



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
Posgrado de Ciencias del Mar y Limnología
Unidad Académica Mazatlán
(Química Acuática)

Adsorción de As(V) por hematita y carbón activado desde una solución acuosa

T E S I S

Que para optar por el grado de:

Maestra en Ciencias

Presenta:

Ibt. Ana Lourdes Noriega Astorga

Tutor:

Dr. Carlos René Green Ruiz

Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM, Unidad Académica Mazatlán

Comité Tutor:

Dra. Silvia Elena Castillo Blum

Facultad de Química, UNAM

Dr. Jesús Gracia Mora

Facultad de Química, UNAM

Dra. María Aurora Armienta Hernández

Instituto de Geofísica, UNAM

Dr. Martín Gabriel Frías Espericueta

Facultad de Ciencias del Mar, UAS

Ciudad de México, 2020.
Marzo



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



Posgrado de Ciencias del Mar y Limnología
Unidad Académica Mazatlán
Universidad Nacional Autónoma de México



Adsorción de As(V) por hematita y carbón activado desde una solución acuosa

T E S I S

Que para obtener el grado de:

Maestra en Ciencias
(Química Acuática)

Presenta:

Ibt. Ana Lourdes Noriega Astorga

Director de tesis: Dr. Carlos René Green Ruiz

Comité Tutorial: Dra. Silvia Castillo Blum
Dr. Jesús Gracia Mora
Dr. Martín Gabriel Frías Espericueta
Dra. María Aurora Armienta Hernández

Ciudad de México, marzo, 2020.



La presente tesis titulada Adsorción de As por hematita y carbón activado desde una solución acuosa, realizada por la alumna Ana Lourdes Noriega Astorga del Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología, se llevó a cabo bajo la dirección del Dr. Carlos René Green Ruiz en el Laboratorio de Geomicrobiología y Sedimentología de la Unidad Académica Mazatlán del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología de la Universidad Autónoma de México.

El estudio se financió con fondos del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología de la Universidad Autónoma de México.

La alumna Ana Lourdes Noriega Astorga recibió beca de maestría por parte del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones de correo electrónico:

any_na@hotmail.com y/o cgreen@ola.icmyl.unam.mx

Si el permiso se otorga, deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo de la siguiente manera:

Noriega-Astorga, A. L. 2020. Adsorción de As(V) por hematita y carbón activado desde una solución acuosa. Tesis de Maestría. Posgrado de Ciencias del Mar y Limnología, ICMYL-UNAM, 92 p.

A mi pequeña familia, mi madre Lourdes y mi hermano Luis Ernesto,
ustedes son la mayor motivación e inspiración en mi vida,
los amo, muchas gracias por estar siempre.

Agradecimientos

Mi principal agradecimiento es para el Dr. Carlos René Green Ruiz, director de este trabajo, por permitirme formar parte de su equipo de laboratorio, por compartir conmigo sus conocimientos, por toda la paciencia y confianza brindada para la realización de esta investigación.

Agradezco a los miembros del comité tutorial: Dra. Silvia Castillo Blum, Dr. Jesús Gracia Mora, Dra. María Aurora Armienta Hernández y Dr. Martín Gabriel Frías Espericueta, por el valioso tiempo otorgado para la evaluación y enriquecimiento de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado para la realización de mis estudios de posgrado; agradezco también al Instituto de Ciencias del Mar y Limnología de la Universidad Autónoma de México por el financiamiento otorgado para realizar este estudio.

Gracias al Dr. Jesús Gracia Mora, Jefe del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la UNAM, por su apoyo fundamental con los análisis de tamaño de poro y área superficial de los materiales adsorbentes utilizados en esta investigación.

Muchas gracias a la IBQ. Carmen Leonor Tripp Quezada por su interés en prestarme su ayuda, tiempo y consejos, para la realización de la fase experimental de este trabajo.

Gracias a la Dra. Magdalena Elizabeth Bergés Tizado por su esencial ayuda y por todos los consejos brindados durante el análisis de As mediante el uso del espectrofotómetro de absorción atómica y al Dr. Federico Páez Osuna por prestar sus instalaciones para que esto fuera llevado a cabo; así mismo agradezco el apoyo del técnico del laboratorio de Geoquímica y Contaminación costera del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología UA Mazatlán, el Químico Humberto Bojórquez Leyva durante este proceso.

Agradezco infinitamente a mi compañero y amigo el Dr. José Roberto Rivera Hernández por su valioso tiempo, paciencia, consejos y todas las enseñanzas brindadas durante el análisis de muestras mediante el uso del espectrofotómetro de fluorescencia atómica y durante la fase experimental de este trabajo, realizados en el laboratorio de Geomicrobiología y Sedimentología del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología UA Mazatlán.

Agradezco a la Sra. Margarita Cordero, por su disponibilidad para atender dudas y solucionar problemas de ámbito académico.

Muchas gracias a mis compañeros y amigos del laboratorio de Geomicrobiología y Sedimentología: Raquel, Dany, Omar y Roberto, por hacer ameno y divertido el día a día, por tantas charlas, risas y consejos compartidos, los quiero mucho. Sin olvidar a mi gran amiga de hace ya varios años, Marce, gracias por tus consejos tanto académicos, como cotidianos, te quiero y admiro mucho amiga.

Agradezco a mis compañeras y amigas del posgrado: Odette, Cinthya, Julieta y Ale, por hacer muy agradable la etapa estudiantil que compartimos, por las tardes de café y los fines de semana de baile, las aprecio mucho.

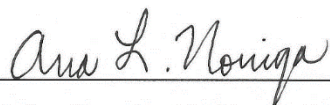
A mis amigas de la vida, Diana, Cristina y Leyla, gracias por su apoyo y por tantos momentos compartidos, gracias por estar en mi vida y ser las mejores consejeras.

Gracias a mi familia porque sin su apoyo y su confianza no sería la persona que soy hoy, a todos ustedes, mil gracias, los amo mucho.

Agradezco a mi madre cada día de mi vida por ser el mayor impulso para lograr todas las metas que me propongo, a ella va dedicado cada uno de mis esfuerzos por ser una mejor persona, te estaré agradecida siempre mami, te amo.

CÓDIGO DE ÉTICA

“Declaro conocer el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, plasmado en la Legislación Universitaria. Con base en las definiciones de integridad y honestidad ahí especificadas, aseguro mediante mi firma al calce que el presente trabajo es original y enteramente de mi autoría. Todas las citas de, o referencias a, las obras de otros autores aparecen debida y adecuadamente señaladas, así como acreditadas mediante los recursos editoriales convencionales”.

A handwritten signature in cursive script, reading "Ana L. Noriega", is written above a horizontal line.

Ibt. Ana Lourdes Noriega Astorga

Índice

	<i>Página</i>
1. Introducción	1
1.1 Generalidades del arsénico	1
1.1.1 Presencia del arsénico en el medio ambiente: movilidad y toxicidad	1
1.1.2 Especies químicas del arsénico	3
1.1.3 Contaminación por arsénico	6
1.2 Procesos de sorción	11
1.2.1 Adsorción de cationes	14
1.2.2 Adsorción de aniones	15
1.3 Óxidos de hierro para la remoción de arsénico	16
1.3.1 Hematita	17
1.3.2 Adsorción en óxidos de hierro: una alternativa para la eliminación de arsénico del agua	18
1.4 Carbón activado	20
1.4.1 Adsorción de iones	23
1.5 Modelación de los procesos de equilibrio	23
1.5.1 Isoterma de Langmuir	24
1.5.2 Isoterma de Freundlich	27
2. Antecedentes	29
3. Justificación	36
4. Hipótesis y preguntas de investigación	37
5. Objetivos	38
6. Metodología	39
6.1 Origen y caracterización de los adsorbentes	39
6.2 Obtención del pH _{pzc} (pH punto de carga cero)	39
6.3 Experimentos de adsorción de As(V)	40
6.3.1 Disoluciones de trabajo	40
6.3.2 Análisis de arsénico	40
6.3.3 Preparación de reactivos para la determinación de As total	42
6.4 Cinética de adsorción de As(V) en hematita y carbón activado bajo diferentes condiciones de pH	43
6.5 Determinación de la capacidad de adsorción de As(V) en hematita y carbón activado bajo diferentes condiciones de temperatura	44

7. Resultados y discusiones	47
7.1 Caracterización de adsorbentes (determinación de diámetro de poro y área superficial específica)	47
7.2 Punto de carga cero (pHpzc)	48
7.3 Adsorción de As(V) en hematita	50
7.3.1 Efecto del pH y concentración inicial	50
7.3.2 Cinética de adsorción de As(V) en hematita	56
7.3.3 Determinación de la capacidad de adsorción de As(V) en hematita bajo diferentes condiciones de temperatura	58
7.4 Adsorción de As(V) en carbón activado	66
7.4.1 Efecto del pH y concentración inicial	66
8. Conclusiones	70
9. Literatura citada	72
10. Anexos	89

Índice de figuras

	<i>Página</i>
Figura 1. Diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico en el sistema As-O ₂ -H ₂ O	5
Figura 2. Especies de As(III) y As(V) en función del pH	6
Figura 3. Representación esquemática de los diferentes tipos de complejos de adsorción que pueden ocurrir en superficies sólidas	12
Figura 4. Competencia entre iones hidrógeno y iones metálicos por los sitios activos de adsorción en función del pH.	15
Figura 5. Diagrama esquemático de la estructura cristalina de hematita (α -Fe ₂ O ₃)	18
Figura 6. Formación de complejos entre la superficie de óxidos de hierro y el arsénico.	19
Figura 7. Representación esquemática de la estructura porosa del carbón activado	22
Figura 8. Espectrofotómetro de absorción atómica (EAA)	41
Figura 9. Espectrofotómetro de fluorescencia atómica PSAnalytical (Millennium Excalibur)	41
Figura 10. Esquema del análisis de As mediante espectroscopia de fluorescencia atómica y generación de hidruros	42

Índice de tablas

	Página
Tabla 1. Modelos matemáticos de cinética de adsorción utilizados para evaluar el efecto del pH en la adsorción de As	44
Tabla 2. Resultados de análisis de hematita y carbón activado, diámetro de poro y área superficial específica	47
Tabla 3. Porcentaje de As(V) adsorbido sobre hematita bajo diferentes concentraciones iniciales y variación de pH	56
Tabla 4. Parámetros calculados por el modelo cinético de pseudo-segundo orden para la adsorción de As(V) en hematita a partir de una disolución acuosa. Diferentes concentraciones de As iniciales (0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0 mg L ⁻¹), variaciones de pH (4, 6, 8 y 10) y temperatura constante de 25 °C	57
Tabla 5. Porcentaje de As(V) adsorbido sobre hematita bajo diferentes concentraciones de As iniciales, variaciones de temperatura y pH=4	59
Tabla 6. Parámetros de las isothermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de As(V) en hematita desde una disolución acuosa (2.5 g hematita, pH=4). k_d (mg L ⁻¹), q_{max} (mg g ⁻¹), $1/n$ (adimensional), k_f (mg L ⁻¹)	62
Tabla 7. Geomateriales empleados para la remoción de As(III) y As(V)	64
Tabla 8. Parámetros termodinámicos para la adsorción de As(V) por hematita	66

Índice de gráficos

	<i>Página</i>
Gráfico 1. pH punto de carga cero (pHpzc) de hematita	49
Gráfico 2. pH punto de carga cero (pHpzc) de carbón activado	49
Gráfico 3. Cinética de adsorción de As(V) en hematita ($\mu\text{g g}^{-1}$) en el transcurso de 24 horas (tratamiento: 0.1 mgAs L^{-1} , 2.5 g de hematita, diferentes niveles de pH)	51
Gráfico 4. Cinética de adsorción de As(V) en hematita ($\mu\text{g g}^{-1}$) en el transcurso de 24 horas (tratamiento: 0.5 mgAs L^{-1} , 2.5 g de hematita, diferentes niveles de pH)	51
Gráfico 5. Cinética de adsorción de As(V) en hematita ($\mu\text{g g}^{-1}$) en el transcurso de 24 horas (tratamiento: 1.0 mgAs L^{-1} , 2.5 g de hematita, diferentes niveles de pH)	52
Gráfico 6. Cinética de adsorción de As(V) en hematita ($\mu\text{g g}^{-1}$) en el transcurso de 24 horas (tratamiento: 5.0 mgAs L^{-1} , 2.5 g de hematita, diferentes niveles de pH)	53
Gráfico 7. Cinética de adsorción de As(V) en hematita ($\mu\text{g g}^{-1}$) en el transcurso de 24 horas (tratamiento: 10.0 mgAs L^{-1} , 2.5 g de hematita, diferentes niveles de pH)	53
Gráfico 8. Efecto de la temperatura en la adsorción de As(V) en hematita a concentraciones de As iniciales (0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0 mg L^{-1}), 2.5 g de hematita, pH=4	59
Gráfico 9. Isotermas de adsorción de Langmuir (a) y Freundlich (b) para la adsorción de As(V) en hematita. Diferentes concentraciones iniciales (0.1, 0.5, 1.0, 5.0 y 10.0 mgAs L^{-1}), 2.5 g de hematita y diferentes temperaturas (12, 25 y $40 \text{ }^\circ\text{C}$) a pH=4	60
Gráfico 10. $\ln k_d$ vs $1/T$ para la estimación de parámetros termodinámicos para la adsorción de As(V) en hematita	65
Gráfico 11. Cinética de adsorción de As(V) en carbón activado ($\mu\text{g g}^{-1}$) en el transcurso de 24 horas (tratamiento: 0.1 mgAs L^{-1} , 2.5 g de carbón activado, diferentes niveles de pH)	67
Gráfico 12. Cinética de adsorción de As(V) en carbón activado ($\mu\text{g g}^{-1}$) en el transcurso de 24 horas (tratamiento: 0.5 mgAs L^{-1} , 2.5 g de carbón activado, diferentes niveles de pH)	68
Gráfico 13. Cinética de adsorción de As(V) en carbón activado ($\mu\text{g g}^{-1}$) en el transcurso de 24 horas (tratamiento: 1.0 mgAs L^{-1} , 2.5 g de carbón activado, diferentes niveles de pH)	68
Gráfico 14. Cinética de adsorción de As(V) en carbón activado ($\mu\text{g g}^{-1}$) en el transcurso de 24 horas (tratamiento: 5.0 mgAs L^{-1} , 2.5 g de carbón activado, diferentes niveles de pH)	69
Gráfico 15. Cinética de adsorción de As(V) en carbón activado ($\mu\text{g g}^{-1}$) en el transcurso de 24 horas (tratamiento: 10.0 mgAs L^{-1} , 2.5 g de carbón activado, diferentes niveles de pH)	69

Índice de anexos

	<i>Página</i>
Anexo 1. Metodología experimental	89
Anexo 2. Constantes y parámetros de los modelos cinéticos aplicados para la adsorción de As(V) de una disolución acuosa por hematita. Diferentes concentraciones (0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0 mgAs L ⁻¹), diferentes pH (4, 6, 8 y 10), temperatura de 25 °C	90
Continuación de Anexo 2. Constantes y parámetros de los modelos cinéticos aplicados para la adsorción de As(V) de una disolución acuosa por hematita. Diferentes concentraciones (0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0 mgAs L ⁻¹), diferentes pH (4, 6, 8 y 10), temperatura de 25 °C	91
Anexo 3. Cantidad de As(V) removido a diferentes concentraciones iniciales de arsénico y variaciones de pH (µg g ⁻¹)	92
Anexo 4. Cantidad de As(V) total removida por experimento (diferentes concentraciones iniciales de arsénico y variaciones de pH)	92

Resumen

El arsénico (As) es un metaloide que se encuentra distribuido en la naturaleza ampliamente; una gran cantidad de As en el medio ambiente es proveniente de fuentes naturales (emisiones volcánicas, meteorización, actividad biológica), pero existe una fuerte contribución a partir de actividades antropogénicas, tal es el caso de algunos procesos industriales como: la minería, la fundición de metales, la elaboración de pesticidas, la producción de conservantes de madera, entre otros. En su forma inorgánica, el arsénico presenta una toxicidad significativa para la biota acuática, incluso para los mamíferos; su acumulación en tejidos vegetales puede producir daños genotóxicos en sus células. Dicho contaminante puede incorporarse al ser humano mediante la cadena alimenticia. Este elemento, aún presente en concentraciones muy bajas (trazas), puede ocasionar a largo plazo enfermedades neoplásicas malignas, atrofia cutánea, queratosis, conjuntivitis, trastornos neurológicos y hematológicos. Debido a la alta contaminación en sedimentos y reservorios de agua, causada por metales pesados y metaloides, se han desarrollado e implementado diversas técnicas para la eliminación total o parcial de arsénico de medios acuosos, tal es el caso del uso de los minerales compuestos principalmente por hierro y el carbón activado, métodos que han sido utilizado ampliamente con resultados exitosos. En este trabajo, se evaluó la capacidad de remoción de As(V) en hematita y carbón activado adquiridos comercialmente; con el objetivo de determinar el efecto del pH, la temperatura y la concentración inicial de la disolución.

La etapa experimental del presente trabajo se llevó a cabo mediante el empleo de cuatro réplicas para cada concentración de As utilizada (0, 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 y 10.0 mg L⁻¹), con variaciones de pH (4, 6, 8 y 10) y temperatura (12, 25 y 40 °C) durante un tiempo de reacción de 24 horas. La concentración de As total en disolución fue determinada mediante el uso de un espectrofotómetro de absorción atómica y un espectrofotómetro de fluorescencia atómica.

La adsorción de As(V) en hematita a bajas concentraciones iniciales (0.1 mg L⁻¹) fue mayor a pH=6; al aumentar la concentración inicial (0.5 mg L⁻¹), el pH que favoreció la adsorción fue de 4; a concentración inicial un poco más alta (1.0 mg L⁻¹), la adsorción fue mayor a pH=8 y para las concentraciones iniciales de As más altas utilizadas en este trabajo (5.0 y 10.0 mg L⁻¹), se observó una mayor adsorción a pH=4. Dos modelos cinéticos se ajustaron a los datos obtenidos, los cuales fueron el modelo de segundo orden y el modelo de pseudo-segundo orden.

Se observó un efecto significativo de la temperatura sobre la capacidad de adsorción de As(V) en hematita. El porcentaje de adsorción más alto se obtuvo a 25 °C (95.51%); cuando la temperatura aumentó a 40 °C, el porcentaje de adsorción más alto obtenido fue de 87.64% y al emplear la temperatura más baja (12 °C), se observó un porcentaje de adsorción de hasta un 77.46%.

Los datos experimentales se ajustaron a las dos isothermas de adsorción empleadas en este trabajo (Langmuir y Freundlich). Los valores negativos obtenidos para ΔG° y ΔH° indican la naturaleza espontánea y exotérmica del proceso de adsorción de As(V) en hematita.

Se realizaron además experimentos para evaluar la capacidad de remoción de As(V) con carbón activado, considerando los resultados como no favorables debido a la desorción presentada por carbón activado hacia el medio, es decir, ocurrió lo contrario a la hipótesis planteada para este trabajo. Por esta razón, se tomó la decisión de no continuar con los experimentos de adsorción de arsénico en carbón activado con variaciones de temperatura.

Abstract

Arsenic (As) is a metalloid that is widely distributed in nature; a large amount of As in the environment comes from natural sources (volcanic emissions, weathering, biological activity), but there is a strong contribution from anthropogenic activities, that is the case of some industrial processes such as: mining, smelting, pesticides and wood preservatives production, among others. In its inorganic form, arsenic has a significant toxicity for aquatic biota, including mammals; its accumulation in plant tissues can cause genotoxic cellular damage. This pollutant can be incorporated into human being through the food chain. This element, still present in very low concentrations (traces), can cause long-term malignant neoplastic diseases, skin atrophy, keratosis, conjunctivitis, neurological and hematological disorders. Due to the high contamination in sediments and water reservoirs, caused by heavy metals and metalloids, several techniques have been developed and implemented for total or partial removal of arsenic from aqueous media, that is the case of the use of minerals mainly composed by iron and activated carbon, which have been widely used with successful results. In this work, the removal capacity of As(V) in commercially acquired hematite and activated carbon was evaluated; with the aim of determining the effect of pH, temperature and the initial concentration of the solution.

The experimental stage of the present work was carried out by using four replicates for each employed concentration of As (0, 0.1, 0.5, 1.0, 5.0 and 10.0 mg L⁻¹), with variations in pH (4, 6, 8 and 10) and temperature (12, 25 and 40 °C) for a reaction time of 24 hours. The concentration of total As in solution was determined by the use of an atomic absorption spectrophotometer and an atomic fluorescence spectrophotometer.

The adsorption of As(V) in hematite at low initial concentrations (0.1 mg L⁻¹) was higher at pH=6; when increasing the initial concentration (0.5 mg L⁻¹), the pH that favored adsorption was 4; at slightly higher initial concentration (1.0 mg L⁻¹), the adsorption was higher at pH=8 and for the highest initial concentrations of As used in this work (5.0 and 10.0 mg L⁻¹), a higher adsorption was observed at pH=4. Two kinetic models were fitted to the data obtained, which were the second order and the pseudo-second order models.

A significant effect of temperature on the adsorption capacity of As(V) on hematite was observed. The highest adsorption percentage was obtained at 25 °C (95.51%); when the temperature increased

to 40 °C, the highest adsorption percentage obtained was 87.64% and when using the lowest temperature (12 °C), an adsorption percentage of up to 77.46% was observed.

The experimental data were fitted to the two adsorption isotherms used in this work (Langmuir and Freundlich). The negative values obtained for ΔG° and ΔH° indicate the spontaneous and exothermic nature of the process of adsorption of As(V) on hematite.

In addition, experiments were also carried out to evaluate the removal capacity of As(V) with activated carbon, considering the results as not favorable due to the desorption presented by activated carbon towards the environment, that is, the opposite to the hypothesis proposed for this work. For this reason, it was decided do not to continue the arsenic adsorption experiments on activated carbon with temperature variations.

1. Introducción

1.1 Generalidades del arsénico

El arsénico (As) es un elemento traza que se encuentra naturalmente en la corteza terrestre y es uno de los elementos más tóxicos (Bergés, 2010); ha sido clasificado químicamente como un metaloide, con propiedades tanto de metal como de elemento no metálico; sin embargo, se le refiere comúnmente como un metal (ATSDR, 2007). El arsénico (número atómico 33, masa atómica 74.922 g mol⁻¹) es un elemento ampliamente distribuido en la atmósfera, en la hidrosfera y en la biosfera (~5 x 10⁻⁴ % m/m de la corteza terrestre) (Litter *et al.*, 2009); su nombre deriva de la palabra *arsenikon*, que significa potente (Choong *et al.*, 2007; Martínez-Armero, 2013). La presencia de este elemento ocupa el puesto número 20 en abundancia en la corteza terrestre, el 14 en agua de mar y el 12 en el cuerpo humano (Mandal y Suzuki, 2002; Martínez-Armero, 2013). El arsénico elemental (llamado también arsénico metálico) es un material sólido de color gris acero. En el ambiente se encuentra combinado con otros elementos como el oxígeno, cloro y azufre; cuando está combinado con estos elementos, se le llama arsénico inorgánico. Cuando se encuentra combinado con carbono e hidrógeno, se conoce como arsénico orgánico (ATSDR, 2007).

1.1.1 Presencia del arsénico en el medio ambiente: movilidad y toxicidad

El arsénico se encuentra distribuido en la naturaleza ampliamente; es principal constituyente de más de 200 minerales, siendo los más abundantes: la arsenopirita (FeAsS), el rejalgar (As₄S₄), oropimente (As₂S₃), arsenolita (As₂O₃), mimetita (Pb₅Cl(AsO₄)₃) y cobaltita (CoAsS); también es un constituyente menor en minerales complejos que son explotados por su contenido de cobre, plomo, zinc y plata (Armienta y Rodríguez, 2005).

Una gran cantidad de As en el medio ambiente es proveniente de fuentes naturales (emisiones volcánicas, meteorización, actividad biológica), pero existe una fuerte contribución a partir de actividades antropogénicas, tal es el caso de algunos procesos industriales como: la minería, la fundición de metales, la elaboración de pesticidas, la producción de conservantes de madera, entre otros (Litter *et al.*, 2009).

Este metaloide es el veintavo elemento más abundante en la corteza terrestre y se asocia en primera instancia con las rocas ígneas y sedimentarias, presentándose principalmente en forma inorgánica en concentraciones promedio de 2 a 5 mg kg⁻¹. El arsénico está presente en el ambiente en general, en bajos niveles en todo tipo de suelos. A pesar de ser considerado como un veneno, el arsénico ha sido utilizado ampliamente por el hombre desde tiempos antiguos (Peshut *et al.*, 2008); este elemento ha sido motivo de controversia desde que fue descubierto por Albertus Magnus en el año 1250 d.C. y ha sido utilizado en diversos campos como la medicina, electrónica, agricultura y metalurgia (Sharma y Sohn, 2009; Martínez-Armero, 2013); ha sido empleado para el tratamiento de diversas enfermedades como tuberculosis, úlceras, sífilis, entre otras (Choong *et al.*, 2007). Este metaloide y sus compuestos son utilizados en numerosos productos, incluyendo aleaciones de metales, pesticidas (p. ej. $Pb_3(AsO_4)_2$), conservantes para madera, desecantes vegetales y herbicidas (p. ej. $Na_3As_3O_3$). Está asociado con cenizas de carbón volátiles y es liberado durante la extracción de oro y plomo en la industria minera. Se encuentra comúnmente como oxianión (p. ej. $HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-} y $H_2AsO_4^-$). El arsénico puede ser metilado por algunos hongos produciendo metil, dimetil y trimetil arsinas (Newman y Unger, 2003). Estos compuestos son volátiles y tóxicos (Atlas y Bartha, 1981).

El As se moviliza por procesos geotermales, volcánicos y microbiológicos y por medio del intemperismo (Peshut *et al.*, 2008). La movilidad y toxicidad del arsénico es determinada por su estado de oxidación, así pues, el comportamiento de las especies de arsénico cambia dependiendo de las condiciones bióticas o abióticas del agua (Hung *et al.*, 2004). La movilidad del As también está influenciada por la concentración y naturaleza de las superficies adsorbentes y estos procesos de adsorción, a su vez, son afectados por factores como el pH, potencial redox, presencia de materia orgánica y iones como el hierro, manganeso, aluminio, azufre, entre otros (Sharma y Sohn, 2009). El elemento en su forma inorgánica presenta una toxicidad significativa para la biota acuática, incluso para los mamíferos (Leah *et al.*, 1992); su acumulación en tejidos vegetales puede producir daños genotóxicos en sus células y de esta manera, incorporarse al hombre mediante la cadena alimenticia (Prieto-García *et al.*, 2006).

Debido a la gran contaminación en los sedimentos y principales reservorios de agua causada por metales pesados y metaloides (Páez-Osuna, 1996), se han desarrollado e implementado diversas técnicas para la remediación de estos contaminantes del medio acuático; dichas técnicas son:

extracción con disolventes, extracción electrolítica, precipitación química, adsorción, intercambio iónico, diálisis y ósmosis inversa, por mencionar algunas; sin embargo, estas técnicas tienen muchas desventajas debido a que son métodos que requieren de un elevado costo de operación, instrumentación, maquinaria y equipo (Rivera-Hernández, 2011). Con relación al estudio de los procesos de adsorción, en la actualidad se han desarrollado un gran número de modelos cinéticos e isothermas de adsorción los cuales nos permiten identificar el tipo de mecanismo o proceso mediante el cual la adsorción de cierto contaminante (metal o metaloide) se está llevando a cabo, así como permitimos la evaluación de la capacidad de adsorción que presenta un adsorbente en específico (Kratochvil y Volesky, 1998).

1.1.2 Especies químicas del arsénico

El arsénico puede encontrarse en diferentes estados de oxidación (-III, 0, III, V) y en un gran número de especies químicas orgánicas e inorgánicas, siendo estas últimas las más peligrosas (Drewniak y Sklodowska, 2007).

Este elemento, puede estar presente en un amplio rango de concentraciones en agua, aire, suelos, vegetales y animales. Las especies químicas de arsénico más importantes son:

- Arseniato y otras formas inorgánicas de As(V)
- Arsenito y otras formas inorgánicas de As(III)
- Formas metiladas de As(V) como el ácido dimetilarsínico (DMA(V)), el monometilarsonato (MMA(V)) y otras formas orgánicas de As(V)
- Formas metiladas de As(III) como el ácido dimetilarsenioso (DMA(III)) y otras formas orgánicas de As(III)
- Óxido de trimetilarsina (TMAO(V))
- Arsenobetaína (AB)
- Arsenocolina (AC)
- Cation tetrametilarsonio (TMA⁺)
- Arsenoazúcares (AsAz)
- Arsenolípidos
- Otras especies

Las formas fisicoquímicas individuales pueden incluir material particulado y formas disueltas como especies inorgánicas simples, complejos orgánicos o el elemento adsorbido en partículas coloidales (Litter *et al.*, 2009). La especiación del arsénico en materiales ambientales tiene una gran importancia debido a los diferentes niveles de toxicidad presentes en las distintas especies; tal es el caso del arsenito (As(III)), la especie inorgánica más tóxica, cuya toxicidad es 10 veces más que el arseniato (As(V)) y 70 veces más tóxica que las especies metiladas DMA, MMA, las cuales son moderadamente tóxicas, mientras que la arsenobetaína y la arsenocolina son aparentemente no tóxicas (Kumaresan y Riyazuddin, 2001). En el ambiente, los niveles de arsénico pueden variar, debido a que es un elemento con muy alta movilidad y capacidad de transformación, pudiendo sorberse o desorberse de partículas, así como cambiar su estado de oxidación al reaccionar con oxígeno u otras moléculas del aire, del agua o del suelo por acción de algunos microorganismos (Litter *et al.*, 2009).

Especies inorgánicas de arsénico

El arsénico en aguas naturales se encuentra frecuentemente como especie disuelta, formando oxianiones. Los estados de oxidación predominantes son As(III) y As(V) y en menor frecuencia, As(0) y As(-III). El arseniato (As(V)), la especie arsenical más difundida en el medio ambiente es la mayoritaria en agua y suelos. El arsenito (As(III)) es la forma inorgánica reducida y está presente en forma minoritaria en aguas, suelos y seres vivos. Con relación a las formas químicas, el As(V) se puede encontrar como H_3AsO_4 y sus productos de disociación ($\text{H}_2\text{AsO}_4^{1-}$, HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-}), mientras que el As(III) se encuentra como H_3AsO_3 y dependiendo del pH se encontrarán sus derivados protolíticos (H_4AsO_3^+ , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} , y AsO_3^{3-}).

El estado de oxidación del As y, por ello, su movilidad, están controlados por las condiciones redox (potencial redox, Eh) y por el pH (Figuras 1 y 2). El arsénico en ambos estados de oxidación, As(V) y As(III), es móvil en el medio, pero este último es el estado más móvil y de mayor toxicidad. Entre los elementos traza, el arsénico es un elemento particular debido a su sensibilidad a movilizarse en los valores de pH comunes de las aguas subterráneas (pH 6.5-8.5). En términos generales, bajo condiciones oxidantes (o aeróbicas), el estado As(V) predomina por encima del As(III). El ácido arsénico predomina a pH extremadamente bajos (< 2), situación poco común en aguas naturales. Se encuentra como H_2AsO_4^- a valores de pH menores a 6.9, mientras que, a valores de pH más alto, la

especie que domina es HAsO_4^{2-} . Cuando las condiciones son de extrema basicidad, la especie dominante será AsO_4^{3-} . El ácido arsenioso aparece a bajo pH y condiciones reducidas moderadas, pero puede transformarse en H_2AsO_3^- a medida que aumenta el pH. En condiciones reductoras, a pH menor a 9.2, predominará la especie neutra. Cuando el valor de pH excede a 12 puede estar presente la especie HAsO_3^{2-} , por lo tanto, esta especie no se encontrará en aguas naturales.

Especies orgánicas de arsénico

Los compuestos arsenicales orgánicos contienen arsénico unido a un átomo de carbono por medio de uniones covalentes, el arsénico puede estar tanto en su forma trivalente como pentavalente. Dichas especies, se encuentran distribuidas ampliamente en la atmósfera, en sistemas acuáticos, en suelos, en sedimentos marinos y dulceacuícolas, y en tejidos biológicos, principalmente de organismos marinos. Salvo por descargas localizadas, la cantidad de los compuestos antropogénicos es pequeña. Los compuestos orgánicos de arsénico con mayor relevancia son los producidos dentro del ciclo biogeoquímico. Las reacciones de metilación, las cuales son llevadas a cabo por algunos organismos, convierten el arsenito y el arseniato inorgánicos en compuestos metilados de toxicidad moderada como MMA(V) o ácido monometilarsónico (MMAA); DMA(V) o ácido dimetilarsínico (DAMA); TMAO y TMA^+ , precursores de formas orgánicas más complejas y prácticamente no tóxicas, como arsenolípidos, AB, AC, y AsAz.

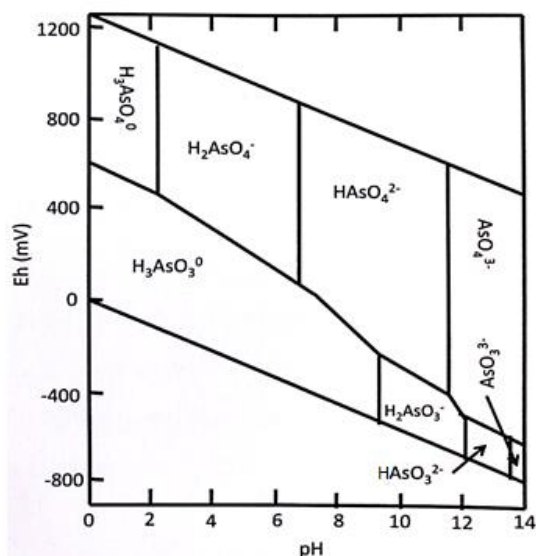


Figura 1. Diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico en el sistema As-O₂-H₂O (Smedley y Kinniburgh, 2002). Tomado de Rivera-Hernández (2016).

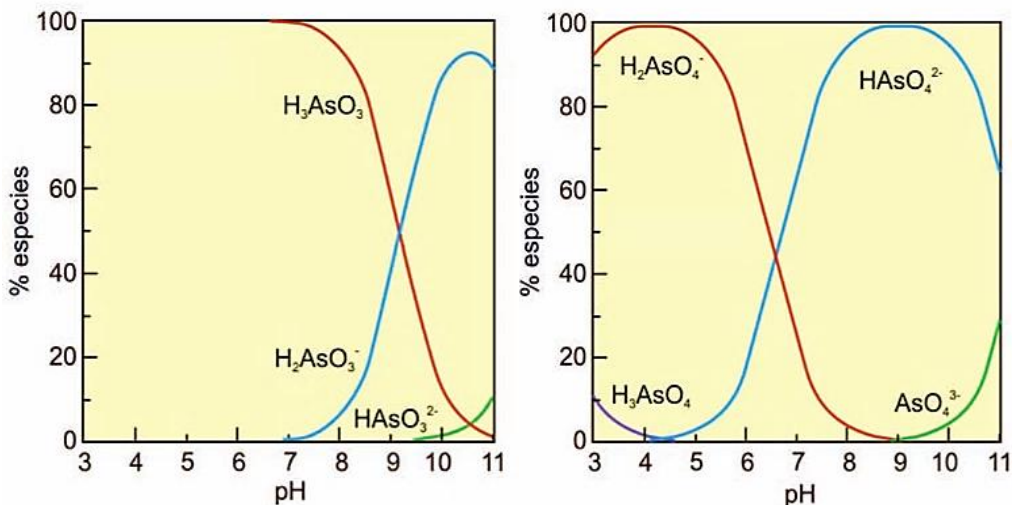


Figura 2. Especies de As(III) y As(V) en función del pH (tomado de Litter *et al.*, 2009).

1.1.3 Contaminación por arsénico

El agua es el principal recurso que mantiene la vida en el planeta, pero sólo el 0.76 % de dicho recurso se encuentra en lagos, ríos y aguas subterráneas y está disponible para el consumo humano. La industrialización y urbanización son causas principales de la contaminación que se ha observado en los últimos años, la cual afecta la vida de diversas especies en los distintos ecosistemas existentes (Knox, 2014).

Tanto desechos orgánicos como elementos potencialmente tóxicos son principales contaminantes de los cuerpos de agua, afectando a las especies acuáticas y estas, al ser consumidas por el ser humano, representan un alto riesgo para su salud (Rivera-Hernández, 2011; Bergés, 2016). *Elementos potencialmente tóxicos* es un término utilizado comúnmente para llamar a un grupo de elementos tanto metales como semi-metales (metaloideos), que son asociados frecuentemente no sólo a la contaminación ambiental, si no, a la toxicidad para animales y plantas (Martínez-Colón *et al.*, 2009). Algunos de los elementos incluidos en este grupo son: Cu, Zn, Co, Ni, Pb, Hg, Cd, Cr, Se and As; en algunas ocasiones son considerados también el V, Ti, Sn, Tl, Sr, Ag, Mn, Mg, Li, Fe, Be, Ba y Sb (Zhou y Haynes, 2010). Los elementos potencialmente tóxicos son considerados principales contaminantes del agua y son objeto de estudio debido a su persistencia, biomagnificación y toxicidad. El uso del agua por industrias como la del electroplatinado, la metalmecánica, las tenerías, la de fertilizantes, la químico-farmacéutica, la de baterías, entre otras, es una de las principales fuentes de contaminación acuática por elementos potencialmente tóxicos (Kadirvelu *et al.*, 2001;

Guimaraes *et al.*, 2009; Nascimento *et al.*, 2009; Gutiérrez, 2010). Los niveles máximos de concentración de los elementos potencialmente tóxicos están regulados por la legislación de cada país, ya que pueden ser tóxicos aún en concentraciones bajas; al poseer estabilidad y persistencia en ambientes contaminados, ya que no se degradan ni se destruyen, representan un gran problema de salud pública (Snukiškis *et al.*, 2000; Lacin *et al.*, 2005; ATSDR, 2009).

El arsénico es un metaloide con alta toxicidad y ha sido encontrado en medios acuosos, ya sea de manera natural o por fuentes antropogénicas; ha sido objeto de estudio de diversos investigadores con el fin de determinar métodos efectivos para la remoción de este elemento y sus compuestos altamente dañinos (Rey, 2006). El riesgo que representa la gran movilidad de este metaloide ha permitido desarrollar diversas metodologías para su remoción del medio, ya sea de agua o sedimentos (Mamindy-Pajany *et al.*, 2009). El arsénico ocurre naturalmente en el suelo y en diversos minerales, por lo tanto, entra al aire, al agua y al suelo en polvo levantado por el viento. Puede entrar al agua como agua de escorrentía o en agua que se filtra a través del suelo; las erupciones volcánicas constituyen una gran fuente de arsénico. También se puede liberar a la atmósfera en cantidades pequeñas, desde plantas de carbón y desde incineradores, ya que a menudo el carbón y los productos de desecho contienen arsénico (ATSDR, 2009). En el agua de mar, la concentración de arsénico es usualmente menor a $2 \mu\text{g L}^{-1}$ (Ng, 2005; Sharma y Sohn, 2009), los niveles de arsénico en agua superficial no contaminada y agua subterránea varían de 1 a $10 \mu\text{g L}^{-1}$, en agua dulce la variación se encuentra en el rango de 0.15 a $0.45 \mu\text{g L}^{-1}$ (Bissen y Frimmel, 2003). En aguas termales, la concentración de As encontrada es de $8,500 \mu\text{g L}^{-1}$ y $1,800$ a $6,400 \mu\text{g L}^{-1}$, estos datos fueron reportados para Nueva Zelanda y Japón, respectivamente (Ritchie, 1961; Nakahara *et al.*, 1978; Sharma y Sohn, 2009).

Las concentraciones de arsénico en el ambiente se incrementan principalmente por fuentes naturales (intemperismo, vulcanismo, hidrotermalismo) y antropogénicas (minería, metalurgia, uso de agroquímicos, quema de combustibles fósiles, etc.) (Rivera-Hernández, 2011).

El arsénico no puede ser destruido en el ambiente, solamente puede cambiar de forma o puede adherirse o separarse de partículas; puede cambiar de forma al reaccionar con oxígeno o con otras moléculas presentes en el aire, el agua o el suelo, o por la acción de bacterias que viven en el suelo o el sedimento; el arsénico que liberan las plantas de energía y otros procesos de combustión, generalmente está adherido a partículas muy pequeñas; el arsénico contenido en polvo que levanta

el viento se encuentra generalmente en partículas más grandes, estas partículas se depositan en el suelo o son removidas del aire por la lluvia. El arsénico que se encuentra adherido a partículas muy pequeñas puede permanecer en el aire varios días y puede moverse largas distancias. Muchos compuestos de arsénico pueden disolverse en agua, por lo tanto, el arsénico puede pasar a lagos, ríos, o al agua subterránea, disolviéndose en el agua de lluvia, la nieve o en desagües industriales (ATSDR, 2007).

De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS), el arsénico se encuentra entre las 10 sustancias químicas consideradas más preocupantes para la salud pública; su forma inorgánica es la más nociva. El arsénico representa un problema importante cuando se encuentra en aguas subterráneas contaminadas, siendo las principales fuentes de exposición: el agua destinada al consumo humano, el riego de cultivos con agua contaminada y la preparación de alimentos con el uso de esta. De manera natural, el arsénico inorgánico está presente en altos niveles en las aguas subterráneas de diversos países, tal es el caso de Argentina, Bangladesh, Chile, China, La India, México y Los Estados Unidos de América.

De manera antropogénica, el arsénico ha sido depositado en el ambiente a través de su uso en la industria, ya que es utilizado ampliamente como agente de aleación, así como para el procesamiento de vidrio, textiles, papel, pigmentos, protectores de la madera, adhesivos metálicos y municiones. Asimismo, se emplea en los procesos de curtido de pieles y, en un grado más limitado, en la fabricación de aditivos para piensos, plaguicidas y productos farmacéuticos (OMS, 2016). En México, la concentración natural de arsénico en aguas subterráneas es de 500 a 3,700 $\mu\text{g L}^{-1}$ y por influencia antropogénica esta concentración puede ascender a 4,000 - 6,000 $\mu\text{g L}^{-1}$ (USEPA, 2000; Escobar *et al.*, 2006; Hossain, 2006; Siddiqui y Chaudhry, 2017).

El arsénico es acumulable en el organismo humano por exposición crónica y a ciertas concentraciones ocasiona afecciones severas. La OMS ha realizado investigaciones referentes a la calidad del agua, concluyendo que 1 de 10,000 habitantes tiene riesgo de adquirir cáncer de piel debido a la ingesta diaria de agua con concentraciones de 2 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As. Este elemento, aún presente en concentraciones muy bajas (trazas), puede ocasionar a largo plazo enfermedades neoplásicas malignas, atrofia cutánea, queratosis, conjuntivitis, trastornos neurológicos y hematológicos (Ghimire *et al.*, 2003; Iliná *et al.*, 2009).

Las principales rutas de entrada del arsénico a los organismos son la ingestión y la inhalación; aunque es posible que ocurra una exposición dérmica, no es considerada una ruta primaria de exposición. La dosis de exposición será la exposición acumulada de todas las rutas. La fuente principal de arsénico en la dieta, son los mariscos, seguido por el arroz/cereales, hongos, y aves de corral; se considera que la exposición a través de estos alimentos es muy inferior a la exposición a través de aguas subterráneas contaminadas (OMS, 2016). Se han encontrado altas concentraciones de arsénico inorgánico en algunos alimentos provenientes del mar, tal es el caso de los moluscos bivalvos (almejas, ostras, mejillones) y en crustáceos (cangrejos y langostas) principalmente. Algunas formas orgánicas de arsénico como la arsenobetaina y arsenocolina, también han sido encontradas en mariscos, pero son consideradas no tóxicas para el ser humano (ATSDR, 2009).

Una persona estará expuesta a cierta cantidad de arsénico a través de los alimentos, el agua potable o el aire que respira; la mayor parte de este puede pasar rápidamente al torrente sanguíneo, dicha cantidad, dependerá del tipo de arsénico y la cantidad que sea ingerida, así como factores como la edad, sexo, alimentación, estilo de vida y condición de salud de la persona (ATSDR, 2007).

La exposición prolongada al arsénico inorgánico es un cuadro de alteraciones de la piel, estas incluyen un oscurecimiento de la piel y la aparición de pequeños callos o verrugas en la palma de las manos, la planta de los pies y el torso, a menudo asociados con alteraciones en los vasos sanguíneos de la piel (EPA, 2006; Litter *et al.*, 2010). La ingesta permanente de agua cuya concentración de arsénico es elevada, provoca la aparición de arsenicosis, también llamada hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE), la cual es una enfermedad cuyos síntomas son hiperqueratosis plantar, daño al sistema neuronal central, daño hepático y pérdida de cabello, hasta desarrollar daños más graves como cáncer en la piel y cáncer en órganos internos como el hígado, pulmones, vejiga o riñón (Das *et al.*, 1996; Litter *et al.*, 2010).

El Departamento de Salud y Servicios Humanos (DHHS), la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC *et al.*, 2004) y el Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer (CIIC) han clasificado el arsénico inorgánico como carcinogénico para los seres humanos (ATSDR, 2007; OMS, 2016). En México, el primero caso de arsenicosis fue identificado en la Comarca Lagunera, (en los estados de Durango y Coahuila) en donde fueron determinados valores mayores a $700 \mu\text{g L}^{-1}$ en el agua (Cebrián *et al.*, 1994; Bundschuh *et al.*, 2008, 2009; Litter *et al.*, 2010). En el estado de Hidalgo (Zimapán), así como en Chihuahua y Sonora, se encontraron

concentraciones mayores a $6000 \mu\text{g L}^{-1}$ mayormente relacionadas a la actividad minera desarrollada en dichos estados (Carrillo-Chávez *et al.*, 2000; Armienta y Rodríguez, 2005; Litter *et al.*, 2010).

En respuesta a la problemática de salud existente en diversas regiones del mundo con respecto a las altas concentraciones de arsénico inorgánico en agua y alimentos, la Organización Mundial de la Salud ha establecido una serie de valores de referencia en su *Guías para la calidad del agua potable*, cuya finalidad es servir de base para la reglamentación y normalización a nivel mundial. Actualmente, el límite de arsénico permisible en agua potable es de $10 \mu\text{g L}^{-1}$, este valor de referencia es considerado provisional debido a las dificultades prácticas y de medición relacionadas con la eliminación de arsénico del agua para consumo humano. Cuando el valor guía no puede ser respetado, los Estados Miembros pueden establecer límites más elevados, al tener en cuenta ciertos criterios como las circunstancias locales, los recursos disponibles y los riesgos asociados a fuentes con bajos niveles de arsénico contaminadas microbiológicamente (OMS, 2016). Por lo que en México la NOM-127-SSA1-1994, modificada en el año 2000 (Secretaría de Salud, 2000), estableció que el límite máximo permisible para arsénico en agua para uso y consumo humano es de $25 \mu\text{g L}^{-1}$ a partir del año 2005.

La remoción de arsénico del agua no es una tarea sencilla, muchos aspectos deben ser estudiados antes de tomar la decisión de cuál será el método que debe utilizarse. Para la selección del método de remoción se debe considerar el tamaño de la población, incidencia de las enfermedades, escasez de agua apta para consumo humano, así como algunas variables socioeconómicas. En la mayoría de los casos, los métodos más sofisticados no pueden ser utilizados ya que sus altos costos de operación los hacen inaccesibles para las poblaciones de bajo nivel económico. Además, existen factores culturales y políticos de carácter decisivo en la ejecución de nuevas tecnologías (Kemper y Minnatullah, 2005). Tanto las características físicas y químicas del agua como los materiales disponibles en una región pueden determinar la tecnología de remoción más adecuada para cada zona. La especiación del arsénico, composición química del agua, la dureza, el potencial de óxido reducción, la presencia de especies químicas como sílice, sulfatos, fosfatos, hierro entre otras, son factores que definen el grado de tecnología requerida para el tratamiento de agua contaminada por arsénico (Kartinen y Martin, 1995).

Todas las tecnologías de remoción se basan en procesos químicos básicos que pueden aplicarse solos, simultáneamente o incluso en secuencia; estas tecnologías incluyen oxidación/reducción,

coagulación-filtración, adsorción e intercambio iónico, precipitación, ósmosis inversa, exclusión física, métodos biológicos, separación líquido/sólido, tecnología de membranas, electrodiálisis, etc. (Newcombe y Möller, 2006; Litter *et al.*, 2010). La eficiencia de procesos como el intercambio iónico, electrodiálisis y ósmosis inversa, tiene una dependencia del grado de disociación del As. Para el As(V) las constantes de disociación son menores que las del As(III), por lo que su grado de disociación es mayor, lo cual hace que la eficiencia en la remoción de As(V) sea mayor en comparación con la del As(III) y permite justificar el previo proceso de oxidación del arsénico (de As⁺³ a As⁺⁵), requerido por algunos métodos, antes de su tratamiento (Simeonova *et al.*, 2006).

1.2 Procesos de sorción

Los procesos de retención de iones metálicos sobre superficies de partículas son una combinación de diferentes mecanismos; el término *sorción* es frecuentemente utilizado para describir la pérdida de un ion metálico de un medio acuoso hacia una superficie sólida adyacente y consiste en un número de procesos que incluyen: adsorción y absorción, precipitación superficial, complejación y fijación (Apak, 2002; Bradl, 2004; Zhou y Haynes, 2010). La adsorción específica involucra el intercambio de cationes o aniones de elementos potencialmente tóxicos con los ligandos en la superficie del material adsorbente para formar enlaces parcialmente covalentes con iones de enrejado en superficies de carga variable. La carga superficial de los materiales óxidos anfóteros surge a partir de la desprotonación y protonación de los grupos $\text{MOH}_2^{+0.5}$ y $\text{MH}^{-0.5}$ potenciales. La superficie se carga negativamente a medida que la actividad de iones hidróxido (y el pH) aumentan y viceversa cuando el pH disminuye. El pH al cual las cargas negativas y positivas son iguales en superficie es conocido como el *punto de carga cero de superficie* (PZC Point of Zero Charge); este dato se obtiene mediante una metodología que será descrita a detalle más adelante. Cuando el valor de pH de la solución es menor que el pH_{pzc} obtenido significa que la superficie tiene una carga positiva neta (Sparks, 2003; Zhou y Haynes, 2010).

Las reacciones de adsorción se caracterizan por ser complejos de esfera externa e interna (Figura 3). De acuerdo con Zhou y Haynes (2010), los complejos de esfera externa implican una unión electrostática, presentando al menos una molécula de solvente (agua) que se interpone entre el grupo funcional de la superficie y el ion ligado. Mientras que, los complejos de esfera interna son más estables y no presentan ninguna molécula de la solución acuosa interponiéndose; además el

ion adsorbente forma un enlace coordinado-covalente con los grupos funcionales en la superficie cargada. La estequiometría de los complejos de esfera interna puede presentar ligantes 1:1 (monodentados), o 1:2 (bidentados) (Figura 3). La distribución de iones en la proximidad de la superficie cargada se describe como una doble capa eléctrica. El proceso de adsorción puede visualizarse en tres diferentes planos: la superficie cargada del adsorbente, el plano de adsorción específica y el plano exterior en el cual los iones indiferentes se equilibran en las capas de agua cercanas a la superficie (Bowden *et al.*, 1980a, 1980b; Zhou y Haynes, 2010).

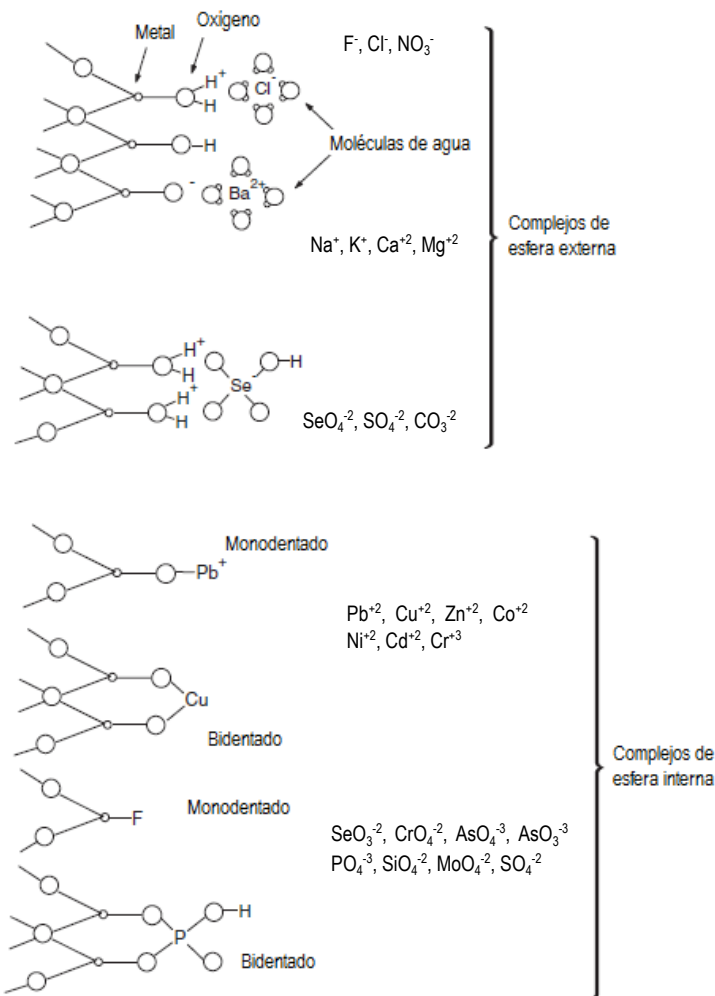
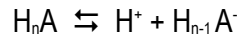


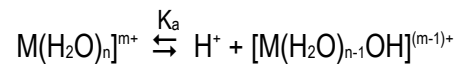
Figura 3. Representación esquemática de los diferentes tipos de complejos de adsorción que pueden ocurrir en superficies sólidas (Modificado de Apak, 2002; tomado de Zhou y Haynes, 2010)

Los iones adsorbidos específicamente (esfera interna) más los iones determinantes potenciales (esfera exterior) confieren carga a la superficie. La electroneutralidad en la superficie cargada se

mantiene gracias a contraiones indiferentes con una carga igual en magnitud y opuesto en signo a la carga superficial. El pH tiene un efecto importante en las proporciones de iones presentes en la solución y en las reacciones de adsorción. La disociación de un ion ácido (A) es descrita por la siguiente ecuación:



En tanto, la ecuación correspondiente para la reacción de disociación de un catión (M) es:



Se puede concluir que el proceso de adsorción es un proceso que consiste en dos etapas, inicialmente, los metales o metaloides añadidos se adsorben rápidamente en un sitio accesible en superficie y luego, mediante difusión en estado sólido hay una redistribución del metal o metaloide hacia sitios menos accesibles localizados en el interior del adsorbente. Esta adsorción en el interior del material adsorbente tiene una mayor retención en comparación con la que ocurre en las capas superficiales externas del material (Strawn y Sparks, 1999). Cuando el material adsorbente se satura y deja de ser efectivo, es necesario ser regenerado y reutilizado o ser desechados en sitios específicos para desechos peligrosos. Si se desea regenerar dicho material, los metales y metaloides fácilmente desorbibles se eliminarán de la superficie y la capacidad de adsorción del material adsorbente será restaurada. La manera más común y utilizada para desorber metales y metaloides, es mediante la lixiviación del material adsorbente previamente utilizado, con ácido (De Boodt, 1991; Gupta *et al.*, 2001). Una vez que los contaminantes son separados de la superficie del material adsorbente, este material deberá ser lavado con el fin de restablecer su pH original, asimismo deberá ser secado y así podría ser utilizado nuevamente (Zhou y Haynes, 2010).

Existe una escasa investigación sobre materiales adsorbentes y sobre procesos de regeneración de bajo costo; ambas áreas necesitan ser estudiadas a mayor detalle con el fin de darle un mejor aprovechamiento a los recursos (Zhou y Haynes, 2010). Los residuos de As son difíciles de manejar, ya que no es posible la "destrucción" del material. Los lodos residuales que se obtienen en las plantas de tratamiento deben ser deshidratados, en lechos de secado, por ejemplo. Después se

realiza una prueba estándar de lixiviado, si la cumplen, pueden ser depositados en rellenos sanitarios. Los lodos cuya concentración de As sea mayor a 5 mg L^{-1} se categorizan como residuos peligrosos. Si el residuo tiene concentraciones por arriba de dicho valor, deberá tener un tratamiento previo, mediante el cual, el As presente sea convertido a una forma química que puede disponerse de forma segura (Dambies *et al.*, 2002). En caso de que el adsorbente gastado sea de fácil disposición, es decir, que pueda desecharse en un desagüe sin problema, es muy importante asegurarse de que el material que se ha removido (metales, metaloides y otros contaminantes) se encuentre fuertemente adherido a la superficie del material adsorbente, de tal manera que no pueda ser liberado al medio cuando las condiciones ambientales sean adecuadas para ello (Zhou y Haynes, 2010).

1.2.1 Adsorción de cationes

Un amplio número de propiedades del metal y/o metaloide, aunado a las características específicas del adsorbente y las fases asociadas, determinan las afinidades relativas de los cationes metálicos con los sitios de adsorción. Además, todos estos factores definen la estabilidad y el grado de covalencia de los enlaces metal-ligando. Entre las propiedades de los metales y metaloides más importantes para determinar el grado de afinidad hacia el material adsorbente y, por lo tanto, conocer la velocidad y eficiencia del proceso de remoción, se encuentra el potencial de ionización, la electronegatividad, la polaridad, afinidad electrónica, entalpía, entropía de hidratación, las constantes de hidrólisis y el radio iónico (o radio del ión hidratado) (Jackson, 1998; Zhou y Haynes, 2010). Las afinidades de las superficies de los óxidos de Fe y Al para diferentes metales y metaloides normalmente aumentan cuando los valores de pK_a (constante de disociación ácida) de los cationes disminuyen, lo cual sugiere como regla general que los sitios de adsorción se unen preferentemente a los iones metálicos hidrolizados, por ejemplo, CuOH^+ en lugar de Cu^{+2} (Bowden, *et al.*, 1980a; McBride, 2000).

Asimismo, existe una tendencia a que la fuerza de los enlaces metálicos aumente al aumentar el radio iónico (McBride, 2000). La estabilidad de los complejos de superficie es altamente dependiente de la configuración de los ligandos en superficie y de la naturaleza de los cationes constituyentes de la estructura del mineral, por ejemplo, si los iones adsorbidos están ligados a Fe-OH, Mn-OH, Al-OH, Si-OH u otros grupos, así como una combinación de estos. Un ejemplo claro son los sistemas que

contienen tanto óxidos de Mn como óxidos de Fe, en los cuales, resultados han demostrado que existe una unión preferencial de Zn y Cu con los óxidos de Mn (Jackson, 1998).

La máxima adsorción de distintos metales y metaloides se logra bajo diferentes niveles de pH, por lo tanto, la selectividad será afectada considerablemente por dichos cambios de pH. De hecho, la adsorción específica tanto de cationes de metales como de cationes de metaloides, es fuertemente dependiente del pH. A medida que el pH aumenta, ocurre la hidrólisis de los cationes hidratados; asimismo, la carga negativa en la superficie de adsorción predomina, lo cual favorece la adsorción de cationes (Figura 4) (Zhou y Haynes, 2010).

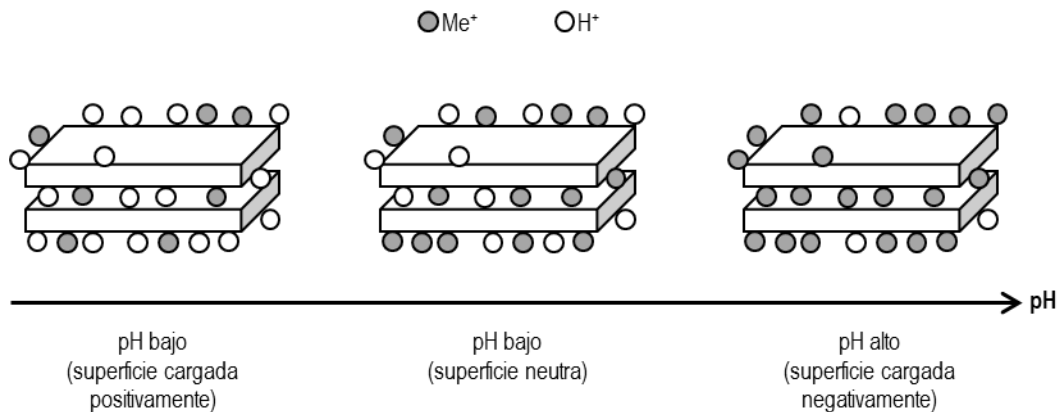


Figura 4. Competencia entre iones hidrógeno y iones metálicos por los sitios activos de adsorción en función del pH.

1.2.2 Adsorción de aniones

Así como ocurre con los cationes, los aniones también son específicamente adsorbidos en diferentes superficies. La adsorción de aniones es afectada de manera importante por el pH del medio (Bowden *et al.*, 1980a; Hingston, 1981; Sparks, 2003); cuando el pH aumenta, la carga en superficie se torna negativa, generando mayor repulsión electrostática; a mayor pH, la competencia entre OH⁻ y CO₃²⁻ y el anión adsorbato, desfavorece la adsorción (Zhou y Haynes, 2010). En solución, algunos metales y metaloides se encuentran como oxianiones, tal es el caso de Cr(VI), Se(IV), Se(VI), As(III) y As(V) (Bowden *et al.*, 1980a; Hingston, 1981; Sparks, 2003).

Para arseniato, la adsorción tiende a aumentar cuando el pH se encuentra en un rango de 2-4, disminuye lentamente a pH de 4-7 y disminuye notablemente cuando el pH se encuentra arriba de 7

(Hingston, *et al.*, 1967; Anderson *et al.*, 1976; Goldberg, 2002; Arai *et al.*, 2004). En el caso de arsenito, la adsorción aumenta cuando el pH se incrementa, y puede verse favorecida mayormente cuando el rango de pH se encuentra entre 7 y 9; el pH mayor a este rango desfavorece la adsorción, haciendo que esta disminuya significativamente (Manning y Goldberg, 1997; Golberg, 2002).

La selectividad de los aniones depende del pH, de la proporción adsorbente/adsorbato, de la naturaleza de la superficie adsorbente y de la fuerza iónica. Los aniones más fuertemente adsorbidos en la superficie de un adsorbente compiten con aquellos que poseen menor afinidad por la superficie de adsorción (Manning y Goldberg, 1996).

1.3 Óxidos de hierro para la remoción de arsénico

Existen numerosos materiales adsorbentes utilizados ampliamente debido no sólo a la eficiencia en la remoción de metales pesados y metaloides, si no a su bajo costo. Entre estos materiales se encuentran los que están basados en óxidos de hierro, los cuales han mostrado poseer una alta afinidad a ciertos iones y complejos metálicos (Mohan y Pittman, 2007). Los óxidos de hierro pueden sintetizarse, además existen diversas fuentes naturales y también forman parte de los residuos de la industria. Algunos de estos desechos son escoria de alto horno y polvos del sistema de depuración de gases; estos residuos son dispuestos y confinados siendo potencialmente nocivos debido a que se encuentra en partículas pequeñas, sin embargo, la composición física y química de los residuos de hierro aumenta la posibilidad de ser utilizados como materia prima para la obtención de productos de alto valor agregado, pudiendo ser empleados como materiales adsorbentes (Soria-Aguilar *et al.*, 2008). La remoción por óxidos de hierro ha sido atribuida al intercambio iónico, adsorción específica a los grupos hidroxilos superficiales o a la coprecipitación (Deliyanni *et al.*, 2003). Los factores que intervienen en la remoción de arsénico inorgánico de un medio acuoso pueden ser variados; la afinidad entre el arsénico y algunos iones de hierro, la cantidad de hierro en la solución, el tiempo de reacción, el pH, el área superficial del adsorbente y la carga electrostática positiva (Payne y Abdel-Fattah, 2005).

Los óxidos de hierro, compuestos por hierro y oxígeno, son los materiales comúnmente encontrados en la naturaleza y son utilizados en diversos procesos geológicos y biológicos. El Fe presente en los óxidos de hierro, es encontrado generalmente en dos estados de oxidación, Fe^{+2} y Fe^{+3} , ambos iones son de naturaleza magnética. Existen 16 tipos de óxidos de hierro reportados en la literatura: óxido

férrico (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), magemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ferrihidrita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$), óxido de hierro(III) hidratado ($\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$), goetita ($\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$), akganeíta ($\beta\text{-FeOOH}$), lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$), ferroxihita ($\delta\text{-FeOOH}$) y limonita ($\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$) son los más conocidos (Cornell y Schwertmann, 2003; Siddiqui y Chaudhry, 2017). Las partículas pequeñas de los óxidos metálicos, específicamente las nanopartículas, poseen características especiales que las hacen ser aptas para su uso en tecnologías de remoción de arsénico proveniente de aguas contaminadas, entre estas características son consideradas como más importantes: su gran área superficial, amplio número de sitios activos y carácter magnético. Para la remoción de As(III) y As(V) de agua y suelos contaminados, los óxidos de hierro más eficientes son: magnetita, hematita, magemita, óxido de hierro(III) hidratado, goetita y ferrihidrita (Johnston *et al.*, 2016; Siddiqui y Chaudhry, 2017).

Los óxidos e hidróxidos de hierro, aluminio y manganeso existen en ambientes acuáticos naturalmente y juega un papel muy importante en el ciclo geoquímico de nutrientes y contaminantes; estos materiales son amigables para el medio ambiente y son ampliamente utilizados para la remoción de diversos contaminantes del agua. Estos óxidos adsorben aniones y cationes desde soluciones acuosas de manera eficiente; los iones de As se enlazan con la superficie del óxido metálico por medio de adsorción química o física. La alta relación área superficial/volumen, alto nivel de defectos superficiales, gran concentración de sitios reactivos en la superficie y la alta reactividad intrínseca de los sitios superficiales, hacen a dichos materiales de gran utilidad en la remoción de contaminantes (Farrell y Chaudhary, 2013; Siddiqui y Chaudhry, 2017). Por todo lo anteriormente mencionado, los óxidos metálicos han probado tener un alto potencial para la remediación de aguas contaminadas por arsénico; en general, poseen una mayor capacidad para remover As(V) en comparación con la remoción de As(III) (Gupta *et al.*, 2009).

1.3.1 Hematita

La hematita es uno de los principales minerales compuestos por hierro encontrados en las rocas sedimentarias, su fórmula química es $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, posee una estructura basada en un empaque hexagonal de aniones O^{2-} , cuyas coordenadas atómicas son $a = 5.038 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $c = 13.772 \pm 0.012 \text{ \AA}$, $c/a = 2.733 \pm 0.015$ y $Z=6$ y pertenece al grupo espacial 167 (R-3c) del sistema romboédrico (Blake *et al.*, 1966). La transformación térmica de algunos óxidos de hierro conduce a la formación de hematita, el cual es un mineral termodinámicamente estable y es encontrado comúnmente en

sistemas naturales (Cornell y Schwertmann, 2003; Siddiqui y Chaudhry, 2017). El hierro es aportado a los ambientes sedimentarios por procesos de meteorización y por actividad volcánica, esta última relacionada con volcanismo lávico, piroclástico y con emanaciones termales. La hematita está presente en una amplia variedad de sedimentitas ferruginosas, es un mineral opaco, criptocristalino (Figura 5), de color rojo; aparece como capas delgadas o láminas, es común que alterne con capas de ftanita (jaspilita). Las principales morfologías de los granos son como agregados terrosos, también como impregnaciones de restos fósiles. Puede ser un mineral primario (precipitado a partir de óxidos férricos hidratados y amorfos) y también como producto de reemplazo sedimentario a partir de berthierina (Spalletti, 2006-2009).

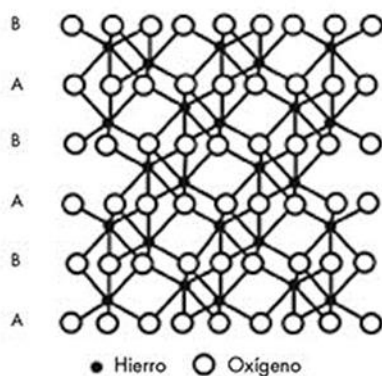


Figura 5. Diagrama esquemático de la estructura cristalina de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Adaptado de Cudennec y Lecerf, 2006).

1.3.2 Adsorción en óxidos de hierro: una alternativa para la eliminación de arsénico del agua

La adsorción es un fenómeno de superficie basado en la atracción existente entre la superficie de un sólido (adsorbente) y las moléculas o iones presentes en una solución (adsorbato). Algunos sólidos con diámetro pequeño, área superficial extensa, alto número de sitios activos, naturaleza porosa y amorfa, pueden reducir de manera importante el arsénico en el agua. Dichos sólidos adsorbentes deben poseer características importantes como, ser eficientes para la remoción, tener bajo costo, ser de fácil preparación y ser abundantes en la naturaleza. Un gran número de materiales adsorbentes han sido utilizados para eliminar arsénico parcial o totalmente del agua, entre los cuales se incluyen: minerales arcillosos, zeolitas y biomasa (Anastopoulos *et al.*, 2017; Siddiqui y Chaudhry, 2017). Sin embargo, la mayoría de estos materiales no son suficientemente efectivos cuando las concentraciones de As son bajas (Devi y Saroha, 2017; Siddiqui y Chaudhry, 2017).

Dada la alta toxicidad de As(III) es importante prestar atención a su remoción eficiente, para ello, es requerida una previa oxidación de As(III) a As(V) como primer paso, para una mejor remoción de las especies de As(III). Sin embargo, cuando este paso es implementado, los costos de operación se incrementan, así como el riesgo de la formación de sustancias nocivas como subproductos de dicho proceso de oxidación (Siddiqui y Chaudhry, 2017). Existen factores que tienen una gran influencia en el proceso de adsorción y la eficiencia de este; estos factores comprenden el pH, la competencia entre iones, la carga de las especies arsenicales (Mondal *et al.*, 2007; Gupta *et al.*, 2009).

La naturaleza del metaloide (As) y el ligando (O) de los oxianiones de arsénico, proporciona una manera más fácil de acceso hacia la superficie del óxido metálico por medio de complejación superficial o intercambio de ligandos, lo cual conduce a la formación de complejos mono o bidentados (Figura 6) (Farrell y Chaudhary, 2013; Siddiqui y Chaudhry, 2017). Generalmente, la superficie de los óxidos metálicos adquiere grupos hidroxilos al ser expuestos al agua, los cuales, pueden unirse a un ion hidrógeno (H^+) o liberar un ion H^+ dependiendo del pH de la solución. Las superficies hidratadas de los óxidos de hierro han mostrado un comportamiento adsorbente debido a sus grupos funcionales OH^{+2} , OH^- y O^- . Tanto el As(III) como el As(V) poseen características de metal y de ligando, por lo tanto, pueden unirse a los óxidos de hierro a través de complejación en la superficie o mediante un proceso de intercambio de ligandos (Siddiqui y Chaudhry, 2017).

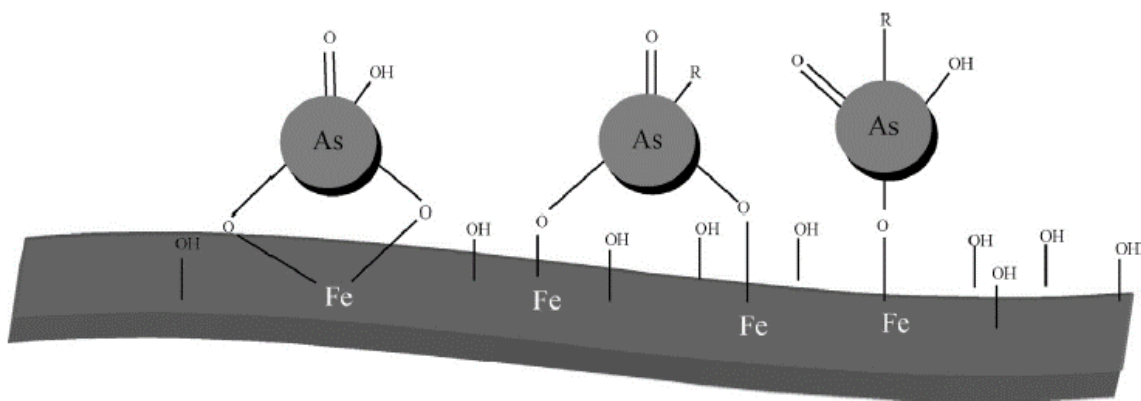
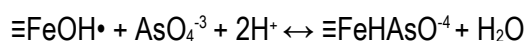
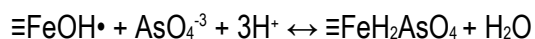
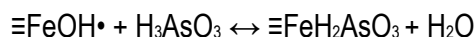
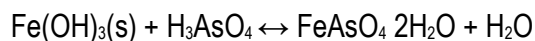


Figura 6. Formación de complejos entre la superficie de óxidos de hierro y el arsénico (Tomado de Siddiqui y Chaudhry, 2017).

La adsorción de arsénico se lleva a cabo a través del intercambio de ligandos con los grupos funcionales OH^- y OH^{+2} y finaliza con la formación de un complejo de esfera interna. Por ejemplo, la disociación parcial de H_3AsO_4 libera un ion H^+ para formar H_2O con el grupo funcional OH^- del radical

$\equiv\text{FeOH}\bullet$, dejando espacio para que un anión pueda unirse (Thakkar, *et al.*, 2015). Las reacciones básicas en la adsorción de As(III) y As(V) se describen a continuación (Wilkie y Hering, 1996; Elizalde-Gonzalez *et al.*, 2001):



El producto de complejación se genera a través de fisisorción o quimisorción; el arsénico puede unirse a la superficie del óxido por medio de interacciones intramolecular o extramolecular o adsorción en superficie. La estructura de dicho complejo, el cual está formado por la especie de arsénico y el óxido de hierro, ha sido confirmado utilizando dos técnicas, espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier y absorción extendida de rayos X de estructura fina (Das *et al.*, 2014; Siddiqui y Chaudhry, 2017).

1.4 Carbón activado

El carbón activado es un material cuyas principales características y usos están determinados por sus propiedades físicas y químicas, entre las que deben destacarse su estructura porosa y su potencial de adsorción. Los poros cuentan con anchos que varían desde fracciones hasta varios miles de nanómetros (Figura 7). El carbón activado puede fabricarse a partir de varios tipos de materiales con carbón, madera, lignitos y cáscaras de diversos frutos (Cutíño *et al.*, 2016); dichas materias primas deben poseer propiedades adecuadas de porosidad y niveles de dureza altos, con el fin de ser transformados en carbón activado; de esta manera, se logra obtener un rendimiento que suele estar entre 0.25 y 0.5 kg de carbón activado por kilo de carbón. Los carbones activados se encuentran en diversas formas, siendo las más comunes, granular y en polvo (Gómez *et al.*, 2010). La activación de este material se puede llevar a cabo a través de dos rutas principales: activación física o activación térmica y activación química o deshidratación química; este proceso, conduce al aumento de la porosidad y la capacidad de adsorción del material carbonizado (Sánchez *et al.*, 2014).

La activación física involucra dos pasos: si se emplea material de origen orgánico, es necesaria la carbonización en la cual se utilizan temperaturas entre 400 y 850 °C, en el caso de trabajar con carbón mineral, dicha carbonización no es necesaria (Navarro y Vargas, 2010). El carbón resultante, es sometido a temperaturas cercanas a 1000 °C en una atmósfera inerte (Burgos y Jaramillo, 2015), en la mayoría de los casos, saturada con dióxido de carbono, vapor de agua, aire o mezclas de ellos (Gómez *et al.*, 2010). La activación química suele aplicarse a materiales orgánicos que están constituidos por moléculas de celulosas. La carbonización y activación se realizan de forma sincronizada; esto consiste, en deshidratar la materia prima a través de la acción de un agente reactivo (ácido fosfórico, cloruro de zinc o carbonato de potasio) y carbonizar este material deshidratado a una temperatura entre 500 y 600 °C, obteniendo una estructura porosa (Paredes, 2011; Prías-Barragán *et al.*, 2015). El grado de activación varía de acuerdo con la concentración del químico deshidratante utilizado (TESACUA, 2015).

El carbón activado contribuye en las labores de disminución de emisiones de material contaminante, al permitir la limpieza y separación de componentes en los flujos líquidos y gaseosos. Este material se utiliza en muchos campos de la tecnología en la actualidad, por ejemplo, en la purificación de aguas, la limpieza de componentes de los gases de combustión, como óxidos de nitrógeno y azufre, en la recuperación de oro en la minería, en la decoloración de bebidas, en los automóviles para la adsorción de los vapores generados por la combustión de la gasolina, en la separación de compuestos en mezclas de gases, entre otros usos (Gómez *et al.*, 2010).

El carbón activado posee estructuras y propiedades similares a las del grafito; tiene una estructura cristalina, retículas, es considerablemente poroso y puede desarrollar áreas superficiales específicas desde 500 m² g⁻¹ hasta mayores de 1500 m² g⁻¹, esto depende de la materia prima y el proceso de activación empleado (Sánchez *et al.*, 2014).

Según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) se diferencian tres tipos de poros (Sánchez *et al.*, 2014):

- Microporos: menores a 2 nm
- Mesoporos: entre 2 y 50 nm
- Macroporos: entre 50 y 100,000 nm

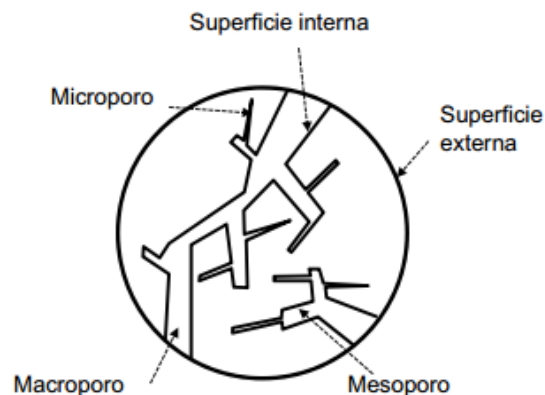


Figura 7. Representación esquemática de la estructura porosa del carbón activado (Gómez *et al.*, 2010).

La capacidad de adsorción del carbón activado no depende solamente de la textura porosa o del área superficial, los grupos químicos presentes en la superficie son otro factor importante en el proceso de adsorción (Bansal *et al.*, 1988; Rodríguez-Reinoso, 2007; Rodríguez *et al.*, 2010). La modificación química de la superficie del carbón activado tiene alta importancia para producir materiales con aplicaciones específicas. Este tratamiento se ha realizado mayormente por oxidación, lo cual produce una estructura hidrofílica con un número elevado de grupos que contienen oxígeno. Los reactivos comúnmente utilizados para esta modificación son: HNO_3 , H_2SO_4 , NaClO , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2O_2 y O_3 , con los cuales se consigue que la adsorción se produzca por interacciones químicas (Leyva, 2007; Sato *et al.*, 2007; Rodríguez *et al.*, 2010). En la superficie del carbón activado se presenta un intercambio iónico de los grupos ácidos al liberar protones, generalmente cuando el medio es básico, y de los grupos básicos que tienden a captarlos cuando se encuentran en un medio ácido, lo que origina cargas positivas o negativas en la superficie del carbón.

De manera habitual, se puede decir que, si el pH del medio es mayor que el punto de carga cero del carbón, predominarán las cargas negativas en la superficie del carbón; en caso contrario, es decir, si el pH del medio es menor que el punto de carga cero, se obtendrá una superficie cargada positivamente (Kosmulski, 2004; Rodríguez *et al.*, 2010). Por esto, se puede decir que las condiciones en las que el carbón activado tiene una carga negativa neta, serán preferibles para la adsorción de cationes y aquellas en las que tenga una carga positiva neta, se llevará a cabo preferentemente la adsorción de aniones (Radovic *et al.*, 2001; Rodríguez *et al.*, 2010).

1.4.1 Adsorción de iones

En una solución acuosa, la adsorción de iones por carbón activado es ocasionada por las interacciones entre los iones en solución y los grupos funcionales presentes en la superficie del carbón activado; esto depende, además, del pH de la solución (Ko *et al.* y Hanzlik *et al.* 2004; Rodríguez *et al.*, 2010). De manera general, la adsorción de iones de metales y metaloides es atribuida a dos principales factores, a las interacciones electrostáticas entre los iones y la superficie del carbón activado y a las interacciones químicas específicas entre los iones y los complejos superficiales. Es por esta razón, que puede considerarse que la eliminación de metales y metaloides mediante el proceso de adsorción con carbón activado se debe a la formación de complejos sobre la superficie entre los iones metálicos y los grupos ácidos superficiales con el grupo carboxilo -COOH; la adsorción de iones metálicos divalentes se debe a un mecanismo de intercambio catiónico, dando lugar a la formación de un complejo en la superficie, el cual es representado como $[\text{COO-M}^{2+}]$ (Radovic *et al.*, 2001; Swiatkowski *et al.*, 2004; Moreno-Castilla *et al.*, 2010; Rodríguez *et al.*, 2010).

1.5 Modelación de los procesos de equilibrio

El estudio de la eliminación de contaminantes de un medio acuoso hace necesario el conocimiento del mecanismo que se lleva a cabo en dicho proceso, así como la manera en que las condiciones del medio de reacción tienen influencia sobre el mismo. En el caso específico de los procesos de adsorción, variables como el pH y la temperatura del medio, así como la presencia de otros contaminantes, son determinantes para su desarrollo y para entender su mecanismo. Los procesos de adsorción de contaminantes en agua están basados en la distribución del soluto (la sustancia contaminante) entre una fase líquida (el efluente contaminado) y una sólida (el material adsorbente); se han desarrollado una serie de modelos matemáticos para describir el equilibrio de distribución del soluto entre las dos fases, estos modelos, permiten interpretar los datos experimentales y describirlos de forma cuantitativa (Benefield *et al.*, 1982).

Uno de los principales propósitos de este tipo de modelos, es la determinación de la capacidad de adsorción del material adsorbente; dicha capacidad de adsorción es uno de los parámetros más importantes de un adsorbente y depende de las características de este (tamaño de poro, área superficial específica o grupos funcionales en la superficie) además de ciertas condiciones presentes en el medio de reacción, como el pH o la temperatura (Volesky, 2003).

La capacidad de adsorción (Q_e) puede ser calculada a partir de un balance de materia y permite representar la cantidad de especie adsorbida por unidad de masa de adsorbente, mediante la siguiente ecuación:

$$Q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{M}$$

En donde V se refiere al volumen de la solución que se pone en contacto con el adsorbente, C_i es la concentración inicial del contaminante en la disolución, C_e es la concentración del contaminante en el equilibrio y m es la masa del adsorbente seco.

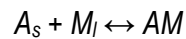
En un proceso de adsorción, el contaminante o adsorbato es atraído por el adsorbente mediante diversos mecanismos hasta que se alcanza el equilibrio. Para caracterizar un proceso de equilibrio es necesario obtener su isoterma de adsorción, la cual se define como la relación existente entre la cantidad de contaminante adsorbido por unidad de adsorbente (Q_e) y la concentración del contaminante en la fase líquida (C_e) a una temperatura determinada (Kinniburgh, 1986). Para estudiar el equilibrio de adsorción es necesario el empleo de modelos matemáticos, la mayoría de ellos están basados en el concepto de "adsorbente en fase sólida", donde la adsorción tiene lugar por deposición del adsorbato sobre los poros físicos de la superficie del adsorbente. Entre los modelos mayormente utilizados se encuentran en de Langmuir, el de Freundlich y el de Langmuir-Freundlich (Volesky, 2003).

1.5.1 Isotherma de Langmuir

En 1918, Langmuir propuso un modelo en el cual, considera la adsorción como un fenómeno exclusivamente químico (quimiosorción). Aunque este modelo no aporta información acerca del mecanismo del proceso de adsorción, permite conocer la capacidad máxima de adsorción de diversos materiales adsorbentes y refleja el comportamiento usual del proceso de adsorción (Volesky, 2003; Farooq *et al.*, 2010; Martínez-Cabanás, 2017). Langmuir utilizó un modelo simplificado de la superficie de un sólido e hizo las siguientes suposiciones para describir la adsorción (Levine, 2004):

1. La existencia de un número fijo de sitios de enlace, los cuales se encuentran distribuidos homogéneamente por la superficie del adsorbente.
2. La adsorción se lleva a cabo en monocapas, debido a que todos los sitios de enlace presentan la misma afinidad para la adsorción.
3. La posibilidad de una molécula de adsorberse en un sitio dado es independiente de la ocupación de los sitios vecinos, es decir, no hay interacción entre moléculas adsorbidas.
4. La adsorción es reversible.

Este modelo fue desarrollado en un inicio desde el punto de vista cinético, basándose en la adsorción de gases sobre superficies sólidas. Si se supone una relación estequiométrica (1:1), el proceso de adsorción de una sustancia en fase líquida (M) sobre un sólido (A) se puede representar en la forma más sencilla con la siguiente ecuación:



Ciertamente, la ecuación puede ser modificada para esquematizar el proceso de una manera más precisa. Para esto se debe tomar en cuenta factores como los sitios de enlace, el mecanismo o el número de especies adsorbidas. Si se aplica la ley de acción de masas a un equilibrio químico como en la ecuación anteriormente mencionada, se puede concluir una ecuación semejante a la del modelo de Langmuir (Stumm y Morgan, 2012):

$$\frac{[AM]}{[A_s][M]} = K_M = \exp\left[\frac{-\Delta G_{ads}^{\circ}}{RT}\right]$$

La concentración máxima de los sitios de adsorción $[A_t]$ es dada por la siguiente ecuación:

$$[A_t] = [A] + [AM]$$

Al combinar estas dos últimas ecuaciones se obtiene:

$$[AM] = \frac{[A]_i K_M [M]}{1 + K_M [M]}$$

Sabiendo que, Q_e se ha definido como la cantidad de especie adsorbida por unidad de adsorbente se obtiene la siguiente expresión:

$$Q_e = Q_{max} \frac{K_M [M]}{1 + K_M [M]}$$

Siendo Q_{max} la cantidad máxima de adsorbato retenida por el adsorbente en las condiciones de trabajo empleadas y K_M la constante de equilibrio para la reacción planteada. K_M puede equipararse al parámetro b o constante de afinidad de Langmuir, la cual está relacionada con la energía del proceso de adsorción. Tomando esto en cuenta, la expresión que se refiere a la isoterma de Langmuir para un equilibrio de adsorción se puede representar de la siguiente manera:

$$Q_e = Q_{max} \frac{b[M]}{1 + b[M]}$$

En donde b se utiliza como parámetro de ajuste, el cual se utiliza regularmente como una medida de la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato. La existencia de una pendiente inicial elevada en la isoterma, es una prueba de que el adsorbente y el adsorbato son afines. En el modelo de Langmuir se considera que el valor de Q_{max} tiene una coincidencia con la saturación de un número exacto de sitios de enlace del adsorbente y que no depende de la temperatura; esto no es enteramente correcto, debido a que, la capacidad máxima de un adsorbente se ve influenciada por otros factores como la accesibilidad del soluto a los sitios de enlace, la disponibilidad de esos sitios o la afinidad del soluto con dichos sitios de enlace. En cuanto a su dependencia con la temperatura, experimentalmente se observan ligeras variaciones de Q_{max} con los cambios térmicos; con esto, se puede reforzar la premisa de que la saturación del adsorbente está asociada a los grupos funcionales de la superficie más que a la presencia de sitios idénticos de enlace. Una variación de temperatura puede, además, afectar a la constante de Langmuir (K_M) y proporciona información acerca de la naturaleza del proceso de adsorción. Se puede decir de manera general, que, si la K_M desciende con el aumento de temperatura, se considera que es un proceso exotérmico, lo que

sugiere que se trata de un proceso de adsorción de tipo físico. Si la K_M tiene un aumento cuando la temperatura asciende, se produce lo contrario, es decir, es un proceso endotérmico y funciona mediante quimiosorción. La exotermia o endotermia de un proceso de adsorción se puede determinar aplicando la ecuación de Van't Hoff, en donde se relaciona la constante de Langmuir, K_M , con la temperatura de la reacción (Febrianto *et al.*, 2009; Martínez-Cabanas, 2017).

$$\frac{d \ln K_M}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

1.5.2 Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich es un modelo de carácter empírico y es aplicado normalmente a adsorbentes con superficies heterogéneas o que poseen sitios de adsorción con distintas afinidades. Este modelo indica que la adsorción del soluto se da de forma heterogénea y en capas múltiples lo que origina que exista una gran interacción entre moléculas del soluto que están siendo adsorbidas (Rivera-Hernández, 2011).

Las hipótesis en las que está basado este modelo son las siguientes (Cardozo *et al.*, 2011):

1. La adsorción es de naturaleza física.
2. No hay asociación de las moléculas adsorbidas.
3. La superficie del adsorbente es heterogénea.
4. Existe una tendencia a la formación de multicapas.

El modelo de Freundlich es una ecuación empírica que no asume homogeneidad en la energía de los sitios en la superficie y no tiene límite en la carga máxima de adsorción; además muestra una consistencia de una distribución exponencial de centros activos característicos de una superficie heterogénea, representada por la siguiente expresión matemática (Figuroa *et al.*, 2013):

$$Q_e = K_F C_e^{1/n}$$

En donde K_F y n son las constantes de Freundlich; K_F se asocia a la fuerza de enlace y n al grado de

heterogeneidad de la superficie (Volesky, 2003; Figueroa *et al.*, 2013).

La desventaja principal de este modelo es que no indica la capacidad de adsorción finita para el adsorbente, por ello, debe aplicarse solamente en rangos de concentración bajos o intermedios (Volesky, 2003). De manera general, una adsorción favorable suele presentar valores de n entre 1 y 10. Cuando los valores de esta constante son mayores, indican interacciones más fuertes entre el adsorbato y el adsorbente. Si los valores de $1/n$ son igual a 1, es un indicativo de un proceso de adsorción lineal, lo cual significa que las energías de adsorción son similares para todos los sitios (Febrianto *et al.*, 2009; Gallios *et al.*, 2017; Martínez-Cabanas, 2017).

2. Antecedentes

La necesidad de conservar el medio ambiente en condiciones habitables para las generaciones futuras es una motivación actual para el desarrollo de *tecnologías limpias*. Gran parte de la investigación actual y desarrollo de tecnologías está enfocado a la optimización de los recursos naturales con fines tecnológicos y la disminución de los efectos nocivos sobre el ambiente ocasionados por emisiones y desechos de todo tipo (Gómez *et al.*, 2010).

Simeonova *et al.* (2006), evaluaron la capacidad de 17 minerales para la remoción de arsénico en agua para consumo humano; prepararon una solución de As(V) y As(III) a concentración de 1.0 mg L⁻¹ utilizando los reactivos Na₂HAsO₄·7H₂O y As₂O₃ respectivamente. A 400 mL de estas soluciones se agregó diferentes cantidades de los minerales utilizados en forma granular o en polvo, se mantuvo agitación constante entre 80 y 200 rpm, durante 17 horas a pH=6-7. Fue notable una mayor remoción de As(V) en comparación con As(III) en los minerales naturales con alto contenido de óxidos de hierro y manganeso. Los materiales que demostraron mayor eficiencia fueron: ferromanganeso (99.95%), hematita (100%), dióxido de manganeso (87.5%) y carbón activado con sulfato de cobre (97.92%); la cantidad utilizada de estos materiales fue de 6 g L⁻¹.

Romero *et al.* (2004), estudiaron la retención de As en rocas calizas con el fin de entender la movilidad de este metaloide en sistemas naturales; dichos autores recolectaron muestras en tres sitios diferentes del Valle de Zimapán, México; posteriormente las muestras fueron secadas, trituradas y molidas, además se realizaron diversas pruebas para determinar su composición química y mineralógica, así como el punto de carga cero. Para llevar a cabo los experimentos, se preparó una solución enriquecida con arsénico utilizando Na₂HAsO₄·7H₂O; posteriormente fueron probadas diferentes variaciones en la relación solución/sólido así como diferentes niveles de pH (7-11). Los resultados obtenidos permitieron determinar que la retención de As(V) en calizas osciló entre 35.3 – 90% bajo condiciones de pH de entre 7 y 9, niveles encontrados naturalmente en la zona de recolección de muestras, encontrando además que, entre más cantidad de sólido sea utilizada, mayor será la retención. Por lo tanto, lograron concluir que la adsorción y coprecipitación son los principales procesos que controlan la movilidad de arsénico en el Valle de Zimapán naturalmente.

En 2005, Deschamps *et al.*, realizaron un estudio para conocer la capacidad de adsorción de As en muestras que contenían minerales de Mn (birnessita, criptomelano y todorokita) y minerales de Fe (goetita y hematita) como adsorbentes, los cuales fueron recolectados en la provincia Minas Gerais en Brasil. La fase experimental consistió en dos etapas, en la primera fueron preparadas soluciones de As(V) y As(III) utilizando los reactivos AsNaO_2 y $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ($100 - 1000 \text{ mg L}^{-1}$), se tomaron 100 mL de estas soluciones y se agregaron 10 g de adsorbente (minerales de Mn y minerales de Fe), se conservaron durante 24 h en agitación continua a temperatura de $25 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ y variación de pH. Los autores observaron que en estos materiales la remoción de As(V) y As(III) máxima fue de 8.5 y 14.7 mg g^{-1} respectivamente, a $\text{pH}=3$.

Payne y Abdel-Fattah, en 2005, evaluaron la capacidad de remoción de arseniato y arsenito en adsorbentes diferentes: carbón activado y zeolita natural (clinoptilolita y chabazita) así como, carbón activado pretratado con Fe y zeolita (clinoptilolita y chabazita) también tratada con Fe; se estudió la influencia del pH en el proceso de adsorción. El relativo bajo costo de ambos materiales y su amplio uso en la eliminación de metales pesados permitieron la elección de estos para el estudio realizado. Para la remoción de arseniato se realizó el siguiente procedimiento: se agregó 0.1 g de cada adsorbente tratado a 50 mL de solución de arseniato preparada cuya concentración fue de $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y se mantuvo en agitación y temperatura constantes (125 rpm y $23 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1$) durante 48 h. En el caso de la remoción de arsenito, se colocó 0.1 g de cada adsorbente tratado a 50 mL de solución de arseniato preparada cuya concentración fue de $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (NaAsO_2) de igual manera que con el experimento anteriormente mencionado, en éste se mantuvieron una agitación y una temperatura constante (125 rpm y $23 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1$) durante 48 h. Cabe mencionar que el estudio se realizó a diferentes niveles de pH (2 a 12), utilizando HNO_3 o NaOH según era el caso. Los mejores resultados en la remoción de arseniato ocurrieron de la siguiente manera: el carbón activado pretratado con Fe removió cerca del 90% de arseniato a $\text{pH}=10$; el mismo porcentaje de arseniato fue removido por chabazita pretratada a pH de 4 a 5; y clinoptilolita a pH de 3 a 7. Los resultados para arsenito fueron: el carbón activado pretratado removió cerca del 60% a $\text{pH}=10$; en el caso de la chabazita pretratada la mejor remoción fue de un 50% a pH de 7 a 10. En el caso de la clinoptilolita, la remoción de arsenito ocurrió en un 50% a pH de 4 a 11.

Gimenez *et al.*, en 2007, evaluaron la adsorción de arsénico As(III) y As(V) en tres minerales naturales, hematita, goetita y magnetita y el efecto que el pH tiene en dicho proceso. Los minerales

fueron obtenidos en Kiruna, Suecia (magnetita) y en el Cerro del Hierro, España (hematita y goetita). El área superficial de cada uno fue determinada mediante el método B.E.T.; utilizaron 0.1 g de adsorbente y lo pusieron en contacto con 20 mL de solución metálica (As(III) o As(V)). Como resultado, obtuvieron que existe un aumento en la capacidad de adsorción de dichos materiales influenciado por los cambios de pH, concluyendo que a pH alcalino la adsorción de arsénico será menor; pudieron determinar que la adsorción es mayor en hematita que en goetita y magnetita en un transcurso menor a 2 días.

En 2008, Moreno y Giraldo, evaluaron la capacidad de adsorción de Pb^{+2} en carbón activado. Previamente a los experimentos para determinar la capacidad de adsorción del carbón activado, este material tuvo un tratamiento, el cual consistió en su reducción mediante trituración hasta obtener un tamaño de 0.551 mm y obtener una activación granular. Para dicha activación química, el carbón activado fue impregnado con una solución de H_3PO_4 al 50% v/v durante 1 hora, posteriormente se sometió a un tratamiento térmico a una temperatura de 450 °C y se mantuvo un flujo de 200 mL min^{-1} de N_2 . Los experimentos consistieron en preparar soluciones enriquecidas con plomo, a partir de $Pb(NO_3)_2$ en un rango de concentración de 20 a 100 mg L^{-1} , el valor de pH fue ajustado a 2, 4, 6 y 8, según el caso, mediante la adición de HCl 0.01 M o NaOH 0.01 M. Fueron colocados 250 mL de cada solución enriquecida con Pb^{+2} en frascos de vidrio, a los cuales se agregaron entre 0.1 y 0.25 g de carbón activado (triturado). Los frascos se mantuvieron en agitación constante y temperatura de 24.85 °C. Las muestras resultantes fueron analizadas por espectroscopía de absorción atómica. Como resultado, la mayor cantidad de Pb^{+2} removido fue a pH de 4. Las isothermas de adsorción obtenidas fueron de tipo Langmuir con valores para los coeficientes de correlación entre 0.9841 y 0.9998.

Mamindy-Pajany *et al.*, en 2009, realizaron una evaluación de la capacidad de adsorción de As(V) por dos óxidos de hierro, hematita y goetita, obtenidos comercialmente, utilizando diferentes parámetros fisicoquímicos e intercambio iónico; el área superficial específica para ambos materiales se determinó por el método B.E.T.; el experimento consistió en preparar una solución de As(V) a concentración conocida utilizando la solución estándar NIST (1000 mgAs L^{-1}); 0.2 g de adsorbente fueron colocados en 50 mL de solución de arseniato (500 $\mu g L^{-1}$ y 70 $\mu g L^{-1}$), se mantuvo en agitación constante por 24 h, las muestras obtenidas fueron centrifugadas a 3000 rpm por 15 minutos (hematita) y a 3500 rpm por 30 minutos (goetita). Como resultados obtuvieron que, el

tratamiento de arseniato cuya concentración fue de $500 \mu\text{g L}^{-1}$ y hematita, el 100% de arsénico fue retenido bajo el rango de pH 2-6. En el tratamiento de arseniato a concentración de $70 \mu\text{g L}^{-1}$ y hematita, la remoción total de arsénico se presentó a pH inferior a 8. En el caso de los experimentos con goetita como adsorbente, en ambos tratamientos a diferentes concentraciones de arseniato ($500 \mu\text{g L}^{-1}$ y $70 \mu\text{g L}^{-1}$) la remoción total se pudo observar bajo el rango de pH 2-7.

Mejía-Zamudio *et al.*, en 2009, desarrollaron una metodología para pretratar una zeolita natural (chabazita), con óxido de magnesio, ya que es considerado como un adsorbente eficiente en la eliminación de metales pesados del agua para consumo humano. Las concentraciones de As(V) iniciales fueron 0.05, 0.1, 0.5 y 1 mg L^{-1} , la cantidad de zeolita pretratada agregada fue de 1 g, con un volumen de 25 mL de solución de arsénico y muestreos a 7 y 14 días de contacto, bajo condiciones de temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Como resultado, la eliminación de As(V) se presentó en un 90% en un tiempo de cinco minutos. Además, concluyeron que el pH no tiene un efecto sobre el proceso de adsorción de As(V) en zeolita, en cambio, al incrementar la concentración inicial de arsénico el porcentaje de adsorción es más favorable.

En 2010, Rodríguez *et al.*, evaluaron la capacidad de adsorción de carbón activado para remover Cd(II) y Ni(II) desde soluciones acuosas, bajo diferentes niveles de pH. El carbón activado granular utilizado en dicho estudio, fue obtenido a partir de cáscara de coco. Se tamizó hasta lograr un tamaño de partícula de 2 mm, fue lavado con agua destilada para después ser secado durante 24 horas a $363 \text{ }^\circ\text{K}$; por último, fue almacenado en envases de plástico en atmósfera de nitrógeno (activación física). La experimentación se realizó preparando soluciones de iones Ni(II) y Cd(II), utilizando, $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, así como agua doblemente destilada. Las concentraciones de los iones en solución, fue de 50 a 500 mg L^{-1} y el análisis de las muestras obtenidas se realizó con el uso de un espectrofotómetro de absorción atómica. Se puso en contacto 0.5 g de carbón activado con 50 mL de las soluciones de Cd y Ni previamente preparadas; el rango de pH utilizado para este estudio fue de 2 a 8. Como resultado, obtuvieron que la mayor adsorción para ambos casos, es decir Ni(II) y Cd(II) se logró a pH de 7.

En 2011, Mamindy-Pajany *et al.*, estudiaron la adsorción de As(V) bajo diferentes condiciones fisicoquímicas, en cuatro adsorbentes comerciales: hematita (Fe_2O_3), goetita (FeOOH), magnetita (Fe_3O_4) y hierro cero-valente (Fe). El área superficial específica de estos materiales fue determinada utilizando el método B.E.T. (adsorción de N_2). Dos diferentes concentraciones de arseniato fueron

utilizadas en los experimentos, 100 y 500 $\mu\text{g L}^{-1}$, 50 mL de la solución de arseniato estuvieron en contacto con 0.2 g de adsorbente. Determinaron que a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de arseniato en solución, la hematita es el adsorbente más efectivo ya que puede remover As(V) bajo un rango de pH mayor al resto (de 2 a 11), mientras que los otros adsorbentes tienen un rango menor de pH para una remoción eficiente (de 2 a 8). A 500 $\mu\text{g L}^{-1}$ de arseniato, el rango de pH apto para la adsorción en óxidos de hierro (100% de As(V) removido) es de 2 a 6; el hierro cero-valente presentó un rango de pH favorable para la remoción de As(V) de entre 2 y 5. En conclusión, el proceso de adsorción de As(V) se ve favorecido mayormente a pH ácido para todos los materiales adsorbentes utilizados en este estudio. Fue determinado la isoterma de Langmuir como la que mejor se ajusta para describir el proceso de adsorción para casi todos los adsorbentes (hematita, goetita y hierro cero-valente), indicando que la adsorción tuvo lugar en una monocapa. La hematita resultó ser el adsorbente más adecuado cuando el valor de pH es similar al encontrado en la naturaleza (6-9) a altas concentraciones de As(V). Las isotermas de desorción demostraron que el arsénico fue atraído más fuerte en hematita que en los otros adsorbentes (goetita y magnetita).

Romero *et al.* (2011), desarrollaron un sistema de remoción de arsénico y otros metales pesados provenientes de relaves de minas abandonadas en el área de Taxco, México, utilizando lutita calcárea nativa de esa misma área. Las muestras del adsorbente fueron recolectadas en dos sitios diferentes de Taxco posteriormente en laboratorio, estas fueron lavadas y trituradas; su composición química y mineralógica fueron determinadas. Las pruebas de remoción de metales pesados se llevaron a cabo utilizando dos diferentes tratamientos, 1) lixiviados naturales provenientes de descarga de una mina y de una mina subterránea, 2) lixiviados sintéticos, utilizando una relación lixiviado/adsorbente de 20:1 (140 mL de lixiviado y 7 g de lutita calcárea). Las suspensiones de muestras fueron colocadas en agitación constante durante 18 ± 0.25 h, pasado el tiempo del equilibrio, las suspensiones fueron centrifugadas a 3000 rpm durante 15 minutos; el sobrenadante fue recuperado y almacenado a 4 °C para su posterior análisis cuantitativo. Los autores de este estudio obtuvieron como resultado que, la adición de lutita calcárea a los lixiviados en cuestión, permitió un aumento de pH de entre 6.6 y 7.4, probando que este material puede proporcionar alcalinidad al medio; además se comprobó su efectividad (100%) para remover As, Pb, Cu y Fe. En cuanto al Cd y Zn presentes en las muestras estudiadas, su remoción fue de 87 y 89% respectivamente.

En el año 2012, Aredes, *et al.* evaluaron la adsorción de arsénico en diversos minerales naturales (óxidos de hierro) desde una solución acuosa. Los experimentos realizados, consistieron en la preparación de una solución de arsénico a $5 \mu\text{g L}^{-1}$ ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich); 100 mL de dicha solución fueron colocados en matraces y posteriormente se agregó 10 g de magnetita, goetita o laterita según el caso; en otra serie de experimentos a la solución arsénico se agregaron 0.5 g de hematita. Las muestras se mantuvieron en agitación constante durante 3 h y diversos niveles de pH. Como resultado, dichos autores obtuvieron que, los minerales magnetita, goetita y laterita removieron el 100% del As en solución; en cambio, mediante el uso de hematita se removió solamente el 20% del As en solución; la adsorción se llevó a cabo a pH de 4 a 11. Además, ellos obtuvieron como conclusión que esto pudo deberse a que la hematita se utilizó en menor cantidad que el resto de los minerales (0.5 g de hematita para 100 mL, comparado con 1 g de los otros minerales para 100 mL); esto puede magnificarse cuando el resultado es expresado en arsénico adsorbido por masa o por área superficial del adsorbente. Para magnetita, goetita y laterita, los resultados sugirieron que la adsorción no alcanzó la saturación, debido a la alta concentración de sólidos y a la relativamente baja carga de arsénico para el área superficial y masa disponibles; sólo la hematita no logró la adsorción de todo el arsénico en solución, indicando que hubo una saturación. Estos autores, concluyeron su estudio determinando que, el método de remoción de arsénico utilizando los minerales mencionados es efectivo, logrando una disminución de arsénico en agua hasta conseguir un nivel por debajo del permitido.

En 2013, García *et al.* realizaron un estudio acerca de la adsorción simple de zinc y de cadmio (soluciones independientes para cada metal) y competitiva sobre carbón activado obtenido a partir de semillas de *Mucuna deeringiana*, la cual es una leguminosa silvestre. Para los experimentos de competitividad se mezclaron las soluciones independientes, con una relación 1:1 de los dos metales. Los autores observaron que, la adsorción de zinc y cadmio sobre carbón activado tiene comportamientos similares, esto es debido al carácter anfotérico e hidrófobo de los carbones activados, el cual le atribuye la capacidad de adsorber especies en soluciones acuosas. Se determinó que hubo una mejor adsorción de ambos metales a pH de 6 y temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Los modelos que mejor se ajustan a las isothermas de adsorción son el modelo de Langmuir y Prausnitz-Radke, presentando para la mayoría de los casos un coeficiente de correlación de 0.9.

Kavand *et al.* (2016) evaluaron la capacidad de adsorción de plomo, cadmio y níquel en carbón activado comercial (basado en cáscara de coco) desde una solución acuosa; para la experimentación, se prepararon soluciones enriquecidas con Ni, Cd y Pb, a partir de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; La concentración utilizada en los experimentos fue de 200 mg L^{-1} para cada metal; 50 mL de cada solución fueron vertidos en matraces a los cuales se agregaron 0.5 g de carbón activado y se mantuvieron en agitación constante bajo variaciones de rpm (15, 75, 163, 250 y 308), utilizando un agitador orbital a temperatura controlada (23, 30, 40, 50 y 58 °C). El pH de las soluciones fue ajustado a un rango de 2-7 mediante la adición de HNO_3 o NaOH (1.0 N). Las condiciones que fueron consideradas como óptimas en este estudio, debido a los mejores resultados obtenidos, fueron: pH=6.31, temperatura de 56.8 °C y velocidad de agitación de 308 rpm.

Carrillo-Pedroza *et al.* (2014) realizaron un estudio en el que, utilizaron óxidos de hierro para la remoción de cromo y arsénico provenientes de muestras de aguas residuales de una planta cromadora y de una presa de jales mineros, respectivamente. La concentración de cromo en las muestras fue de 700 mg L^{-1} a pH de 3; la concentración de arsénico fue de 1.17 mg L^{-1} a pH de 4. Para ambas muestras, se realizaron pruebas de adsorción por lote, se agregó una cantidad específica de residuo (adsorbente) en 100 mL de solución enriquecida con Cr o As, se agitó durante un tiempo determinado a 25 °C. El cromo fue removido en un 50% en un tiempo de 5 minutos; el 80% de arsénico fue eliminado en un tiempo de 60 minutos.

3. Justificación

La contaminación por metales y metaloides en los ecosistemas acuáticos es un serio problema mundial debido a su alta toxicidad, no sólo para los organismos acuáticos si no para los organismos terrestres e incluso para el ser humano. Dichos elementos han sido detectados en ríos y lagos (Rivera-Hernández, 2011). Algunas de las principales fuentes a partir de las cuales se genera contaminación en el ambiente son, el intemperismo geológico, los procesos industriales minero-metalúrgicos, el consumo de combustibles fósiles, así como la utilización de metales y componentes metálicos en la industria (Rey, 2006). En este trabajo se hablará específicamente del arsénico (As) el cual, es un elemento químico cuya característica principal es su alta toxicidad. Este elemento es encontrado naturalmente en la corteza terrestre, así como en las aguas tanto subterráneas como superficiales, siendo su remoción del medio un tema de alta importancia por el peligro que representa para innumerables especies (Rivera-Hernández, 2011). La necesidad de proteger y restaurar los acuíferos contaminados por arsénico es la razón principal de realizar estudios y desarrollar técnicas de remediación como lo es la adsorción a través de hematita y carbón activado (Mamindy-Pajany *et al.*, 2009-2013); por ello, en la presente propuesta de investigación, se pretende dar a conocer la capacidad que tienen ambos materiales en la remoción de As utilizando diferentes valores de pH y temperatura.

4. Hipótesis y preguntas de investigación

El pH de las soluciones acuosas tiene un efecto sobre los procesos de adsorción de As(V) en hematita y carbón activado, por lo tanto, debe existir un valor óptimo de pH para que el proceso se lleve a cabo con mayor eficiencia. ¿Cuál será este valor?

La capacidad de adsorción de la hematita y el carbón activado normalmente varía con respecto a la temperatura. Si esto es cierto, deberá existir una temperatura óptima para dicho proceso. ¿Cuál será esa temperatura?

La capacidad de adsorción de los materiales está en función de la composición química y la estructura de su superficie, por lo que debe existir una diferencia significativa entre la capacidad de adsorción de As por hematita y carbón activado. ¿Cuál de los dos materiales tendrá mayor capacidad de adsorción?

5. Objetivos

Objetivo General:

Determinar el efecto del pH y la temperatura en la adsorción de As(V) mediante la utilización de hematita y carbón activado.

Objetivos Específicos:

Determinar la capacidad de adsorción del As(V) en hematita y carbón activado bajo diferentes condiciones de pH, temperatura y concentración inicial del metaloide.

Comparar la capacidad de remoción de As(V) por hematita y carbón activado.

Determinar los modelos de equilibrio que se ajusten adecuadamente al proceso de adsorción de As(V) por hematita y carbón activado.

Comparar las capacidades máximas de adsorción de la hematita y el carbón activado, entre sí y respecto a otros adsorbentes.

6. Metodología

6.1 Origen y caracterización de los adsorbentes

Como agentes adsorbentes se utilizaron hematita y carbón activado, los cuales fueron adquiridos comercialmente (QR Minerales, S.A. de C.V. y Carbotecnia, S.A. de C.V., respectivamente). La presentación de la hematita es en polvo fino (con 88 % < 75 μm), con un 85 % de pureza y un pH de 7; en tanto que el carbón activado está hecho a partir de concha de coco, fue activado térmicamente en una atmósfera reductora, saturada con vapor de agua, sin adición de reactivos químicos y tiene un pH de 8.5 a 9.5. Ambos materiales fueron enviados a la Facultad de Química de la UNAM, al Departamento de Química Inorgánica a cargo del Dr. Jesús Gracia Mora, y fueron analizados para la obtención de su área superficial específica y diámetro de poro utilizando el equipo Quantachrome (Nova-e series models 25 and 26) mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.) con nitrógeno, secado a 175 °C y alto vacío.

6.2 Obtención del pH_{pzc} (pH punto de carga cero)

En el Instituto de Ciencias del Mar y Limnología Unidad Mazatlán, se realizó la determinación del punto de carga cero (pH_{pzc}) mediante el método de adición de sólido, el cual implica el ajuste de una serie de disoluciones, cuyas concentraciones y fuerza iónica son distintas entre sí, a un pH determinado; en donde las sales presentes desplazan el pH hacia el pH_{pzc}. Si el pH inicial de la disolución es mayor al pH_{pzc} obtenido, entonces el pH disminuye; de lo contrario, si el pH inicial es menor al pH_{pzc}, el pH aumenta (Balistrieri y Murray, 1981; Mall *et al.*, 2006; Rivera-Hernández, 2011). Para tal determinación, se prepararon disoluciones de KNO₃ 0.01 y 0.1 M; se colocaron 45 mL de la disolución de KNO₃ en viales de plástico de 50 mL, a los cuales se les ajustó el pH a 2, 4, 6, 8 y 10; una vez hecho esto, se añadió 0.1 g de hematita, así como también se adicionó 0.1 g de carbón activado en un segundo experimento. Los viales fueron cerrados inmediatamente después de agregar el sólido (para evitar un intercambio gaseoso). A continuación, los viales permanecieron en reposo durante 48 horas realizando agitaciones manuales cada 8 horas, al concluir las 48 horas, se midió el pH de las disoluciones nuevamente.

Para la obtención del pH_{Hzc} fue necesario graficar ΔpH , es decir, la diferencia entre el pH inicial y el pH final ($\text{pH}_0 - \text{pH}_f$) vs pH_0 . El pH_{Hzc} hace referencia al pH en el cual la carga superficial de un sólido (hematita y carbón activado) es neutra; alrededor de este punto se esperaría una menor interacción entre los sitios activos y el metal en disolución.

6.3 Experimentos de adsorción de As(V)

6.3.1 Disoluciones de trabajo

La preparación de las disoluciones se realizó a partir de una solución estándar de ácido arsénico (H_3AsO_4 en HNO_3 , Certipur) cuya concentración es de 1000 mgAs L^{-1} y se utilizó agua milliQ (18.2Ω). Partiendo de la solución estándar, se prepararon las disoluciones experimentales a diferentes concentraciones del metaloide ($0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0 \text{ mgAs L}^{-1}$), cada una fue preparada en un volumen de 500 mL.

6.3.2 Análisis de arsénico

Para la cuantificación de As total, las muestras se analizaron por espectrofotometría de absorción atómica (EAA) con sistema de corrección por efecto Zeeman acoplado a horno de grafito (AAAnalyst 800, Perkin-Elmer) (Figura 8). Para dicha cuantificación, se preparó un modificador de matriz con el fin de obtener una mayor temperatura de cenizas y mejorar la señal del analito, adicionando $30 \mu\text{L}$ del mismo en cada atomización. Este modificador se preparó a partir de 1 mL de solución de nitrato de paladio ($[\text{Pd}(\text{HNO}_3)_2]$; $10,000 \text{ mg Pd/L}$ en HNO_3 al 15%, Merck), 0.1 mL de nitrato de magnesio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; $10,000 \text{ mg L}^{-1}$, Merck), y 8.9 mL de agua acidificada (HNO_3 al 0.2%). Todas las soluciones y/o diluciones de las muestras que se utilizaron para estos análisis se prepararon con agua acidificada.

En algunas muestras la cuantificación de arsénico fue determinada mediante un espectrofotómetro de fluorescencia atómica marca PSAAnalytical (Millennium Excalibur) (Figura 9), con previa generación de hidruros, de acuerdo con el manual de uso del equipo, fue necesario llevar a cabo la reducción de As(V) a As(III) en las muestras previamente colectadas y almacenadas, para lo cual fueron preparadas de la siguiente manera: se tomaron 3 mL de muestra a los cuales se les adicionó

3 mL de ácido clorhídrico (HCl al 36.5 - 38.0%, J.T. Baker) y 0.2 mL de solución ácido ascórbico - ioduro de potasio para después aforar a 10 mL con agua milliQ.



Figura 8. Espectrofotómetro de absorción atómica (EAA) con sistema de corrección por efecto Zeeman acoplado con horno de grafito (AAnalyst 800, Perkin-Elmer).

El ácido clorhídrico reacciona con el As(V) en la muestra, generando la reducción a As(III) con ayuda de la solución ácido ascórbico - ioduro de potasio que cataliza la reacción. Una vez preparada la muestra, esta es bombeada a través del equipo donde se mezcla con borohidruro y HCl (al 25%) y reacciona generando hidruros y arsina gaseosa o hidruro de arsénico; el hidrógeno presente en la arsina funciona como combustible y ayuda a generar una flama a través de la cual el As atraviesa y es detectado por el espectrofotómetro de fluorescencia atómica; los datos obtenidos son registrados en el software de computadora (Figura 10).



Figura 9. Espectrofotómetro de fluorescencia atómica PSAnalytical (Millennium Excalibur).

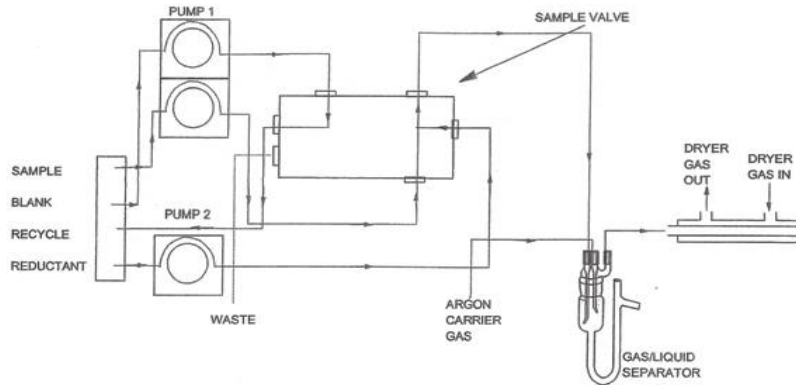


Figura 10. Esquema del análisis de As mediante espectroscopia de fluorescencia atómica y generación de hidruros (PSAnalytical, 1997). Tomada de Rivera-Hernández (2011).

6.3.3 Preparación de reactivos para la determinación de As total

Todos los reactivos se prepararon siguiendo la recomendación en el manual del usuario del espectrofotómetro de fluorescencia atómica (PSA 10.055 MILLENNIUM EXCALIBUR) (PSAnalytical, 2013).

Preparación de ácido clorhídrico (HCl). Fue preparado al 25% v/v tomando 250 mL de HCl (36.5 - 38.0% J.T, Baker), y se llevó a un volumen de 1 L adicionando agua milliQ.

Preparación de borohidruro de sodio (NaBH₄). Se disolvieron 7 g de borohidruro de sodio en 500 mL de agua milliQ y se añadieron 4 g de hidróxido de sodio para llevarlo a un volumen de 1 L de disolución con agua milliQ.

Preparación de disolución ioduro de potasio (KI) 50% - ácido ascórbico (C₆H₈O₆) 10%. Se disolvieron 25 g de ioduro de potasio y 5 g de ácido ascórbico en aproximadamente 40 mL de agua milliQ y se llevó a un volumen de 50 mL.

Las disoluciones de borohidruro de sodio y ioduro de potasio - ácido ascórbico fueron preparadas diariamente.

6.4 Cinética de adsorción de As(V) en hematita y carbón activado bajo diferentes condiciones de pH

Una vez preparadas las disoluciones de arsénico, se ajustó el pH a cada una de ellas, añadiendo ácido clorhídrico 1 M (HCl) o hidróxido de sodio 1 M (NaOH), de acuerdo con el pH requerido (4, 6, 8 y 10). Posteriormente fueron trasvasados 100 mL de cada disolución a matraces de 250 mL (4 matraces por cada disolución, ya que se tuvieron cuatro réplicas de cada concentración). Al mismo tiempo, se analizaron blancos libres de adsorbentes con el fin de cuantificar alguna disminución de la concentración de arsénico; de igual manera, se analizaron blancos libres de arsénico con el fin de determinar si se presentó una liberación del metaloide por parte de los adsorbentes.

Se añadieron 2.5 g de hematita a cada uno de los matraces y permanecieron en agitación constante utilizando un agitador orbital a una velocidad de 150 rpm durante 24 horas; se tomaron alícuotas de 5 mL de los matraces en agitación a intervalos de tiempo definidos (0, 15, 30, 60, 120, 180, 270, 360, 720 y 1440 min). Posteriormente las alícuotas se centrifugaron a 3500 rpm (por 15 minutos) para separar el material sólido (residuos de hematita) del sobrenadante. Dicho sobrenadante fue depositado y almacenado en frascos color ámbar de 10 mL, para su posterior análisis y cuantificación de As.

Se realizó el mismo procedimiento anteriormente mencionado para el tratamiento con carbón activado, es decir, se utilizaron las concentraciones experimentales establecidas (0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0 mgAs L⁻¹) y se ajustó el pH a los valores establecidos para el experimento (4, 6, 8 y 10), pero utilizando carbón activado como adsorbente.

Para conocer el comportamiento del proceso de adsorción a lo largo de los experimentos, así como el efecto del pH en dicho proceso, se evaluaron siete modelos matemáticos utilizados ampliamente por diversos autores (Ho *et al.*, 2000; Wang *et al.*, 2011; Rivera-Hernández, 2011; Sen y Gomez, 2011) para describir la cinética de adsorción; en la tabla 1 se presentan las ecuaciones utilizadas para tal fin.

Tabla 1. Modelos matemáticos de cinética de adsorción utilizados para evaluar el efecto del pH en la adsorción de As.

Modelo	Ecuación
Reacción de Primer Orden	$\ln(q_t) = \ln(q_0) + k'_1 t$ (1)
Reacción de Segundo Orden	$1/q_t = 1/q_e + k'_2 t$ (2)
Reacción de Tercer Orden	$1/q_t^2 = 1/q_0^2 + k_3 t$ (3)
Reacción de Pseudo-Primer Orden	$\log(q_1 - q_t) = \log(q_1) - (k/2.303)t$ (4)
Reacción de Pseudo-Segundo Orden	$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + (1/q_e)t$ (5)
Difusión Parabólica	$q_t = \alpha + k_d \sqrt{t}$ (6)
Reacción de Elovich	$q_t = q_0 + (1/\beta)\ln(\alpha\beta) + (1/\beta)\ln(t)$ (7)

(Ho y McKay, 1999; Cheung *et al.*, 2000; Ho *et al.*, 2000 utilizadas por Taylor *et al.*, 1995; Wang *et al.*, 2011). Tomada de Rivera-Hernández (2011).

6.5 Determinación de la capacidad de adsorción de As(V) en hematita y carbón activado bajo diferentes condiciones de temperatura

Una vez obtenido el valor de pH óptimo para la adsorción de As(V) (es decir, el pH en el cual se observó una mayor remoción de As), se realizaron experimentos similares a los anteriormente mencionados. En esta ocasión la variable a evaluar fue la temperatura (12, 25 y 40 °C), utilizando el pH óptimo. Esto con el fin de obtener un valor de temperatura óptimo para la adsorción de As(V). La temperatura será controlada mediante un sistema de enfriamiento y calentamiento.

Las capacidades de adsorción de hematita y carbón activado fueron determinadas mediante la aplicación de los modelos y ecuaciones matemáticas de Langmuir y Freundlich (Rivera-Hernández, 2011; Gallios *et al.*, 2017).

Modelo de Langmuir. Este modelo indica que la adsorción se presenta de tal manera que no existe una interacción entre las moléculas adsorbidas y que, además, ocurre en una sola capa (monocapa), este modelo es descrito por la ecuación:

$$q_{eq} = (q_m * C_{eq}) / (k_d + C_{eq}) \quad (8)$$

$$C_e / q_e = 1 / q_{max} b + C_e / q_{max} \quad (9)$$

Donde q_{eq} corresponde a la concentración de soluto adsorbido en miligramos por gramo de adsorbente (mg/g); C_{eq} es la concentración de soluto residual en la disolución acuosa cuando se logra un equilibrio sorbente-sorbato (mg L⁻¹); k_d indica la constante de Langmuir y q_m corresponde a la capacidad máxima de adsorción.

Por su parte, el modelo de Freundlich describe que la adsorción del soluto se da de manera heterogénea y ocurre en capas múltiples permitiendo una gran interacción entre las moléculas del soluto que está siendo absorbido, el cual está representado por la ecuación:

$$q_{eq} = k_f (C_{eq})^{1/n} \quad (10)$$

$$\log q_e = (1/n) \log C_e + \log k_f \quad (11)$$

En la cual q_{eq} corresponde a la concentración en miligramos del soluto adsorbido por gramo de adsorbente (mg g⁻¹); C_{eq} es la concentración del soluto que se encuentra en equilibrio (mg L⁻¹); k_f y n representan a las constantes características del sistema (Green-Ruiz, 2005; Rivera-Hernández, 2011).

Se determinaron, además, parámetros termodinámicos (ΔG° , ΔS° , y ΔH°) con el fin de definir la naturaleza del proceso de adsorción de As por hematita y carbón activado; para ello, se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_d \quad (12)$$

$$\ln k_d = (\Delta S^\circ / R) - (\Delta H^\circ / RT) \quad (13)$$

Donde ΔG° , ΔS° y ΔH° son los parámetros de energía libre de Gibbs (J mol⁻¹), entropía (J mol⁻¹ K) y entalpía (J mol⁻¹), respectivamente, R corresponde a la constante universal de los gases cuyo valor es 8.3145 J mol⁻¹ °K⁻¹, T es la temperatura absoluta (°K), el valor de k_d se obtuvo a partir del cálculo de los valores de q_{max} con el modelo de Langmuir (Aguilar-Carrillo *et al.*, 2006; Rivera-Hernández, 2011; Sari *et al.*, 2011).

Posteriormente se llevó a cabo la comparación de los promedios y las desviaciones estándar obtenidos a partir de los valores registrados para las réplicas, por el espectrofotómetro de absorción

atómica y por el espectrómetro de fluorescencia atómica; a partir de esto, se pudo determinar si existe un efecto significativo del pH y la temperatura en la adsorción de As(V).

Para finalizar, fue necesario el empleo de pruebas estadísticas para verificar la existencia de una diferencia estadísticamente significativa en la adsorción de As(V) por hematita y carbón activado.

7. Resultados y discusiones

7.1 Caracterización de adsorbentes (determinación de diámetro de poro y área superficial específica)

El método B.E.T. con nitrógeno permitió la determinación del diámetro de poro y el área superficial de hematita y carbón activado, los resultados del análisis se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Resultados de análisis de hematita y carbón activado, diámetro de poro y área superficial específica.

Adsorbente	Diámetro de poro	Área superficial específica
Hematita	85.68 Å	4.835 m ² g ⁻¹
Carbón activado	27.36 Å	93.475 m ² g ⁻¹

Se observa que el carbón activado posee una mayor área superficial específica (> 7 veces); sin embargo, el diámetro promedio de los poros es la tercera parte del determinado para la hematita. Basso *et al.* (2000) reportaron un área superficial específica de 1127 m² g⁻¹ para carbón activado preparado y 493 m² g⁻¹ para carbón activado comercial, materiales utilizados en sus experimentos. Mientras que Aredes *et al.* (2012) determinaron el área superficial específica de hematita mediante el mismo método (B.E.T.), obteniendo para este parámetro un valor de 3.77 m² g⁻¹. En un estudio realizado por Hassan *et al.* (2014), fue reportada un área superficial específica de 1621 m² g⁻¹ para carbón activado impregnado con KOH; en este mismo estudio, dichos autores determinaron el área superficial específica para carbón activado impregnado con alginato de calcio la cual fue de 733.6 m² g⁻¹; lo que demuestra que el área superficial específica de un material adsorbente se ve afectada por la adición y/o pretratamiento con ciertos reactivos. Un resultado similar al obtenido por Hassan *et al.* (2014) para carbón activado impregnado con alginato de calcio, fue el obtenido por los autores Pirilă *et al.* (2017), quienes utilizaron dos tipos de carbón activado, uno a base de vaina de cocoa y otro adquirido comercialmente, y para los cuales obtuvieron datos de área superficial específica de 709 m² g⁻¹ y de 775 m² g⁻¹, respectivamente. Gallios *et al.* (2017) determinaron un área superficial específica de 980.4 m² g⁻¹, para carbón activado de origen comercial utilizado para sus ensayos; dato que es más de 10 veces mayor al que se obtuvo para carbón activado en este trabajo.

Fuentes (2002), determinó un área superficial para hematita de $0.4198 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, dato que es superado 10 veces aproximadamente por el obtenido para este estudio. El valor del área superficial para hematita obtenido por Gimenez *et al.* (2007) fue de $0.381 \pm 0.02 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, valor que es superado doce veces más por el resultado obtenido en este trabajo. Mamindy-Pajany *et al.* (2009) encontraron un área superficial específica de $1.66 \pm 0.02 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para hematita comercial, dato que al ser comparado con el resultado para la presente investigación es dos veces menor. Los autores Martemianov *et al.* (2016), quienes utilizaron adsorbentes a base de hematita, registraron resultados para el área superficial específica de estos materiales de: 10.5, 12.1 y $13.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, datos similares al que se determinó para carbón activado en este trabajo, pero de dos a tres veces menores al resultado obtenido para área superficial específica de hematita de este estudio; estos mismos autores encontraron que cuando el tamaño de grano de la hematita aumenta, sus propiedades de adsorción de As disminuyen.

7.2 Punto de carga cero (pHpzc)

Una vez realizados los experimentos para la determinación del punto de carga cero, los datos obtenidos fueron analizados, y se puede concluir que la hematita presenta un pHpzc de aproximadamente 5.4 (Gráfico 1) y el carbón activado presenta un pHpzc de aproximadamente 4.3 (Gráfico 2). Esto indica que, bajo dichas condiciones de pH, estos materiales presentan una carga superficial neta de 0. Como se mencionó en la introducción, a un pH por debajo de los correspondientes pHpzc, la superficie tiende a cargarse positivamente facilitando la adsorción de aniones; por el contrario, cuando el pH de la solución es mayor al pHpzc obtenido para cada adsorbente, las superficies tenderán a cargarse negativamente, obstaculizando la adsorción de aniones. Rivera-Hernández (2011) obtuvo resultados similares en su estudio de la adsorción de As por arcillas rojas, determinando que el pHpzc para dicho material es de aproximadamente 4.6; es decir, al igual que en este estudio, el material analizado por dicho autor presenta una carga superficial neta de 0 (neutra) cuando el pH del medio es de 4.6. Otro resultado alto para el pHpzc de hematita fue el obtenido por Fuentes (2002), el cual fue de 8.4 y es superior al valor determinado para hematita en este estudio por aproximadamente 1.5 veces; en tanto Gimenez *et al.* (2007) obtuvieron un pHpzc de 6.7 para hematita natural proveniente del Cerro del Hierro, España, el cual es un dato alto a diferencia del dato que se obtuvo en este trabajo (5.4). Mamindy-Pajany *et al.* (2009) emplearon hematita para la remoción de As y obtuvieron para este material un pHpzc de 8.1

± 0.1 , valor que supera 1.5 veces más el valor obtenido para este trabajo. Para Hassan *et al.* (2014), quienes realizaron experimentos utilizando carbón activado pretratado con hidróxido de potasio y carbón activado pretratado con alginato de calcio, los pH_{pzc} fueron de 7.9 y 7.3, respectivamente. En el estudio de Pirlă *et al.* (2017), el carbón activado utilizado en su fase experimental mostró un pH_{pzc} de 4.4 ± 0.2 , el cual es un resultado notablemente similar al que se obtuvo en este trabajo.

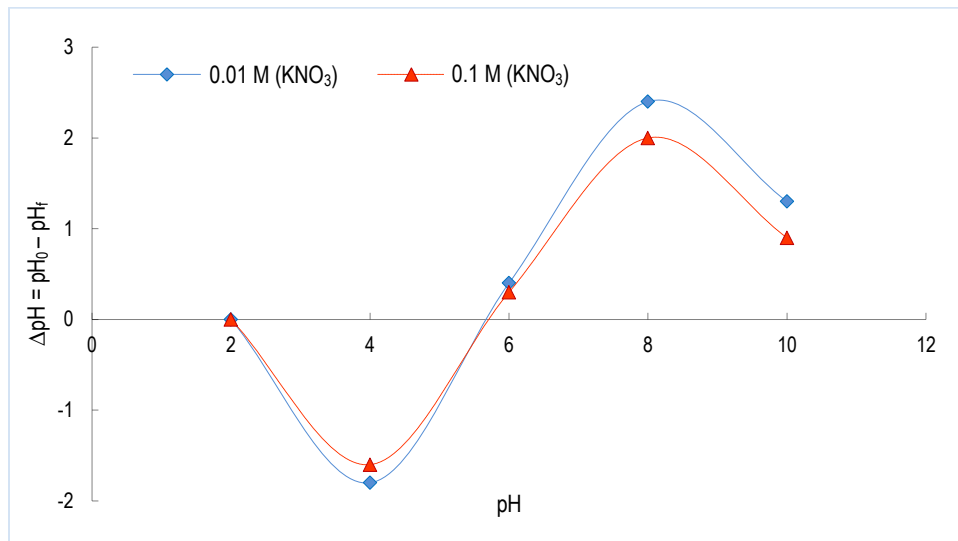


Gráfico 1. pH punto de carga cero (pHpzc) de hematita.

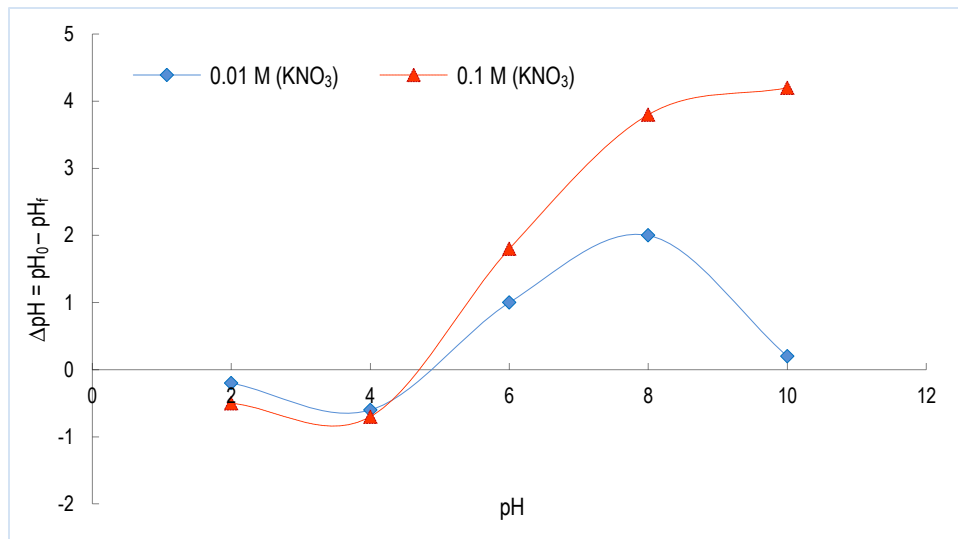


Gráfico 2. pH punto de carga cero (pHpzc) de carbón activado.

De acuerdo con la especiación de arsénico en agua, las especies de As cargadas negativamente predominan en un rango de pH de 2 a 12 (Smedley y Kinniburgh, 2002; Litter *et al.*, 2009; Mamindy-Pajany *et al.*, 2011; Rivera-Hernández, 2016). Dado que en este trabajo las variaciones de pH realizadas se encontraron entre 4 y 10, puede decirse que en teoría las especies en solución corresponden a arsénico cargado negativamente. Cuando el pH de la solución se encuentra por arriba del pH_{pzc} del adsorbente, la superficie del mismo se cargará negativamente, por lo que se esperaría que dicha superficie tuviera un efecto repelente hacia las especies de arsénico cargadas negativamente en el medio; los resultados de la adsorción de As(V) en hematita obtenidos en este trabajo, demuestra que esta teoría no se cumple, es decir, se obtuvo una mayor remoción de arsénico bajo condiciones de pH=4, esto es, a un pH mayor que el pH_{pzc} obtenido para hematita (2.8). Tales resultados se mostrarán a detalle en los siguientes apartados. Diversos autores han determinado que existe un efecto directo en la carga superficial neta de algunos óxidos de hierro causado por el alto contenido de SiO₂ principalmente, el cual se encuentra cargado negativamente ocasionando una disminución en la carga superficial neta de los óxidos de hierro, afectando directamente al pH_{pzc} (Meng y Letterman, 1993; Waseem *et al.*, 2010; Rivera-Hernández, 2011).

7.3 Adsorción de As(V) en hematita

7.3.1 Efecto del pH y concentración inicial

Es de suma importancia conocer el tiempo en el cual se alcanza el equilibrio entre el adsorbente y el adsorbato con el fin de determinar la capacidad de adsorción de As en hematita y definir el efecto del tiempo de contacto; para ello, se tomaron muestras de la disolución a diferentes tiempos (0, 15, 30, 60, 120, 180, 270, 360, 720 y 1440 min). Los experimentos se realizaron a diferentes concentraciones de As (0, 0.1, 0.5 1.0, 5.0, 10.0 mg L⁻¹) y condiciones de pH (4, 6, 8, 10) para evaluar el efecto de la concentración de As inicial y del pH, respectivamente, en el proceso de adsorción de As en hematita.

Se observó un rápido incremento en la adsorción de As para la mayoría de las concentraciones y niveles de pH durante los primeros minutos (aproximadamente 360 min) después de iniciado el proceso (gráficos 3 a 7), para continuar con una disminución gradual en la adsorción, la cual se atribuye a una saturación de los sitios activos presentes en la superficie de la hematita.

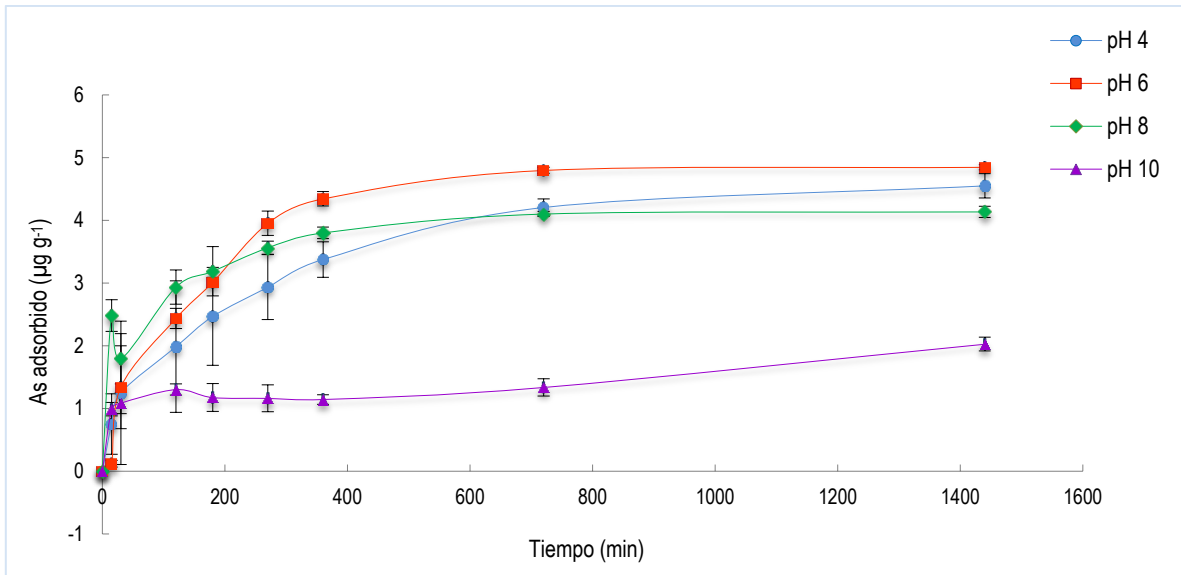


Gráfico 3. Cinética de adsorción de As(V) en hematita ($\mu\text{g g}^{-1}$) en el transcurso de 24 horas (tratamiento: 0.1 mgAs L^{-1} , 2.5 g de hematita, diferentes niveles de pH).

En el tratamiento de solución enriquecida con arsénico a 0.1 mgAs L^{-1} , se puede observar que la mayor adsorción de As(V) se presentó a pH 6 (Gráfico 3). Se adsorbieron $4.85 \mu\text{g As}$ por gramo de hematita; en cambio, al aumentar la concentración a 0.5 mgAs L^{-1} el proceso de adsorción tuvo mayor eficiencia a pH de 4, siendo removidos $21.44 \mu\text{g As}$ por gramo de hematita (gráfico 4).

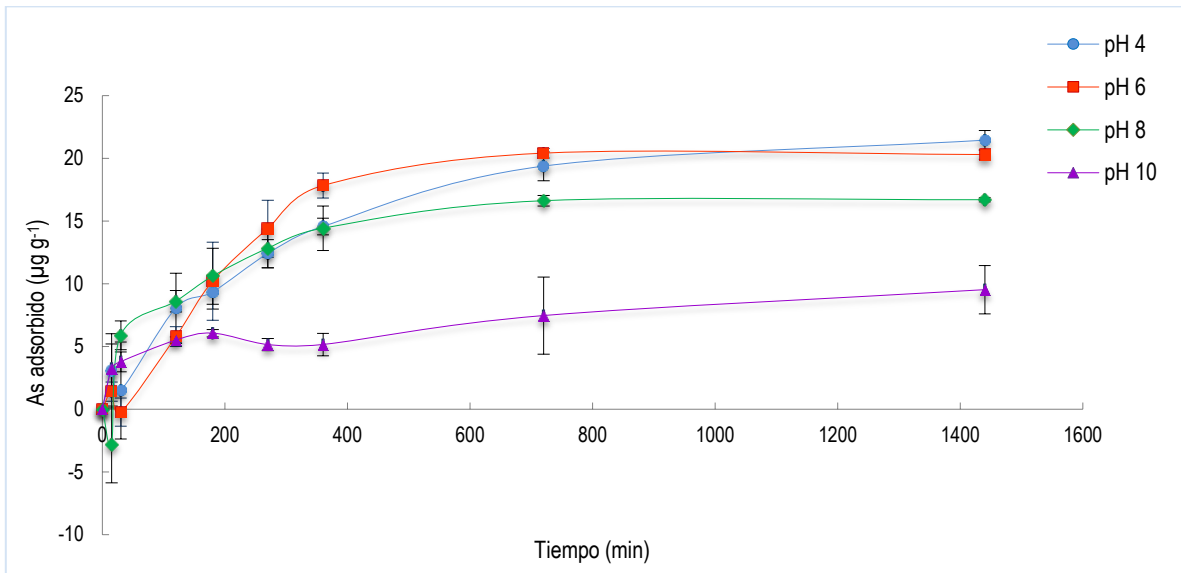


Gráfico 4. Cinética de adsorción de As(V) en hematita ($\mu\text{g g}^{-1}$) en el transcurso de 24 horas (tratamiento: 0.5 mgAs L^{-1} , 2.5 g de hematita, diferentes niveles de pH).

Un pH de 8 favoreció mayormente la adsorción de As(V) en el tratamiento de 1.0 mgAs L^{-1} , ya que se determinó que a este nivel de pH se presentó una mayor eficiencia en la remoción de As(V) en hematita, en comparación con el resto de los valores de pH estudiados (gráfico 5). Se removieron $44.45 \text{ } \mu\text{g As}$ por gramo de hematita.

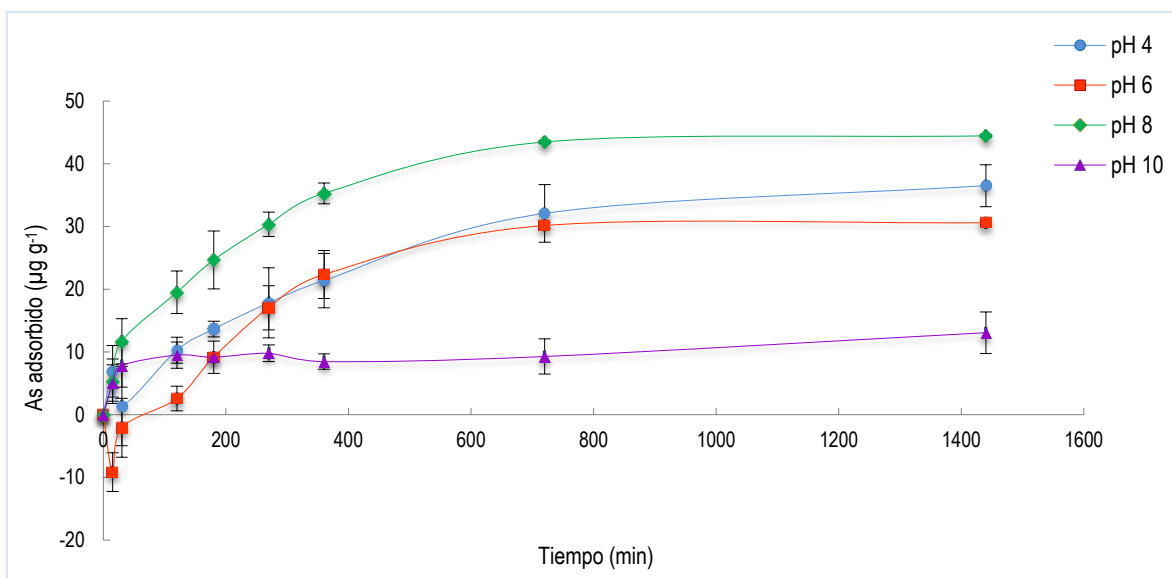


Gráfico 5. Cinética de adsorción de As(V) en hematita ($\mu\text{g g}^{-1}$) en el transcurso de 24 horas (tratamiento: 1.0 mgAs L^{-1} , 2.5 g de hematita, diferentes niveles de pH).

Para los tratamientos de 5.0 y 10.0 mgAs L^{-1} , se observó que el pH de 4 tuvo un efecto positivo en el proceso de adsorción, en comparación con el resto de los valores de pH estudiados; en el primer tratamiento (5.0 mgAs L^{-1}) fueron removidos $208.73 \text{ } \mu\text{g As}$ por gramo de hematita (gráfico 6). Para el segundo tratamiento (10.0 mgAs L^{-1}) se obtuvo la eliminación de $320.32 \text{ } \mu\text{g As}$ por gramo de hematita (gráfico 7). Los datos de μg de As(V) removidos por experimento, por pH y concentración inicial de As(V) se encuentran en el Anexo 3.

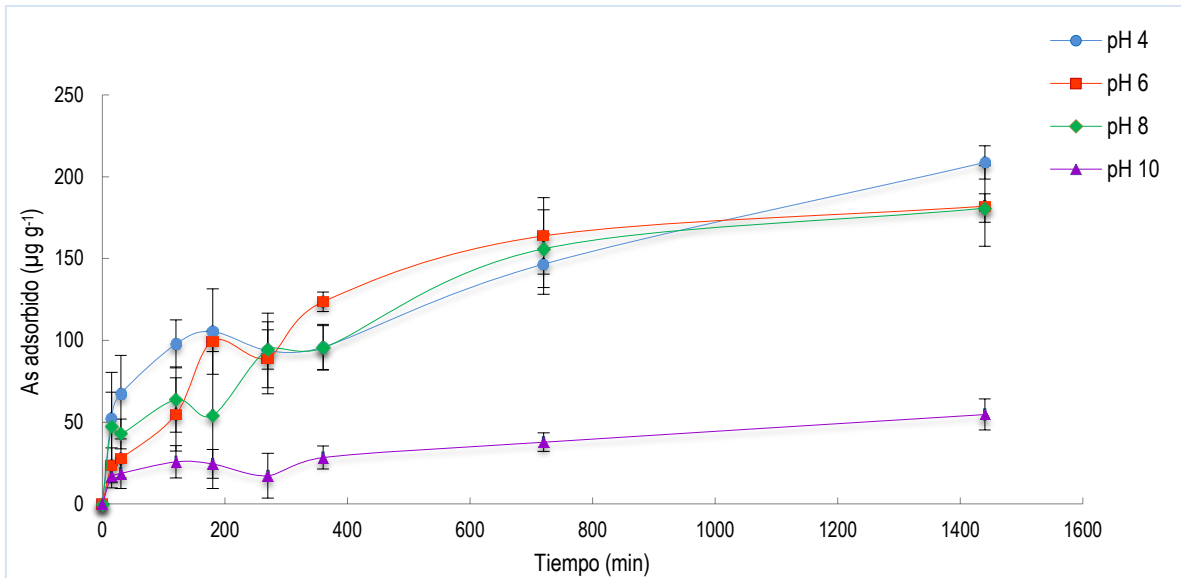


Gráfico 6. Cinética de adsorción de As(V) en hematita ($\mu\text{g g}^{-1}$) en el transcurso de 24 horas (tratamiento: 5.0 mgAs L^{-1} , 2.5 g de hematita, diferentes niveles de pH).

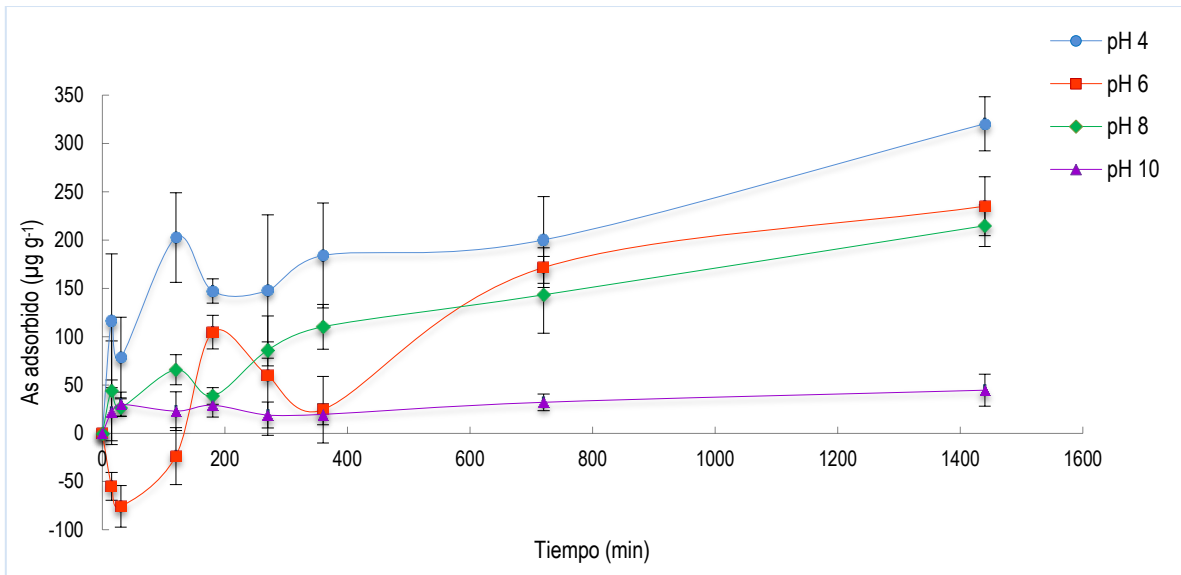


Gráfico 7. Cinética de adsorción de As(V) en hematita ($\mu\text{g g}^{-1}$) en el transcurso de 24 horas (tratamiento: 10.0 mgAs L^{-1} , 2.5 g de hematita, diferentes niveles de pH).

A partir de lo anteriormente mencionado, se puede concluir que en los tratamientos cuya concentración de As fue mayor, es decir, 5.0 mgAs L^{-1} y 10.0 mgAs L^{-1} , se presenta mayor adsorción a pH 4. Así mismo, bajo a esas concentraciones de arsénico, los gráficos 6 y 7 muestran diversas fluctuaciones, lo cual puede atribuirse a que se presentó no solamente adsorción, si no también desorción durante el experimento. Se observa en todos los casos, que, al aumentar la concentración de As, será mayor la cantidad de As removida por gramo de hematita. Aunado a ello, se puede

observar que cuando la concentración inicial de As es baja (0.1 mgAs L^{-1}) la adsorción tiene un mejor resultado a pH ligeramente ácido ($\text{pH}=6$); cuando la concentración de As es de 1.0 mgAs L^{-1} , la adsorción tiene mejor resultado a pH ligeramente básico ($\text{pH}=8$); en las tres concentraciones de As restantes (0.5 , 5.0 y 10.0 mgAs L^{-1}) la adsorción tuvo mejores resultados bajo nivel de pH ácido ($\text{pH}=4$). Se puede notar una diferencia en los resultados obtenidos en el tratamiento a pH 10, si se le compara con los resultados obtenidos para el resto de los niveles de pH estudiados; a dicho nivel de pH se obtuvieron los porcentajes de adsorción más bajos; para todas las concentraciones de arsénico probadas.

Altundoğan *et al.* (2000) realizaron una comparación del efecto del pH en la adsorción de As(III) y As(V) en lodos rojos resultantes de la producción de bauxita; como resultado obtuvieron que los iones de As(III) son removidos con mayor efectividad a $\text{pH}=9.5$; mientras que, para los iones de As(V) fue requerido el ajuste a pH ácido, ya que su mejor remoción se consiguió a $\text{pH}=3.2$, dato que fue superado por casi cuatro veces por el dato obtenido para la remoción de As(V) en hematita en este estudio, el cual fue de 98% a $\text{pH}=6$; al igual que en este estudio, al reducir el nivel de pH se logró una mayor remoción de As(V). Altundoğan *et al.* (2000), además determinaron que el equilibrio del proceso de adsorción se logró en un tiempo de 45 min para As(III) y 90 min para As(V); cabe mencionar que dichos autores emplearon una concentración inicial de As de $10,005 \mu\text{g L}^{-1}$ y 20 g L^{-1} de adsorbente, lo que demuestra que cuando la concentración del metaloide es significativamente baja en comparación con la cantidad de adsorbente, el equilibrio de la adsorción se obtiene en un periodo de tiempo notablemente corto.

Los autores Dixit y Hering (2003) realizaron experimentos para evaluar la adsorción de As(V) en magnetita y goetita bajo diferentes niveles de pH, obteniendo como resultado que ambos materiales adsorbentes tienen una mayor eficiencia en la remoción de arsénico a pH por debajo de 5; ambos autores aseguran que el pH es un factor que tiene gran influencia sobre el proceso de adsorción de este metaloide.

Gimenez *et al.* (2007) aseguran que el pH es una variable sumamente importante que debe ser considerada en este tipo de tratamientos ya que pudieron observar una tendencia de sus datos que mostraba una disminución en la remoción de As a pH alcalino y un aumento en la remoción del metaloide a pH ácido, dichos resultados son similares a los encontrados en este estudio; a su vez,

los autores pudieron concluir que la hematita posee afinidad con diversos metales y metaloides bajo un rango de pH mayor que para el resto de los minerales evaluados en su trabajo.

Mamindy-Pajany *et al.* (2009) determinaron que hematita puede remover mayor cantidad de As(V) cuando el pH del medio se encuentra entre 2 y 7 (hasta un 80 %); estos autores realizaron ensayos utilizando una concentración inicial de arsénico baja ($70 \mu\text{g L}^{-1}$) y una siete veces mayor ($500 \mu\text{g L}^{-1}$), logrando obtener como resultado que a concentraciones de arsénico bajas, hay una menor eficiencia de remoción en hematita a partir de un pH de 10, llegando a presentar una adsorción del 40 % a pH de 12; mientras que, cuando la concentración de arsénico es alta, se observa una disminución de la adsorción de As cuando el pH es mayor a 8, llegando a un valor de 30 % a pH de 12).

Aredes *et al.* (2012) encontraron que la hematita posee un 20% de eficiencia para remover arsénico en comparación con otros minerales de hierro (magnetita, goetita y laterita) cuando se utiliza en concentración de 5 g L^{-1} y un tiempo de reacción de 3 h. Para Valdivieso *et al.* (2013), la eficiencia de hematita para la remoción de Cr(VI) encontrada, fue de un 84.5% bajo un nivel de pH=2, dato que se asemeja a los resultados obtenidos para este trabajo, en donde la adsorción de As(V) se vio beneficiada por un nivel de pH ácido, logrando una eficiencia de remoción de hasta un 98%, caso muy similar al que se presentó en el estudio de Mamindy-Pajany *et al.* (2009), quienes obtuvieron una eficiencia del 80% en la remoción de As(V), a pH ácido (2-7) y concentraciones de hasta $500 \mu\text{g L}^{-1}$, tratamiento de As parecido al utilizado en este estudio.

En la tabla 3, se muestran los resultados obtenidos en los experimentos realizados, se pueden observar los porcentajes de arsénico removido por gramo de hematita, así como las desviaciones estándar para dichos porcentajes. Los mayores porcentajes de remoción de As(V) obtenidos fueron 98.0 ± 0.8 , 95.5 ± 3.4 , 95.0 ± 0.9 , 84.3 ± 11.4 y 65.1 ± 8.4 ; bajo niveles de pH ácido y ligeramente ácido. El porcentaje de adsorción más alto obtenido para los experimentos de adsorción en hematita, fue de 98.0 ± 0.8 (tratamiento 0.1 mgAs L^{-1} , pH=6); si el resultado es reportado en μgAs removido por g de hematita, la mayor cantidad de arsénico removida fue de $320.32 \mu\text{g}$ (tratamiento 0.1 mgAs L^{-1} , pH=4) (ver anexo 3). Es notable que cuando existe un aumento de As en solución, la cantidad de As removido también es mayor, sin embargo, cuando el pH es aumentado, no hay un incremento en la cantidad de As removida. Lo anterior puede deberse a que al aumentar el pH (incremento en la concentración de hidroxilos), aumenta la competencia entre los oxianiones de As y los hidroxilos presentes en la solución.

Tabla 3. Porcentaje de As(V) adsorbido sobre hematita bajo diferentes concentraciones iniciales y variación de pH.

Tratamiento:	Concentración de As inicial				
	0.1 mgAs L ⁻¹	0.5 mgAs L ⁻¹	1.0 mgAs L ⁻¹	5.0 mgAs L ⁻¹	10.0 mgAs L ⁻¹
pH	% de As(V) adsorbido				
4	93.1 ± 4.0	95.5 ± 3.4 ^a	87.7 ± 8.0	80.4 ± 3.9	55.5 ± 4.8
6	98.0 ± 0.8 ^a	94.2 ± 1.7	95.0 ± 0.9 ^a	84.3 ± 11.4	65.1 ± 8.4 ^a
8	95.8 ± 2.0	93.2 ± 0.9	94.6 ± 0.5	76.8 ± 3.7	42.1 ± 4.2
10	69.5 ± 3.8 ^a	65.2 ± 13.2 ^a	52.8 ± 13.4 ^a	37.6 ± 6.5	15.6 ± 5.8 ^a

^a Diferencias significativas (Kruskal-Wallis/Dunn's; $p \geq 0.05$).

Se observaron diferencias significativas para los niveles de pH 6 y 10 cuando las concentraciones de As(V) fueron de 0.1 mg L⁻¹, 1.0 mg L⁻¹ y 10.0 mg L⁻¹; cuando la concentración de As fue de 0.5 mg L⁻¹ a pH 4 y 10, cuando la concentración de As(V) fue de 5.0 mg L⁻¹ no se presentaron diferencias significativas entre los niveles de pH empleados. Dichas diferencias se obtuvieron mediante el uso del software GraphPad Prism 5.0 (La Jolla California USA, www.graphpad.com).

7.3.2 Cinética de adsorción de As(V) en hematita

En el presente trabajo, el tiempo del proceso de adsorción fue de 24 h, pero se observa un notorio aumento en la retención de As(V) en hematita en las primeras horas después de iniciarse el proceso (6 h) para la mayoría de los tratamientos estudiados.

Para Gimenez *et al.* (2007), el proceso de adsorción de As(III) y As(V) en hematita logró el equilibrio en poco menos de dos días (< 48 h). Por su parte, Aredes *et al.* (2012) determinaron una mayor eficiencia en la retención de As cuando el tiempo de reacción es de 3 h; caso similar ocurrió para los autores Martemianov *et al.* (2016), en cuyo trabajo la adsorción de As(III) en adsorbentes a base de hematita se vio beneficiada por el tiempo de reacción; ellos determinaron que el proceso de adsorción aumentó su eficiencia a medida que el tiempo del proceso fue aumentando. Como resultado, estos autores obtuvieron que la mayor retención de As se presentó en un periodo de 2.5 h. La variación entre los tiempos de mayor retención en los trabajos anteriores puede deberse tanto a las diferentes condiciones en las que se realizaron los experimentos (temperatura, pH, concentración inicial, dosis de sorbente), así como las especies químicas del As involucradas en los procesos y su afinidad con la hematita.

De los siete modelos cinéticos evaluados, los datos obtenidos en la mayoría de nuestros experimentos se ajustaron mejor al modelo de pseudo-segundo orden (Anexo 2; Tabla 4), con valores de R^2 que oscilan entre 0.8757 y 0.9990. No se observa un comportamiento claro sobre variación de los coeficientes de correlación de acuerdo con la concentración inicial de cada experimento: por el contrario, se observan valores de R^2 ligeramente menores cuando las soluciones son más ácidas, llegando a ajustarse mejor al modelo de segundo orden. Lo anterior indica que la presencia que protones genera un cambio en el comportamiento cinético del proceso de adsorción.

Tabla 4. Parámetros calculados por el modelo cinético de pseudo-segundo orden para la adsorción de As(V) en hematita a partir de una disolución acuosa. Diferentes concentraciones de As iniciales (0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0 mgAs L⁻¹), variaciones de pH (4, 6, 8 y 10) y temperatura constante de 25 °C.

	Modelo cinético de pseudo-segundo orden		
	k_2	q_e	R^2
0.1 mg As(V) L⁻¹			
pH 4	-0.9311	0.0088	0.9201
pH 6	-3.2599	0.0025	0.9389
pH 8	-2.2650	0.0044	0.9662
pH 10	-0.5629	0.0232	0.9487
0.5 mg As(V) L⁻¹			
pH 4	-0.2682	0.0267	0.8757
pH 6	-0.3599	0.0297	0.9569
pH 8	-0.3563	0.0295	0.9670
pH 10	-0.1163	0.1301	0.9726
1.0 mg As(V) L⁻¹			
pH 4	-0.0655	0.1318	0.9296
pH 6	-0.2154	0.0397	0.9481
pH 8	-0.1380	0.0635	0.9493
pH 10	-0.0840	0.2991	0.9842
5.0 mg As(V) L⁻¹			
pH 4	-0.0070	1.3395	0.9165
pH 6	-0.0116	0.8575	0.9536
pH 8	-0.0079	1.3847	0.9612
pH 10	-0.0119	2.2986	0.9920
10.0 mg As(V) L⁻¹			
pH 4	-0.0026	6.6082	0.9727
pH 6	-0.0036	3.76	0.9588
pH 8	-0.0029	7.4663	0.9886
pH 10	-0.0138	6.0381	0.9990

Para Gimenez *et al.* (2007), la ecuación que mejor describe el proceso de adsorción de As(III) y As(V) en hematita es la de pseudo-segundo orden, ecuación que ha sido utilizada ampliamente para describir los procesos de adsorción de diversos metales y metaloides en diferentes materiales adsorbentes (Ho y McKay, 1999; Martínez *et al.*, 2006). Martínez-Cabanas (2017) determinó que en materiales híbridos poliméricos/inorgánicos inmovilizados para la adsorción de As (con base de lodo rojo y magnetita sintética), los datos de cinética de adsorción de As se ajustan al modelo de pseudo-segundo orden; en cambio, en ese mismo estudio, se determinó que al utilizar materiales híbridos no inmovilizados, no fue posible que los datos obtenidos se ajustaran a un modelo de cinética, debido a que el proceso de adsorción en estos materiales ocurre con gran rapidez.

7.3.3 Determinación de la capacidad de adsorción de As(V) en hematita bajo diferentes condiciones de temperatura.

Para la determinación de la temperatura óptima para la adsorción de As(V) desde una disolución acuosa por hematita, fue evaluado el efecto de la temperatura en el proceso de adsorción bajo diferentes concentraciones iniciales de arsénico y al pH óptimo de 4. En el gráfico 8 se muestra la cantidad de As(V) adsorbido en hematita ($\mu\text{g g}^{-1}$) y el efecto de la temperatura sobre el proceso de adsorción; las temperaturas probadas fueron 12, 25 y 40 °C.

Las líneas de tendencia sugieren que la temperatura que permitió una mejor adsorción fue de 25 °C, ya que se removieron 320.32 μg de As por g de hematita; en cambio, cuando la temperatura disminuyó a 12 °C se removieron 84.54 $\mu\text{g g}^{-1}$ y cuando la temperatura más alta fue empleada, es decir, 40 °C, se removieron un total de 156.71 μg de arsénico por gramo de hematita. La temperatura de 25 °C permitió una mayor adsorción de As(V) en hematita para todos los tratamientos (0.1, 0.5, 1.0, 5.0 y 10.0 mgAs L^{-1}) comparado con el resto de las temperaturas probadas (12 y 40 °C); también puede notarse que, los resultados para las temperaturas 12 y 40 °C, en los tratamientos cuyas concentraciones de arsénico fueron 0.1, 0.5 y 1.0 mgAs L^{-1} , la variación de As(V) removido fue mínima, por lo que ambas líneas de tendencia se sobreponen.

En algunos adsorbentes utilizados ampliamente, se ha determinado que el empleo de altas temperaturas propicia el aumento de tamaño de poro y/o activación de la superficie del adsorbente (Kadirvelu *et al.*, 2001); en el caso de la hematita empleada para este trabajo, no sucede dicho fenómeno.

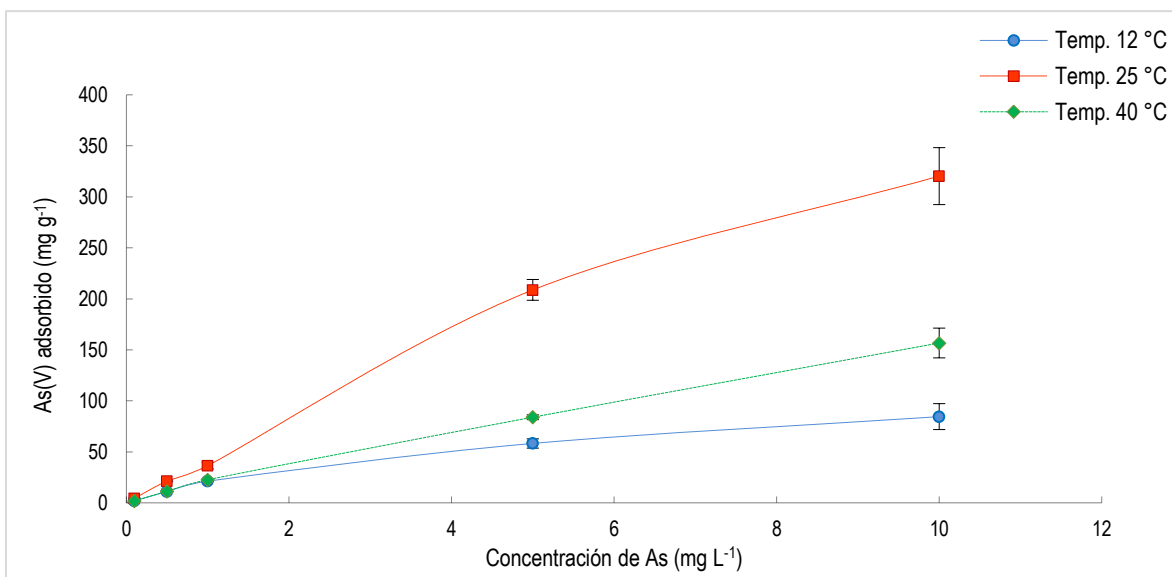


Gráfico 8. Efecto de la temperatura en la adsorción de As(V) en hematita a concentraciones de As iniciales (0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0 mg L⁻¹), 2.5 g de hematita, pH=4.

En términos de porcentaje de As removido, se presentan los resultados para la cantidad de arsénico removido por temperatura y concentración inicial de As empleados (Tabla 5). Se puede observar que los porcentajes de adsorción más altos se lograron a temperatura de 25 °C, seguidos por los porcentajes obtenidos para la temperatura de 40 °C; por último, mediante el empleo de la temperatura de 12 °C se lograron los porcentajes de adsorción más bajos. También se muestra que los tratamientos cuya concentración de arsénico era mayor (10.0 mg L⁻¹) los porcentajes de As(V) adsorbido fueron los más bajos en los tres experimentos a temperatura controlada.

Tabla 5. Porcentaje de As(V) adsorbido sobre hematita bajo diferentes concentraciones de As iniciales, variaciones de temperatura y pH=4.

Concentración (mg L ⁻¹)	Porcentajes		
	Temperatura		
	12 °C	25 °C	40 °C
0	0	0	0
0.1	75.9 ± 1.2 ^a	93.1 ± 4.0 ^a	84.0 ± 2.1
0.5	77.5 ± 1.2 ^b	95.5 ± 3.4 ^b	86.4 ± 2.8
1.0	74.0 ± 1.5	87.7 ± 8.0	87.6 ± 3.3
5.0	40.4 ± 3.1 ^c	80.4 ± 3.9 ^c	63.9 ± 1.9
10.0	28.8 ± 4.4 ^d	55.5 ± 4.8	58.5 ± 5.4 ^d

Letras iguales indican diferencias significativas (Kruskal-Wallis/Dunn's; $p \geq 0.05$).

Se observaron diferencias significativas para las temperaturas de 12 y 25 °C cuando las concentraciones de As(V) fueron de 0.1 mg L⁻¹, 0.5 mg L⁻¹ y 5.0 mg L⁻¹, cuando la concentración de As(V) fue de 10.0 mg L⁻¹ se presentaron diferencias significativas entre las temperaturas de 12 y 40 °C. Dichas diferencias se obtuvieron mediante el uso del software GraphPad Prism 5.0 (La Jolla California USA, www.graphpad.com).

Isotermas de adsorción de As(V) en hematita

Para establecer el tipo de proceso mediante el cual se lleva a cabo la adsorción de As(V) en hematita, fue requerido el empleo de los modelos de Langmuir y Freundlich (gráfico 9a y b, respectivamente).

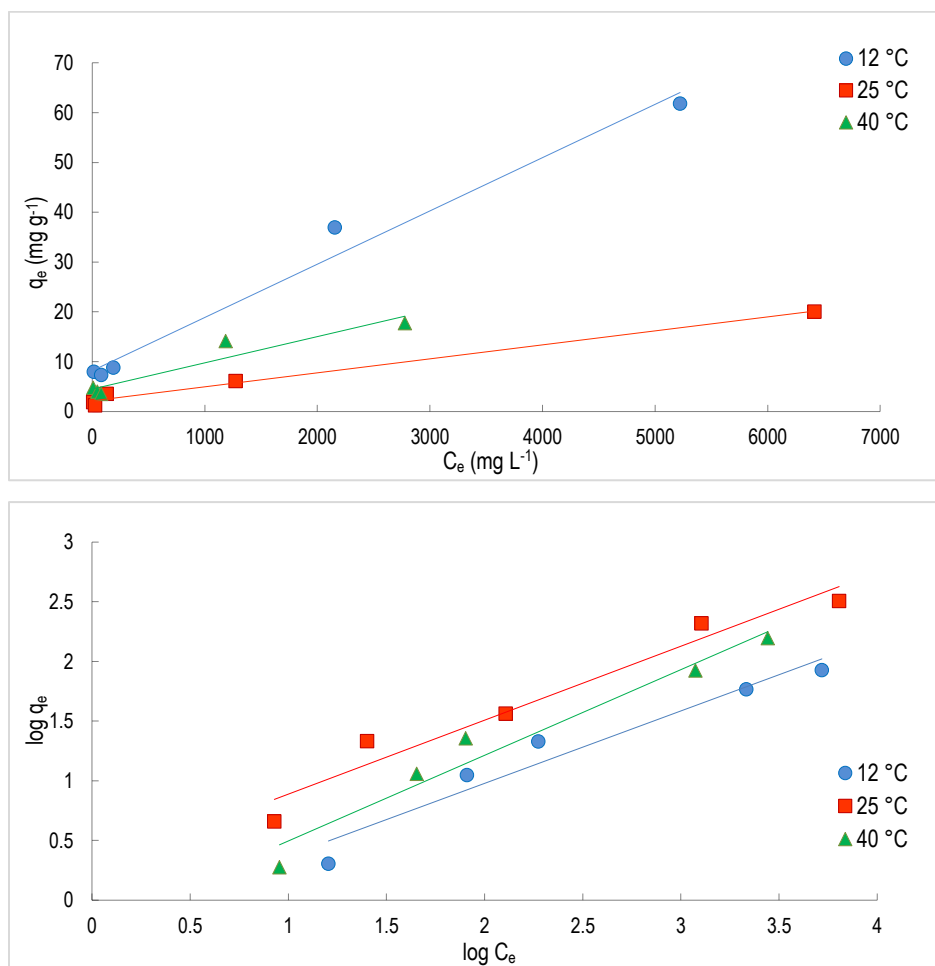


Gráfico 9. Isotermas de adsorción de Langmuir (a) y Freundlich (b) para la adsorción de As(V) en hematita. Diferentes concentraciones iniciales (0.1, 0.5, 1.0, 5.0 y 10.0 mgAs L⁻¹), 2.5 g de hematita y diferentes temperaturas (12, 25 y 40 °C) a pH=4.

En la tabla 6, se presentan los coeficientes de determinación (R^2) para cada temperatura de cada modelo. Observando que los datos experimentales para las temperaturas 12 y 25 °C tienden a ajustarse mejor al modelo descrito por Langmuir, con un coeficiente (R^2) de 0.9817 y 0.9904 respectivamente; los datos obtenidos para la temperatura 40 °C tuvieron un mejor ajuste al modelo descrito por Freundlich, cuyo coeficiente de determinación fue de 0.9584. Sin embargo, los coeficientes de determinación obtenidos para todas las temperaturas y para los dos modelos son considerados como valores altos, lo cual puede suponer que este comportamiento de los datos indica que ambos mecanismos de adsorción están presentes en el proceso de remoción de As; es decir, cuando la temperatura es ≤ 25 °C puede suponerse que la adsorción está sucediendo en monocapas y que los sitios de enlace en la superficie del absorbente se encuentran distribuidos de forma homogénea. En cambio, cuando la temperatura de reacción es > 25 y hasta 40 °C, la adsorción podría estar ocurriendo en una multicapa y se puede suponer que los sitios activos de la hematita a ese nivel de temperatura se distribuyen heterogéneamente.

Para Gimenez *et al.* (2007), quienes estudiaron la capacidad de adsorción de tres minerales: hematita, goetita y magnetita, bajo pH alcalino y temperatura de 25 °C, obtuvieron como resultado que los datos se ajustaron mejor al modelo de isoterma de Langmuir. Los autores Luo *et al.* (2012) observaron que los datos obtenidos para la adsorción de As(III) y As(V) en magnetita se ajustaron mejor al modelo de Langmuir obteniendo un valor para el coeficiente de determinación (R^2) mayor a 0.996 comparado con el valor de R^2 obtenida para el modelo de Freundlich el cual fue mayor a 0.930; mediante tales resultados pudieron concluir que el proceso de adsorción de arsénico se presenta en una monocapa sobre una superficie homogénea, bajo condiciones de pH=7 y temperatura de 25.5 ± 0.2 . Martínez-Cabanás (2017) obtuvo las isotermas de adsorción para un lodo rojo y magnetita sin inmovilizar, así como para materiales híbridos formados a partir de la inmovilización de ambos geomateriales; los datos obtenidos se ajustaron al modelo de Freundlich para todos estos materiales, bajo condiciones de pH menores a 7 y temperatura de 25 °C.

Los datos obtenidos para la capacidad máxima de adsorción de hematita (q_{max}) fueron de 357.14, 188.68 y 93.46 ($mg\ g^{-1}$) para las temperaturas de 25, 40 y 12 °C; es decir, a temperatura de 25 °C se obtuvo el valor mayor para q_{max} . En la tabla 6 se presentan los resultados obtenidos para los modelos de adsorción, Langmuir y Freundlich, para las temperaturas 12, 25 y 40 °C, utilizando 2.5 g de hematita a pH=4.

Tabla 6. Parámetros de las isotermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de As(V) en hematita desde una disolución acuosa (2.5 g hematita, pH=4). K_d (mg L^{-1}), q_{max} (mg g^{-1}), $1/n$ (adimensional), k_f (mg L^{-1}).

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Langmuir			Freundlich		
	K_d	q_{max}	R^2	$1/n$	K_f	R^2
12	759.9720	93.4579	0.9817	0.6065	0.5837	0.9428
25	761.7143	357.1429	0.9904	0.6199	1.8544	0.9543
40	850.0377	188.6792	0.9089	0.7173	1.6611	0.9584

Existen diversos estudios sobre la adsorción de metales y metaloides en geomateriales; sin embargo, es difícil establecer una comparación entre ellos, debido a que en la mayoría de los casos las condiciones experimentales (pH, temperatura, concentración inicial del metal o metaloide y el peso del mineral adsorbente) o las propiedades fisicoquímicas del adsorbente (por ejemplo la afinidad química entre el adsorbente y el adsorbato y el área superficial específica del adsorbente) son diferentes. Sin embargo, en la tabla 7 se muestran los valores de q_{max} para algunos geomateriales en la remoción de As(III) y As(V) reportados por diversos autores.

Para Ghosh *et al.* (2001), quienes realizaron experimentos con ferrihidrita en la adsorción de As(V), el valor obtenido para q_{max} fue de 0.25 mg g^{-1} bajo condiciones similares a las que se emplearon en este estudio (pH=4.6 y temperatura de $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Lenoble *et al.* (2002) evaluaron la capacidad máxima de adsorción del mineral goetita en la remoción de As(III) y As(V) obteniendo como resultados los valores 22 y 5 mg g^{-1} , respectivamente, valores que son sobrepasados 15 y 70 veces por el valor obtenido para hematita en este estudio. Los autores Thirunavukkarasu *et al.* (2003) utilizaron hidróxido férrico granular en la remoción de As(III) y As(V) y obtuvieron valores de q_{max} de 0.11 y 0.16 mg g^{-1} , respectivamente; estos valores son superados 2200 veces aproximadamente por el que se obtuvo en este estudio para hematita (357.14 mg g^{-1}).

Para Lafferty y Loeppert (2005) los valores obtenidos para goetita y ferrihidrita en la adsorción de As(V) fueron de 442.8 y 68.75 mg g^{-1} respectivamente, el primer valor supera por 88.66 el valor obtenido en este estudio; el segundo valor obtenido por estos autores es superado por el que se obtuvo en este estudio por aproximadamente 4.5 veces; al igual que en este trabajo, Lafferty y Loeppert (2005) evaluaron la eficiencia de dos minerales de hierro anteriormente mencionados y los resultados más favorables se obtuvieron bajo condiciones de pH=7 y temperatura de $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Masue *et al.* (2007) obtuvieron un valor de q_{\max} de 67 para hidróxido de Al/Fe bajo condiciones de pH ligeramente ácidas y temperatura ambiente, dicho valor es rebasado 4 veces por el que se obtuvo para este estudio. Los autores Ramesh *et al.* (2007), quienes emplearon montmorillonita con Al/Fe como adsorbente en la remoción de As(V), obtuvieron un valor de q_{\max} de 21.23 mg g⁻¹, bajo condiciones de pH y temperatura similares a las empleadas en este estudio; este valor, se encuentra por debajo del valor obtenido para q_{\max} en este estudio, el cual es 16 veces mayor al obtenido por Ramesh *et al.* (2007); estos mismos autores, estudiaron la remoción de As(III) con el mismo adsorbente anteriormente mencionado y en un ambiente ligeramente básico, consiguiendo como resultado un valor de q_{\max} de 19.11 mg g⁻¹, valor que es 18 veces menor al que se obtuvo en este trabajo de investigación.

Tang *et al.* (2011), realizaron experimentos con nanopartículas de hematita (α -Fe₂O₃) para remover As(III) y As(V), obteniendo valores de q_{\max} de 95 y 47 mg g⁻¹ respectivamente, a una temperatura de 25 °C y pH neutro; estos valores se encuentran por debajo del valor obtenido para la hematita pulverizada de este trabajo (2.5 y 6.5 veces aproximadamente).

Para magnetita, los autores Luo *et al.* (2012) determinaron valores de q_{\max} de 14.04 mg g⁻¹, en la remoción de As(III) y 12.22 mg g⁻¹, en la remoción de As(V); ambos procesos bajo condiciones de temperatura de 25.5 ± 0.2 °C, condición similar a la de este estudio; se observa una notable diferencia entre dichos resultados y el obtenido en este estudio, es decir, el valor obtenido en este estudio, es 24 veces mayor a los datos obtenidos por Luo *et al.* (2012).

Rivera-Hernández y Green-Ruiz (2014) trabajaron con arcillas rojas para la remoción de As(III). El dato más alto de q_{\max} obtenido por ellos fue de 0.585 mg g⁻¹, a temperatura de 40 °C, dato que es notablemente menor (609 veces menor) al obtenido en este estudio (357.14). Los autores He *et al.* (2016) realizaron la evaluación de un compuesto goetita-quitosano para remover As(III) y As(V), obteniendo valores para q_{\max} de 8.46 mg g⁻¹ y 11.31 mg g⁻¹, respectivamente, a pH ligeramente ácido (5) y temperatura de 25 °C. Dichos valores son significativamente bajos comparados con el q_{\max} obtenido en este estudio para hematita.

Tabla 7. Geomateriales empleados para la remoción de As(III) y As(V).

Geomaterial	q_{\max} (mg g ⁻¹)	pH	Temperatura (°C)	Referencia
As(III)				
Goetita	22	9	22	Lenoble <i>et al.</i> (2002)
Hidróxido férrico granular	0.11	7.6	22 ± 1	Thirunavukkarasu <i>et al.</i> (2003)
Montmorillonita con Al/Fe	19.11	9	30 ± 1	Ramesh <i>et al.</i> (2007)
Nanopartículas de hematita	95	7	25	Tang <i>et al.</i> (2011)
Magnetita	14.04	7	25.5 ± 0.2	Luo <i>et al.</i> (2012)
Arcillas rojas	0.233	10	10	Rivera-Hernández y Green-Ruiz (2014)
	0.292	10	25	Rivera-Hernández y Green-Ruiz (2014)
	0.585	10	40	Rivera-Hernández y Green-Ruiz (2014)
Goetita-quitosano	8.46	5	25	He <i>et al.</i> (2016)
As(V)				
Ferrihidrita	0.25	4.6	25	Ghosh <i>et al.</i> (2001)
Goetita	5	9	22	Lenoble <i>et al.</i> (2002)
Hidróxido férrico granular	0.16	7.6	22 ± 1	Thirunavukkarasu <i>et al.</i> (2003)
Goetita	442.8	7	25	Lafferty y Loeppert (2005)
Ferrihidrita	68.75	7	25	Lafferty y Loeppert (2005)
Hidróxido Al/Fe	67	5	25	Masue <i>et al.</i> (2007)
Montmorillonita con Al/Fe	21.23	4	30 ± 1	Ramesh <i>et al.</i> (2007)
Nanopartículas de hematita	47	7	25	Tang <i>et al.</i> (2011)
Magnetita	12.22	7	25.5 ± 0.2	Luo <i>et al.</i> (2012)
Goetita-quitosano	11.31	5	25	He <i>et al.</i> (2016)
Hematita	357.14	4	25	Este estudio

Se llevó a cabo la aplicación de las ecuaciones 12 y 13, así como del gráfico 10 para la determinación de diversos parámetros termodinámicos (ΔG° , ΔS° y ΔH°) con el propósito de definir la naturaleza del proceso de adsorción de este trabajo. En la tabla 8 se muestran los valores de energía libre de Gibbs, entropía y entalpía y se observa que los valores ΔG° y ΔH° son negativos; mientras que el valor para ΔS° fue positivo. El valor negativo de ΔG° significa que la adsorción de As(V) en hematita es un proceso espontáneo, es decir, que no es necesario aplicar energía para que sea llevado a cabo; en tanto el valor negativo obtenido para ΔH° indica que la adsorción se trata de un proceso exotérmico, es decir, que existe una liberación de calor. El valor de ΔS° calculado, fue positivo, lo que sugiere un incremento en la entropía del sistema, y, por lo tanto, una mayor

dispersión de la energía (incremento de aleatoriedad en la interacción sorbente/sorbato). Se puede observar una similitud en el comportamiento del sistema con el obtenido por Banerjee *et al.* (2008) en cuya investigación de la remoción de As(V) en hidróxido férrico granular, determinaron valores para los parámetros termodinámicos ΔG° (KJ mol⁻¹) = -11.37 (20 °C), -13.38 (30 °C), -15.28 (40 °C); ΔH° = 45.94; lo cual indica que este proceso es espontáneo y que a su vez es endotérmico, caso contrario al proceso de remoción de As(V) en hematita realizado en este trabajo, ya que, como se ha mencionado anteriormente, en nuestro estudio este es un proceso exotérmico. Estos autores no reportaron el valor del diferencial de la entropía (ΔS°); sin embargo, se pudo calcular con los datos de K_d y temperatura reportados, dando como resultado un valor de 195.7 J mol⁻¹. Por su parte, los autores Yazdani *et al.* (2016), evaluaron la capacidad de dos muestras de feldespato para la remoción de As(V) y obtuvieron valores para ΔG° (KJ mol⁻¹) de 1.07, -0.66 y -3.32, para las temperaturas 15, 25 y 35 °C respectivamente; demostrando que, al emplear las temperaturas más altas el proceso sucede espontáneamente. Además obtuvieron valores para ΔS° y ΔH° de 170 (J mol⁻¹) y 50 (KJ mol⁻¹), respectivamente. El valor positivo para ΔH° indica la naturaleza endotérmica del sistema, caso contrario a la adsorción de As(V) en este estudio, el cual demostró ser un proceso que no requiere la aplicación de energía para llevarse a cabo. En lo que respecta a la entropía, tanto para dicho estudio con feldespato como el de Banerjee *et al.* (2008) con hidróxido férrico granular, el valor de ΔS° es aproximadamente tres veces mayor al que se obtuvo para este estudio, lo cual nos da una idea de que existe una mayor dispersión de la energía en el proceso de remoción de As(V) en feldespatos y en la hematita granular a diferencia de la hematita como polvo fino.

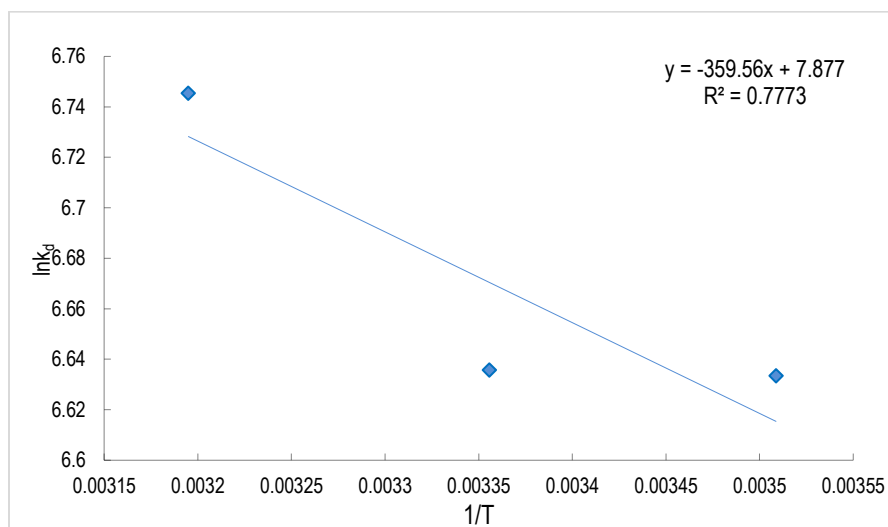


Gráfico 10. $\ln K_d$ vs $1/T$ para la estimación de parámetros termodinámicos para la adsorción de As(V) en hematita.

Tabla 8. Parámetros termodinámicos para la adsorción de As(V) por hematita.

Temperatura (°C)	Parámetros termodinámicos		
	ΔG° (KJ/mol)	ΔS° (J/mol K)	ΔH° (KJ/mol)
12	-15.72	65.49	-2.99
25	-16.44		
40	-17.55		

7.4 Adsorción de As(V) en carbón activado

7.4.1 Efecto del pH y concentración inicial

Al igual que en los experimentos de adsorción en hematita, la metodología seguida para los experimentos de adsorción en carbón activado fue la misma; es decir, después de ser preparadas las soluciones enriquecidas con arsénico, se agregó carbón activado molido y se mantuvo en agitación y temperatura constantes; posteriormente, se realizó la toma de muestras de la disolución a diferentes tiempos (0, 15, 30, 60, 120, 180, 270, 360, 720 y 1440 min). Las soluciones fueron preparadas a diferentes concentraciones de As (0, 0.1, 0.5 1.0, 5.0, 10.0 mg L⁻¹) y condiciones de pH (4, 6, 8, 10), para evaluar el efecto de la concentración de As inicial y del pH, respectivamente, en el proceso de adsorción de As en carbón activado. Hemos visto con anterioridad que la adsorción de As en hematita presentó una eficiencia de casi el 100%; en el caso de la adsorción en carbón activado los resultados han sido considerados como *no favorables* debido a que, en todos tratamientos estudiados, se observó que caso contrario a la adsorción, se presentó la desorción de arsénico hacia el medio, por lo que puede considerarse que dicho elemento formaba parte de la composición original del carbón activado utilizado. A continuación, se presentan los gráficos obtenidos a partir del análisis de arsénico en muestras de los experimentos de adsorción de As(V) en carbón activado a diferentes valores de pH (4, 6, 8 y 10) y temperatura constante (25 °C) (gráficos 11 al 15).

En el gráfico 11, se puede observar que en todos los tratamientos la tendencia de los datos es similar entre ellos, ya que todos ellos se posicionan por debajo del eje horizontal, con esto, se puede deducir que no se presentó adsorción a lo largo de los cuatro experimentos realizados; de esta manera puede suponerse que ocurrió una desorción de arsénico por parte del carbón activado hacia el medio acuoso. Los autores Gallios *et al.* (2017) utilizaron carbón activado para remover As(V) de

un medio acuoso, concluyendo que dicho material requiere de un pretratamiento de diferentes metales (Fe, Cu y/o Mn), para aumentar su capacidad de adsorción; mediante esto, lograron aumentar cuatro veces más la capacidad de adsorción del carbón activado, a diferencia de la capacidad de adsorción mostrada por dicho material sin un tratamiento previo; cabe mencionar que este aumento en su capacidad de adsorción mediante el tratamiento previo con metales, no favoreció el incremento del área superficial específica para este material.

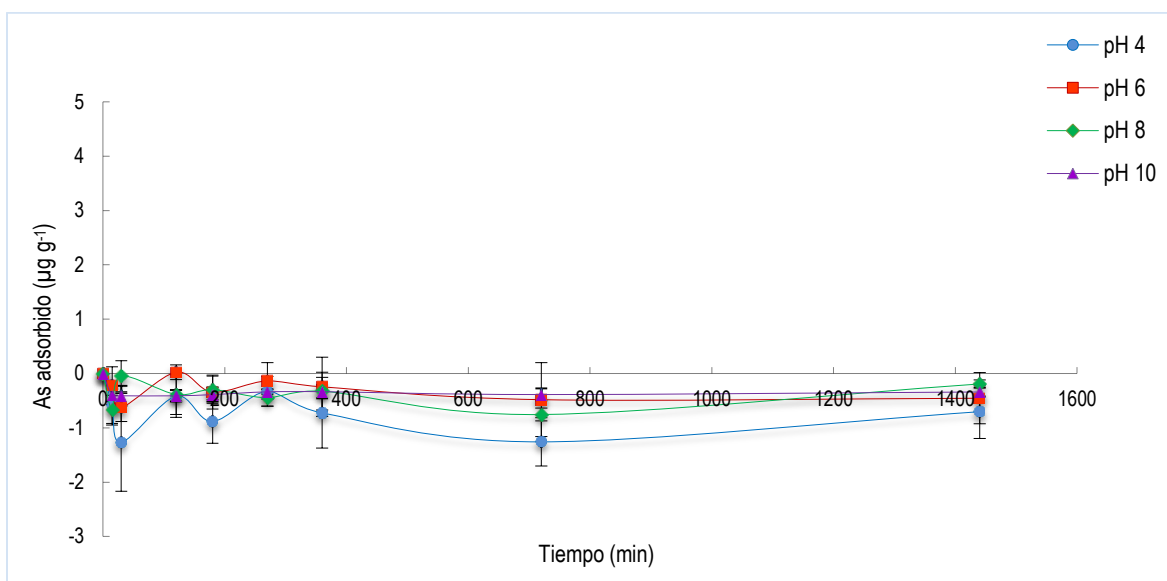


Gráfico 11. Cinética de adsorción de As(V) en carbón activado ($\mu\text{g g}^{-1}$) en el transcurso de 24 horas (tratamiento: 0.1 mgAs L^{-1} , 2.5 g de carbón activado, diferentes niveles de pH).

Tanto en el gráfico 11 como en el gráfico 15 se muestra que la línea que corresponde a los experimentos realizados a $\text{pH}=4$ baja más que el resto de los tratamientos, por lo que puede asumirse que el pH ácido influyó para que se presentara la desorción de arsénico hacia el medio. En ambos gráficos, el comportamiento de la desorción en función del pH fue similar, ya que se observó que hubo mayor desorción a pH 4, seguido del pH 6 y continuando con el pH 10 y 8. En los gráficos 12, 13 y 14, se puede notar que, al finalizar el tiempo del proceso de adsorción, es decir al terminar las 24 horas, se presentó una ligera adsorción a pH 4, 10 y 6. Debido a que el comportamiento de las muestras para todos los experimentos realizados fue similar o igual, fue descartada la continuación de la experimentación, es decir, los ensayos con variaciones de temperatura.

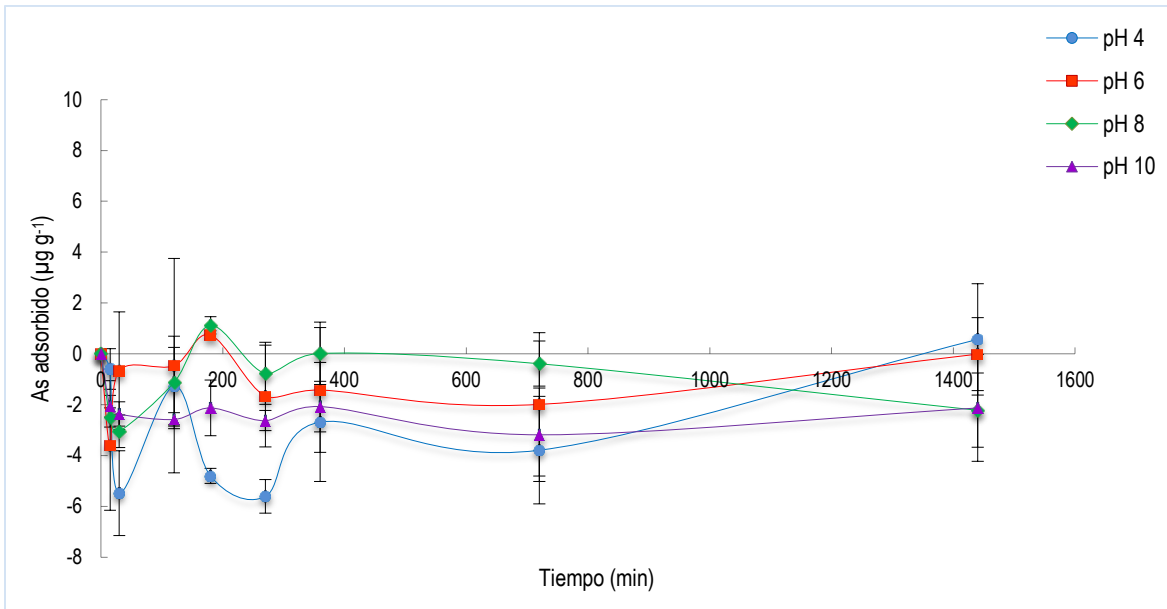


Gráfico 12. Cinética de adsorción de As(V) en carbón activado ($\mu\text{g g}^{-1}$) en el transcurso de 24 horas (tratamiento: 0.5 mgAs L^{-1} , 2.5 g de carbón activado, diferentes niveles de pH).

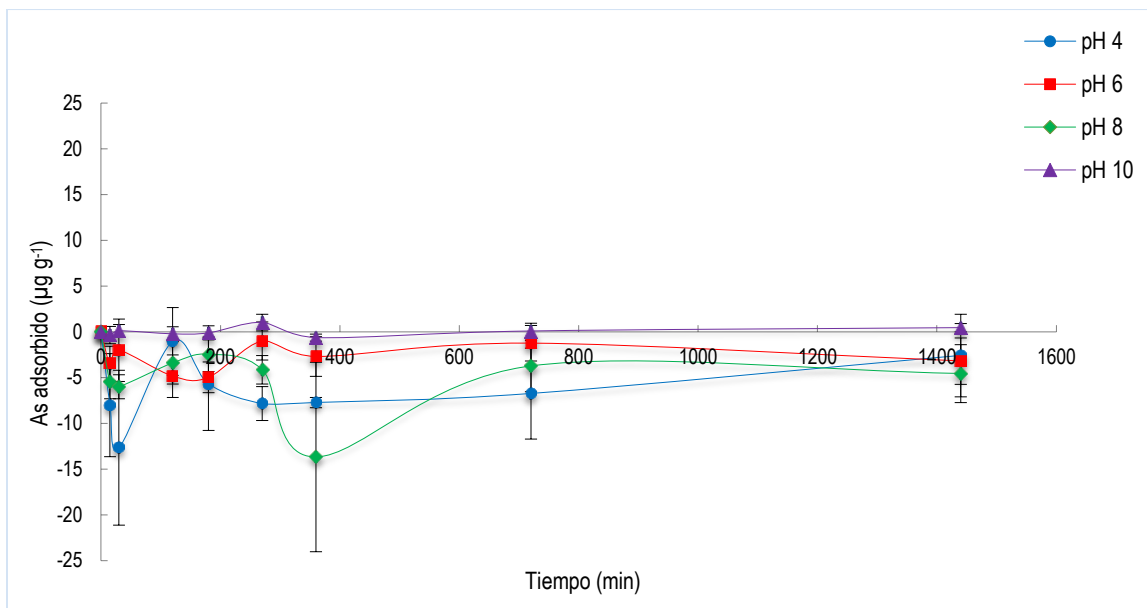


Gráfico 13. Cinética de adsorción de As(V) en carbón activado ($\mu\text{g g}^{-1}$) en el transcurso de 24 horas (tratamiento: 1.0 mgAs L^{-1} , 2.5 g de carbón activado, diferentes niveles de pH).

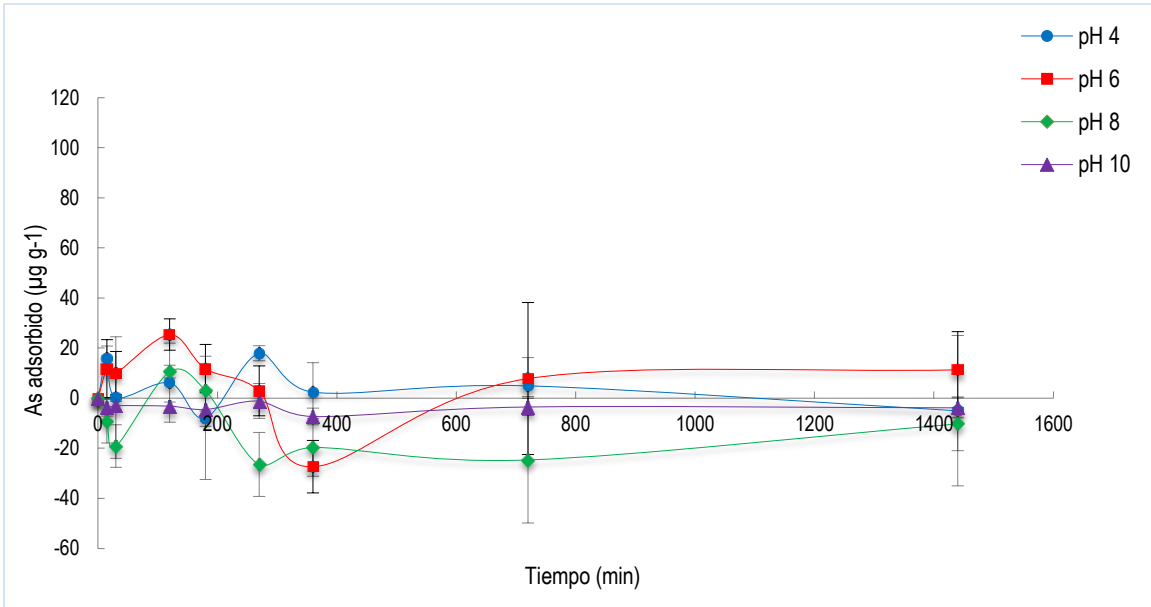


Gráfico 14. Cinética de adsorción de As(V) en carbón activado ($\mu\text{g g}^{-1}$) en el transcurso de 24 horas (tratamiento: 5.0 mgAs L⁻¹, 2.5 g de carbón activado, diferentes niveles de pH).

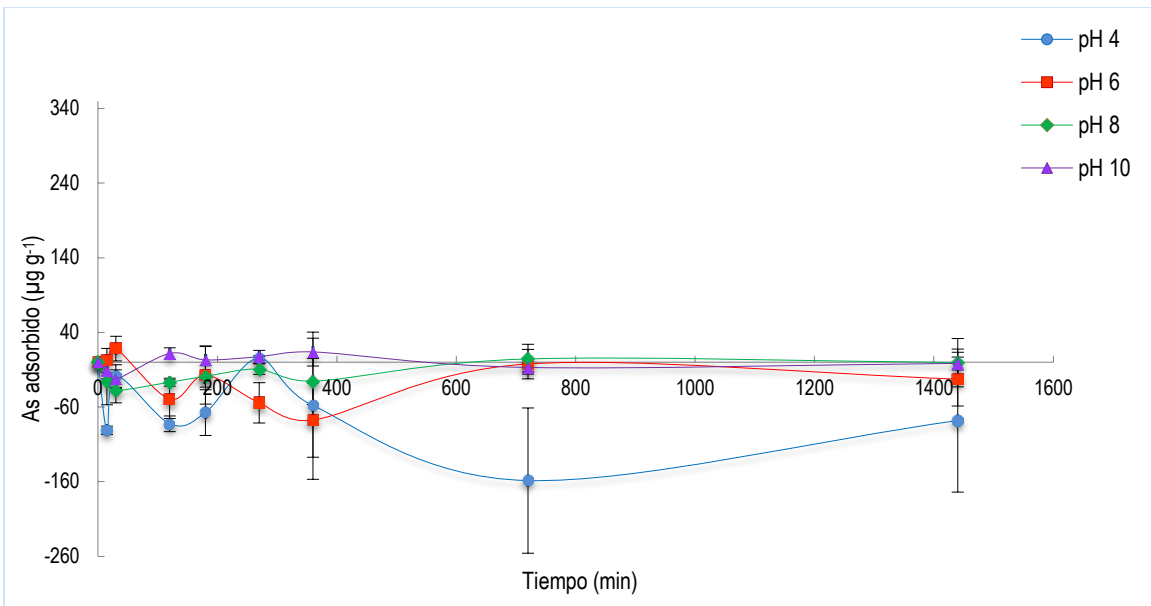


Gráfico 15. Cinética de adsorción de As(V) en carbón activado ($\mu\text{g g}^{-1}$) en el transcurso de 24 horas (tratamiento: 10.0 mgAs L⁻¹, 2.5 g de carbón activado, diferentes niveles de pH).

8. Conclusiones

El diámetro de poro de la hematita (85.68 Å) fue mayor que el observado para el carbón activado (27.36 Å); mientras que el área superficial de dicho mineral (4.835 m² g⁻¹) fue menor que el del carbón activado (93.475 m² g⁻¹). Además, el punto de carga cero (pHpzc) para hematita se presentó a pH de 2.8 y para carbón activado a pH de 4.6.

En los tratamientos de hematita, se observó un aumento de la adsorción de As(V) en las primeras 6 horas del proceso, para la mayoría de las concentraciones empleadas y pH evaluados. El pH que favoreció la adsorción de As(V) en hematita fue de 4 para la mayoría de las concentraciones iniciales de As (0.5, 5.0 y 10.0 mg L⁻¹). Se observó una menor adsorción de arsénico a pH=10 para todas las concentraciones utilizadas.

La capacidad de adsorción de As(V) a bajas concentraciones iniciales (0.1 mg L⁻¹) fue mayor a pH=6 (4.85 µg g⁻¹); al aumentar dichas concentraciones iniciales (0.5 mg L⁻¹) el pH que favoreció la adsorción fue de 4 (21.44 µg g⁻¹); a concentraciones iniciales un poco más altas (1.0 mg L⁻¹) la adsorción fue mayor a pH=8 (44.45 µg g⁻¹); para las concentraciones iniciales de As más altas utilizadas en este trabajo (5.0 y 10.0 mg L⁻¹) se observó una mayor adsorción a pH=4 (208.73 y 320.32 µg g⁻¹).

Los datos experimentales se ajustaron en su mayoría al modelo cinético de pseudo-segundo orden y además algunos de ellos pudieron ajustarse al modelo de segundo orden, principalmente al disminuir el pH.

El porcentaje de remoción de As(V) fue inversamente proporcional al aumento de la concentración inicial de arsénico; observando un porcentaje de remoción del 98% a concentración inicial de arsénico baja (0.1 mg L⁻¹), hasta 15.6% a concentración inicial de arsénico alta (10.0 mg L⁻¹). Al mismo tiempo, se observó que los porcentajes de remoción más bajo se obtuvieron a pH=10 para todas las concentraciones empleadas.

Se observó un efecto significativo de la temperatura sobre la capacidad de adsorción de As(V) en hematita. El porcentaje de adsorción más alto se obtuvo a 25 °C (95.51%); cuando la temperatura aumentó a 40 °C el porcentaje de adsorción más alto obtenido fue de 87.64% y al emplear la temperatura más baja (12 °C), se observó un porcentaje de adsorción de hasta un 77.46%. Los

porcentajes de adsorción más bajos se observaron a concentraciones iniciales de arsénico altas (10.0 mg L^{-1}) para todas las temperaturas probadas (12, 25 y $40 \text{ }^\circ\text{C}$).

De acuerdo con los coeficientes de determinación obtenidos, los dos modelos isotérmicos utilizados (Langmuir y Freundlich) podrían explicar el proceso de adsorción de As(V) en hematita, es decir, que la adsorción puede estar siendo llevada a cabo tanto en una monocapa como en capas múltiples.

Diversos autores han obtenido valores de q_{max} para diferentes geomateriales utilizados en la remoción de As(V); a excepción de goetita (442.8 mg g^{-1}), materiales como ferrihidrita, hidróxido de Al/Fe, nanopartículas de hematita y montmorillonita con Al/Fe, poseen valores de q_{max} menores al obtenido para la hematita utilizada en este trabajo, el cual fue de 357.14 mg g^{-1} .

Se obtuvieron valores negativos para los parámetros termodinámicos ΔG° y ΔH° para el proceso de adsorción de As(V) por hematita, lo que indica que el proceso es de naturaleza espontánea y exotérmica. Por el contrario, el valor de ΔS° calculado, fue positivo, lo que sugiere un incremento en la entropía del sistema, y, por lo tanto, un mayor desorden en el sistema (incremento de aleatoriedad en la interacción sorbente/sorbato).

En la presente tesis se han citado diversas investigaciones sobre el uso de agentes adsorbentes para la remoción de As(V) y se observó que algunos de ellos pueden ser considerados como adecuados para la remoción de arsénico por el porcentaje removido presentado, tal es el caso de los óxidos de hierro, goetita, laterita, entre otros, los cuales presentan porcentajes de adsorción similares al que se obtuvo en este estudio para hematita, el cual fue de 95.51%; concluyendo que, la hematita utilizada en este trabajo es apta para su utilización como una alternativa para el tratamiento de agua contaminada con As(V).

Se realizaron experimentos para evaluar la capacidad de remoción de As(V) en carbón activado, considerando los resultados como no favorables debido a la desorción presentada por el carbón activado utilizado hacia el medio; es decir, ocurrió lo contrario a los objetivos planteados para este trabajo, por lo que se descartó dar seguimiento a los experimentos con variación de temperatura. Se recomienda realizar un estudio detallado que permita conocer la estructura y composición química de la superficie del carbón activado, de tal manera que, a partir de un proceso de pre-tratamiento, dicha superficie y su interacción con el As en solución sea beneficiada.

9. Literatura citada

Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR). 2007. Resumen de Salud Pública Arsénico. División de Toxicología y Medicina Ambiental.

Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR) Estudios de Caso en Medicina Ambiental (CSEM). 2009. La toxicidad del arsénico. Pp. 11-19.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2009. Toxicological profile for arsenic. Draft for Public Comment. Atlanta: US Department of Health and Human Services (DHHS). URL: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp2.html>.

Aguilar-Carrillo, J., Garrido, F., Barrios, L. y García-González, M. 2006. Sorption of As, Cd and Tl as influenced by industrial by products applied to an acidic soil: equilibrium and kinetic experiments. *Chemosphere*, 65(11), 2377-2387.

Altundoğan, H. S., Altundoğan, S., Tümen, F. y Bildik, M. 2000. Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud. *Waste Management*, 20(8), 761-767.

Anastopoulos, I., Karamesouti, M., Mitropoulos, A. C. y Kyzas, G. Z. 2017. A review for coffee adsorbents. *Journal of Molecular Liquids*, 229, 555-565.

Anderson, M. A., Ferguson, J. F. y Gavis, J. 1976. Arsenate adsorption on amorphous aluminium hydroxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 54(3), 391-399.

Apak, R. 2002. Adsorption of heavy metal ions on soil surfaces and similar substances. En: Hubbard, A. T. (Ed.). *Encyclopedia of surface and colloid science*. Marcel Dekker, New York, pp. 385-417.

Arai, Y., Sparks, D. L. y Davis, J. A. 2004. Effects of dissolved carbonate on arsenate adsorption and surface speciation at the hematite-water interface. *Environmental Science & Technology*, 38(3), 817-824.

Aredes, S., Klein, B. y Pawlik, M. 2012. The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals. *Journal of Cleaner Production*, 60, 71-76.

Armienta, M. A. y Rodríguez, R. 2005. Metales y metaloides. Estudio de caso: Contaminación por arsénico en el agua subterránea de Zimapán, Hidalgo; problemática ambiental y enfoque metodológico. En B. Jiménez, L. Marín (Eds.). El agua en México vista desde la Academia. (pp. 93-112). México, D.F.: Academia Mexicana de Ciencias.

Atlas, R. M. y Bartha, R. 1981. Microbial Ecology: Fundamentals and Applications. *Addison-Wesley series in the life science (USA)*.

Balistreri, L. S. y Murray, J. W. 1981. The surface chemistry of goethite (alpha FeOOH) in major ion seawater. *American Journal of Science*, 281(16), 788-806.

Banerjee, K., Amy, G. L., Prevost, M., Nour, S., Jekel, M., Gallagher, P. M. y Blumenschein, C. D. 2008. Kinetic and thermodynamic aspects of adsorption of arsenic onto granular ferric hydroxide (GFH). *Water Research*, 42(13), 3371-3378.

Bansal, R. C., Donnet, J. B. y Stoeckli, F. 1988. A review of: "Active Carbon". Marcel Dekker, New York. 482 p.

Basso, M., Cerella, A. G. y Cukierman, A. L. 2000. Remoción de Cd (II) de soluciones acuosas mediante carbón activado preparado a partir de caña. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, vol.4.

Benefield, L. D., Judkins, J. F. y Weand, B. L. 1982. Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 212.

Bergés, M. 2010. Biomonitorio de la disponibilidad de arsénico en sistemas lagunares de Sinaloa a través de ostión de mangle (*Crassostrea corteziensis*). Tesis de Maestría. Instituto de Ciencias del Mar y Limnología UNAM Unidad Académica Mazatlán. Pp. 1-18.

Bergés, M. 2016. Arsénico, mercurio y selenio en pez vela (*Istiophorus platypterus*), dorado (*Coryphæna hippurus*) y tiburón martillo (*Sphyrna lewini*) en el sureste del Golfo de California: distribución, biomagnificación y riesgos a la salud. Tesis de Doctorado. Instituto de Ciencias del Mar y Limnología UNAM Unidad Académica Mazatlán. Pp. 30-31.

Bissen, M. y Frimmel, F. H. 2003. Arsenic - a review. Part I: occurrence, toxicity, speciation and mobility. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 31(1), 9-18.

Bissen, M. y Frimmel, F. H. 2003. Arsenic - a review. Part II: oxidation of arsenic and its removal in water treatment. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 31(2), 97-107.

Blake, R. L., Hessevick, R. E., Finger, L. W. y Zoltai, T. 1966. Refinement of the hematite structure. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 51(1-2), 123-129.

Bowden, J. W., Nagarajah, S., Barrow, N. J., Posner, A. M. y Quirk, J. P. 1980a. Describing the adsorption of phosphate, citrate and selenite on a variable charge mineral surface. *Soil Research*, 18(1), 49-60.

Bowden, J. W., Posner, A. M. y Quirk, J. P. 1980b. Adsorption and charging phenomena in variable charge soils. En: Theng, B.K.G. (Ed.). *Soils with variable charge*. Lower Hutt, New Zealand: New Zealand Society of Soil Science. Pp. 147-166.

Bradl, H. B. 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid Interface Science*, 277(1), 1-18.

Bundschuh, J., Pérez-Carrera, A. y Litter, M. I. 2008. Distribución del arsénico en la región Ibérica e Iberoamericana. CYTED, Argentina. URL: <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/iberoarsen/default.asp>.

Bundschuh, J., Armienta, M. A., Bhattacharya, P., Matschullat, J., Birkle, P., Mukherjee, A. B. 2009. Natural Arsenic in Groundwater of Latin America Occurrence, Health Impact and Remediation. Balkema Publisher, Lisse, The Netherlands.

Burgos, G. y Jaramillo, J. 2015. Aprovechamiento de los residuos de cacao y coco para la obtención de carbón activado, en El Canton Milagro, Provincia de Guayas. Tesis. Química y Farmacéutica. UDG. Guayaquil, EC. P. 18.

Cardozo, X., Muñoz, R., González, G., Soto, D. y Linares, C. F. 2011. Uso de sólidos mesoporos como posibles adsorbentes de urea proveniente de soluciones acuosas. Revista INGENIERIA UC, vol. 18, núm. 2, mayo-agosto, 2011, pp. 55-62.

Carrillo-Chávez, A., Drever, J. I. y Martínez, M. 2000. Arsenic content and groundwater geochemistry of the San Antonio - El Triunfo, Carrizal and Los Planes aquifers in southernmost Baja California, Mexico. *Environmental Geology*, 39(11), 1295-1303.

Carrillo-Pedroza, F. R., Sonia-Aguilar, M. de J., Martínez-Luévanos, A., Galindo-Ramos, A. y Picazo-Rodríguez, N. 2014. Adsorción de cromo y arsénico en óxidos de hierro. *Revista Científica de la Universidad Autónoma de Coahuila*. Vol. 6, No. 12, pp. 1-4.

Cebrián, M. E., Albores, A., García-Vargas, G., Del Razo, L. M. y Nriagu, J. O. 1994. Chronic arsenic poisoning in humans. The case of Mexico. Arsenic in the Environment Part II: Human Health and Ecosystem Effects. Vol. 27. Pp. 93-97.

Cheung, C. W., Porter, J. F. y McKay, G. 2000. Elovich equation and modified second-order equation for sorption of cadmium ions onto bone char. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 75(11), 963-970.

Choong, T. S. Y., Chuah, T. G., Robiah, Y., Koay, G. y Azni, I. 2007. Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. *Desalination*, 217(1-3), 139-166.

Cornell, R. M. y Schwertmann, U. 2003. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. Wiley V. C. H, ISBN 3-527-30274-3.

Cudennec, Y. y Lecerf, A. 2006. The transformation of ferrihydrite into goethite or hematite, revisited. *Journal of Solid State Chemistry*, 179(3), 716-722.

Cutiño, M., Enma, M., Vendrell, F. y Penedo, M. 2016. Aplicación de carbón activado de cascarón de coco en adsorción de especies metálicas contenidas en el licor de desecho (WL) de la lixiviación ácida de mineral laterítico. *Tecnología Química*, 36(1), 93-103.

Dambies, L., Vincent, T. y Guibal, B. 2002. Treatment of arsenic-containing solutions using chitosan derivatives: uptake mechanism and sorption performances. *Water Research*, 36(15), 3699-3710.

Das, D., Samanta, G., Mandal, B. K., Chowdhury, T. R., Chanda, C. R., Chowdhury, P. P., Basu, G. K. y Chakraborti, D. 1996. Arsenic in groundwater in six districts of West Bengal, India. *Environmental Geochemical Health*, 18(1), 5-15.

Das, S., Essilfie-Dughan, J. y Hendry, M. J. 2014. Arsenate adsorption onto hematite nanoparticles under alkaline conditions: effects of aging. *Journal of Nanoparticle Research*, 16(7), 2490.

De Boodt, M. F. 1991. Application of the sorption theory to eliminate heavy metals from waste waters and contaminated soils. En: Bolt, G. H., De Boodt, M. F., Haynes, M. H. B., and McBride, M. B. (Eds.). Interactions at the soil colloid-soil solution interface. Dordrecht, the Netherlands: Kluwer, 293-320.

Deliyanni, E. A., Bakoyannakis, D. N., Zouboulis, A. I. y Matis, K. A. 2003. Sorption of As(V) ions by akageneite-type nanocrystals. *Chemosphere*, 50(1), 155-163.

Deschamps, E., Ciminelli, V. S. T. y Höll, W. H. 2005. Removal of As(III) and As(V) from water using a natural Fe and Mn enriched sample. *Water Research*, 39(20), 5212-5220.

Devi, P. y Sahara, A. K. 2017. Utilization of sludge-based adsorbents for the removal of various pollutants: a review. *Science of the Total Environment*, 578, 16-33.

Dixit, S. y Hering, J. G. 2003. Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility. *Environmental Science & Technology*, 37(18), 4182-4189.

Drewniak, L. y Sklodowska, A. 2007. Isolation and characterization of a phyco-tolerant arsenite-oxidizing bacterium from a gold mine in Zloty Stok, Poland. *Advanced Materials Research*, vol. 20, pp. 575-575.

Elizalde-Gonzalez, M. P., Mattusch, J., Einicke, W. D. y Wennrich, R. 2001. Sorption on natural solids for arsenic removal. *Chemical Engineering Journal*, 81(1-3), 187-195.

EPA, Office of Ground Water and Drinking Water. 2006. URL: <http://www.epa.gov/OGWDW/arsenic/basicinformation.html>.

Escobar, M. E. O., Hue, N. V. y Cutler, W. G. 2006. Recent developments in arsenic: contamination and remediation. *Recent Research Developments in Bioenergetics*, 4, 1-32.

Farooq, U., Kozinski, J. A., Khan, M. A. y Athar, M. 2010. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature. *Bioresource Technology*, 101(14), 5043-5053.

Farrell, J. y Chaudhary, B. K. 2013. Understanding arsenate reaction kinetics with ferric hydroxides. *Environmental, Science & Technology*, 47(15), 8342-8347.

Febrianto, J., Kosasih, A. N., Sunarso, J., Ju, Y. H., Indraswati, N. y Ismadji, S. 2009. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3), 616-645.

Figuroa, D., Moreno, A. y Hormaza, A. 2013. Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*. Pp. 105-120.

Fuentes, V. 2002. Adsorción de arsenitos sobre hematita. Universidad Nacional Autónoma de México. Tesis de Maestría. P. 24.

Gallios, G. P., Tolkou, A. K., Katsoyiannis, I. A., Stefusova, K., Vaclavikova, M. y Deliyanni, E. A. 2017. Adsorption of arsenate by nano scaled activated carbon modified by iron and manganese oxides. *Sustainability*, 9(10), 1684.

García, A., Méndez, A., Sánchez, M., Blanco, D., Moreno-Piraján, J. C. y Giraldo, L. 2013. Adsorción simple y competitiva de iones metálicos de zinc y cadmio sobre carbón activado a partir de semillas *Mucuna deeringina*. Departamento de Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad Pedagógica Nacional.

Ghimire, K. N., Inoue, K., Yamaguchi, H., Makino, K. y Miyajima, T. 2003. Adsorptive separation of arsenate and arsenite anions from aqueous medium by using orange waste. *Water Research*, 37(20), 4945-4953.

Ghosh, S., Lee, K., y Raghavan, P. 2001. A multi-level computational model for multi-scale damage analysis in composite and porous materials. *International Journal of Solids and Structures*, 38(14), 2335-2385.

Gimenez, J., Martinez, M., De Pablo, J., Rovira, M. y Duro, L. 2007. Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite and goethite. *Journal of Hazardous Materials*, 141(3), 575-580.

Goldberg, S. 2002. Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals. *Soil Science Society of America Journal*, 66(2), 413-421.

Gómez, A., Rincón, S. y Wolfgang, K. 2010. Carbón activado de cuesco de palma, estudio de termogravimetría y estructura. Departamento de Ingeniería y Mecatrónica, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia. Kassel University Press. Pp. 1-24.

Green-Ruiz, C. 2005. Adsorption of mercury (II) from aqueous solutions by the clay mineral montmorillonite. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 75(6), 1137-1142.

Guimaraes, A. D. M. F., Ciminelli, V. S. T. y Vasconcelos, W. L. 2009. Smectite organofunctionalized with thiol groups for adsorption of heavy metal ions. *Applied Clay Science*, 42(3-4), 410-414.

Gupta, V. K., Gupta, M. y Sharma, S. 2001. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud - an aluminium industry waste. *Water Research*, 35(5), 1125-1134.

Gupta, A., Chauhan, V. S. y Sankararamkrishnan, N. 2009. Preparation and evaluation of iron - chitosan composites for removal of As(III) and As(V) from arsenic contaminated real life groundwater. *Water Research*, 43(15), 3862-3870.

Gutiérrez, M. T. O. 2010. Intercambiadores iónicos y adsorbentes de interés en procesos nucleares y ambientales. Contribuciones del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares al avance de la Ciencia y Tecnología en México. Departamento de Química, ININ. P. 276.

Hanzlík, J., Jehlička, J, Šebek, O., Weishauptová, Z. y Machovič, V. 2004. Multi-component adsorption of Ag(I), Cd(II) and Cu(II) by natural carbonaceous materials. *Water Research*, 38(8), 2178-2184.

Hassan, A. F., Abdel-Mohsen, A. M. y Elhadidy, H. 2014. Adsorption of arsenic by activated carbon, calcium alginate and their composite beads. *International Journal of Biological Macromolecules*, 68, 125-130.

He, J., Bardelli, F., Gehin, A., Silvester, E. y Charlet, L. 2016. Novel chitosan goethite bionanocomposite beads for arsenic remediation. *Water Research*, 101, 1-9.

Hingston, F. J., Atkinson, R. J., Posner, A. M. y Quirk, J. P. 1967. Specific adsorption of anions. *Nature*, 215(5109), 1459.

Hingston, F. J. 1981. A review of anion adsorption. En: Anderson, M. A. and Rubin, A. J. (Eds.). Adsorption of inorganics at solid-liquid interfaces. Ann Arbor, Michigan: Ann Arbor Science Publishers. Pp. 51-90.

Ho, Y. S. y McKay, G. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451-465.

Ho, Y. S., Ng, J. C. Y. y McKay, G. 2000. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents. *Separation and Purification Methods*, 29(2), 189-232.

Hossain, M. F. 2006. Arsenic contamination in Bangladesh - an overview. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 113(1-4), 1-16.

Hung, D. Q., Nekrassova, O. y Compton, R. G. 2004. Analytical methods for inorganic arsenic in water: a review. *Talanta*, 64(2), 269-277.

IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, World Health Organization y International Agency for Research on Cancer. 2004. *Some Drinking-Water Disinfectants and Contaminants, Including Arsenic*. Vol. 84. IARC.

Iliná, A., Martínez-Hernández, J. L., Segura-Ceniceros, E. P., Villareal-Sánchez, J. A. y Gregorio-Jauregui, K. M. 2009. Biosorción de arsénico en materiales derivados de maracuyá. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 25(4), 201-216.

Jackson, T. A. 1998. The biogeochemical and ecological significance of interactions between colloidal minerals and trace elements. En: *Environmental Interactions of Clays*. Springer, Berlin, Heidelberg. Pp. 93-205.

Johnston, S. G., Burton, E. D. y Moon, E. M. 2016. Arsenic mobilization is enhanced by thermal transformation of schwertmannite. *Environmental Science & Technology*, 50(15), 8010-8019.

Kadirvelu, K. Thamaraiselvi, K. y Namasivayam, C. 2001. Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste. *Bioresource Technology*, 76(1), 63-65.

Kartinen, Jr. E. O. y Martin, C. J. 1995. An overview of arsenic removal processes. *Desalination*, 103(1-2), 79-88.

Kavand, M., Soleimani, M., Kaghazchi, T. y Asasian, N. 2016. Competitive separation of lead, cadmium, and nickel from aqueous solutions using activated carbon: response surface modeling, equilibrium, and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Communications*, 203(1), 123-135.

Kemper, K. y Minnatullah, K. 2005. Towards a More Effective Operational Response - Arsenic Contamination of Groundwater in South and East Asian Countries (2/2). *World Bank, Water and Sanitation Program*.

Kinniburgh, D. G. 1986. General purpose adsorption isotherms. *Environmental Science & Technology*, 20(9), 895-904.

Knox, A. 2014. Management and remediation of contaminated sediments. Northwest Environmental Training Center. Pp. 17-19.

Ko, K. R., Ryu, S. K. y Park, S. J. 2004. Effect of ozone treatment on Cr(VI) and Cu(II) adsorption behaviors of activated carbon fibers. *Carbon*, 8(42), 1864-1867.

Kosmulski, M. 2004. pH-dependent surface charging and points of zero charge. II Update. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275(1), 214-224.

Kratochvil, D. y Volesky, B. 1998. Advances in the biosorption of heavy metals. *Trends in Biotechnology*, 16(7), 291-300.

Kumaresan, M. y Riyazuddin, P. 2001. Overview of speciation chemistry of arsenic. *Current Science*, 837-846.

Lacin, O., Bayrak, B., Korkut, O. y Sayan, E. 2005. Modeling of adsorption and ultrasonic desorption of cadmium(II) and zinc(II) on local bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 292(2), 330-335.

Lafferty, B. J. y Loeppert, R. H. 2005. Methyl arsenic adsorption and desorption behavior on iron oxides. *Environmental Science & Technology*, 39(7), 2120-2127.

Leah, R. T., Evans, S. J. y Johnson, M. S. 1992. Arsenic in plaice (*Pleuronectes platessa*) and whiting (*Merlangius merlangus*) from the North East Irish Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 24(11), 544-549.

- Lenoble, V., Bouras, O., Deluchat, V., Serpaud, B. y Bollinger, J. C. 2002.** Arsenic adsorption onto pillared clays and iron oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 255(1), 52-58.
- Levine, I. N. 2004.** Fisicoquímica. Quinta Edición. Volumen 1. McGraw-Hill, Madrid. Pp. 485-489.
- Leyva, R. 2007.** Importancia y aplicaciones de la adsorción en fase líquida. *Sólidos porosos. Preparación, caracterización y aplicaciones. Bogotá: Uniandes*, 197.
- Litter, M. I., Armienta, M. A. y Farías, S. 2009.** Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos. *IBEROARSEN, CYTED, Buenos Aires*, 242.
- Litter, M. I., Morgada, M. E. y Bundschuh, J. 2010.** Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption. *Environmental Pollution*, 158(5), 1105-1118.
- Luo, X., Wang, C., Luo, S., Dong, R., Tu, X. y Zeng, G. 2012.** Adsorption of As(III) and As(V) from water using magnetite Fe₃O₄-reduced graphite oxide-MnO₂ nanocomposites. *Chemical Engineering Journal*, 187, 45-52.
- Mall, I. D., Srivastava, V. C., Kumar, G. V. A. y Mishra, I. M. 2006.** Characterization and utilization of mesoporous fertilizer plant waste carbon for adsorptive removal of dyes from aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 278(1-3), 175-187.
- Mamindy-Pajany, Y., Hurel, C., Marmier, N. y Roméo, M. 2009.** Arsenic adsorption onto hematite and goethite. *Comptes Rendus Chimie*, 12(8), 876-881.
- Mamindy-Pajany, Y., Hurel, C., Marmier, N. y 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, 93-99.
- Mamindy-Pajany, Y., Geret, F., Hurel, C. y Marmier, N. 2013.** Batch and column studies of the stabilization of toxic heavy metals in dredged marine sediments by hematite after bioremediation. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(8), 5212-5219.
- Mandal, B. K. y Suzuki, K. T. 2002.** Arsenic round the world: a review. *Talanta*, 58(1), 201-235.
- Manning, B. A. y Goldberg, S. 1996.** Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals. *Soil Science Society of America Journal*, 60(1), 121-131.

Manning, B. A. y Goldberg, S. 1997. Adsorption and stability of arsenic(III) at the clay mineral-water interface. *Environmental Science & Technology*, 31(7), 2005-2011.

Martemianov, D. V., Zhuravkov, S. P., Khaskelberg, M. B., Slyadnikov, P. E. y Nadeina, L. V. 2016. Study of hematite mineral samples in purification of aqueous solutions from As³⁺ and Fe³⁺ ions. En: *Key Engineering Materials*. Trans Tech Publications. Vol. 712. Pp. 295-300.

Martínez, M., Miralles, N., Hidalgo, S., Fiol, N., Villaescusa, I. y Poch, J. 2006. Removal of lead(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using grape stalk waste. *Journal of Hazardous Materials*, 133(1-3), 203-211.

Martínez-Colón, M., Hallock, P. y Green-Ruiz, C. 2009. Strategies for using shallow-water benthic foraminifers as bioindicators of potentially toxic elements: a review. *Journal of Foraminiferal Research*, 39(4), 278-299.

Martínez-Armero, M. E. 2013. Diseño del proceso de tratamiento de efluentes contaminados con arsénico mediante la combinación de adsorción, precipitación química y técnicas de membranas. Tesis de Maestría. Universitat Politècnica de València. P. 23.

Martínez-Cabanas, M. 2017. Desarrollo de materiales híbridos para la eliminación de arsénico en medios acuosos. Tesis Doctoral. Universidade da Coruña. P. 20.

Masue, Y., Loeppert, R. H. y Kramer, T. A. 2007. Arsenate and arsenite adsorption and desorption behavior on coprecipitated aluminum: iron hydroxides. *Environmental Science & Technology*, 41(3), 837-842.

McBride, M. B. 2000. Chemisorption and precipitation reactions. En: Summer, M. E. (Ed.). *Handbook of soil science*. Boca Raton, Florida: CRC Press, B265-B302.

Mejía-Zamudio, F., Valenzuela-García, J. L., Aguayo-Salinas, S. y Meza-Figueroa, D. 2009. Adsorción de arsénico en zeolita natural pretratada con óxidos de magnesio. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 25(4), 217-227.

Meng, X. y Letterman, R. D. 1993. Effect of component oxide interaction on the adsorption properties of mixed oxides. *Environmental of Science & Technology*, 27(5), 970-975.

Mohan, D. y Pittman Jr., C. U. 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents - a critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1-2), 1-53.

Mondal, P., Balomajumder, C. y Mohanty, B. 2007. A laboratory study for the treatment of arsenic, iron, and manganese bearing ground water using Fe³⁺ impregnated activated carbon: effects of shaking time, pH and temperature. *Journal of Hazardous Materials*, 144(1-2), 420-426.

Moreno, J. C. y Giraldo, L. 2008. Propiedades termodinámicas del proceso de adsorción de Pb⁺² sobre carbón activado a diferentes pH. *Información Tecnológica*, 19(5), pp. 61-72.

Moreno-Castilla, C., Álvarez-Merino, M. A., Pastrana-Martínez, L. M. y López-Ramón, M. V. 2010. Adsorption mechanisms of metal cations from water on an oxidized carbon surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 345(2), 461-466.

Nakahara, H., Yanokura, M. y Murakami, Y. 1978. Environmental effects of geothermal waste water on the near-by river system. *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 45(1), 25-36.

Nascimento, M., Soares, P. S. M. y De Souza, V. P. 2009. Adsorption of heavy metal cations using coal fly ash modified by hydrothermal method. *Fuel*, 88(9), 1714-1719.

Navarro, P. y Vargas, C. 2010. Efecto de las propiedades físicas del carbón activado en la adsorción de oro desde medio cianuro. *Revista de Metalurgia*, 46(3), pp. 227-239.

Newcombe, R. L. y Möller, G. 2006. Arsenic removal from drinking water: a review. *Environmental Research Institute, University of Idaho, Moscow and Blue Water Technologies, USA*.

Newman, M. C. y Unger, M. A. 2003. Fundamentals of Ecotoxicology. Segunda Edición. Lewis Publishers. P. 28.

Ng, J. C. 2005. Environmental contamination of arsenic and its toxicological impact on humans. *Environmental Chemistry*, 2(3), 146-160.

Organización Mundial de la Salud (OMS). 2016. Arsénico, nota descriptiva. URL: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs372/es/>.

Páez-Osuna, F. 1996. Fuentes de metales en la zona costera marina. En: Botella, A. V., Rojas-Galaviz, J. L., Benítez, J. A., Zarate-Lomelí (Eds.). Golfo de México, contaminación e impacto

ambiental: diagnóstico y tendencias. Universidad Autónoma de Campeche. EPOMEX serie científica 5. 666. Pp. 297-308.

Paredes, A. 2011. Estudio de la adsorción de compuestos aromáticos mediante carbón activado preparado a partir de la cáscara de castaña. Tesis de Licenciatura. Química. PUCP. Lima, Perú. Página 22.

Payne, K. B. y Abdel-Fattah, T. M. 2005. Adsorption of arsenate and arsenite by iron-treated activated carbon and zeolites: effects of pH, temperature, and ionic strength. *Journal of Environmental Science and Health*, 40(4), 723-749.

Peshut, P. J., Morrison, R. J. y Brooks, B. A. 2008. Arsenic speciation in marine fish and shellfish from American Samoa. *Chemosphere*, 71(3), 484-492.

Pirilä, M., Cruz, G. J. F., Ainassaari, K., Gomez, M. M., Matějová, L. y Keiski, R. L. 2017. Adsorption of As(V), Cd(II) and Pb(II), in multicomponent aqueous systems using activated carbons. *Water Environment Research*, 89(9), 846-855.

Prías-Barragán, J. J., Echeverry-Montoya, N. A. y Ariza-Calderón, H. 2015. Fabricación y caracterización de carbón activado y de nanoplaquetas de carbón a partir de *Guadua angustifolia* Kunth para aplicaciones en electrónica. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 39(153), 444-449.

Prieto-García, F., Lechuga-Vargas, M. D. L. Á., Méndez-Marzo, M. A., Barrado-Esteban, E. y Gaytán-Oyarzún, J. C. 2006. Daños tóxicos en tejidos vegetales, producidos por aguas contaminadas con arsénico en Zimapán, Hidalgo, México. *Food Science and Technology*, 26(1), 94-97.

PSAnalytical. 1997. Millennium Excalibur method for arsenic in drinking, surface, ground, saline and industrial & domestic waste waters. Customer Technical Information File.

PSAnalytical. 2013. Millennium Excalibur method for arsenic in drinking, surface, ground, saline and industrial & domestic waste waters. Customer Technical Information File.

Radovic, L. R., Moreno-Castilla, C. y Rivera-Utrilla, J. 2001. Carbon Materials as adsorbents in aqueous solutions. *Chemistry and physics of carbon*, 227-406.

Ramesh, A., Hasegawa, H., Maki, T. y Ueda, K. 2007. Adsorption of inorganic and organic arsenic from aqueous solutions by polymeric Al/Fe modified montmorillonite. *Separation and Purification Technology*, 56(1), 90-100.

Rey, A. 2006. Adsorción de Zn, Cu, Cd y Pb por montmorillonita y su relación con factores ambientales (pH, temperatura y salinidad). Tesis de Maestría. Instituto de Ciencias del Mar y Limnología UNAM Unidad Académica Mazatlán. Pp. 1-10.

Ritchie, J. A. 1961. Arsenic and antimony in some New Zealand thermal waters. [Rotorua-Taupo region]. *New Zealand Journal of Science*, 4(2).

Rivera-Hernández, J. R. 2011. Geosorción de As (III) por arcillas rojas desde una solución acuosa. Tesis de Maestría. Instituto de Ciencias del Mar y Limnología UNAM Unidad Académica Mazatlán. Pp. 1-11.

Rivera-Hernández, J. R. y Green-Ruiz, C. 2014. Geosorption of As(III) from aqueous solution by red clays: kinetic studies. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 92(5), 596-601.

Rivera-Hernández, J. R. 2016. Geoquímica y dinámica del arsénico en la porción costera de la cuenca del acuífero del Río Mocorito asociada a la Laguna Costera Santa María La Reforma, Sinaloa, México. Tesis de Doctorado. Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología, ICMYL-UNAM, 162 pp.

Rodríguez-Reinoso, F. 2007. El carbón activado como adsorbente universal. *Sólidos porosos: preparación, caracterización y aplicaciones*, p. 1-42.

Rodríguez, P., Giraldo, L. y Moreno, J. C. 2010. Influencia del pH sobre la adsorción en carbón activado de Cd(II) y Ni(II) desde soluciones acuosas. *Revista Colombiana de Química*, 39(3), 401-412.

Romero, F. M., Armienta, M. A. y Carrillo-Chavez, A. 2004. Arsenic sorption by carbonate-rich aquifer material, a control on arsenic mobility at Zimapan, Mexico. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 47(1), 1-13.

Romero, F. M., Núñez, L., Gutiérrez, M. E., Armienta, M. A. y Cenicerós-Gómez, A. E. 2011. Evaluation of the potential of indigenous calcareous shale for neutralization and removal of arsenic

and heavy metals from acid mine drainage in the Taxco mining area, Mexico. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 60(2), 191-203.

Sánchez, M., Bravo, A. y Soriano, M. 2014. Obtención de carbón activado a partir de cascarilla de cacahuete (*Arachis hypogaea* L.). Ciencias de la Ingeniería y la Tecnología, Handbook. ECORFAN, Valle de Santiago, Guanajuato. Página 18.

Sari, A., Uluozlü, Ö. D. y Tüzen, M. 2011. Equilibrium, thermodynamic and kinetic investigations on biosorption of arsenic from aqueous solution by algae (*Maugeotia genulflexa*) biomass. *Chemical Engineering Journal*, 167(1), 155-161.

Sato, S., Yoshihara, K., Moriyama, K., Machida, M. y Tatsumoto, H. 2007. Influence of activated carbon surface acidity on adsorption of heavy metal ions aromatics from aqueous solution. *Applied Surface Science*, 253(20), 8554-8559.

Secretaría de Salud. 2000. Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Modificación Noviembre 2000. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamiento a que debe someterse el agua para su potabilización. Diario Oficial de la Federación. Fecha de publicación 22 de Noviembre de 2000.

Sen, T. K. y Gomez, D. 2011. Adsorption of zinc (Zn^{2+}) from aqueous solution on natural bentonite. *Desalination*, 267(2-3), 286-294.

Sharma, V. y Sohn, M. 2009. Aquatic arsenic: toxicity, speciation, transformations and remediation. *Environmental International*, 35(4), 743-759.

Siddiqui, S. I. y Chaudhry, S. A. 2017. Iron oxide and its modified forms as an adsorbent for arsenic removal: A comprehensive recent advancement. *Process Safety and Environmental Protection*, 111, 592-626.

Simeonova, V. P., Huerta, M. D. L. R., Soberanis, M. P., Flores, M. A. y Castrejón, S. P. 2006. Evaluación de diversos minerales para la remoción de arsénico de agua para consumo humano. *Instituto Mexicano de Tecnología del Agua*. Pp. 2-5.

Smedley, P. L. y Kinniburgh, D. G. 2002. A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17(5), 517-568.

- Snukiškis, J., Gefenien, A. y Kaušp, D. 2000.** Cosorption of metal (Zn, Pb, Ni) cations and nonionic surfactant (alkylmonoethers) in polyacrylic acid-functionalized cation-exchanger. *Reactive and Functional Polymers*, 46(2), 109-116.
- Soria-Aguilar, M. J., Carrillo-Pedroza, F. R. y Preciado-Nuñez, S. 2008.** Treatment of BF and BOF dusts by oxidative leaching. En: *Proceedings of the 2008 Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, REWAS* (vol. 2008, pp. 589-596).
- Spalletti, L. A. 2006-2009.** Sedimentitas Ferruginosas. Cátedra de Sedimentología. Facultad de Ciencias Naturales y Museo. Universidad Nacional de la Plata.
- Sparks, D. L. 2003.** Environmental Soil Chemistry. Segunda Edición. Elsevier Science (USA). Academic Press.
- Strawn, D. G. y Sparks, D. L. 1999.** Sorption kinetics of trace elements in soils and soil materials. *Fate and Transport Heavy Metals in the Vadose Zone. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, USA*, 1-28.
- Stumm, W. y Morgan, J. J. 2012.** Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters (vol.126). John Wiley & Sons.
- Swiatkowski, A., Pakula, M., Biniak, S. y Walczyk, M. 2004.** Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead(II) ions. *Carbon*, 42(15), 3057-3069.
- Tang, W., Li, Q., Gao, S. y Shang, J. K. 2011.** Arsenic (III, V) removal from aqueous solution by ultrafine α -Fe₂O₃ nanoparticles synthesized from solvent thermal method. *Journal of Hazardous Materials*, 192(1), 131-138.
- Taylor, R. W., Hassan, K., Mehadi, A. A. y Shuford, J. W. 1995.** Kinetics of zinc sorption by soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 26(11-12), 1761-1771.
- TESACUA S. L. 2015.** Filtración por carbón activado: carbón activado adsorción. Madrid, España. p. 1-2. URL: <http://www.tesacua.es>.

Thakkar, M., Randhawa, V., Mitra, S. y Wei, L. 2015. Synthesis of diatom-FeOx composite for removing trace arsenic to meet drinking water standards. *Journal of Colloid and Interface Science*, 457, 169–173.

Thirunavukkarasu, O. S., Viraraghavan, T. y Subramanian, K. S. 2003. Arsenic removal from drinking water using granular ferric hydroxide. *Water Sa*, 29(2), 161-170.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). 2000. Introduction to phytoremediation: EPA/600/R-99/107. *US Environmental Protection Agency*.

Valdivieso, C., Calvopiña, P. y Guerrero, V. 2013. Síntesis catalítica de nanopartículas de hematita y su aplicación en la remoción de Cr(VI). *Revista Politécnica*, 32.

Volesky, B. 2003. Sorption and biosorption, BV Sorbex. *Inc., St. Lambert, Quebec*, 326.

Wang, X. S., Lu, Z. P., Miao, H. H., He, W. y Shen, H. L. 2011. Kinetics of Pb(II) adsorption on black carbon derived from wheat residue. *Chemical Engineering Journal*, 166(3), 986-993.

Waseem, M., Mustafa, S., Naeem, A. y Koper, G. J. M. 2010. Physicochemical properties of mixed oxides of iron and silicon. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(50-51), 2704-2708.

Wilkie, J. A. y Hering, J. G., 1996. Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 107, 97-110

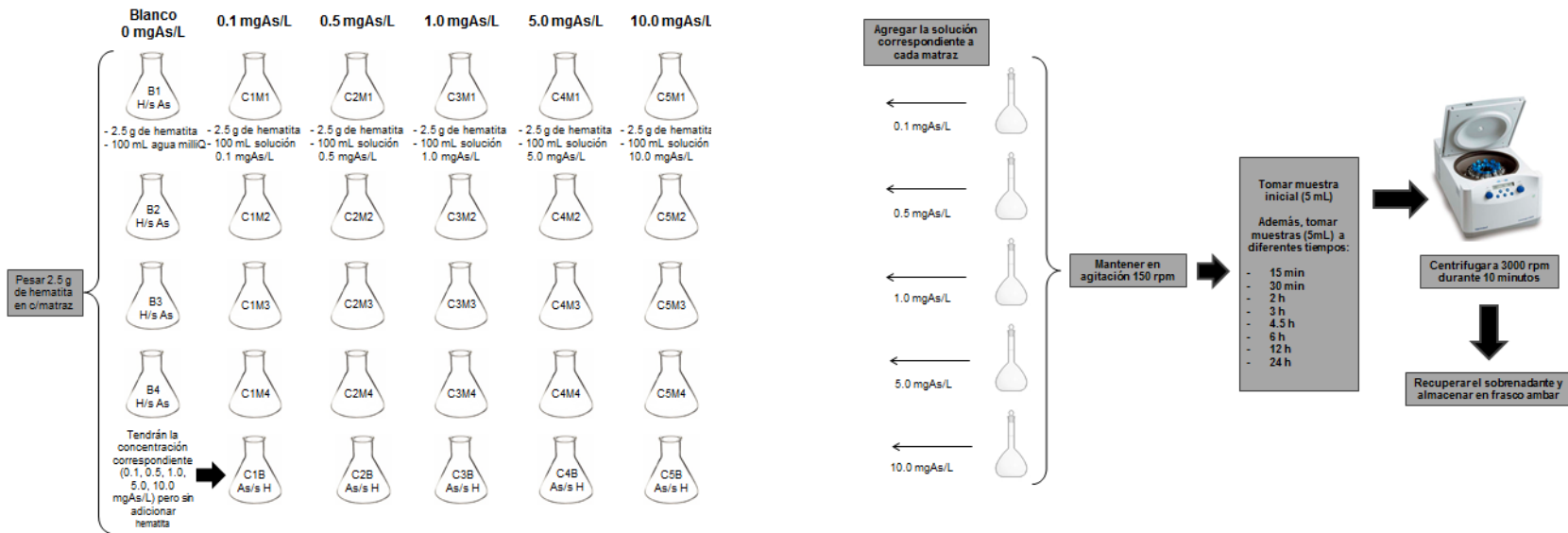
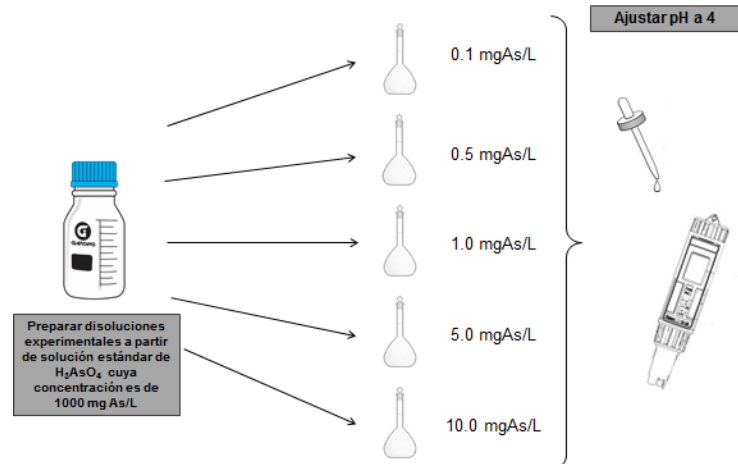
Yazdani, M. R., Tuutijärvi, T., Bhatnagar, A. y Vahala, R. 2016. Adsorptive removal of arsenic (V) from aqueous phase by feldspars: kinetics, mechanism, and thermodynamic aspects of adsorption. *Journal of Molecular Liquids*, 214, 149-156.

Zhou, Y. F. y Haynes, R. J. 2010. Sorption of heavy metals by inorganic and organic components of solid wastes: significance to use of wastes as low-cost adsorbents and immobilizing agents. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 40(11), 909-977.

10. Anexos

Anexo 1. Metodología experimental

Diagrama. Metodología experimental



Anexo 2. Constantes y parámetros de los modelos cinéticos aplicados para la adsorción de As(V) de una disolución acuosa por hematita. Diferentes concentraciones (0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0 mgAs L⁻¹), diferentes pH (4, 6, 8 y 10), temperatura de 25 °C.

	Modelos Cinéticos																
	Primer Orden			Segundo Orden			Tercer Orden			Pseudo-primer Orden		Difusión Parabólica			Elovich		
	k' ₁	q ₀	R ²	k' ₂	q _e	R ²	k ₃	1/q ₀ ²	R ²	k	R ²	k _d	α	R ²	α	β	R ²
0.1																	
pH 4	-0.0018	0.0908	0.9391	0.0762	0.2088	0.9889	9.2421	-1095.3576	0.9141	0.0003	0.0175	-0.0031	0.1088	0.9268	-0.0062	-60.5218	0.9204
pH 6	-0.0029	0.0790	0.8565	0.2976	-0.0983	0.9544	116.3777	-13748.6740	0.9446	0.0007	0.0415	-0.0036	0.1084	0.8178	-0.0063	-49.8394	0.8878
pH 8	-0.0020	0.0464	0.7693	0.1590	0.0604	0.9199	37.1797	-2426.6007	0.9313	-0.0001	0.0046	-0.0023	0.0700	0.6860	-0.0220	-69.6314	0.9416
pH 10	-0.0006	0.0520	0.7411	0.0165	0.0535	0.8373	1.0407	297.1691	0.8508	-0.0003	0.0144	-0.0009	0.0579	0.6853	-0.0119	-191.0321	0.8110
0.5																	
pH 4	-0.0022	0.4852	0.9800	0.0256	-1.2943	0.9444	1.0121	-151.2919	0.8386	0.0009	0.1882	-0.0156	0.5438	0.9441	-0.0190	-12.7903	0.8381
pH 6	-0.0022	0.4033	0.7898	0.0253	0.5836	0.7965	0.8829	-40.6876	0.7287	0.0008	0.1317	-0.0166	0.5350	0.8473	-0.0163	-11.8085	0.7815
pH 8	-0.0020	0.2926	0.7867	0.0242	0.3708	0.8771	0.8602	-46.0336	0.8668	0.0002	0.0325	-0.0129	0.4094	0.7712	-0.0181	-14.0391	0.8308
pH 10	-0.0006	0.2802	0.8266	0.0030	0.2861	0.9184	0.0335	10.9275	0.9469	0.0002	0.0121	-0.0052	0.3148	0.8506	-0.0252	-35.1993	0.9071
1.0																	
pH 4	-0.0015	0.9326	0.9623	0.0048	1.4336	0.9853	0.0407	-3.9531	0.9274	0.0012	0.2710	-0.0263	1.0497	0.9489	-0.0268	-8.0194	0.7527
pH 6	-0.0024	0.7936	0.8733	0.0185	-13.4312	0.9105	0.4633	-47.2352	0.9244	0.0008	0.1551	-0.0280	0.9428	0.8505	-0.0110	-7.5757	0.6647
pH 8	-0.0021	0.8430	0.8821	0.0112	2.2788	0.9479	0.1798	-18.0719	0.9479	0.0008	0.3090	-0.0319	1.0525	0.8994	-0.0568	-5.8773	0.9046
pH 10	-0.0003	0.4597	0.5565	0.0009	0.4575	0.6621	0.0046	4.7774	0.7475	0.0001	0.0029	-0.0062	0.5100	0.6522	-0.0701	-25.9838	0.8919

Continuación de Anexo 2. Constantes y parámetros de los modelos cinéticos aplicados para la adsorción de As(V) de una disolución acuosa por hematita. Diferentes concentraciones (0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0 mgAs L⁻¹), diferentes pH (4, 6, 8 y 10), temperatura de 25 °C.

	k' ₁	q ₀	R ²	k' ₂	q _e	R ²	k ₃	1/q ₀ ²	R ²	k	R ²	k _d	α	R ²	α	β	R ²
5.0																	
pH 4	-0.0010	5.2808	0.9401	0.0004	6.1948	0.9318	0.0004	-0.0092	0.8710	0.0009	0.7312	-0.1172	5.8258	0.9204	-0.3377	-1.6721	0.8441
pH 6	-0.0013	4.4354	0.9179	0.0007	5.3680	0.9873	0.0010	-0.0450	0.9706	0.0013	0.6048	-0.1296	5.2006	0.9430	-0.1705	-1.5367	0.8381
pH 8	-0.0010	4.9721	0.9417	0.0004	5.5251	0.9811	0.0004	0.0079	0.9710	0.0011	0.7991	-0.1164	5.5774	0.9476	-0.2103	-1.7706	0.7867
pH 10	-0.0003	3.2840	0.8622	0.0001	3.2984	0.9024	0.0001	0.0907	0.9289	0.0006	0.5127	-0.0297	3.4628	0.8737	-0.0982	-6.7311	0.7682
10.0																	
pH 4	-0.0004	11.9907	0.7941	0.00005	12.1392	0.8551	0.00001	0.0064	0.8792	0.0009	0.5082	-0.1693	13.0638	0.8188	-0.6822	-1.1161	0.8085
pH 6	-0.0008	9.7398	0.8844	0.00015	10.4423	0.9408	0.00006	0.0053	0.9449	0.0012	0.5456	-0.1952	10.7057	0.7963	-0.0368	-1.2301	0.4870
pH 8	-0.0004	11.9747	0.9453	0.00004	12.0895	0.9703	0.00001	0.0066	0.9809	0.0013	0.7546	-0.1357	12.7403	0.9466	-0.1616	-1.6061	0.7023
pH 10	-0.0001	6.6828	0.5356	0.00001	6.6815	0.5594	0.00001	0.0224	0.5827	0.0003	0.2397	-0.0190	6.8053	0.5603	-0.3300	-9.4657	0.6121

Anexo 3. Cantidad de As(V) adsorbido en hematita a diferentes concentraciones iniciales de arsénico y variaciones de pH ($\mu\text{g g}^{-1}$).

Arsénico en solución					
	0.1 mgAs/L	0.5 mgAs/L	1.0 mgAs/L	5.0 mgAs/L	10.0 mgAs/L
pH	Arsénico total removido ($\mu\text{gAs g}^{-1}$ hematita)				
4	4.55	21.44	36.52	208.73	320.32
6	4.85	20.29	30.60	182.05	235.03
8	4.14	16.69	44.45	180.84	214.80
10	2.03	9.52	13.07	54.72	44.56

Anexo 4. Cantidad de As(V) total adsorbido en hematita por experimento (diferentes concentraciones iniciales de arsénico y variaciones de pH).

Arsénico en solución					
	0.1 mgAs/L	0.5 mgAs/L	1.0 mgAs/L	5.0 mgAs/L	10.0 mgAs/L
pH	Arsénico total removido (μgAs en 2.5 g hematita)				
4	11.38	53.60	91.30	521.83	800.80
6	12.12	50.73	76.49	455.13	587.58
8	10.34	41.73	111.13	452.10	537.00
10	5.07	23.80	32.67	136.80	111.40