



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



**GEOSORCIÓN DE As(III) POR ARCILLAS ROJAS
DESDE UNA SOLUCIÓN ACUOSA.**

T E S I S

Que para obtener el grado académico de:

**MAESTRO EN CIENCIAS
(QUIMICA ACUATICA)**

P R E S E N T A:

JOSÉ ROBERTO RIVERA HERNÁNDEZ.

Director de Tesis: Dr. Carlos René Green Ruiz.

Comité Tutorial: Dr. Liberto de Pablo Galán.

Dra. Ma. Aurora Armienta Hernández.

Dra. Silvia Castillo Blum

Dr. Jesús Gracia Mora

Mazatlán Sinaloa, 2011.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

DECLARACIÓN DE AUTOR

Se permite todo tipo de citas a este documento, excepto la transcripción íntegra de los párrafos, siempre y cuando se otorgue el crédito correspondiente al autor. Se permite la copia total o parcial de este documento a través de sistemas electrónicos o mecánicos, siempre y cuando se cubra el importe solicitado por la institución que tenga en su acervo este documento.

**A mis padres y hermanos,
Por todo su apoyo y comprensión durante todo este largo y duro periodo de
tiempo. Gracias por todo.
LOS AMO!!!**



La presente tesis titulada Geosorción de As(III) por arcillas rojas desde una disolución acuosa, realizada por el alumno José Roberto Rivera Hernández 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 Nacional Autónoma de México.

El estudio se financió con fondos del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM a través del proyecto de investigación PAPIIT IN109309-3 titulado **“Alternativas de remediación de ecosistemas acuáticos contaminados por elementos potencialmente tóxicos, usando macroalgas y óxidos de hierro como material adsorbente”** a cargo del Dr. Carlos René Green Ruiz.

INDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	VII
ÍNDICE DE TABLAS.....	IX
RESUMEN.....	X
ABSTRACT.....	XI
1 INTRODUCCIÓN.....	1
2 ANTECEDENTES.....	6
3 JUSTIFICACIÓN.....	12
4 HIPÓTESIS.....	13
5 OBJETIVOS.....	14
6 METODOLOGÍA.....	15
6.1 Origen y caracterización de las arcillas rojas.....	15
6.2 Experimentos de adsorción de As(III).....	15
6.2.1 Disoluciones de Trabajo.....	15
6.2.2 Análisis de As(III).....	16
6.2.3 Reactivos para la determinación de As(III).....	16
6.3 Cinética de geosorción de As(III) en arcillas rojas bajo diferentes condiciones de pH.....	17
6.4 Determinación de la capacidad de geosorción de As(III) en arcillas rojas bajo diferentes condiciones de temperatura.....	18
7 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	20
7.1 Caracterización de los adsorbentes (Análisis de Fluorescencia, Difracción de Rayos X, Determinación de diámetro de poro y área superficial específica y Microscopía Electrónica).....	20
7.2 Punto de Carga 0 (pHpz0).....	23

7.3	Cinética de geosorción de As(III) en arcillas rojas bajo diferentes condiciones de pH.....	23
7.4	Determinación de la capacidad de geosorción de As(III) en arcillas rojas bajo diferentes condiciones de temperatura.....	29
8	CONCLUSIONES.....	35
9	AGRADECIMIENTOS.....	37
10	LITERATURA CITADA.....	39
11	Anexo.....	49

INDICE DE FIGURAS

Figura 1	Diagrama Eh – pH sobre la distribución de diversos compuestos arsenicales.....	2
Figura 2	Diagrama esquemático que muestra el intercambio de cationes de la disolución a la superficie de la arcilla.....	4
Figura 3	Ilustración esquemática sobre el análisis de As(III) mediante espectroscopia de fluorescencia atómica y generación de hidruros.....	16
Figura 4	Imagen de arcillas rojas tomada con microscopio electrónico de barrido 6000 (a) y 2000(b).....	21
Figura 5	Gráfica de Carga de Punto 0 (pHpz0).....	23
Figura 6	Cinética de Adsorción de As(III) mediante el uso de arcillas rojas, bajo diferentes valores de pH (4, 6, 8 y 10), temperatura de 25 °C, diferentes concentraciones iniciales 0.1, 0.5, 1, 5 y 10 mg/L (a,b,c, d y e, respectivamente) y 0.25 g de Arcilla. Análisis de Varianza de una vía (ANOVA) $p<0.05$; post-prueba Tuckey $p<0.05$ (95% intervalos de confianza), $n=4$. Letras diferentes existe diferencia, letras iguales no son diferentes significativamente.....	26
Figura 7	Gráficas que representan el modelo de pseudo-segundo orden para la geosorción de As(III) de disolución acuosa con diferentes concentraciones de As(III) y pH, 0.25g de arcilla roja, temperatura 25°C.....	28
Figura 8	Efecto de la temperatura en la adsorción de As(III) por arcillas rojas, variación de concentración (0.1, 0.5, 1, 5 y 10 mg/L), 0.25g de arcilla, pH=10. Análisis de varianza de una vía (ANOVA). $p_{cal}=0.9412$, $p_t=0.9596$ no son diferentes significativamente.....	31
Figura 9	Isotermas de adsorción de Langmuir (a) y Freundlich (b)	

para la adsorción de As(III) en arcillas rojas. Diferentes concentraciones iniciales (0.1, 0.5, 1, 5 y 10 mg/L). 0.25g de arcilla. Diferentes temperaturas (10°, 25° y 40°C). pH=10..... 32

Figura 10 Gráfico $\text{Ln}k_d$ vs $1/T$ para la estimación de parámetros termodinámicos para la adsorción de As(III) en arcillas rojas..... 33

INDICE DE TABLAS

Tabla 1	Determinación Porcentual de la Composición Química de las Arcillas Rojas.....	5
Tabla 2	Modelos matemáticos de cinética de adsorción utilizados para evaluar el efecto del pH y la temperatura en la adsorción de As(III).....	18
Tabla 3	Valores porcentuales de los componentes químicos de la Arcillas Rojas.....	20
Tabla 4	Resultados de minerales presentes en la caolinita y óxidos de hierro, obtenidos del análisis por difracción de rayos X (DRX).....	21
Tabla 5	Componentes químicos de las arcillas rojas y presencia de arsénico adsorbido durante los experimentos de adsorción.....	22
Tabla 6	Porcentaje de As(III) adsorbido sobre las arcillas rojas bajo diferentes concentraciones iniciales y variación de pH. Prueba de Tuckey $p < 0.05$, $n = 4$.....	25
Tabla 7	Constantes y parámetros de los modelos cinéticos aplicados para la adsorción de As(III) de disolución acuosa por arcillas rojas. Diferentes concentraciones (0.1, 0.5, 1, 5 y 10 mg/L), diferentes pH (4, 6, 8 y 10), temperatura de 25°C.....	30
Tabla 8	Porcentaje de As(III) adsorbido sobre las arcillas rojas bajo diferentes concentraciones iniciales, variación de temperatura y un pH=10.....	31
Tabla 9	Parámetros de la isoterma de Langmuir para la adsorción de As(III) de disolución acuosa por arcillas rojas (0.25g arcilla roja, pH=10). b (L/mg), q_{max} (mg/g). $1/n$ (adimensional), k_f (mg/L).....	33
Tabla 10	parámetros termodinámicos para la adsorción de As(III) por arcillas rojas.....	34

RESUMEN

El arsénico (As) es un elemento traza u oligoelemento que se encuentra presente naturalmente en la corteza terrestre; a partir de la cual puede ser arrastrado o llevado a medios acuosos, incrementando la concentración del mismo en estos cuerpos de agua. La contaminación por As ha propiciado el envenenamiento en diversas partes del mundo como Bangladesh, India, Argentina, Chile, México, entre muchos otros. El incremento de la concentración de As en el ambiente es causado principalmente por fuentes naturales (intemperismos, vulcanismo, hidrotermalismo) y antropogénicas (minería, metalurgia, uso agroquímicos, quema de combustibles fósiles, etc.). El uso de óxidos de hierro para la remoción total o parcial de As de medios acuosos ha sido aplicada exitosamente; esto debido a que son buenos concentradores de este metaloide ya que poseen una gran área superficial específica por ser minerales con un tamaño de grano pequeño. En este estudio, se evaluó la capacidad para adsorber As(III) de un grupo de arcillas rojas provenientes de minas de la región de Huayacocotla, Hidalgo y Veracruz, con un enriquecimiento de Fe_2O_3 de aproximadamente 9%; con el fin de determinar el efecto del tiempo de contacto, pH, temperatura y concentración inicial de la disolución.

La etapa experimental del presente estudio se llevó a cabo por cuadruplicado con 6 diferentes concentraciones de As(III) (0, 0.1, 0.5, 1, 5 y 10 mg As/L), con variaciones de pH (4, 6, 8 y 10) y temperatura (10°, 25° y 40°C). La concentración de As en disolución fue determinada con el uso de un espectrofotómetro de fluorescencia atómica.

La adsorción de As(III) por arcillas rojas fue mayor en las primeras etapas del proceso (<2 h); así mismo, el efecto del pH tuvo un comportamiento que no es frecuentemente citado en la literatura; encontrando una mayor adsorción: (1) a bajas concentraciones (0.1 mg As/L) con pH alcalinos (pH=10); (2) a concentraciones intermedias (0.5 – 5 mg As/L) con valores de pH neutros (6-8); y a concentraciones altas (10 mg As/L) y pH ácido (4). El modelo cinético que mejor se ajustó a los datos fue el modelo de pseudo-segundo orden, con valores de $q_e = 0.0240, 0.1008, 0.1703, 0.3688, 1.0555$ mg/g, para 0.1, 0.5, 1, 5 y 10 mg/L, respectivamente. Por otro lado, al incrementar la temperatura del sistema no se observó ninguna diferencia significativa en la adsorción de As(III). La isoterma de adsorción que mejor explica el proceso fue el modelo descrito por Freundlich. Los valores negativos de ΔG y ΔH nos indican una naturaleza espontánea y exotérmica del proceso de adsorción de As(III) por arcillas rojas, respectivamente. Se hicieron ajustes de los datos experimentales con diversos modelos cinéticos e isotermas de adsorción.

ABSTRACT

Arsenic (As) is an oligoelement that is present in the crust; from which it can be dragged or carried out into aqueous systems, increasing its concentration in these bodies of water. As contamination has led to people poisoning in many parts of the world such as Bangladesh, India, Argentina, Chile, Mexico, among many others. The increase of As concentration in the environment is mainly caused by natural (weathering, volcanism, hydrothermalism) and anthropogenic sources (mining, metallurgy, use of agrochemicals, fossil fuel burning, etc.). The use of iron oxides for total or partial As removal from aqueous systems has been successfully applied; this because they are good scavengers of this metalloids due to this material have a large specific surface area because its small grain size. In this study, the As(III) adsorption capacity on red clays from Huayacocotla, Hidalgo and Veracruz region, containing about 9 % of iron oxides (Fe_2O_3), was evaluated. In order to determine the effect of contact time, pH, temperature and initial concentration of the solution.

The experimental stage of this study were performed in quadruplicate with 6 different As (III) concentrations (0, 0.1, 0.5, 1, 5 and 10 mg As(III)/L), with pH (4, 6, 8 and 10) and temperature (10° , 25° and 40°C) variations. The As(III) concentration in solution was determined using an atomic fluorescence spectrophotometer.

The As(III) adsorption by red clays was higher in the early stages of the process (<2h); likewise, the behavior of the pH effect has not been frequently registered in the literature; it was found a greater adsorption: (1) when As(III) concentration is low and pH is alkaline (0.1 mg As(III)/L; pH=10); (2) at intermediate concentrations (0.5 to 5 mg As(III)/L) and neutral pH (6-8); and (3) at high concentrations (10 mg As(III)/L) and acid pH (4). The kinetic model that best fit to the experimental data was pseudo-second order model, with q_e values equal to 0.0240, 0.1008, 0.1703 and 0.3688, 1.0555 mg/g, for 0.1, 0.5, 1, 5 and 10 mg/L, respectively. On the other hand, it was not observed a significant difference in the As(III) adsorption when system temperature was increased. The adsorption isotherm that best explains this process was Freundlich model. Thermodynamic parameters were calculated, obtaining negative values by ΔG and ΔH indicating that the As(III) adsorption process by red clays is spontaneous and exothermic in nature, respectively. The experimental data was fitted to various kinetics and isotherms adsorption models.

1 INTRODUCCIÓN

La contaminación por metales pesados y metaloides hoy en día ha tomado gran importancia, debido al conocimiento de su alta toxicidad, principalmente para los organismos acuáticos, terrestres e incluso para el ser humano (Otero *et al.*, 2009; Abo-Farha *et al.*, 2009). Un gran número de estos elementos han sido detectados en la columna de agua (ríos y lagos); así como en sedimentos (Peng *et al.*, 2009), donde podemos encontrar principalmente plomo (Pb), mercurio (Hg), cromo (Cr), cadmio (Cd), arsénico (As), zinc (Zn), níquel (Ni), cobre (Cu), hierro (Fe), los cuales son derivados tanto de fuentes naturales (erosión de las rocas, vulcanismo e hidrotermalismo), como de actividades antropogénicas (minería, metalurgia, uso de agroquímicos, quema de combustibles fósiles, etc.) (Manning y Goldberg 1997; Anton, 2007; Kumar, 2009; Dong *et al.*, 2009; Melo *et al.*, 2009). El arsénico (As) es un elemento traza u oligoelemento que tiene un punto de fusión de 613 °C y una densidad de 5.73 g/cm³; además de presentar un elevado nivel de toxicidad. Este elemento es encontrado naturalmente en la corteza terrestre; así como en las aguas tanto superficiales como subterráneas, presentándose en menores concentraciones en ríos, lagos y arroyos que en aguas subterráneas; esto derivado principalmente por la erosión de rocas de origen volcánico y minerales ricos en As (Singh, 2006; Litter *et al.*, 2008). Existe una amplia gama de minerales ricos en As (>200) tales como: arsenopirita (FeAsS), realgar (As₂S₂), oropimente (As₂S₃), trióxido de As (As₂O₃), arsenuros, arsenitos, arsenatos, sales de sulfuro, óxidos y raramente es encontrado como elemento puro (Bocanegra *et al.*, 2002; Litter *et al.*, 2010).

El As es encontrado en la naturaleza como arsénico orgánico e inorgánico en sus cuatro estados de valencia -3, 0, +3 y +5 (Álvarez-Benedí *et al.*, 2003); los cuales se encuentran expuestos a diversos procesos naturales entre los que podemos destacar los procesos de oxidación-reducción, adsorción-desorción, y metilación orgánica y bioquímica. Sin embargo, los estados de oxidación del As de mayor importancia son el As(III) ó arsenito y As(V) ó arsenato, siendo el As(III) la especie química más tóxica y móvil en medio acuoso. Por lo cual, la organización mundial de la salud (WHO, por sus siglas en inglés) ha establecido como nivel máximo de As en agua de consumo humano 0.01 mg/L (WHO, 2008); así mismo, en México se estableció en la Norma Oficial Mexicana Nom-127-SSA-1994 el valor de 0.05 mg/L. En el año 2000 se acordó una disminución anual de 0.005 mg/L, hasta alcanzar en el 2005 el nivel máximo actualmente permitido de 0.025 mg/L. Como ya fue mencionado, el As en disolución se encuentra presente principalmente como As(III) y As(V), y la dominancia de uno u otro está directamente relacionada con el pH (pH-dependientes) así como con el Eh (figura 1) (Baskan y Pala, 2009).

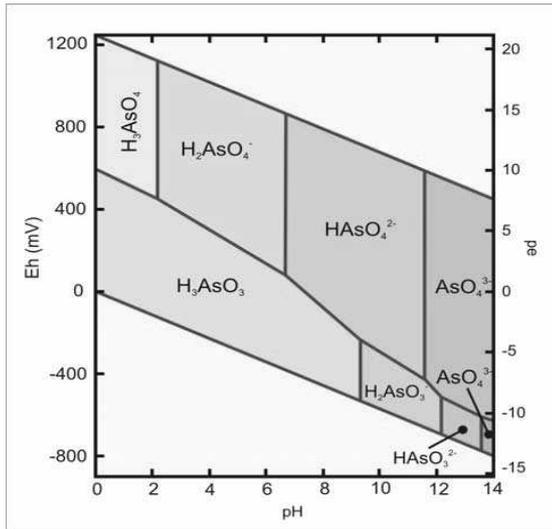


Figura 1.- Diagrama Eh – pH sobre la distribución de diversos compuestos arsenicales (Lillo, 2007).

En la figura 1 se muestra la distribución acuosa del As en sus diferentes estados de oxidación. Bajo condiciones oxidantes la predominancia del As(V) es mayor, presentándose como H_3AsO_4 bajo condiciones extremadamente ácidas (< 2), transformándose a H_2AsO_4^- a valores de pH entre 2 y 7; mientras que, a valores más alcalinos ($7 < \text{pH} < 11.5$) se presenta como HAsO_4^{2-} y a pH extremadamente básicos ($\text{pH} > 11.5$) la especie dominante es la AsO_4^{3-} . Por otro lado, bajo condiciones reductoras la especie dominante a pH menores de 9 es la H_3AsO_3 mientras que a pH mayores a 9 y 12 las especies dominantes son H_2AsO_3^- y la HAsO_3^{2-} , respectivamente. Aunado a lo anterior, el estado de oxidación y la interacción metabólica del As(III) con las moléculas lo hace ser un compuesto extremadamente tóxico causando severos efectos sobre la salud de todos los organismos vivos como lo son: daños a los tejidos, apoptosis e inhibición de células y reacciones de los grupos sulfhidrilos, los cuales ayudan en el metabolismo enzimático (Galvão y Corey, 1987; Bocanegra *et al.*, 2002); decoloración de la piel, gangrena, problemas intestinales, sin dejar de lado sus efectos carcinogénicos en la piel, pulmón, hígado, riñón, vejiga y en última instancia la muerte (Martinson y Reddy, 2009). Por el contrario, el As(V) es una especie presente en grandes cantidades en el medio ambiente, así como en plantas, algas y animales acuáticos y terrestres; el As(V) presenta una mayor estabilidad que le brinda una mayor facilidad para ser asimilado y eliminado por el cuerpo de los seres vivos y por tanto, presentar una menor toxicidad que el As(III) (Ranjan *et al.*, 2009).

El As es incorporado al cuerpo de los organismos por diversas vías, siendo la vía oral la más importante, mediante la ingesta de agua ó alimentos (principalmente mariscos) con altos niveles de este metaloide (Elizalde-González, *et al.*, 2001). El consumo de mariscos no representa un riesgo latente debido a que el tipo de compuestos arsenicales que este tipo de

organismos han bioacumulado en su sistema no presentan un elevado grado de toxicidad; algunos de los compuesto arsenicales orgánicos que han sido detectados son: el monometilarsonato (MMA), dimetilarseniato (DMA), óxido de trimetilarsinica (TMAO), tetrametilarsonio (TMA⁺); así como, algunos arsenolípidos como los arsenoazúcares (AsAz), arsenocolina (AC), arsenobetaína (AB) (Litter *et al.*, 2008).

Debido a la gran contaminación en los sedimentos y principales reservorios de agua causadas por metales pesados y metaloides (Páez Osuna, 1996), se han desarrollado e implementado diversas técnicas para la remediación de estos contaminantes de los sedimentos así como del medio acuático; dichas técnicas son: extracción con disolventes, extracción electrolítica, precipitación química, 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. En contraste, la adsorción con diversos agentes adsorbentes, es una técnica usada comúnmente en los últimos años gracias a sus bajos costos de operación, así como la remoción de los contaminantes en un menor tiempo. Este proceso se basa en el intercambio de material desde un estado (fase líquida) a otro (fase sólida), llamando al material sólido adsorbente mientras que el material que es acumulado en la superficie del sólido recibe el nombre de adsorbato (Paracuellos y Calvo, 2005). Una gran variedad de materiales han sido utilizados como adsorbentes entre los cuales podemos destacar algunos adsorbentes sintéticos como el carbón activado; sin embargo, estos materiales presentan un elevado costo de adquisición, por lo que se ha buscado la opción de utilizar materiales naturales como lo son organismos vivos, sustancias orgánicas, así como el uso de minerales arcillosos para la aplicación de este proceso (Medina-Leaños *et al.*, 2008).

La utilización de minerales arcillosos como agentes adsorbentes es una gran alternativa para la remediación de medios acuosos, esto gracias a que éstos son materiales naturales que presentan bajos costos de adquisición, debido a su gran disponibilidad en el medio; además, poseen una gran capacidad de regeneración (Carvalho *et al.*, 2008); aunado a esto, las arcillas presentan una gran área superficial específica debido a que son fragmentos de rocas con una tamaño de partícula muy fino (<2 µm), lo que les brinda una mayor capacidad de adsorción, definida por la presencia de cargas en su superficie lo cual facilita el intercambio catiónico (Capacidad de Intercambio Catiónico, CIC) con otros elementos en disolución (Figura 2). Las arcillas son minerales generados a partir de la meteorización de los silicatos, con una estructura cristalina basada en el acomodo de los iones de hidrógeno e hidroxilo, los cuales se pueden encontrar en forma tetraédrica (SiO₄) u octaédrica (AlO₆).

(Jaramillo, 2000). El uso de las arcillas a nivel industrial depende de las características y propiedades de la misma, desde años antiguos las arcillas han sido empleadas para la fabricación de productos como la cerámica. Sin embargo, en los últimos años se han empleado para la producción de muchos otros productos industriales como lo son pinturas, decolorantes, arenas de moldeo, productos químicos y agrícolas, hasta la generación de algunos medicamentos (Romero y Barrios, 2005).

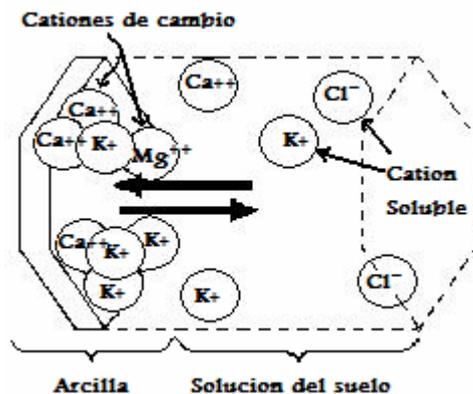


Figura 2.- Diagrama esquemático que muestra el intercambio de cationes desde la disolución a la superficie de la arcilla (<http://www.exactas.unlpam.edu.ar/academica/catedras/edafologia/practicos/cap%20de%20int%20cat.htm>).

Entre los diferentes tipos de materiales arcillosos están las arcillas rojas las cuales tienen una gran variedad de estructuras cristalinas debido a que ellas son generadas a partir de la mezcla de varios tipos de minerales como cuarzo, feldespatos, piroxeno; así como dientes y huesos de ballenas que son transportadas y depositadas en la profundidad de los océanos (Domínguez y Schifter, 1992). Sin embargo, estas arcillas también deben su formación a las actividades hidrotermales que ocurren en muchos sitios del fondo oceánico, donde el agua de mar penetra la corteza oceánica, la cual es calentada a temperaturas muy elevadas ($>350^{\circ}\text{C}$) transformándola en un fluido que es expulsado nuevamente a la columna de agua con una composición en su mayoría de Fe y Mn, que al ponerse en contacto con las moléculas de oxígeno disueltas en la columna de agua, estos elementos son oxidados y precipitados dando lugar a la generación de diferentes óxidos ($\text{FeO}(\text{OH})$, MnO_2) (Millero y Sohn, 1991). En un estudio realizado por Aguirre (2009) informó que arcillas rojas provenientes de los estados de Hidalgo y Veracruz, México, presentaron un área superficial de $34.5 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras que el diámetro de su poro fue de 1714.77 \AA . La composición química de dichas arcillas rojas se muestra en la tabla 1, donde se puede ver que el componente principal es el SiO_2 (57.50%), seguido del Al_2O_3 , el cual se encuentra en un 20.33% y del los óxidos de hierro con 9.18%.

Las arcillas rojas, presentan una distribución geográfica muy extensa; encontrándose distribuidas en países como la India, Estados Unidos de América y Honduras, principales países explotadores de este mineral, con una producción aproximada de 360000, 70000 y

71000 t, respectivamente; en los últimos lugares de la lista de países productores de arcillas rojas se encuentran Italia, Sudáfrica y Paraguay con 500, 590 y 250 t, respectivamente (IGME, 2006).

Tabla 1.- Determinación Porcentual de la Composición Química de las Arcillas Rojas (Aguirre, 2009).

Compuesto	Promedio (%)	Compuesto	Promedio (%)
SiO₂	57.50 ± 0.099	MgO	1.165 ± 0.01
TiO₂	1.19 ± 0.006	CaO	1.529 ± 0.02
Al₂O₃	20.33 ± 0.07	Na₂O	0.952 ± 0.04
Fe₂O₃	9.18 ± 0.06	K₂O	1.512 ± 0.004
MnO	0.003 ± 0.003	P₂O₅	0.159 ± 0.0006

Con relación al estudio de los procesos de adsorción, recientemente 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, ayudarnos a evaluar la capacidad de adsorción que presenta un adsorbente en específico (Kratochvil y Volesky, 1998). Por un lado, los parámetros de las isothermas, nos expresan las propiedades de afinidad que presenta un adsorbente a una temperatura y pH fijos (condiciones constantes) (Ho *et al.*, 2002; Figueroa *et al.*, 2008; Rajan *et al.*, 2009). Mientras que los datos cinéticos nos ayudan a identificar el tipo de mecanismo o proceso mediante el cual se lleva a cabo la adsorción, capacidad y tasas de remoción del adsorbente; así como, el tiempo en el cual el equilibrio adsorbente/adsorbato tiene lugar (Ho *et al.*, 2000; Cerofolini, 2002).

En el presente trabajo se evaluó el comportamiento de las arcillas rojas en la remoción (adsorción) de As(III) bajo diferentes condiciones de pH y temperatura, con el fin de buscar establecer valores óptimos de ambos factores; así como, con la ayuda de modelación matemática sentar las bases para estimar tiempos mínimos pero efectivos para la remoción de este metaloide; los cuales podrán ser utilizados en futuros tratamientos de aguas contaminadas por As como una alternativa de remediación.

2 ANTECEDENTES

Existe una amplia gama de publicaciones científicas en las cuales el objetivo principal fue determinar la capacidad de adsorción de diferentes minerales arcillosos (principalmente óxidos de hierro) como agentes geosorbentes de As, entre los cuales podemos destacar los siguientes:

En su estudio sobre las técnicas de adsorción para el tratamiento de efluentes ricos en As(V), Singh *et al.* (1996) observaron que la adsorción de As(V) por hematita y feldespatos está directamente relacionado con la concentración de la disolución, pH, y temperatura; Así mismo, indicaron que la máxima capacidad de adsorción tanto para hematita como feldespatos se lleva a cabo en las primeras etapas (30 y 60 minutos respectivamente). Por otro lado, y con respecto al efecto del pH, encontraron que la adsorción de As(V) por hematita y feldespatos es directamente proporcional al incremento del pH, obteniendo como pH óptimo para hematita (pH= 4.2) y feldespatos (pH = 6.2); sin embargo, pudieron observar que a pH mayores a los óptimos, empieza a existir un decremento en la adsorción de As(V), lo cual fue atribuido a una dilución de los geosorbentes y por ende una disminución en los sitios activos de adsorción de cada uno de ellos. Por otro lado, mostraron que la remoción de As(V) se ve afectada desfavorablemente con el incremento de la temperatura (20 a 50 °C). Resultados similares, fueron los encontrados por Matis *et al.* (1997) en su trabajo sobre la remoción de As(V) en goethita en el cual indicaron que la máxima capacidad de adsorción de este adsorbente se da en los primeros minutos del proceso entre los 30 y 60 min. Así mismo, indican que el pH es un factor importante que influye en la adsorción de As(V) sobre la goethita, siendo el intervalo de pH entre 2 y 8 el que presenta un máximo en la adsorción de As(V) (aprox. 100%); sin embargo, a valores pH más altos la adsorción se ve disminuida alcanzando solo 10%. Por otro lado, muestran que el factor temperatura es inversamente proporcional a la adsorción de As(V), alcanzando 45 mg As(V)/g goethita a 25 °C y sólo 35 mg As(V)/g goethita a 45 °C.

Goldberg (2002) evaluó la adsorción de As(V) y As(III) en óxidos de hierro y aluminio y minerales arcillosos (montmorillonita, illita, caolinita) y el efecto que el pH tiene para la adsorción de estos. Dicho estudio fue llevado a cabo bajo condiciones de pH en los intervalos de 2 – 11, en el cual pudo observarse que existen valores de pH en los cuales se lleva a cabo la máxima adsorción tanto de As(V) como de As(III) para cada una de estas arcillas. Así mismo, muestra que la adsorción de As(III) es del 100% durante todo el intervalos de pH (2 -11); mientras que la adsorción de As(V) presenta un incremento del

100% en los intervalos de 2-7 y un decremento en la adsorción con el incremento del pH superior a 8. Por otro lado, ellos indicaron que la máxima adsorción de As(III) por caolinita es inversamente proporcional al incremento del pH siendo el intervalos de pH de 8 – 10 que presenta un máximo en la adsorción; contrariamente, la adsorción de As(V) se lleva a cabo bajo condiciones ácidas siendo el intervalo de 2 – 7.

Fuentes (2002), en su trabajo sobre los parámetros fisicoquímicos de la hematita que influyen en la adsorción y remoción de As(III) de disolución acuosa, indicó que la adsorción de As(III) se ve afectada por el pH de la disolución; igualmente, observó que la máxima adsorción se da en las primeras etapas del proceso debido a que existe una mayor presencia de sitios activos que al paso del tiempo van siendo ocupados o saturados por el As(III). Este autor encontró también que el aumento del pH es directamente proporcional a la capacidad de adsorción de la hematita, siendo los pH de 5 a 7 los que brindan a la hematita una mayor capacidad de adsorción, esto debido a la gran número de iones los cuales oxidan al As(III) transformándolo a As(V), el cual es mucho más fácil de remover. También llevó a cabo la determinación de isothermas de adsorción obteniendo una capacidad de adsorción (k) de 0.1034, siendo el modelo de Freundlich el que describe y se ajusta de una mejor forma a este proceso. Resultados similares fueron obtenidos por Dixit y Hering (2003), cuando compararon la adsorción de As(V) y As(III) en minerales de óxido de hierro (óxidos de hierro amorfos, goethita y magnetita), donde indicaron que la capacidad de adsorción de ambos elementos (As(V) y As(III)) se lleva a cabo en disoluciones con un pH ácido y cercano a los neutros siendo los pH de 4 y 8, respectivamente, los óptimos encontrados para cada uno de ellos. Del mismo modo, ellos mostraron que la adsorción tanto de As(V) como As(III) se ve desfavorecida cuando se incrementa el pH de la disolución; también indican, que la capacidad de adsorción de los óxidos amorfos y goethita se ve afectada por la concentración total de As, mostrando que la adsorción alcanza casi 100% cuando la concentración de As es baja, mientras que bajo concentraciones más altas el porcentaje disminuye para ambos minerales.

Giménez *et al.* (2007) indicaron, en su trabajo sobre la adsorción de arsénico en hematita, goethita y magnetita natural, que el comportamiento de cada uno de los adsorbentes bajo diferentes condiciones de pH (entre 1 y 13) es similar para los tres, encontrando una mayor adsorción tanto para As(III) como para As(V) en condición de pH ácidas, mientras que al incrementar el pH y ser extremadamente alcalino la capacidad de adsorción de los tres adsorbentes se ve desfavorecida. Aunado a lo anterior, ellos concluyen que la hematita, goethita y magnetita son excelentes agentes de remoción de As(III ó V) de disolución acuosa y por tanto posibles candidatos a ser utilizados en futuros tratamientos de agua contaminados

con este metaloide debido a que estos son geosorbentes presentes en el ambiente y además de muy bajo costo.

Mehmood *et al.* (2007), en su trabajo sobre los mecanismos de adsorción de As en suelos calcáreos, en el cual evaluaron diversos componentes de los suelos calcáreos como los óxidos de hierro (goethita) y arcillas silícicas (caolinita, montmorillonita e illita), indicaron que los óxidos de hierro alcanzan su máxima capacidad de adsorción cuando estos se encuentran en contacto con As en disolución bajo condiciones de pH ácidas; sin embargo, la desorción de As de la superficie de la goethita se ve favorecida cuando la disolución se encuentra bajo pH alcalinos, del mismo modo indican que la máxima capacidad de adsorción de la goethita fue de 4.7 mg As/g goethita según el modelo de adsorción de Langmuir. Por otro lado, muestran que las arcillas silícicas presentan una menor afinidad para la adsorción de As de la disolución encontrando de igual manera una máxima adsorción por parte de estas arcillas a un valor de pH= 5 y una máxima capacidad de adsorción, según el ajuste realizado para la ecuación del modelo de adsorción de Langmuir, de 0.86, 0.64 y 0.52 mg AsV/g caolinita, montmorillonita e illita, respectivamente.

Por otro lado, Mamindy-Pajany *et al.* (2009) desarrollaron un trabajo en que cual evaluaron la adsorción de As en dos tipos de oxihidróxidos de hierro comerciales (hematita y goethita), en el cual ellos evaluaron tres parámetros (pH, fuerza iónica y la concentración inicial de As). En dicho trabajo ellos pudieron observar que el pH es un factor importante en la adsorción de As tanto por hematita como por goethita, indicando que la máxima adsorción para ambos oxihidróxidos se da en un intervalos de pH ácidos y cercanos a los neutros (alcanzando cerca de un 80%), mientras que a pH alcalinos la adsorción de As se ve disminuida, explicando que esto es debido a que ambos oxihidróxidos presentan una gran solubilidad en condiciones extremas de acidez y alcalinidad gracias a su propiedad anfótera (reacciones de ionización: protonación y desprotonación); finalmente, indicaron que la capacidad de adsorción de ambos oxihidróxidos es directamente proporcional a la concentración inicial de la disolución, lo cual está directamente relacionado con el área superficial específica que presenta cada uno de los oxihidróxidos; siendo la goethita la que presenta una mayor área superficial específica y por ende un mayor numero de sitios activos, lo cual la hace más eficaz para la adsorción de altas concentraciones de As.

Materiales de cerámica adsorbentes fueron desarrollados mediante la aplicación de nanoparticulas de óxidos de hierro sobre la superficie de tubos de alúmina porosos para la remoción de As de medios acuosos como posible tratamiento de bajo costo en zonas rurales (Sabbatini *et al.*, 2009). Se mostró una serie de óxidos de hierro utilizados como adsorbentes

en diversos estudios así como diversos adsorbentes apoyados por óxidos de hierro, indicando que el adsorbente que presenta una mayor capacidad de adsorción de As son las nanopartículas de akaganeita, seguida de los fosfatos de hierro amorfos y cristalinos (FePO_4), entre una lista larga de adsorbentes. Por otro lado, los autores pudieron observar que la máxima capacidad de adsorción de los adsorbentes de cerámica sintetizados fue inversamente proporcional al aumento del pH, alcanzando una máxima adsorción (7 mg As/g Fe) a un valor de pH de 3; mientras que a pH= 6 disminuyó hasta sólo alcanzar una adsorción de 2.2 mg As/g Fe. Así mismo y al igual que Mamindy-Pajany et al. (2009), ellos indicaron que la fuerza iónica (0.1 y 0.01 M NaNO_3) no es un factor que tenga un efecto significativo en la adsorción de As.

Se llevaron a cabo estudios de adsorción de otros metales pesados como el cromo, cadmio, plomo, zinc, cobre, entre otros, de igual manera con el fin de evaluar y establecer la máxima capacidad de diversos agentes adsorbentes empleados. Dentro de estos estudios está el realizado por Abollino *et al.* (2003) en su trabajo sobre la adsorción de metales pesados en Na-montmorillonita y el efecto del pH. Observaron que al reducir el pH de la disolución la adsorción de iones metálicos también se ve afectada, debido a que al disminuir el pH los grupos de aluminio y silicio que constituyen la arcilla son protonados propiciando un decremento en el número de sitios activos donde los iones metálicos pueden ser adsorbidos. Resultados similares fueron los encontrados por Malandrino *et al.* (2006) en su trabajo sobre la evaluación de la capacidad de adsorción de metales pesados sobre vermiculita, la cual se vio directamente afectada por el pH de la disolución. En dicho estudio, ellos observaron que la capacidad de adsorción de la vermiculita es mayor cuando el tamaño de la partícula de la arcilla es menor; así mismo indicaron que el pH de la disolución tiene gran efecto sobre la capacidad que tiene la vermiculita de adsorber metales pesados, observando que cuando la disolución mantiene un pH ácido (<7) la capacidad de adsorción es menor; sin embargo, al ir aumentando el pH de la misma la capacidad de adsorción también se incrementa. Al mismo tiempo, Rey-Herrera (2006) evaluó los efectos de factores ambientales pH, temperatura y salinidad en la adsorción de Zn, Cu, Cd, y Pb en montmorillonita y observó que la variación en la capacidad de adsorción de la montmorillonita es menor cuando la concentración de sales en la disolución es mayor, lo cual se debe a la gran presencia de iones en disolución que se encuentran compitiendo con los iones metálicos por los sitios activos localizados en la superficie de la montmorillonita disminuyendo de manera gradual la presencia de estos sitios; por otro lado, indica que la variación de la temperatura (15 – 30 °C) no provoca ningún cambio en la adsorción de los iones metálicos.

Aguirre (2009) estudió el efecto de adsorción de Cr(VI) por minerales arcillosos (arcillas rojas y caolinita), en un medio acuoso y el efecto de factores ambientales (pH y temperatura), en el cual encontró que la máxima capacidad de adsorción de Cr(VI) por parte de las arcillas rojas se llevó a cabo en las primeras etapas del proceso; mientras que para la caolinita este proceso tomó un poco más de tiempo explicando que esto es debido a que la capacidad de intercambio catiónica que ésta presenta es bajo. Del mismo modo, indicó que el efecto del pH es un factor importante que influye en la adsorción de Cr(VI), encontrando que la máxima capacidad de adsorción se da a pH bajo (2 y 4) para arcillas rojas y caolinita respectivamente. Por otro lado, demostró que el proceso de adsorción de Cr(VI) es un proceso endotérmico debido a que la adsorción es directamente proporcional al incremento de la temperatura siendo la temperatura de 35 y 45 °C los valores en los cuales se llevó a cabo la máxima capacidad de adsorción para arcillas rojas y caolinita, respectivamente.

Pirila *et al.* (2010) indicaron que se encontró una rápida adsorción de As(III) y As(V) en óxidos de titanio en las primeras etapas del estudio, alcanzando un equilibrio de adsorción después de 4 horas de haber empezado el experimento; atribuyendo esto a la desprotonación de la superficie activa de los óxidos al incrementar el pH (mayor al valor de pH_{zpc}), estos autores demostraron disminución en la remoción de As(III) y As(V) con el incremento del pH. En el mismo contexto, ellos hablan de diferencias en la adsorción de As(III) y As(V) a pH 6, suponiendo la posibilidad de la existencia de fuerzas de repulsión entre el adsorbente y los aniones de As(V) predominantes bajo esas condiciones; sin embargo, la especie neutra de As(III) predominante bajo estas condiciones es retenida más fácilmente en la superficie negativa del adsorbente. Los modelos isotérmicos de adsorción de Langmuir y Freundlich fueron aplicados por estos autores, encontrando que el modelo de Freundlich es el que se ajusta mejor para la adsorción de ambas especies de As bajo todas las condiciones de pH usadas. Mientras que el modelo de Langmuir sólo mostró afinidad a pH 4, tanto para As(III) como As(V), con una q_{max} de 31.8 y 33.4 $\mu\text{g}/\text{mg}$, respectivamente.

La aplicación de modelos matemáticos para conocer la cinética de adsorción ha sido ampliamente registrada en la literatura. Ho, *et al.* (2000) llevaron a cabo una revisión de procesos de sorción de contaminantes por varios sorbentes, donde hacen mención de un gran número de modelos cinéticos y modelos de difusión, y sus métodos de solución para la determinación de cada uno de sus parámetros y coeficientes de difusión. Algunos de estos modelos son: reacción de primer orden, reacción de primer orden reversible, reacción de segundo orden, cinética de Langmuir-Hinshelwood, control de difusión de película, partícula y poro; los cuales están basados en la concentración de la disolución, cantidad de adsorbente,

etc. Por otro lado, estos autores también indican una larga lista de adsorbentes que se han sido utilizados para la remoción total o parcial de una amplia gama de contaminantes (metálicos, colorantes, etc.) en medio acuoso, indicando el tipo de modelo cinético que cada uno de esos procesos ha seguido.

Wang *et al.* (2010) en su trabajo sobre la cinética de adsorción de Pb(II) en carbón negro derivado de los residuos del trigo, aplicaron diversos modelos como lo son: Pseudo-primer orden, ecuación de segundo orden de Ritchie, ecuación modificada de segundo orden, ecuación de Elovich y de difusión parabólica. Se encontró un rápido incremento en la adsorción de Pb(II) en los primeros minutos del experimento (1 - 30 min), que disminuye hasta llegar al equilibrio (30 - 240 min), Esto indica que la adsorción es un proceso de tipo múltiple. Finalmente, estos autores mencionan que la ecuación modificada de segundo orden y la ecuación de Elovich son las que se ajustan mejor a la adsorción de Pb(II) por carbón negro; sin embargo, ellos también mencionan que la difusión parabólica es un mecanismo al que también se ajustan muy bien los datos experimentales de las primeras etapas de este experimento. Resultados similares fueron encontrados por Tushar y Dustin (2011) en su trabajo sobre la adsorción de Zn(II) de disolución acuosa en bentonita, indicando un incremento en la cantidad adsorbida de Zn(II) en relación directa con la concentración inicial, tiempo de contacto y pH de la disolución; mientras que, disminuyó al aumentar la cantidad del adsorbente y la temperatura de la disolución. Así mismo, ellos indican que en general el proceso se ajusta mejor a la ecuación cinética de pseudo segundo orden (rápida adsorción) en las primeras etapas del proceso, pero cuando el tiempo fue alcanzando su equilibrio, un segundo mecanismo de adsorción (difusión intraparticular) fue también identificado. Por otro lado, estos autores evaluaron dos isothermas de adsorción (Langmuir y Freundlich) encontrando que el modelo de Langmuir es el modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales de este proceso, indicando que el proceso de adsorción tiene lugar de manera homogénea y en monocapa.

3 JUSTIFICACIÓN

La presencia de metales y metaloides tóxicos en medios acuosos ha llamado la atención de las personas, principalmente de los científicos ambientales que tratan de contrarrestar la contaminación por estos elementos, los cuales acarrearán un gran número de efectos nocivos para la salud humana; un ejemplo muy claro es el caso del As que en su estado de oxidación más agresivo (As(III)) puede ocasionar desde enfermedades muy ligeras como la decoloración de la piel, hasta enfermedades crónicas que pueden poner en riesgo la vida de la sociedad, tales como enfermedades carcinogénicas que afectan diversos órganos entre los que están principalmente: piel, pulmón, hígado y riñón. Existe una amplia gama de técnicas que ayudan a la remoción o eliminación parcial o total de este tipo de contaminantes como el As, siendo la adsorción una de las más importantes hoy en día debido a que es una técnica muy práctica y de fácil aplicación. Además, dependiendo del material utilizado como adsorbente, puede resultar ser una técnica muy económica. La utilización de minerales arcillosos como las arcillas rojas hacen que la técnica sea muy barata, debido a que las arcillas tienen una gran disponibilidad en el medio natural así como una gran capacidad de regeneración.

Evaluar el comportamiento de las arcillas rojas para la remoción de As(III) de una disolución acuosa bajo diferentes condiciones de pH y temperatura es necesario para el diseño de sistemas de tratamiento de agua contaminada por dicho metaloide. La modelación de este proceso (aplicación de modelos cinéticos) es un aspecto importante en procesos industriales y tratamiento de aguas, ya que una vez estableciendo qué modelo se ajusta más adecuadamente a nuestro experimento podremos hacer estimaciones de cantidades y tiempos de remoción de As. Por otro lado, con la realización de esta investigación, se logrará obtener valores óptimos de pH y temperatura los cuales podrán ser utilizados en futuros tratamientos de agua con el fin de dar un mejor proceso (costo-beneficio).

4 HIPÓTESIS

- El pH y la temperatura son factores importantes que influyen en la adsorción de As(III) por arcillas rojas. Por lo que, existe un pH y una temperatura óptimos, para la adsorción de este metaloide en este adsorbente.
- Los modelos cinéticos e isothermas de adsorción propuestos en el presente estudio, se ajustaran adecuadamente a los datos experimentales para la adsorción de As(III) por arcillas rojas.

5 OBJETIVOS

Objetivo General

Conocer el efecto del pH y la temperatura en la geosorción de As(III) con arcillas rojas, evaluando y aplicando diferentes modelos cinéticos e isothermas de adsorción.

Objetivos Específicos

- Conocer características físicas y químicas del adsorbente (composición química, mineralogía, área superficial específica, tamaño de poro, morfología y pH_{pZ0}).
- Determinar la capacidad de geosorción del As(III) en arcillas rojas, bajo diferentes condiciones de pH.
- Evaluar si los modelos cinéticos de adsorción se ajustan adecuadamente al proceso de geosorción de As(III) en arcillas rojas.
- Determinar la capacidad de geosorción del As(III) en arcillas rojas, bajo diferentes condiciones de temperatura.
- Evaluar si las isothermas de adsorción se ajustan adecuadamente al proceso de geosorción de As(III) en arcillas rojas.

6. METODOLOGÍA

6.1 Origen y caracterización de los sorbentes.

Las arcillas utilizadas como agentes geosorbentes en este estudio son arcillas provenientes de minas de la región de Huayacocotla, Hidalgo y Veracruz, a las cuales se le realizaron análisis de fluorescencia de rayos X para la determinación de su composición química, análisis de difracción de rayos X para la identificación de los minerales que contienen cada uno de estas arcillas y mediante el método BET con nitrógeno se determinó el área superficial específica y el tamaño de poro de las arcillas rojas; además, se analizaron directamente al microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) marca JSM.6300 Jeol SCANNING MICROSCOPE con el fin de observar las formaciones cristalinas y compuestos amorfos presentes en estas arcillas. Estos análisis fueron realizados en los institutos de Geofísica, Geología y Física de la UNAM.

Por otro lado, en el Instituto de Ciencias del Mar y Limnología Unidad Mazatlán, se llevó a cabo la determinación del punto de carga 0 (pHpz0) por el método de adición de sólido, el cual involucra el ajuste de una lista de disoluciones con concentraciones y fuerza iónica distintas a un pH determinado; donde la presencia de sales desplazan el pH hacia el pHpz0, si el pH inicial de la disolución es superior al del pHpz0 entonces el pH disminuye; sin embargo, si es menor aumenta (Balistreri y Murray, 1981; Mall *et al.*, 2006). Para dicho experimento, se prepararon disoluciones 0.01 y 0.1 M de KNO_3 ; agregando 45 mL de disolución de KNO_3 en viales de centrifugadora de 50 mL, a los cuales se les ajustó el pH (2, 4, 6, 8 y 10); una vez ajustado el pH se añadieron 0.1 g de arcillas rojas, tapando los viales inmediatamente (con el fin de evitar el intercambio gaseoso). Posteriormente se dejaron reposar durante 48 horas con agitaciones manuales cada 8 horas, al finalizar las 48 horas el pH de la disolución fue medido nuevamente. El pHpz0 fue obtenido graficando ΔpH (diferencia entre pH_0 y pH_f) vs pH_0 . El pz0 se refiere al pH en el cual la carga superficial de un sólido (arcillas rojas) es neutra, lo cual es importante conocer debido a que alrededor de este punto se esperaría una menor interacción entre los sitios activos y el contaminante en disolución.

6.2 Experimentos de adsorción de As(III)

6.2.1. Disoluciones de trabajo.

La preparación de las disoluciones se realizó a partir de trióxido de arsénico (As_2O_3). Se preparó una disolución stock y partiendo de ella se prepararon 500 mL de las disoluciones

experimentales con diferentes concentraciones del metaloide (0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0 mg As/L). En todos los casos la dilución se realizó empleando agua milliQ (18.2 Ω).

6.2.2. Análisis de Arsénico

La cuantificación de arsénico para cada uno de los experimentos se realizó con un espectrofotómetro de fluorescencia atómica marca PSAnalytical (Millenium Excalibur) previa generación de hidruros, siguiendo el protocolo sugerido por el manual del aparato. Se llevó a cabo la reducción de As(V) potencialmente generado a As(III), al tomar 3 mL de cada disolución de los experimentos mencionado en apartados posteriores y añadirles 3 mL de HCl más 0.2 mL de ácido ascórbico-ioduro de potasio y llevarlas a 10 mL con agua milliQ. El HCl reacciona con el As(V) generando la reducción a As(III) con ayuda del ácido ascórbico – ioduro de potasio que actúa como catalizador de la reacción. La muestra es bombeada a través del equipo donde se mezcla con borohidruro y HCl para reaccionar y generar hidruros y arsina gaseosa; el hidrógeno de la arsina sirve como combustible para crear una flama a través de la cual pasa el As el cual es detectado por el espectrómetro de fluorescencia atómica, registrando los datos obtenidos en un software de computadora (Figura 3).

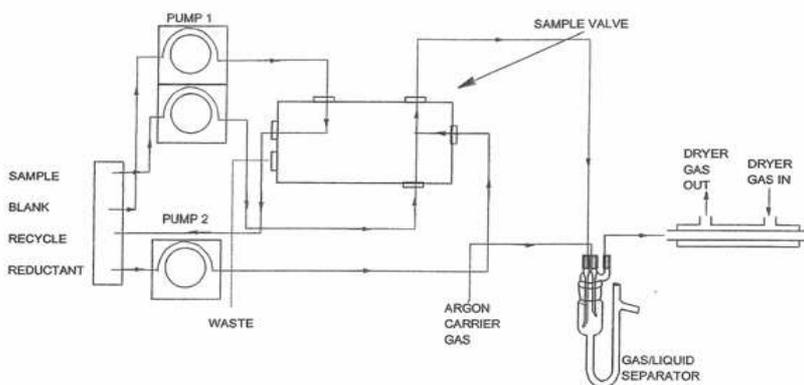


Figura 3.- Ilustración esquemática sobre el análisis de As(III) mediante espectroscopía de fluorescencia atómica y generación de hidruros (PSAnalytical, 1997).

6.2.3. Reactivos para la determinación de As(III)

Todos los reactivos se prepararon según lo recomendado en el manual del usuario del espectrofotómetro de fluorescencia atómica (PSA 10.055 MILLENNIUM EXCALIBUR) (PSAnalytical, 1997).

Preparación de Ácido Clorhídrico (HCl). El ácido clorhídrico (HCl) fue preparado al 7 – 7.4 %, tomando 20 mL de una disolución concentrada (HCl 35 – 37 % (m/m)) para posteriormente llevarse a 100 mL con agua milliQ.

Preparación del Borohidruro de Sodio (NaBH_4). Se disolvieron 7.0 g de Borohidruro de sodio en 500 mL de agua milliQ añadiéndole 4.0 g de hidróxido de sodio. Llevándolo a 1000 mL de disolución con agua milliQ.

Preparación de Disolución Ácido Ascórbico 10% - ioduro de potasio 50%. Se disolvieron 25 g de ioduro de potasio y 5 g de ácido ascórbico en aproximadamente 40 mL de agua milliQ, para posteriormente llevarla a 50 mL de agua milliQ. Es importante que tanto la disolución de Borohidruro de sodio y la de ácido ascórbico – ioduro de potasio sean preparadas diariamente.

6.3. Cinética de geosorción de As(III) en arcillas rojas bajo diferentes condiciones de pH.

Una vez preparadas las disoluciones de trabajo de arsénico se llevó a cabo el ajuste del pH de cada una de ellas a los diferentes pH establecidos para este estudio (pH: 4, 6, 8 y 10), el ajuste del pH se logró añadiendo ácido clorhídrico (HCl) o hidróxido de sodio (NaOH) según el pH que se requirió. Posteriormente fueron trasvasados 100 mL de cada disolución a matraces de 250 mL (en total fueron 4 matraces por cada disolución puesto que el estudio fue realizado por cuadruplicado). Junto con cada una de estas disoluciones se corrieron blancos libres de adsorbente con el objeto de cuantificar alguna disminución de la concentración de arsénico que no fueran debida a la presencia de las arcillas; así como blancos sin metaloide, pero con adsorbente, con el fin de evaluar la cantidad o proporción de As contenida en los minerales arcillosos.

Posteriormente, se añadieron 0.25 g de arcillas rojas a cada unos de los matraces y se dejaron agitando en un agitador orbital marca Lab line a una velocidad de 150 rpm, se tomaron alícuotas de 5 mL de los matraces en agitación a intervalos de tiempo definidos (0, 15, 30, 60, 120, 180, 270 y 360 min). Posteriormente, se centrifugan las alícuotas a 3000 rpm para separar el material sólido (residuos de arcilla) del sobrenadante. Se tomaron solo 3 mL los cuales fueron depositados en frascos color ámbar de 10 mL cada uno, para su posterior análisis de As de acuerdo al apartado 6.2.2.

Aunado a lo anterior, se evaluaron siete modelos matemáticos de cinética de adsorción con el propósito de conocer el comportamiento del proceso a lo largo del periodo de experimentación, así como el efecto del pH sobre el mismo proceso. Las ecuaciones utilizadas para este propósito se muestran en la tabla 2.

Tabla 2.- Modelos matemáticos de cinética de adsorción utilizados para evaluar el efecto del pH en la adsorción de As(III).

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 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)

(Cheung *et al.*, 2000; Ho and McKay, 1999; Ho *et al.*, 2000 usadas por Taylor *et al.*, 1995; Wang *et al.*, 2010).

6.4. Determinación de la capacidad de geosorción de As(III) en arcillas rojas bajo diferentes condiciones de temperatura.

Una vez obtenido el valor de pH óptimo para la adsorción de As(III) se realizaron experimentos similares a los anteriores, sólo que esta vez la variable fue la temperatura (10, 25 y 40 °C), utilizando el valor de pH óptimo. Esto con el fin de obtener un valor de temperatura óptimo para la adsorción de As(III). La temperatura de estos experimentos fue controlada mediante el sistema de enfriamiento y calentamiento del oscilador antes mencionado.

Por otro lado, las capacidades máximas de adsorción por parte de las arcillas rojas fueron determinadas mediante la utilización y aplicación de los modelos y ecuaciones matemáticas de Freundlich y Langmuir. Por un lado, el modelo de Langmuir nos indica que la adsorción se da de manera tal que no existe una interacción entre las moléculas adsorbidas y además en una sola capa (monocapa), la ecuación que describe este modelo es:

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

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

Donde q_{eq} corresponden a la concentración en miligramos del soluto adsorbido por gramo del adsorbente (mg/g); C_{eq} es la concentración de soluto residual en la disolución

acuosa cuando el equilibrio sorbente-sorbato tiene lugar (mg/L); K_d nos indica la constante de Langmuir y finalmente q_m es la capacidad máxima de adsorción. Por otro lado, el modelo de Freundlich nos describe que la adsorción del soluto se da de forma heterogénea y en capas múltiples dando lugar a una gran interacción entre las moléculas del soluto que está siendo adsorbido, el cual está representado en la siguiente 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} representa la concentración en miligramos del soluto adsorbido por gramo del adsorbente (mg/g); C_{eq} es la concentración de soluto que se encuentra en equilibrio (mg/L); mientras que K_f y n son las constantes características del sistema (Green-Ruiz, 2005).

Así mismo, se determinaron parámetros termodinámicos (ΔG , ΔS y ΔH), con el propósito de definir la naturaleza del proceso de adsorción de As(III) por arcillas rojas, para los cual se emplearon las siguientes ecuaciones:

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

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

Donde ΔG , ΔS y ΔH son los parámetros termodinámicos de energía libre de Gibbs (KJ/mol), entropía (KJ/mol K) y entalpía (KJ/mol); respectivamente, R es la constante universal de los gases (8.3145 J/mol K), T es la temperatura absoluta (K), el valor de K_d fue obtenido a partir de los valores de q_{max} calculados con el modelo de Langmuir (Aguilar-Carrillo *et al.*, 2006; Sari *et al.*, 2011).

Finalmente, se realizaron comparaciones de los promedios y desviaciones estándar obtenidas a partir de los valores de las réplicas registradas por el espectrofotómetro de fluorescencia atómica para con ello lograr constatar si existe un efecto significativo del pH y la temperatura en la adsorción de As(III); posteriormente, se realizaron pruebas estadísticas con las cuales se verificó si existe diferencia estadísticamente significativa en la adsorción de As(III) por arcillas rojas.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1. Caracterización de los adsorbentes (Análisis de Fluorescencia, Difracción de Rayos X, Determinación de diámetro de poro y área superficial específica y Microscopía Electrónica).

El análisis de fluorescencia de rayos X reveló la composición química de las arcillas rojas. Los resultados de estos análisis muestran que las arcillas rojas están compuestas principalmente de SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 , con algunas impurezas de TiO_2 y MnO (tabla 3). Por otro lado, dicho análisis demostró una pérdida por calcinación (PXC) de aproximadamente 6.52%.

Tabla 3.- Valores porcentuales de los componentes químicos de la arcillas rojas.

Compuesto	Promedio (%)	Compuesto	Promedio (%)
SiO_2	57.359	CaO	1.559
TiO_2	1.226	Na_2O	1.092
Al_2O_3	19.554	K_2O	1.536
Fe_2O_3	9.444	P_2O_5	0.150
MnO	0.028	PXC	6.52
MgO	1.260	Suma	99.73%

Desde otro punto de vista, el análisis de difracción de rayos X mostrado en la tabla 4, indicó que los principales componentes mineralógicos presentes en las arcillas rojas son algunos minerales de, caolinita, feldspatos (albita) y cuarzo; mediante un proceso de fracción orientada se pudo corroborar la presencia de illita en las arcillas rojas.

De acuerdo con Aguirre (2009), quién utilizó las mismas arcillas rojas como agente adsorbente durante sus experimentos de adsorción de Cr(VI) , indica que el diámetro de poro y área superficial de las arcillas rojas es de 1714.77 Å y 34.5 m^2/g , respectivamente.

En la tabla 5 se muestran los análisis químicos realizados con el SEM (Microscopía Electrónica de Barrido), en la cual se puede observar que se presentan altas cantidades de Fe_2O_3 , alcanzando un 9.858 %, y de SiO_2 (56.058 %) y Al_2O_3 (28.324 %), corroborando lo encontrado con el análisis de fluorescencia de rayos X.

Tabla 4.- Resultados de minerales presentes en las arcillas rojas, obtenidos del análisis por difracción de rayos X (DRX).

Clave de la muestra	Minerales Identificados	
	Especie Mineral	Fórmula Química
Arcillas Rojas	Caolinita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
	Illita	$K(Al,Fe)_2AlSi_3O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$
	Feldespato (Albita)	$(Na,Ca)(Si,Al)_4O_8$
	Cuarzo	SiO_2

Por otro lado, en la misma tabla 5, se encuentra indicada la composición química de las arcillas rojas después de haber estado en contacto con la disolución de As(III) (1mg/L), encontrando que no existe una diferencia estadísticamente significativa por parte de los SiO_2 antes y después del tratamiento; por otro lado, el porcentaje de abundancia de Fe_2O_3 se ve incrementada cuando las arcillas fueron sometidas a un cambio de pH, que va desde 9.858 cuando las arcillas rojas no tuvieron tratamiento hasta 13.803% a pH=10; caso contrario ocurre con Al_2O_3 probablemente debido a un efecto de dilución; el cual se ve disminuido al incrementar el pH de la disolución desde 28.324% hasta 19.802%. Así mismo, se puede observar que las moléculas de As_2O_5 fueron detectadas en porcentajes muy bajos (cantidades <1%), posiblemente debido a la baja concentración de As presente en la disolución o quizás debido a la porosidad del material adsorbente que permite la penetración del As dentro de la estructura de la arcilla donde la técnica utilizada no permite que dicho elemento sea detectado; encontrando una mayor cantidad de As_2O_5 a pH= 6 y 10, aproximadamente 0.981 y 0.914%, respectivamente.

Finalmente, en la figura 4, no se alcanza a identificar ningún tipo de formación cristalina de óxidos de hierro en las arcillas rojas; por lo que su presencia es en estado amorfo.

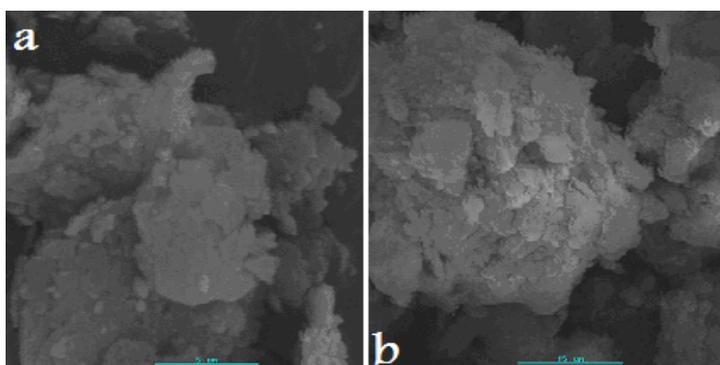


Figura 4.- Imagen de arcillas rojas tomada con microscopio electrónico de barrido 6000X (a) y 2000X(b).

Tabla 5.- Componentes químicos de las arcillas rojas y presencia de arsénico adsorbido durante los experimentos de adsorción (* sin arsénico; ** con arsénico)

	SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MgO(%)	MnO(%)	CaO(%)	Na ₂ O(%)	K ₂ O(%)	As ₂ O ₅ (%)
Arcillas Rojas	56.058	1.312	9.858	28.324	1.306	0.294	0.300	0.309	2.104	0.046
S/As*	± 4.014	± 1.123	± 1.611	± 3.169	± 0.488	± 0.277	± 0.289	± 0.197	± 0.272	± 0.103
Arcillas Rojas										
C/As**										
pH4	57.983	1.080	13.673	23.107	1.017	0.080	0.447	0.633	1.903	0.077
	± 1.035	± 0.120	± 1.550	± 0.474	± 0.384	± 0.106	± 0.170	± 0.577	± 0.294	± 0.133
pH6	56.921	2.030	16.398	19.727	0.245	0.159	0.681	0.460	2.396	0.981
	± 1.403	± 0.383	± 2.552	± 0.870	± 0.237	± 0.170	± 0.094	± 0.430	± 0.241	± 0.416
pH8	57.358	2.221	18.432	16.943	0.737	0.128	1.023	0.333	2.283	0.540
	± 2.818	± 1.124	± 1.733	± 2.185	± .553	± 0.218	± 0.206	± 0.181	± 0.501	± 0.422
pH10	58.760	1.644	13.803	19.802	0.797	0.333	0.969	0.824	2.152	0.914
	± 6.286	± 0.664	± 2.929	± 1.484	± 0.648	± 0.458	± 0.546	± 0.650	± 0.568	± 0.561

7.2 Punto de Carga 0 (pHpz0).

Una vez finalizados los experimentos para determinar el pHpz0, se realizó el análisis de los datos obtenidos encontrando que las arcillas rojas presentan un pHpz0 de aproximadamente 4.6 (Figura 5). Lo anterior indica que, bajo estas condiciones de pH, nuestro material presenta una carga superficial = 0. En base a lo anterior, diversos autores han encontrado un efecto directo en la carga superficial neta de algunos óxidos de hierro ocasionado principalmente por el alto contenido de SiO₂, el cual se encuentra cargado negativamente causando el cambio (disminución) sobre la carga superficial neta de los óxidos de hierro, lo cual afecta directamente al pHpz0 (Meng y Letterman, 1993; Waseem *et al.*, 2010).

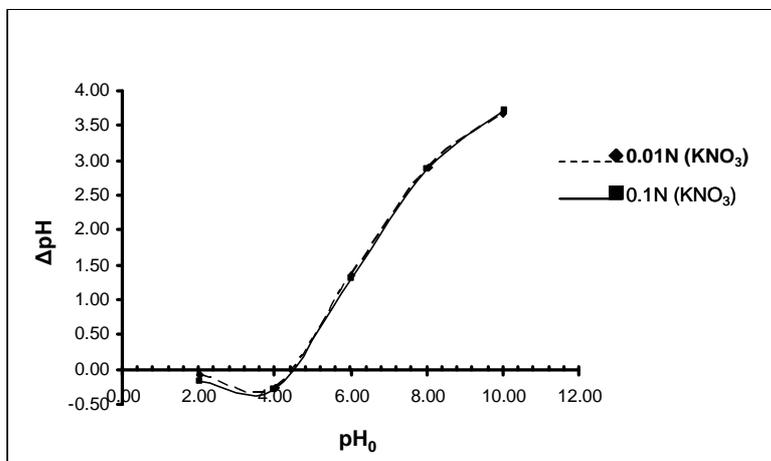


Figura 5.- Gráfica de carga de punto 0 (pHpz0)

7.3. Cinética de geosorción de As(III) en arcillas rojas bajo diferentes condiciones de pH.

Para determinar la capacidad de adsorción de As(III) por arcillas rojas, es de suma importancia primeramente conocer el tiempo en el cual se alcanza un equilibrio entre el adsorbente y el adsorbato; por lo tanto, se tomaron muestras de la disolución a diferentes tiempos (0, 15, 30, 60, 120, 180, 270 y 360 min) para determinar el efecto del tiempo de contacto. Así mismo, estos experimentos se llevaron a cabo bajo diferentes concentraciones (0, 0.1, 0.5, 1, 5 y 10 mg As/L) y condiciones de pH (4, 6, 8 y 10) para evaluar el efecto de la concentración inicial y del pH, respectivamente, en la adsorción de As(III) sobre arcillas rojas; observando un rápido incremento en la adsorción de este elemento para todas las concentraciones, durante los primeros minutos después de haber iniciado el proceso; seguida de una disminución gradual en la adsorción, la cual es atribuida a la saturación de los sitios activos presentes en la superficie de las arcillas rojas (figura 6). Resultados similares fueron obtenidos por López *et al.* (1998) quienes estudiaron la capacidad de adsorción de lodos rojos

para tratamiento de agua de desecho y Genç-Fuhrman (2004) quien evaluó la adsorción de As en lodos rojos. Ambos autores indicaron que el rápido incremento en el proceso de adsorción es debido a que en las primeras etapas el proceso de geosorción está relacionado con dos factores principales: (I) la cantidad (concentración) de As presente en la disolución y (II) la gran disponibilidad de sitios activos presentes en la superficie de los lodos rojos. Comportamiento similar fue observado por Manohar *et al.* (2000) para la adsorción de mercurio. Por esta razón, en este estudio, podemos inferir una rápida adsorción del As(III) debida a la alta disponibilidad de sitios activos en la superficie de las arcillas rojas los cuales van siendo ocupados con el transcurrir del tiempo por iones del metaloide, hasta que la superficie de la arcilla se encuentra saturada, causando la disminución gradual de la adsorción hasta llegar a un punto de equilibrio.

Por otro lado, una notoria disminución en el porcentaje de adsorción de As(III) se ve reflejada con el incremento de la concentración inicial de la disolución de 0.1 hasta 10 mg As/L (tabla 6) para todo el intervalos de pH utilizado en el experimento, desde 92.147% hasta 24.343% y 60.873% a 23.816% para valores de pH=10 y 8, respectivamente. Esto debido que al incrementar la concentración de la disolución los iones de As se encuentran en mayor proporción que los sitios de adsorción, propiciando la saturación de los mismos. Después del análisis estadístico realizado a los datos experimentales, se pudo constatar la existencia de diferencias significativas (tabla 6) entre las diferentes concentraciones utilizadas en el presente estudio. Resultados similares fueron los encontrados por Tang *et al.* (2010) al estudiar la cinética y modelos de adsorción de arsénico y fluoruro en goethita bajo diferentes condiciones de pH y concentración inicial de ambos elementos, encontrando que la adsorción de As(V) es mayor cuando la concentración de la disolución es baja, cambiando repentinamente cuando la concentración es incrementada, lo cual es explicado debido a la saturación de los sitios activos superficiales del adsorbente.

Siguiendo con el mismo contexto, cuando la concentración inicial de As(III) en disolución es baja (0.1 mg/L) la adsorción tiene lugar en valores de pH alcalinos (pH=10) (Figura 6a); bajo concentraciones intermedias de As(III) en disolución (0.5, 1 y 5 mg/L) la adsorción de este elemento tiene lugar en todo el intervalo de pH usado en este trabajo (pH=4-10) (Figuras 6b, c y d); finalmente, cuando la concentración de la disolución se incremento a 10 mg/L (Figura 6e) la remoción de As(III) se vio favorecida bajo condiciones ácidas (pH=4). Muchos autores han evaluado el efecto del pH en la adsorción de As(III) y As(V) en algunos óxidos de hierro (Manning *et al.*, 1998; Waltham y Eick, 2002; Dixit y Hering, 2003; Zhang *et al.*, 2004; Zhang *et al.*, 2008), encontrando que la remoción de estos elementos se ve

favorecida bajo un amplio intervalo de pH (ácidos-alcalinos); indicando también, un decremento en la adsorción de As(III) y As(V) cuando el pH de la solución es incrementado, explicando que esto es debido al incremento en la cantidad (concentración) de grupos OH⁻ en disolución al ir incrementando el pH, lo cual modifica la carga superficial específica de los óxidos de hierro (tiende a ser más negativa); del mismo modo, el incremento del pH de la disolución ocasiona la desprotonación de las especies de As (H₂AsO₃⁻ y HAsO₃²⁻); ambos factores son importantes en la adsorción de As(III), generando un efecto de repulsión entre los átomos de As(III) en disolución y el mineral impidiendo la adsorción de estas especies.

Tabla 6.- Porcentaje de As(III) adsorbido sobre las arcillas rojas bajo diferentes concentraciones iniciales y variación de pH. Prueba de Tuckey p<0.05, n=4.

pH	As(III) adsorbido (%)				
	0.1 mg/L ^a	0.5 mg/L ^{a,c}	1 mg/L ^{a,b,c}	5 mg/L ^{b,c}	10 mg/L ^c
4	36.606	43.575	32.943	20.022	34.053
6	53.383	45.248	35.874	13.195	9.628
8	60.873	55.359	49.141	21.851	23.816
10	92.147	46.792	42.650	18.234	24.343

Una diferencia significativa fue observada a pH 4 y 10 con respecto a los otros valores de pH, cuando la concentración de la disolución fue de 10 y 0.1 mg/L (figura 6a y e), respectivamente. Lo anterior puede deberse a la oxidación de As(III) a As(V) causado por los óxidos de hierro presentes en la arcilla roja; siendo más fácilmente adsorbible el As(V) que el As(III), lo que provoca un aumento en la adsorción bajo condiciones de pH=10 y concentración de 0.1 mg/L (figura 6a); mientras que, como se observa en la figura 6e, la adsorción es mayor para el pH 4 a una concentración de 10 mg/L; sin embargo, bajo estas últimas condiciones, este proceso no encuentra un equilibrio durante la duración de los experimentos tendiendo a ser muy variable (incrementos y decremento). Caso contrario ocurre con los experimentos realizados a pH=6, 8 y 10 y con concentración inicial de 10 mg/L; los cuales logran una tendencia asintótica rápidamente después de comenzar con el experimento (< 2h). Con respecto a lo anterior, Rivera-Huerta y Piña-Soberani (2002) indican la dificultad que se presenta al trabajar con óxidos de hierro en condiciones de pH menor a 5, debido a la gran solubilidad de estos minerales bajo estas condiciones. En el mismo contexto, Rubinos *et al.*, 2005 encontraron que los principales componentes de los lodos rojos que suelen diluirse a pH=4 son el Si, Al, Fe y Ca, indicando una mayor disolución para todos ellos

a pH=4; mientras que a pH=10, condiciones en las que el As^{+5} , presente como HAsO_4^{-2} (Figura 1) es predominante en ambientes oxidados, existe una mayor liberación de As debido a que los grupos OH^- desplazan el As retenido en la superficie de la arcilla. Por lo que, la variación del As(III) adsorbido bajo condiciones de pH=4 puede ser explicada tomando en cuenta la posibilidad de una disolución de la superficie de los óxidos de hierro, lo que provocaría una desorción del As(III) que ya se había retenido minutos antes.

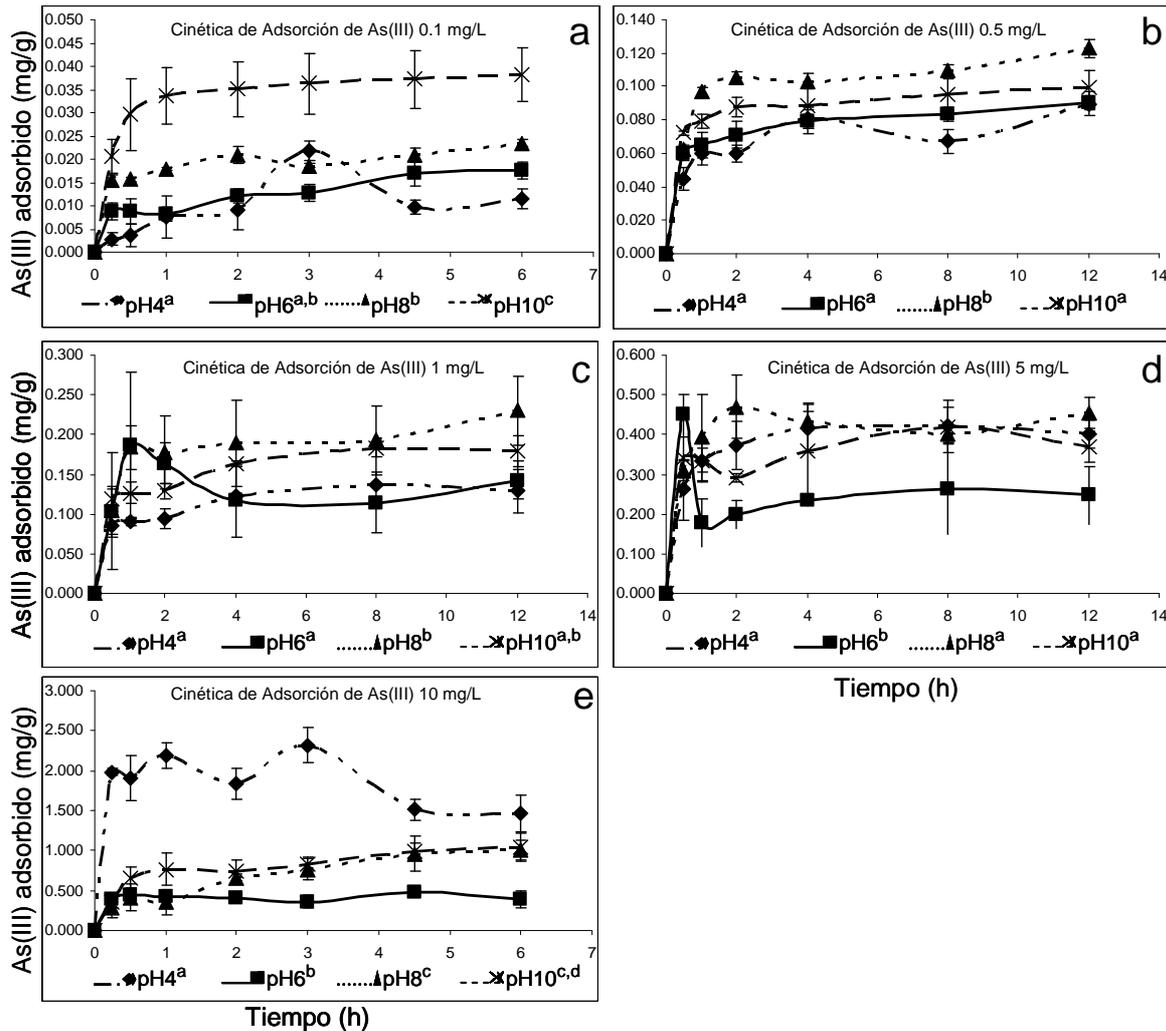


Figura 6.- Cinética de adsorción de As (III) mediante el uso de arcillas rojas, temperatura de 25 °C y 0.25 g de arcilla. Análisis de varianza de una vía (ANOVA) $p < 0.05$; post-prueba Tuckey $p < 0.05$ (95% intervalos de confianza), $n = 4$. Letras diferentes existe diferencia, letras iguales no son diferentes significativamente.

Por el contrario, en las figuras 6b, c y d, no se observa una diferencia significativa en la adsorción de As con respecto a la variación del pH, tendiendo a volverse asintótica desde

las 4 h. después de haber iniciado con los experimentos. A manera de tendencia, se observó una mayor adsorción a pH 8, mientras que a pH 6, para todas las concentraciones, la adsorción de As(III) fue menor.

Mediante un análisis estadístico de los datos experimentales con el uso de software Graphpad-prisma versión 5, y asumiendo que nuestros datos son normales (esto debido a que el número de datos utilizados (n) no nos permitió llevar a cabo un análisis de normalidad), se confirmó que el valor de pH 10 es el pH que tiene una mayor diferencia significativa con respecto a los otros tres valores de pH. Por lo que se decidió elegir este valor de pH como el valor óptimo para la adsorción de As(III) por arcillas rojas. Resultados contrastantes fueron encontrados por Pierce y Moore (1982) en su trabajo sobre la adsorción de arsenito y arsenato en hidróxidos de hierro amorfos, en el cual indican un incremento en la adsorción de arsenito directamente proporcional al incremento desde pH 4 hasta una máxima capacidad de adsorción ($\sim 513 \mu\text{m/g}$) a pH 7, y una disminución en la capacidad de adsorción hasta $417 \mu\text{m/g}$ para el pH 9.8; explicando que este comportamiento es debido a que en condiciones de pH que van desde ácidas hasta neutras, el mineral presenta una carga superficial positiva y además la especie de As(III) predominante bajo estas condiciones es la especie neutra (H_2AsO_3); mientras que, al seguir incrementando el pH hasta alcanzar un pH mayor a la constante de disociación del As(III) >9.2 , la generación de especies deprotonadas (cargadas negativamente) de As(III) se ven favorecidas; así como, la proporción de grupos funcionales OH^- aumenta, lo cual obstaculiza la retención de átomos de arsenito en la superficie de los hidróxidos de hierro, debido a la generación de fuerzas de repulsión entre el adsorbente y el adsorbato. Sin embargo, diferentes investigaciones realizadas para la adsorción tanto de As(V) como As(III) (Dixit y Hering, 2003; Guo *et al.*, 2007) han mostrado que el pH no es un factor importante en la adsorción de la especie reducida de este metaloide. Indicando que, si bien la adsorción de As(V) tiene lugar cuando los valores de pH van de ácidos a neutros, disminuyendo su capacidad de adsorción a pH alcalinos; la remoción del As(III) es independiente del pH, ya que fue adsorbido de manera similar por los óxidos de hierro en todo el intervalo de pH experimental (pH 3-10), aunque en menor proporción que el As(V), explicando que esto es causado por las diferencias electrostáticas de ambas fases.

Para obtener el modelo cinético que mejor se ajustó a los datos experimentales bajo las diferentes condiciones de pH y de concentración inicial, se utilizaron las 7 ecuaciones mostradas en la tabla 2. Las constantes y parámetros (k_1 (h^{-1}), k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$), k_3 ($\text{g}^2 \text{mg}^{-2} \text{h}^{-1}$), k_4 (h^{-1}), k_5 ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$), k_d ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-0.5}$), α ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$) y β ($1/\text{mg g}^{-1}$)) para cada uno de los modelos cinéticos aplicados para la adsorción de As(III) de disolución acuosa por arcillas

rojas están indicados en Anexo I. Se encontró que el modelo cinético que mejor se ajustó a los datos experimentales fue el modelo de pseudo-segundo orden con valores promedio de $R^2=0.9178, 0.9882, 0.9799, 0.9940, 0.9014$ para las concentraciones de 0.1, 0.5, 1, 5 y 10 mg/L, respectivamente (figura 7) y valores promedio de $q_e= 0.0240, 0.1008, 0.1703, 0.3688, 1.0555$ mg/g (tabla 7), para las mismas concentraciones. Por este motivo, con base en lo establecido por este modelo podemos inferir que nuestro proceso de adsorción es un proceso que se lleva a cabo en multietapas, debido a la interacción del adsorbato (As(III)) con 2 sitios activos de la superficie heterogénea del adsorbente (arcillas rojas) (Wang *et al.*, 2010).

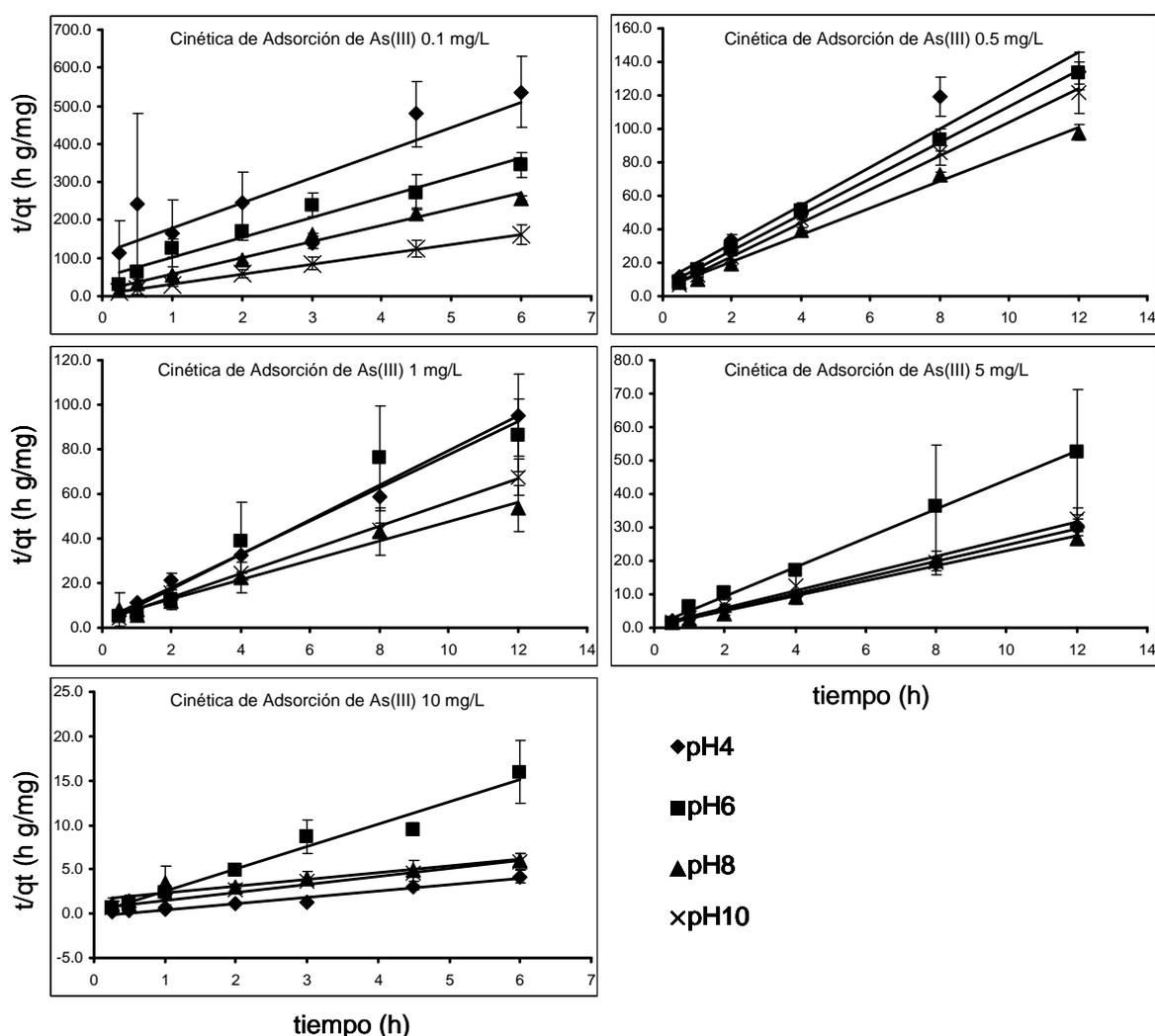


Figura 7.- Gráficas que representan el modelo de pseudo-segundo orden para la geosorción de As(III) de disolución acuosa con diferentes concentraciones de As(III) y pH, 0.25g de arcilla roja, temperatura 25°C.

De acuerdo a lo publicado por Huang *et al.* (2010) en su estudio sobre los aspectos cinéticos y

termodinámicos en la adsorción de arsénico por adsorbentes granulares basados en hierro y Tang *et al.*, (2010) en la evaluación de las características y estudio de modelos para la adsorción de fluoruro y arsénico en goethita, la adsorción de arsénico para cada uno de los casos sigue o se ajusta adecuadamente a el modelo cinético de adsorción de pseudo-segundo orden con un coeficiente de determinación (R^2) para ambos casos superiores a 0.99. Por el contrario, Gupta *et al.* (2009) en su trabajo sobre la remoción de arsénico usando de nanoestructuras de hierro y titanio mezcladas desde una disolución acuosa concluyeron que la adsorción de As(III) está dada por un proceso en superficie homogénea donde los sitios activos son limitados y la interacción sorbente-sorbato es 1:1 (modelo cinético de pseudo-primer orden) con un $R^2 > 0.96$; mientras que la adsorción para la especie de As(V) sigue un modelo pseudo-segundo orden.

7.4. Determinación de la capacidad de geosorción de As(III) en arcillas rojas bajo diferentes condiciones de temperatura.

Para la determinación de la temperatura óptima para la adsorción de As(III) de disolución acuosa por arcillas rojas, se evaluó el efecto de la temperatura bajo diferentes concentraciones iniciales de la disolución y al pH óptimo de 10. En la figura 8 se muestra el efecto de la temperatura, donde se puede ver a simple vista una tendencia que sugiere que el aumento de la temperatura (10 hasta 40°C) provoca un aumento en la adsorción de As(III) por arcillas rojas, alcanzando 0.466, 0.510 y 0.560 mg/g, para las temperaturas de 10, 25 y 40 °C, respectivamente; a una concentración inicial de 10 mg/L. Sin embargo, después de realizar un análisis estadístico se pudo constatar que no existe diferencia significativa entre los experimentos con diferentes temperaturas (ANOVA, $p_{cal}=0.9412$, $p_t=0.9596$). Lo anterior concuerda con lo reportado por Kersten y Vlasova (2009) cuando estudiaron el efecto de la temperatura en la adsorción de As(III) por goethita y observaron que no se presenta una diferencia estadísticamente significativa. Sin embargo, de acuerdo con Altundoğan *et al.* (2000) y Altundoğan *et al.* (2002), la adsorción de As(III) es influenciada por el pH y la temperatura, incrementando la capacidad de adsorción de los lodos rojos desde pH 2 hasta 9.5, y desde 25 hasta 70°C. Por el contrario, Liu *et al.*, 2010 observaron una disminución en la adsorción de As(III) al aumentar la temperatura del sistema; disminuyendo de 9.74 a 8.80 mg As(III)/g.

Tabla 7.- Parámetros calculados por el modelo cinético de Pseudo-segundo Orden para la adsorción de As(III) de disolución acuosa por arcillas rojas. Diferentes concentraciones (0.1, 0.5, 1, 5 y 10 mg/L), diferentes pH (4, 6, 8 y 10), temperatura de 25°C.

Modelo Cinético Pseudo-segundo Orden			
	k₂	q_e	R²
0.1 mg As(III)/L			
pH4	39.421	0.015	0.732
pH6	54.307	0.019	0.954
pH8	142.384	0.023	0.986
pH10	120.352	0.038	1.000
0.5 mg As(III)/L			
pH4	15.995	0.087	0.962
pH6	21.408	0.092	0.998
pH8	15.625	0.124	0.995
pH10	30.287	0.100	0.998
1 mg As(III)/L			
pH4	16.273	0.134	0.990
pH6	29.665	0.129	0.960
pH8	4.308	0.231	0.978
pH10	10.001	0.187	0.992
5 mg As(III)/L			
pH4	11.714	0.414	0.997
pH6	32.916	0.229	0.997
pH8	12.120	0.444	0.994
pH10	8.095	0.387	0.988
10 mg As(III)/L			
pH4	2.117	1.433	0.964
pH6	178.580	0.397	0.967
pH8	0.391	1.297	0.707
pH10	1.470	1.095	0.959

Por otro lado, se evaluó el efecto de la variación de la concentración inicial bajo

diferentes condiciones de temperatura, encontrando un porcentaje de adsorción de As(III) de aproximadamente 56.93 % cuando la concentración de As(III) en disolución es baja (0.1mg/L) y disminuyendo este porcentaje (13.36 %) con el aumento de la concentración hasta 10 mg/L (Tabla 8). Resultados similares fueron encontrados por Kersten y Vlasova (2009) en su estudio sobre la adsorción de arsenito sobre goethita a temperaturas elevadas, indicando una relación del porcentaje de adsorción de As(III) inversamente proporcional al incremento de la concentración inicial de As(III) en disolución.

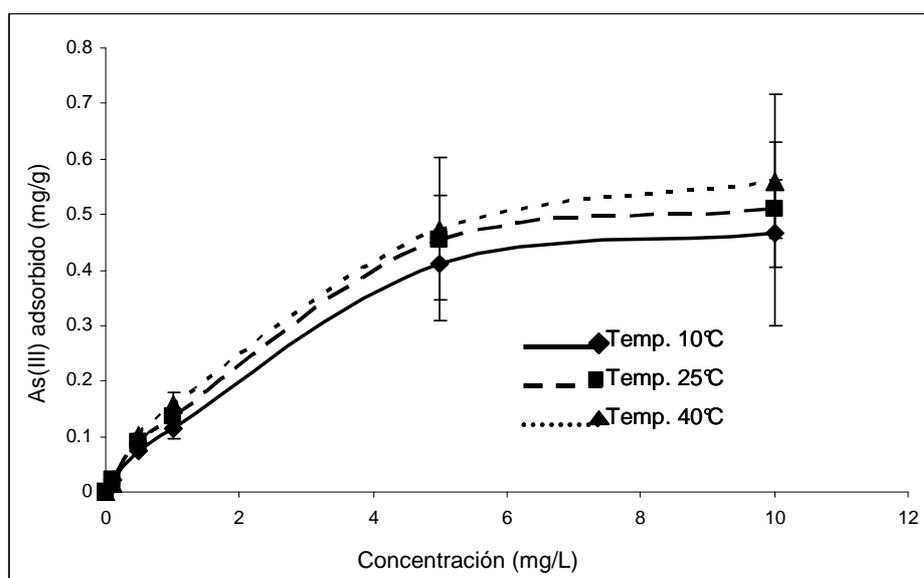


Figura 8.- Efecto de la temperatura en la adsorción de As(III) por arcillas rojas, variación de concentración (0.1, 0.5, 1, 5 y 10 mg/L), 0.25g de arcilla, pH=10.

Tabla 8.- Porcentaje de As(III) adsorbido sobre las arcillas rojas bajo diferentes concentraciones iniciales, variación de temperatura y un pH=10.

Concentración	Porcentajes		
	Temperatura		
	10°C	25°C	30°C
0	0	0	0
0.1	58.1424	59.5749	53.0870
0.5	39.5284	44.1170	50.3099
1.0	30.6995	35.0990	41.1096
5.0	21.6796	23.4224	25.2337
10.0	12.2092	12.8257	15.0580

Con el propósito de establecer el tipo de proceso mediante el cual la adsorción de As(III) desde la disolución acuosa en arcillas rojas tiene lugar, la aplicación de los modelos de Langmuir y Freundlich fue importante (figuras 9a y b, respectivamente).

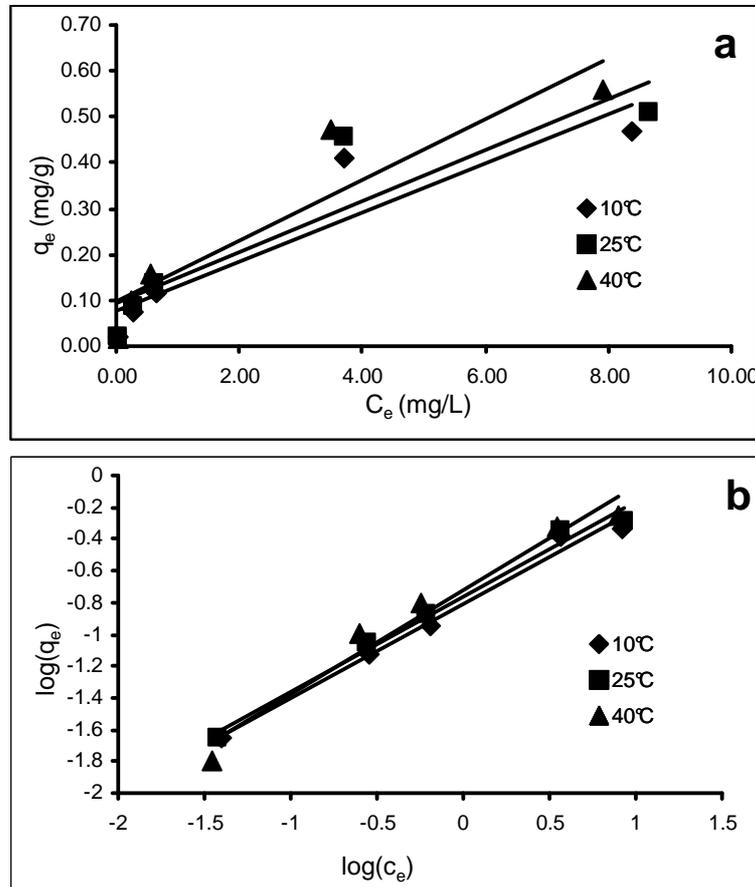


Figura 9.- Isothermas de adsorción de Langmuir (a) y Freundlich (b) para la adsorción de As(III) en arcillas rojas. Diferentes concentraciones iniciales (0.1, 0.5, 1, 5 y 10 mg/L). 0.25g de arcilla. Diferentes temperaturas (10°, 25° y 40°C). pH=10.

En la tabla 9, se muestran los coeficientes de determinación (R^2) para cada temperatura de cada modelo. Observando que los datos experimentales tienden a ajustarse mejor al modelo descrito por Freundlich, con un coeficiente (R^2) de 0.9895, 0.9857 y 0.9662 para las temperaturas de 10°, 25° y 40 °C, respectivamente. Asimismo, se puede apreciar una disminución en la capacidad máxima de adsorción (q_{max}) cuando la temperatura de la disolución es incrementada (18.80, 17.99 y 15.08 mg/g). Contradictoriamente a estos resultados, Li, *et al.* (2009), Thirunavukkarasu *et al.* (2002), Hlavay y Polyak (2005), Liu (2010) y Prasad *et al.* (2011) estudiaron la adsorción de arsénico en diversos óxidos de hierro y observaron (en términos generales) un efecto directo del pH y la temperatura en dicho

proceso, indicando una relación directamente entre la capacidad de adsorción del arsénico con el incremento de ambos factores. Todos estos autores, también observaron que el modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales fue el modelo descrito por Langmuir, explicando que esto está relacionado con lo establecido por este modelo, el cual nos indica una adsorción en forma de monocapa sobre la superficie homogénea del mineral.

Tabla 9.- Parámetros de la isoterma de Langmuir para la adsorción de As(III) de disolución acuosa por arcillas rojas (0.25g arcilla roja, pH=10). b (L/mg), q_{\max} (mg/g). $1/n$ (adimensional), k_f (mg/L).

Temperatura	Langmuir			Freundlich		
	b	q_{\max}	R^2	$1/n$	k_f	R^2
10°C	0.6768	18.7970	0.8500	0.5935	-0.0907	0.9895
25°C	0.5915	17.9856	0.8302	0.5958	-0.1181	0.9857
40°C	0.6697	15.0830	0.8620	0.6559	-0.1419	0.9662

Mediante la aplicación de ecuaciones matemáticas (12 y 13) y de la gráfica mostrada en la Figura 10, se determinaron diversos parámetros termodinámicos (ΔG , ΔS y ΔH) con el propósito de definir la naturaleza del proceso de adsorción de esta investigación. En la tabla 10 se muestran los valores de energía libre de Gibbs, entropía y entalpía, observando que los valores de ΔG y ΔH son negativos; mientras que el valor encontrado para ΔS fue positivo, siguiendo lo encontrado en la literatura en diversos estudios sobre la adsorción de As(III) en diferentes óxidos de hierro, hidróxidos de Mg/Al de doble capa y lodos rojos con alto

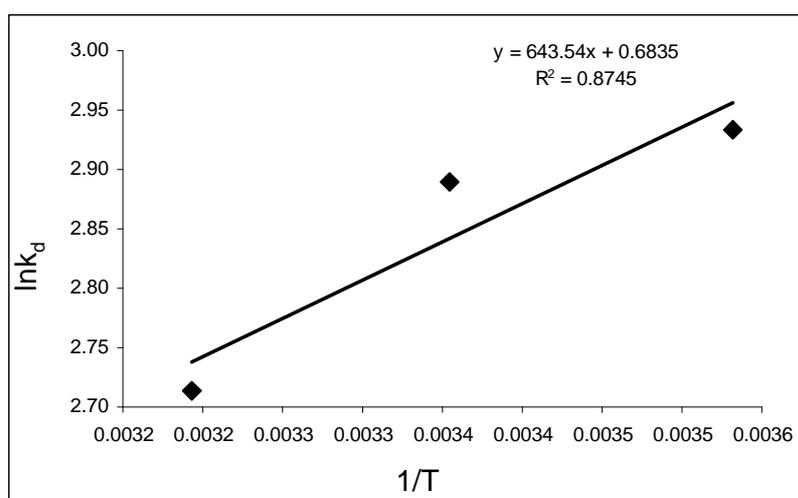


Figura 10.- $\ln k_d$ vs $1/T$ para la estimación de parámetros termodinámicos para la adsorción de As(III) en arcillas rojas.

contenido de hierro (Altundoğan *et al.*, 2000; Altundoğan *et al.*, 2002; Kundu y Gupta, 2006; Kersten y Vlasova, 2009; Lim *et al.*, 2009). Todos estos autores sugieren una naturaleza exotérmica y espontánea para los procesos de adsorción de As(III) cuando los valores de ΔH y ΔG son negativos, respectivamente; mientras que cuando los valores de ΔS son positivos indican un incremento en la aleatoriedad (mayor desorden en el sistema) de la interacción adsorbato/adsorbente al incrementar la temperatura, lo cual es causado por el incremento en los grados de libertad de las especies de arsénico no adsorbidas.

Tabla 10.- parámetros termodinámicos para la adsorción de As(III) por arcillas rojas.

Temperatura (°K)	Parámetros termodinámicos		
	ΔG° (KJ/mol)	ΔS° (J/mol K)	ΔH° (KJ/mol)
283	-6.906	5.6829	-5.350
298	-6.802		
313	-6.388		

8. CONCLUSIONES

- El diámetro de poro y área superficial de las arcillas rojas fue de 1714.77 Å y 43.5 m²/g, mientras que su composición química fue: SiO₂ = 57.359%; Al₂O₃ = 19.554% y Fe₂O₃ = 9.444%) y su contenido mineralógico incluyó cuarzo, illita, feldspatos y caolinita. Se observó que los óxidos de hierro que forman parte de las arcillas rojas son amorfos.
- El punto de carga cero pHPz0 característico para las arcillas rojas empleadas en este estudio se presentó a pH= 4.6.
- Una mayor adsorción de As(III) se observó en los primeros minutos después de iniciar el proceso (<2h) para todos los valores de pH y todas las concentraciones utilizadas. Encontrando el equilibrio después de que transcurrieran 6 horas del experimento, excepto para el pH=4, debido al posible efecto de disolución de las arcillas rojas a pH ácidos.
- La capacidad de adsorción de As(III) para bajas concentraciones (0.1 mg As(III)/L) fue mayor a pH=10 (0.038 mg As(III)/g); para concentraciones intermedias (0.5, 1 y 5 mg As(III) /L) las condiciones de pH 6 y 8 fueron los mejores (0.123, 0.230 y 0.454 mg As(III)/g, respectivamente), mientras que a concentraciones altas (10 mg As(III) /L), se obtuvo la mayor capacidad de adsorción en condiciones de pH ácido (pH=4) (1.464 mg As(III)/g).
- El modelo cinético de pseudo-segundo orden es el modelo que se ajusta mejor a los datos experimentales, lo cual indica una interacción por parte del As(III) con dos sitios activos de la superficie del mineral.
- El porcentaje de remoción de As(III) es directamente proporcional al incremento del pH, encontrando un porcentaje de remoción de 36.606% a pH=4 hasta 92.147% cuando el pH fue de 10, para una concentración de 0.1 mg As/L. Este comportamiento fue observado para todas las concentraciones pero en menores proporciones.
- No se observó un efecto significativo de la temperatura sobre a la capacidad de adsorción de As(III).

- El modelo isotérmico que mejor explica el proceso de adsorción de As(III) es el modelo establecido por Freundlich, el cual indica un proceso de adsorción heterogéneo y en múltiples capas.
- Se encontraron valores negativos para los parámetros termodinámicos ΔG y ΔH para el proceso de adsorción de As(III) por arcillas rojas, lo cual indica la naturaleza espontánea y exotérmica del proceso, respectivamente. Contrariamente, el valor calculado para ΔS fue positivo y sugiere un incremento la entropía del sistema y por ende un mayor desorden en el sistema (incremento de aleatoriedad en la interacción sorbato/sorbente).
- En gran parte de las investigaciones y estudios citados en la presente tesis, se ha concluido que las arcillas o minerales arcillosos, principalmente goethita, hematita y lodos rojos que presentan un alto contenido de óxidos de hierro, son buenos agentes adsorbentes de As(III) los cuales pueden ser una alternativa en tratamientos de agua contaminada con este metaloide a valores de pH entre 4 y 8. Tal y como se encontró para las arcillas rojas con alto contenido de óxidos de hierro empleadas en el presente estudio.

9. AGRADECIMIENTOS

Primero que nada, quiero darle gracias a Jesús por permitirme llegar a este momento y por estar siempre a mi lado en cada uno de los tropezones. Gracias Señor.

Gracias también al Dr. Carlos René Green Ruiz, director de este trabajo, por haberme acogido en su laboratorio y por todo su apoyo académico y las facilidades brindadas durante la realización de esta investigación, gracias por todo su cariño y amistad brindada, es una súper persona. Así mismo, quiero agradecer a los Drs. Liberto de Pablo Galán, Ma. Aurora Armienta Hernández, Silvia Castillo Blum y Jesús Gracia Mora, por todos sus consejos, observaciones y comentarios acertados durante la realización de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización mis estudios de posgrado, Así mismo le agradezco al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológico (PAPIIT) de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM a través del proyecto de investigación PAPIIT IN109309-3 titulado “Alternativas de remediación de ecosistemas acuáticos contaminados por elementos potencialmente tóxicos, usando macroalgas y óxidos de hierro como material adsorbente”.

A la M en C. Patricia Girón García técnico académico del departamento de Geoquímica del Instituto de Geología de la UNAM, por su apoyo fundamental en los análisis de Fluorescencia y Difracción de Rayos X, para la determinación de la mineralogía y composición química de los materiales utilizados en esta investigación.

Al M en C. Luciano Antonio Gómez Cortes del laboratorio de Catálisis del Instituto de Física de la UNAM, por su colaboración con los análisis de tamaño de poro y área superficial mediante el método BET.

Agradezco también a la M en C. Maria Berenit Mendoza Garfias del departamento de Biología Evolutiva del Instituto de Biología de la UNAM, por su amabilidad y ayuda en el secado a punto crítico de los materiales utilizados.

Quiero agradecer también, al Ing. Carlos Linares López del Laboratorio Universitario de Petrología (LUP) del Instituto de Geofísica, a la M en C. Adela Margarita Reyes Salas y a la Mtra. Blanca Sonia Ángeles García del departamento de Geoquímica del Instituto de Geología de la UNAM, por todas las facilidades y apoyo en el uso de los equipos de microscopía electrónica de barrido (SEM) para la determinación morfológica de los materiales usados en el presente trabajo.

Gracias a la IBQ. Carmen Leonor Tripp Quezada técnico del Laboratorio de Geomicrobiología y Sedimentología del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UA Mazatlán, por su valiosa ayuda y amabilidad en el manejo del equipo del laboratorio y análisis de arsénico.

Doy gracias también a mis compañeros del laboratorio de Geomicrobiología y Sedimentología, Caro, Dani, Segir y Jorge (Hermanos Green), por los buenos y malos momentos que pasamos juntos, mil gracias. Así mismo, quiero agradecer a todos y cada uno de mis compañeros de generación por todo el compañerismo y amistad brindada.

A todos mis amigos, pero en especial a ti Gladys por llegar en el momento indicado y ser una persona tan importante en mi vida, gracias por tu confianza, apoyo y comprensión, durante esta difícil etapa. TE AMO.

GRACIAS A TODOS!!!!

10. LITERATURA CITADA

- Abo-Farha, S.A., Abdel-Aal, A.Y., Ashour, I.A., Garamon, S.E., 2009.** Removal of some heavy metal cations by synthetic resin purolite C100. *Journal of Hazardous Materials*. 169:1-3. 190-194.
- Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C., Mentasti, E., 2003.** Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Water Research*. 37: 7. 1619-1627.
- Aguilar-Carillo, J., Garrido, F., Barrios, L., Garcia-González, M. T., 2006.** Sorption of As, Cd and Tl as influenced by industrial by-products applied to an acidic soil: Equilibrium and kinetic experiments. *Chemosphere* 65: 2377-2387.
- Aguirre, A., 2009.** Adsorción de Cr^{6+} por minerales arcillosos en un medio acuoso y su relación con factores ambientales (pH y temperatura). Tesis de Maestría. Instituto Tecnológico de Mazatlán. 1-52.
- Altundoğan, H. S., Altundoğan, S., Tümen, F., Bildik, M., 2000.** Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud. *Waste Management*. 20: 761-767.
- Altundoğan, H. S., Altundoğan, S., Tümen, F., Bildik, M., 2002.** Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud. *Waste Management*. 22: 357-363.
- Anton, M.C., Baltazar-Rojas, M.M., Aluculesei, A., Marguta, R., Dorohoi, D., 2007.** Study regarding the water pollution with heavy metals in romania and spain. *Analele Științifice ale Universității "al. i. cuza" iași*. P.p. 63-67.
- Baskan, M. B., Pala, A., 2009.** Determination of arsenic removal efficiency by ferric ions using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*. 166. 796-801.

Balistreri, L. S., Murray, J. W. 1981. The Surface Chemistry of Goethite (αFeOOH) in Major Ion Seawater. *American Journal of Science*. 281. 788-806.

Bocanegra, O.C., Bocanegra, E.M., Alvarez, A.A., 2002. Arsénico en aguas subterráneas: su impacto en la salud. *Groundwater and human Development*. 987-544-063-9. 21-27.

Carvalho Wagner A., Vignado, C., Fontana, J., 2008. Ni (II) removal from aqueous effluents by silylated Clays. *Journal of Hazardous Materials*. 153. 1240-1247.

Cerofolini G. 2002. Adsorption kinetics. *Encyclopedia of surface and colloid science*. Marcel Dekker Inc. P. 225-239.

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

Diario Oficial de la Federación, 2000. Modificación a la Norma Oficial Mexicana **NOM-127-SSA-1994**, Salud ambiente. 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*.

Dixit, S., 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.

Domínguez, J-M., Schifter, I., 1992. Las arcillas: el barro noble. Primera edición. Fondo de cultura económica S.A de C.V. México D.F. 1-80.

Dong Liangjie, Z., Pavel V., Cowen, J., Ming, L-C., 2009. Iron coated pottery granules for arsenic removal from drinking water. *Journal of Hazardous Materials*. 168. 626-632.

- Elizalde-González, M.P., Mattusch, J., Einicke, W. D., Wennrich, R., 2001,** Sorption on natural solids for arsenic removal. *Chemical Engineering Journal*. 81. 187-195.
- Figuroa Herrejón, M., Rodríguez Limón, B., Martínez-Miranda, V. 2008.** Cinética e isotermas de adsorción de Pb (II) en suelo de monterrey. *Ingenierías*. 9 (41): 24-31.
- Fuentes Hernández, V., 2002.** Adsorción de arsenitos sobre hematita. Tesis de maestría. Facultad de ingenierías, departamento de ingeniería ambiental UNAM. Cuernavaca, Morelos. 1-85.
- Galvão, Luiz A. C., Corey, G., 1987.** Serie Vigilancia 3. Arsénico. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud. Organización Panamericana de la Salud. Organización mundial de la salud. Metepec, México.
- Genç-Fuhrman, H. 2004.** Arsenic removal from water using seawater-neutralized red mud (Bauxsol). PhD Thesis. Environment & Resources DTU. Technical University of Denmark, 1-67.
- Gimenez, J., Martínez, M., de Pablo, J., Rovira, M., Duro, L., 2007.** Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite. *Journal of Hazardous Materials*. 141. 575-580.
- Goldberg, S., George. E., Brown, Jr., 2002.** Competitive Adsorption of Arsenate and Arsenite on Oxides and Clay Minerals. *Soil Science Society of America Journal* 66. 413-421.
- Green-Ruiz, C., 2005.** Adsorption of Mercury (II) from Aqueous Solutions by the Clay Mineral Montmorillonite. *Bull. Environmental Contamination and Toxicology*. 75. 1137-1142.
- Guo, H., Stüben, D., Zolt, B., 2007.** Removal of arsenic from aqueous solution by natural siderite and hematite. *Applied Geochemistry*. 22. 1039-1051.

- Gupta, K., Ghosh, U. C., 2009.** Arsenic removal using hydrous nanostructure iron(III)-titanium(IV) binary mixed oxide from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 161. 884-892.
- Hlavay, J., Polyak, K., 2005.** Determination of surface properties of iron hydroxide-coated alumina adsorbent prepared for removal of arsenic from drinking water. *Journal of Colloid and Interface Science* 284. 71-77.
- Ho, Y. S., McKay, G., 1999.** Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*. 34. 451-465.
- Ho, Y. S., Ng, J. C. Y., McKay, G., 2000.** Kinetics of Pollutant Sorption by Biosorbents: Review. *Separation and Purification Methods*. 29. 189-232.
- Ho, Y. S., Porter, J. F., McKay, G., 2002.** Equilibrium Isotherm Studies for the Sorption of Divalent Metal Ions Onto Peat: Copper, Nickel and Lead Single Component Systems. *Water, Air and Soil Pollution*. 141. 1-33.
- Huang, L., Sun, Y., Li, L., 2010.** Kinetic and thermodynamic aspects of adsorption of arsenic by granular Fe-based adsorbent. 2010 international conference on computer desing and appliations (ICCCA 2010).
- Jaramillo Reyes, I., 2000.** Las arcillas: barro, creación, vida y arte. Departamento de Biología de la División de Ciencias Biológicas y de la Salud, UAM-I. 24-26.
- Kersten, M., Vlasova, N., 2009.** Arsenite adsorption on goethite at elevated temperature. *Applied Geochemistry*. 24. 32-43.
- Kratochvil D. y Volesky B. 1998.** Advances in the biosorption of heavy metals. *Trends in Biotechnology* 16. 291-300.
- Kumar Rai, P., 2009.** Heavy Metal Phytoremediation from Aquatic Ecosystems with Special Reference to Macrophytes. *Environmental Science and Technology*. 39. 701-702.

- Kundu, S., Gupta, A. K., 2007.** Adsorption characteristics of As(III) from aqueous solution on iron oxide coated cement (IOCC). *Journal of Hazardous Materials* 142. 97-104.
- Li, Y., Zhang, Fu-Shen., Xiu, Fu-Rong., 2009.** Arsenic (V) removal from aqueous system using adsorbent developed from a high iron-containing fly ash. *Science of the Total Environment* 407. 5780-5786.
- Lillo J., 2007.** Temas ambientales. Peligros Geoquímicos: arsénico de origen natural en las aguas. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, Universidad Rey Juan Carlos, Madrid, España. Grupo de estudios de minería y medioambiente. 1-33.
- Lim, T. T., Goh, K. H., Goei, R., Dong, Z. L., 2009.** Mechanistic and thermodynamic studies of oxyanion sorption by various synthetic Mg/Al layered double hydroxides. *Water Science & Technology—WST*. 59.5.
- Litter, M.I., Pérez-Carrera, A., Morgada, M.E., Ramos, O., Quintanilla, J., Fernández-Cirelli, A., 2008.** Formas presentes de arsénico en aguas y suelo. 5 – 23. Bundschuh, J., Pérez-Carrera, A., Litter, M.I. (Eds). *Distribución del arsénico en las Regiones Ibéricas e Iberoamericana*. Primera Edición. IBEROARSEN, CYTED. 241.
- Litter, M.I., Morgada, M.E., Bundschuh, J., 2010.** Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption. *Environmental Pollution*. 158. 1105-1118.
- Liu, G., Liu, N., Zhang, H., Zhang, L., 2010.** The adsorption of arsenic on magnetic iron oxide in aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*. 21. 96-101.
- López, E., Soto, B., Arias, M., Nunez, A., Rubinos, D., Barral, M.T. 1998.** Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment. *Water Research*, 32. 314-322.
- Malandrino, M., Abollino, O., Giacomino, A., Aceto, M., Mentasti, E., 2006.** Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands. *Journal of Colloid and Interface Science*. 299. 537-546.

- Mall, I. D., Srivastava, V. C., Kumar, G. V. A., 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: Physicochem. Eng. Aspects* 278. 175-187.
- Mamindy-Pajany, Y., Hurel, C., Marmier, N., Roméo, M., 2009.** Arsenic adsorption onto hematite and goethite. *Comptes Rendus Chimie*. 12. 876-881.
- Manning, B. A. and Goldberg, S., 1997.** Adsorption and Stability of Arsenic(III) at the clay mineral-water interface. *Environ. Sci. Technol.* 31. 2005-2011.
- Manning, B. A., Fendorf, S .E., Goldberg S., 1998.** Surface Structures and Stability of Arsenic(III) on Goethite: Spectroscopic Evidence for Inner-Sphere Complexes. *Environ. Sci. Technol.* 32. 2383-2388.
- Manohar, D. M., Krishnan, A. K., Anirudhan, T. S., 2000.** Removal of mercury (II) from aqueous solutions and chlor-alkali industry wastewater using 2-mercaptobenzimidazole-clay. *Water Research* 36. 1609-1619.
- Martinson, Coral A., Reddy, K.J., 2009.** Adsorption of arsenic(III) and arsenic(V) by cupric oxide nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*. 336. 406-411.
- Matis, K. A., ZouBoulis, A. I., Malamas, F. B., Ramos-Afonso, M.D., Hudson, M. J., 1997.** Flotation removal of as(v) onto goethite. *Environmental Pollution*. 97. 239-245.
- Medina-Leaños, R., Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D.I., 2008.** Adsorción de plomo de disolución acuosa utilizando residuos de celulosa. Universidad autónoma de zacatecas. Instituto tecnológico de Aguascalientes. 1-5.
- Mehmood, A., Hayat, R., Wasim, M., Saleem-Akhtar, M., 2009.** Mechanisms of Arsenic Adsorption in Calcareous Soils. *Journal of Agriculture and Biological Sciences*. 1. 59-65.
- Meng, X., and Letterman, R.D., 1993.** Effect of component oxide interaction on the

adsorption properties of mixed oxides. Environmental of science and technology. 27. 970-975.

Melo, E.E.C., Costa, E.T.S., Guilherme, L.R.G., Faquin, V., Nascimento, C.W.A., 2009. Accumulation of arsenic and nutrients by castor bean plants grown on an As-enriched nutrient solution. Journal of Hazardous Materials. 168. 479-483.

Millero, Frank J., Sohn, Mary L., 1991. Chemical Oceanography. CRC Press, Boca Raton Ann Arbor London. United States of America. 453-458.

Otero, M., Rozada, F., Moran, A., Calvo, L.F., García, A.I., 2009. Removal of heavy metals from aqueous solution by sewage sludge based sorbents: competitive effects. Elsevier science desalination, 239. 46-57.

Páez-Osuna, F., 1996. Fuentes de metales en la zona costera marina. Pp. 297-308. En botella, A.V., Rojas-Galaviz, J.L., Benítez, J.A., Zarate-Lomeli (Eds.). Golfo de México, contaminación e impacto ambiental: diagnostico y tendencias. Universidad autónoma de Campeche. EPOMEX serie científica 5. 666.

Paracuellos Guallar, J., Calvo Lorente, I., 2005. Estudio y modelización de sistemas de climatización con adsorción. Revista Iberoamericana de Ingeniería Mecánica. 9. 31-37.

Pirilä, M., Martikainen, M., Ainassaari, K., Kuokkanen, T., Keiski, R. L. 2010. Removal of aqueous As(III) and As(V) by hydrous titanium dioxide. Journal of Colloid and Interface Science 353. 257-262.

Peng J. F., Song Y. H., Peng Y., Cui X. Y., Qiu G. L., 2009. The remediation of heavy metals contaminated sediment. Journal of Hazardous Materials. 161. 633-640.

Pierce, M. L., and Moore, C. B., 1982. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. Water Research. 16. 1247-1253.

- Prasad, B., Ghosh, C., Chakraborty, A., Bandyopadhyay, N., Ray, R. K., 2011.** Adsorption of arsenite (As^{3+}) on nano-sized Fe_2O_3 waste powder from the steel industry. Desalination.
- PSAnalytical, 1997.** Millennium Excalibur method for arsenic in drinking, surface, ground, saline and industrial & domestic waste waters. Customer Technical Information File.
- Ranjan, D., Talat, M., Hasan, S.H., 2009.** Biosorption of arsenic from aqueous solution using agricultural residue 'rice polish'. Journal of Hazardous Materials. 166. 1050-1059.
- Rey-Herrera, R., 2006.** Adsorción de Zn, Cu, Cd y Pb por montmorillonita y su relación con factores ambientales (pH y temperatura). Tesis de Maestría. Instituto de ciencias del mar y limnología. Unidad académica Mazatlán. 1-92.
- Rivera-Huerta, M.L, y Piña-Soberanis, M., 2002.** Tratamiento de aguas para remediación de arsenico sobre zeolita natural acondicionada. Instituto Mexicano de Tecnologia del Agua. XIII Congreso Nacional de la Federación Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales. Guanajuato, Mexico. 1-11.
- Romero García, E., Barrios Suarez, M., 2005.** Las arcillas: propiedades y usos. Universidad de Complutense (Madrid), Universidad de Salamanca. 3-5.
- Rubinos D. A., Arias M., Diaz-Fierro F., Barral M.T., 2005.** Speciation of adsorbed arsenic(V) on red mud using a sequential extraction procedure. Mineralogical Magazine. 69. 591-600.
- Sabbatini, P., Rossi, F., Thern, G., Marajofsky, A., Fidalgo de Cortalezzi, M.M., 2009.** Iron oxide adsorbers for arsenic removal: A low cost treatment for rural areas and mobile applications. Elsevier science Desalination. 248.184-192.

- Sari, A., Uluozlü, Ö, D., Tüzen, M., 2011.** Equilibrium, thermodynamic and kinetic investigations on biosorption of arsenic from aqueous solution by algae (*Maugeotia genuflexa*) biomass. *Chemical Engineering Journal* 167. 155-161.
- Singh, D.b., Prasad, G., Rupainwar, D.C., 1996.** Adsorption technique for the treatment of As (V)-rich effluents. *Colloids and Surfaces A: physicochemical and Engineering Aspects*. 111. 49-56.
- Singh, A.K. 2006.** Chemistry of arsenic in groundwater of Ganges–Brahmaputra river basin. *Current Science*. 91. 599-600.
- Tang, Y., Wang, J., Gao, N., 2010.** Characteristics and model studies for fluoride and arsenic adsorption on goethite. *Journal of Environmental Sciences*. 22. 1689-1694.
- Taylor, R. W., Hassan, K., Mehadi, A. A., Shuford, J. W., 1995.** Kinetics of zinc sorption by soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 26. 1761-1771.
- Thirunavukkarasu, O. S., Viraraghavan, T., Subramanian, K. S., 2003.** Arsenic removal from drinkingwater using iron Oxide-coated sand. *Water, Air and Soil Pollution*. 142. 95–111.
- Tushar, K. S., Dustin, G., 2011.** Adsorption of Zinc (Zn^{2+}) from aqueous solution on natural bentonite. *Desalination*. 267. 286-294.
- Waltham C. A., Eick M. J., 2002.** Kinetics of Arsenic Adsorption on Goethite in the Presence of Sorbed Silicic Acid. *Soil Science Society of American Journal*. 66. 818-825.
- Wang, X. S., Zhi, P. L., Hua, H. M., Wen, H., Hong, L. S., 2010.** Kinetics of Pb (II) Adsorption on Black Carbon Derived FromWheat Residue. *Chemical Engineering Journal*.
- Waseem, M., Mustafa, S., Naeem, A., Koper, G.J.M., Salah-ud-Din. 2010.** Physiochemical properties of mixed oxides of iron and silicon. *Journal of Non-*

Crystalline Solids 356. 2704-2708.

World Health Organization (WHO). Geneva 2008. Guidelines for Drinking-water Quality. Third Edition. Incorporating the first and second addenda. 1. 186.

Zhang, S., Liu, C., Luan, Z., Peng, X., Ren, H., Wang J., 2008. Arsenate removal from aqueous solutions using modified red mud. Journal of Hazardous Materials 152. 486-492.

Zhang, W., Singh, P., Paling, E., Delides, S., 2004. Arsenic removal from contaminated water by natural iron ores. Minerals Engineering. 17. 517-524.

SITIOS WEB

IGME (Instituto Geológico y Minero de España), 2006. Óxidos de Hierro Naturales.
http://www.igme.es/internet/PanoramaMinero/pm_junio07/OXHIER06.pdf. Visitada el 15/octubre/2009.

Capacidad de Intercambio Cationico, Propiedades Físicoquímicas,
<http://www.exactas.unlpam.edu.ar/academica/catedras/edafologia/practicos/cap%20de%20int%20cat.htm>. Visitada el 07/04/10

Anexo I.- Constantes y parámetros de los modelos cinéticos aplicados para la adsorción de As(III) de disolución acuosa por arcillas rojas. Diferentes concentraciones (0.1, 0.5, 1, 5 y 10 mg/L), diferentes pH (4, 6, 8 y 10), temperatura de 25°C.

Modelos Cinéticos																	
Primer Orden			Segundo Orden			Tercer Orden			Pseudo-Primer Orden		Difusión Parabólica			Ecuación de Elovich			
k'₁	q₀	R²	k'₂	q₀	R²	k₃	q₀	R²	k₁	R²	α	k_d	R²	α	β	R²	
0.1																	
pH4	0.24	1.713	0.488	-	0.003	0.524	-51361	1.794x10 ⁻¹¹	0.445	0.056	0.112	0.002	0.005	0.386	0.031	270.270	0.472
	7			60,994													
pH6	0.15	1.577	0.900	-	0.008	0.875	-2412.8	4.117x10 ⁻⁰⁹	0.817	0.450	0.001	0.005	0.005	0.892	0.124	344.828	0.792
	1			12.656													
pH8	0.06	1.420	0.795	-3.429	0.016	0.777	-370.31	6.594x10 ⁻⁰⁸	0.755	0.624	0.981	0.014	0.004	0.848	5.762	434.783	0.831
	4																
pH10	0.07	1.288	0.523	-2.591	0.026	0.464	-195.19	3.763x10 ⁻⁰⁷	0.410	0.688	0.996	0.024	0.007	0.632	2.631	204.082	0.872
	3																
0.5																	
pH4	0.04	1.072	0.602	-0.680	0.053	0.564	-21.946	7.492x10 ⁻⁰⁶	0.485	0.588	0.364	0.043	0.013	0.719	1.355	85.470	0.770
	3																
pH6	0.03	1.012	0.860	-0.443	0.064	0.827	-12.171	1.628x10 ⁻⁰⁵	0.791	0.565	0.937	0.055	0.011	0.974	8.392	103.093	0.996
	3																
pH8	0.03	0.912	0.489	-0.402	0.081	0.411	-9.2548	3.943x10 ⁻⁰⁵	0.348	0.554	0.579	0.070	0.016	0.677	4.565	67.114	0.791
	6																
pH10	0.02	0.938	0.778	-0.254	0.078	0.741	-5.9192	3.603x10 ⁻⁰⁵	0.704	0.630	0.407	0.070	0.009	0.903	174.009	126.582	0.963
	2																

Anexo I.- Continuación.

	k'_1	q_0	R^2	k'_2	q_0	R^2	k_3	q_0	R^2	k_1	R^2	α	k_d	R^2	α	β	R^2
1																	
pH4	0.039	0.881	0.723	-0.363	0.089	0.698	-6.989	6.151×10^{-05}	0.675	0.664	0.227	0.073	0.019	0.859	3.502	57.471	0.894
pH6	-0.008	0.733	0.015	-0.013	0.120	0.001	-0.749	1.555×10^{-04}	0.011	0.468	0.119	0.167	-0.008	0.045	3.125×10^{12}	217.391	0.021
pH8	0.059	0.779	0.366	-0.534	0.103	0.275	-17.279	3.127×10^{-05}	0.217	0.443	0.356	0.110	0.032	0.597	3.424	33.670	0.677
pH10	0.038	0.747	0.777	-0.255	0.124	0.785	-3.532	2.310×10^{-04}	0.760	0.453	0.798	0.104	0.027	0.952	6.736	43.290	0.930
5																	
pH4	0.034	0.162	0.055	-0.089	0.306	0.396	-0.596	0.008	0.352	0.386	0.601	0.282	0.045	0.627	55.815	21.978	0.812
pH6	0.024	0.078	0.019	0.011	0.227	0.001	-0.051	0.002	0.0004	0.341	0.366	0.308	-0.024	0.073	95.299	26.596	0.218
pH8	0.022	0.909	0.038	-0.049	0.364	0.286	-0.280	0.016	0.313	0.291	0.707	0.354	0.030	0.302	3593.876	30.675	0.459
pH10	0.046	0.346	0.066	-0.051	0.314	0.455	-0.307	0.009	0.420	0.475	0.368	0.303	0.026	0.431	10.03×10^4	46.296	0.376
10																	
pH4	-0.056	-0.280	0.486	0.034	0.0002	0.550	0.042	22.483	0.609	N/A	N/A	2.235	-0.247	0.317	87.72×10^4	8.143	0.204
pH6	-0.002	-0.112	0.001	0.011	0.406	0.009	0.091	0.026	0.022	0.441	0.017	0.411	0.001	0.001	6.77×10^{252}	1428.571	0.0004
pH8	0.233	0.163	0.836	-0.524	0.283	0.702	-3.208	0.004	0.558	0.063	0.519	0.071	0.397	0.957	2.203	4.179	0.903
pH10	0.132	-0.438	0.640	-0.210	0.499	0.496	-0.758	0.049	0.380	0.101	0.759	0.364	0.286	0.852	8.060	5.479	0.902