente aumenta ( $X=0.17$ ), generando un incremento en la adsorción de As (V).

Se determinó la influencia de los factores pH, concentración de As y cantidad de medio adsorbente en el proceso de remoción de arsénico empleando un diseño factorial  $2^3$  con 2 estrellas o  $\alpha$  y 6 repeticiones en el centro colocados de manera espaciada, siendo el pH el efecto principal en la remoción de As para todos los medios adsorbentes.

Por último, se hicieron pruebas en batch con agua de pozo proveniente del poblado de Tepetzingo en el Estado de Morelos con una concentración de As(V) de 0.75 mg/L obteniendo eficiencias de remoción de este contaminante de 100% a 180 min. con el compósito  $X=0.17$ .



## Abstract.

Arsenic is one of the inorganic contaminants that naturally affects groundwater reservoirs used as drinking water supplies. According to the World Health Organization, the maximum permitted limit for arsenic in drinking water is 10  $\mu\text{g/L}$ . In Mexico according to NOM-127-SSA1-1994 modified in 2000; the maximum permitted limit is 25  $\mu\text{g/L}$ . There are currently many processes involving different materials for the removal of this contaminant in drinking water.

The aim of this study was to study the effect of the substitution of Mn in the crystalline structure of an iron oxyhydroxide (goethite) at different molar proportions on the removal of As(V) in water, by levels below the NOM-127-SSA1-1994 modified in 2000, starting from As (V) concentrations of 10 mg/L and 0.5 mg/L. The effect of the substitution of Mn in the crystalline structure of an iron oxyhydroxide (goethite) at different molar proportions on the removal of As(V) in water, by levels below the NOM-127-SSA1-1994 modified in 2000, starting from As (V) concentrations of 10 mg/L and 0.5 mg/L.

Five adsorbent media were synthesized of which 3 were manganese and iron (Mn/Fe) composites and the other two were goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) and birnessite ( $\gamma\text{MnO}_2$ ), the media were synthesized by the chemical precipitation method and the isomorphic substitution principle was used for Fe/Mn mixtures.

These media were characterized using analytical techniques to determine surface area, morphology, crystalline phases, surface loads and active sites; the data obtained by the different techniques allowed to analyze the effects of Mn substitution on the structure of the goethite at different molar relationships: ( $X=0.17$ ,  $X=0.32$ ,  $X=0.47$ ). The main effects were variation in surface area, change from crystalline to amorphous phase and modification of electrophoretic properties.



The adsorption capacities of the synthesized adsorbent media were analyzed, the experimental data were examined with several mathematical models and were adjusted to the mathematical model of Langmuir at 25°C and pH=7 and concentrations of As from 0.2 to 1.2 mg/L. The best adsorption capacity was the adsorbent medium X=0.17 which was 3.287 mg As/g media.

Kinetic parameters of adsorbent media were determined in batch sorption tests at As (V) concentrations of 10 and 0.5 mg/L respectively at 25 °C and pH = 7 where 99% to 180 min arsenic removal was obtained with composite X=0.17 for both concentrations.

The experimental data were analyzed with several mathematical models, being the pseudo-second order model of Ho and McKay the one that had the best fit.

The thermodynamic parameters  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  and  $\Delta S^\circ$  were then calculated at 25, 35 and 45°C respectively to evaluate the effect of temperature on arsenic adsorption. Negative values were obtained  $\Delta H^\circ$  for all media which implied that there was physisorption and this was exothermic (-14 to -24 KJ/molK), negative values of  $\Delta G^\circ$  were reached, which meant that the adsorption took place in a favorable way and that it is not dependent on temperature; positive values of  $\Delta S^\circ$  were obtained, demonstrating that the randomness in the interface of the solution with the adsorbent medium increases (X=0.17), generating an increase in the adsorption of As (V).

The influence of the factors pH, concentration of As and quantity of adsorbent medium on the arsenic removal process was determined using a factorial design 23 with 2 stars or  $\alpha$  and 6 repetitions in the central spaced, the pH being the main effect on the removal of As for all adsorbent media.



Finally, batch tests were made with well water from the town of Tepetzingo in the State of Morelos with an As(V) concentration of 0.75 mg/L obtaining removal efficiencies of this contaminant of 100% to 180 min. with composite  $X=0.17$ .

## Introducción.

La calidad de las aguas subterráneas está relacionada con el tipo de especies químicas que se encuentren en el suelo. Uno de los metales que se encuentra distribuido en la corteza terrestre de manera natural es el arsénico, solo o combinado con otros metales como cobre, plomo, cobalto, níquel, hierro oro y plata, en forma de sulfuros y óxidos. (Castro de Esparza, 2006) (Vaclavikova et al., 2008). La liberación del arsénico presente en estas sustancias es provocada por efecto de la erosión física, química o microbiológica en ambientes acuosos provocando su movilidad a diferentes ambientes, esta movilidad está controlada por condiciones geográficas, geológicas, hidrogeológicas, geomorfológicas y climáticas (Bundschuh y Litter, 2010).

La presencia de altos niveles de arsénico en aguas subterráneas para consumo humano y en aguas superficiales tiene importantes consecuencias a la salud, de acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS) (Johnston y Heijnen, 2001) el límite de tolerancia recomendado es de  $10 \mu\text{gL}^{-1}$  en México el límite máximo permisible (LMP) de acuerdo con la NOM-127-SSA1-1994 es de  $25 \mu\text{gL}^{-1}$ . (SEMARNAT, 1994)

Dentro de los efectos nocivos a la salud que provoca la ingesta de altos niveles de arsénico destacan las lesiones cutáneas, lesiones en las mucosas, trastornos nerviosos, afectación hepática cáncer en piel, hígado, pulmón, linfático entre otros (Gonzalez-Valdez, et al., 2014).



Se han detectado acuíferos con altas concentraciones de arsénico en los estados de Aguascalientes, Baja California Sur, Coahuila, Chihuahua, Durango, Guanajuato, Hidalgo, Jalisco, Morelos, San Luis Potosí, Sonora y Zacatecas principalmente. (Armienta y Segovia, 2008).

Se han desarrollado diferentes técnicas de remoción de este contaminante con eficiencias que van desde 70 a 99% dependiendo de la concentración inicial, del estado de oxidación del arsénico y el pH. Ejemplos de ellas son coagulación - filtración, adsorción, intercambio iónico, y procesos de membrana (Castro de Esparza, 2006). La adsorción es un proceso en el cual se pueden remover contaminantes en el agua, hay disponibilidad de materiales baratos, es rápido y no requiere de energía extra. Dentro de la gran cantidad de medios adsorbentes del tipo óxidos / oxihidróxidos - metálicos se encuentran: el manganeso, titanio, aluminio, hierro y la alúmina ya sea de forma natural o sintética; la mayoría de estos medios se destacan por tener grandes capacidades de adsorción de arsénico en sistemas acuosos (Markovski et al., 2014). Las eficiencias de remoción de este contaminante empleando estos materiales, es del orden de 98% (Petkova, 1999)

El presente trabajo busca ofrecer una alternativa eficiente e innovadora a la solución de esta problemática empleando el proceso de adsorción, mediante oxihidróxidos de hierro y manganeso, medios adsorbentes comprobados para la remoción de arsénico y 3 compósitos de manganeso – hierro (Mn/Fe) en 3 diferentes relaciones molares ( $X=0.17, 0.32$  y  $0.47$ ) moles de manganeso / moles totales, y el efecto en sus propiedades (cristalinidad, morfología, área superficial y capacidad de adsorción) así como su efecto en la remoción de arsénico en altas concentraciones (10mg/L) y en bajas concentraciones (0.5 mg/L) al sustituir manganeso en la estructura del oxihidróxido de hierro.





## Hipótesis

El cambio en la estructura cristalina de la goethita debido a la sustitución isomórfica de manganeso a diferentes concentraciones molares ( $X= 0.17$ ,  $X= 0.32$  y  $X= 0.47$ ) mejorara su capacidad de adsorción de arsénico V; asimismo, modificara sus propiedades fisicoquímicas, estructurales y morfológicas.

## Objetivo general.

Estudiar el efecto de la composición Mn/Fe a diferentes relaciones molares ( $X= 0.17$ ,  $0.32$  y  $0.47$  moles de Mn/moles Totales) de los medios adsorbentes sintetizados sobre la remoción de arsénico (V) en altas y bajas concentraciones

## Objetivos específicos.

- Sintetizar medios adsorbentes por medio de la técnica de precipitación química y el principio de sustitución isomórfica a 3 relaciones molares  $X= 0.17$ ,  $0.32$  y  $0.47$  moles de Mn /moles totales.
- Estudiar las propiedades morfológicas, estructurales y fisicoquímicas de los medios adsorbentes sintetizados y su influencia en la remoción de As(V).
- Determinar las capacidades de adsorción, parámetros termodinámicos, constantes cinéticas y de equilibrio y porcentaje de remoción de As(V) de los medios adsorbentes a diferentes concentraciones de As(V)
- Analizar la influencia de los factores pH, concentración de medio y concentración de As(V) en el proceso de remoción de arsénico por medio de un diseño de experimentos.
- Comparar las capacidades de remoción de As(V) de los medios adsorbentes sintetizados en una muestra de agua de pozo contaminado.



- Comparar los porcentajes de remoción de arsénico de los medios adsorbentes sintetizados con un medio adsorbente comercial.

▪



# Capítulo 1.- Marco Teórico.

## 1.1 . - Generalidades químicas del arsénico.

El arsénico es un elemento natural que pertenece al Grupo V A de la tabla periódica, se clasifica como metaloide o semimetal, su número atómico es 33 y su peso atómico es 74.9 UMA. Se presenta raramente en estado sólido, principalmente forma sulfuros; presenta 3 estados alotrópicos, gris o metálico, amarillo y negro; la arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ) es la forma más abundante de esta especie química.

El mecanismo mediante el cual los minerales liberan arsénico y otros metales pesados a los cuerpos de agua potable es conocido como drenaje ácido de rocas, y consiste en la exposición de los minerales sulfurosos principalmente la arsenopirita al aire y al agua, estos se oxidan en presencia del oxígeno del aire, produciendo iones ácidos ( $\text{H}^+$ ) y sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ).

La presencia de iones ( $\text{H}^+$ ) en el agua provoca una disminución en el pH y condiciones ácidas que propician la disolución de arsénico que no ocurriría en condiciones naturales. El arsénico resultante de este proceso permea a través de los suelos y contamina los mantos acuíferos (Nava-Alonso, 2015).

En los estados de oxidación +3 y +5 el arsénico forma fundamentalmente arsenitos ( $\text{As}^{3+}$ ) y arseniatos ( $\text{As}^{5+}$ ) principalmente en agua donde se hidroliza como ácido arsenioso  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  y ácido arsénico  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{As}^0$  como arsénico elemental y  $\text{As}^{3-}$  (arsina) (Figura 1) (Henke, 2009)

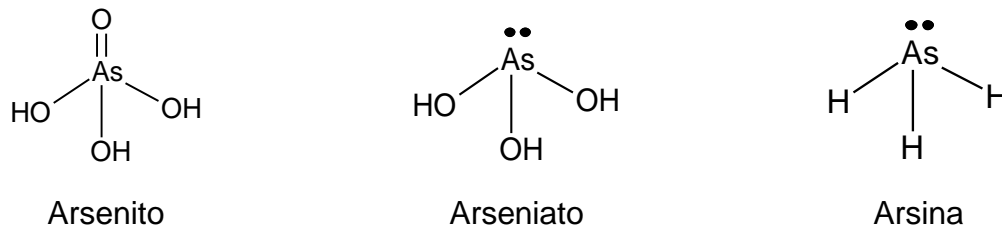


Figura 1 Estructuras de los compuestos del arsénico (Henke, 2009)

El estado de oxidación del As y su movilidad, están controlados fundamentalmente por las condiciones redox (potencial de óxido-reducción, EH) como se muestra en la Figura 2.

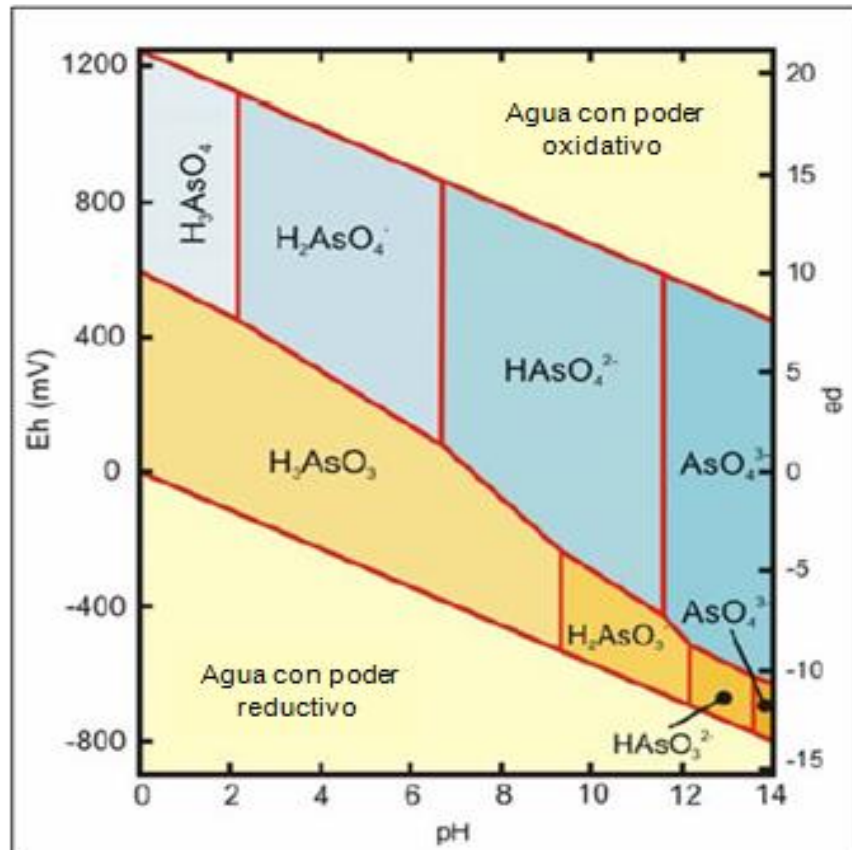


Figura 2 Diagrama de Pourbaix para el arsénico en condiciones normales @ T=25°C y P atmosférica. (Henke, 2009)



Los procesos de oxidación y reducción ejercen un importante control sobre la distribución de algunas especies bajo condiciones naturales. De acuerdo con la presencia de oxígeno y pH las concentraciones y especies químicas de este elemento cambian como se muestra en la Figura 3.

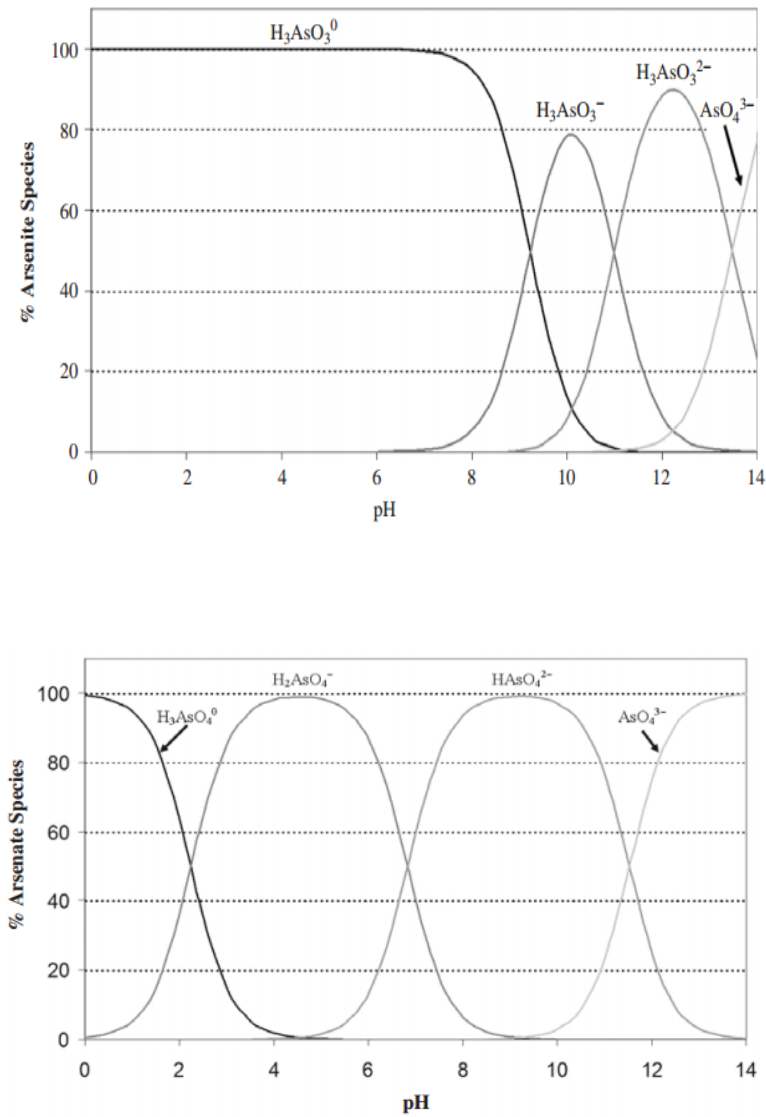


Figura 3 Curva de especiación del arsenito y arseniato en función del pH (Henke, 2009)



## 1.2 .- Toxicidad del arsénico.

El arsénico es un elemento extremadamente tóxico para el ser humano. Esta toxicidad se produce tanto en concentraciones altas de este elemento, donde la exposición causa efectos agudos que pueden llegar a ser letales para el ser humano; como cuando la exposición se produce durante un largo período de tiempo a bajas concentraciones, por ejemplo, por ingestión de agua. (Nava-Ruíz y Méndez-Armenta, 2011)

Los efectos negativos para la salud en casos de intoxicación aguda incluyen vómitos, dolor abdominal y diarrea, seguidos de entumecimiento u hormigueo en las manos y los pies o calambres musculares y, en casos extremos, la muerte. En el caso de una exposición prolongada, los primeros síntomas se observan generalmente en la piel (cambios en el color de la piel, lesiones en la piel, así como durezas y callosidades en palmas de las manos y plantas de los pies). (Nava-Ruíz & Méndez-Armenta, 2011)

Estos efectos se producen tras una exposición mínima de, aproximadamente, cinco años y pueden ser precursores de cáncer de piel. Además de este cáncer de piel, la exposición prolongada también puede causar cáncer de vejiga y de pulmón. Otros efectos perjudiciales para la salud son problemas de desarrollo, daños en el cerebro y sistema nervioso, diabetes y enfermedades cardiovasculares. (Maity et al., 2017)

Las principales fuentes de exposición hacia el ser humano son el agua de consumo humano, la ingesta de vegetales regados con agua de esta naturaleza (por ejemplo, el arroz y los vegetales) y los alimentos que se hayan elaborado con esta agua, por lo tanto, aquellas aguas, tanto superficiales como subterráneas, que contengan arsénico y que pueden ser empleadas en actividades humanas constituyen una gran amenaza para nuestra salud. (Bhattacharya, 2017)

Esta problemática no puede ser considerada como local ya que en diversas regiones del mundo ha sido detectada la presencia de arsénico en aguas subterráneas en concentraciones que superan el límite definido por la Organización Mundial de la Salud (límite de 0.010 mg/L). Se han identificado 70 países en el mundo con esta problemática, afectando a 140 millones de personas. Ejemplos bastantes conocidos son los localizados en Bangladesh, Chile, China, India, Taiwán, Estados Unidos de América y Argentina (Figura 4); así como en México, en donde la concentración máxima permitida para agua de uso y consumo humano es de 0.025 mg/L. (Alarcon Herrera et al., 2013)

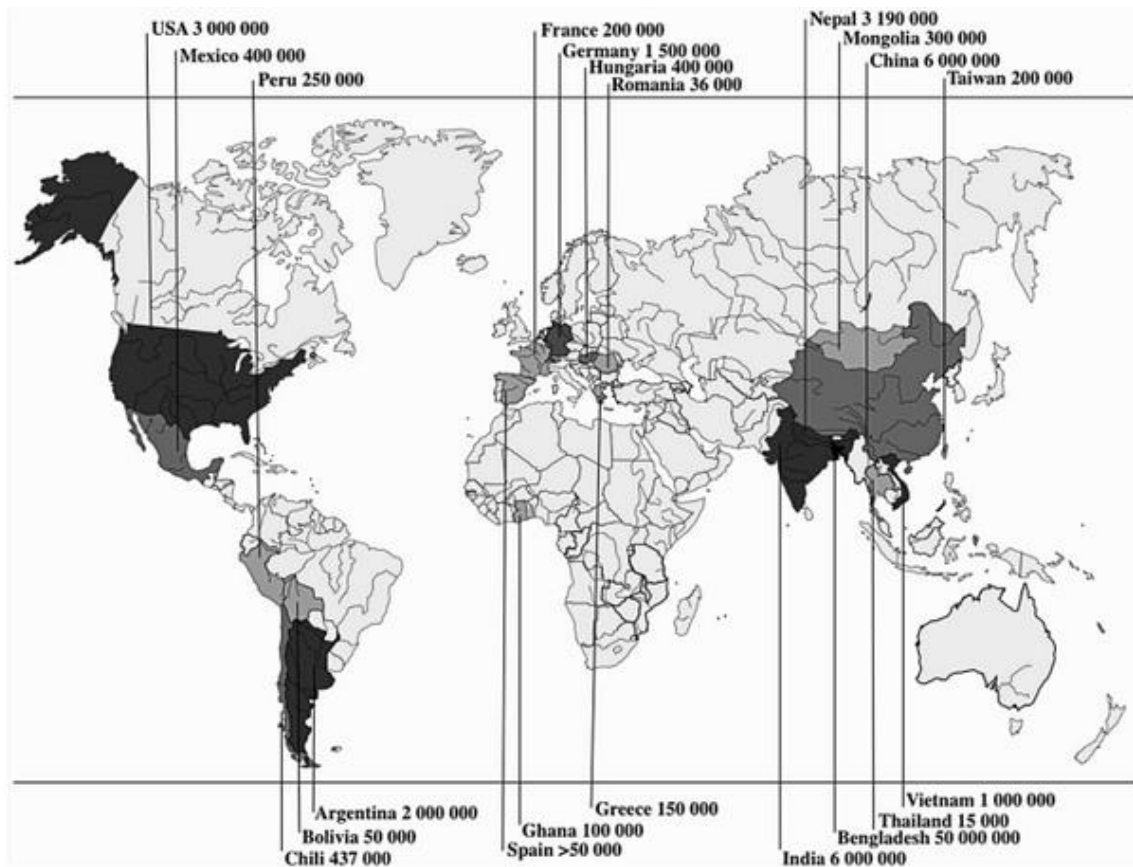


Figura 4 Zonas con alto contenido de arsénico en el mundo (Alarcón Herrera et al., 2013)

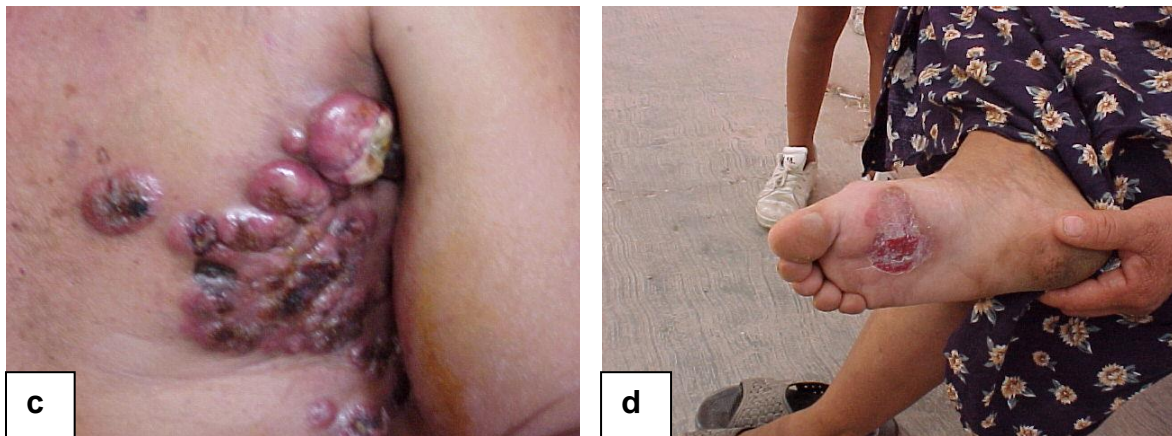


Todos estos países, se presentan en ambientes geológicos muy diferentes que incluyen rocas volcánicas, rocas formadas en ambientes continentales o marinos (rocas sedimentarias), zonas con aguas termales (hidrotermales), yacimientos mineros, etc. Esta variedad de situaciones viene definida por la peculiaridad de las circunstancias y procesos que concurren en cada uno de estos ambientes, o en otras palabras, la presencia del arsénico en cada caso es la consecuencia de la composición química de los minerales que conforman las rocas y de las características que tengan los acuíferos donde están almacenadas las aguas subterráneas. (Esteller, 2007).

Como consecuencia del consumo de agua contaminada con arsénico, se han presentado casos de otras enfermedades entre las cuales, se menciona el Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE) el cual se define como la enfermedad producida por el consumo de arsénico en agua para beber, esta enfermedad se caracteriza por presentar lesiones en la piel y alteraciones sistémicas cancerosas y no cancerosas, (Figura 5) luego de un período variable de exposición a altas concentraciones presentes en el agua de consumo diario (bebida o alimentos).(Bundschuh y Litter, 2010).







**Figura 5** Fotos de lesiones causadas por la ingesta de agua con alta concentración de arsénico (HACRE) a) hiperqueratosis en pie, b) amputaciones, c) cáncer de piel, d) lesión vascular periférica. (García Salcedo et al., 1984)

En México se ha detectado la presencia de arsénico en cuerpos de agua que se utilizan para el abastecimiento de la población: la Comarca Lagunera, Zimapán, Hgo., Acámbaro, Gto., Zacatecas, Zac., Delicias, Meoqui, Camargo Jiménez, Chih., Huautla, Mor., lugares donde se alcanzan concentraciones superiores a lo señalado por la modificación a la norma oficial mexicana NOM-127-SSA1-1994 (0.025 mg/ L) (Armienta y Segovia, 2008).(Figura 6).

En algunas de estas regiones, la problemática está asociada a las zonas mineras, donde se extrae plata y oro. En estas zonas, el origen del arsénico está relacionado con la extracción y procesamiento de minerales, el lavado por agua de lluvia de los jales (acumulaciones de residuos producidos durante la actividad minera) y la presencia natural de niveles elevados de arsénico en los minerales que conforman la roca, fundamentalmente sulfuros. En estas regiones, que suelen ser áridas y por tanto con pocos recursos de agua superficial, el agua subterránea se utiliza como agua de uso y consumo humano; así como fuente de abastecimiento para la agricultura y la ganadería.(Esteller, 2007).



Figura 6 Sitios contaminados por arsénico en México (Armienta y Segovia, 2008)

La Tabla 1 muestra la presencia del arsénico en diversas regiones del país y el origen de este. (Arreguín et al., 2009) (Armienta y Segovia, 2008)

Tabla 1 Regiones de México contaminadas por arsénico, ambiente hidrogeológico y origen.

Ambiente hidrogeológico	Región	Descripción	Origen del arsénico
Acuíferos aluviales	Comarca Lagunera (Estados de Coahuila y Durango)	Región más estudiada Problemas de salud descritos desde 1960.	Controvertido ya que han sido planteados varios orígenes: 1. Disolución de óxidos de Fe y Mn, desorción del As adsorbidos en arcillas y oxidación de sulfuros. 2. Evaporación. 3. Existencia de un sistema hidrotermal.
	Estado de Chihuahua	La Mesilla, Meoquí-Delicias, Jiménez-Camargo.	No definido.
	Estado de Sonora	Hermosillo, Etchoja, Magdalena y Caborca. Reportes de presencia de As y F en orina.	No definido, aunque relacionado con la geología. Se relaciona con la presencia de fluoruros



	Región	Descripción	Origen del arsénico
	Cuenca del río Verde	Concentraciones de As no tan elevadas como en otras anteriores.	Condiciones reductoras que afectan a los materiales lacustres. Leve correlación con el contenido de fluoruros.
	Valle del Guadiana	Los pozos profundos extraen aguas termales.	No definido, aunque relacionado con la geología. Se relaciona con la presencia de fluoruros
	Acuífero de la Independencia		Oxidación de sulfuros que contienen arsénico. Se relaciona con la presencia de fluoruros.
<b>Áreas mineras</b>	Valle de Zimapán	Distrito minero con extracción de Ag, Pb y Zn.	1. Oxidación de sulfuros (arsenopirita). 2. Disolución y desorción de minerales en condiciones reductoras. 3. Contaminación por jales.
	Estado de Baja California Sur	Distrito minero de San Antonio – El Triunfo	1. Oxidación de sulfuros. 2. Contaminación por jales.
	Estado de San Luis Potosí	Valores de As bajos y solo puntualmente se detectan altas concentraciones. Detectado en Sta María de la Paz. Reportes de daños en la salud.	1. Oxidación de sulfuros con arsénico. 2. Disolución de sulfuros. 3. Contaminación por jales.
	Estado de Guanajuato	Distrito minero con extracción de Ag y Au. Valores bajos de As.	No definido.
	Estado de Morelos	Distrito minero con extracción de Ag y Au.	1. Oxidación de sulfuros. 2. Desorción del As adsorbido en óxidos e hidróxidos de Fe.
<b>Áreas geotérmicas</b>	Los Azufres (Michoacán)	As en agua superficial y subterránea.	Inadecuada explotación (fugas, perforaciones).
	Los Humeros (Puebla)		Relacionado con termalismo.
	Acoculco (Puebla)	Detectado en manantiales	Relacionado con termalismo.
<b>No definido</b>	Acámbaro (Guanajuato) Salamanca (Guanajuato)		No definido.

### 1.3 . - Tecnologías convencionales para la remoción de arsénico.

La química y la composición del agua contaminada son los principales factores que determinan la remoción de arsénico.

La mayoría de las tecnologías disponibles son más eficientes para eliminar As(V) que As(III), debido a que el arsenito predomina a pH por debajo de 9.2 (Johnston y Heijnen, 2001) y eso hace que sea menos removible por precipitación, adsorción o intercambio iónico. Por lo tanto, muchas tecnologías de remoción de arsénico

adicionan el proceso previo de oxidación seguido de una técnica antes mencionada.

La Figura 7 presenta un resumen de las técnicas disponibles usadas para remover arsénico del agua.

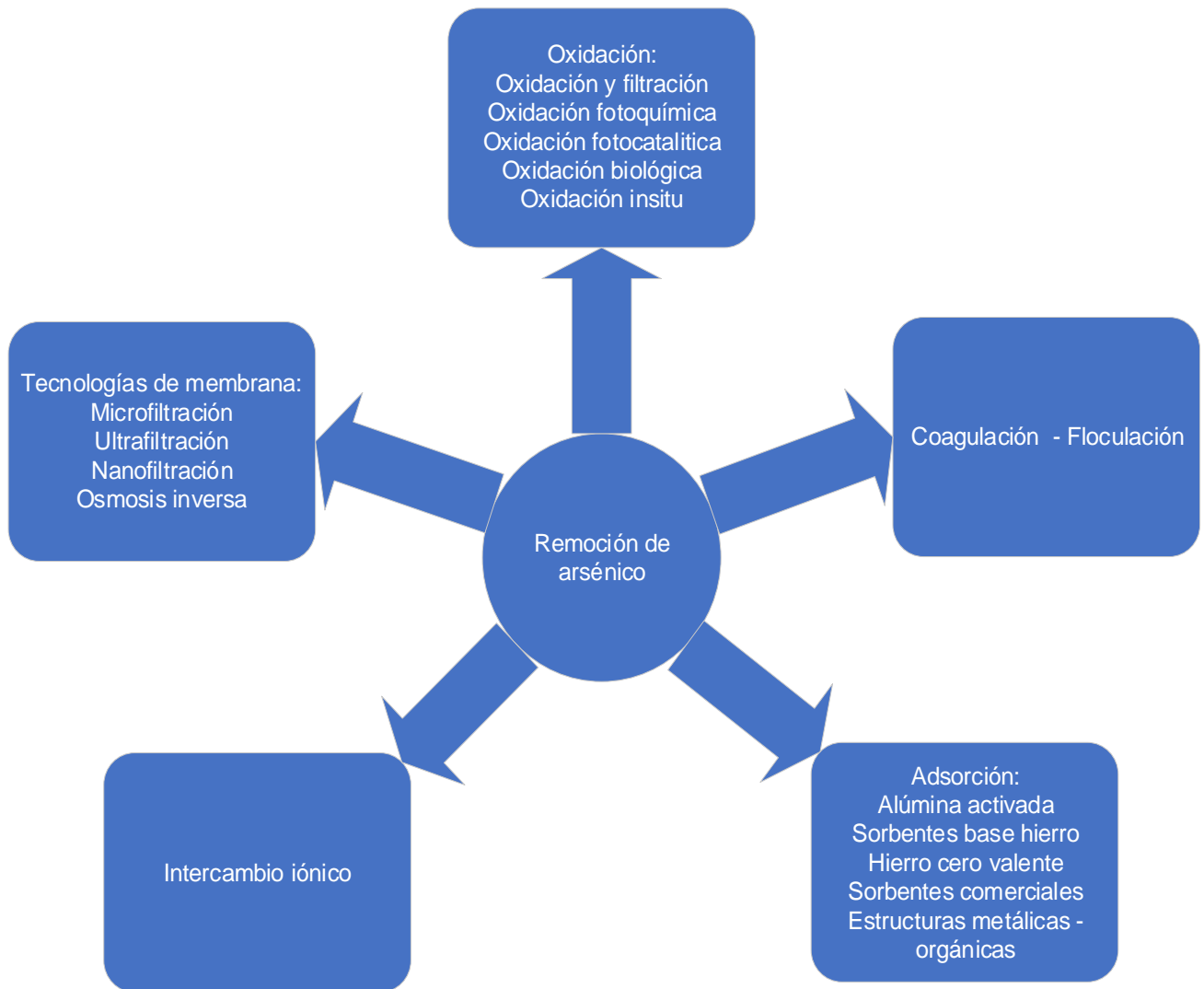


Figura 7 Resumen de técnicas de remoción de arsénico en agua. (Nicomel et al., 2016)



La Tabla 2 muestra las ventajas y desventajas de tecnologías probadas para remover arsénico del agua.

**Tabla 2 Ventajas y desventajas de tecnologías para remover As (v) del agua.**

Tecnología	Ventajas	Desventajas
<b>Co-precipitación</b>	-Efectivo para eliminar As(V) -Productos químicos simples de costo relativamente bajo -Bajos costos de capital	-Problemas a corto plazo con lodos generados -La operación requiere personal calificado
<b>Coagulación con sulfato de aluminio <math>Al_2(SO_4)_3</math></b>	-La alúmina es un medio granular durable y disponible	-Es necesaria una eficiente oxidación previa.
<b>Coagulación con <math>FeCl_3</math></b>	Más eficiente que la alúmina	-Remoción parcial del As(III)
<b>Ablandamiento con cal</b>	-Puede lograr altas eficiencias de eliminación a un pH superior a 10.5	-Se requiere ajustar el pH.
<b>Adsorción</b>	-No hay generación de lodos diariamente	-Se requiere monitorear el punto de ruptura en el lecho -Requiere de una regeneración periódica o cambio del medio adsorbente
<b>Alúmina activada (AA)</b>	-La alúmina activada es efectiva aún en agua con alto contenido de sólidos disueltos totales (SDT)	-Se requiere ajustar el pH. -Debido a que la AA es altamente selectiva por As(V), existen problemas en la regeneración -Puede no ser eficiente a largo plazo porque pierde capacidad de adsorción con cada ciclo de regeneración
<b>Arena recubierta con óxidos de hierro</b>	-Es económico. -No se requiere regeneración	-Generación de lodos. -Es necesaria una eficiente peroxidación, de $AsO_3^{3-}$ a $AsO_4^{3-}$
<b>Zeolitas recubiertas de óxidos de hierro</b>	-Es económico -No se requiere regeneración	-Generación de lodos -Es necesaria una eficiente peroxidación -Mayor eficiencia a pH ácidos
<b>Resinas de intercambio iónico</b>	-Eliminación eficiente de arsénico -Las resinas son un medio bien definido, así como su capacidad de adsorción.	-La operación y el mantenimiento requieren personal calificado -La regeneración crea un problema de disposición de lodos
<b>Ósmosis inversa (OI)</b>	-Eficiencias de eliminación mayores al 95%	-Las membranas no soportan agentes oxidantes
<b>Electrodialisis</b>	-Eficiencias de eliminación mayores al 80% -Más fácil de operar que la OI	-Las membranas no soportan agentes oxidantes
<b>Nano filtración</b>	-Eficiencias de eliminación mayores al 90%	-Las membranas no soportan agentes oxidantes



## 1.4 . - Adsorción.

La adsorción se conoce como el proceso en el cual se concentran entidades químicas (iones o moléculas) en una interfase. El adsorbato es la sustancia que está siendo removida de la fase líquida a la interfase y el adsorbente es la fase sólida, líquida o gaseosa en la que el adsorbato es acumulado (Howe et al., 2012)

En los procesos de adsorción hay dos aspectos que deben ser considerados:

- El efecto de la adsorción sobre la energía interfacial del sistema en el equilibrio (termodinámica)
- La rapidez del proceso de adsorción (cinética)

Los procesos de adsorción se dividen en dos: adsorción física y adsorción química.

### ***Adsorción física.***

También llamado fisorción, se produce cuando las uniones entre el adsorbato y la superficie del adsorbente son mediante fuerzas de Van der Waals. Las moléculas adsorbidas están ligadas débilmente a la superficie y la entalpía de adsorción es baja ( $\Delta H^\circ \sim 20 \text{ KJ / mol}$ ). (Roza et al., 2016)

### ***Adsorción Química.***

También llamada quimisorción, se produce cuando las moléculas adsorbidas forman uniones químicas con la superficie del adsorbente que, por lo tanto, será más difícil de revertir, la entalpía de adsorción va desde 40 a 200 KJ / mol. Esta unión forma una monocapa en la superficie del adsorbente (Roza et al., 2016).



### 1.4.1 Isotermas de adsorción.

La cantidad de adsorbato que puede ser tomado por un adsorbente es función de las características y concentración del adsorbato y de la temperatura. Las características del adsorbato que son importantes son: solubilidad, estructura molecular, peso molecular, polaridad y saturación. La afinidad del adsorbente hacia un adsorbato es cuantificada por medio de las isotermas de adsorción, las cuales son usadas para describir la cantidad de soluto que puede ser adsorbido a un adsorbente al equilibrio y temperatura constante. (CONAGUA, 2017) Para medir la concentración del adsorbato en la fase líquida y determinar la capacidad de adsorción del adsorbente, se emplea la Eq. 1:

$$q_e = \frac{V}{m} (C_0 - C_e) \quad (1)$$

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

A lo largo del tiempo se han desarrollado diversos modelos matemáticos para el tratamiento de los datos experimentales obtenidos de las isotermas de adsorción, siendo los más utilizados los modelos desarrollados por Langmuir (Langmuir, 1918) y por Freundlich (Freundlich, 1926) y más recientemente el Modelo de Langmuir-Freundlich, dichos modelos se muestran en la tabla 3.



Tabla 3 Modelos matemáticos para el tratamiento de datos experimentales de adsorción.

Modelo	Ecuación	Descripción	Terminología
Langmuir	$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$ $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m C_e} \quad (3)$	El modelo describe que el sólido tiene una capacidad limitada de adsorción, que las moléculas son adsorbidas en sitios bien definidos, energéticamente equivalentes y que distan uno de otro lo suficiente como para no permitir la interacción entre las moléculas adsorbidas en los sitios adyacentes.	$q_e$ = Cantidad de soluto adsorbido por peso unitario de adsorbente (mol/g). $Q_m$ = Capacidad máxima de adsorción (mol/g). $K_L$ : Constante de Langmuir (mol/L). $C_e$ = Concentración del soluto en el equilibrio (mol/L).
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$ $\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$	Esta isoterma se puede aplicar en un rango pequeño de concentraciones, y en particular para soluciones diluidas.	$q_e$ = Cantidad de soluto adsorbido por peso unitario de adsorbente (mol/g). $K_F$ = Constante de Freundlich (mol/g). $1/n$ =Coeficiente de Freundlich. $C_e$ = Concentración del soluto en el equilibrio (mol/L).
Langmuir-Freundlich	$q_e = \frac{Q_m K_L C_e^{\frac{1}{n}}}{1 + \frac{1}{n} C_e^{\frac{1}{n}}} \quad (6)$ $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{K_L Q_m C_e^{\frac{1}{n}}} \quad (7)$	El modelo es una combinación de los modelos de Langmuir y Freundlich, lo que indica que se lleva a cabo a través de una adsorción por mecanismos combinados, solo para materiales heterogéneos.	$C_e$ =Concentración de soluto en el líquido en el equilibrio (mol/L) $K, 1/n$ = Constantes empíricas del modelo de Langmuir. $q_e$ = Cantidad de soluto adsorbido por peso unitario de adsorbente (mol/g)





### 1.4.2.- Termodinámica de la adsorción

El estudio de los parámetros termodinámicos en el proceso de adsorción permite estimar la factibilidad del proceso, así como el efecto de la temperatura. Los parámetros comúnmente a estimar son el cambio en la energía libre estándar de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) la entalpía estándar ( $\Delta H^\circ$ ) y entropía estándar ( $\Delta S^\circ$ )

#### ***Energía libre de Gibbs.***

Permite discernir si un proceso es espontáneo o no, Valores negativos de  $\Delta G^\circ$  implican un proceso espontáneo mientras que valores positivos significan que es necesario aportar energía al sistema ya que el sistema no es capaz de evolucionar por sí solo. Se calcula a partir de la Eq. 8: (Pérez et al., 2011).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (8)$$

Esta ecuación es válida para gases ideales, pero puede ser usada en la adsorción en interfaces S-L muy diluidas, ya que esta condición implica una distancia intermolecular suficientemente grande para garantizar un comportamiento de este tipo.

La ecuación de Van't Hoff (Eq. 11), permite obtener de manera gráfica los valores de  $\Delta H^\circ$  y de  $\Delta S^\circ$  y se deriva de la ecuación de Gibbs (Eq. 9).(Milonjić, 2007).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (9)$$

Donde  $R$  es la constante universal de los gases,  $T$  la temperatura en Kelvin, y  $K_c$  es la constante de equilibrio.

Al igualar las ecuaciones anteriores se obtiene la Eq. 10:

$$-RT \ln K_c = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (10)$$



Despejando  $K_c$  se obtiene la ecuación de Van't Hoff.

$$\ln K_c = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (11)$$

Un gráfico de  $\ln K_c$  en el eje de las abscisas y  $T^{-1}$  en el eje de las ordenadas deberá ser lineal, la ordenada al origen será  $\Delta H^\circ/R$  mientras que la pendiente será  $\Delta H^\circ/R$ .  $K_c$  se determina de la siguiente manera:

$$K_c = \frac{C_{AC}}{C_{SC}} \quad (12)$$

$C_{AC}$  es la concentración del adsorbato en el equilibrio contenido en la superficie del adsorbente y  $C_{SC}$  es la concentración en solución del equilibrio.

### ***Entalpia de adsorción.***

Aporta información acerca del carácter exotérmico o endotérmico del proceso, se puede estimar también la energía de activación y además permite diferenciar si se trata de un proceso que ocurre vía adsorción física (valores bajos) o química (valores altos) (Pérez et al., 2011). Se calcula a partir de graficar la ecuación de Vant Hoff (Eq. 11).

### ***Entropía de adsorción.***

Permite predecir la magnitud de los cambios sobre la superficie del adsorbente ya que, si los cambios son muy profundos en la misma, se afecta la reversibilidad obteniéndose un valor negativo de la entropía de adsorción, el caso contrario, indica que hay una alta posibilidad de reversibilidad y se calcula con la ecuación de Van't Hoff (Eq. 11).

### **1.4.3.- Cinética de la adsorción**

La cinética de adsorción es la velocidad a la cual el *adsorbato* contenido en la fase fluida es adsorbido por la superficie activa del adsorbente o fase sólida. Permite



determinar el tiempo de equilibrio que se establece entre las fases (sólida y líquida) así como identificar la rapidez o no del proceso.

- En la mayoría de los sólidos porosos, la adsorción ocurre fundamentalmente en los poros. Los poros se clasifican dependiendo de su tamaño en tres tipos, microporos, mesoporos y macroporos. Si son menores de 2 nm son microporos, si su diámetro está comprendido entre 2 y 50 nm se trata de mesoporos y si son mayores de 50 nm se conocen como macroporos (Naumov, 2009)

El mecanismo de adsorción sólido líquido ocurre en cuatro etapas (AWWA & Letterman, 1999) como se muestra en la Figura 8:

- 1.- Difusión del adsorbato en solución hacia la capa límite entre la solución y el medio adsorbente.
- 2.-Difusion molecular del adsorbato a través de la capa limite hidrodinámica que rodea a la partícula adsorbente.
- 3.- Difusión molecular del adsorbato a través de los poros del adsorbente hacia los centros activos del mismo. Esto se puede llevar a cabo de 2 formas: por difusión molecular en la solución a través de los poros del adsorbente (difusión de poro) o por la superficie del adsorbente (difusión superficial).
- 4.- Formación del enlace entre el adsorbato y el adsorbente (Adsorción).

Para el caso de la adsorción del arsénico con hierro, primeramente, se lleva a cabo la hidrólisis del óxido de hierro con los sitios activos ( $\text{OH}^-$ ), la disociación de las especies químicas del arsénico (arsenitos y arseniatos), la oxidación del arsenito a arseniato, la adsorción del arseniato mediante una adición nucleofílica.

En general, estas etapas ocurren en serie, siendo la más lenta la que impone la cinética. Para la mayoría de los autores, las etapas 1 y 4 son rápidas; por lo tanto,

es la transferencia de masa a través de la película y la difusión en el interior del adsorbente (superficial y porosa) las que controlan la cinética de adsorción.

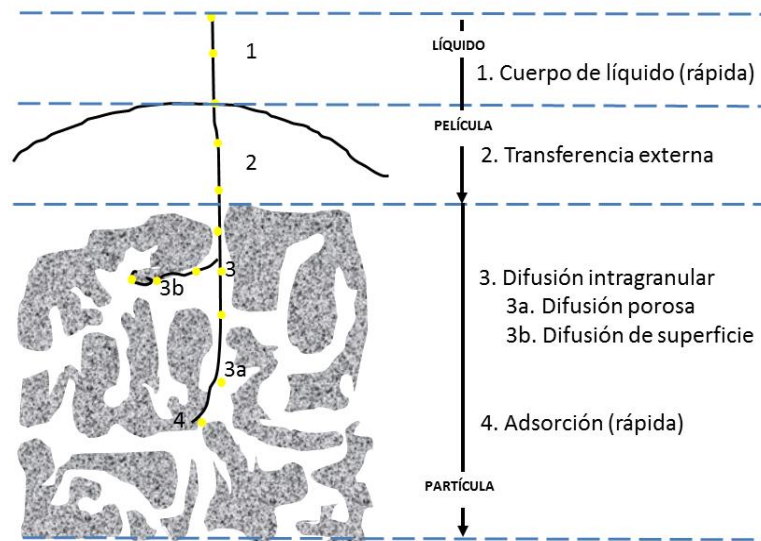


Figura 8 Mecanismo de adsorción

#### 1.4.4.- Modelos matemáticos empíricos para la obtención de parámetros cinéticos

En la adsorción, como modelo dependiente del tiempo, es necesario conocer la tasa de variación del adsorbato en solución y la evaluación de la capacidad del adsorbente

Actualmente, existen modelos matemáticos empíricos que se utilizan en la obtención de parámetros cinéticos de adsorción donde se requiere la concentración de la solución y la carga en el adsorbente.



### **Modelo de pseudo- primer orden.**

Este modelo propuesto por Lagergren en 1898 (Y.-S. Ho, 2004) y es comúnmente usado para la adsorción de solutos en solución líquida, la velocidad de adsorción es proporcional a la concentración de soluto, está descrito por la siguiente ecuación (Eq. 13).

$$\frac{dq}{dt} = K_L(q_e - q_t) \quad (13)$$

Donde  $q_e$  y  $q_t$  son las cantidades del adsorbato por gramo de adsorbente (mg/g) en el equilibrio y en el tiempo  $t$  (min) respectivamente.  $K_L$  ( $\text{min}^{-1}$ ) es la constante de adsorción de Lagergren ( $\text{min}^{-1}$ ). Integrando a las siguientes condiciones límite  $t=0$  a  $t=t$  y  $q_t=0$ ,  $q_t=q_t$ , se tiene la Eq. 14:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_L t \quad (14)$$

### **Modelo de pseudo-segundo orden.**

El modelo de pseudo-segundo orden (Y. S. Ho & McKay, 1999) es una derivación de la ecuación de Lagergren este modelo describe la velocidad de adsorción la cual depende de sitios energéticamente heterogéneos sobre el adsorbente. El modelo se representa en la Eq. 15:

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (15)$$

Integrando la ecuación anterior a las condiciones límite  $t=0$  a  $t=t$  y  $q=0$  a  $q=q$ , se tiene, Eq. 16:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (16)$$



Donde  $q_t$  y  $q_e$  son las cantidades de la especie química adsorbidas (mg/g) en el equilibrio y en el tiempo  $t$  (min) respectivamente,  $K_2$  es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden para el proceso de adsorción (g/mg·min).

### **Modelo de Elovich**

El modelo de Elovich fue inicialmente diseñado para describir la cinética de quimisorción de fases sobre superficies sólidas. La teoría considera un intercambio de especies en la superficie no homogénea del adsorbente, lo que supone diferentes procesos de intercambio con diferentes energías de activación de especies químicas al mismo tiempo (Atkinson et al., 1967). La siguiente ecuación define este modelo:

$$\frac{dq}{dt} = \alpha e^{-\beta q t} \quad (17)$$

Donde  $\alpha$  (mg/gmin) es la velocidad inicial de adsorción y  $\beta$  está relacionada con la superficie cubierta y energía de activación de quimisorción; integrando la ecuación anterior se tiene:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\beta \alpha t) \quad (18)$$

### **Modelo de Weber y Morris**

El modelo cinético de difusión intraparticular diseñado por Weber y Morris en 1963 es un modelo basado en la difusión del adsorbato a través de los poros del adsorbente. La ecuación que rige este proceso se describe a continuación (Weber y Morris, 1963):

$$q_t = K_i t^{0.5} + I \quad (19)$$



Si la difusión intraparticular depende de la velocidad de adsorción de la especie química en solución, la representación gráfica del proceso ( $q_t / t^{0.5}$ ) será una línea recta que pase por el origen.

#### 1.4.5.- Adsorbentes convencionales para la remoción de arsénico.

La Tabla 4 muestra algunos adsorbentes convencionales empleados para la remoción de arsénico en el agua.

**Tabla 4 Adsorbentes convencionales para remoción de arsénico (Lata & Samadder, 2016)**

Adsorbente	Principios básicos	Ventajas	Desventajas	Eficiencia
<b>Nanotubos de carbón</b>	Son fibras huecas de carbono. Sus propiedades físico químicas son únicas lo cual permite filtrar el agua mientras que los contaminantes quedan atrapados entre las fibras.	- Se puede remover arsénico, flúor, metales pesados tóxicos y bacterias.	- El proceso de fabricación de los nanotubos aún es costoso y de poco volumen - En proceso de investigación	3.0 mg/g (nanotubos de carbón alineados)
<b>Nano-adsorbentes</b>	Actualmente se viene probando la capacidad de remoción de flúor de diversos materiales nanométricos: nano-adsorbente de Fe-Al-Ce, nano-adsorbentes superparamagnético de aluminio, nanopartículas magnéticas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> con Al (OH) <sub>3</sub> .	- Se requiere usar poca cantidad de adsorbente - El proceso es rápido - Alta área superficial	- Los materiales aún están siendo investigados - Requiere de un proceso de síntesis - Separar el sólido del agua	82.2% (nanopartículas magnéticas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )
<b>Alúmina / aluminio modificados</b>	La alúmina activada ha resultado ser un buen removedor de arsénico, y en busca de optimizar el proceso se están sintetizando nuevos adsorbentes: hidróxido de magnesio impregnado con alúmina, alúmina activada modificada con óxidos de hierro o minerales de calcio.	- Es altamente selectiva para flúor y arsénico. - pueden ser regenerados con NaOH	- Requiere de un proceso de síntesis - Demanda reactivos para su preparación	95% (hidróxido de magnesio impregnado con alúmina)
<b>Carbón activado</b>	Este material está siendo ampliamente probado para remover arsénico, se pueden obtener a partir de hojas de plantas, cáscara de arroz, procesos de síntesis, entre otros. En el mercado ya se comercializan como filtros para uso domiciliario.	- Se puede aplicar a nivel domiciliario - Ya se comercializan como filtros	- Los cartuchos de los filtros no son regenerables - Volumen pequeño de tratamiento	68% Carbón de hojas de <i>Azadirachta indica</i> y <i>Acacia arabica</i>
Adsorbente	Principios básicos	Ventajas	Desventajas	Eficiencia



<b>Zeolitas</b>	La capacidad de adsorción de la zeolita natural es baja, por lo que debe ser activado con el fin de lograr una mayor capacidad de adsorción. Actualmente se investiga zeolitas modificadas con óxidos de hierro, aluminio, silicio o surfactantes.	- También remueve arsénico y otros contaminantes - Es fácil de conseguir	- La mayoría de las zeolitas modificadas tienen el potencia zeta negativo por ello hay repulsión entre la superficie y el contaminante.	0.25 mg / g zeolita modificada con AlCl <sub>3</sub>
<b>Arcillas</b>	La arcilla es un material terroso sedimentario compuesto principalmente por partículas finas de silicatos de aluminio hidratado y otros minerales e impurezas. Tanto la arcilla cocida o en polvo son capaces de adsorber arseniatos, así como otros contaminantes del agua	- Se puede aplicar a nivel domiciliario - Se comercializan como filtros - Es de bajo costo	- Tiene baja capacidad de remoción, es lento, es poco higiénico por la arcilla - En la mayoría de los casos hay que modificarlas	72% (kaolin modificado c/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) 95% (bentonita modificada c/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
<b>Biosorbentes</b>	Se están probando diferentes especies de algas tiene la habilidad de adsorber arsénico donde la eficiencia depende del pH del medio.	- Como todo proceso natural es barato - No requiere insumos químicos	- Esta aún en proceso de investigación. Se requiere explorar otras especies - Susceptible al clima	64% (algas Spirogyra)

## 1.5 . - Oxihidróxidos de hierro

Se ha documentado el papel que tienen los óxidos de hierro como medios secuestrantes de metales contaminantes esto es debido a su elevada superficie específica, algunos aniones que adsorbe son el Cu, Pb, V, Zn, As y Co (Besoain, 1985)

Los óxidos de hierro son productos de neoformación proveniente de la alteración de rocas y suelo, debido a que no se encuentran unidos química o estructuralmente a los silicatos, éstos se encuentran en la forma de óxidos libres. El hidróxido férrico, Fe(OH)<sub>3</sub>, es el resultado directo de la oxidación del hierro ferroso y precipitado que, con el tiempo, es mineralizado. En el sentido geológico, es importante la correlación de las formas de hierro con distinto grado de cristalización; entre éstas las que se encuentran en el suelo son:

- Oxihidróxidos férrico amorfo (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O)





- Maghemita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )
- Lepidocrocita ( $\gamma\text{FeOOH}$ )
- Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )
- Goethita ( $\alpha\text{FeOOH}$ ).

Los cuales difieren únicamente en el arreglo espacial de la unidad estructural básica: el octaedro  $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$  (Acevedo - Sandoval et al., 2004). La Figura 9 muestra las rutas químicas de formación de los oxihidróxidos de hierro en el suelo.

### 1.5.1.- Goethita.

La goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) es un mineral que se encuentra en las rocas y en diversos lugares del ecosistema global. Tiene la estructura cristalina del diásporo (Figura 9), de forma acicular, octaédrica, es uno de los oxihidróxidos de hierro más estables a temperatura ambiente, es de color marrón oscuro mientras el polvo es de color amarillento que le da color a muchas rocas y suelos, en 1815 obtuvo ese nombre en honor a Johann Wolfgang von Goethe. (Cornell y Schwertmann, 2003b).

La goethita ( $\alpha - \text{Fe OOH}$ ) es una de las fases más importantes de los óxidos de hierro debido a su uso como adsorbente de varios aniones y cationes tóxicos debido a las reacciones que se llevan a cabo en sitios activos localizados en su superficie (Rout et al., 2014); es un mineral que pertenece al grupo de oxihidróxidos de acuerdo a la clasificación de Strunz y contiene un 63% de hierro y hasta un 5% de manganeso. Las minas más importantes de este mineral se encuentran en Estados Unidos, Alemania, Francia y Reino Unido (Klein, 2002), pero también se puede sintetizar en el laboratorio bajo condiciones controladas

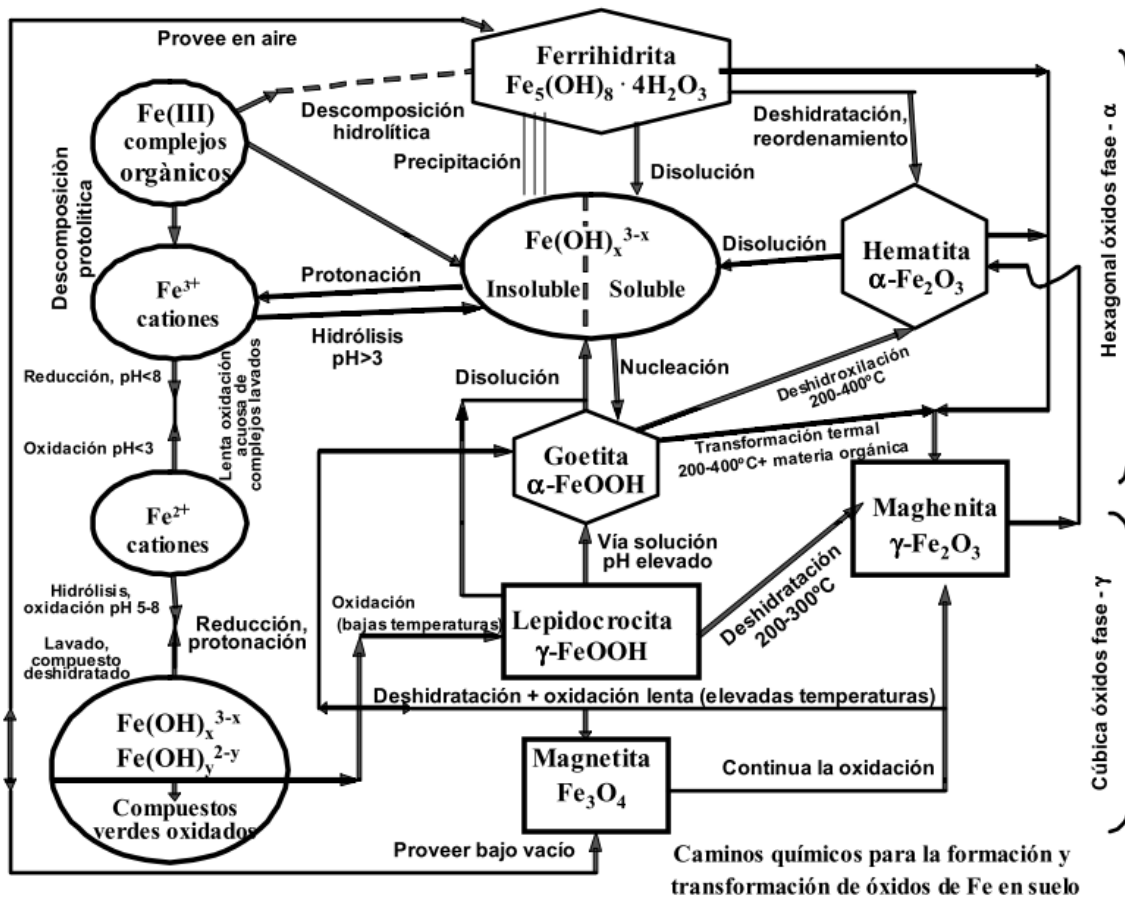


Figura 9 Rutas químicas para la formación y transformación de óxidos de hierro en el suelo (Acevedo - Sandoval et al., 2004)

Dixit y Hering, (2003) estudiaron la adsorción del arsenito ( $\text{As}^{+3}$ ) y arseniato ( $\text{As}^{+5}$ ) en solución con ferrihidrita y goethita aumentando el pH y descubrieron que la adsorción del  $\text{As}^{+3}$  en estos óxidos es constante en un intervalo de pH de 5 -9 en todas sus concentraciones iniciales.

Para el  $\text{As}^{+5}$  las variaciones en su adsorción varían de acuerdo con el pH y la concentración inicial. A altas concentraciones tanto en goethita como en ferrihidrita, disminuyen continuamente desde pH 4 a 10, sin embargo, a concentraciones iniciales más bajas, la adsorción de esta especie química tiende a ser constante en ferrihidrita hasta pH 8 y en goethita hasta pH 7. Manning et al.



(1998), obtuvieron resultados similares observando que la ferrihidrita adsorbe el 100% de  $\text{As}^{5+}$  en un intervalo de pH de 3 a 7 y el 100% de  $\text{As}^{+3}$  en el intervalo de pH de 2.5 a 10.5, esto es debido a su mayor área superficial a cualquier pH dado. (Dixit y Hering, 2003) señalaron que la transformación de ferrihidrita a goethita, no disminuye la adsorción.

Matis et al. (1997) observaron que la goethita sirve como medio inorgánico adsorbente para eliminar el arsénico del agua. Ellos, prepararon goethita artificial con un área superficial de  $132 \text{ m}^2 \text{ g/L}$ , con un área de microporos de  $14 \text{ m}^2 \text{ g/L}$  y un diámetro de poro de  $14.5 \text{ nm}$ . Se obtuvieron isothermas de adsorción pseudo - Langmuirianas en todos los coeficientes de sorbato/sorbente. La capacidad de adsorción encontrada fue de  $40 \text{ mg As g/g}$  de adsorbente, siendo éste un valor alto. La recuperación del material de goethita adsorbido con As se realiza por medio de una flotación, aplicando un surfactante catiónico, encontrándose una recuperación del 95% del material.

Estudios realizados por Garrido y Aviles, (2008) optimizaron la remoción del As del agua de rechazo de deionización capacitiva sobre goethita natural a escala de laboratorio, 99 y el 65% de As fue removido del agua con una concentración de As inicial de  $0.010$  a  $10 \text{ mg/L}$ , respectivamente, agregando  $1 \text{ g}$  de goethita por  $\text{L}$  a pH 6 (tiempo de agitación  $60 \text{ s}$ ). El proceso de adsorción de As sobre goethita se ajustó a la ecuación de Langmuir. Debido a la rápida adsorción, se asume que prevalece el transporte en la capa de límite externa de la superficie de la goethita y que la difusión entre partículas puede ser descartada

Otros trabajos como los de Mamindy et al. (2009) Mamindy-Pajany et al. (2011), trabajaron a concentraciones de As (V) de  $0.5 \text{ mg/L}$  y capacidad de adsorción de  $1.4 \mu\text{mol/m}^2$ , Wu et al. (2014), trabajo con concentraciones de As(V) de  $10 \text{ mg/L}$  así como Lakshmi pathiraj et al. (2006), que también lo hizo con  $20 \text{ mg/L}$  y se obtuvieron capacidades de adsorción de  $37.9 \text{ mg/g}$ ; Garrido y Romero,

(2016) trabajaron con concentraciones de 0.005 mg/L de As(V) y capacidad de adsorción de 0.4822 mg/g por mencionar algunos. Todos ellos reportan eficiencias de remoción de arsénico empleando goethita por encima del 90%,

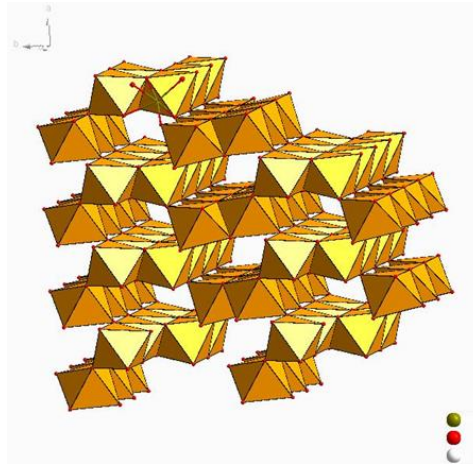


Figura 10 Estructura cristalina de la goethita (AMCSD, 2018)

## 1.6.- Sustitución catiónica o isomórfica

La sustitución catiónica o isomórfica es la sustitución de un ion por otro similar en tamaño y número de coordinación para mejorar o modificar algunas de sus propiedades; este elemento deberá tener la misma carga y su radio iónico no debe inferir más del 5% del elemento que se va a sustituir. Si un catión de menor valencia sustituye a otro catión de valencia mayor, como el  $Mg^{2+}$ , por  $Al^{3+}$  o  $Al^{3+}$  por  $Si^{4+}$ , las cargas negativas de  $O^{2-}$  y  $OH^-$  que forman la estructura cristalina quedan desbalanceadas, dando lugar a una carga negativa neta sobre el mineral. (Valencia Islas, 2014)

Una gran cantidad de cationes trivalentes como el Al, Cr, Ga, V, Mn y Sc pueden ser incorporados dentro de la estructura de la goethita. La sustitución de estos iones se lleva en los sitios octaédricos de la goethita debido a que poseen



tamaños de radio atómico cercanos a 0.0645 nm (Mn, Cr, y V) (Shannon y Prewit, 1969). La incorporación de Mn (groutita, MnO-OH) se puede demostrar con el cambio lineal en los parámetros de unidad de celda cristalina (Stiers y Schwertmann, 1985) donde la sustitución se lleva a cabo a pH 12 a temperatura de 70°C (Cornell y Giovanoli, 1987). La relación de sustitución máxima del Mn con el Fe de la goethita es del orden de 0.47 mol de Mn por moles totales de Fe + Mn por longitud de unidad de celda de 1.038 nm (Ebinger et al., 1989).

La incorporación de especies metálicas di, tri y tetravalentes como Al, Cr, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, V, Mn, y Zn dentro de la estructura de la goetita a través de la sustitución isomórfica modifica propiedades como el tamaño de cristal, morfología, estabilidad y comportamiento de disolución (Cornell y Schwertmann, 2003a)

La incorporación del Mn provoca cambios en la estructura de la goetita. Stiers y Schwertman (1985) y Alvarez et al. (2006) reportaron que al incorporar Mn a la estructura de la goethita se modifican la cristalinidad y la dehidroxilación de la superficie. Cornell y Giovanoli (1987) y Alvarez et al. (2005) reportaron que al adicionar una relación molar mayor al 15% de Mn se empieza a formar la jacobsita como fase cristalina y se promueve la transformación de la goetita en ferrihidrita presentándose cambios en el tamaño de cristal. Sileo et al. (2001) reportaron que en relaciones molares (Mn/Mn+Fe) < de 0.14 la fase cristalina predominante es la goetita, relaciones molares entre 0.14 y 0.45 aparece la jacobsita como segunda fase junto con la goetita y a X= 0.55 las fases que aparecen son jacobsita y hausmanita; a X= 0.28, se tiene una proporción igual de jacobsita y goetita y que la sustitución del Mn en la fase de la goetita no se hace de manera homogénea.

Rout et al. (2014) doparon goetita con manganeso (0.32 – 1.87 wt%) por el método de precipitación y reportaron cambios en los parámetros de celda unitaria a medida que se incorporaba Mn a la goetita, provocando cambios en el tamaño y forma geométrica de las partículas aciculares de la goetita, también se incrementó



la capacidad de adsorción de Pb (II) de 111 mg/g, Zhang et al. (2018) de 113 mg/g , Cu (II) de 50 mg/g, Zn (II) de 38.4 mg/g y Cd (II) de 84 mg/g.

## 1.7.- Oxihidróxidos de manganeso

Los oxihidróxidos de manganeso existen de forma natural en el ambiente principalmente en los suelos. Tienen gran importancia ambiental debido a que presentan adsorción selectiva de metales tóxicos (Ba, Pb, etc) además, por su alta capacidad oxidante, provocan la oxidación de especies inorgánicas como el arsénico. (Manning y Fendorf, 2002).

Las características principales de estos minerales son su color negro – café, se encuentran mezclados con otros minerales, son partículas muy finas de alta área superficial y son poco cristalinos, la mayoría presenta una geometría de coordinación octaédrica (Villalobos et al., 2003). Existen 2 tipos de estructuras en estos minerales: de cadena o túnel (tectomanganatos) y de estructuras en capas o laminas (filomanganatos) (Post, 1999). Dentro de los principales minerales de óxidos de manganeso destacan:

### Tectomanganatos

- Pirolusita
- Ramsdelita
- Todorokita

### Filomanganatos

- Calcofanita
- Birnesita
- Lioforita

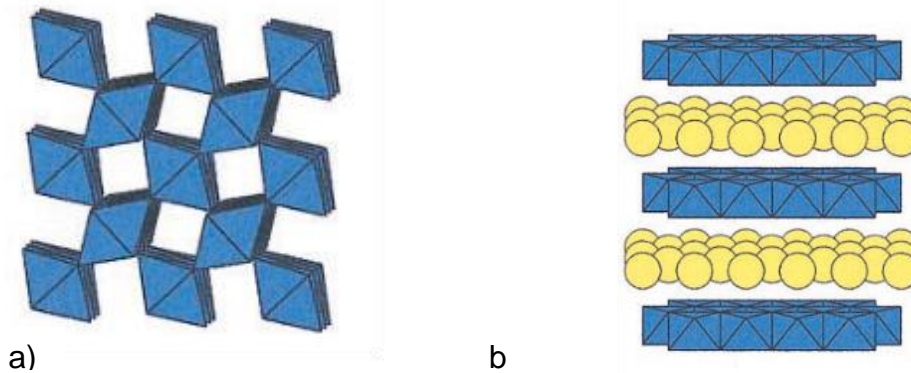


Figura 11 Estructuras poliméricas de oxihidróxidos de manganeso: a) tectomanganatos, b) filomanganatos.(Post, 1999)

### 1.7.1 Birnesita

La birnesita es un tipo de óxido de manganeso ( $MnO_2$ ) que ya sea de manera natural o sintetizado; es un gran removedor del arsénico en aguas naturales. La oxidación del  $As(III)$  a  $As(V)$  y su adsorción son procesos que se han estudiado para generar tecnologías de remediación de este contaminante. Fendorf et al. (2002) y Hou et al. (2017) reportaron que se lleva a cabo la oxidación de  $As(III)$  a  $As(V)$  y que este último forma complejos de esfera interna en la superficie cristalina de la birnesita y entre sus capas ya que es un óxido laminar, la oxidación del  $As(III)$  provocó cambios en la superficie y nuevos sitios de adsorción de  $As(V)$ . Villalobos et al. (2014), estudiaron la oxidación de  $As(III)$  y la adsorción de  $As(V)$  en una birnesita triclinica con una área superficial de  $39 \text{ m}^2/\text{g}$  a pH 4 y 6 formando complejos bidentados binucleares entre el  $As(V)$  y el medio adsorbente. Olivos - Suarez (2008), estudio las propiedades de adsorción de  $As(V)$  de la birnesita triclinica con un punto isoeléctrico de 2 y una capacidad de adsorción de  $1.5 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$

## Capítulo 2.- Metodología

El siguiente diagrama muestra la metodología propuesta en este trabajo de investigación.

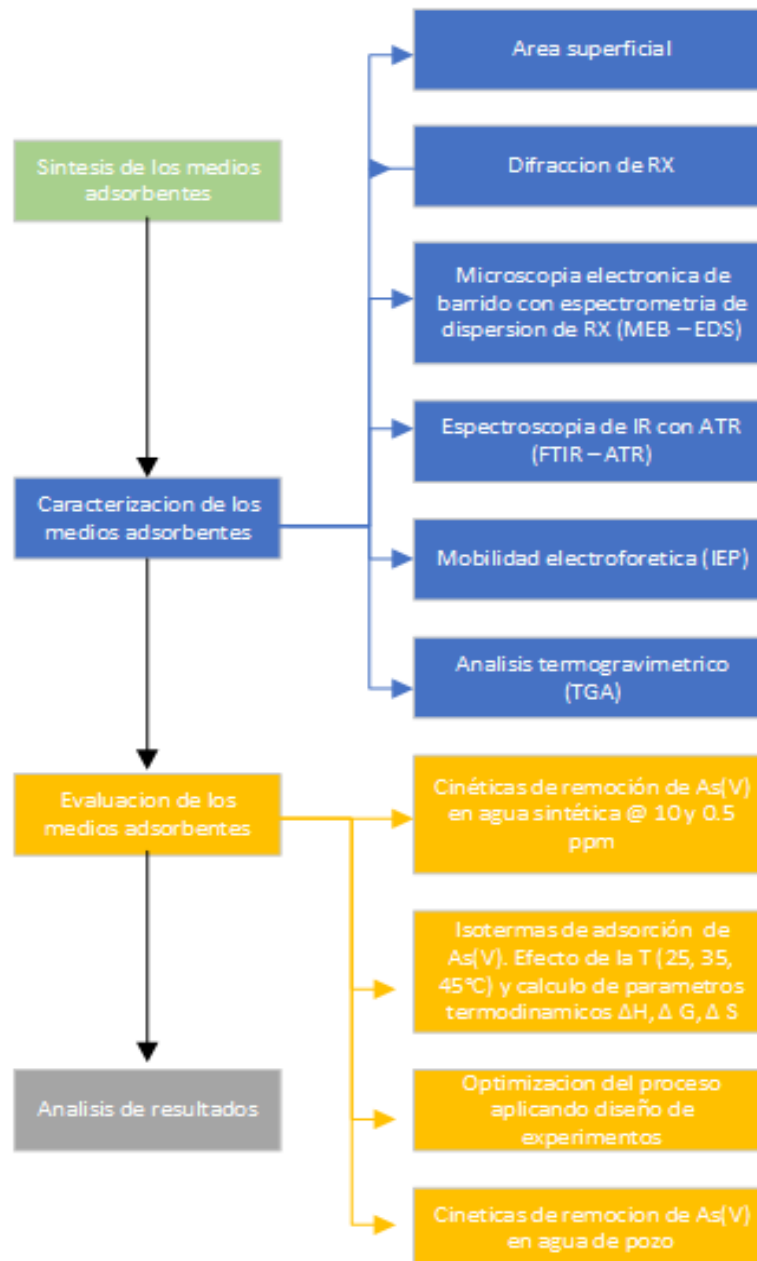


Figura 12 Diagrama de la metodología experimental de este trabajo de investigación





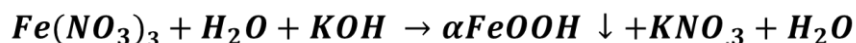
## 2.1.- Síntesis de los medios adsorbentes.

Los medios adsorbentes goethita, compositos de Mn y Fe y birnesita, se obtuvieron siguiendo la metodología descrita por Cornell y Schwertmann (2003b) y Garrido y Romero (2016): Se prepararon soluciones 1M de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnSO}_4$  y 5M de KOH; se adicionan en 1 L de agua destilada en diferentes proporciones para tener las siguientes relaciones molares ( $\text{Mn}/\text{Fe}+\text{Mn}$ )  $X= 0, 0.17, 0.32, 0.47$  la adición de los reactivos fue por goteo para controlar el tamaño de partícula de acuerdo a la técnica de Villalobos *et al* (2003); posteriormente se agita la mezcla por 2 h a 200 rpm y se coloca en recipientes de poliuretano para meterlos a la estufa por 60 h. a  $70^\circ\text{C}$ ; se saca de la estufa y el precipitado se lava con agua destilada hasta obtener una conductividad menor a  $10 \mu\text{S}/\text{cm}$ , posteriormente se seca en la estufa el precipitado a  $50^\circ\text{C}$ , posteriormente se muele y se pasa por un tamiz de  $420 \mu\text{m}$  para mantener uniforme el tamaño de partícula.

Para preparar la birnesita se realizó según la técnica de Villalobos *et al.* (2003):

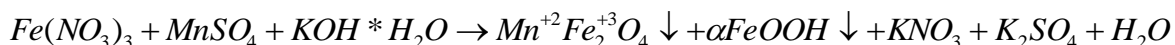
Se empleó una solución de sulfato de manganeso 0.5M (500ml) y una de Permanganato de potasio 1M (500 ml) manteniendo una relación molar de 0.5 para oxidar todo el Mn(II) a Mn(IV), solución de KOH 5M (500 ml) y agua (500 ml), se adicionan lentamente y bajo agitación cada uno de los reactivos (por goteo) en un vaso de precipitados de 2 L para tener una homogeneidad en el tamaño de la partícula y una baja cristalinidad en el sólido, después de la mezcla se deja reposar y se seca para obtener la birnesita ( $\text{MnO}_2$ ). Las siguientes reacciones muestran el proceso de formación de los diferentes medios adsorbentes.

Reacción química para la síntesis de la goethita:

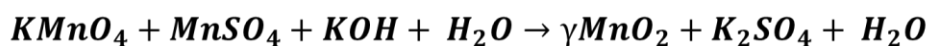




Reacción química de la síntesis de los compósitos de Mn/Fe+Mn:



Reacción química de la síntesis de la birnesita:



Se realizaron las siguientes técnicas analíticas para analizar las propiedades estructurales, morfológicas y fisicoquímicas de los medios adsorbentes sintetizados.

## 2.2.- Evaluación de las propiedades texturales de los medios adsorbentes (BET, tamaño y volumen de poro).

La superficie específica, volumen y tamaño de poro se determinaron por el método de Bunauer Emmett Teller (BET). Las muestras se analizaron en el equipo Micromeritics Modelo ASAP 2020 V301H (Figura 13). Se tomó 0.1 g de muestra de cada uno de los medios adsorbentes. Las muestras fueron previamente desgasificadas a una presión de 500  $\mu$ m Hg, para lo cual en el analizador se programó previamente una rampa de presión de 10  $\mu$ m Hg por 720 minutos para los medios adsorbentes. Posteriormente se preparó una rampa de temperatura de 10°C/min, de temperatura ambiente a 60°C y se mantuvo por 120 minutos. Finalmente, las muestras fueron analizadas, para lo cual se dosificó Nitrógeno grado Ultra Alta Pureza (99.99%) a temperatura constante (-197.5 °C) a 32 presiones parciales diferentes (0.01 a 0.99) con el fin de calcular la adsorción de nitrógeno a esas condiciones, y posteriormente se realizó la curva de desorción de nitrógeno a 22 presiones parciales diferentes de (0.97 a 0.1).

Este estudio se hizo en el Laboratorio Nacional de Biotecnología Agrícola, Médica y Ambiental (LAMBAMA) del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPCYT).



Figura 13 Equipo Micromeritics ASAP 2020

### 2.3.- Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X nos proporciona información para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos y sobre el ordenamiento y espaciado de los átomos en estos materiales basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina, posee un diagrama de difracción único. Así se puede comparar un difractograma de una muestra desconocida y el de un patrón y, por lo tanto, determinar su identidad, así como su composición química. Para realizar este análisis se requirió de 1 g de muestra. Se usó un difractómetro Bruker D8 Advance con refinamiento Rietvelt monocromático radiación de Cu K $\alpha$ 1 entre 4° y 111° (2 $\theta$ ),  $\lambda$ = 1.5405 Å (Figura 14).

Este estudio se realizó en el Instituto de Física (IF) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)

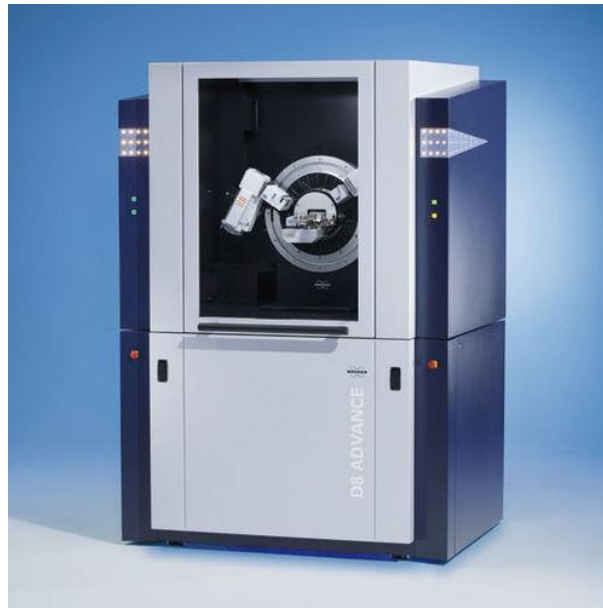


Figura 14 Difractómetro RX Bruker D8 Advance

## 2.4.- Microscopia electrónica de barrido con espectrometría de dispersión de energía de rayos X (MEB – EDS)

La microscopia electrónica de barrido (MEB) es una de las técnicas más versátiles para analizar y examinar características microestructurales de sólidos; proporciona información morfológica y topográfica de la superficie de la muestra a analizar, esto es debido a su alta resolución (20 a 50 Å) y a su profundidad de foco (100 y 1000 veces mayor que un microscopio óptico) que permite obtener imágenes tridimensionales.

Con la incorporación del detector de dispersión de energía de rayos X además de obtener información topográfica de la muestra, se tiene la posibilidad de realizar

un análisis cuantitativo y cualitativos de los elementos presentes en la muestra por medio de la espectroscopia en energía dispersa (EDS).

Se empleo un microscopio electrónico ambiental de barrido Carl Zeiss, modelo EVO LS 10, con un voltaje de operación de 20 kV, presión de operación al alto vacío, software SmartSEM 5.06 de Carl Zeiss.

El detector de rayos X marca Bruker, modelo Xflash 6I30, con detector de electrones secundarios y software Quantax 200 para procesar los datos e imágenes de las muestras (Figura 15).

Este análisis se realizo en el laboratorio de microscopia electrónica de barrido del Centro de Desarrollo de Productos Bióticos (CEPROBI) del Instituto Politécnico Nacional (IPN).



**Figura 15** MEB EDS Carl Zeiss EVO LS10

## 2.5.- Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

El principio de funcionamiento de esta técnica se fundamenta en la excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces entre los átomos al ser irradiados con un haz de luz infrarroja. Cada molécula, de acuerdo con sus enlaces, absorberá radiación en una o varias longitudes de onda específicas lo que permite identificar la muestra en estudio. Los medios adsorbentes fueron analizados por la técnica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier en el rango de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 10  $\text{cm}^{-1}$  y 40 escaneos para identificar los posibles grupos funcionales de los medios adsorbentes sintetizados que puedan adsorber el As(V), estas mediciones se hicieron en el espectrofotómetro Shimadzu IRAffinity 1S acoplado con un atenuador de reflexión total (FTIR – ATR) (Figura 16).

Este análisis se realizó en el laboratorio de Ingeniería Ambiental del posgrado UNAM – IMTA.



Figura 16 Espectrofotómetro de FTIR Shimadzu IRAffinity 1S



## 2.6.- Determinación del Punto isoeléctrico (IEP) (Movilidad Electroforética)

El punto isoeléctrico se define como el valor correspondiente a las cargas superficiales externas de un medio adsorbente. Corresponde al punto en el cual el potencial zeta se iguala a cero a medida de que van variando los pH en solución con el medio adsorbente.

La electroforesis involucra el movimiento de partículas en suspensión bajo la influencia de un campo eléctrico; la dirección del movimiento depende de la carga de las partículas y del pH de la suspensión.(Cornell y Schwertmann, 2003b).

El pH donde el potencial Z desaparece es llamado punto de carga cero (PCZ) y se obtiene mediante la determinación del pH en una solución en la que no hay movimiento de partículas en un campo eléctrico aplicado (movilidad electroforética) (Sposito, 1984). El punto isoeléctrico (IEP) se define como el pH donde la movilidad electroforética es nula.(Appel et al., 2003). Para los óxidos y silicatos el PCZ coincide con el IEP, por lo general estas sustancias presentan interacciones electrostáticas entre la superficie del material que depende del pH del sistema generando una adsorción física de contraiones.

Para determinar el potencial electrocinético o potencial z ( $\xi$ ), se prepararon soluciones a diferentes pH (3 a 11), estos se ajustaron con soluciones de HCl y NaOH 0.1M en tubos de 50 mL a las cuales se les adiciono 0.1 g de medio adsorbente, se sometieron a tratamiento por ultrasonido para dispersar la muestra y se procedió a medir el potencial con el equipo Microtrack Zeta Check® (Figura 17).

Este análisis se realizó en el laboratorio del programa de maestría y doctorado en Ingeniería Ambiental UNAM – IMTA.



Figura 17 Microtrac ZetaCheck

## 2.7.- Análisis termo gravimétrico (TGA)

Para estudiar el comportamiento térmico de los medios adsorbentes se efectuó un análisis termogravimétrico de los medios adsorbentes sintetizados por medio del analizador termogravimétrico TGA 5500 de TA Instruments (Figura 18) a las siguientes condiciones: muestra de 10 mg de medio adsorbente, en atmosfera inerte de nitrógeno de 50 ml/min, en un intervalo de 10°C/min. Se obtuvieron termogramas de los diversos medios adsorbentes con su respectiva primera derivada para identificar los efectos térmicos en cada material.

Este estudio se realizó en la facultad de ingeniería de la Universidad Autónoma de Querétaro (UAQ)





Figura 18 analizador termogravimétrico TGA 5500

## 2.8.- Cinéticas de adsorción.

Para evaluar la velocidad de remoción de As(V) se siguió la siguiente metodología. En tubos de poliuretano de 50 mL se depositaron alícuotas del mismo volumen de soluciones de As (V) con concentración de 10 y 0.5 mg/L con un pH de 6.4 medido con un potenciómetro y 0.1 g de medio adsorbente sintetizado respectivamente, se mantuvieron los tubos en agitación a 200 rpm durante 180 min, a una temperatura de 25°C. Se tomaron 12 muestras en tiempos determinados, al terminar el tiempo se filtraron los tubos para parar la adsorción con membranas de 0.45µm; se determinó el pH final en cada tubo con el potenciómetro Oakton pH 510; esta técnica se realizó en el laboratorio del programa de maestría y doctorado en ingeniería ambiental UNAM- IMTA. El arsénico en solución se analizó por medio de la técnica ICP masas óptico marca Varian ICP 730 – ES (Figura 19b);

las determinaciones de As(V) empleando esta metodología se efectuaron en el LANBAMA del IPICYT.



a)



b)

Figura 19 a) soluciones de arsénico después del filtrado b) espectrómetro Varian ICP 730 ES

## 2.9.- Isotermas de adsorción.

Para determinar el equilibrio y la capacidad de adsorción de los medios adsorbentes; se hicieron soluciones de As(V) desde 0.2 hasta 1.2 mg/L en tubos de poliuretano, se le adiciono 0.1 g de medio adsorbente y se mantuvieron en agitación durante 15 días, posteriormente de se filtraron las soluciones del medio adsorbente empleando membranas de 0.45  $\mu\text{m}$  para detener la reacción, el arsénico en solución se analizó por medio de la técnica ICP masas óptico, se determinó el pH final en cada tubo. La cuantificación de As(V) se realizó con el espectrómetro de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP – OES) Varian ICP 730 – ES (Figura 19b). La cuantificación de de As(V) se realizó en el LAMBAMA del IPICYT y las isotermas en el laboratorio del programa de maestría y doctorado en Ingeniería Ambiental UNAM - IMTA

Se estudio el efecto de la temperatura sobre la adsorción de As(V) en los medios adsorbentes sintetizados, para ello, se calcularon los parámetros termodinámicos

de entalpía ( $\Delta H^\circ$ ), energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) y entropía ( $\Delta S^\circ$ ) para 25, 35 y 45°C.

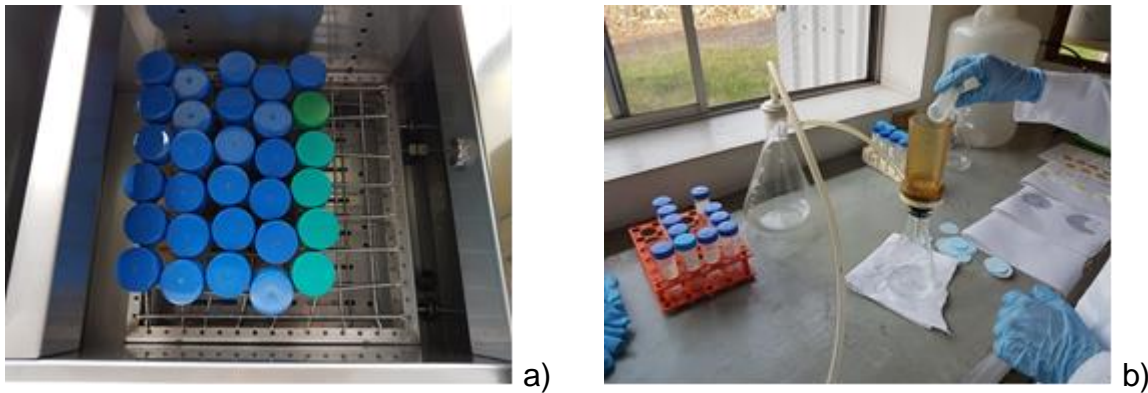


Figura 20 a) tubos con muestra en agitador para prueba de cinética de remoción de As(V) b) Filtrado de solución después de la adsorción

## 2.10.- Optimización del proceso de adsorción mediante diseño de experimentos

Un diseño de experimentos es un modelo estadístico cuyo objetivo es investigar si determinados factores influyen en la variable de interés y, si existe influencia de algún factor, determinar dicha influencia.

Un diseño factorial es una metodología estadística que analiza el efecto de uno o más factores en un experimento. El efecto de un factor es el cambio en la respuesta producido por un cambio en el nivel del factor que se denomina efecto principal debido por que se refiere a los factores de interés primario en el experimento. Cuando al menos 2 factores son podremos utilizar la metodología de superficie de respuesta para predecir con varias combinaciones de los factores del diseño si se encuentra la interacción que optimice el proceso. (Montgomery, 2004)

La metodología de superficies de respuesta es un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas para modelar y analizar experimentos donde una variable de interés es afectada por otras. El objetivo es optimizar la variable de



interés y se logra al determinar las condiciones óptimas de operación del experimento.

Los datos experimentales fueron analizados por un diseño factorial  $2^3$  con 2 estrellas o  $\alpha$  y 6 repeticiones en el centro colocados de manera espaciada al inicio en medio y al final del experimento, los factores a considerar en el experimento, así como la variable de respuesta se muestran en la tabla del Anexo 3.

Para conocer la influencia de los factores en la remoción de arsénico se realizó un diseño de experimentos central compuesto  $2^3$  con 6 centros empleando el software estadístico Statgraphics. Con las condiciones de diseño que se muestran en la Tabla 5

Tabla 5 Condiciones del diseño de experimentos  $2^k$  con 2 centros

Niveles	pH	Conc. Medio (g/l)	Conc. As V (mg/l)
+	9	2	0.15
0	7	1.5	0.1
-	5	1	0.05

## 2.11 – Evaluación de los medios adsorbentes sintetizados y de un medio adsorbente comercial (Bayoxide) en agua de pozo proveniente de un sitio contaminado en el Estado de Morelos.

Se hicieron pruebas de remoción de arsénico en una muestra de agua proveniente de un pozo contaminado de la localidad de Tepetzingo, Morelos con una concentración de As(V) de 0.075 mg/L con los medios adsorbentes sintetizados y un medio adsorbente comercial de la marca Lanxxes, el Bayoxide



E33 , se evaluó el porcentaje la remoción de arsénico y el tiempo en que lo hacia n los medios antes mencionados empleando la técnica descrita para hacer cinéticas de remoción de As(V) descrita en este apartado.



## Capítulo 3.- Discusión de resultados.

### 3.1.- Variación en las Propiedades texturales

Las propiedades texturales (área específica, volumen de poros y tamaño de poros) de los medios adsorbentes, se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6 Propiedades texturales de los medios adsorbentes sintetizados.

Muestra	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de Poro (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño de Poro (Å)
Goethita	135	0.12	37
X=0.17	286	0.35	49
X=0.32	121	0.26	85
X=0.47	103	0.17	66
Birnesita	62	342	828

Por el tamaño de poro y de acuerdo a la IUPAC (Burwell, 1976), los medios adsorbentes son mesoporosos (20 – 500 Å) de la goethita hasta el medio con composición molar de X=0.47, la birnesita de acuerdo a este criterio, es un medio macroporoso (> 500Å).

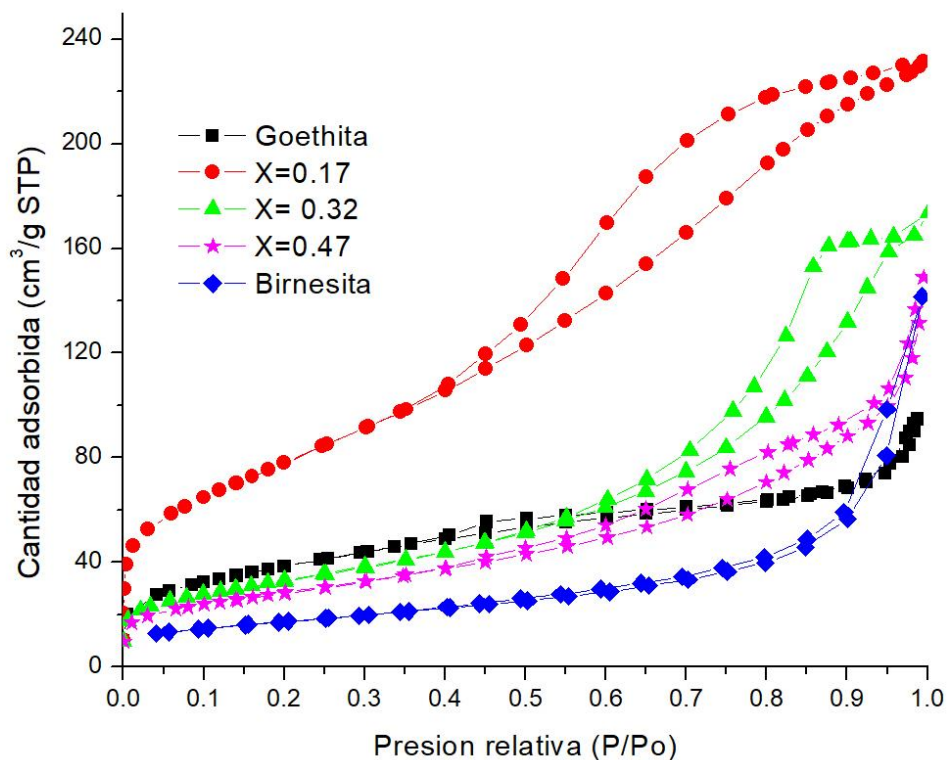
De acuerdo con los resultados que muestra la Tabla 6 de los medios adsorbentes, el área superficial de éstos, se encuentra entre 62 y 286 m<sup>2</sup>/g, y decrecen en este orden: X=0.17 > goethita > X=0.32 > X=0.47 > birnesita. Con respecto al área superficial, X=0.17 es 4.6 veces mayor que la birnesita y 2.1 que la goethita, se observa una disminución en esta propiedad textural a medida que la relación molar de los medios adsorbentes aumenta, esta variación es de 2.3 para X=0.32 y de 2.1 para X=0.47 con respecto al medio que presenta la mayor área superficial.



La birnesita además de presentar la menor área superficial de los medios adsorbentes sintetizados es el medio que tiene el mayor tamaño de poro (828 Å) estando en la clasificación de macroporoso caso contrario de X=0.17 y la goethita que sus tamaños de poro presentan una variación de 12 Å entre ellos conservando la clasificación de mesoporosos. Cabe mencionar para comparar, el tamaño de la molécula de As(V) es aproximadamente de 5.31 Å (Riyaz y Goel, 2017)

La Gráfica 1, presenta las isotermas de adsorción – desorción de N<sub>2</sub> a 75.62 K de los medios adsorbentes sintetizados, podemos observar que presentan un comportamiento de isoterma tipo IV característica de sólidos mesoporosos de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (Burwell, 1976), donde se ve un incremento de cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias bajo un mecanismo de llenado en multicapas. La birnesita presenta el comportamiento de una isoterma tipo III característica de un sólido macroporoso. La isoterma es convexa respecto al eje de presión relativa en la mayor parte del rango de la presión esta característica es característica de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente.(de Santiago Buey, 2011). Se presentan en todas las curvas ciclos de histéresis debido a la condensación en capilares de forma irregular cuando se forman multicapas en la fisisorción del N<sub>2</sub> en la superficie del sólido características de los mesoporos.

De acuerdo a la Norma ISO 15901 (ISO, 2006), los tipos de ciclos de histéresis que presentan los medios adsorbentes son de tipo H3 (Tipo B) este tipo de histéresis es característica de los sólidos con capilares en forma de hendidura abierta con paredes paralelas como en algunos hidróxidos minerales o capilares con cuerpos anchos y cuellos cortos.(Martín Martínez, 1990).



**Gráfica 1 Isotermas de adsorción - desorción de  $N_2$  a 75.62 K de los medios adsorbentes sintetizados**

Los valores de área superficial obtenidos en este trabajo para la goethita son mayores a los reportados en la literatura (Matis et al., 1997) 132  $m^2/g$ ; (Lakshmipathiraj et al., 2006) 11  $m^2/g$ ; (Garrido y Romero, 2016) 43  $m^2/g$ ; (Ramírez-Muñiz, 2018) 13  $m^2/g$ , esto es debido a la técnica de síntesis de dosificación por goteo de los componentes al momento de hacer la precipitación química.

Para la birnesita, los valores obtenidos de área superficial en este trabajo de área superficial son menores a los reportados en la literatura (Villalobos et al., 2003) 98  $m^2/g$ ; (Hou et al., 2017) 98  $m^2/g$ .





Para los medios adsorbentes de  $X=0.17$ ,  $X=0.32$  y  $X=0.47$  no hay datos reportados en la literatura para comparación.

### **3.2.- Efectos en la estructura cristalina y morfología de los medios adsorbentes**

Se analizaron los medios adsorbentes para obtener información acerca de su cristalinidad y de las fases que los componen, la Gráfica 2 muestra los índices de refracción obtenidos por difracción de rayos X para cada medio adsorbente.

Los patrones difracción de RX de la goethita sintetizada contienen la mayoría de los picos referidos en la American Mineralogist Crystal Structure Database (AMCSD) código 0002226, esto indica que la fase principal formada corresponde a la del  $\alpha$  – FeOOH con un sistema de cristalización ortorrómbico. Los principales planos (hkl) de la goethita (200), (101), (301), (111) y (212) aparecen en difractograma de la Gráfica 2.

De acuerdo a Cornell y Schwertmann (Cornell & Schwertmann, 2003b) la goethita presenta una estructura acicular que crece a lo largo del plano (101) y sus extremos terminan en caras (210) o (010).

Para el medio adsorbente con relación molar de Mn de 0.17, algunos de los índices (hkl) de la goethita se mantienen con poca intensidad (101), (301), (111) y (212), esto es debido a las pequeñas incorporaciones de Mn a la goethita que propician la disminución de la cristalinidad de la estructura y el aumento del área superficial, esta adición modifica la estructura cristalina adicionándole defectos y/o impurezas provocando que tenga mayor actividad superficial, la variación de los parámetros de celda unitaria al adicionar manganeso se muestran en la Tabla 7.



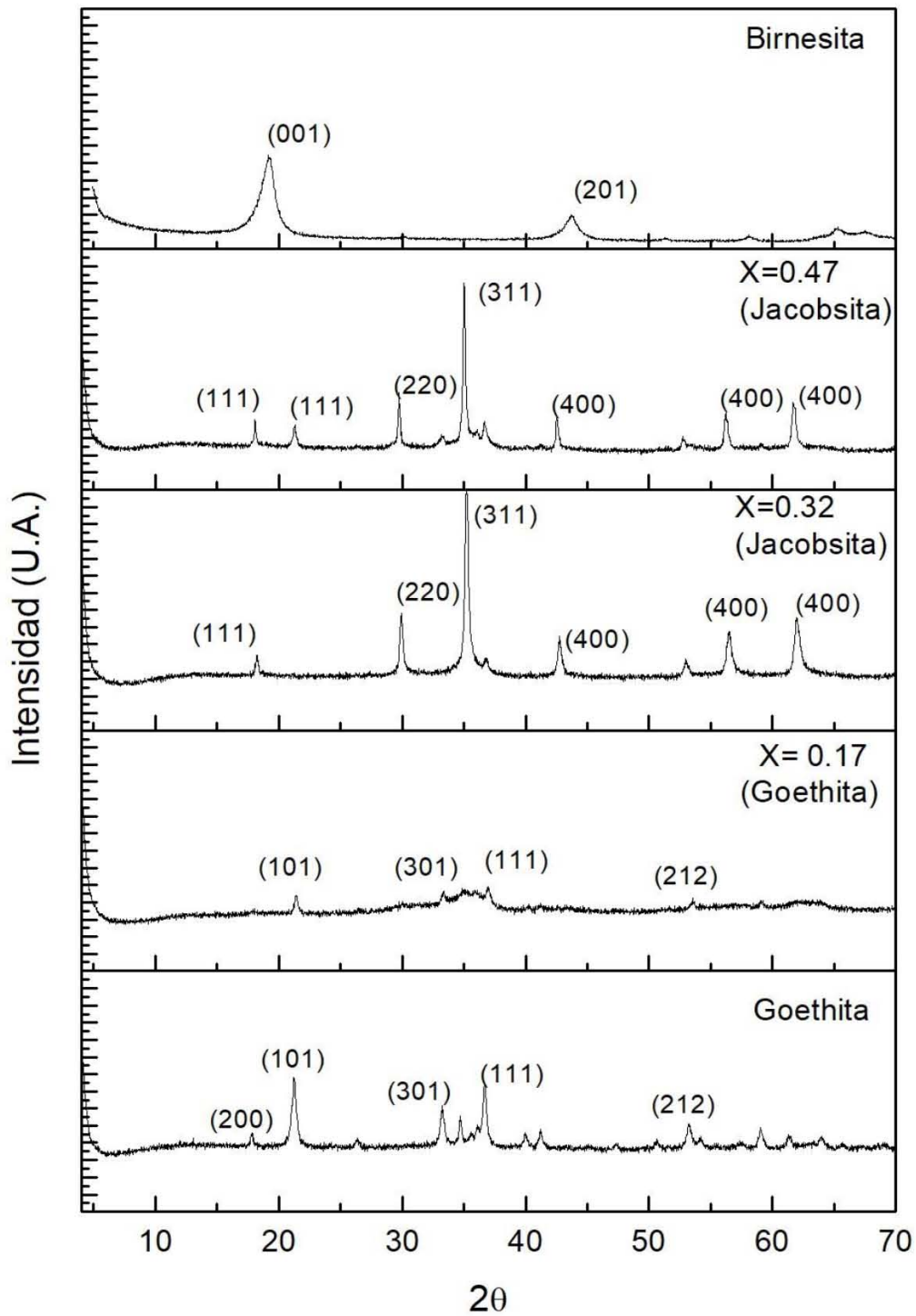
La variación de los parámetros de celda unitaria al incorporar Mn a la estructura de la goethita es debido al efecto Jahn – Teller (Cornell y Schwertmann, 2003b) (Alvarez et al., 2007) (Kohler et al., 1997) (Alvarez et al., 2015).

**Tabla 7 Parámetros de celda unitaria de los medios adsorbentes sintetizados.**

Muestra	Fase	Sistema Cristalino	Volumen de celda unitaria (Å <sup>3</sup> )	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Grupo espacial
Goethita	$\alpha$ -FeO(OH)	Ortorrónico	138.78	9.959	3.0226	4.6104	Pnma (62)
X=0.17	$\alpha$ -Fe <sub>0.83</sub> Mn <sub>0.17</sub> O(OH)	Ortorrónico	138.45	9.987	3.0096	4.606	Pnma (62)
X=0.32	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cúbico	8.4775	-	-	-	Fd-3m (229)
X=0.47	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cúbico	8.4981	-	-	-	Fd-3m (229)
Birnesita	$\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	Monoclínico	105.36	5.174	2.85	7.336	B2/m

El efecto Jahn – Teller principalmente se da en compuestos de coordinación de metales de transición, en los que hay varios niveles de energía degenerados y no igualmente ocupados. En estos casos, el teorema de Jahn -Teller, predice que el sistema experimentara una distorsión, de forma que algunos de estos niveles se estabilizaran y otros se desestabilizaran; provocando una elongación entre enlaces metal- ligando debida a una atracción o repulsión electrostática entre electrones en los orbitales del metal que se encuentran en el eje z. (Jahn y Teller, 1937)

A partir de la sustitución de Mn en la estructura cristalina de la goethita para los medios adsorbentes X=0.32 y 0.47, en los difractogramas de la Gráfica 2 se observa que la fase de la goethita desaparece y se forma una nueva fase con un

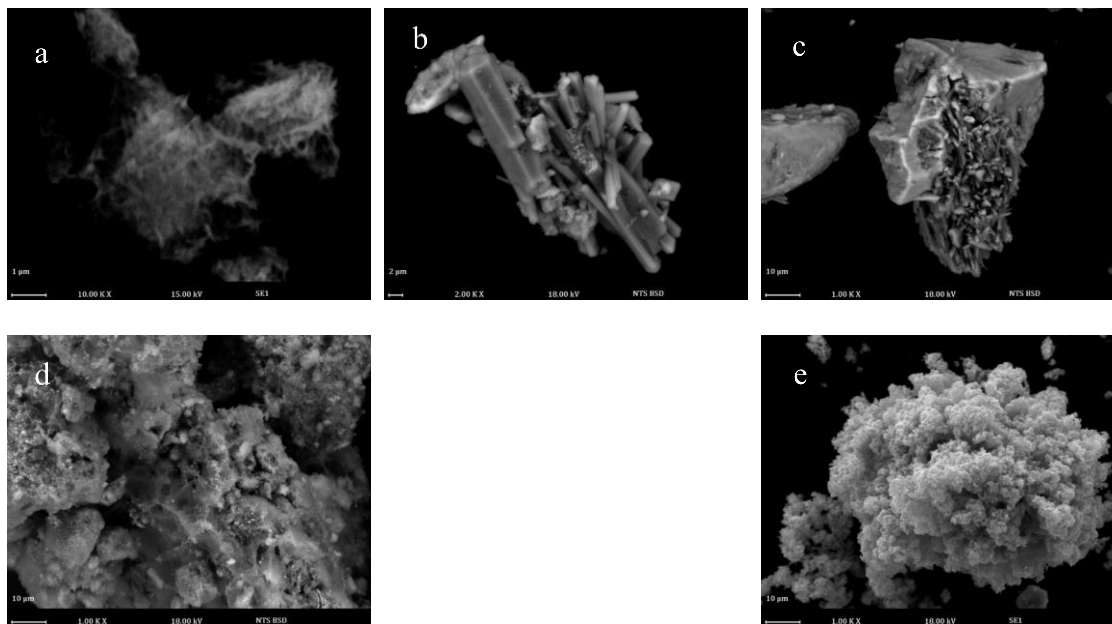


Gráfica 2 Difractogramas de RX de los medios adsorbentes sintetizados.

sistema cristalino cúbico que de acuerdo con la AMCSD corresponde a la jacobsita ( $Mn_xFe_xO_4$ ) con sus respectivos picos característicos (hkl) (111), (220), (311), (400) de acuerdo a su tarjeta de identificación, la Tabla 7 muestra los parámetros de celda unitaria de esta nueva fase a las relaciones molares sintetizadas.

A medida que aumenta la proporción de Mn (hasta  $X=0.55$ ) en la goethita, se favorece la formación de la fase jacobsita ( $Mn_3O_4$ ) (Stiers y Schwertmann, 1985), (Alvarez et al., 2006), (Cornell y Giovanoli, 1987).

La figura 21 muestra la micrografía de la goethita en el MEB a 15 kV y 10000 aumentos a  $1\ \mu m$ . En la literatura, se han reportado imágenes de la goethita que tienen forma acicular (Cornell y Schwertmann, 2003a).



**Figura 21** Micrografías de MEB de los medios adsorbentes sintetizados: a) Goethita, b)  $X=0.17$ , c)  $X=0.32$ , d)  $X=0.47$ , e) Birnesita



Conforme se adiciona el Mn en la estructura de la goethita se observan el crecimiento de agregados en la estructura acicular como se muestra en la Figura 21.

Estos agregados o imperfecciones de la estructura de manera heterogénea, provocan cambios en el área superficial, longitud (hasta  $2\mu\text{m}$ ), color, propiedades magnéticas y sitios activos debido a que la goethita puede alojar más Mn en los sitios de los cationes de su estructura hasta una  $X \geq 0.15$ , estas imperfecciones generan un crecimiento de los sitios activos  $\text{OH}^-$  (Cornell y Giovanoli, 1987)

En los medios adsorbentes sintetizados con composición molar de 0.32 y de 0.47 moles de Mn/moles totales que se muestran en la Figura 21 observamos que, a medida que se aumenta la cantidad de Mn se pierde la estructura acicular de la goethita y se forma el sistema cristalino jacobsita ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) que presenta una forma cubica con variaciones en el volumen de celda unitaria como se muestra en la Tabla 7.

De acuerdo a la literatura, este sistema aparece en rangos de relaciones molares entre 0.18 a 0.55 a composiciones mayores el estado el Mn se encuentra en estado trivalente. La proporción de la jacobsita aumenta a medida que aumenta la concentración de Mn en la goethita

En la birnesita de la Figura 21, se observa la estructura poco cristalina que posee debido a su forma monoclinica y a sus propiedades descritas en la Tabla 7.

La Tabla 8 muestra el análisis por EDS de los medios adsorbentes sintetizados donde se determina su composición química elemental.



**Tabla 8 Análisis EDS de los medios adsorbentes sintetizados.**

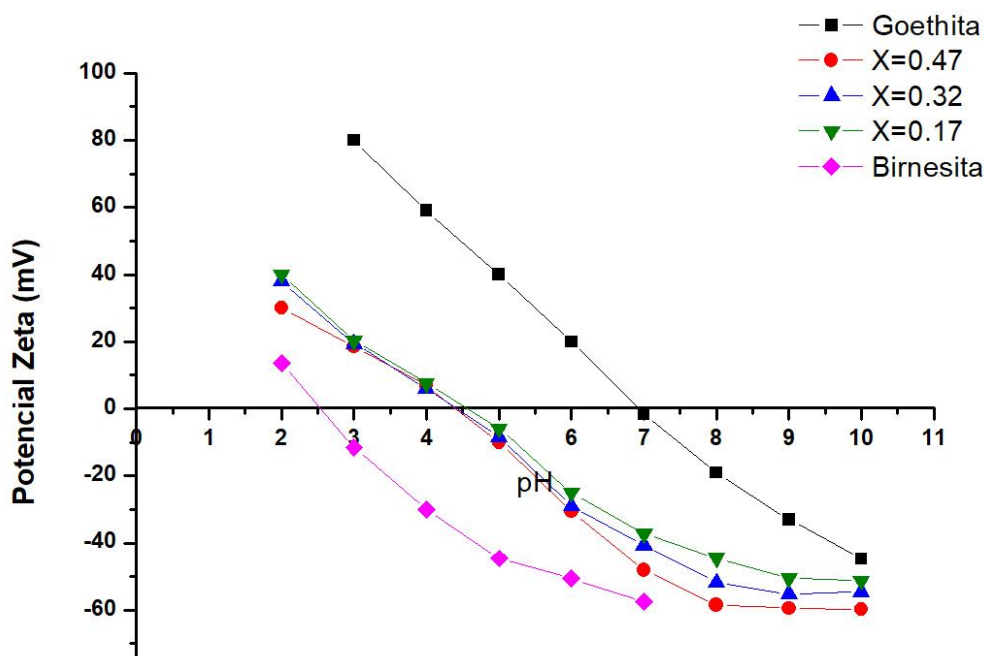
Medio Adsorbente	W.% Fe	W.% Mn
Goethita	66	0
X= 0.17	66	9
X= 0.32	52	19
X=0.47	37	28
Birnesita	0	68

### 3.3.- Movilidad electroforética

Para la goethita, el punto isoeléctrico (PIE) reportado en la literatura de acuerdo a Martínez Gasca et al., (1982), Matis et al., (1997), Lakshmipathiraj et al., (2006), (Wu et al., 2014) (Shih et al., 2015) (Garrido y Romero, 2016) se encuentra entre 6.3 y 7.5. De acuerdo a la Gráfica 3 el valor del  $\text{pH}$  de la goethita sintetizada fue de 7 lo que indica que a  $\text{pH}$  menores a 7 se tendrán cargas positivas en la superficie del material ( $\equiv\text{FeOH}_2^+$ ) (Sileo et al., 2015).

A medida que se sustituye Mn en la estructura de la goethita, se presentan cambios en el  $\text{pH}$  del PIE, siendo para X=0.17, 0.32 y 0.47 de 4.5, 4.4 y 4.4 respectivamente; esto es debido a que la incorporación del Mn en la estructura de la goethita se lleva a cabo en sitios Fe(III) provocando una baja del  $\text{pH}$  entre 4.3 a 4.8 en el  $\text{pH}$  del PIE (Sileo et al., 2015) cambios en la estructura cristalina, parámetros de celda unitaria, área superficial, tamaño y volumen de poro. (Stiers y Schwertmann, 1985) (Ebinger et al., 1989) (Alvarez et al., 2005) (Alvarez et al., 2006) (Campo et al., 2008) (Alvarez et al., 2015). Como se aprecia en este estudio.

Para la birnesita el valor de pH de PIE reportado en la literatura se encuentra entre 2.5 y 3.5 (Villalobos et al., 2003); para la birnesita sintetizada el valor de PIE fue de 2.5, la forma aniónica de As(V) de acuerdo a la Figura 3 corresponde a  $H_2AsO_4^-$ .



Gráfica 3 Potencial Z de los medios adsorbentes en función del pH

### 3.4.- Análisis de FTIR

La Gráfica 4 presenta los espectros de FTIR- ATR de los medios adsorbentes sintetizados, podemos observar picos característicos de los medios adsorbentes sintetizados y después de haber adsorbido As a una concentración de 1 mg/L.

En la Gráfica 4 podemos observar picos característicos de la goethita que pertenecen a las vibraciones de estiramiento ( $\nu_{OH}$ ) a  $3140\text{ cm}^{-1}$ , flexión dentro del



plano ( $\delta\text{OH}$ ) a  $890\text{ cm}^{-1}$ , flexión fuera del plano ( $\gamma\text{OH}$ ) a  $790\text{ cm}^{-1}$  y vibraciones reticulares (Fe-O) a  $636\text{ cm}^{-1}$  (Ghosh et al., 2012) (Rout et al., 2014).

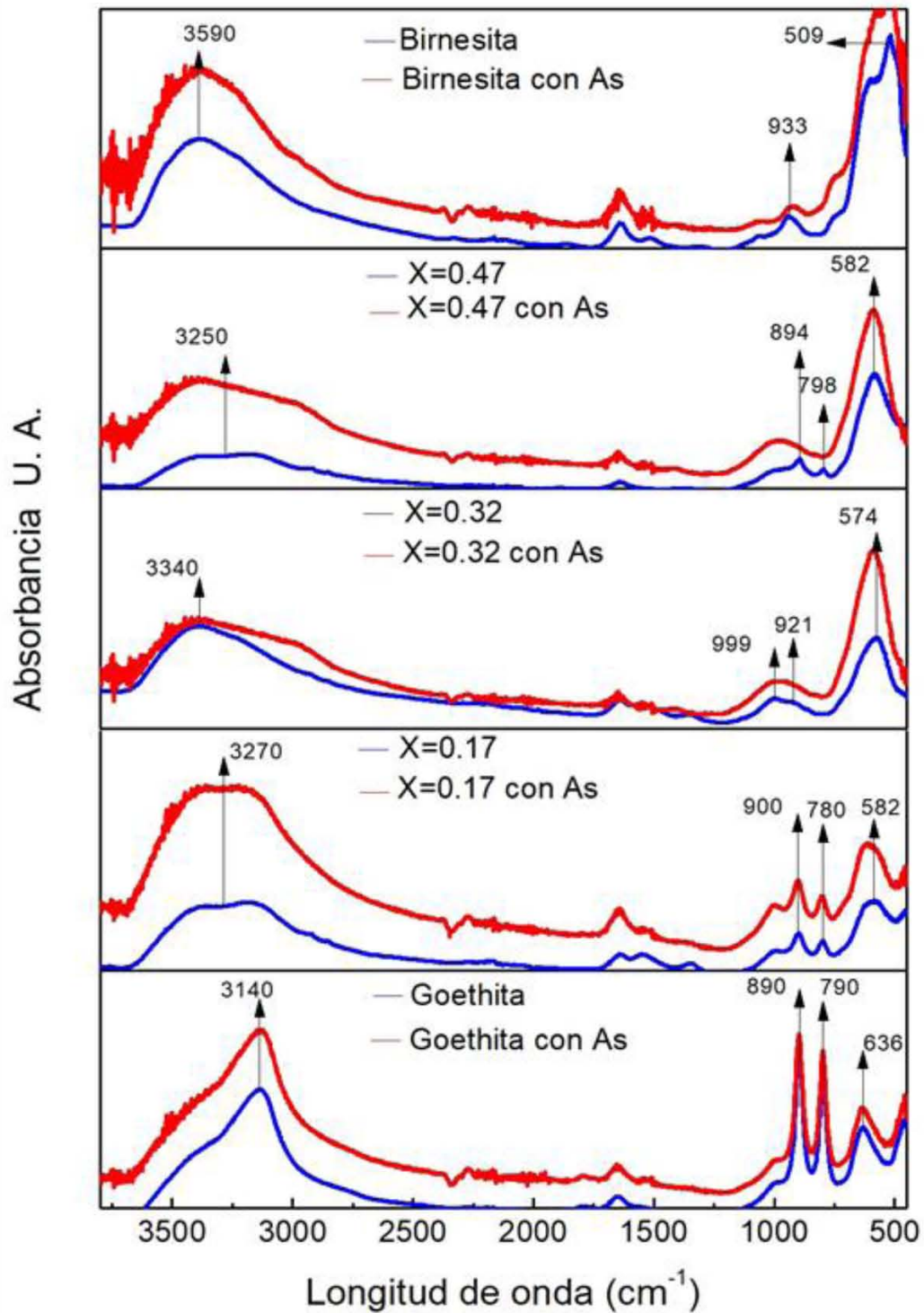
En las muestras donde se da la sustitución isomórfica de manganeso a diferentes relaciones molares ( $X= 0.17, 0.32, 0.47$ ) los picos correspondientes a las vibraciones antes mencionadas disminuyen en intensidad debido a la incorporación del Mn por Fe, la dehidroxilación de la superficie cristalina y al cambio de fase de goethita a jacobsita, cuando esta fase sea la predominante en las muestras ( $>0.32$ ), la intensidad de los picos antes mencionados disminuye y la longitud de onda se desplaza (Stiers & Schwertmann, 1985)(Ebinger et al., 1989)(Sileo et al., 2001). Para la birnesita, los picos característicos se encuentran en la región de  $3590\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{OH}$ ),  $933\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta\text{OH}$ ), y  $509\text{ cm}^{-1}$  (estiramiento u Mn O). (Hou et al., 2017).

### **3.4.1.- Interacción entre las especies del As(V) con los medios adsorbentes.**

Para identificar el posible mecanismo de adsorción entre las especies de As(V) y la superficie de los medios adsorbentes, debemos de tomar en consideración que la química superficial de los oxihidróxidos metálicos varía en función del pH haciendo la adsorción favorable o desfavorable. De acuerdo con la determinación del PIE, una disminución en el pH favorece la adsorción de especies de As(V) y un aumento en el pH produce el efecto contrario; esto es debido a que a un pH menor los grupos hidroxilo de la superficie se encuentran doblemente protonados ( $-\text{Me-OH}^{2+}$ ) generando cargas positivas en la superficie.

La Gráfica 4 muestra en color rojo las bandas de las especies adsorbidas de As(V) a una concentración de  $1\text{ mg/L}$  por los medios adsorbentes sintetizados, podemos observar señales de mayor intensidad en ciertos picos alrededor de los  $700 - 900$  y en la región de  $3000$  a  $3500\text{ cm}^{-1}$  (Tabla 9).





Gráfica 4 Espectros de FTIR - ATR de los medios adsorbentes sintetizados

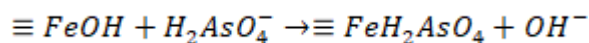


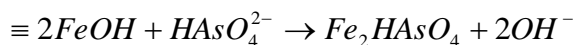
**Tabla 9 Longitudes de onda de las vibraciones características en FTIR ATR de los medios adsorbentes sintetizados**

Muestra	Tensión uOH (cm <sup>-1</sup> )	Flexión dentro del plano	Flexión fuera del plano	Vibraciones
		δOH (cm <sup>-1</sup> )	γOH (cm <sup>-1</sup> )	reticulares (Metal – O) (cm <sup>-1</sup> )
Goethita	3140	890	790	636
X=0.17	3270	900	780	582
X=0.32	3340	999	921	574
X=0.47	3250	894	798	582
Birnesita	3590	933	-	509

Para la goethita, a pH 7, se muestran picos con mayor intensidad en el intervalo 700 – 900 cm<sup>-1</sup>, debido a las vibraciones (u As-O-Fe) y a las (u As-O) que forman complejos bidentados binucleares y monodentados de esfera interna respectivamente (Myneni et al., 1998) (Elizalde-González et al., 2001) (Roddick et al., 2002) (McAuley y Cabaniss, 2007). Las vibraciones de tensión (uOH) el intervalo 3100 – 3400 cm<sup>-1</sup> son debidas a los -OH del agua (Myneni et al., 1998).

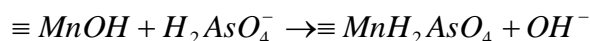
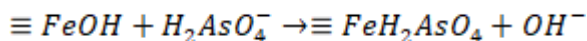
De acuerdo con la especiación del As(V) de la Figura 3, la forma aniónica que predomina es  $H_2AsO_4^-$  y  $HAsO_4^{2-}$  lo que favorece la adsorción de As(V) a esas condiciones.





Las ecuaciones mostradas pertenecen a los mecanismos de adsorción de esfera interna mono dentado y bi dentado bi nuclear respectivamente.(Alvarez-Cruz y Garrido-Hoyos, 2019).

Para X=0.17 se lleva a cabo la sustitución isomórfica del Mn por el Fe en algunos sitios de la estructura de la goethita de acuerdo a la relación molar, el PCZ es a pH 4.5, la forma aniónica de As(V) que predomina a estas condiciones es  $H_2AsO_4^-$ , de acuerdo con las vibraciones de la Gráfica 4 para este medio adsorbente la intensidad de las mismas disminuye con respecto a la goethita, en el intervalo de longitud de onda antes mencionado donde la vibración ( $\nu$  As-O-Fe) y ( $\nu$  As-O-Mn) favorecen a la formación de complejos mono dentados de esfera interna. La sustitución de Mn (III) por Fe(III) provoca el cambio en distintas propiedades del medio como los parámetros de celda unitaria, área superficial, propiedades magnéticas y cristalografía, debido al efecto Jahn Teller (Kohler et al., 1997) (Sileo et al., 2001) (Cornell y Schwertmann, 2003b) (Rout et al., 2014). Las siguientes ecuaciones muestran los posibles mecanismos de adsorción de especies de As(V) para este medio.

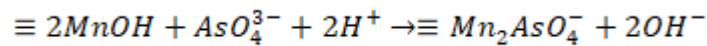
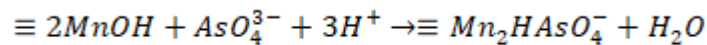
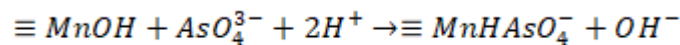
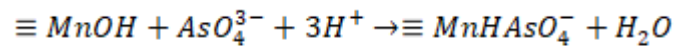


Para X=0.32 y 0.47, el PIE es a pH 4.4 y la especie de As(V) predominante es  $H_2AsO_4^-$  de acuerdo al diagrama de especiación, en el intervalo de 700 a 900  $cm^{-1}$  las bandas correspondientes de vibración ( $\nu$  As-O-Fe) y ( $\nu$  As-O-Mn) disminuyen a medida que la relación molar aumenta en los medios adsorbentes, esto también ocurre en las bandas en el intervalo de 3000 a 3500  $cm^{-1}$  correspondientes a las vibraciones de tensión ( $\nu$ OH), esto puede indicar que se lleven menos cantidad de enlaces en la adsorción del arsénico, los mecanismos que se llevarían a cabo



serían los mismos que se ilustran con anterioridad pero con mayor tendencia al manganeso a medida de que la sustitución isomórfica de Mn en la estructura de la goethita se lleve a cabo.

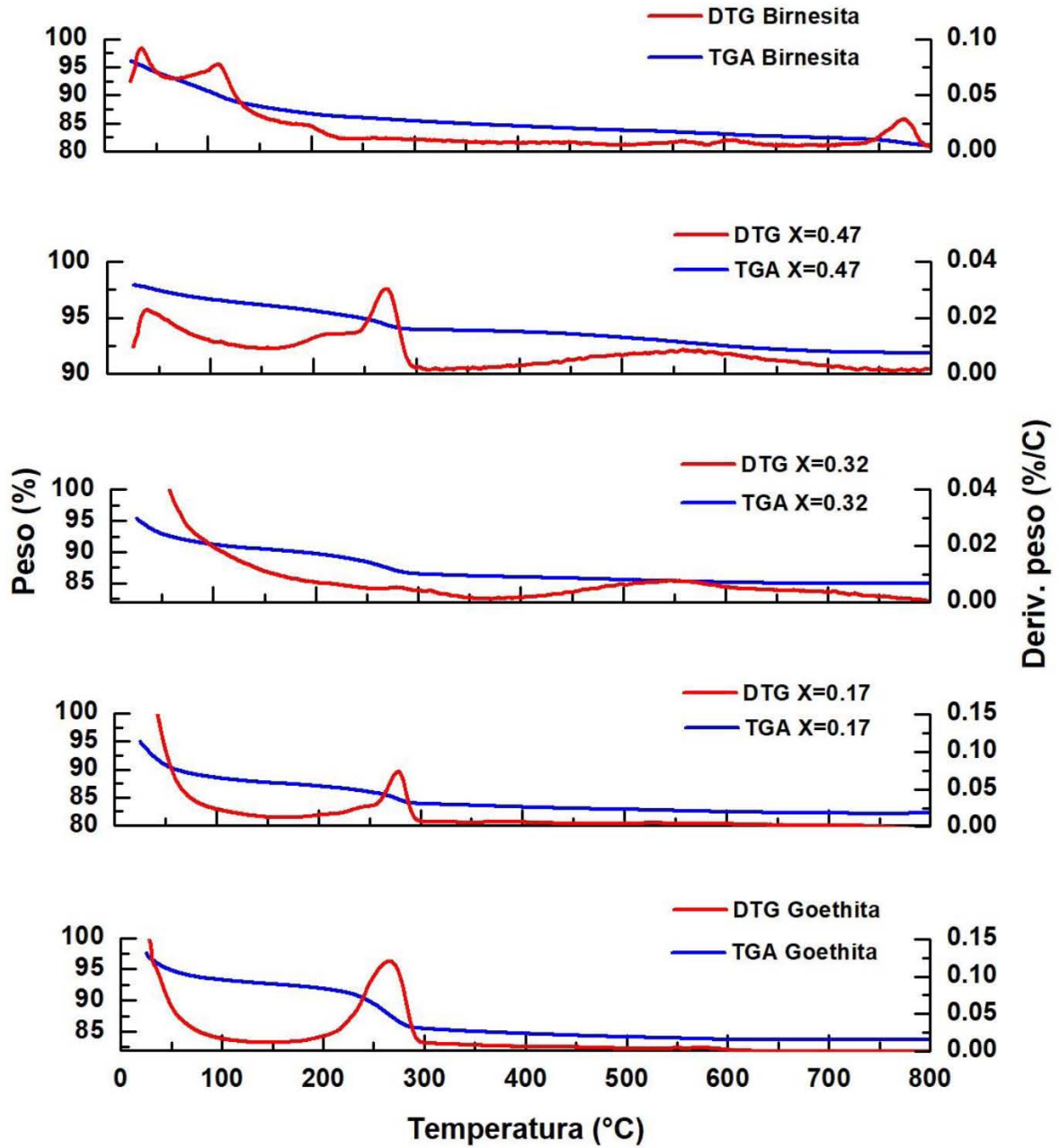
Para la birnesita, con PIE de 2.5 donde la especie predominante de As(V) es  $H_2AsO_4^-$  de acuerdo al diagrama de especiación las bandas en la región de 700 a 900  $cm^{-1}$  aumentan debido a la aparición de ( $\nu$  As-O-Mn) llevándose a cabo complejos monodentados mononucleares y bidentados binucleares (Manning y Fendorf, 2002) (Markovski et al., 2014)



### 3.5.- Análisis de TGA.

La Gráfica 5 muestra los perfiles termogravimétricos de los medios adsorbentes sintetizados con su respectiva derivada.

Para la goethita,  $X= 0.17, 0.32$  y  $0.47$  y birnesita, se muestra una pérdida de peso en el intervalo de 0 a  $100^\circ C$  de 10% para la goethita y  $X=0.17, 7.5\%$  para  $X= 0.32$  y birnesita y de 3% para  $X=0.47$ , esta pérdida es debida a la dehidroxilación de la superficie por eliminación de agua de cada una de las muestras, de los  $100^\circ C$  a los  $200^\circ$  se dehidroxilación por pérdida de agua en las cavidades o poros de la goethita y de  $X= 0.17, 0.32$  y  $0.47$  y en la birnesita y a partir de los  $200^\circ C$  a los  $300^\circ C$  presentan una inflexión en los termogramas a y b que corresponden a la goethita y a  $X=0.17$  que indica el cambio de goethita a hematita en el termograma



Gráfica 5 Graficas de TGA para los medios adsorbentes sintetizados.



a) y b) (Palacios et al., 2012) (Montes-Hernandez et al., 2013) (Kong y Wilson, 2017) y de jacobsita a groutita (Cornell y Giovanoli, 1987) (Cornell y Schwertmann, 2003b); para la brinesita, se presenta una disminución en el porcentaje en peso debida a la dehidroxilación de su estructura y a partir de los 750°C se muestra una inflexión que puede ser debida a un cambio de fase en la estructura cristalina del medio adsorbente

### 3.6.- Equilibrio y cinética de sorción de As(V)

#### 3.6.1.- Cinéticas de adsorción de As (V)

La cantidad de arsénico adsorbido en el equilibrio es cuantificada usando la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{V (C_0 - C_e)}{M} \quad (20)$$

Donde  $q_e$  es la cantidad de soluto adsorbido por el adsorbente en el equilibrio (mg/g),  $V$  es el volumen de la fase líquida (L),  $C_0$  es la concentración inicial del soluto en solución (mg/L),  $C_e$  es la concentración del soluto en el equilibrio (mg/L),  $M$  masa del adsorbente (g).

Los datos experimentales se ajustaron a la ecuación del modelo Ho y McKay, también denominado de pseudosegundo orden, y se determinaron las constantes cinéticas de adsorción para cada medio adsorbente a 2 concentraciones de As(V) 10 mg/L y 0.5 mg/L, mediante las siguientes ecuaciones:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_{ad} (q_e - q_t)^2 ; \quad (21)$$



$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_{ad} q_e^2} + \frac{1}{q_e} t; \quad (22)$$

$$h = K_{ad} q_e^2 \quad (23)$$

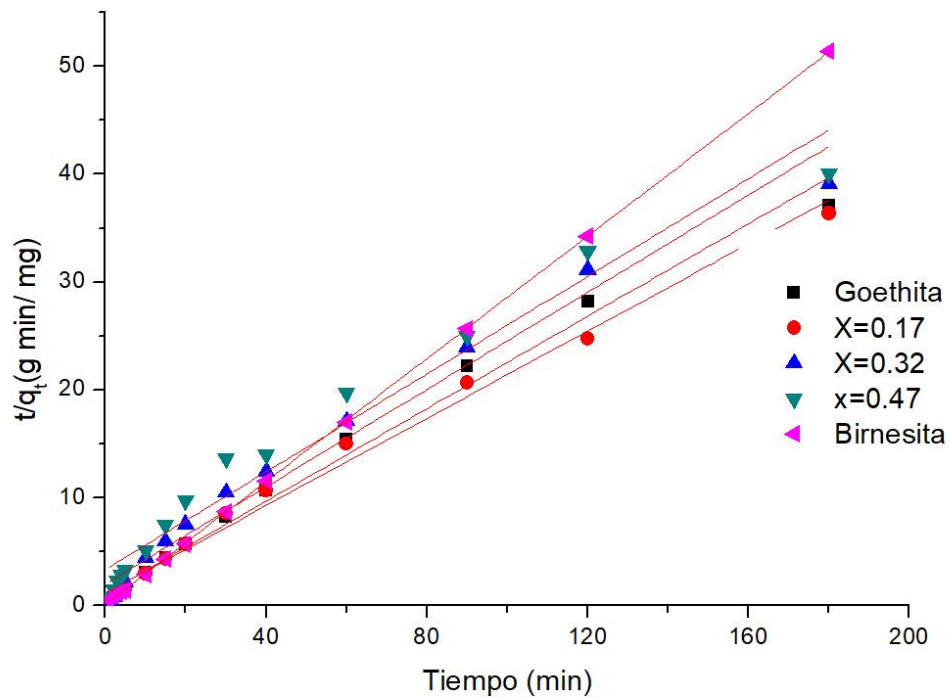
Donde  $K_{ad}$  es la constante cinética de pseudosegundo orden (g/gr min),  $q_t$  es la cantidad de arsénico adsorbido (mg/gr),  $q_e$  es la capacidad de adsorción en equilibrio (mg/g),  $t$  es el tiempo (min),  $h$  es la velocidad inicial de adsorción en (mg/g min)

El modelo de pseudo segundo orden asume que la velocidad de adsorción es de segundo orden con respecto a los sitios activos disponibles en la superficie. Las Gráficas 6 y 7 muestran el ajuste de los datos experimentales a este modelo cinético para las concentraciones de 10 mg/L y 0.5 mg/L de As(V).

A medida que la velocidad de adsorción incrementa, la concentración inicial de As(V) disminuye; cuando la concentración de As(V) es baja, (0.5 mg/L) la adsorción es muy rápida debido a la disponibilidad de sitios activos en la superficie del medio adsorbente. Cuando la concentración de As(V) aumenta, la competencia por los sitios activos se vuelve más fuerte y la velocidad de adsorción disminuye hasta que se aumenta la temperatura a 315 K, la velocidad del proceso continua comportándose de segundo orden y las velocidades de adsorción aumentan, incrementándose la movilidad de la mayor parte de los iones As(V) dentro de los poros (Sen Gupta y Bhattacharyya, 2011) (Ho y McKay, 1998).

Esto indica que las moléculas de As(V) son adsorbidas sobre la superficie del medio adsorbente en los sitios activos definidos de la goetita (OH-) suponiendo que la energía de adsorción de cada molécula es la misma independientemente de la superficie que se cubre.(Faust y Aly, 1987).

Las constantes cinéticas obtenidas al ser analizados por el modelo matemático de pseudosegundo orden los datos experimentales de cantidad de arsénico adsorbido por unidad de tiempo a las concentraciones de 10 mg/L y 0.5 mg/L de As(V) se muestran en las tablas 10 y 11 respectivamente.



**Gráfica 6 Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de pseudo segundo orden de los medios adsorbentes sintetizados a pH7 y 25°C a 10 mg/L de As(V).**

A 0.5 mg/L de As(V) las constantes de velocidad de adsorción de  $X=0.17$  es mayor que todos los demás medios adsorbentes y es la que requiere menor velocidad inicial de adsorción esto es debido a que la inclusión de Mn en esa





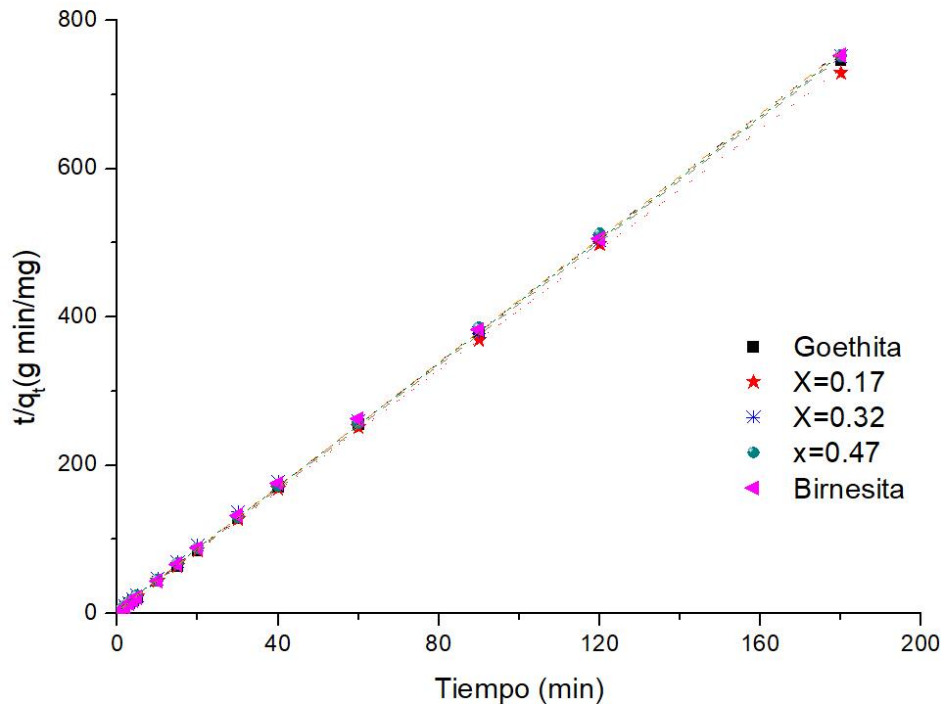
proporción en la estructura de la goethita aumenta el área superficial generando mayor cantidad de sitios activos OH que en la goethita.

**Tabla 10 Constantes cinéticas de los medios adsorbentes sintetizados a 0.5 mg/l de As(V)**

Muestra	$q_e$ (mg/g)	$K_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$h$ (mg/g min)
Goethita	4.666	0.0408	0.9895	0.8888
X= 0.17	4.943	0.0413	0.9911	0.8855
X= 0.32	4.434	0.0252	0.9803	0.9670
X= 0.47	4.415	0.0215	0.9652	1.5740
Birnesita	3.516	0.0139	0.9999	0.3532

**Tabla 11 Constantes cinéticas de los medios adsorbentes a 10 mg/L de As(V)**

Muestra	$q_e$ (mg/g)	$K_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$h$ (mg/g min)
Goethita	0.2403	4.7831	0.9999	0.5071
0.17	0.2460	4.8724	0.9998	0.2899
0.32	0.2404	3.3108	0.9997	0.1912
0.47	0.2384	5.4453	0.9999	0.3094
Birnesita	0.2386	5.0923	0.9998	0.2899



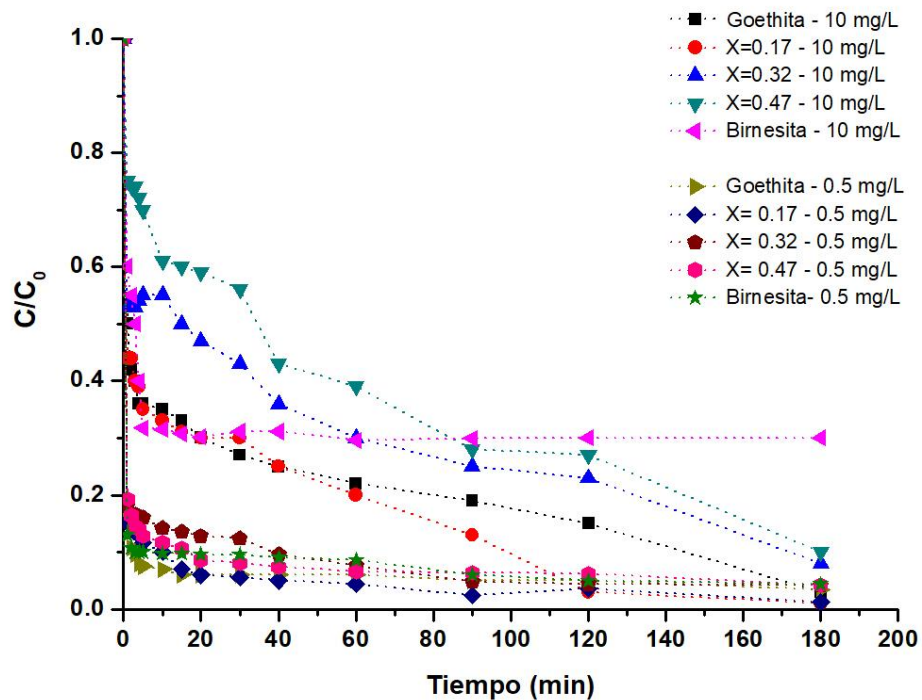
**Gráfica 7 Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de pseudosegundo orden de los medios adsorbentes sintetizados a pH7 y 25°C a 0.5 mg/L de As (V).**

A medida que se va incorporando el Mn en la estructura de la goethita se produce el cambio de fase a jacobsita lo que provoca un cambio en los sitios OH superficiales como se indicó en los análisis a los espectros de FTIR ATR y en otras propiedades como el área superficial, color, morfología, cristalinidad etc. Esto propicia que se lleve a cabo la adsorción en los sitios Fe - O y Mn - O.

En el caso de la birnesita, es la que tiene los valores de constante de velocidad inicial y de velocidad de adsorción más altos esto puede ser ya que en la literatura las condiciones óptimas de operación de la birnesita son a pH ácido y es más afín a As(III). Se presenta el mismo comportamiento a concentraciones de As(V) de 10 mg/L.



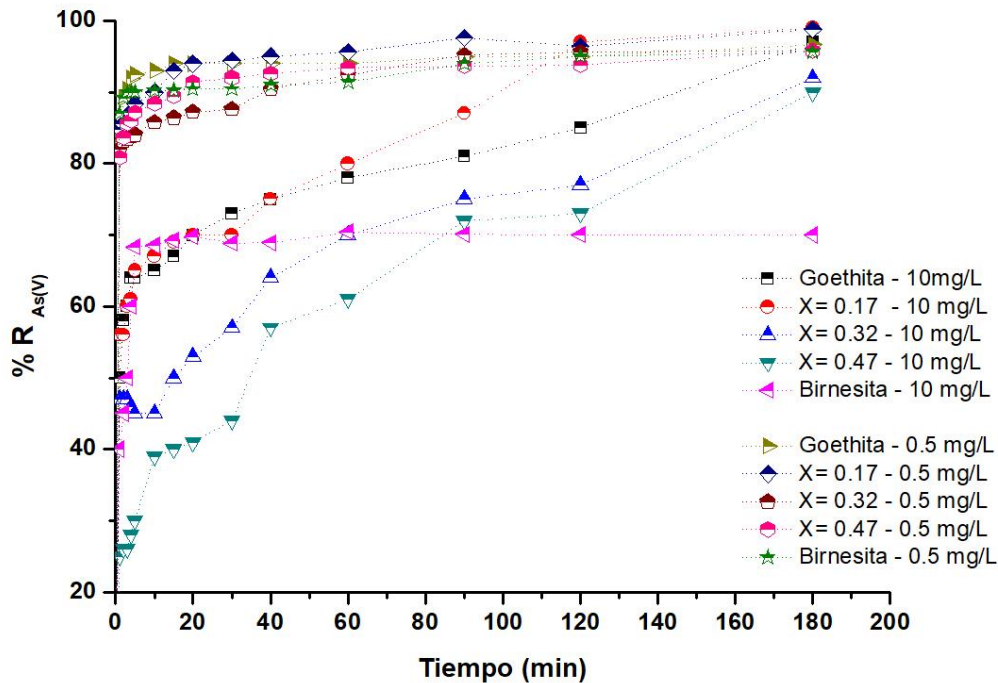
En la gráfica 8, se muestran las cinéticas de adsorción de arsénico para los diferentes medios adsorbentes a las diferentes concentraciones, para 0.5 mg/L se muestra un rápido decremento a los primeros 5 minutos siguiendo con esta tendencia hasta los 20 minutos de reacción a partir de ahí hasta los 180 minutos se mantiene una tendencia de equilibrio de adsorción destacando el sorbente X=0.17 de los demás ; a los 10 mg/L la goethita, X=0.17 y la birnesita muestran un decremento rápido en los primeros 5 minutos, manteniéndose a partir de ahí en equilibrio la birnesita y la goethita y X=0.17 continúan decreciendo de manera más



Gráfica 8 Variación de la concentración con respecto al tiempo del  $As(V)$  a 0.5 y 10 mg/L para cada medio adsorbente.



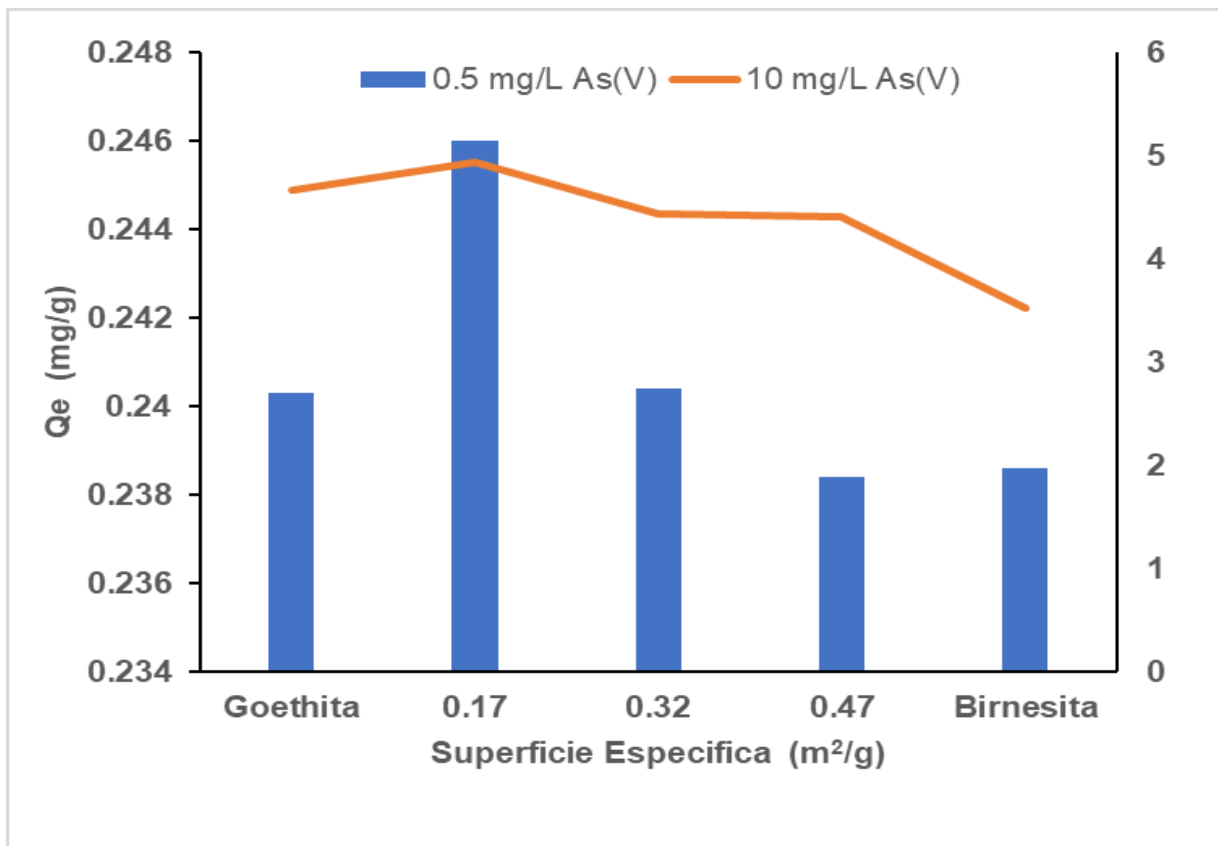
lenta hasta que  $X=0.17$  llega al equilibrio a los 120 min llegando a una concentración de 0.1 mg/L de As(V), esto puede ser debido a que con esta incorporación de Mn se ve favorecido en el aumento en el área superficial, sitios activos, capacidades y velocidad de adsorción de arsénico. La grafica 10, muestra los porcentajes de remoción de As(V) a 10 y 0.5 mg/L respectivamente para cada medio adsorbente.



**Gráfica 9 Tasa de remoción de As(V) con respecto al tiempo de los medios adsorbentes a 0.5 y 10 mg/L en porcentaje.**

La grafica 10 nos muestra la relación que hay entre la superficie específica y la capacidad de sorción ( $Q_e$ ) de todos los medios adsorbentes a diferentes concentraciones de As(V), podemos observar que  $X=0.17$  es el medio con mayor superficie específica y es el que tiene mayor  $Q_e$  y por consiguiente es el medio que dio los mejores porcentajes de remoción de As(V) en ambas concentraciones.

Podemos observar que a los 5 min a 10mg/L de As(V), el porcentaje de remoción para cada medio es de 64% para goethita, 65% para X=0.17, 45% para X=0.32, 50% para X=0.47 y 68% para birnesita. A los 90 minutos el porcentaje de remoción aumenta en 81% para la goethita, 87% para X=0.17, 75% para X=0.32, 72% para X=0.47 y 70% para birnesita. A los 180 min. Los porcentajes de remoción de As(V) fueron de 97% para goethita, 99% para X=0.17, 92% para X=0.32, 90% para X=0.47 y 69% para birnesita.



**Gráfica 10 Relación entre la superficie específica de los medios adsorbentes y la Q<sub>e</sub>**

Para la concentración de 0.5 mg/L las tendencias de remoción de As(V) son las mismas: a los 5 min. 92% de remoción para la goethita, 88% para X=0.17, 84% para X=0.32, 87% para X=0.47 y 90% para birnesita. A los 20 min. La remoción de As(V) fue de 94% para goethita, 94% para X=0.17, 87% para X=0.32, 91% para



X=0.47 y 90% para birnesita. A los 90 min. 95% para la goethita, 97% para X=0.17, 95% para X=0.32, 93% para X=0.47 y 95% para birnesita. A los 180 min. 97% para goethita, 99% para X=0.17, 95% para X=0.32, 95% para X=0.47 y 95% para birnesita. En todas estas remociones, la concentración de As(V) queda por debajo del límite máximo permitido por la NOM 127 SSA1 1994.

En el Anexo 1 se muestran las tablas con las constantes cinéticas obtenidas con los modelos de Lagergren, Elovich, Weber y Morris.

### 3.6.2.- Isotermas de sorción.

El modelo de Langmuir hace una descripción cuantitativa y es válido para la adsorción en una monocapa del adsorbato hasta la superficie del adsorbente que contiene un número finito igual de sitios activos. Por lo tanto, el modelo de Langmuir representa la distribución de iones metálicos entre la fase sólida y líquida hasta llegar al equilibrio. El modelo asume una distribución de energías de adsorción hasta la superficie y la no transmigración de adsorbato en el plano de la misma. (Olalekan et al., 2012). La Tabla 12 reúne los parámetros cinéticos obtenidos al aplicar el modelo de Langmuir a los datos experimentales de adsorción de As(V) para los medios adsorbentes sintetizados.

Observamos que la capacidad de adsorción de As(V) obtenida por el medio X=0.17 (3.2873 mg/g) es mayor que la de los otros medios y de muchos reportados que se muestra en la Tabla 10.

**Tabla 12 Constantes de isoterma de adsorción de Langmuir para todos los medios adsorbentes.**

Constantes	Goethita	X=0.17	X=0.32	X=0.47	Birnesita
$K_L$ (L/mg)	6.4390	6.6196	4.0108	2.1046	2.8364
$Q_m$ (mg/g)	1.2825	3.2873	1.6705	0.6996	2.2246
$R^2$	0.9348	0.9265	0.8431	0.917	0.8782
$R_L$	0.1007	0.111	0.172	0.283	0.2270



El parámetro de equilibrio o factor de separación adimensional  $R_L$  indica la naturaleza del proceso de adsorción para cada medio adsorbente sintetizado. De acuerdo al valor obtenido, la adsorción puede ser favorable ( $0 < R_L < 1$ ), lineal ( $R_L=1$ ), desfavorable ( $R_L > 1$ ) o irreversible ( $R_L=0$ ) (Medina-Penedo et al., 2015). EL valor de este parámetro está definido por la siguiente ecuación:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_s} \quad (24)$$

El valor de  $R_L$  obtenido en este trabajo para todos los medios adsorbentes es mayor que 0 y menor a 1 confirmando que la adsorción de As(V) de los medios adsorbentes es favorable como se muestra en la Tabla 10.

La Tabla 13 muestra diversos trabajos donde se utilizaron diversos medios adsorbentes donde se emplea goethita, birnesita y mezclas entre estos materiales para remover As(V), condiciones de operación, remoción de As(V), así como las constantes cinéticas y de isothermas obtenidas por sus modelos matemáticos cinéticos y de isoterma. (Chang et al., 2009), (Villalobos et al., 2014), (Wu et al., 2014), (Taleb et al., 2016), (Markovski et al., 2014), (Shih et al., 2015), (Garrido y Romero, 2016), (Ramirez y Rangel, 2017), (Ramirez et al., 2018).

La Gráfica 6 muestra las isothermas de adsorción de los medios adsorbentes, para la goethita y la birnesita se muestra una tendencia hacia alcanzar la máxima capacidad de la monocapa ( $Q_{max}$ ) para los medios de  $X=0.17$ ,  $0.32$  y  $0.47$  las isothermas tienen la tendencia de una recta que aun no alcanza su capacidad máxima de sorción.

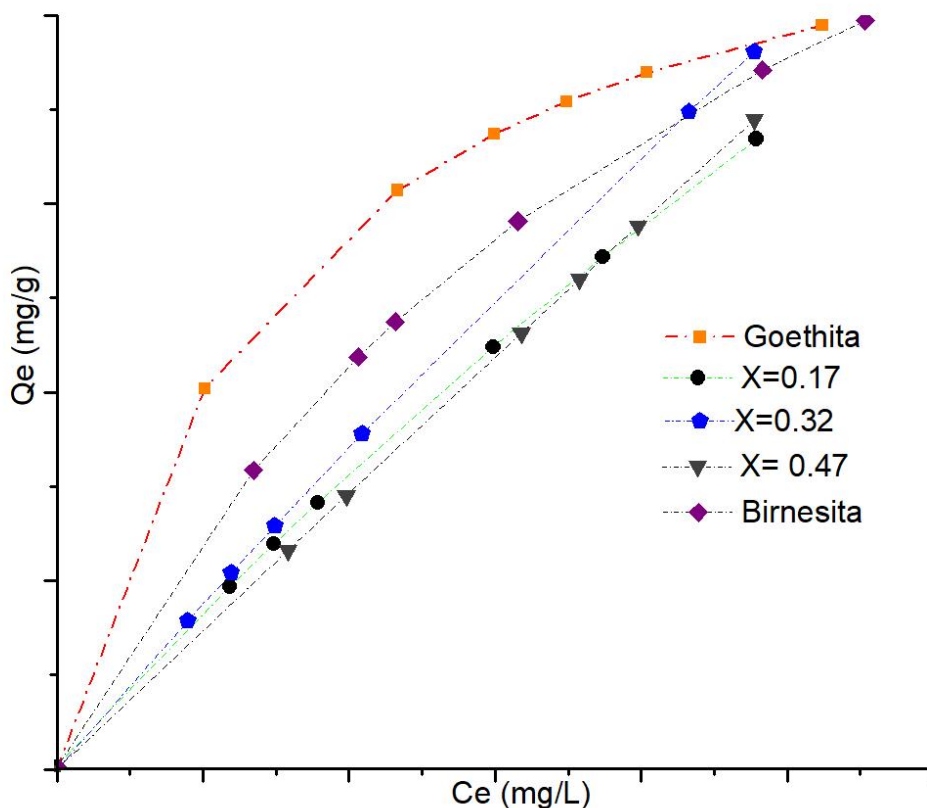
En el Anexo 2 se encuentran los valores de constantes de isoterma de adsorción para los modelos matemáticos de Freundlich y de Langmuir – Freundlich.



**Tabla 13 Tabla comparativa de capacidades y condiciones de adsorción de As(V) de otros autores y este trabajo.**

	Muestra	Modelo Cinético	Modelo Isotherma	C <sub>0</sub> As(V) (mg/L)	Area Sup. (m <sup>2</sup> /g)	K <sub>L</sub> (L/mg)	q <sub>e</sub> (mg/g)	% R As (V)	Referencia
1	X=0.17	Ho - McKay	Langmuir	10 / 0.5	286	6.61	3.28	99	Este trabajo /99
2	Goethita/Goethita P	Ho - McKay	Langmuir	4	N/D	1.31/1.22	34.12/3.49	99.5	(Ramírez, et al. 2018)
3	Ox - A	Ho - McKay	Langmuir	0.05 - 0.5	10.2	8.2	0.2	40	(Ramírez, et al. 2017)
4	Goethita	Ho - McKay	Langmuir	0.360	43.04	5.0841	0.4822	98.61	(Garrido- Hoyos, et al. 2016)
5	Goethita/εMnO <sub>2</sub>	Ho - McKay	Langmuir	1-10	232	0.50	25.71	99	(Shih, et al. 2015)
6	γ- MnO <sub>2</sub>	Ho - McKay	Langmuir	0.1	114	4.5	N/D	20	(Villalobos, et al. 2014)
7	Cascara de huevo/goethita/ MnO <sub>2</sub>	Ho - McKay/Weber - Morris	Langmuir	0.1	250	1.58	47.01	99	(Markovski, et al. 2014)
8	Calcita/ FeOOH/γ- MnO <sub>2</sub>	Ho - McKay	Langmuir	100mg/L	41.94	54.55	42.49	99	(Markovski, et al. 2014)
9	α-FeOOH	Ho-McKay	Langmuir	40	293.2	N/D	60.6	99	(Wu et al., 2014)
10	Fe Oxide en arena / Mn Oxide en arena	Ho - McKay	Langmuir	1	N/D	0.61/1.02	0.215/0.090	85/35	(Chang et al., 2009)





Gráfica 6 Isotermas de adsorción de As(V) de los medios adsorbentes sintetizados.

### 3.7 Efecto de la Temperatura. Determinación de parámetros termodinámicos ( $\Delta G^\circ$ , $\Delta S^\circ$ y $\Delta H^\circ$ )

Se estudio el efecto de la temperatura sobre la adsorción de As(V) en cada medio adsorbente sintetizado. Se obtuvieron los siguientes parámetros termodinámicos con los datos experimentales que se muestran en la Tabla 14.



**Tabla 14 Parámetros termodinámicos de los medios adsorbentes sintetizados.**

Muestra	$\Delta G^\circ$ (KJ/molK)			$\Delta H^\circ$ (KJ/molK)	$\Delta S^\circ$ (KJ/molK)
	T= 298.15 K	T= 308.15 K	T= 318.15 K		
Goethita	-23.37	-23.44	-23.74	-17.89	18.2 X10 <sup>-3</sup>
X=0.17	-22.03	-22.37	-22.56	-14.08	26.8 X10 <sup>-3</sup>
X= 0.32	-25.03	-25.22	-25.05	-24.68	1.37 X10 <sup>-3</sup>
X=0.47	-26.61	-26.73	-26.92	-21.91	15.7 X10 <sup>-3</sup>
Birnesita	-21.45	-21.48	-21.60	-19.25	7.33 X10 <sup>-3</sup>

La determinación de los parámetros termodinámicos es de gran importancia para evaluar la espontaneidad y el cambio en la energía de adsorción en el interfaz sólido líquido del proceso. (Milonjić, 2007) .

Las siguientes ecuaciones se emplearon para obtener los parámetros termodinámicos:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (20)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (21)$$

$$\ln K_c = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (22)$$

$$K_C = K_L M_A C_w \quad (23)$$



Donde  $\Delta G^\circ$  es el cambio en la energía libre estándar de Gibbs,  $\Delta H^\circ$  es el cambio en la entalpía,  $\Delta S^\circ$  es el cambio en la entropía (KJ/molK), T es la temperatura (K), R es la constante de los gases (0.008314 KJ/molK),  $K_L$  es la constante de equilibrio de Langmuir (L/mg)  $C_w$  es una constante para soluciones acuosas (55.5 mol/L) (Milonjić, 2007) y  $M_A$  es el peso molecular del adsorbente (mg/mol) (Ghosal y Gupta, 2017) y  $K_c$  es una constante adimensional de equilibrio para la ecuación de Van't Hoff.

De acuerdo a la Tabla 14 los valores de  $\Delta H^\circ$  negativos para todos los medios adsorbentes indica que el proceso de adsorción de As(V) es exotérmico los intervalos obtenidos de -14.08 a -24.68 KJ/ molK son valores característicos de que se lleva a cabo fisisorción del As(V) en los medios adsorbentes en los sitios activos (Ali et al., 2016) (Markovski et al., 2014).

Los valores positivos de  $\Delta S^\circ$  indican que la entropía en el proceso de adsorción aumenta, valores altos en este parámetro ( $X=0.17$ ) indican una elevada aleatoriedad en la interfase de la solución con la superficie del medio adsorbente lo que origina un incremento en la adsorción de As(V) en el proceso y que no depende de la temperatura (Liu et al., 2015) (Granados - Correa et al., 2009).

$\Delta G^\circ$  para todos los medios adsorbentes son negativos, lo que indica que el proceso de adsorción de arsénico para todos los medios adsorbentes es favorable y se dio de manera espontánea como no es un proceso que dependa de la temperatura, los valores de este parámetro a 25, 35 y 45°C no presenta variaciones.(Banerjee et al., 2008) (Ali et al., 2018)(Roza et al., 2016)



### 3.10.- Optimización de factores que afectan la remoción de arsénico (Diseño de experimentos).

La Tabla 15 muestra los resultados de la variable de respuesta para cada uno de los medios adsorbentes de acuerdo con la matriz de ensayos del Anexo 1.

Estos resultados de las pruebas experimentales para la optimización de la variable de respuesta y de factores que inciden en cada experimento para cada medio adsorbente fueron analizados por el programa STATGRAPHICS y se muestran a continuación.

Tabla 15 Factores de Diseño de Experimentos  $2^3$  con 2 estrellas o  $\alpha$ .

Nivel	pH	Concentración de medio adsorbente (g/L)	Concentración inicial de As (mg/L)
+	9	2	0.15
0	7	1.5	0.1
-	5	1	0.05

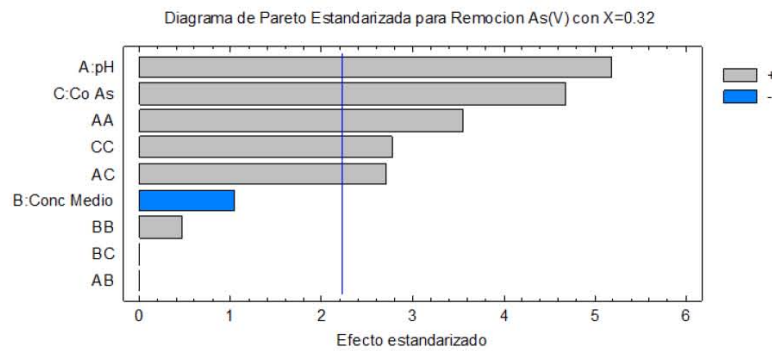
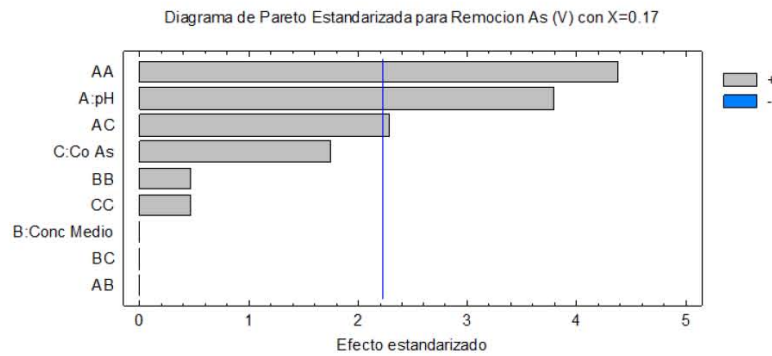
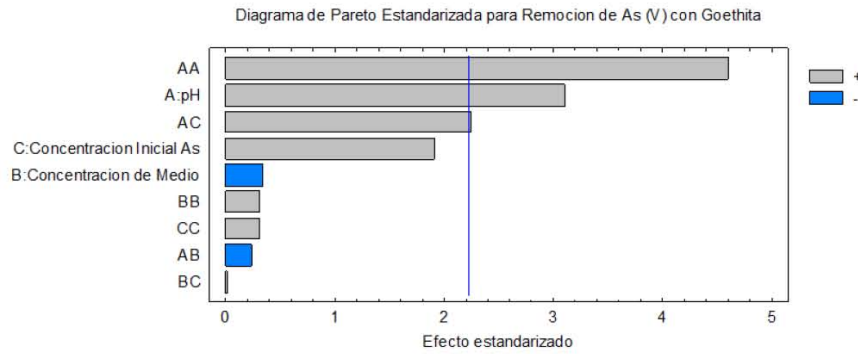
#### 3.10.1.- Análisis del experimento.

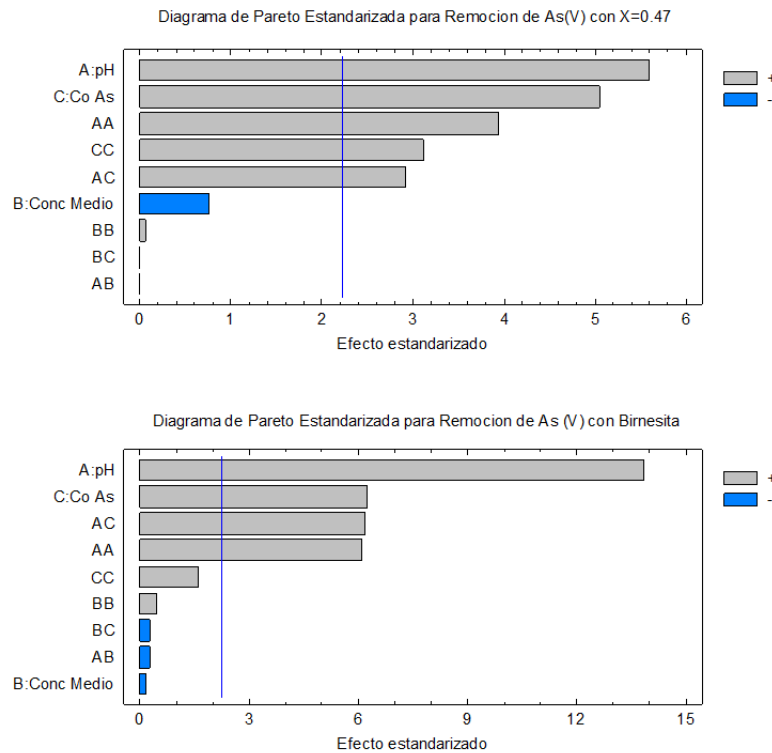
##### *Efectos estandarizados.*

De acuerdo con los diagramas de Pareto, podemos observar que para todos los medios adsorbentes el efecto principal en el experimento es el pH con sus interacciones seguido de la concentración inicial de As(V) con sus interacciones, De acuerdo con lo analizado en el desarrollo de este trabajo el pH es una variable que afecta la remoción de As(V) de acuerdo con el medio adsorbente con el que se esté trabajando. Donde el efecto de la concentración inicial de As (V) fue principal es en medios adsorbentes donde la remoción de arsénico no es tan eficiente de acuerdo con los estudios hechos en este trabajo ( $X= 0.32$ ,  $X=0.47$  y



birnesita) esto se debe a que su pH de operación de acuerdo con su punto isoeléctrico se encuentra por debajo de los valores establecidos en el experimento.





Gráfica 7 Diagramas de Pareto de efectos estandarizados para cada medio adsorbente.

## ANOVA

El ANOVA con todos los efectos para la goethita se muestra en la Tabla 16.

Tabla 16 ANOVA para experimento de remoción de As(V) con goethita.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:pH	0.00943701	1	0.00943701	9.62	0.0112
B:Concentracion de Medio	0.000111373	1	0.000111373	0.11	0.7431
C:Concentracion Inicial As	0.00357629	1	0.00357629	3.65	0.0853
AA	0.0207491	1	0.0207491	21.16	0.0010
AB	0.000055125	1	0.000055125	0.06	0.8174
AC	0.00495012	1	0.00495012	5.05	0.0484
BB	0.0000966156	1	0.0000966156	0.10	0.7601
BC	1.25E-7	1	1.25E-7	0.00	0.9912
CC	0.0000966095	1	0.0000966095	0.10	0.7601
Error total	0.00980664	10	0.000980664		
Total (corr.)	0.048723	19			



Se aprecia que los efectos que tienen un Valor – P menor que 0.05 son pH y sus interacciones AA, AC que coincide con lo mostrado en el diagrama de Pareto estandarizado para la goethita. La  $R^2$  para este experimento fue del 80% lo que significa, que este porcentaje de la variabilidad observada en el experimento para remoción de arsénico con goethita es explicado por los efectos considerados, en la tabla 16. La  $R^2$  ajustada indica que el modelo ajusta en un 62% a todas las variables que participan en el, de acuerdo con el tamaño de la muestra.

La Tabla 17 muestra el ANOVA del experimento con la variabilidad de remoción de As(V) para cada uno de los efectos con  $X=0.17$ . Los efectos con un Valor -P menor que 0.05 son el pH y su interacción AA y AC que coincide con lo mostrado anteriormente en el diagrama de Pareto. Los coeficientes  $R^2$  y  $R^2$  ajustado fueron de 80% y 635 respectivamente.

**Tabla 17 ANOVA para experimento de remoción de As(V) con  $X=0.17$ .**

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:pH	0.0137688	1	0.0137688	14.41	0.0035
B:Conc Medio	4.78957E-15	1	4.78957E-15	0.00	1.0000
C:Co As	0.00292892	1	0.00292892	3.06	0.1106
AA	0.018322	1	0.018322	19.17	0.0014
AB	0.0	1	0.0	0.00	1.0000
AC	0.005	1	0.005	5.23	0.0452
BB	0.000212114	1	0.000212114	0.22	0.6477
BC	0.0	1	0.0	0.00	1.0000
CC	0.000212107	1	0.000212107	0.22	0.6477
Error total	0.00955786	10	0.000955786		
Total (corr.)	0.04958	19			

Las Tablas 18 y 19 muestran los ANOVAS de los experimentos con la variabilidad de remoción de As(V) para cada uno de los efectos con los medios adsorbentes  $X=0.32$  y  $X=0.47$ . Los efectos que tienen un Valor-P menor que 0.05 y un nivel de confianza del 95% son pH, concentración inicial de As(V) y sus interacciones AA, AC y CC que coincide con lo mostrado en los diagramas de Pareto. Los



coeficientes  $R^2$  para cada medio fueron de 88% y 90% respectivamente y el  $R^2$  ajustado de 78 % y 81 % para cada medio.

**Tabla 18 ANOVA para experimento de remoción de As(V) con X=0.32.**

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:pH	0.0183723	1	0.0183723	26.91	0.0004
B:Conc Medio	0.000745587	1	0.000745587	1.09	0.3206
C:Co As	0.0149776	1	0.0149776	21.93	0.0009
AA	0.00859036	1	0.00859036	12.58	0.0053
AB	0.0	1	0.0	0.00	1.0000
AC	0.005	1	0.005	7.32	0.0221
BB	0.00014773	1	0.00014773	0.22	0.6518
BC	0.0	1	0.0	0.00	1.0000
CC	0.00526378	1	0.00526378	7.71	0.0196
Error total	0.00682824	10	0.000682824		
Total (corr.)	0.058575	19			

**Tabla 19 ANOVA para experimento de remoción de AS(V) con X=0.47.**

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:pH	0.0183723	1	0.0183723	31.31	0.0002
B:Conc Medio	0.000331371	1	0.000331371	0.56	0.4697
C:Co As	0.0149776	1	0.0149776	25.52	0.0005
AA	0.00912339	1	0.00912339	15.55	0.0028
AB	0.0	1	0.0	0.00	1.0000
AC	0.005	1	0.005	8.52	0.0153
BB	0.0000024495	1	0.0000024495	0.00	0.9498
BC	0.0	1	0.0	0.00	1.0000
CC	0.00568277	1	0.00568277	9.68	0.0110
Error total	0.00586829	10	0.000586829		
Total (corr.)	0.058255	19			

La Tabla 20 muestra el ANOVA del experimento con la variabilidad de remoción de As(V) para cada uno de los efectos con la birnesita. Los efectos con un Valor-P menor a 0.05 y un nivel de confianza del 95% son pH y concentración inicial de As(V) y las interacciones AA y AC iguales a las que se reportan en el diagrama de Pareto. El coeficiente  $R^2$  fue de 97% y  $R^2$  ajustada de 94%.





**Tabla 10 ANOVA para experimento de remoción de As(V) con birnesita.**

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:pH	0.0272136	1	0.0272136	191.56	0.0000
B:Conc Medio	0.00000447559	1	0.00000447559	0.03	0.8627
C:Co As	0.00554111	1	0.00554111	39.00	0.0001
AA	0.00526873	1	0.00526873	37.09	0.0001
AB	0.000010125	1	0.000010125	0.07	0.7949
AC	0.00546012	1	0.00546012	38.43	0.0001
BB	0.0000300079	1	0.0000300079	0.21	0.6556
BC	0.000010125	1	0.000010125	0.07	0.7949
CC	0.000357189	1	0.000357189	2.51	0.1439
Error total	0.00142066	10	0.000142066		
Total (corr.)	0.0450749	19			

Para todos los medios adsorbentes, el efecto que tuvo mayor importancia fue el pH, esto es debido, a que el proceso de remoción de arsénico es controlado mediante la modificación de éste en la solución y sus efectos en el efluente contaminado son: la especiación del As(V) y en el medio adsorbente con las cargas superficiales que tenga para formar los diferentes complejos de unión.

### Optimización de variables.

La Tabla 21 muestra los valores óptimos de pH, concentración de medio adsorbente y de concentración inicial de As(V) calculados con STATGRAPHICS.

**Tabla 11 Variables optimas del experimento de remoción de As(V).**

Medio	pH (bajo/alto/optimo)	Concentración de medio adsorbente (mg) (bajo/alto/optimo)	Concentración inicial de As(V) (mg/L) (bajo/alto/optimo)
Goethita	3.6/10.3/7.4	0.65/2.3/1.8	0.015/0.18/0.015
X=0.17	3.6/10.3/7.2	0.65/2.3/1.5	0.015/0.18/0.015
X=0.32	3.6/10.3/6	0.65/2.3/2	0.015/0.18/0.071
X=0.47	3.6/10.3/6	0.65/2.3/2.3	0.015/0.18/0.071
Birnesita	3.6/ 10.3/3.6	0.65/2.3/1.5	0.015/0.18/0.015

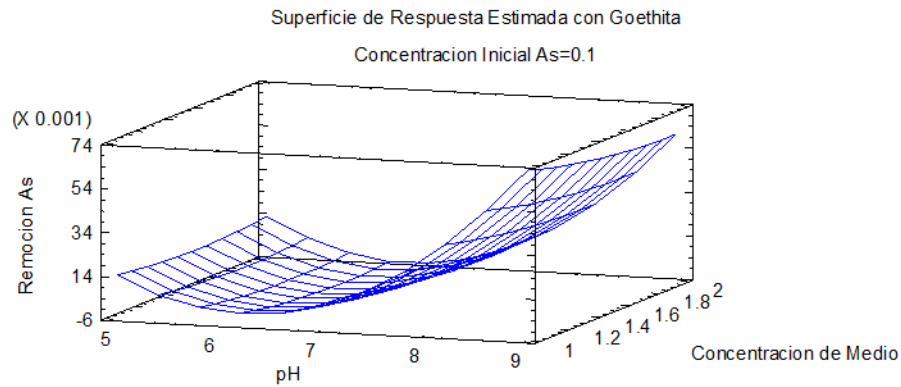


Como podemos observar en la tabla y en las gráficas de efectos principales que se muestran en el Anexo 4, el pH es una variable de importancia para el proceso de adsorción, de acuerdo a la optimización de efectos, para la goethita el pH es similar al reportado en la literatura y en el investigado en este trabajo que es de 7, para  $X=0.17$  0.32 y 0.47, los valores de pH óptimos comparados con los resultados de este trabajo no coinciden pero esto puede ser debido a que la adición de Mn a la estructura cambia las propiedades del medio y para la birnesita el óptimo fue de 3.6 y el obtenido en este trabajo fue de 2.5, comparado con la literatura, se encuentra en rangos aceptables.

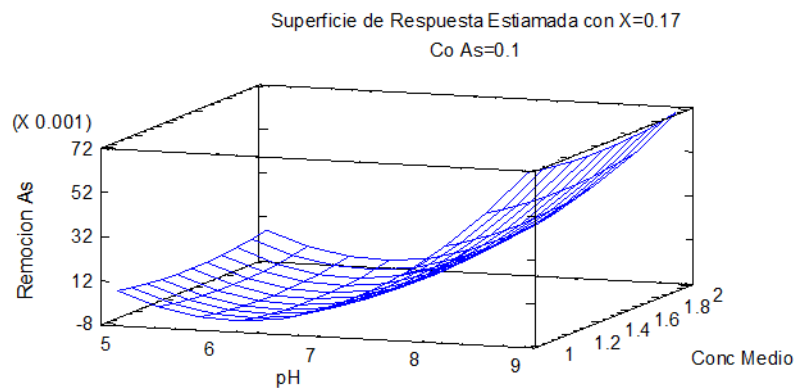
### Superficie de respuesta.

El gráfico de superficie de respuesta nos muestra el punto óptimo donde se tiene una remoción óptima de As(V) así como de los efectos óptimos para llegar a esta condición. También obtuvimos el modelo matemático que ajusta a esta superficie de respuesta, este es un polinomio de alto grado para cada medio adsorbente.

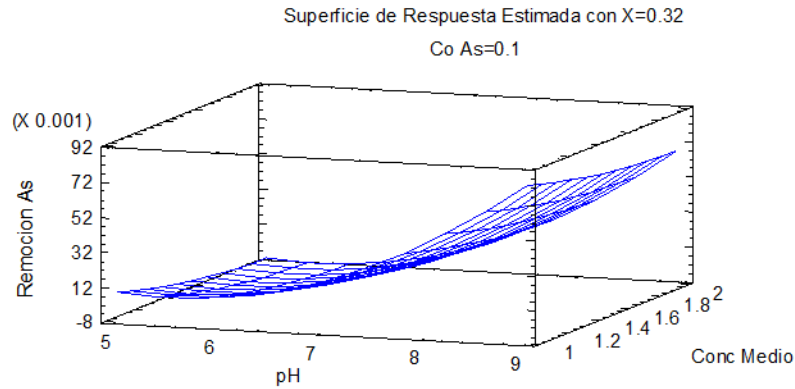
Variable	Codificación
pH	$\beta$
Concentración de medio adsorbente	$\delta$
Concentración inicial de As	$\xi$



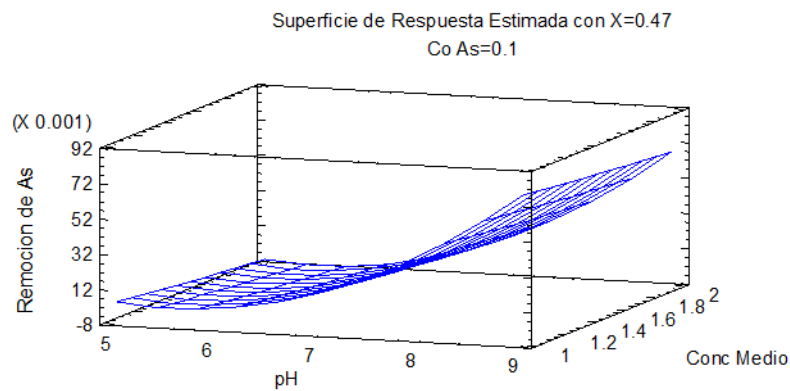
$$\text{Remoción As} = 0.529592 - 0.140599 \cdot \beta - 0.0189072 \cdot \delta - 1.63224 \cdot \xi + 0.00948607 \cdot \beta^2 - 0.002625 \cdot \beta \cdot \delta + 0.24875 \cdot \beta \cdot \xi + 0.0103569 \cdot \delta^2 + 0.005 \cdot \delta \cdot \xi + 1.03566 \cdot \xi^2$$



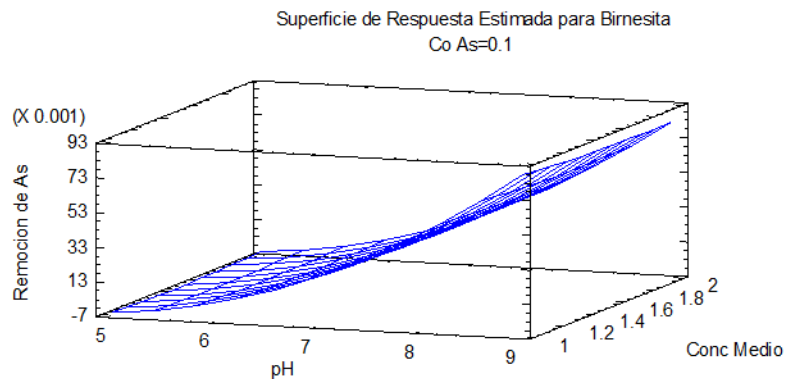
$$\text{Remoción As} = 0.417495 - 0.0921126 \cdot \beta - 0.0531981 \cdot \delta - 2.61659 \cdot \xi + 0.00610369 \cdot \beta^2 + 0.0 \cdot \beta \cdot \delta + 0.25 \cdot \beta \cdot \xi + 0.0128068 \cdot \delta^2 + 0.0 \cdot \delta \cdot \xi + 7.64462 \cdot \xi^2$$



$$\text{Remoción As} = 0.417495 - 0.0921126\beta - 0.0531981\delta - 2.61659\xi + 0.00610369\beta^2 + 0.0\beta\delta + 0.25\beta\xi + 0.0128068\delta^2 + 0.0\delta\xi + 7.64462\xi^2$$



$$\text{Remoción de As} = 0.39701 - 0.0947239\beta - 0.014799\delta - 2.67628\xi + 0.00629021\beta^2 + 0.0\beta\delta + 0.25\beta\xi + 0.0016491\delta^2 + 0.0\delta\xi + 7.94305\xi^2$$



$$\text{Remoción de As} = 0.256143 - 0.0690397*\beta - 0.00608588*\delta - 1.75667*\xi + 0.00478013*\beta^2 - 0.001125*\beta*\delta + 0.26125*\beta*\xi + 0.00577198*\delta^2 - 0.045*\delta*\xi + 1.99139*\xi^2$$

### 3.11.- Evaluación del sistema de sorción en agua natural proveniente de un pozo contaminado con As(V) del estado de Morelos con un medio adsorbente comercial Bayoxide E33®

Se evaluó la remoción de As(V) de una muestra de agua de pozo contaminada del poblado de Tepetzingo en el Estado de Morelos la Tabla 22 muestra la caracterización fisicoquímica de la muestra.



**Tabla 12 Caracterización del agua de pozo contaminado por As(V) del poblado de Tepetzingo, Morelos.**

Parámetro	Resultado.
pH	8.04
Conductividad ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ )	814.9
Turbidez (NTU)	0.27
Sólidos disueltos totales (mg/L)	400.9
Sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) mg/L	132
Fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) mg/L	0.18
Nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) mg/L	1.3
Hierro (Fe) mg/L	0
Cloruros ( $\text{Cl}^-$ ) mg/L	10.1
Manganeso (Mn) mg/L	0.028
Fluoruros ( $\text{F}^-$ ) mg/L	0.64
Arsénico (As (V)) mg/L	0.075

Además, se comparó la eficiencia de remoción de As(V) de los medios adsorbentes sintetizados en este trabajo con un medio adsorbente comercial de la empresa Lanxess llamado Bayoxide E33.

El Bayoxide E33 es un óxido de hierro sintético ( $\text{Fe}(\text{OH})_3 / \alpha - \text{FeOOH}$  en un 99%), cristalino granular con un tamaño de partícula de 0.4 a 1.9 mm y una densidad entre 0.45 y 0.60 g/mL, con área superficial de 150  $\text{m}^2/\text{g}$  que según sus especificaciones posee alta capacidad de remover As(V) (hasta 100 ppb) en un

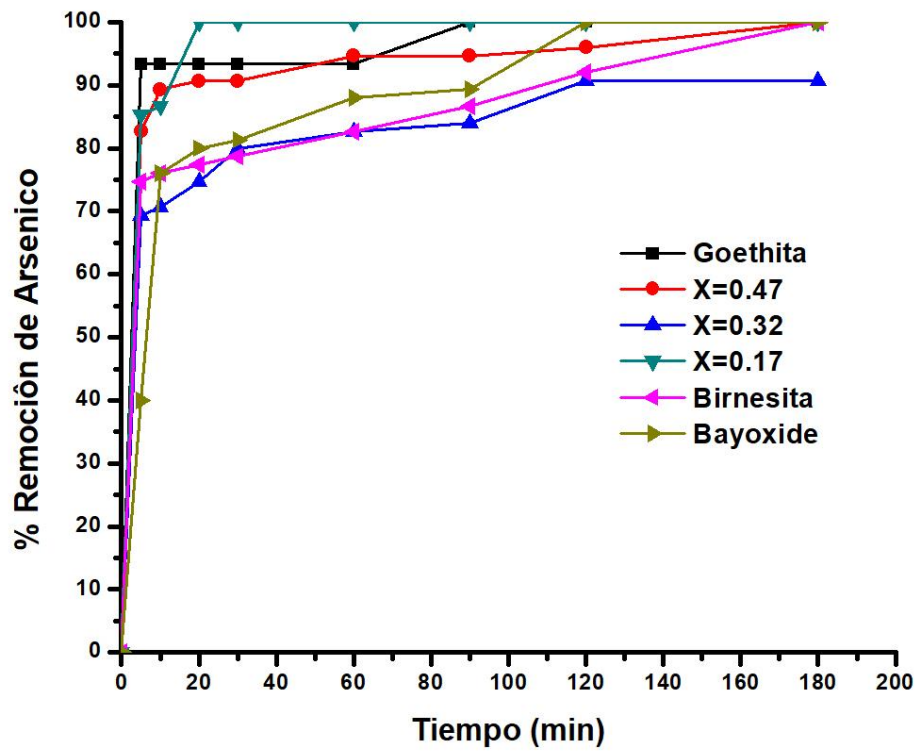


intervalo de pH de 6.5 y 8.2, también remueve fosfatos, metales pesados, antimonio, vanadio y selenio con poco tiempo de contacto (Lanxess, 2012).

No remueve As(III), no es eficiente con aguas con concentraciones mayores de Mn y Fe ( $> 0.3$ ,  $0.05$  mg/L), pH mayores a 8, fosfatos y sílice con concentración mayor a  $0.4$  y  $45$  mg/L respectivamente, una concentración de sólidos suspendidos totales menor a  $5$  mg/L, sulfatos menores a  $100$  mg/L, fosfatos menor a  $0.3$  mg/L y una dureza menor a los  $300$  mg/L. (Lanxess, 2012)

Se hicieron pruebas de remoción de As(V) de la muestra de pozo con todos los medios adsorbentes sintetizados y con el Bayoxide. La Gráfica 12 muestra las tendencias de remoción de As(V) con respecto al tiempo de esta prueba (180 min).

Como podemos observar, el medio que removió la mayor cantidad de As(V) con respecto al tiempo fue el X=0.17 ya que a los 20 min se removió el 100% de As(V), Bayoxide también removió el 100% pero hasta los 120 minutos. En el Anexo se presentan las concentraciones finales de As(V) para cada medio adsorbente.



**Gráfica 8 Porcentaje de remoción de As(V) con respecto al tiempo de los medios adsorbentes sintetizados y el Bayoxide del agua de pozo de Tepetzingo**

Podemos decir que X=0.17 es un medio adsorbente eficiente, rápido y barato en la eliminación de As(V) en comparación con el Bayoxide que tiene un precio en el mercado de 16 USD/Kg. De acuerdo con la ecuación de Milton Friedman se hizo un costo aproximado del costo total del mejor medio adsorbente que fue el X=0.17.

$$CT = \left[ \frac{[\sum CF + \sum CV]}{PTE} \right] \times U$$





Donde CT es el costo total del producto, CF y CV son los costos fijos y variables respectivamente, PTE es la producción total estimada y U es la utilidad que va del 10 al 30%.

Se considero una lista de precios de materias primas de la Asociación Nacional de la Industria Química que se muestra en el Anexo 6, considerando una utilidad del 30%, una tonelada de producción total el costo del  $X=0.17$  seria de aproximadamente 1 USD/kg.



## Capítulo 4 Conclusiones y recomendaciones.

### 4.1 Conclusiones.

- La incorporación de Mn en la estructura de la goethita provoca cambios en la estructura, cristalinidad, morfología y propiedades de celda unitaria en los medios adsorbentes ( $X= 0.17, 0.32, 0.47$ ). Los cambios en el medio adsorbente con relación molar de 0.17 incrementan la remoción de arsénico en altas concentraciones (10mg/L) y en bajas concentraciones (0.5mg/L) debido a que el área superficial aumenta al doble en comparación con el área superficial de la goethita.
- Los cambios estructurales en los compósitos con relación molar de manganeso mayor a 0.17 (0.32 y 0.47) provocan un cambio en las propiedades fisicoquímicas, en la estructura cristalina y la formación de otra fase (jacobsita) generando una disminución en el área superficial y una baja eficiencia en la remoción de arsénico y reducción en la capacidad de adsorción a pH 7 y temperatura de 25°C
- El mecanismo de adsorción de As(V) para cada medio adsorbente de acuerdo a los estudios realizados en este trabajo para la goethita: formación de complejos monodentado mononuclear y bidentado binuclear ambos de esfera interna; para  $X=0.17, 32$  y 47 fue de complejo monodentado mononuclear y para la birnesita fue formación de complejos monodentado mononuclear y bidentado bi nuclear de esfera interna.
- El cálculo del parámetro termodinámico  $\Delta H^\circ$ , para cada medio adsorbente indica que se está llevando una fisisorción en los sitios activos en todos los medios adsorbentes y el proceso es exotérmico de acuerdo al rango de valores de -14.08 a -24.68 KJ/ mol K. Valores positivos de  $\Delta S^\circ$  indican que la entropía en el proceso de adsorción aumenta, valores altos en este



parámetro ( $X=0.17$ ) indican una elevada aleatoriedad en la interfase de la solución con la superficie del medio adsorbente lo que provoca un incremento en la adsorción de As(V), además de que el proceso no depende de la temperatura. Valores negativos de  $\Delta G^\circ$  para todos los medios adsorbentes indica que el proceso de adsorción de As(V) es favorable y se dio de manera espontánea.

- Los datos experimentales de cinéticas de remoción de As (V) se ajustaron al modelo matemático de pseudo segundo orden y las isotermas al modelo de Langmuir, por lo tanto, la adsorción se lleva a cabo en sitios activos superficiales metal – OH por ende, la velocidad de adsorción de arsénico aumenta en comparación con los demás medios adsorbentes estudiados en este trabajo así como la capacidad de adsorción a las condiciones de operación de pH 7 y T= 25°C.
- El diseño de experimentos mostro que el efecto principal para todos los medios adsorbentes en el proceso de remoción de As(V) fue el pH, se encontraron valores óptimos de las variables de concentración de medio adsorbente y de concentración inicial de As(V) así como su modelo matemático de superficie de respuesta.
- Al evaluar la velocidad remoción de arsénico de los medios adsorbentes sintetizados, con agua de pozo contaminada con As(V) proveniente de una localidad del estado de Morelos, México. El compósito con relación molar de 0.17 obtuvo una remoción de arsénico del 1005 a los 20 min de adsorción por lo que representa una nueva alternativa para remediar acuíferos contaminados con As.
- Se realizo un análisis de costos aproximado para determinar si el mejor medio adsorbente ( $X=0.17$ ) puede ser empleado como medio comercial de remoción de As(V) en comparación con el Bayoxide que es un medio



adsorbente comercial cuyo costo es de 16 USD/ Kg y el resultado fue de 1USD/Kg lo que hace una propuesta económica con lo que hay en el mercado.



## 4.2 Recomendaciones.

- ❖ Se recomienda estudiar las proporciones molares de los medios adsorbentes entre 0 y 0.17 para encontrar un medio óptimo en remoción de As(V)
- ❖ Se recomienda trabajar con As(III) para evaluar la remoción del contaminante.
- ❖ Se recomienda realizar estudios de los medios adsorbentes con técnicas específicas de absorción de rayos X de estructura fina (XASF) para determinar en qué sitios específicos se está llevando a cabo el enlace entre el arsénico y el medio adsorbente.
- ❖ Se recomienda trabajar en columna para determinar su comportamiento en un proceso de remoción de arsénico continuo.
- ❖ Se recomienda trabajar en la aglomeración del medio adsorbente para estudiar sus propiedades mecánicas.



## Referencias bibliográficas.

- Acevedo - Sandoval, O., Ortiz - Hernandez, E., Cruz - Sanchez, M., & Cruz - Chavez, E. (2004). El papel de óxidos de hierro en suelos. *Terra Latinoamericana*, 22(4), 485–497.
- Alarcon Herrera, M. T., Leal Quezada, L. O., Martin Dominguez, I. R., Miranda Navarro, S. V., & Benavides Montoya, A. (2013). *Arsénico en Agua. Presencia, cuantificación y mitigación*. CIMAV.
- Ali, I., Alharbi, O. M. L., Alothman, Z. A., Yacine, A., Alwarthan, A., & Arsh, A. (2018). Artificial neural network modelling of amido black dye sorption on iron composite nano material: Kinetics and thermodynamics studies. *Journal of Molecular Liquids*, 250, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.163>
- Ali, R. M., Hamad, H. A., Hussein, M. M., & Malash, G. F. (2016). Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis. *Ecological Engineering*, 91, 317–332. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.03.015>
- Alvarez-Cruz, J. L., & Garrido-Hoyos, S. E. (2019). Effect of the mole ratio of Mn / Fe composites on arsenic ( V ) adsorption. *Science of the Total Environment*, 668, 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.234>
- Alvarez, M., Tufo, A. E., Zenobi, C., Ramos, C. P., & Sileo, E. E. (2015). Chemical, structural and hyperfine characterization of goethites with simultaneous incorporation of manganese, cobalt and aluminum ions. *Chemical Geology*, 414, 16–27. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.08.022>
- Alvarez, Mariana, Rueda, E. H., & Sileo, E. E. (2006). Structural characterization and chemical reactivity of synthetic Mn-goethites and hematites. *Chemical*



*Geology*, 231(4), 288–299. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.02.003>

Alvarez, Mariana, Rueda, E. H., & Sileo, E. E. (2007). Simultaneous incorporation of Mn and Al in the goethite structure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(4), 1009–1020. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.11.012>

Alvarez, Mariana, Sileo, E. E., & Rueda, E. H. (2005). Effect of Mn(II) incorporation on the transformation of ferrihydrite to goethite. *Chemical Geology*, 216(1–2), 89–97. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.11.004>

Appel, C., Ma, L. Q., Rhue, R. D., & Kennelley, E. (2003). Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility, 113, 77–93. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(02\)00316-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00316-6)

Armienta, M. A., & Segovia, N. (2008). Arsenic and fluoride in the groundwater of Mexico. *Environmental Geochemistry and Health*, 30(4), 345–353. <https://doi.org/10.1007/s10653-008-9167-8>

Arreguín Cortes, F. I., Chavez Guillen, R., & Soto Navarro, P. R. (2009). Una revisión de la presencia de arsénico en el agua subterránea en México.

Atkinson, R. J., Posner, A. M., & Quirk, J. P. (1967). Adsorption of potential-determining ions at ferric-aqueous electrolyte interface. *Journal of Physical Chemistry*, 71(3), 550.

AWWA, & Letterman, R. D. (1999). *Water Quality and Treatment a Handbook of Community Water Supplies*. (R. D. Letterman, Ed.) (5th ed.). New York: McGraw Hill.

Banerjee, K., Amy, G. L., Prevost, M., Nour, S., Jekel, M., Gallagher, P. M., & Blumenschein, C. D. (2008). Kinetic and thermodynamic aspects of adsorption of arsenic onto granular ferric hydroxide (GFH). *Water Research*, 42(13),



3371–3378. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.04.019>

- Besoain, E. (1985). *Mineralogía de arcillas de suelos* (Serie de I). San Jose de Costa Rica: Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura.
- Bhattacharya, P. (2017). *Arsenic in drinking water: Control and management*. Queensland: IWA Publishing.
- Bundschuh, J., & Litter, M. I. (2010). Situación de América Latina con relación al problema global del arsénico. In *Situación del arsénico en la región Ibérica e Iberoamericana: posibles acciones articuladas e integradas para el abatimiento del As en zonas aisladas* (p. 29).
- Burwell, R. L. J. (1976). *IUPAC Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units - Appendix II*. (Pergamon, Ed.). Copyright © 1976 Elsevier Ltd. All rights reserved. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/C2013-0-13261-8>
- Campo, B. C., Rosseler, O., Alvarez, M., Rueda, E. H., & Volpe, A. (2008). On the nature of goethite, Mn-goethite and Co-goethite as supports for gold nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 109, 448–454. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.12.014>
- Castro de Esparza, M. L. (2006). Presencia de arsénico en el agua de bebida en América Latina y su efecto en la salud pública. *Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America*, (June), 20–24.
- Chang, Y., Lee, S., & Yang, J. (2009). Removal of As ( III ) and As ( V ) by natural and synthetic metal oxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 346, 202–207. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.06.017>
- CONAGUA. (2017). *Manual de Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento*.





Ciudad de México: SEMARNAT.

Cornell, R. M., & Giovanoli, R. (1987). Effect of manganese on the transformation of ferrihydrite into goethite and jacobsonite in alkaline media. *Clays and Clay Minerals*, 35(1), 11–20.

Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003a). *Also of interest Iron Oxides in the Laboratory*.

Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003b). *The Iron Oxides* (2nd ed.). Wiley VCH GmbH & KGaA.

de Santiago Buey, C. (2011). *La fisisorción de nitrógeno. Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental*. Madrid.

Dixit, S., & Hering, J. G. (2003). Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility. *Environmental Science and Technology*, 37(18), 4182–4189. <https://doi.org/10.1021/es030309t>

Ebinger, M. H., Schulze, D. G., & Lafayette, W. (1989). Mn Substituted goethite and Fe substituted groutite synthesized at acid pH. *Clays and Clay Minerals*, 37(2), 151–156.

Elizalde-González, M. P., Mattusch, J., Wennrich, R., & Morgenstern, P. (2001). Uptake of arsenite and arsenate by clinoptilolite-rich tuffs. *Microporous and Mesoporous Materials*, 46(2–3), 277–286. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(01\)00308-0](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(01)00308-0)

Esteller, M. V. (2007). El arsénico en el agua subterránea, su origen y procesos que lo afectan. *Ciencia y Desarrollo*, 136(1), 23–42.

Faust, S. D., & Aly, O. M. (1987). *Adsorption Processes for Water Treatment*.



(Butterworths, Ed.) (10th ed.). Stoneham.

Fendorf, S., Eick, M. J., Grossl, P., & Sparks, D. L. (1997). Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface structure. *Environmental Science and Technology*, 31(2), 315–320. <https://doi.org/10.1021/es950653t>

Freundlich, H. (1926). Colloid and capillary chemistry. *Journal of Chemical Education*, 3(12), 1454–1455. <https://doi.org/10.1021/ed003p1454.2>

García Salcedo, J., Portales, A.; Blakely, E., D. R. (1984). Transverse study of a group of patients with vasculopathy from chronic arsenic poisoning in communities of the Francisco I. Madero and San Pedro Districts, Coahuila, México. *Revista de La Facultad de Medicina de Torreón*, 1, 12–16.

Garrido Hoyos, S., & Romero Velazquez, L. (2016). Synthesis of Minerals with Iron Oxide and Hydroxide Contents as a Sorption Medium to Remove Arsenic from Water for Human Consumption. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 13(69). <https://doi.org/10.3390/ijerph13010069>

Garrido, S., & Aviles, M. (2008). *Adsorción de arsenico sobre goetita*.

Ghosal, P. S., & Gupta, A. K. (2017). Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant-revisited. *Journal of Molecular Liquids*, 225, 137–146. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.058>

Ghosh, M. K., Poinern, G. E. J., Issa, T. B., & Singh, P. (2012). Arsenic adsorption on goethite nanoparticles produced through hydrazine sulfate assisted synthesis method. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29(1), 95–102. <https://doi.org/10.1007/s11814-011-0137-y>

Gonzalez-Valdez, L. S., Quintos - Escalante, M., Reyes - Navarrete, M. G., Vazques - Alarcon, E., & Alvarado - De la Peña, A. (2014). *Efectos a la salud por la ingesta cronica de arsenico en agua* (Vol. 2014).



<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-092562-2.50019-9>

- Granados - Correa, F., Bonifacio - Martínez, J., & Serrano - Gómez, J. (2009). Estudio cinético y termodinámico de la adsorción de Cr(VI) presente en solución acuosa sobre fosfato de calcio sintético. *Revista de La Sociedad Química Del Perú*, 75(2), 201–212.
- Henke, K. (2009). *Arsenic: Environmental chemistry, health threats and waste treatment*. (1st ed.). United Kingdom: John Wiley & Sons, Inc.
- Ho, Y.-S. (2004). Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, 59(1), 171–177.  
<https://doi.org/10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf>
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). A Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*, 76(4), 332–340.  
<https://doi.org/10.1205/095758298529696>
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451–465.  
[https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- Hou, J., Xiang, Y., Zheng, D., Li, Y., Xue, S., Wu, C., ... Tan, W. (2017). Morphology-Dependent Enhancement of Arsenite Oxidation to Arsenate on Birnessite-Type Manganese Oxide Morphology-dependent enhancement of arsenite oxidation to arsenate on birnessite-type manganese oxide. *Chemical Engineering Journal*, 327(41201493), 235–243.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.102>
- Howe, K. J., Hand, D. W., Crittenden, J. C., Trussell, R. R., & Tchobanoglous, G. (2012). *Principles of water treatment*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.



- ISO. (2006). ISO 15901-2:2006 Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption -- Part 2: Analysis of mesopores and macropores by gas adsorption.
- Jahn, H. A., & Teller, E. (1937). Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states - I—Orbital degeneracy. *Proceedings of the Royal Society of London A*, 161(905), 352–383.
- Johnston, R., & Heijnen, H. (2001). Safe water technology for arsenic removal. *Report to WHO*, 1–22.
- Klein, C. (2002). *Manual of Mineral Science* (22nd ed.). Jhon Willey & Sons, Inc.
- Kohler, T., Armbruster, T., & Libowitzky, E. (1997). Hydrogen Bonding and Jahn – Teller Distortion in Groutite , -MnOOH , and Manganite , -MnOOH , and Their Relations to the Manganese Dioxides Ramsdellite and Pyrolusite. *Journal of Solid State Chemistry*, 500(133), 486–500.
- Kong, D., & Wilson, L. D. (2017). Synthesis and characterization of cellulose-goethite composites and their adsorption properties with roxarsone. *Carbohydrate Polymers*, 169, 282–294.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.04.019>
- Lakshmiathiraj, P., Narasimhan, B. R. V., Prabhakar, S., & Bhaskar Raju, G. (2006). Adsorption of arsenate on synthetic goethite from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 136(2), 281–287.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.015>
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of American Chemical Society*, 345(1914), 1361–1403.  
<https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Lanxess. (2012). *OXIDE Bayoxide E33*. Krefeld, Germany.



- Lata, S., & Samadder, S. R. (2016). Removal of arsenic from water using nano adsorbents and challenges : A review. *Journal of Environmental Management*, 166, 387–406. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.10.039>
- Liu, C., Chuang, Y., Chen, T., Tian, Y., Li, H., Wang, M., & Zhang, W. (2015). Mechanism of Arsenic Adsorption on Magnetite Nanoparticles from Water: Thermodynamic and Spectroscopic Studies. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00381>
- Maity, J. P., Hsu, C., Lin, T., Lee, W., Bhattacharya, P., Maity, J. P., ... Chen, C. (2017). Removal of Fluoride from water through bacterial-surfactin mediated novel hydroxyapatite nanoparticle and its efficiency assessment: Adsorption Isotherm, adsorption kinetic and adsorption Thermodynamics. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.enmm.2017.11.001> Received
- Mamindy-Pajany, Y., Hurel, C., Marmier, N., & Roméo, M. (2009). Arsenic adsorption onto hematite and goethite. *Comptes Rendus Chimie*, 12(8), 876–881. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2008.10.012>
- Mamindy-Pajany, Y., Hurel, C., Marmier, N., & Roméo, M. (2011). Arsenic (V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: Effects of pH, concentration and reversibility. *Desalination*, 281(1), 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.046>
- Manning, B. A., Fendorf, S. E., & Goldberg, S. (1998). Surface structures and stability of arsenic(III) on goethite: Spectroscopic evidence for inner-sphere complexes. *Environmental Science and Technology*, 32(16), 2383–2388. <https://doi.org/10.1021/es9802201>
- Manning, B., & Fendorf, S. (2002). Arsenic ( III ) Oxidation and Arsenic ( V ) Adsorption Reactions on Synthetic Birnessite. *Environ. Sci. Technol.*, 36(April



2002), 976–981. <https://doi.org/10.1021/es0110170>

Markovski, J. S., Crossed D Signokić, V., Milosavljević, M., Mitrić, M., Perić-Grujić, A. A., Onjia, A. E., & Marinković, A. D. (2014). Ultrasonic assisted arsenate adsorption on solvothermally synthesized calcite modified by goethite,  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> and goethite/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21(2), 790–801. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.10.006>

Markovski, J. S., Marković, D. D., Dokić, V. R., Mitrić, M., Ristić, M. D., Onjia, A. E., & Marinković, A. D. (2014). Arsenate adsorption on waste eggshell modified by goethite,  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> and goethite/ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>. *Chemical Engineering Journal*, 237, 430–442. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.031>

Martín Martínez, J. M. (1990). *Adsorción física de gases vapores por carbones 4. Porosidad de carbones I Distribuciones de tamaños de poros Histeresis a baja presión.* SAE Preprints. Universidad de Alicante. <https://doi.org/10.4271/800979>

Martinez Gasca, R., Corjeno, Ju., & Pablo, D. A. (1982). Estudio electroforetico del punto isoelectrico de diversos oxidos de hierro. *Anales de Edafologia y Agrobiologia*, 661–667.

Matis, K. A., Zouboulis, A. I., Malamas, F. B., Ramos Afonso, M. D., & Hudson, M. J. (1997). Flotation removal of As(V) onto goethite. *Environmental Pollution*, 97(3), 239–245. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(97\)00091-2](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(97)00091-2)

McAuley, B., & Cabaniss, S. E. (2007). Quantitative detection of aqueous arsenic and other oxoanions using attenuated total reflectance infrared spectroscopy utilizing iron oxide coated internal reflection elements to enhance the limits of detection. *Analytica Chimica Acta*, 581(2), 309–317. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.08.023>



- Medina Penedo, M., Michel Manals, E., Vendrel Calzadilla, F., & Salas Tort, D. (2015). Adsorción de níquel y cobalto sobre carbón activado de cascarón de coco. *Tecnología Química*, 35(1), 110–124.
- Milonjić, S. K. (2007). A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 72(12), 1363–1367. <https://doi.org/10.2298/JSC0712363M>
- Montes-Hernandez, G., Renard, F., Chiriac, R., Findling, N., Ghanbaja, J., & Toche, F. (2013). Sequential precipitation of a new goethite-calcite nanocomposite and its possible application in the removal of toxic ions from polluted water. *Chemical Engineering Journal*, 214, 139–148. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.050>
- Montgomery, D. C. (2004). *Diseño y análisis de experimentos* (2nd ed.). Limusa Wiley.
- Myneni, S. C. B., Traina, S. J., Waychunas, G. A., & Logan, T. J. (1998). Experimental and theoretical vibrational spectroscopic evaluation of arsenate coordination in aqueous solutions, solids, and at mineral-water interfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(19–20), 3285–3300. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00222-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00222-1)
- Naumov, S. (2009). *Hysteresis Phenomena in Mesoporous Materials*. Universitat Leipzig.
- Nava-Alonso, F. (2015). Arsenico en agua potable. *Ciencia y Desarrollo*, (278).
- Nava-Ruíz, C., & Méndez-Armenta, M. (2011). Efectos neurotóxicos de metales pesados (cadmio, plomo, arsénico y talio). *Archivos de Neurociencias (Mexico)*, 16(3), 140–147.
- Nicomel, N. R., Leus, K., Folens, K., & Voort, P. Van Der. (2016). Technologies for



- Arsenic Removal from Water: Current Status and Future Perspectives. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 13(62), 1–24. <https://doi.org/10.3390/ijerph13010062>
- Olalekan, A. P., Olatunya, A., Ekiti, A., & Dada, A. O. (2012). Langmuir , Freundlich , Temkin and Dubinin – Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn <sup>2+</sup> onto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *Journal of Applied Chemistry*, 3(1), 38–45. <https://doi.org/10.9790/5736-0313845>
- Olivos - Suarez, A. I. (2008). *Comportamiento de sorción del As 5 en óxidos laminares de manganeso (IV) análogos a birnesitas biogénicas de relevancia ambiental*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Palacios, P. R., Valladares, L. D. L. S., & Bustamante, A. (2012). Estudio de la deshidroxilación en el óxido ferrico hidratado denominado limonita. *Revista de La Sociedad Química Del Perú*, 78(3), 198–207.
- Pérez, N., González, J., & Delgado, L. A. (2011). Estudio termodinámico del proceso de adsorción de iones de Ni y V por parte de ligninas precipitadas del licor negro de Kraft. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 31(2), 168–181.
- Petkova, V. (1999). Estudio piloto para remoción del arsénico, estado de Hidalgo, México. *Ingeniería Hidráulica En México*, 14(3), 65–77.
- Post, J. E. (1999). Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 96(March), 1–9. <https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3447>
- Ramirez-Muñiz, K., Perez-Rodriguez, F., & Rangel-Mendez, R. (2018). Adsorption of arsenic onto an environmental friendly goethite-polyacrylamide composite. *Journal of Molecular Liquids*, 264, 253–260.





<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.063>

Ramirez Muñiz, K., & Rangel Mendez, J. R. (2017). Evaluación de minerales de hierro naturales como posibles colectores de arsénico y fluoruro. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 16(2), 605–616.

Riyaz, M., & Goel, N. (2017). A QM / MM study to investigate selectivity of nanoporous graphene membrane for arsenate and chromate removal from water. *Chemical Physics Letters*, 685, 371–376.  
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.08.005>

Roddick-Lanzilotta, A. J., McQuillan, A. J., & Craw, D. (2002). Infrared spectroscopic characterisation of arsenate (V) ion adsorption from mine waters, Macraes mine, New Zealand. *Applied Geochemistry*, 17(4), 445–454.  
[https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00116-0](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00116-0)

Rout, K., Dash, A., Mohapatra, M., & Anand, S. (2014). Manganese doped goethite: Structural, optical and adsorption properties. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 434–443.  
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.01.001>

Roza, M., Tuutijärvi, T., Bhatnagar, A., & Vahala, R. (2016). Adsorptive removal of arsenic (V) from aqueous phase by feldspars: Kinetics, mechanism, and thermodynamic aspects of adsorption. *Journal of Molecular Liquids*, 214, 149–156. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.002>

SEMARNAT. MODIFICACION a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. (1994).

Sen Gupta, S., & Bhattacharyya, K. G. (2011). Kinetics of adsorption of metal ions



- on inorganic materials: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 162(1–2), 39–58. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.12.004>
- Shannon, R. D., & Prewitt, C. T. (1969). Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Cryst.*, 925–949.
- Shih, Y. J., Huang, R. L., & Huang, Y. H. (2015). Adsorptive removal of arsenic using a novel akhtenskite coated waste Goethite. *Journal of Cleaner Production*, 87(1), 897–905. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.10.065>
- Sileo, E. E., Alvarez, M., & Rueda, E. H. (2001). Structural studies on the manganese for iron substitution in the synthetic goethite - Jacobsite system. *International Journal of Inorganic Materials*, 3(4–5), 271–279. [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(01\)00035-6](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(01)00035-6)
- Sileo, E. E., Larralde, A. L., Tufo, A. E., Larralde, A. L., Tufo, A. E., Morando, P. J., & Sileo, E. E. (2015). Enhanced As ( V ) Adsorption Properties in Sn-Substituted Goethites -Changes in Chemical Reactivity and Surface Characteristics Enhanced As ( V ) Adsorption Properties in Sn-Substituted Goethites - Changes in Chemical Reactivity and Surface Characteristi, (April 2016).
- Sposito, G. (1984). *The Surface Chemistry of Soils* (1st ed.). Berkeley, California: Oxford University Press.
- Stiers, W., & Schwertmann, U. (1985). Evidence for manganese substitution in synthetic goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 1909–1911.
- Taleb, K., Markovski, J., Hristovski, K. D., Rajaković-Ognjanović, V. N., Onjia, A., & Marinković, A. (2016). Aminated glycidyl methacrylates as a support media for goethite nanoparticle enabled hybrid sorbents for arsenic removal: From copolymer synthesis to full-scale system modeling. *Resource-Efficient*



*Technologies*, 2(1), 15–22. <https://doi.org/10.1016/j.refit.2016.04.002>

Vaclavikova, M., Gallios, G. P., Hredzak, S., & Jakabsky, S. (2008). Removal of arsenic from water streams: An overview of available techniques. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 10(1), 89–95. <https://doi.org/10.1007/s10098-007-0098-3>

Valencia Islas, C. E. (2014). Química de suelos o química de coloides. (pp. 1–57). UNAM FES Cuautitlan.

Villalobos, M., Escobar-Quiroz, I. N., & Salazar-Camacho, C. (2014). The influence of particle size and structure on the sorption and oxidation behavior of birnessite: I. Adsorption of As(V) and oxidation of As(III). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 125, 564–581. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.10.029>

Villalobos, M., Toner, B., Bargar, J., & Sposito, G. (2003). Characterization of the manganese oxide produced by *Pseudomonas putida* strain MnB1. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(14), 2649–2662. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00217-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00217-5)

Weber, W. j., & Morris, j. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2), 31–60.

Wu, P. Y., Jia, Y., Jiang, Y. P., Zhang, Q. Y., Zhou, S. S., Fang, F., & Peng, D. Y. (2014). Enhanced arsenate removal performance of nanostructured goethite with high content of surface hydroxyl groups. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(4), 2312–2320. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.10.010>

Zhang, L., Liu, X., Huang, X., Wang, W., Sun, P., & Li, Y. (2018). Adsorption of Pb<sup>2+</sup> from aqueous solutions using Fe–Mn binary oxides-loaded biochar: kinetics, isotherm and thermodynamic studies. *Environmental Technology*



(United Kingdom), 3330, 1–9. <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1432693>



# ANEXOS



## Anexo 1: Constantes de modelos cinéticos de Lagergren, Elovich, Weber y Morris.

Lagergren 10 mg/L As(V)

Medio	$q_{\max}$	$K_1$	$R^2$
Goetita	2.141	0.0124	0.9138
0.47	1.696	0.0385	0.8853
0.32	2.268	0.0367	0.9506
0.17	2.369	0.0295	0.9605
Birnesita	1.946	0.0034	0.2512

Lagergren 0.5 mg/L As(V).

Medio	$q_{\max}$ (mg/g)	$K_1$	$R^2$
Goetita	46.567	0.005	0.5949
0.47	31.050	0.0071	0.7662
0.32	25.426	0.0093	0.9004
0.17	35.920	0.013	0.8608
Birnesita	36.940	0.0055	0.9258

Elovich 10mg/L As(V).

Medio	$\beta$ (g/mg)	$\alpha$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$R^2$
Goetita	0.3664	2.5079	0.9345
0.47	0.5152	2.4959	0.9781
0.32	0.4852	2.3608	0.9368
0.17	0.4286	2.4154	0.9156
Birnesita	0.2656	2.4457	0.6695



Elovich 0.5 mg/L As(V)

Medio	$\beta$ (g/mg)	$\alpha$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Goetita	0.0044	0.2195	0.7494
0.47	0.0067	0.2054	0.9722
0.32	0.0073	0.2001	0.9228
0.17	0.0073	0.2098	0.9684
Birnesita	0.0032	0.2188	0.7974

Weber y Morris 10 mg/L As(V)

Medio	Ki (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-0.5</sup> )	R <sup>2</sup>
Goetita	0.1546	0.954
0.47	0.2024	0.8654
0.32	0.2001	0.9139
0.17	0.1833	0.9597
Birnesita	0.0852	0.3948

Weber y Morris a 0.5 mg/L As(V).

Medio	Ki (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-0.5</sup> )	R <sup>2</sup>
Goetita	0.0015	0.523
0.47	0.0025	0.7986
0.32	0.0031	0.9572
0.17	0.0028	0.8343
Birnesita	0.0014	0.888



## Anexo 2: Constantes de isoterma de los modelos de Freundlich y Langmuir Freundlich

Tabla 13 Constantes de isoterma de Freundlich para los medios adsorbentes sintetizados.

MEDIO	Goetita	X=0.47	X=0.32	X=0.17	Birnesita
$K_F$ (L/mg)	1.526	1116.77	27.03	67.61	3.51
1/n	1.262	1.54	0.89	1.145	1.309
$R^2$	0.9202	0.9627	0.8495	0.891	0.8764

Tabla 14 constantes e isoterma de Langmuir - Freundlich para los medios adsorbentes.

MEDIO	Goetita	X=0.47	X=0.32	X=0.17	Birnesita
$Q_m$	0.165	0.140	0.447	0.311	0.147
1/n	1.262	1.54	0.89	1.145	1.309
K	5.215	0.860	0.481	0.647	4.260
$R^2$	0.959	0.982	0.756	0.782	0.802





## Anexo 3: Matriz experimental del estudio de remoción de As(V) con diseño de 20 ensayos.

Numero de ensayo	pH	Conc. de medio adsorbente (g/L)	Conc. inicial de As V. (mg/L)
1	7	1.5	0.1
2	7	1.5	0.18409
3	7	1.5	0.1
4	7	2.3409	0.1
5	10.3636	1.5	0.1
6	5	2	0.05
7	7	1.5	0.0159104
8	7	0.659104	0.1
9	9	2	0.15
10	7	1.5	0.1
11	5	2	0.15
12	7	1.5	0.1
13	5	1	0.15
14	3.63641	1.5	0.1
15	9	1	0.15
16	9	2	0.05
17	9	1	0.05
18	7	1.5	0.1
19	5	1	0.05



---

20

7

1.5

0.1

---

## Matriz de resultados de la variable de respuesta.

Ensayo	Arsénico residual (mg/L) Goethita	Arsénico residual (mg/L) X= 0.17	Arsénico residual (mg/L) X= 0.32	Arsénico residual (mg/L) X= 0.47	Arsénico residual (mg/L) Birnesita
1	0	0	0.01	0.01	0.02
2	0	0	0.15	0.15	0.05
3	0	0	0.01	0.01	0.02
4	0	0	0	0	0.01
5	0.1	0.1	0.12	0.12	0.13
6	0	0	0	0	0.009
7	0	0	0	0	0
8	0	0	0.06	0.04	0.02
9	0.14	0.15	0.15	0.15	0.15
10	0	0	0.01	0.01	0.02
11	0.001	0	0	0	0
12	0	0	0.01	0.01	0.02
13	0.01	0	0	0	0
14	0.1	0.08	0.06	0.06	0
15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
16	0.03	0.05	0.05	0.05	0.05
17	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
18	0	0	0.01	0.01	0.02
19	0	0	0	0	0



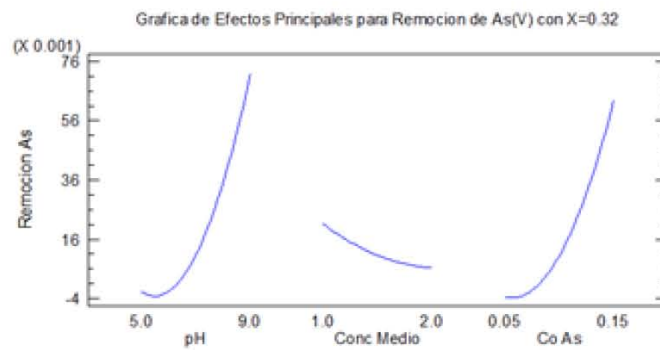
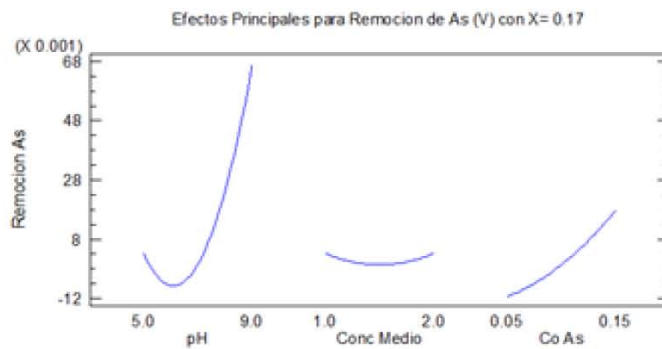
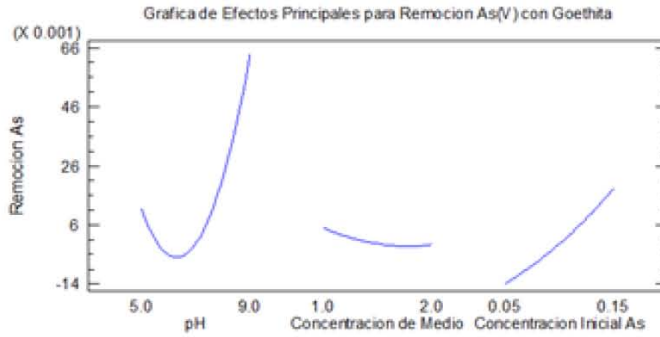
---

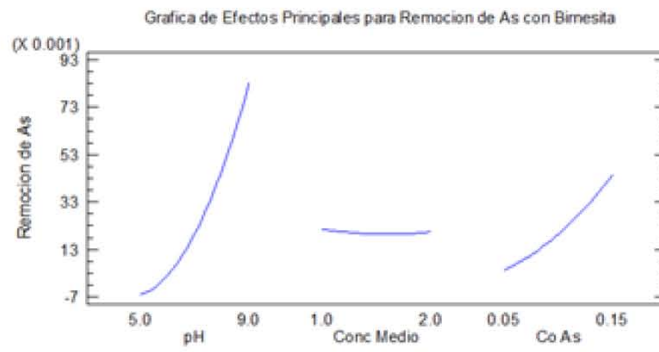
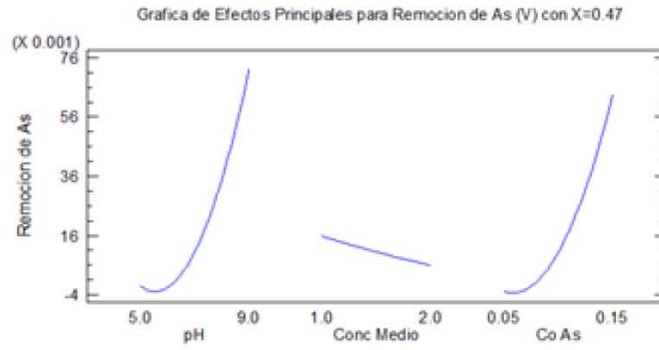
20	0	0	0.01	0.01	0.02
----	---	---	------	------	------

---



## Anexo 4: Graficas de efectos principales.







## Anexo 5 Tabla de concentraciones finales de A(V) del agua de pozo con todos los medios adsorbentes.

	As (mg/L)	As (mg/L)	As (mg/L)	As mg/L	As mg/L	As mg/L
Tiempo (min)	Bayoxide	Goetita	X=0.47	X= 0.32	X= 0.17	Birnesita
0	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075
5	0.045	0.005	0.013	0.023	0.011	0.019
10	0.018	0.005	0.008	0.022	0.01	0.018
20	0.015	0.005	0.007	0.019	0	0.017
30	0.014	0.005	0.007	0.015	0	0.016
60	0.009	0.005	0.004	0.013	0	0.013
90	0.008	0	0.004	0.012	0	0.01
120	0	0	0.003	0.007	0	0.006
180	0	0	0	0.007	0	0



## Anexo 6 Tabla de costos fijos y variables para la fabricación de los medios adsorbentes.

Reactivo	Precio	Moneda	Cantidad
<b>Sulfato ferroso al 16%</b>	90 – 120	USD	Tonelada
<b>Sulfato de manganeso</b>	400 - -450	USD	Tonelada
<b>Hidroxidos de sodio</b>	390 - 410	USD	Tonelada
<b>Cloruro ferrico al 96%</b>	400 - 700	USD	Tonelada
<b>Agua</b>	312-81	Pesos mexicanos	M3
<b>KWH industrial</b>	1.8558	Pesos mexicanos	Pesos /KWH
<b>Costo de producción</b>	150	USD	Hora



## Anexo 7 Productividad científica.