



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“SÍNTESIS DE MATERIALES AMORFOS Y CRISTALINOS A
PARTIR DE CENIZAS DE CÁSCARA DE ARROZ, PARA SU USO COMO
ADSORBENTE DE ARSÉNICO”**

**TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

DANIEL ALEJANDRO BECERRA PÉREZ



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: VICTOR MANUEL LUNA PABELLO.**

VOCAL: **Profesor: MA. GUADALUPE LEMUS BARAJAS.**

SECRETARIO: **Profesor: NORMA ANGÉLICA SÁNCHEZ FLORES.**

1er. SUPLENTE: **Profesor: ANA LAURA MALDONADO HERMENEGILDO.**

2° SUPLENTE: **Profesor: CARLOS COSIO CASTAÑEDA.**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
(CCADET), UNAM.**

ASESOR DEL TEMA:

DRA. NORMA ANGÉLICA SÁNCHEZ FLORES

SUPERVISOR TÉCNICO:

DRA. SILVIA BULBULIAN GARABEDIAN

SUSTENTANTE:

DANIEL ALEJANDRO BECERRA PÉREZ

Índice

1	Resumen.....	1
2	Introducción.....	2
	2.1 Hipótesis.....	3
	2.2 Objetivo.....	3
	2.3 Objetivos particulares.....	3
3	Marco teórico.....	4
	3.1 Zeolitas.....	4
	3.2 Silicalita-1.....	7
	3.3 Zeolitas con hierro.....	9
	3.3.1 Deposición química de vapor.....	9
	3.3.2 Intercambio iónico en estado sólido.....	9
	3.3.3 Intercambio iónico.....	10
	3.3.4 Impregnación.....	10
	3.3.5 Síntesis hidrotérmica.....	10
	3.3.6 Ventajas y desventajas.....	11
	3.4 Óxidos de hierro.....	11
	3.5 Arsénico.....	13
	3.6 Cáscara de arroz.....	16
4	Técnicas de caracterización.....	17
	4.1 Análisis cuantitativo por fluorescencia de rayos X.....	17
	4.2 Reducción a temperatura programada.....	17
	4.3 Espectroscopia FT-IR.....	18
	4.4 Espectroscopia Raman.....	18
	4.5 Difracción de rayos X.....	19
	4.6 Análisis superficial.....	19
	4.7 Espectroscopia UV-Vis.....	20
	4.8 Espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa.....	20

4.9	Determinación de adsorción de arsénico.....	21
5	Proceso experimental.....	22
5.1	Obtención de óxido de silicio.....	22
5.2	Síntesis de silicalita-1/Fe.....	23
5.3	Determinación de la capacidad de adsorción de arsénico.....	25
6	Resultados y análisis.....	29
6.1	Análisis cuantitativo por fluorescencia de rayos X.....	29
6.2	Difracción de rayos X.....	30
6.3	Reducción a temperatura programada (TPR).....	33
6.4	Espectroscopia FT-IR.....	35
6.5	Espectroscopia Raman.....	37
6.6	Espectroscopia UV-Vis.....	40
6.7	Análisis de superficie.....	41
6.8	Cuantificación de arsénico adsorbido.....	45
7	Conclusiones.....	48
8	Apéndices.....	49
8.1	Apéndice A.....	49
8.2	Apéndice B.....	51
8.3	Apéndice C.....	54
8.4	Apéndice D.....	55
8.5	Apéndice E.....	56
9	Bibliografía.....	60

Índice de Figuras.

Figura 1. Diferentes representaciones de un tetraedro.....	4
Figura 2. Unidades de construcción secundarias (SBU).	5
Figura 3. Unidad Sodalita y su participación en la formación de algunas Zeolitas...6	
Figura 4. Esquema de formación de una estructura tipo MFI.....	7
Figura 5. Canales de la estructura MFI.....	8
Figura 6. Esquema de los canales interconectados (MFI).....	8
Figura 7. Representación de sitios A y B en los óxidos de hierro.....	12
Figura 8. Equipo para la determinación de arsénico. A = matraz generador, B = tubo limpiador, C = tubo absorbente.	25

Índice de Tablas.

Tabla 1. Óxidos y oxohidróxidos de hierro relevantes.....	11
Tabla 2. Características físicas y químicas de algunos compuestos con hierro....	12
Tabla 3. Composición de la ceniza de cáscara de arroz determinada por fluorescencia de rayos X.	22
Tabla 4. Cantidad de Fe (hierro) agregado al gel de sílice.	24
Tabla 5. Concentraciones utilizadas para la construcción de la curva patrón.....	25
Tabla 6. Relación entre la absorbancia y la concentración de la curva patrón.....	27
Tabla 7. Porcentaje de las composiciones de los materiales obtenidos por fluorescencia de rayos X.	29
Tabla 8. Porcentaje de hierro en el material con respecto al inicial.....	29
Tabla 9. Absorciones FT-IR características de estructuras tipo MFI.....	35
Tabla 10. Frecuencias Raman para algunos óxidos de hierro.....	37
Tabla 11. Micrografías de los materiales RHA 02 Fe, RHA 10 Fe, RHA 50 Fe.....	39
Tabla 12. Resumen de las propiedades superficiales para los materiales sintetizados.....	44
Tabla 13. Medición de la absorbancia en función de la concentración de arsénico.....	45

Tabla 14. Porcentaje de retención al equilibrio de arsénico para los materiales RHA 02 Fe, RHA 05 Fe, RHA 10 Fe, RHA 15 Fe, RHA 20 Fe, RHA 50 Fe y Citrato Férrico.....	46
---	----

Índice de Gráficas.

Gráfica 1. Absorbancia para las concentraciones de la curva patrón.....	26
Gráfica 2. Regresión lineal de la curva patrón.....	27
Gráfica 3. Difractograma RHA 02 Fe, RHA 05 Fe, RHA 10 Fe, RHA 15 Fe, RHA 20 Fe y RHA 50 Fe.....	30
Gráfica 4. Difractograma de estructura tipo MFI calcinada (IZA Structure Commission, 2015), RHA 02 Fe y RHA 05 Fe.....	31
Gráfica 5. Difractograma y porcentaje de cristalinidad de la material RHA 02 Fe con respecto a una estructura tipo MFI.....	32
Gráfica 6. Difractograma y porcentaje de cristalinidad del material RHA 05 Fe con respecto a una estructura tipo MFI.....	32
Gráfica 7. TPR de los materiales RHA 15 Fe, RHA 20 Fe, RHA 50 Fe.....	34
Gráfica 8. Espectros FT-IR de todos los materiales sintetizadas.....	35
Gráfica 9. Espectros FT-IR para los materiales RHA 02 Fe y RHA 05 Fe los cuales presentan la absorción característica de materiales cristalinos tipo MFI.0.....	36
Gráfica 10. Espectro Raman para los materiales RHA 02 Fe, RHA 10 Fe y RHA 50 Fe, (H: Hematita, M: Magnetita, Ma: Maghemita, G: Goethita).....	38
Gráfica 11. Espectro DR-UV-Vis para los materiales RHA 02 Fe, RHA 05 Fe y RHA 10 Fe.....	40
Gráfica 12. Isotermas de la adsorción de N ₂ para los materiales RHA 02 Fe, RHA 05 Fe, RHA 10 Fe, RHA 15 Fe, RHA 20 Fe y RHA 50 Fe.....	41
Gráfica 13. Isotermas (individuales) de la adsorción de N ₂ para los materiales RHA 02 Fe, RHA 05 Fe, RHA 10 Fe, RHA 15 Fe, RHA 20 Fe y RHA 50 Fe.....	42
Gráfica 14. Distribución de tamaño de poro de los materiales sinterizados.....	43
Gráfica 15. Correlación del área superficial vs volumen de microporo VTP, acorde a la Tabla 12.....	44
Gráfica 16. Espectroscopia UV-VIS de la disolución al equilibrio de arsénico después de la adsorción con los materiales RHA 02 Fe, RHA 05 Fe, RHA 10 Fe, RHA 15 Fe, RHA 20 Fe, RHA 50 y Citrato Férrico.....	45

Gráfica 17. Porcentaje de retención al equilibrio de arsénico para los materiales RHA 02 Fe, RHA 05 Fe, RHA 10 Fe, RHA 15 Fe, RHA 20 Fe, RHA 50 Fe y Citrato Férrico.....47

Glosario

CCADET:	Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico
DRX:	Difracción de Rayos X
FRX:	Fluorescencia de Rayos X
TPR:	Reducción a temperatura programada
FT- IR:	Espectroscopia infrarrojo por transformada de Fourier
UV- Vis:	Espectroscopia Ultra Violeta-visible
ZSM-5:	Zeolite Socony Mobil Five
MFI:	Estructura de zeolitas tipo pentasil
SBU:	Unidad de construcción secundaria
TMAOH:	Hidróxido de tetrametilamonio
TPAOH:	Hidróxido de tetrapropilamonio
NOM:	Norma oficial mexicana
NMX:	Normas mexicanas
RHA:	Cenizas de cascara de arroz (rice hull ashes)
RHA 02 Fe:	Cenizas de cascara de arroz con 2 % de hierro inicial
RHA 05 Fe:	Cenizas de cascara de arroz con 5 % de hierro inicial
RHA 10 Fe:	Cenizas de cascara de arroz con 10 % de hierro inicial
RHA 15 Fe:	Cenizas de cascara de arroz con 15 % de hierro inicial
RHA 20 Fe:	Cenizas de cascara de arroz con 20 % de hierro inicial
RHA 50 Fe:	Cenizas de cascara de arroz con 50 % de hierro inicial
IUPAC:	Unión internacional de química pura y aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry)

1 Resumen

La contaminación del agua es un problema que se ha incrementado en los últimos años, encontrándose dentro de los principales contaminantes el arsénico. De aquí la necesidad de buscar nuevos materiales que permitan abatir este contaminante de fuentes acuíferas.

El estudio de nuevos materiales ha sido prometedor en la adsorción de arsénico, tal es el caso de los óxidos e hidróxidos de hierro. De aquí que el presente trabajo se ha desarrollado con la finalidad de preparar compuestos de hierro soportados en una matriz de sílice, caracterizar los materiales obtenidos y evaluar su potencial como materiales adsorbentes de arsénico.

En base a la experiencia que se tiene en el laboratorio de materiales y nanotecnología del CCADET en la síntesis de materiales porosos, a partir de sílice depolimerizada de cáscara de arroz, se implementa un método para sintetizar materiales compuestos hierro/sílice. Los resultados obtenidos muestran la dependencia de la concentración de hierro en la formación de estructuras cristalinas, o amorfas y su efecto en la adsorción de arsénico.

La síntesis comienza con la obtención de la sílice amorfa a partir de la calcinación de la cáscara de arroz, posteriormente la sílice es depolimerizada en glicerol, obteniéndose un gel al que se le añade una fuente de hierro. Al gel resultante se le agrega un agente director de estructura (TPAOH) y se somete a un tratamiento hidrotérmico.

La caracterización de los materiales obtenidos se realizó mediante diferentes técnicas como la reducción a temperatura programada (TPR), espectroscopia infrarroja (FT-IR), espectroscopia Raman, espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis, fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X y análisis de área superficial. Finalmente, con el propósito de conocer la capacidad de adsorción de arsénico de los materiales obtenidos se realizaron algunas pruebas de adsorción por medio de la técnica colorimétrica para la cuantificación de arsénico presente en soluciones acuosas.

2 Introducción

La contaminación del medio ambiente es un problema que se ha incrementado en los últimos años debido a factores tales como la sobrepoblación, desechos industriales, sobreexplotación de recursos, etcétera. Definiendo contaminante como toda materia o energía en cualesquiera de sus estados físicos y formas, que al incorporarse o actuar en la atmósfera, agua, suelo, flora, fauna o cualquier elemento natural, altere o modifique su composición y condición natural (Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, 2012).

El agua es uno de los recursos naturales más significativos para los seres vivos y en ella se pueden encontrar una gran variedad de contaminantes, de los cuales el arsénico es uno que adquiere relevancia debido a las afecciones que causa en el ser humano, siendo la ingesta de este recurso contaminado la principal problemática ya que desarrolla problemas gastrointestinales, hematológicos, hepáticos, renales, dérmicos, neurológicos, inmunológicos e incluso cancerígenos. (Mar Camacho, Gutiérrez, Alarcón Herrera, Lourdes Villalba, & Deng, 2011), (Arcega Cabrera & F. Fargher, 2016), (Chin Hsiao, 2009)

El agua contaminada con arsénico se encuentra en países como: USA, China, Chile, Bangladesh, Taiwán, Argentina, Polonia, Canadá, Nueva Zelanda, Japón, India y México (Mohan & Pittman, 2007). Teniendo en México territorios que registran concentraciones superiores a los 50 $\mu\text{g/L}$, como los estados de Baja California Sur, Chihuahua, Coahuila, Nuevo León, Durango, Zacatecas, Hidalgo, Morelos, Guanajuato, Sonora y San Luis Potosí (Medina Ramírez, Gamero Melo, Almanza Robles, Sánchez Castro, Khamkure, & García de León, 2013), (Santos Jallath, Castro Rodríguez, Huezco Casillas, & Torres Bustillos, 2012)), (López Carrillo, Hernández Ramírez, Jay Gandolfi, Ornelas Aguirre, Torres Sánchez, & E. Cebrian, 2014).

De aquí y con la finalidad de remediar un problema ambiental, se han desarrollado diversas técnicas para la remoción de arsénico; oxidación, coagulación, ablandamiento con cal, ósmosis inversa, filtración, intercambio iónico y adsorción (Ramirez, 2012). Siendo la adsorción con óxidos de hierro la técnica más utilizada por su bajo costo y disponibilidad (Zhaohui, Jiin-Shuh, Wei-Teh, Po-Hsiang, Chun-Jung, & Libing, 2011), (Sánchez, Alastuey, & Querol, 1999), (Campos, 2003). Por lo que la búsqueda de materiales que potencialicen la capacidad de adsorción de los óxidos de hierro es tema de diversos trabajos de investigación (Chen, Parette, Zou, Canon, & Dempsey, 2007), en estos se manifiesta el uso de materiales porosos como soportes de diferentes compuestos de hierro con la finalidad de combinar las propiedades de difusión del soporte y la capacidad de adsorción del hierro.

Trabajos previos realizados en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico han mostrado que la ceniza de cáscara de arroz es una fuente de sílice que a diferencia de la sílice comercial presenta una mesoporosidad

intrínseca. Por lo que su uso como soporte de cualquier material, favorecería la difusión en el material resultante.

Adicionalmente, se tiene un proceso sol-gel que permite la síntesis de una zeolita, silicalita-1, que combina la nanoporosidad de la estructura cristalina con la mesoporosidad de la sílice de cáscara de arroz. Este proceso innovado y patentado por Sánchez Flores et al. (2012) del CCADET, tiene como base un proceso de depolimerizado que da lugar a un gel de un alcóxido de silicio que posteriormente, en presencia de un director de estructura, permite la cristalización de la zeolita tipo MFI.

De aquí que con la finalidad de combinar la porosidad de la sílice de cáscara de arroz y la capacidad de adsorción de los óxidos de hierro, se modificó el proceso de síntesis mencionado de la silicalita-1, con la objetivo de evaluar el impacto de la incorporación del hierro en la estructura cristalina de la silicalita-1, además de su efecto en la capacidad de adsorción de arsénico.

2.1 Hipótesis

Al combinar la sílice de cáscara de arroz con una fuente de hierro, modificando un método de síntesis previamente establecido, es posible obtener un material de sílice/hierro que puede ser utilizado como material adsorbente de arsénico.

2.2 Objetivo

Sintetizar un material sílice/hierro a partir de ceniza de cáscara de arroz que permita combinar la porosidad de la sílice con la capacidad de adsorción del hierro y por tanto, poder utilizarlo como material adsorbente de arsénico.

2.3 Objetivos particulares

- Modificar el proceso de síntesis conocido para la obtención de un silicato cristalino (silicalita-1) que permita la incorporación de hierro.
- Incorporar diferentes cantidades de hierro y determinar su efecto en la estructura cristalina.
- Caracterizar los materiales obtenidos por DRX, FRX, TPR, y espectroscopia FT-IR, Raman, DR-UV-VIS.
- Determinar las propiedades de superficie a partir de isothermas de adsorción/desorción de N₂
- Evaluar la capacidad de adsorción de arsénico de los materiales obtenidos.

3 Marco teórico

3.1 Zeolitas

Las zeolitas se producen naturalmente y existen grandes depósitos en México, se pueden encontrar depósitos en Oaxaca, Sonora, Michoacán; pero también se pueden producir sintéticamente. La primer zeolita fue descrita en 1756 como un mineral por Baron Axel Cronstedt, siendo él quien acuña el término zeolita que proviene del griego Zeo, ebullición y lithos, piedra (Smart & Moore, 2005). Este nombre se da porque al calentar la zeolita se puede observar el desprendimiento de vapor de agua y se puede decir que la piedra hierve.

Las zeolitas son compuestos inorgánicos microporosos, están compuestas principalmente por aluminosilicatos hidratados altamente cristalinos, los cuales debido a su estructura cristalina forman cavidades y poros que pueden ser ocupadas por moléculas grandes o agua, estas cavidades se forman a partir del esparcimiento de los átomos, el tamaño efectivo de poro puede ir de 3 a 10 angstrom (Bosch & Schifter, 2003). Las dimensiones de estos poros son tales que pueden aceptar la adsorción de ciertas moléculas y rechazar moléculas de mayores dimensiones. Esta peculiaridad de las estructuras reconoce tener una gran variedad de aplicaciones, en catálisis heterogénea por ejemplo son de gran ayuda en la selectividad de productos ya que pueden actuar como tamices moleculares en el procesamiento de petróleo, filtros en la industria petroquímica y de gas natural, intercambiadores iónicos, inmovilizadores, purificación de agua.

Las zeolitas basan su estructura en simples tetraedros los cuales se pueden representar por la formula TO_4 en donde T puede ser un átomo de Si (silicio) o Al (aluminio) en el que el Oxígeno acompaña al átomo T. Gráficamente se representa como en la figura1 en donde el átomo de silicio se encuentra justo en el centro del tetraedro formado por los átomos de oxígeno situados en posición tetraédrica.

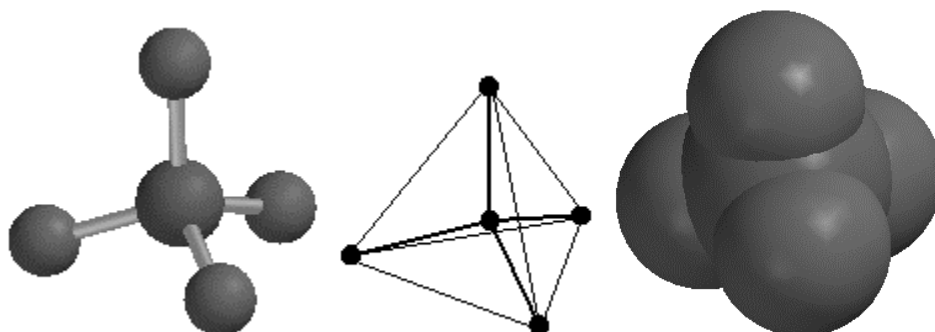


Figura 1. Diferentes representaciones de un tetraedro.

Estas estructuras se pueden discutir en niveles organizacionales, tal es el caso de las unidades de construcción secundarias que son el siguiente nivel de los tetraedros, estas unidades de construcción secundarias son conocidas como SBU por sus siglas en inglés Secondary Building Units. Estas unidades secundarias tienen en cada vértice un átomo T= Si o Al, y se muestran en la figura 2.

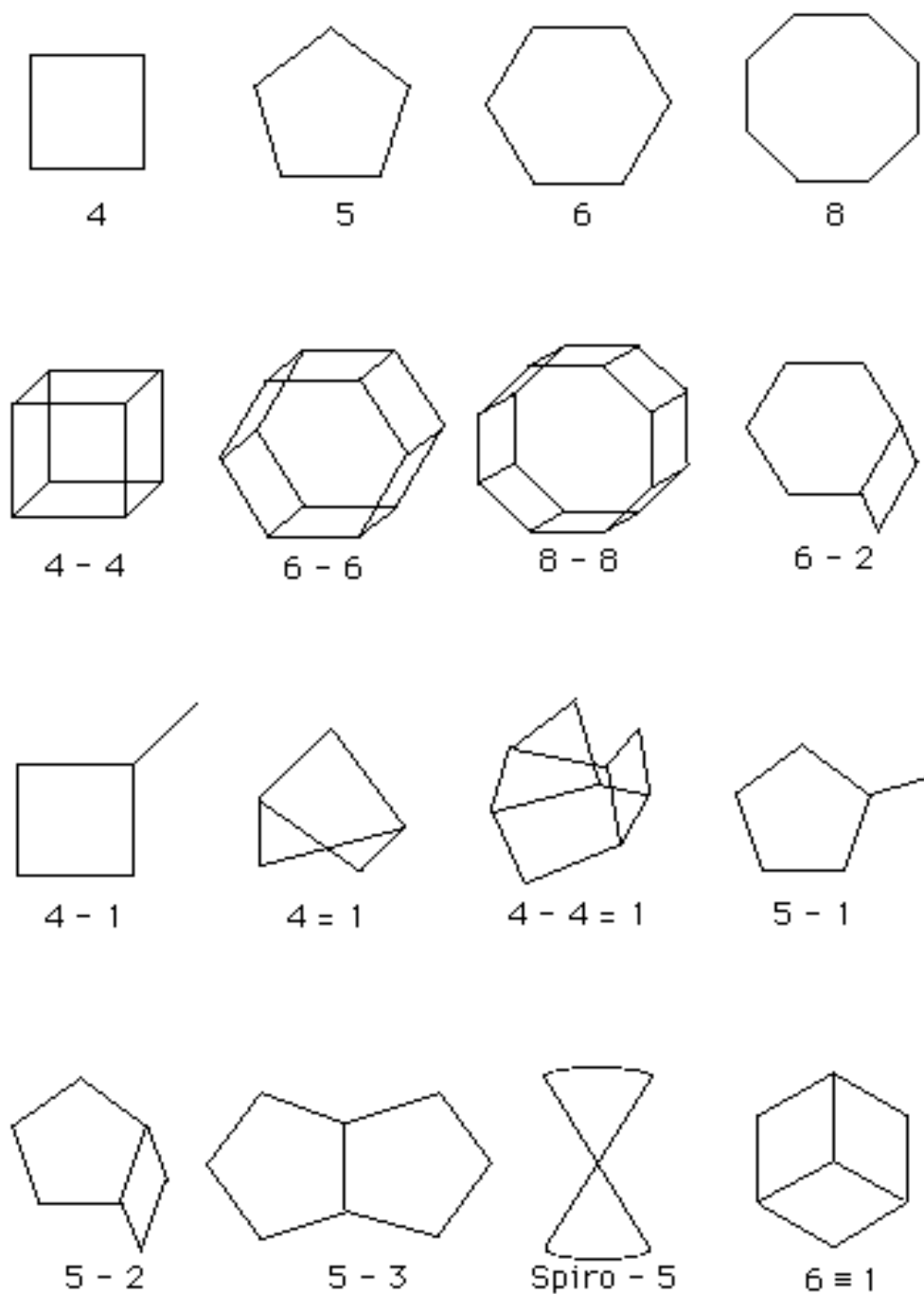


Figura 2. Unidades de construcción secundarias (SBU).

Así mismo existe un nivel mayor de organización estructural el cual puede ser identificado como bloques de construcción poliédricos, tal y como es el caso de la unidad Sodalita o Beta Cage, la cual está formada por anillos de cuatro y seis átomos unidos conjuntamente para formar un cubo octaedro, esta estructura tiene un diámetro interno libre de aproximadamente 6 Å, el cual es un tamaño suficiente como para poder encapsular pequeñas moléculas (Catlow, Smit, & Van Santen, 1992). En la figura 3 se muestra como a partir de la Sodalita se pueden generar algunas de las estructuras zeolíticas.

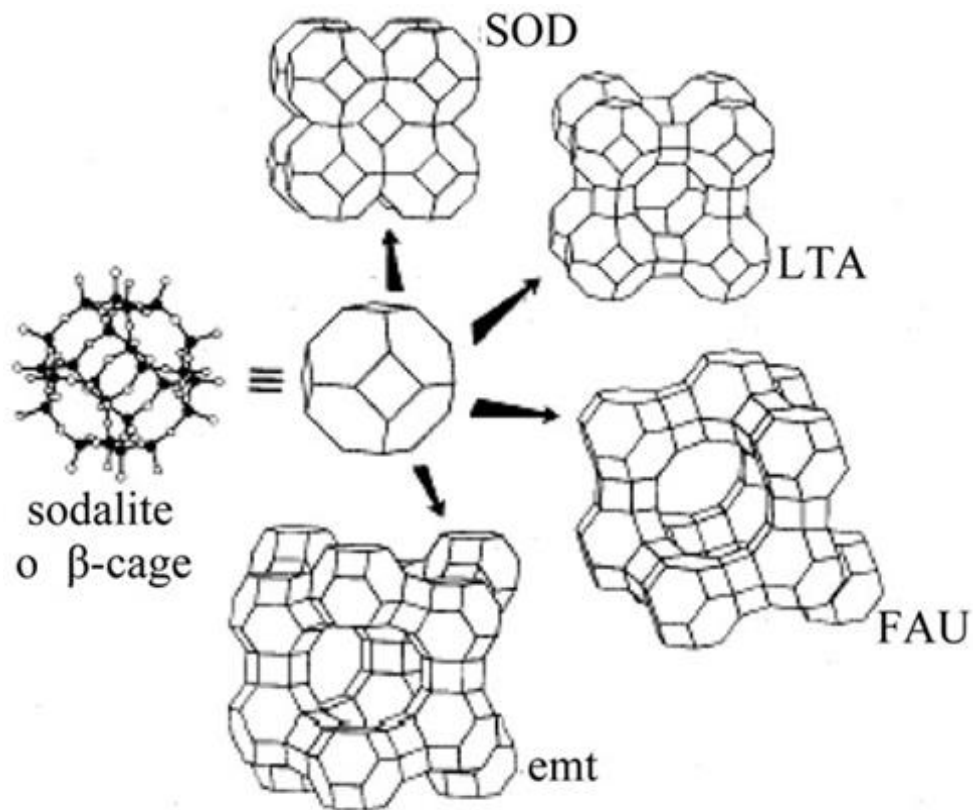


Figura 3. Unidad Sodalita y su participación en la formación de algunas Zeolitas.

3.2 Silicalita-1

Las zeolitas se pueden clasificar según su relación Si/Al. Se pueden encontrar zeolitas con relaciones bajas del orden de 1 a 1.5, intermedias de 2 a 5, alta 10 a 100 y las infinitas como la Silicalita (rica en silicio) (Garrido María, 1993). La silicalita-1 es una zeolita que fue sintetizada y publicada en 1978 por Flanigen.

La estructura de la silicalita-1 es la misma que tiene la zeolita ZSM-5, ambas del tipo MFI, la diferencia entre ellas radica en la relación Si/Al, siendo la silicalita-1 la de mayor relación y por tanto la de mayor contenido de silicio.

La estructura MFI puede construirse a partir de la unidad secundaria de construcción (SBU) tipo 5-1, como se muestra en la figura 4a) para formar unidades de 12 átomos T (unidades T12), su fórmula química general viene dada por la ecuación $[\text{Na}^+_n(\text{H}_2\text{O})_{16}][\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}]$, donde $n < 27$ (IZA Structure Commission, 2015).

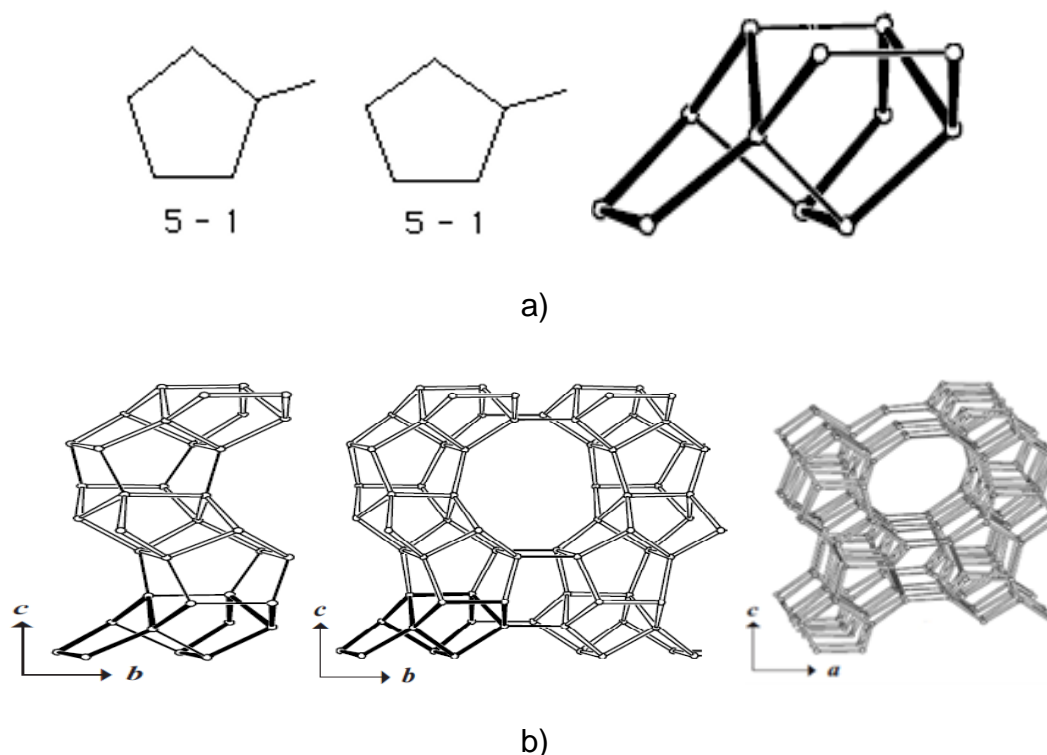


Figura 4. Esquema de formación de una estructura tipo MFI

La figura 4a) muestra la unión de dos SBU tipo 5-1 y estas unidades de 12 átomos se relacionan con los ejes para formar la estructura MFI como se muestra en la figura 4b), (IZA Structure Commission, 2015).

La manera en la que se unen las cadenas a lo largo del eje “b” y “a” forman anillos de 10 átomos, esta estructura presenta canales tridimensionales y estos presentan

dimensiones como la que se describe en la figura 5 (IZA Structure Commission, 2015)



Figura 5. Canales de la estructura MFI

En general la estructura MFI muestra un sistema de canales paralelos al plano [010] (figura 5 (derecha)), que se interconectan con los canales paralelos al plano [100] (figura 5 (izquierda)) para formar un sistema de canales tridimensionales que se pueden imaginar como un arreglo de tubos traslapados (Sanchez Flores N. A., 2009).

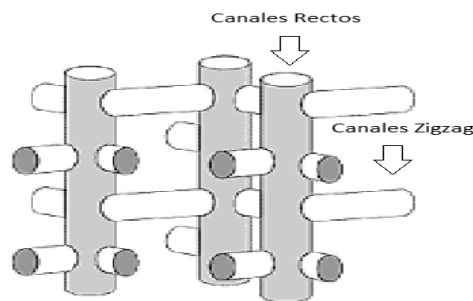


Figura 6. Esquema de los canales interconectados (MFI).

Esta zeolita cuando presenta un alto contenido en silicio se le conoce como Silicalita-1 y presenta propiedades hidrofóbicas importantes, además de ser estructuralmente estable a temperaturas elevadas.

Algunas de sus propiedades han sido reportadas; como el punto isoeléctrico igual a 5.8 (Kiwi Minsker, Ruta, Eslanloo Pereira, & Bromley, 2010), estabilidad térmica de 1300°C (Akhtar, Andersson, Ogunwumi, Henedina, & Berstrom, 2014).

En el manual del ingeniero químico se reportan varios valores para partículas esféricas o cilíndricas de Silicalita: densidad seca aparente 0.64-0.7 g/cm³, diámetro medio de poro 0.6 nm, área superficial 400 m²/g, capacidad de sorción 0.12-0.16 g H₂O/g Silicalita-1 seca (Perry, 2001).

Por otra parte Sánchez Flores et al. (2008) reportan datos de área superficial BET para Silicalita-1 a partir de dos fuentes de sílice, la primera de cáscara de arroz calcinada (232.2 m²/g) y la segunda de sílice fumante (338 m²/g).

3.3 Zeolitas con hierro

Las zeolitas tipo Fe-MFI han sido estudiadas y optimizadas para la descomposición de N_2O y la reducción catalítica selectiva de NO (Melián Cabrera, y otros, 2005), (Pan, Guo, & Bi, 2015), además de haberse probado en la oxidación de fenoles (Yan, Jiang, & Huip, 2015).

La adsorción de arsénico sobre algunas zeolitas ha sido estudiada ya que son adsorbentes potenciales, algunas de estas son la clinoptilolita, chabazita, ferrierita, mordenita, SZP1, 13X, ZSM-5. (Chutia, Kato, & Kojima, 2009)

Autores como Elizalde Gonzales et al (2001), estudiaron la adsorción sobre zeolitas naturales (clinoptilolita) tratadas con hierro, donde concluyeron que la adición de hierro no mejora la eficiencia de la remoción ya que la capacidad de saturación de adsorción de As esta inversamente relacionado con el contenido de SiO_2 y directamente con el contenido de hierro, estas capacidades van de 0.006 - 0.1 mg/g.

Los métodos más usados para sintetizar zeolitas tipo Fe-MFI, introducen el hierro en una post síntesis, de entre estos la deposición química de vapor, intercambio iónico en estado sólido, impregnación y el intercambio iónico son los más utilizados (Guzman Vargas, Delahay, Lima, Bosch, & Jumas, 2005), por otra parte un método distinto es insertar el hierro en una síntesis directa por métodos hidrotérmicos (Pérez Ramírez, y otros, 2005).

3.3.1 Deposición química de vapor

Este proceso se puede definir como la reacción de uno o varios compuestos en forma de gas o vapor los cuales forman un producto sólido, esta deposición puede ser homogénea si las partículas están en la misma fase o heterogénea si las partículas están en fase gas interactúan con un sustrato sólido.

La deposición química de vapor se puede llevar a cabo mediante la sublimación de $FeCl_3$ el cual entra a las cavidades de una zeolita tipo H-MFI en donde reacciona produciendo $[FeCl_2]^+$ y HCl, este material es lavado con agua y calcinado en un flujo de aire.

3.3.2 Intercambio iónico en estado sólido

En este proceso se modifica la estructura y composición de una fase cristalina intercambiando especies químicas, se requiere que el material o huésped presente una estructura abierta para permitir la difusión de iones o átomos.

El intercambio iónico en estado sólido se ha realizado mezclando sólidos en polvo de la zeolita H-MFI y $FeCl_3$, esta mezcla es calentada en una atmósfera de Argón, el sólido obtenido se lava con agua y se calina en aire.

3.3.3 Intercambio iónico

El intercambio iónico consiste en introducir un material sólido (el cual tiene un cierto número de especies con cargas positivas o negativas) en una fase líquida con iones cargados en forma de contraiones.

El intercambio iónico se puede dar a través de una solución acuosa de $\text{Fe}(\text{NO})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ junto a una zeolita tipo $\text{NH}_4\text{-MFI}$, se filtra el sólido, se seca y calcina.

3.3.4 Impregnación

Los métodos de impregnación pueden ser preparados a partir de materiales porosos con una alta área superficial, tales como sílice, zeolitas, alúminas etcétera, dosificando sobre ellos el precursor de la fase activa en solución. Esta impregnación se puede llevar a cabo por adsorción de una solución con la fase activa o por la precipitación de la fase activa sobre el soporte por ejemplo, con un repentino cambio de pH en la mezcla o con una reacción química.

El método de impregnación puede ser en solución acuosa de $\text{Fe}(\text{NO})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ junto con una zeolita tipo $\text{NH}_4\text{-MFI}$, donde posteriormente se evapora el agua, se seca el sólido y se calcina.

3.3.5 Síntesis hidrotérmica.

Generalmente se da a partir de geles alcalinos acuosos que contienen fuentes de silicio, aluminio, hierro. La etapa de cristalización pueden tardar horas e incluso algunas semanas en intervalos de temperaturas que van de los 60 a los 200 °C en condiciones autógenas, el uso de plantillas catiónicas orgánicas o agentes directores de estructura como los cationes de amonio NR^{4+} como el tetrapropilamonio (TPAOH) o el tetrametilamonio (TMAOH) favorece el ambiente para relaciones Si/Al altas (Occelli & Robson, 1998), posteriormente el material es sometido a tratamientos con temperaturas elevadas para eliminar el agente director de estructura proporcionando la estructura porosa del sólido.

Los tratamientos térmicos posteriores a alta temperatura causan la migración del hierro que se encuentra en posiciones tetraédricas en la estructura hacia posiciones fuera de la estructura, formando una agrupación progresiva de partículas aisladas, poliméricas y nanopartículas de los óxidos de hierro. (Pérez Ramírez, y otros, 2005).

3.3.6 Ventajas y desventajas

Métodos post síntesis: los materiales que se preparan por intercambio iónico en estado sólido y por el método de impregnación contienen mayor cantidad de agregados de óxido de hierro. Por el contrario, los métodos de intercambio iónico solo contienen trazas de agregados de óxido, mientras que el método de deposición química de vapor permite un alto contenido de óxido especies de hierro (Guzman Vargas, Delahay, Lima, Bosch, & Jumas, 2005)

Método directo: El método hidrotérmico es adecuado para obtener la dispersión de hierro dentro del sólido microporoso, pero no es adecuado para obtener altos contenidos de hierro. Este tipo de síntesis ha sido prometedor en el control de nano cristales inorgánicos, este proceso inicia con la nucleación del nano cristal y crecimiento y promueve la formación de productos cristalinos a una temperatura relativamente baja en comparación a los métodos por estado sólido y reacciones de vaporización. La formación de diferentes formas de partículas de óxidos de hierro ha sido efectiva usando fosfatos orgánicos, oxalatos y citratos. (Wang, 2012), (Pérez Ramírez, y otros, 2005)

3.4 Óxidos de hierro

Existen varios compuestos de hierro los cuales pueden ser óxidos u oxohidróxidos, todos ellos contienen Fe, O y/o OH, pero cambian en su composición, en la valencia que involucra el catión de hierro y en su estructura cristalina. En la siguiente tabla se muestra algunos de los compuestos de hierro más importantes.

Tabla 1. Óxidos y oxohidróxidos de hierro relevantes

Oxo-hidroxiido		Oxido	
Formula	Mineral	Formula	Mineral
α -FeOOH	Goethita	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ferrhidrita
β - FeOOH	Akagnetita	α - Fe_2O_3	Hematita
γ - FeOOH	Lepidocrita	γ - Fe_2O_3	Maghemita
δ - FeOOH	Ferrocita	Fe_3O_4	Magnetita

La mayoría de las ferritas cristalizan en una estructura cúbica similar a la de la espinela (aluminato de magnesio), las ferritas tiene como fórmula general (MFe_2O_4) en el que M es un catión metálico. Se sabe que si el radio iónico del catión es menor a 1 Å se puede formar cristales de espinela, pero si el catión es mayor la estructura no se forma debido a las fuerzas electrostáticas.

La celda unidad de la espinela consta de 32 aniones de oxígeno, entre los cuales hay 96 espacios intersticiales, de los cuales 24 están ocupados por cationes, quedando 72 vacíos.

De los 24 sitios que están ocupados por cationes se encuentran dos tipos, los sitios llamados A los cuales son sitios tetraédricos y los sitios llamados B que son octaédricos. De los sitios catiónicos se encuentran 8 que son tipo A y que están rodeados por 4 aniones de oxígeno; los 16 átomos restantes son tipo B los cuales son octaédricos y se encuentran rodeados por seis aniones de oxígeno como se muestra en la figura 7 (Viswanathan & Murthy, 1990).

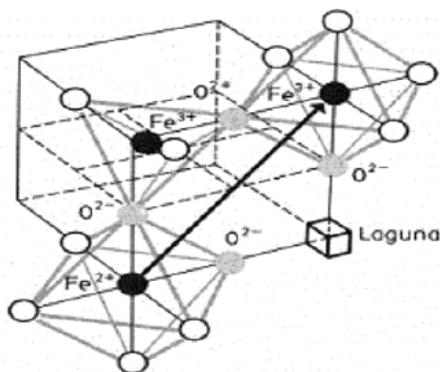


Figura 7. Representación de sitios A y B en los óxidos de hierro

En la Tabla 2 se encuentran algunos datos importantes de los compuestos de hierro mencionados anteriormente, además de proporcionar información sobre la espectroscopia IR, la cual es una técnica que se usara para la identificación del material obtenido (Schwertmann & Cornell, 2008).

Tabla 2. Características físicas y químicas de algunos compuestos con hierro.

Mineral	Formula	Sistema cristalino	Densidad g/cm ³	Tipo de magnetismo	Color	Bandas IR cm ⁻¹
Goethita	α -FeOOH	Ortorrónico	4.26	Anti ferromagnético	Amarillo café	890, 797
Akagnetita	β - FeOOH	Tetragonal	3.56	Anti ferromagnético	Amarillo café	840, 640
Lepidocrita	γ - FeOOH	Ortorrónico	4.09	Anti ferromagnético	Anaranjado	1026, 1161, 753
Ferrocita	δ - FeOOH	Hexagonal	4.20	Ferrimagnético	Café rojizo	1110, 920, 790, 670
Ferrihidrita	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Trigonal	3.96		Café rojizo	
Hematita	α -Fe ₂ O ₃	Trigonal	5.26	Débilmente ferromagnético o anti ferromagnético	Rojo brillante	345, 470, 540
Maghemita	γ -Fe ₂ O ₃	Cúbico o Tetragonal	4.87	Ferrimagnético	Café rojizo	400, 450, 570, 590, 630
Magnetita	Fe ₃ O ₄	Cúbico	5.18	Ferrimagnético	Negro	400, 590

Algunos métodos para la preparación de óxidos de hierro son el proceso sol gel, micro emulsión, hidrólisis forzada, descomposición térmica, precipitación química y métodos hidrotérmicos. (Wang, 2012)

La hematita ha sido usada en el área de pigmentos, catálisis, materiales magnéticos, agentes anticorrosivos y en sensores, esto es debido a su bajo costo, su alta resistencia a la corrosión y que es un material ambientalmente amigable (Wang, 2012). Por otra parte, también ha sido utilizada como adsorbente, por ejemplo para la adsorción de especies como As (V) y As (III) son prometedoros en solución acuosa, para arsénico (V) se tiene una capacidad de 0.2 mg/g (Mohan & Pittman, 2007). Óxidos como la ferrihidrita y la goethita ya sea en su forma poco cristalina o amorfa como el óxido férrico hidratado son adsorbentes de contaminantes (Le, 2003). Algunos otros autores han probado con lana de acero como medio filtrante (Campos, 2003), la ferrihidrita tiene una capacidad de adsorción de 111.02 mg/g (Mohan & Pittman, 2007)

La dificultad de usar estos materiales radica en que se presentan en polvos muy finos o en geles, por lo que causa dificultades al intentar diseñar los procesos de separación adecuados, razón por la cual, es importante soportarlos en materiales con propiedades adecuadas para dichos procesos tales como arenas, polímeros, carbón activado y zeolitas.

3.5 Arsénico

El arsénico es un elemento químico cuyo símbolo es As, con número atómico de 33. Al ser un metaloide muestra propiedades intermedias entre los metales y los no metales, es el metaloide más importante como contaminante del agua.

Este elemento se puede encontrar tanto en compuestos orgánicos como inorgánicos manifestando toxicidad. La organización mundial de la salud ha establecido límites de calidad permisibles siendo este de 0.01 mg/L para el arsénico, al igual que en México acorde a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA-1994. Dicha norma indica que los límites máximos de contaminantes para el agua de consumo humano, para el arsénico es de 0.01 mg/L (Federacion, 1995)

El arsénico puede llegar de diferentes maneras a ríos y acuíferos, aguas de consumo humano, entre las que se considera la misma corteza terrestre que presenta niveles de arsénico de 2 ppm. Mientras que la combustión de combustibles fósiles es otra fuente de contaminación, en particular el carbón, además el arsénico aparece junto con los minerales de fosfato, antiguamente algunos plaguicidas contenían compuestos de arsénico como el arsenato de plomo y el arsenito de sodio. Otra de las fuentes de arsénico son los jales o colas de las minas, ya que el arsénico se utiliza en grandes cantidades para el refinamiento de metales importantes como el cobre, oro y plomo (Manahan, 2007).

El As es tóxico en concentraciones altas, pero también puede ser peligroso por la exposición crónica. Su mayor amenaza para la salud pública reside en el uso de agua contaminada para beber, para preparar alimentos y para regar cultivos alimentarios.

Algunos de los problemas que causa la ingesta de arsénico son: lesiones cutáneas, diabetes, neuropatías, deficiencias cardiovasculares, cáncer de piel y vejiga. La peligrosidad del arsénico radica en la capacidad que tiene para combinarse con los grupos sulfhídricos de las enzimas causando interferencias con el metabolismo celular (Chin Hsiao, 2009).

Es importante mencionar que el As no se encuentra en su forma elemental, debido a sus múltiples estados de oxidación, pero se encuentra en una gran variedad de compuestos como los arsenitos (As^{3+}) y los arsenatos (As^{5+}). Las formas inorgánicas de arsénico son más tóxicas que las formas orgánicas de arsénico (Elizalde González, Mattusch, Einicke, & Wennrich, 2001). El arsenato inorgánico AsO_4^{3-} y el arsenito AsO_3^{3-} son los iones más comunes en las aguas naturales, aunque el arsénico (V) es menos tóxico que el arsénico (III) (Xu, Nakajima, & Ohki, 2002).

Las concentración de arsénico en el océano es de aproximadamente $1 \mu\text{g/L}$, mientras que en agua dulce puede variar de $50.0 \mu\text{gAs/L}$ a $3500 \mu\text{gAs/L}$ dependiendo de las condiciones geográficas y ambientales (Chutia, Kato, & Kojima, 2009), (Campos, 2003).

Las técnicas de remoción de arsénico más utilizadas son las siguientes:

Oxido - Reducción: el proceso involucra la oxidación de la forma soluble (As^{+3}) a su forma insoluble (As^{+5}) y su posterior eliminación por filtración. Generalmente se utiliza un agente oxidante como cloro, ozono, permanganato o ferrato, ya que el aire y el oxígeno solo permiten la oxidación del 54-57 % de As III. Sin embargo la velocidad de oxidación del As III se ha visto incrementada por irradiación UV en presencia de oxígeno (oxidación fotoquímica).

Separación física: Electro diálisis.-alcanza remociones del 80 %, remueve otros contaminantes, pero genera aguas residuales tóxicas e involucra altos costos. Ósmosis inversa.-tiene una eficiencia de 95 % a presión de operación de 1 psi, es independiente del pH y de la presencia de otros solutos, no genera sólidos tóxicos, pero tiene altos costos de operación y mantenimiento. Nanofiltración.- la eficiencia de remoción del arsénico alcanza 90 %, opera a presiones bastante altas y los costos aumentan, el agua tratada tiene muy bajos niveles de sólidos disueltos, lo que le otorga características corrosivas y bajos niveles de micronutrientes importantes que usa el ser humano.

Separación solido-liquido: este proceso involucra técnicas como el ablandamiento con cal, precipitación, coagulación, adsorción e intercambio iónico, en estos el arsénico que se encuentra en fase acuosa se transferir a la fase sólida,

los sólidos se separan del agua por sedimentación o filtración. Precipitación.- El arsénico disuelto es transformado en un sólido de baja solubilidad y removido por sedimentación y filtración. Coagulación.-se puede usar sulfato de aluminio debido a su bajo costo y manejo relativamente sencillo, también se puede usar, cloruro férrico, carbonato de magnesio, sulfato ferroso y férrico, permitiendo que estas sales se hidrolicen en el agua formando hidróxidos de hierro y aluminio, los cuales producen flóculos que se aglutinan. Adsorción.- se utilizan materiales como hidróxidos de hierro y aluminio, la adsorción se da en la superficie por lo que es conveniente usar materiales con áreas superficiales grandes, para asegurar la remoción de arsénico es necesaria una etapa de filtración. Intercambio iónico.- se produce mediante el desplazamiento reversible de un ion ligado a una superficie sólida por los iones As^{+5} y As^{+3} , las resinas se pueden regenerar, este método es costoso y la regeneración de la resina produce salmueras ricas en arsénico.

De acuerdo a la información sobre las tecnologías disponibles para la remoción de arsénico, la adsorción y el intercambio iónico son las más utilizadas, debido a los bajos costos de operación y mantenimiento, así mismo se pueden obtener altas eficiencias de remoción dependiendo de las condiciones en las que se realiza la adsorción.

Algunas zeolitas naturales han sido probadas como buenos materiales por su bajo costo, zeolitas como la clinoptilolita presenta una capacidad de adsorción de As (V) de 0.8 $\mu\text{g/g}$, la mordenita de 1.0 $\mu\text{g/g}$ y la mordenita con Fe (II) muestra una capacidad de 1.2 $\mu\text{g/g}$ a una concentración inicial de 250 $\mu\text{g/L}$ (Elizalde González, Mattusch, Einicke, & Wennrich, 2001).

Zhaohui et al (2011) estudio la clinoptilolita intercambiada con Fe (III) para la adsorción de arsénico en agua, la relación sólido líquido es de 20 g/L con concentraciones en un intervalo de 100 $\mu\text{g/L}$ a 20000 $\mu\text{g/L}$, la capacidad de adsorción As (V) 50mg/kg, cuando estas zeolitas se intercambian con Fe (II) la capacidad de adsorción es de 40 mg/kg para As (V) y cuando se modifican con Fe (III) es de 44mg/kg.

Por otra parte Pratap Chutia et al (2009) ha probado con estructuras tipo MFI como la zeolita H-MFI en donde las concentraciones iniciales de arsénico (V) fueron de 10 a 150 mgAs/L con una relación sólido/líquido de 2 g/L obteniendo capacidades de remoción de 35.8 mg/g.

Las zeolitas al estar en contacto con agua desarrollan sitios aluminol, silanol o grupos hidroxil en los bordes de las partículas los cuales pueden ser intercambiados por especies anionicas como las de arsénico actuando como adsorbatos. (Chutia, Kato, & Kojima, 2009)

La importancia de usar zeolitas sintéticas es que se pueden controlar las propiedades fisicoquímicas, mientras que en zeolitas naturales no se puede controlar.

3.6 Cáscara de arroz

Oryza sativa o planta de arroz cuya semilla es comestible y considerada un cereal, es un alimento básico para el ser humano, el arroz es el segundo cereal más producido en el mundo, tras el maíz.

La cáscara de arroz está compuesta por una gran parte de óxido de silicio por lo que se le ha dado diferentes usos en la industria de las cementaras ya que se puede añadir para reforzar los materiales, la cáscara de arroz calcinada presenta un uso similar junto con resinas de alto peso molecular para dar un material con mayor flexibilidad. (Meneses Castaño, 2015)

Debido a su alto contenido en sílice se ha utilizado como fuente principal para la síntesis de zeolitas, como es el caso de la ZSM-5 y de la Silicalita-1 que fueron sintetizadas en laboratorios del CCADET, UNAM. Estos materiales han sido probados para resolver problemas ambientales por medio de la adsorción de contaminantes como el cadmio y algunos compuestos orgánicos (Ortiz Arzate, Jiménez Bravo, Sánchez Flores, & Pacheco Malagón, 2013)

4 Técnicas de caracterización

4.1 Análisis cuantitativo por fluorescencia de rayos X

El análisis de fluorescencia de rayos X centra su fundamento en los distintos niveles de energía de un sistema atómico y las posibles transiciones electrónicas, la medida de la energía de la radiación emitida en estas transiciones energéticas es conocida como fluorescencia de rayos X. Esta técnica proporciona información cualitativa y cuantitativa de los compuestos existentes en el material.

El análisis cuantitativo se obtiene mediante la medida de las intensidades de las energías emitidas por el material, siendo la intensidad de la emisión (número de fotones) proporcional a la concentración del elemento. El valor de la energía es característico del átomo que lo produce, y por tanto, diferente para cada elemento químico.

La muestra se preparó en base seca y fundida para el análisis de elementos mayores. La pérdida por calcinación se determina calcinando la muestra a 950°C durante 1 hora.

El análisis fue realizado en un espectrómetro Rigaku ZSX Primus II, previamente calibrado con muestras internacionales de referencia geoquímica.

4.2 Reducción a temperatura programada

Esta técnica mide la reacción que ocurre entre el hidrógeno y una muestra a diferentes temperaturas, el resultado se puede interpretar en términos de las diferentes especies presentes en el material, debido a la sensibilidad de las especies a la reducción.

La muestra es calentada con el tiempo mientras se le hace pasar una mezcla de gases, típicamente se usa H₂ y Ar. El hidrógeno tiene una conductividad eléctrica alta, por lo que una disminución en la concentración de hidrógeno es marcado por una disminución en la conductividad de la mezcla gaseosa. Estos cambios son evaluados por una celda de conductividad eléctrica y se almacenan junto con el tiempo y la temperatura.

Los resultados obtenidos se grafican y de estos se puede deducir la cantidad de hidrógeno utilizado en la reacción, calculando el área bajo la curva de los datos graficados.

Esta prueba se realizó en un equipo RIG-150 marca ISRI con un flujo de 50 cc de una mezcla de gas H₂/Ar en un intervalo de temperatura de 20 a 600 °C.

4.3 Espectroscopia FT-IR

La espectroscopia infrarroja permite de una manera sencilla caracterizar compuestos, ya que existen vibraciones características de los grupos funcionales. En el caso de las zeolitas este análisis se hace para conocer las vibraciones de los tetraedros y de esta forma conocer la estructura del armazón, igualmente se puede identificar vibraciones características de los compuestos esperados.

Para realizar estas pruebas es necesario hacer unas pastillas del material y bromuro de potasio de la siguiente forma: primero se pesa 0.001 g del material y 0.1 g de bromuro de potasio (KBr) posteriormente se introduce la mezcla en un mortero para tritararlo. Una vez que este el material lo más fino posible se introduce en una pastilladora. La pastilla se introduce en el espectrómetro infrarrojo y se hace la caracterización de los materiales. Posteriormente los datos son manipulados en el software OriginLab.

El espectrómetro infrarrojo usado es marca Thermo Nicolet NEXUS 670 FTIR, las condiciones que se trabajaron son 32 barridos por muestra con una resolución de 4 cm^{-1} con un intervalo espectral de $350\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

4.4 Espectroscopia Raman

El efecto Raman es un efecto de dispersión de luz, que se produce cuando la luz incide sobre una molécula e interactúa con la nube de electrones, la molécula se excita desde el estado basal a un estado de energía virtual y se relaja a un estado vibracional excitado, lo que genera la dispersión de Raman Stokes. Si la molécula ya se encuentra en un estado elevado de energía vibracional, la dispersión Raman se llama entonces dispersión Raman anti-Stokes.

La condición para que una molécula sea activa en el espectro Raman es que presente un cambio en la polarización (deformación) de la nube de electrones durante la interacción con la radiación incidente, el método es complementario a la espectroscopia de IR, donde se aborda directamente el estado vibracional excitado.

Este análisis se realizó con la finalidad de obtener información de los óxidos de hierro y de la estructura del armazón presente en el material.

Para realizar estas pruebas se prepararon pastillas del material con 0.1 g de material y el análisis fue realizado en un equipo WiTec alpha 300 R con una fuente láser de 521 nm y una potencia de 8.5 mW.

4.5 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una de las técnicas más importantes en la caracterización de materiales cristalinos, ayuda a determinar las estructuras presentes y da información acerca del porcentaje de cristalinidad de la fase deseada.

La difracción de rayos X es un fenómeno físico que se produce al interaccionar un haz de rayos X de una determinada longitud de onda con una sustancia cristalina, debido a que la longitud de onda y las distancias interplanares son similares el cristal actúa como una rejilla de difracción para los rayos incidentes.

La muestra es preparada a partir de polvos que son situados en un portamuestras, este portamuestras es introducido al equipo y bombardeado por rayos X en diferentes ángulos para poder determinar el arreglo de los átomos.

El equipo utilizado para la identificación de los materiales es marca Siemens P5000, con radiación CuK con una velocidad de barrido de 2° 2Θ /min, con un intervalo de $4-80^\circ$ en escala 2Θ .

4.6 Análisis superficial

El análisis superficial es una de las propiedades transcendentales de los materiales ya que varios procesos tienen lugar en la superficie del material, esta medición se realiza mediante la adsorción de gases sobre sólidos, los gases que se ocupan generalmente son He, H₂, N₂, CO₂, CH₄. El sólido en el cual se produce la adsorción se le conoce como adsorbente o sustrato mientras que el gas adsorbido se le llama adsorbato, esta adsorción solo se produce en la superficie interfacial del sólido-gas (Levine, 2004)

Existen dos tipos de adsorción, la física y la química.

- En la adsorción física también llamada fisisorción las moléculas del gas son retenidas por fuerzas débiles como las fuerzas intermoleculares de tipo Van der Waals, en este caso la adsorción puede darse en multicapas.
- En la adsorción química o quimisorción se produce una reacción en la superficie del sólido y el gas es retenido por enlaces químicos los cuales actúan con mayor fuerza, en este caso la adsorción se da en una monocapa.

El análisis del área superficial se lleva mediante un análisis de la cantidad adsorbida por la masa del adsorbente en función de la concentración o de la presión parcial de equilibrio.

El análisis de superficie se llevó a cabo en un equipo marca Quantachrome modelo Autosorb 1C, la determinación del área superficial y del diámetro promedio de poro se realizó mediante la adsorción y desorción de nitrógeno (N₂) a 77 K. Para determinar el área superficial de los materiales obtenidos se empleó el método de Brunauer–Emmett–Teller (BET) y BJH.

4.7 Espectroscopia UV-Vis

La región del espectro UV-Vis comprende longitudes de onda que van de 190 nm a 800 nm, cuando una radiación continua pasa a través de un material cierta cantidad de radiación es absorbida permitiendo que los átomos y moléculas pasen de un estado fundamental a un estado excitado.

El análisis cuantitativo está dado por la ley de Lambert – Beer, que establece que la absorbancia de una solución es directamente proporcional a la concentración del analito en esa solución. Por lo tanto, se emplea generalmente en la determinación cuantitativa de la concentración en solución de especies químicas como iones metálicos de transición. Muchas de las determinaciones incluyen un paso de reacción entre la especie y un compuesto que origine un derivado coloreado o absorbente en el UV-Vis (por ejemplo, un complejo o aducto). En particular, las soluciones de iones metálicos de transición son generalmente coloreadas ya que absorben la luz visible debido a la excitación desde un estado electrónico a otro de los electrones de los átomos del metal.

La espectroscopia UV-Vis se utilizó para determinar la cantidad de arsénico en el equilibrio después de ser adsorbido por los materiales propuestos, por lo que primero se realizó una curva de calibración para posteriormente analizar la disolución al equilibrio contaminada con arsénico.

El espectrofotómetro usado es UV-VIS-NIR Cary 5000 en el cual se midió la absorbancia en 535 nm como lo indica la norma NMX-AA-046-1981 que establece el procedimiento para la determinación de aguas contaminadas con arsénico por un método espectrofotométrico.

4.8 Espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa

La espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa UV-Vis es una técnica útil para identificar las especies que se encuentran presentes en materiales sólidos, es una técnica de análisis directa y no destructiva. Esta técnica fue utilizada para determinar el tipo y la interacción que tienen las especies de hierro y el soporte de sílice.

Cuando una fuente de luz interacciona con un material la luz que se refleja en el mismo ángulo, pero opuesto, que la fuente de luz se denomina luz reflejada especularmente. La luz que no es reflejada especularmente sino dispersada en

muchas direcciones se denomina reflectancia difusa. (Campins Falcó & Querol Piñón, 2012)

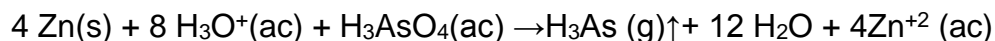
El espectrofotómetro usado es un UV-VIS-NIR Cary 5000 junto con un aditamento para medir la reflectancia difusa, en el cual se trabajo en un intervalo de longitud de onda de 800-200 nm

4.9 Determinación de adsorción de arsénico

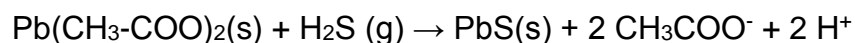
La determinación de adsorción de arsénico se realizó mediante un método espectrofotométrico, este método está basado en la norma NMX-AA-046-1981, la cual establece el método espectrofotométrico con dietilditiocarbamato de plata (AgDDTC) para la determinación de arsénico en agua, el límite de detección es 0.005 mgAs/L en un rango de 0.005 a 0.200 mgAs/L.

Esta determinación se basa en la generación de hidruro de arsénico o arsina (H_3As) por reducción del As (V) presente en la muestra de agua a As (III) por yoduro de potasio y cloruro de estaño (II) en presencia de cinc y HCl.

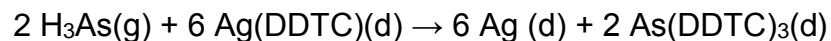
El hidruro de arsénico se produce por acción del H_2 generado por el cinc en el medio ácido.



El hidruro de arsénico pasa por una lana de vidrio impregnada con acetato de plomo para remover el sulfuro de hidrógeno interferente



El hidruro de arsénico reacciona con el AgDDTC que se encuentra disuelto en piridina y forma un complejo de color rojo vino, cuya intensidad es proporcional a la concentración de arsénico.



Siendo $As(DDTC)_3$ el complejo de color rojo vino cuya absorbancia se mide en un espectrofotómetro a 535 nm (Industrial, 1991).

5 Proceso experimental

5.1 Obtención de óxido de silicio

La cáscara de arroz donada por el Molino San José de Jojutla, Morelos, es calcinada a 500°C durante 24 h convirtiéndose en cenizas de cáscara de arroz o RHA por sus siglas en inglés Rice Hull Ashes. La composición de esta ceniza se determina por fluorescencia de rayos X. En la Tabla 3 se muestra que el contenido de sílice es mayor al 93 por ciento además de tener trazas de otros compuestos

Tabla 3. Composición de la ceniza de cáscara de arroz determinada por fluorescencia de rayos X.

Compuesto	%
SiO ₂	93.914
Al ₂ O ₃	0.414
Fe ₂ O ₃	0.136
TiO ₂	0.014
K ₂ O	1.304
P ₂ O ₅	0.314
CaO	0.493
Na ₂ O	0.074
MgO	0.171
MnO	0.067
Materia volátil	3.1

Por otra parte con la finalidad de determinar el rendimiento se cuantificó la pérdida por calcinación de la cáscara de arroz, de acuerdo al siguiente procedimiento:

- 1.- Primero se determinó la masa del crisol.
- 2.- Posteriormente se añade cáscara de arroz y se pesa de nuevo.
- 3.- Finalmente él crisol junto con la cáscara se introducen en la mufla para su calcinación
- 4.- Se pesa el crisol junto con la ceniza producida y se determina el porcentaje de ceniza.

Los resultados se muestran a continuación

Datos:

Masa de crisol = 63.2 g

Masa de crisol + cáscara de arroz = 76.1 g

Masa de crisol + ceniza = 66.0 g

Cálculos:

Masa de la cáscara de arroz:

Masa de crisol + cáscara de arroz - Masa de crisol = 76.1 - 63.2 = 12.9 g

Masa de la ceniza:

Masa de crisol + ceniza - Masa de crisol = 66.1 - 63.2 = 2.9 g

El porcentaje de ceniza es:

Masa de la cáscara de arroz → 100%

Masa de la ceniza → X

$$X=22.5\%$$

Estos resultados muestran que se obtiene solo el 22.5% de ceniza de cáscara de arroz con un alto contenido en sílice.

5.2 Síntesis de silicalita-1/Fe

Para obtener la silicalita-1/Fe se usó como base el procedimiento de síntesis de la silicalita-1 publicado por Sánchez Flores et al. (2008). Modificando el procedimiento por la adición de citrato férrico, con el objetivo de formar y anclar óxidos e hidróxidos de hierro en la matriz de sílice.

Para esto, inicialmente se prepara una mezcla en un vaso de precipitados con 50 ml de glicerol anhidro al 99% de pureza y 5 g de las cenizas de cáscara de arroz. El vaso se coloca en una parrilla que se calienta a 200°C con agitación constante durante 4 horas, este tratamiento se da con el propósito de depolimerizar el óxido de silicio en glicerol.

Después de la depolimerización se obtiene un gel de óxido de silicio el cual se deja enfriar a 100 °C, inmediatamente se añade citrato férrico el cual es la fuente de hierro. Este citrato de hierro se añade en diferentes proporciones, cuando se termina de añadir el citrato de hierro se calienta a 200 °C por 2 horas.

Las concentraciones de citrato férrico se resumen en la Tabla 4. Los cálculos son tomados a partir de una base de 5 gramos de ceniza de cáscara de arroz (RHA).

Tabla 4. Cantidad de Fe (hierro) agregado al gel de sílice.

Material.	Porcentaje de hierro.	Cantidad de hierro. [g]	Cantidad de citrato férrico.[g]
RHA 02 Fe	2%	0.1	0.4
RHA 05 Fe	5%	0.25	1.1
RHA 10 Fe	10%	0.5	2.2
RHA 15 Fe	15%	0.75	3.3
RHA 20 Fe	20%	1	4.4
RHA 50 Fe	50%	2.5	11.0

Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente, al gel resultante se le agrega 8.75 ml de TPAOH y 28.75 ml de H₂O, la mezcla resultante se coloca en la parrilla de agitación, a continuación se introduce en un reactor de acero inoxidable el cual es sellado con ayuda de teflón para evitar posibles fugas. Este reactor se coloca en un horno que se encuentra a 135 °C durante 72 horas para que se pueda llevar la cristalización.

Al cabo de las 72 horas se deja enfriar el reactor y se extrae el material obtenido, se lava con agua. La solución obtenida se centrifuga a 5000 rpm durante un lapso de 10 minutos. Al terminar el proceso de centrifugado se retira la fase líquida que se encuentra en cada uno de los frascos y la fase sólida se deja en el frasco, para volver a hacer el proceso de lavado y centrifugado como se mencionó anteriormente por triplicado. Es importante decir que el líquido que se retira al hacer la separación con la centrífuga se recolecta y se vierte en un recipiente de residuos para su posterior tratamiento.

El resultado de la centrifugación es un sólido que se coloca en un crisol y se seca dentro de una mufla durante 24 horas a una temperatura de 135°C. Finalmente se calcina el material a una temperatura de 500 °C durante un lapso de 24 horas.

Posteriormente los materiales se caracterizan por: reducción a temperatura programada, espectroscopia IR, espectroscopia Raman, fluorescencia de rayos X, análisis de superficie, difracción de rayos X y espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa.

5.3 Determinación de la capacidad de adsorción de arsénico

La determinación de arsénico se realizó mediante el seguimiento de la norma NMX-AA-046-1981 que establece la determinación de arsénico por UV-vis. Inicialmente se construye una curva patrón a partir de soluciones de arsénico preparadas en diferentes concentraciones (Tabla 5).

Tabla 5. Concentraciones utilizadas para la construcción de la curva patrón.

Disolución patrón de Arsénico cm^3	Arsénico μg
0.0	0.0
0.5	0.5
1.0	1.0
2.0	2.0
5.0	5.0
10.0	10.0

Posteriormente, acorde a las reacciones mencionadas en el apartado 4.9 se toman 35 ml de cada solución y se agregan 5 ml de HCl concentrado, 2 ml de la solución de KI y 0.4 ml de la solución de SnCl_2 , se agita la mezcla cuidadosamente durante 15 minutos para que se reduzca el arsénico a estado trivalente. La solución se coloca en el recipiente A (figura 8).

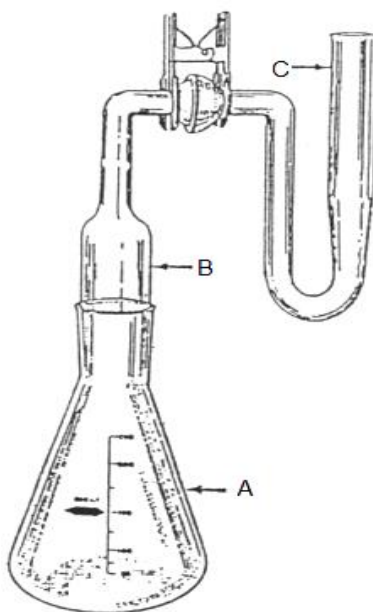
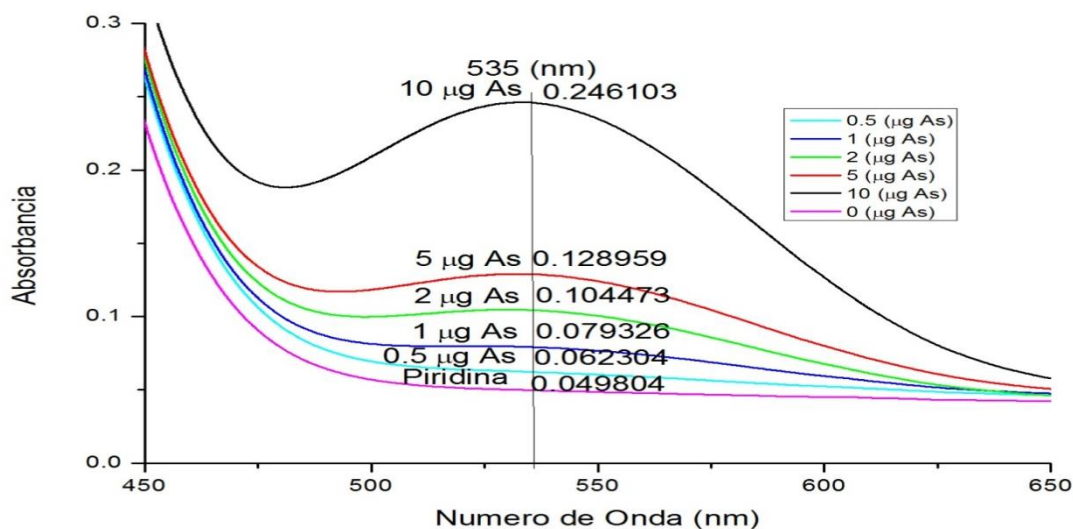


Figura 8. Equipo para la determinación de arsénico. A = matraz generador, B = tubo limpiador, C = tubo absorbente.

Como paso secundario, se impregna la fibra de vidrio con la solución de acetato de plomo y se coloca en el tubo limpiador (figura 8, B). Con una pipeta se agregan 4.0 ml del reactivo de dietilditiocarbamato de plata en el tubo absorbente (figura 8, C).

El paso siguiente es el más importante ya que es el que provoca el desprendimiento del hidruro de arsénico, el cual es el producto clave para la formación del complejo además de ser un gas peligroso. Se agregan 3 g de zinc metálico al frasco generador y se conecta rápidamente el tubo limpiador asegurándose que estén bien unidos. Se calienta de 30 a 35 °C durante 15 minutos y se enfría gradualmente durante 15 minutos.

La disolución que se encuentra en el tubo absorbente se vierte en una celda y se mide la absorbancia en el espectrofotómetro UV-Vis. Se grafican los espectros obtenidos para las diferentes concentraciones trabajadas y se toma el valor de la absorbancia en 535 nm (gráfica 1).

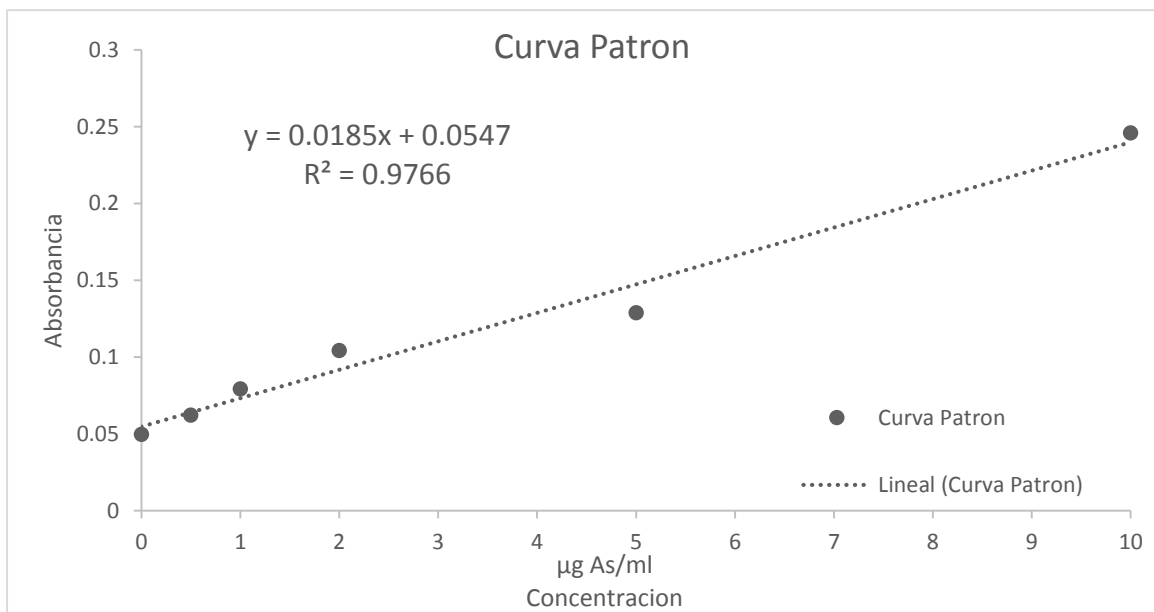


Gráfica 1. Absorbancia para las concentraciones de la curva patrón.

Para obtener la curva patrón se grafican las intensidades de la absorbancia en 535 nm para cada una de las concentraciones, posteriormente se hace una regresión lineal para poder obtener la ecuación de una recta que representa la relación entre la absorbancia y la concentración (gráfica 2, tabla 6).

Tabla 6. Relación entre la absorbancia y la concentración de la curva patrón.

Curva Patrón	
[$\mu\text{gAs/ml}$]	Absorbancia
X	y
0	0.0498
0.5	0.0623
1	0.07933
2	0.10447
5	0.12896
10	0.2461



Gráfica 2. Regresión lineal de la curva patrón.

La curva patrón muestra un comportamiento lineal por lo que se puede aplicar una regresión para obtener la ecuación de la recta (gráfica 2).

$$y = mx + b$$

$$Abs = 0.0185 \left[\frac{\mu\text{gAs}}{\text{ml}} \right] + 0.0547$$

Para obtener los resultados de concentración se despeja de la ecuación anterior.

$$\left[\frac{\mu\text{gAs}}{\text{ml}} \right] = \frac{Abs - 0.0547}{0.0185}$$

Por otra parte para la determinación de la capacidad de adsorción de los materiales sintetizados se agregan 0.05 g de material, a un recipiente de polietileno y se adicionan 10 ml de la disolución patrón de arsénico y 40 ml de agua, el recipiente se cierra y se agita durante un periodo de veinte horas a 50 rpm. Posteriormente se retiran 35 ml de la disolución lentamente teniendo cuidado de no arrastrar el material sólido, es importante mencionar que los 15 ml restantes de la disolución son almacenados en un contenedor para residuos peligroso.

Estos 35 ml de la disolución al equilibrio se tratan de la misma manera que se hace para la curva patrón, posteriormente los datos de absorbancia obtenidos son sustituidos en la ecuación de la curva patrón, para de esta forma poder conocer la concentración al equilibrio.

6 Resultados y análisis

6.1 Análisis cuantitativo por fluorescencia de rayos X

Los materiales obtenidos y el material de partida (RHA) se analizan por fluorescencia de rayos X (tabla 7). Comparando el material RHA que es la fuente de sílice que proviene de la cascara de arroz con los materiales sintetizados, se observa un claro incremento de la concentración de hierro debido a la concentración de citrato férrico añadido.

Tabla 7. Porcentaje de las composiciones de los materiales obtenidos por fluorescencia de rayos X.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O _{3t}	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Suma
RHA	96.919	0.014	0.425	0.140	0.069	0.176	0.509	0.076	1.346	0.324	100.0
RHA 02 Fe	94.930	0.024	0.001	2.568	0.104	0.418	0.595	0.001	1.156	0.204	100.0
RHA 05 Fe	91.448	0.027	0.001	6.082	0.098	0.411	0.560	0.001	1.050	0.321	100.0
RHA 10 Fe	85.785	0.026	0.049	12.664	0.087	0.252	0.259	0.000	0.630	0.238	100.0
RHA 15 Fe	80.445	0.022	0.050	17.923	0.069	0.242	0.206	0.000	0.685	0.354	100.0
RHA 20 Fe	81.599	0.016	0.071	16.964	0.049	0.165	0.193	0.000	0.557	0.381	100.0
RHA 50 Fe	73.924	0.016	0.058	24.976	0.029	0.108	0.068	0.000	0.431	0.387	100.0

En base a los resultados obtenidos se cuantifica el contenido de hierro presente en los materiales sintetizados (retenido) y se compara con el agregado en el proceso de síntesis (inicial), tabla 8. Se considera contenido de hierro inicial a la suma de la concentración de hierro proveniente de la ceniza de cascara de arroz mas la concentración de hierro proporcionada por el citrato férrico.

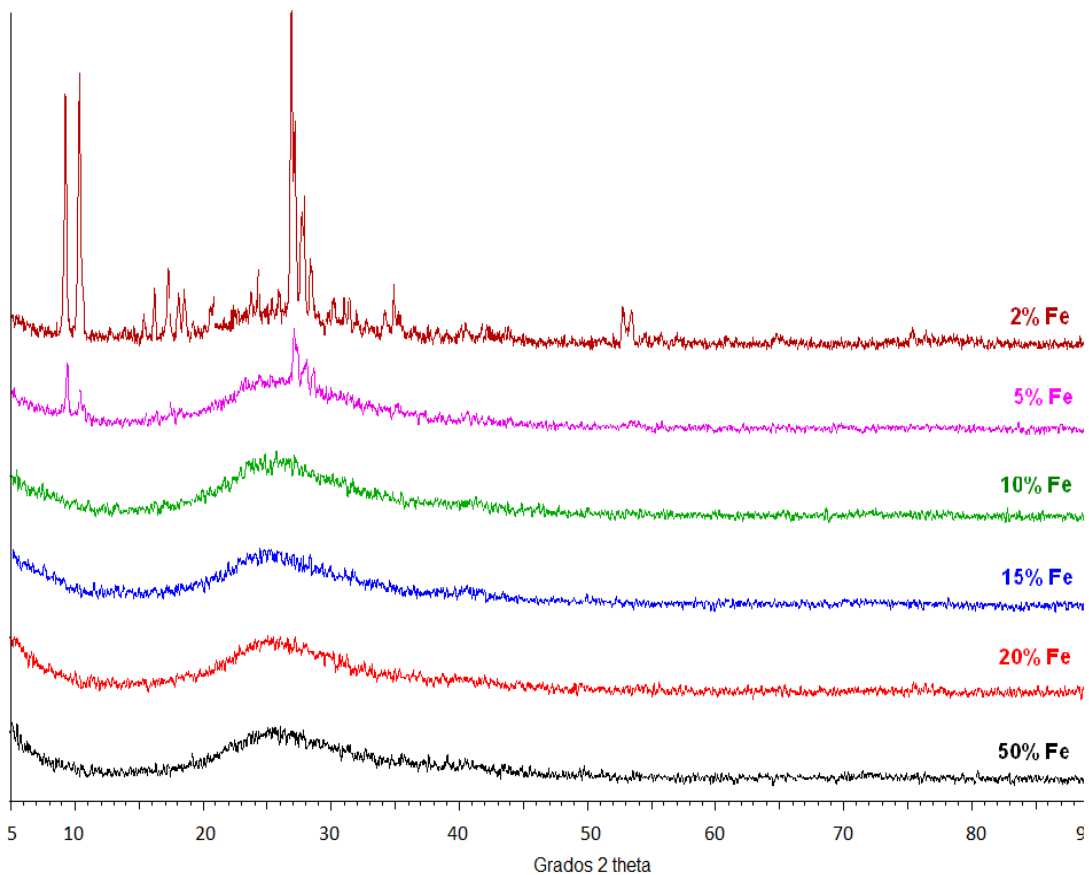
Podemos observar que a una concentración de 2 % de citrato férrico, el hierro es incorporado en su totalidad (99.5 %) mientras que a concentraciones mayores la cantidad incorporada de hierro va disminuyendo. A una concentración inicial del 20 % de citrato férrico sólo se incorpora el 63 %, enfatizándose la perdida en el material RHA 50 Fe con una incorporación de solo el 37 %.

Tabla 8. Porcentaje de hierro en el material con respecto al inicial.

	mol Fe inicial	g Fe inicial	mol Fe final	g Fe final	Porcentaje de Fe Retenido	Relación molar Si/Fe
RHA 02 Fe	0.00032	0.01796	0.00032	0.01795	99.95	49.12206
RHA 05 Fe	0.00085	0.04766	0.00076	0.0425	89.17	19.9821
RHA 10 Fe	0.00169	0.09435	0.00159	0.0885	93.8	9.00296
RHA 15 Fe	0.00253	0.14103	0.00224	0.12525	88.81	5.96531
RHA 20 Fe	0.00336	0.18772	0.00212	0.11855	63.15	6.39295
RHA 50 Fe	0.00838	0.46782	0.00313	0.17453	37.31	3.93376

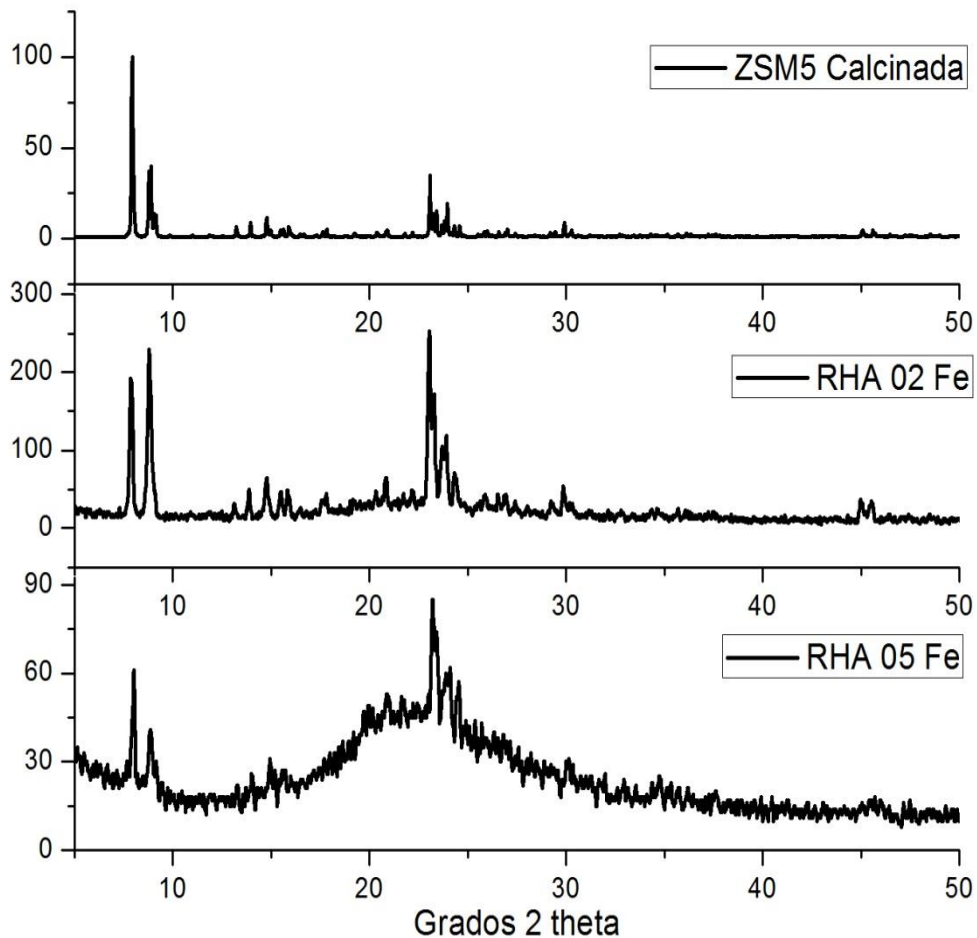
6.2 Difracción de rayos X

La gráfica 3 muestra los patrones de difracción para todos los materiales sintetizados (RHA 02 Fe, RHA 05 Fe, RHA 10 Fe, RHA 15 Fe, RHA 20 Fe y RHA 50 Fe). En estos se pueden observar los máximos característicos de una estructura cristalina en los materiales con 2 y 5 % de Fe. Además una banda ancha a $\approx 22^\circ$ 2θ característica de la sílice vítrea es observada, la cual se hace manifiesta en los materiales con contenidos superiores de hierro, recorriéndose a valores superiores 2θ con el incremento del contenido de hierro.



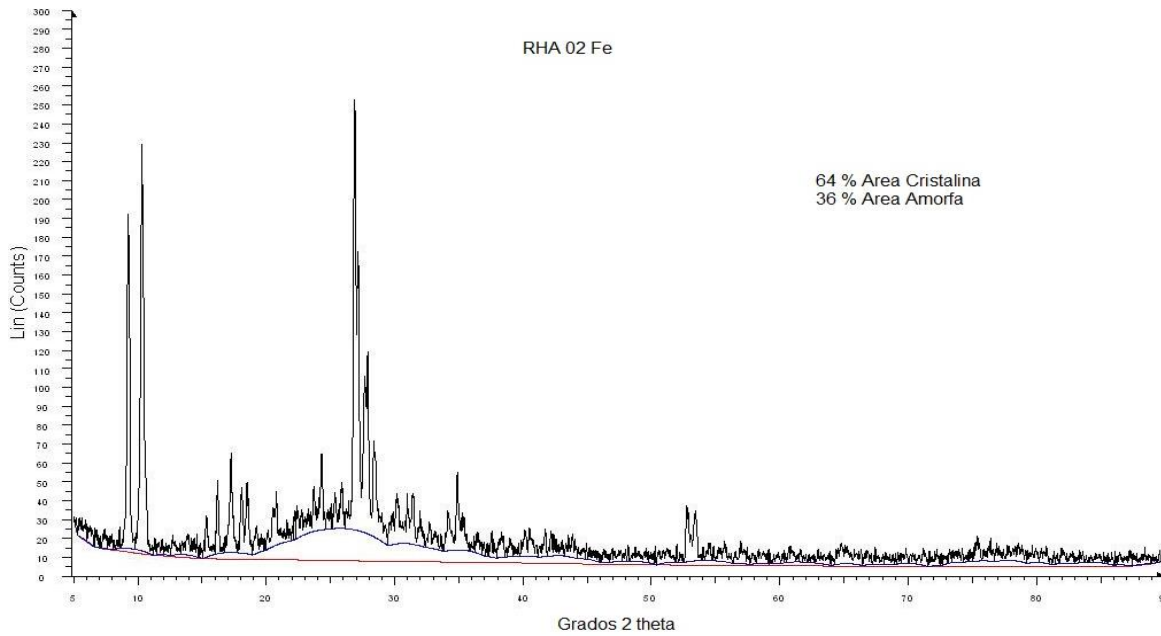
Gráfica 3. Difractograma RHA 02 Fe, RHA 05 Fe, RHA 10 Fe, RHA 15 Fe, RHA 20 Fe y RHA 50 Fe.

La gráfica 4 es un comparativo de las intensidades y los ángulos de difracción para una zeolita tipo MFI (IZA Structure Commission, 2015) con los materiales RHA 02 Fe y RHA 05 Fe que también presentan los mismos ángulos de difracción dando como resultado la identificación de la estructura.

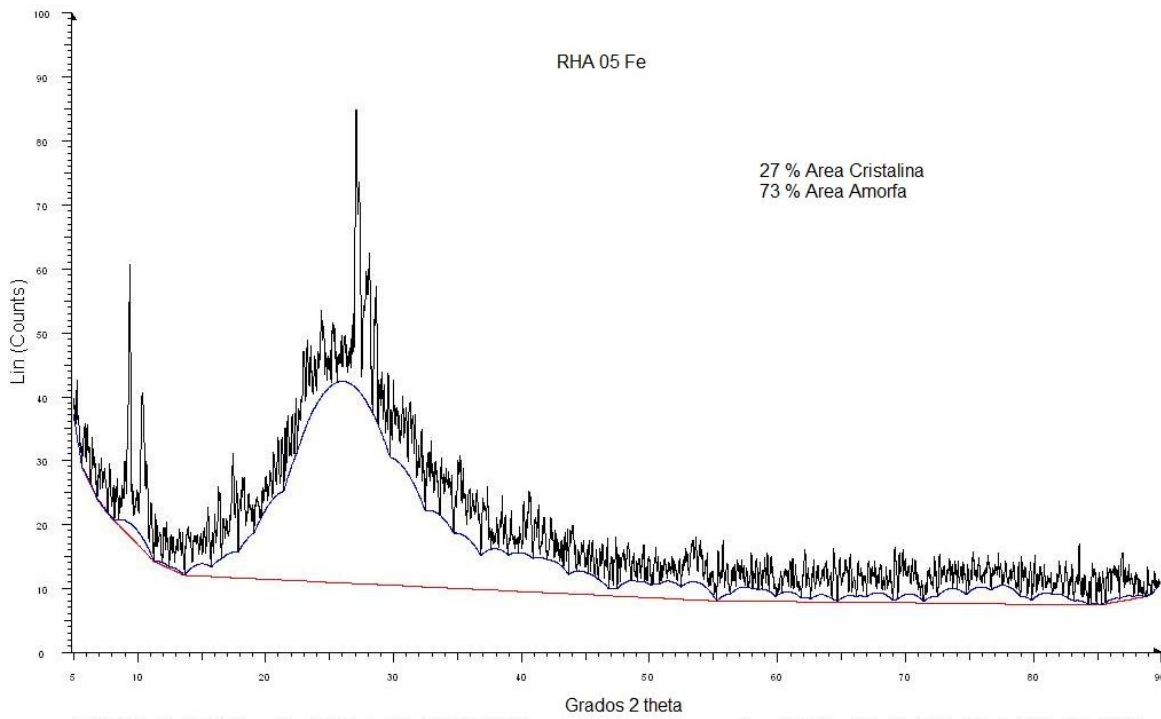


Gráfica 4. Difractograma de estructura tipo MFI calcinada (IZA Structure Commission, 2015), RHA 02 Fe y RHA 05 Fe.

Por otra parte, se calculó la cristalinidad por la integración del área cristalina del patrón de difracción utilizando el software “Diffrac plus” de Bruker. De aquí que en base al difractograma para el material con 2 % de hierro (gráfica 5) se tiene un porcentaje de cristalinidad del 64 % mientras que con un 5 % de hierro (gráfica 6) la cristalinidad disminuye hasta un 27 %. Lo que nos indica que la presencia del hierro inhibe la formación de la estructura cristalina, siendo esto más marcado conforme se incrementa la concentración del hierro.



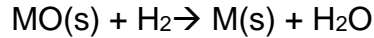
Gráfica 5. Difractograma y porcentaje de cristalinidad de la material RHA 02 Fe con respecto a una estructura tipo MFI.



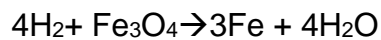
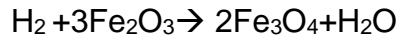
Gráfica 6. Difractograma y porcentaje de cristalinidad del material RHA 05 Fe con respecto a una estructura tipo MFI.

6.3 Reducción a temperatura programada (TPR)

La reacción entre un óxido metálico e hidrógeno para formar el metal y vapor de agua se representa de la siguiente forma:



Jones (1986) ha reportado que la reducción de Fe_2O_3 sobre sílice (SiO_2) muestra dos señales cerca de los 580 K (307 °C) y 720 K (447 °C) cuando se analiza por TPR, los cuales corresponden a los siguientes procesos respectivamente:



Mientras que Pozas (2016), reporta las dos señales para la reducción de hematita; a 330°C la primera, que corresponde a la formación de magnetita y la segunda a 470°C que corresponde a la formación de Fe.

Adicionalmente, Arenas et al (2005) han estudiado las interacciones del hierro sobre sílice, sus estudios hechos sobre TPR indican que existen diversos tipos de interacciones con la matriz de sílice, los autores muestran que la señal de reducción en ≈ 400 °C es debido a la reducción de agregados 3-d en forma de nano acumulaciones de Fe_2O_3 , mientras que el máximo a ≈ 500 °C se asocia con la reducción de parches 2-d (-Fe-O-Fe-)n unidos a la sílice por una red de Fe-O-Si los cuales son componentes menos reducibles que las nano acumulaciones. La tercera señal es relacionado con iones aislados Fe^{3+} en una coordinación T-d los cuales dependen de los diferentes huecos de la superficie de la sílice, por lo que la reducibilidad de esta especie depende del número de anillos (SiO_2)n, si el número de anillos es grande se espera una reducción a temperatura de ≈ 600 °C y si el número de anillos es pequeño se asocia una reducción ≈ 700 °C, esto es debido a que si el número de anillos es pequeño se encuentra más fuertemente adherido a la superficie que cuando se encuentra con un número grande de anillos.

Por otra parte, en la literatura se encuentran trabajos relacionados con zeolitas comerciales del tipo MFI sometidas a un intercambio iónico con 0.5 % Fe^{3+} , estos ensayos muestran una señal de TPR a 773 K (500 °C) que se relacionan con agregados de óxidos de hierro (Melián Cabrera, Espinosa, Mentrut, Kapteijn, & Moulijn, 2006)

Todos los materiales (RHA 02 Fe, RHA 05 Fe, RHA 10 Fe, RHA 15 Fe, RHA 20 Fe y RHA 50 Fe) fueron analizadas por la técnica TPR, los materiales RHA 02 Fe, RHA 05 Fe y RHA 10 Fe no se muestran debido a la baja intensidad obtenida en el intervalo de 100 a 600°C, esta baja intensidad puede ser atribuida a la fuerte interacción de las especies de hierro y la estructura zeolítica formada. De acuerdo a Mihályi et al. (2008) el hierro no estructural (Fe^{3+}) se reduce en un intervalo de

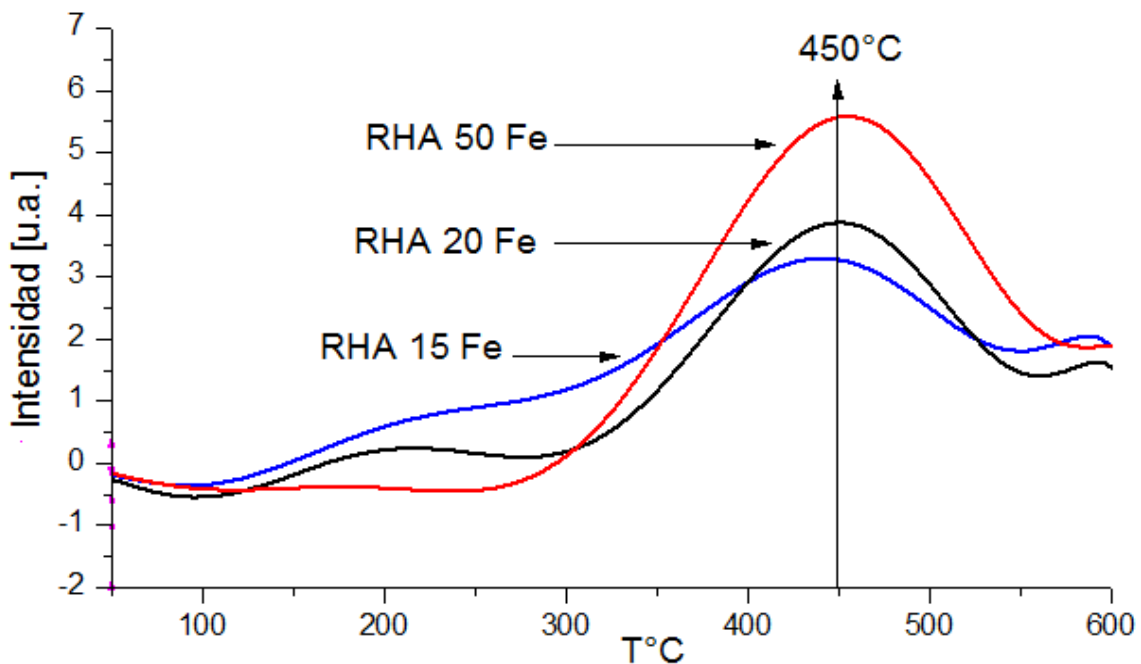
temperatura de 250 – 500°C, mientras que la reducción del hierro estructural se da por encima de los 630°C.

Los resultados obtenidos en la prueba TPR indican que hay presencia de óxidos de hierro no estructurales en los materiales RHA 15 Fe, RHA 20 Fe y RHA 50 Fe, ya que se puede ver una relación entre la señal obtenida y el hidrógeno consumido debido a la reducción de estos óxidos (gráfica 7).

Los resultados muestran un máximo de reducción a 450 °C, dentro de un intervalo entre 300 y 550°C, que puede atribuirse a la presencia de máximos no resueltos. Tomando como referencia el trabajo de Arenas et al. (2005) este máximo se puede atribuir a la reducción de agregados 3-D en forma de nanocúmulos de Fe_2O_3 y a la reducción de parches 2-D (-Fe-O-Fe-)n unidos a la sílice.

En la gráfica también se puede notar que mientras se aumenta la concentración de Fe el área de reducción también lo hace, indicando una mayor concentración de especies de hierro reducibles. El desplazamiento de la temperatura de reducción hacia temperaturas mayores puede ser explicado por la inaccesibilidad de las especies reducibles.

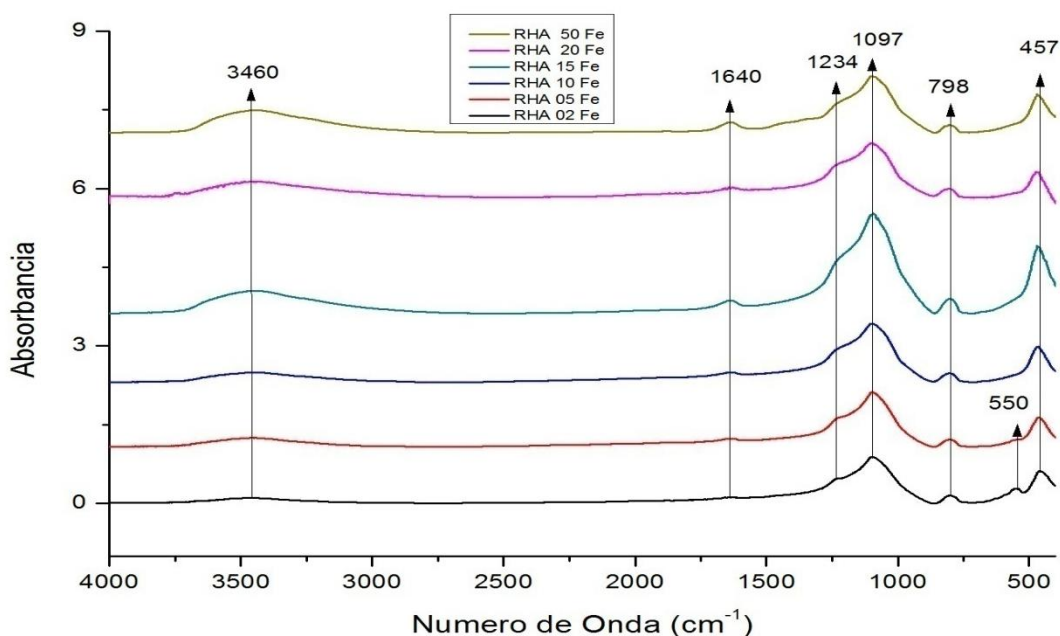
Las diferencias de temperaturas en comparación a otros resultados en la literatura son mínimas, cambios que pueden deberse a la cantidad de Fe añadido y al método de síntesis usado.



Gráfica 7. TPR de los materiales RHA 15 Fe, RHA 20 Fe, RHA 50 Fe.

6.4 Espectroscopia FT-IR

Analizando las materiales sintetizadas se obtuvieron los espectros FT-IR de cada una de ellas y se muestran en la gráfica 8.



Gráfica 8. Espectros FT-IR de todos los materiales sintetizadas

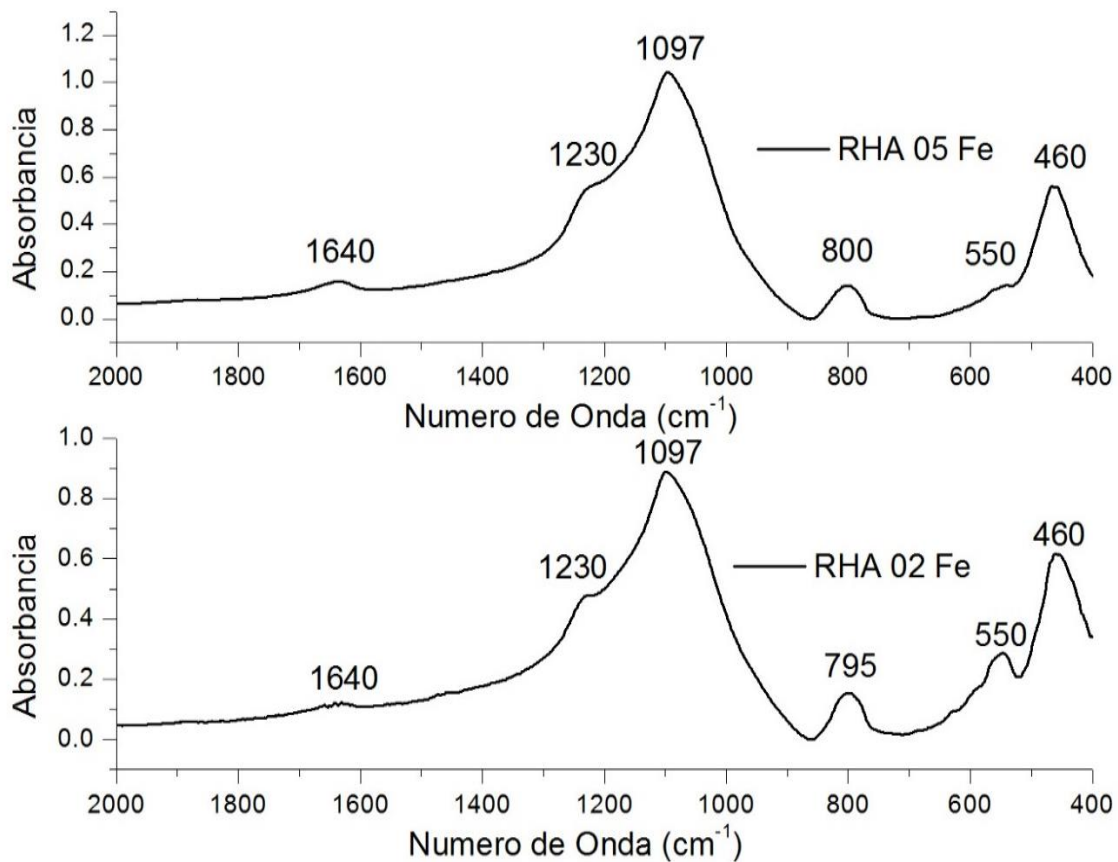
Los espectros obtenidos muestran, en el intervalo de 1500 a 400 cm^{-1} , las bandas asociadas a los modos vibracionales de los tetraedros de sílice. Mientras que las bandas ubicadas en 3450 cm^{-1} y 1640 cm^{-1} son típicas de grupos OH provenientes del agua de cristalización (Socrates, 2004).

La tabla 9 muestra algunas de las vibraciones, entre los 1500 y 400 cm^{-1} , para una zeolita tipo MFI (Auerbach, Carrado, & Dutta, 2003). Teniendo que la banda ubicada en 1230 cm^{-1} corresponde a la vibración de un alargamiento asimétrico externo, entre un tetraedro y otro tetraedro. La banda ubicada en 1097 cm^{-1} corresponde a un alargamiento asimétrico interno debida a la vibración entre el silicio y sus cuatro átomos de oxígeno. La banda que está cerca de los 798 cm^{-1} es un alargamiento simétrico entre los tetraedros, mientras que la banda mostrada en 460 cm^{-1} corresponde a doblamientos entre los enlaces del silicio y el oxígeno.

Tabla 9. Absorciones FT-IR características de estructuras tipo MFI

Tipo de zeolita	Alargamiento asimétrico		Alargamiento simétrico		Anillo doble	T-O
	Externo	Interno	Externo	Interno		
MFI	1225	1093	790	-	550	450

La gráfica 9 proporciona información detallada con relación a los materiales RHA 02 Fe y RHA 05 Fe los cuales en el intervalo de 400–600 cm^{-1} , presentan la banda de absorción a 550 cm^{-1} que ha sido asignada a la presencia de anillos de 5 miembros en la estructura, relacionada con la fase cristalina por la formación de anillos dobles. Mientras que los espectros tomados para los materiales RHA 10 Fe, RHA 15 Fe, RHA 20 Fe y RHA 50 Fe no muestran esta banda, por lo que no se muestran a detalle.



Gráfica 9. Espectros FT-IR para los materiales RHA 02 Fe y RHA 05 Fe los cuales presentan la absorción característica de materiales cristalinos tipo MFI.

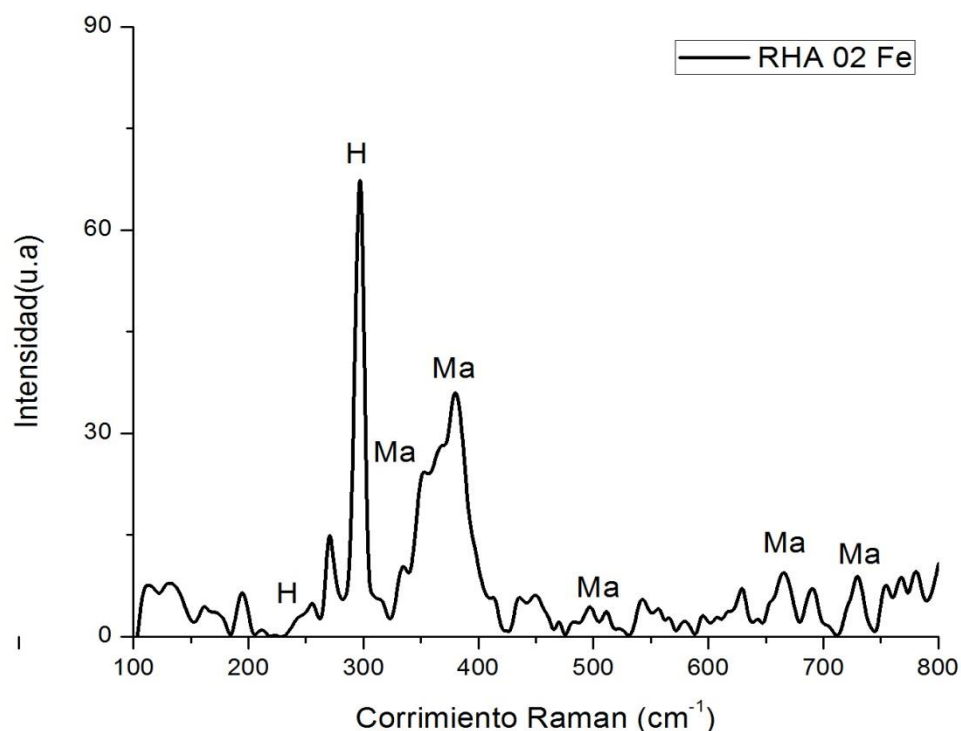
6.5 Espectroscopia Raman

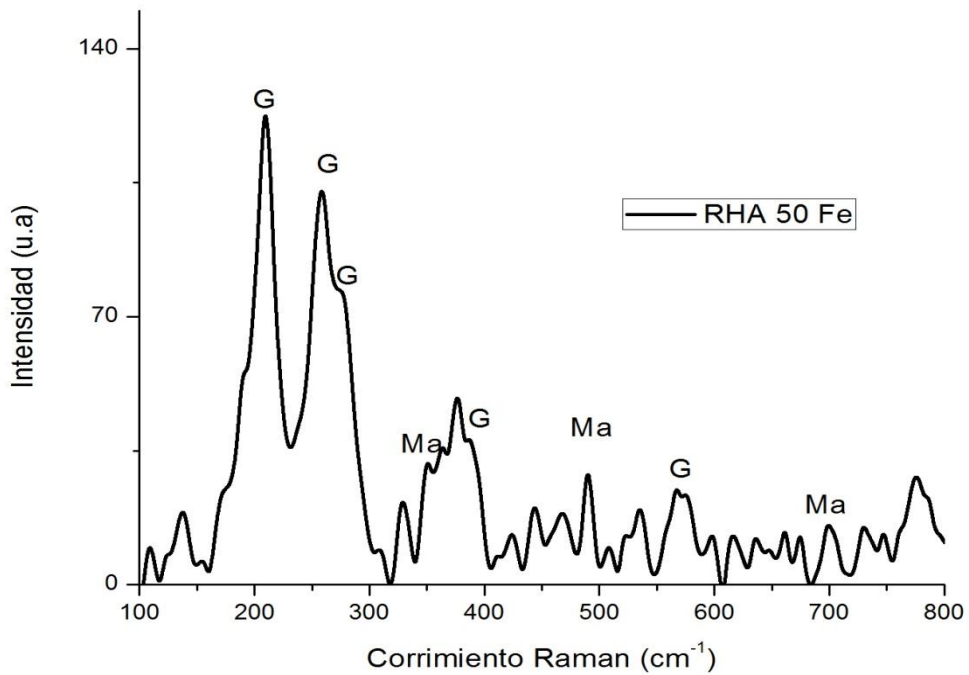
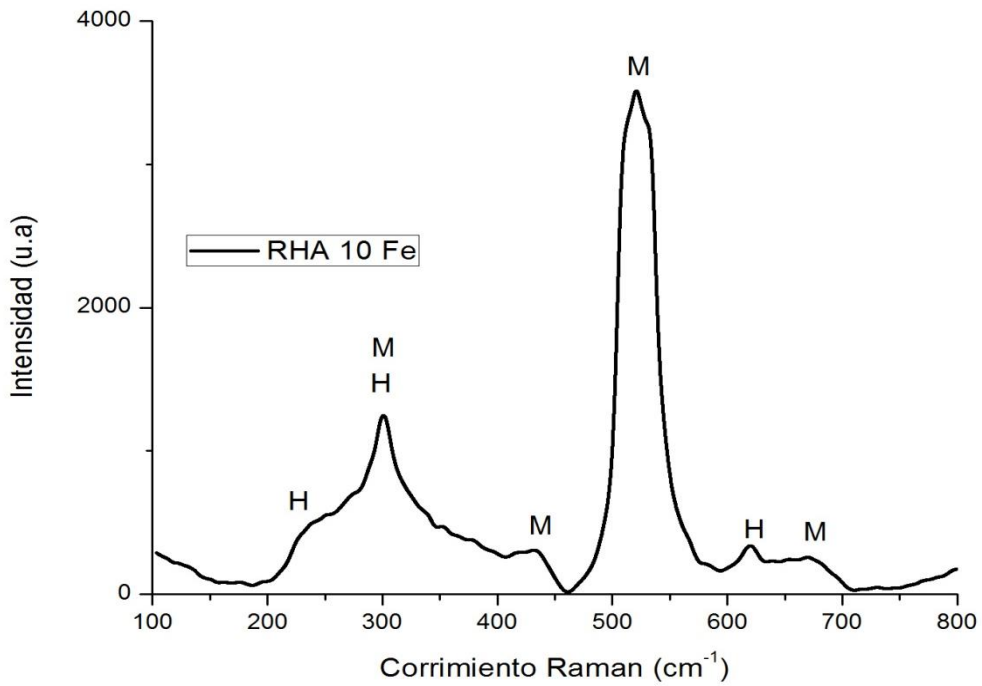
Los espectros Raman fueron realizados para los materiales RHA 02 Fe, RHA 10 Fe y RHA 50 Fe con el fin de identificar las especies de hierro presentes. La tabla 10 muestra las frecuencias Raman características de hematita, magnetita, goethita y maghemita.

Tabla 10. Frecuencias Raman para algunos óxidos de hierro.

Especie	Absorción
Hematita	226, 245, 292, 299, 410, 497, 611 (A. de Faria, Venaüncio Silva, & T. de Oliveira, 1997)
Magnetita	301, 319, 418, 513, 533, 560, 662, 680 (Betancur, Pérez, Correa, & Barrero, 2012)
Goethita	243, 299, 385, 479, 550 (A. de Faria, Venaüncio Silva, & T. de Oliveira, 1997)
Maghemita	344, 390, 507, 665, 721 (Legodi, 2008)

En base a la información anterior se identificaron las fases cristalinas presentes en cada material. La gráfica 10 muestra las bandas características de los óxidos de hierro en un intervalo de 100-800 cm^{-1} . Los resultados obtenidos revelan que todos los materiales presentan partículas de una mezcla de diferentes óxidos de hierro colocados sobre un soporte de sílice.





Gráfica 10. Espectro Raman para los materiales RHA 02 Fe, RHA 10 Fe y RHA 50 Fe, (H: Hematita, M: Magnetita, Ma: Maghemita, G: Goethita).

Con ayuda del microscopio del espectrómetro Raman se tomaron diferentes microfotografías que muestran la presencia de cúmulos con diferentes tipos de morfologías; granulares y cúbicas además de formas aciculares. Sin embargo, no

fue posible hacer una identificación de fases acorde a la morfología, debido a que cada cúmulo manifiesta la presencia de una mezcla de óxidos de hierro en diferente proporción, por otra parte se podría obtener mayor información de acuerdo a la morfología de las partículas realizando pruebas con un microscopio de alta resolución. Además es posible apreciar que los materiales con contenidos mayores de hierro (RHA 10 Fe y RHA 50 Fe) presentan rendijas superficiales. En cuanto el tamaño de los cúmulos se observó que estos van de 3 a 9 micrómetros.

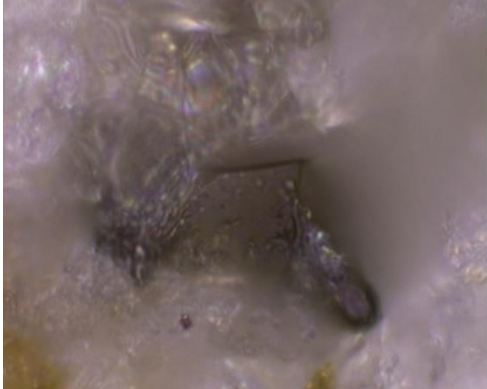
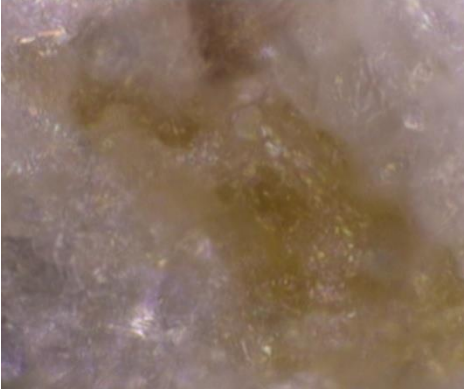

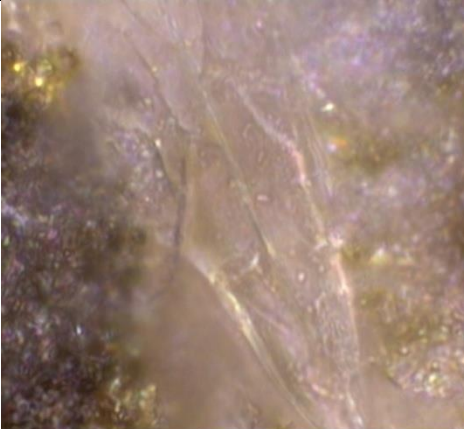

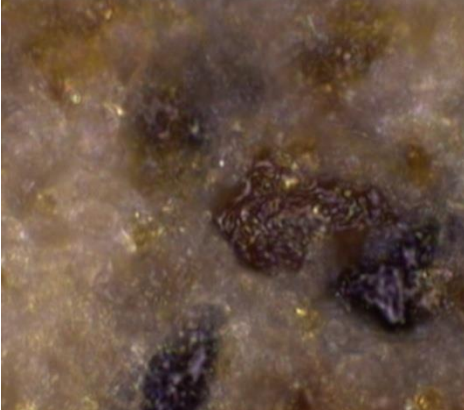
RHA 02 Fe		
RHA 10 Fe		
RHA 50 Fe		

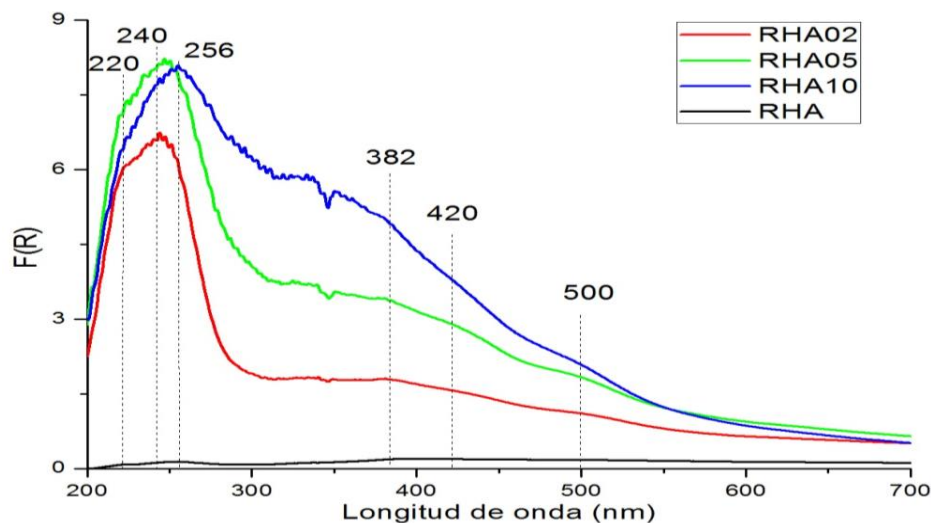
Tabla 11. Micrografías de los materiales RHA 02 Fe, RHA 10 Fe, RHA 50 Fe.

6.6 Espectroscopia UV-Vis

De acuerdo a lo reportado por Xiaoyan Shi et al. (2013) se puede diferenciar las especies de hierro que se encuentran en la estructura MFI, las especies de Fe^{3+} presentan bandas en valores menores de los 300 nm, los cúmulos de oligómeros se encuentran entre 300-400 nm y las partículas de Fe_2O_3 se encuentran por encima de los 400 nm.

Según lo publicado por Eva Badurová et al. (2014) las bandas cerca de 217 nm y 243 nm son de hierro aislado en sustitución isomórfica en la estructura de los materiales que corresponde a Fe-Silicalita. La banda en 500 nm es causada por acumulaciones de especies Fe_2O_3 . La banda cerca de los 256 nm corresponde a una alta dispersión de iones de hierro en componentes de oligómeros oxídicos (Arena, y otros, 2005). La sustitución isomórfica de Fe también fue estudiada por Ibraheemet al. (2009), mostrándose que la banda ubicada cerca de 418 nm corresponde a una alta relación Fe/Al en muestras de Fe-ZSM5

Los materiales RHA 02 Fe y RHA 05 Fe que presentan patrones de difracción de rayos X correspondientes a una estructura tipo MFI, muestran bandas en 220 nm y 240 nm las cuales confirman la sustitución isomórfica del hierro en el material, además comparando los materiales RHA 02 Fe y RHA 05 Fe se presenta una mayor intensidad cerca de 420 nm que puede ser atribuido a la alta carga de hierro. El material RHA 10 Fe no cristaliza en una estructura tipo MFI, se observa la disminución de las bandas en 220 nm, 240 nm y la formación de una banda centrada en 256 nm que corresponde a la formación de oligómeros oxídicos (gráfica 11).

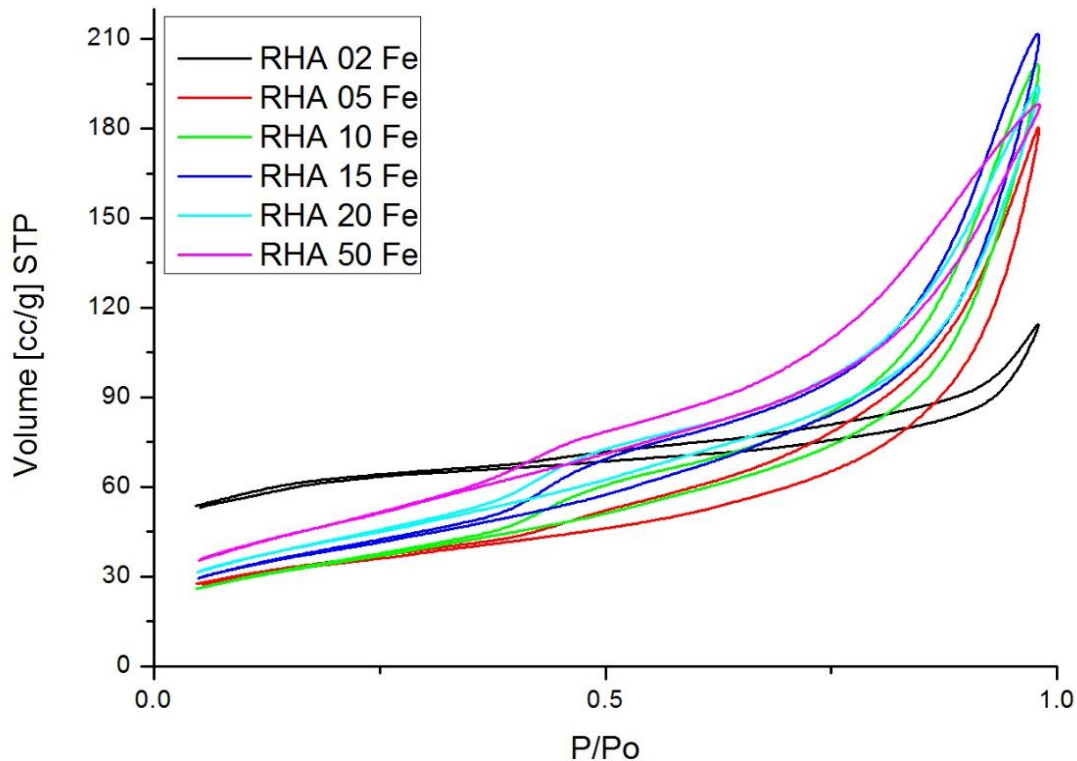


Gráfica 11. Espectro DR-UV-Vis para los materiales RHA 02 Fe, RHA 05 Fe y RHA 10 Fe

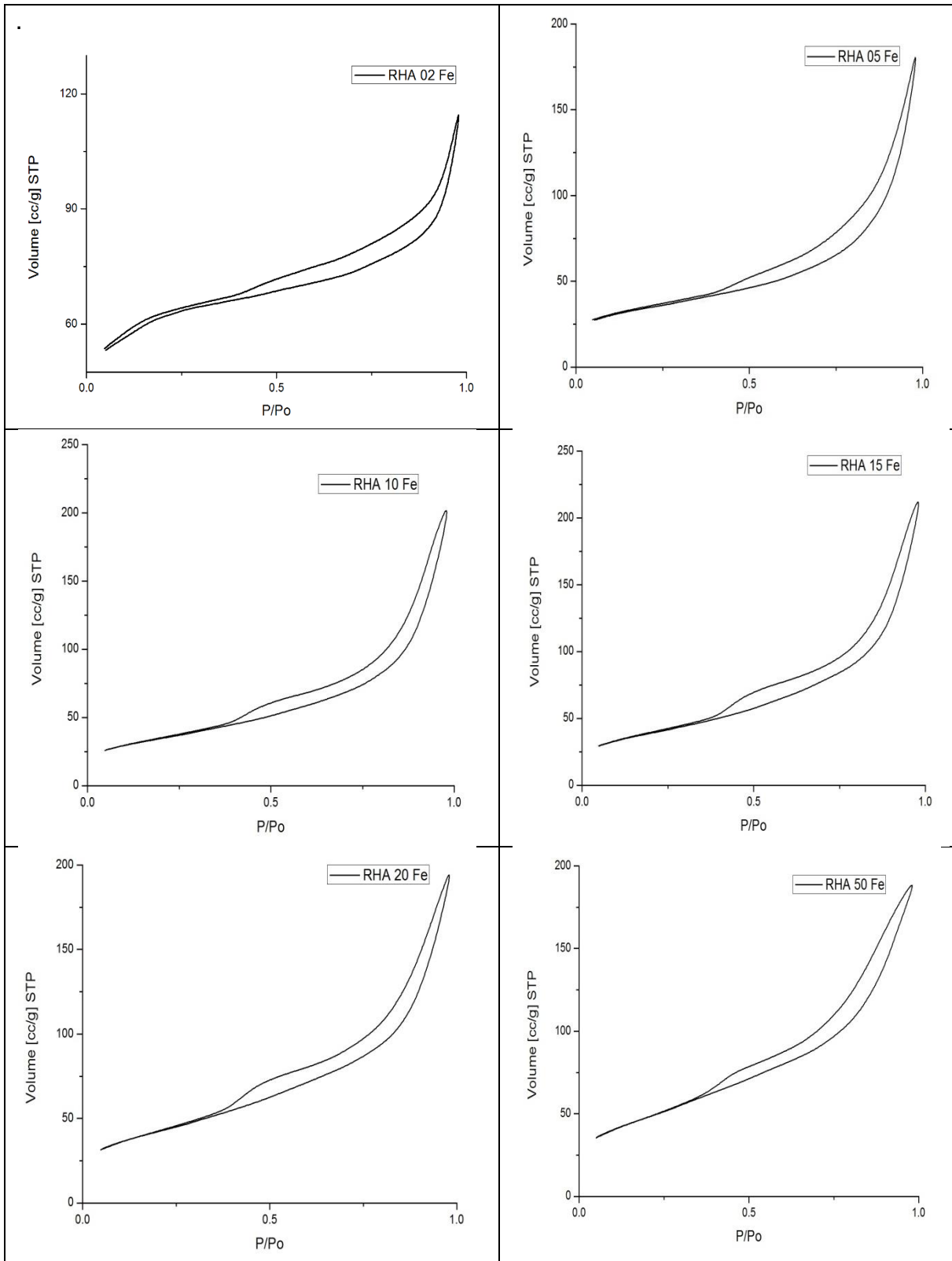
De manera general podemos ver que a bajas concentraciones se observa principalmente, la presencia del hierro en sustitución isomórfica (RHA 02 Fe). Mientras que a concentraciones mayores, en el material RHA 10 Fe, se observa primordialmente la formación de cúmulos de oligómeros de hierro y partículas de Fe_2O_3 .

6.7 Análisis de superficie

Las isothermas de todos los materiales obtenidos con diferentes concentraciones de hierro se muestran en la gráfica 12, mientras que las isothermas individuales se muestran en la gráfica 13.



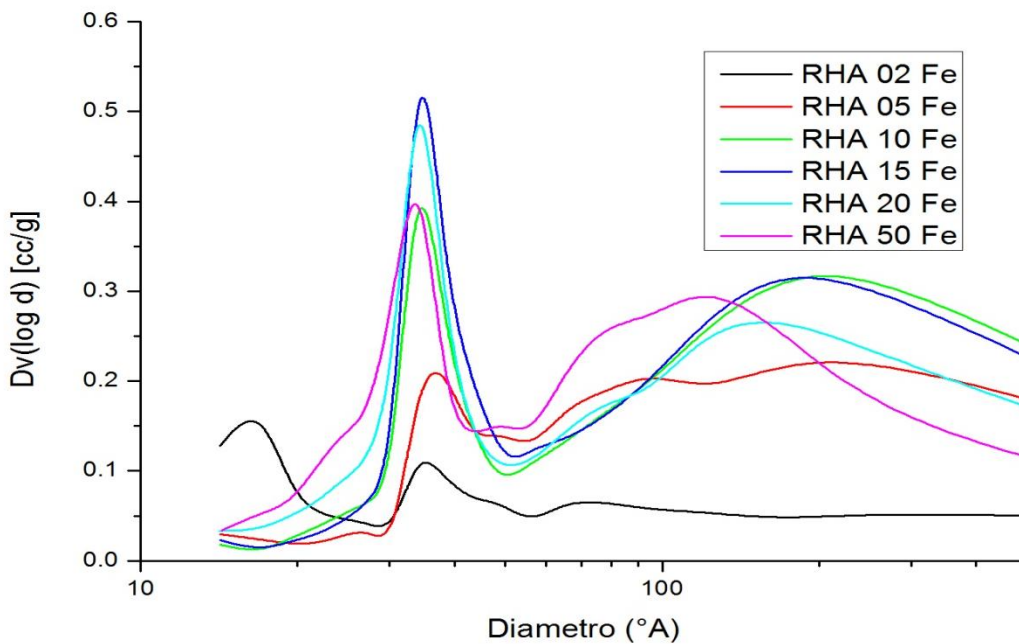
Gráfica 12. Isothermas de la adsorción de N_2 para los materiales RHA 02 Fe, RHA 05 Fe, RHA 10 Fe, RHA 15 Fe, RHA 20 Fe y RHA 50 Fe.



Gráfica 13. Isothermas (individuales) de la adsorción de N_2 para los materiales RHA 02 Fe, RHA 05 Fe, RHA 10 Fe, RHA 15 Fe, RHA 20 Fe y RHA 50 Fe.

Podemos observar que las isothermas obtenidas corresponden a las del tipo IV, según la clasificación BDDT es característica de sólidos mesoporosos. Teniendo un ciclo de histéresis característico de aglomerados de poros de placas paralelas tipo H₃. Mientras que el material RHA 02 Fe muestra una histéresis tipo H₄, característica de materiales microporosos, lo que manifiesta la naturaleza dual de este material; microporoso por su estructura cristalina y mesoporoso por la parte amorfa del mismo (gráfica 13), (López, 2012), (Sing, y otros, 1985)

Adicionalmente, se muestra la distribución de tamaño de poros de todos los materiales sintetizados.



Gráfica 14. Distribución de tamaño de poro de los materiales sinterizados.

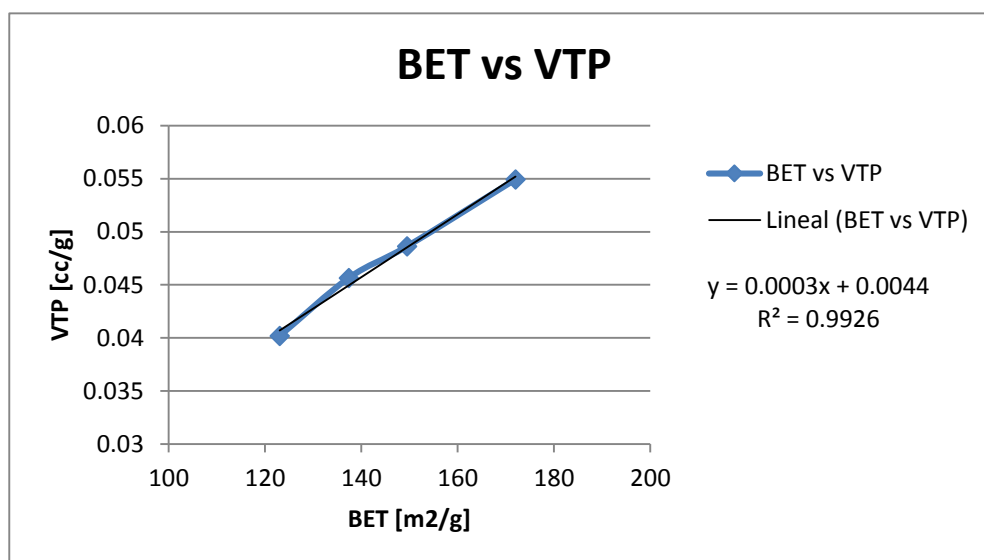
El diámetro promedio de poro mostrado en la gráfica 14 revela la formación de microporos y mesoporos en el material con bajo contenido de hierro (RHA 02 Fe), con un máximo en 17 y 34 Å, respectivamente. Mientras que para los demás materiales sólo es apreciable la formación de mesoporos en 34 Å y una distribución variable de macroporos. Cabe mencionar que con referencian a la ceniza de cascara de arroz calcinada (RHA) se observa que todos los materiales conservan la mesoporosidad de partida que es de 34 Å, (Sanchez Flores, y otros, 2008).

En la siguiente tabla se muestran los datos de área superficial, volumen de poro y tamaño de poro.

Tabla 12. Resumen de las propiedades superficiales para los materiales sintetizados.

Material	Área superficial	Volumen de poro		Tamaño de poro	
	BET[m ² /g]	VTP[cc/g]	BJH[cc/g]	DPP[Å]	MDDP [Å]
RHA02 Fe	197.3	0.08311	0.1406	16.85	16.91
RHA05 Fe	119.2	0.04265	0.2980	14.31	34.11
RHA10 Fe	123.0	0.04018	0.3357	13.07	34.05
RHA15 Fe	137.4	0.04566	0.3498	13.29	34.23
RHA 20 Fe	149.5	0.04864	0.3197	13.01	34.09
RHA50 Fe	172.0	0.05494	0.3022	12.78	34.10

- VTP: Volumen total de poro con diámetro menor a, 13 Å a $P/P_0 = 0.04671$
- BJH: Método por desorción acumulativa de volumen de poro a $P/P_0 \approx 1$.
- DPP: Diámetro promedio de poro.
- MDDP: Método BJH por desorción de diámetro de poro.

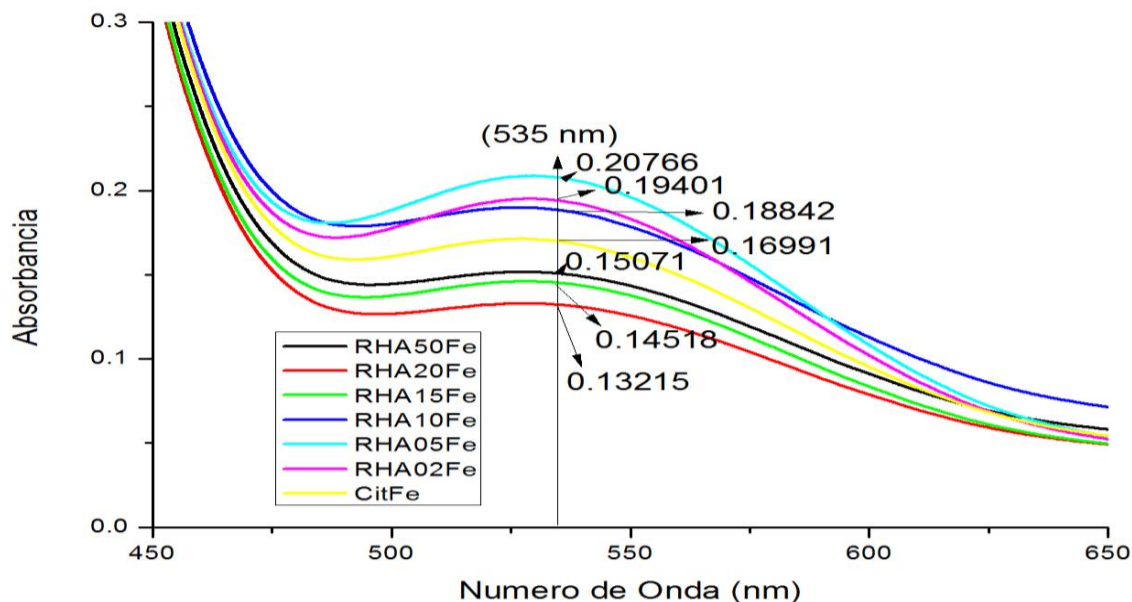


Gráfica 15. Correlación del área superficial vs volumen de microporo VTP, acorde a la Tabla 12.

Comparando el área superficial de los materiales obtenidos podemos observar un cambio abrupto entre los materiales RHA 02 Fe y RHA 05 Fe, que se puede adjudicar a la pérdida de estructura cristalina. Sin embargo, si bien es cierto que el área superficial disminuye, también se puede notar que al incrementar la concentración de hierro (materiales: RHA 10 Fe, RHA 15 Fe, RHA 20 Fe y RHA 50 Fe) el área comienza a crecer, lo que se debe a la formación de agregados de partículas de hierro que han formado pequeños cúmulos propiciando la formación de rendijas y espacios vacíos que contribuyen al aumento de área superficial. Teniendo que la principal aportación al incremento del área superficial es la formación de microporos en los materiales aunado a la mesoporosidad del material (gráfica 15).

6.8 Cuantificación de arsénico adsorbido

Se graficaron los espectros de la disolución de arsénico y se obtuvieron los valores de las absorbancias en 535 nm, acorde a la norma, como se muestra en los siguientes espectros (grafica 16).



Gráfica 16. Espectroscopia UV-VIS de la disolución al equilibrio de arsénico después de la adsorción con los materiales RHA 02 Fe, RHA 05 Fe, RHA 10 Fe, RHA 15 Fe, RHA 20 Fe, RHA 50 y Citrato Férrico

Las muestras para la adsorción fueron analizadas por duplicado como lo indica la norma, tomando el promedio de los valores de las absorbancias a 535 nm. En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos y su desviación estándar.

Tabla 13. Medición de la absorbancia en función de la concentración de arsénico.

	Medición 1	Medición 2	Promedio	Desviación Estándar
RHA 50 Fe	0.14039	0.16102	0.150705	0.01459
RHA 20 Fe	0.13409	0.1302	0.132145	0.00275
RHA 15 Fe	0.14603	0.14433	0.14518	0.0012
RHA 10 Fe	0.19765	0.17918	0.188415	0.01306
RHA 05 Fe	0.20093	0.21438	0.207655	0.00951
RHA 02 Fe	0.19182	0.19621	0.194015	0.0031
CitFe	0.16991	0.16991	0.16991	0

Los microgramos de arsénico en la disolución al equilibrio se obtienen a partir de la sustitución de la absorbancia en la ecuación de la curva patrón, la retención al equilibrio se obtuvo de la siguiente ecuación:

$$qe = \left(\frac{m_i - m_e}{M} \right)$$

dónde: q_e = retención al equilibrio expresado en g/g adsorbente, m_i = g de As inicial, m_e =g de As al equilibrio, M =g adsorbente

Teniendo que la masa inicial de arsénico es de 10 μ g, la masa de material (M) es de 0.05 g, la relación solido/liquido= 1 g/L, se reportan los valores de la retención al equilibrio para los materiales sintetizados en la tabla 14.

Tabla 14. Porcentaje de retención al equilibrio de arsénico para los materiales RHA 02 Fe, RHA 05 Fe, RHA 10 Fe, RHA 15 Fe, RHA 20 Fe, RHA 50 Fe y Citrato Férrico.

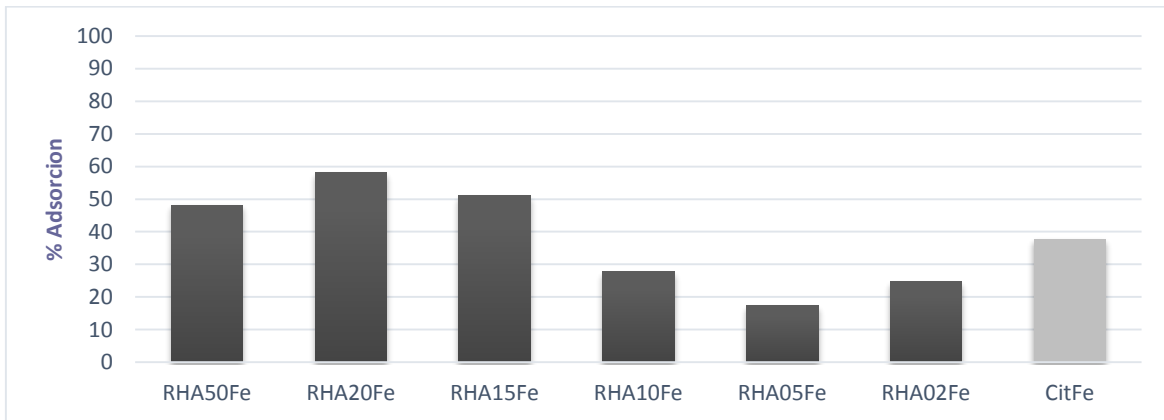
Material	Absorbancia	As Disolución (μ g As)	As Adsorbido (μ g As)	Retención al Equilibrio (μ gAs/gmaterial)	Retención al Equilibrio (mg As/g material)	Porcentaje de Adsorción del Material	C_{AS} (μ g /ml)
RHA 50 Fe	0.1507	5.2	4.8	96.4	0.096	48.2	0.104
RHA 20 Fe	0.1321	4.2	5.8	116.4	0.116	58.2	0.084
RHA 15 Fe	0.1452	4.9	5.1	102.3	0.102	51.2	0.098
RHA 10 Fe	0.1884	7.2	2.8	55.7	0.056	27.8	0.145
RHA 05 Fe	0.2077	8.3	1.7	34.9	0.035	17.4	0.165
RHA 02 Fe	0.1940	7.5	2.5	49.6	0.050	24.8	0.151
CitFe	0.1699	6.2	3.8	75.6	0.076	37.8	0.125

Los materiales RHA 02 Fe, RHA 05 Fe, RHA 10 Fe no son efectivos para la remoción de arsenato, mientras que los materiales con un contenido mayor de hierro (RHA 15 Fe, RHA 20 Fe y RHA 50 Fe) muestran una capacidad de remoción de 50 -60 %.

La retención al equilibrio es dependiente de la cantidad de Fe y del área superficial de estos, el material RHA 02 Fe con 197.3 m^2/g muestra una retención de 0.050 mgAs/gmaterial mientras que el material RHA 05 Fe con área de 119.2 m^2/g muestra una retención de 0.035 mgAs/gmaterial.

Los materiales RHA 10 Fe, RHA 15 Fe, RHA 20 Fe y RHA 50 Fe que son totalmente amorfos presentan un aumento progresivo en cuanto al área al añadir mayor concentración de hierro, pero concentraciones mayores al 15 % de hierro no muestran una adsorción significativa de arsénico.

Los materiales tratados con 20 % Fe muestran una capacidad de remoción de aproximadamente el 60 %, siendo este material el que adsorbe la mayor cantidad de arsénico.



Gráfica 17. Porcentaje de retención al equilibrio de arsénico para los materiales RHA 02 Fe, RHA 05 Fe, RHA 10 Fe, RHA 15 Fe, RHA 20 Fe, RHA 50 Fe y Citrato Férrico

7 Conclusiones

Utilizando un método de síntesis hidrotérmico, basado en un proceso de depolimerizado de la sílice, a partir de la ceniza de cáscara de arroz y la adición de citrato férrico en presencia de un director de estructura (hidróxido de tetrapropilamonio) fue posible sintetizar una zeolita tipo MFI/Fe y una sílice amorfa dopada con partículas de hierro. Todos los materiales obtenidos presentaron un carácter mesoporoso típico del material de partida (RHA).

Con este método se pudo lograr tanto la incorporación de hierro estructural, a bajas concentraciones, como la obtención de una matriz de sílice amorfa dopada con partículas de hierro con diferente capacidad de adsorción de arsénico.

De los resultados obtenidos se pudo determinar que una estructura cristalina de una zeolita tipo MFI/Fe se favorece a bajas concentraciones de hierro (menor al 5 %). Mientras que a concentraciones mayores se inhibe la cristalización y se favorece la formación de cúmulos de hierro, teniéndose como resultado una sílice amorfa dopada con partículas de hierro. Sin embargo, fue claro que a mayor cantidad de hierro mayor capacidad de adsorción, alcanzándose remociones de hasta un 58 % con un material cuya composición es de 0.118g Fe/g material (RHA 20 Fe).

Acorde a los resultados obtenidos se pudieron identificar cúmulos de oligómeros de hierro, probablemente parches 2-D (-Fe-O-Fe)_n unidos a la sílice, y partículas de Fe₂O₃ presentes como agregados 3-D en forma de nanocúmulos. Los cúmulos observados por espectroscopía Raman muestran un tamaño de 3 a 9 micrómetros.

8 Apéndices

8.1 Apéndice A

Operación del equipo para la reducción a temperatura programa (TPR):

Primero se introduce en un reactor de cuarzo para el equipo RIG-150 una capa de lana de cuarzo justo arriba del soporte, posteriormente se introduce arriba de la lana de cuarzo 50 mg del material que se quiere analizar. Debemos tener en cuenta que la lana de cuarzo se introduce sólo con el propósito de no dejar caer la muestra directamente sobre el soporte, también es importante verificar que el material que se introduce sea lo más fina posible, de esta manera se evitará la resistencia a la transferencia de masa externa dando como resultado mediciones con mayor precisión.

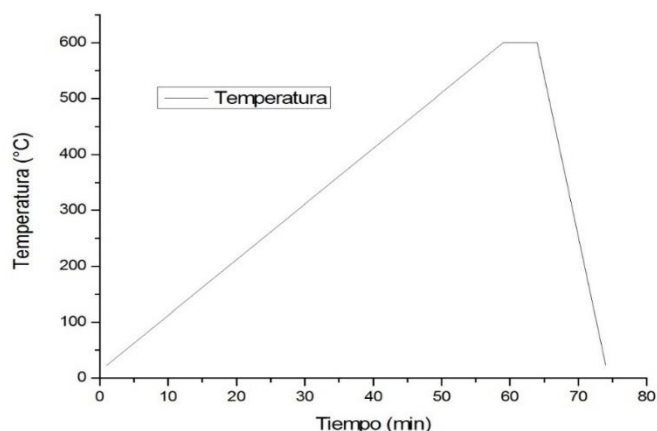
Una vez que el material está en el reactor, se coloca el reactor en el equipo verificando que este bien sujeto con las pinzas adecuadas. Al finalizar se coloca la chaqueta de calentamiento. Una vez montado el equipo se verifica que las líneas estén conectadas de manera adecuada, en este caso se ocupan dos líneas, la primera contiene una mezcla de hidrógeno argón (línea 3) y la línea llamada carrier la cual lleva argón.

Por otra parte al terminar de montar el reactor y ver que todo está conectado correctamente se abre el software que se encuentra en la computadora, este software tiene como nombre RIG-150 y controla el tipo de prueba a usar, así como los flujos que se quieren hacer pasar por la muestra y la temperatura de la chaqueta de calentamiento.

Para empezar se programan las temperaturas de la siguiente manera

hh:min	T°C	Tiempo de espera (min)
00:01	23	0
00:58	600	5
00:10	-100	0

La siguiente gráfica muestra la rampa de temperatura que se utiliza para la reducción, la prueba en total dura 74 minutos en los que el primer minuto es para que la chaqueta de calentamiento comience a funcionar. Los siguientes 58 minutos se dan para llegar a los 600 °C y se mantiene la temperatura a 600 °C durante 5 minutos para asegurar que la chaqueta alcance la temperatura deseada. Después de esto la prueba ha terminado y solo se programa un descenso de temperatura para asegurar que la chaqueta de calentamiento no siga aumentando su temperatura.



En cuanto se termine de programar las temperaturas se hace pasar una corriente de 100 cc/min del gas carrier (argón) durante 15 minutos, con el fin de purgar el sistema. Al finalizar los 15 min se enciende el equipo con el botón TCD power, se hace pasar 100 cc/min del gas tres (mezcla H₂/Ar), se enciende la celda con el botón TCD curreron. Al encender la celda se enciende la pantalla del equipo la cual se ajusta con la perilla hasta que llegue a un valor de 100 V, recordando que este paso se hace paulatinamente y no bruscamente para evitar problemas con el detector de conductividad térmica (TCD).

Ahora se cambian los flujos y se hace pasar 50 cc/min de la línea 3 y 50 cc/min del gas carrier (acarreador), en este momento se corre una prueba para estabilizar la señal del equipo. Después de que se estabiliza la señal se para y se comienza a correr la prueba definitiva, para lo cual se le da un nombre al archivo que será guardado en la computadora. Una vez que se dió nombre al archivo y se comienza a correr la prueba, se enciende la chaqueta de calentamiento directamente del control del equipo. En estos momentos aparece la pantalla de la señal la cual puede monitorear el tiempo de la prueba, la temperatura y la señal que es función del hidrógeno consumido.

8.2 Apéndice B

Espectroscopia FT-IR, Raman y UV-Vis

La radiación electromagnética se caracteriza por la longitud de onda o la frecuencia, estas se relacionan con la siguiente ecuación:

$$\nu\lambda = c$$

En donde

$c = 2998 \times 10^{10}$ cm/s velocidad de la luz en el vacío

λ = longitud de onda

ν = cuanto de luz o fotón de frecuencia

La energía que posee ν es

$$E = h\nu$$

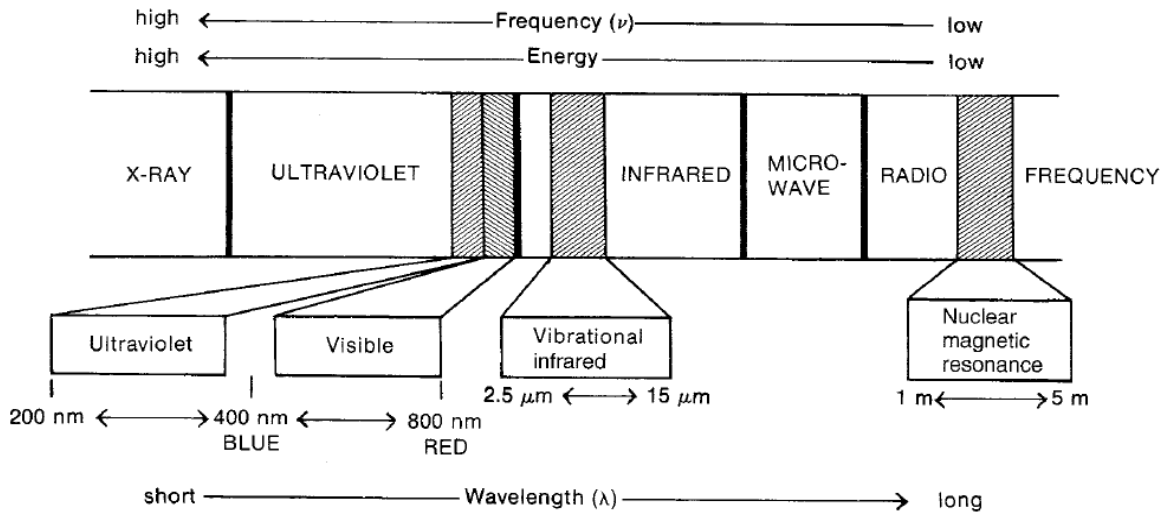
$h = 6.63 \times 10^{-34}$ Js constante de Planck

Las vibraciones y rotaciones moleculares se pueden producir a través de la absorción de radiación en la región del infrarrojo, esta radiación del infrarrojo tiene longitudes de ondas superiores a la radiación UV, estas vibraciones y rotaciones moleculares se pueden medir directamente e indirectamente: directamente como absorción del espectro infrarrojo; indirectamente como radiación dispersa en el espectro Raman.

Por comodidad se utiliza el número de onda $\bar{\nu}$ que se obtiene de la siguiente ecuación:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

El valor numérico de $\bar{\nu}$ indica la cantidad de ondas de la radiación infrarroja contenidas en un cm, el espectro infrarrojo se encuentra entre los números de onda que van desde 4000 a 400 cm^{-1} (Donal L Pavia, 2008)



La espectroscopia IR es el resultado de la absorción de luz por la vibración de las moléculas, la vibración es posible si hay un cambio en el momento dipolar, mientras que la espectroscopia Raman es el resultado de la dispersión de la luz por las moléculas que vibran. Para que la molécula sea activa en Raman es necesario que la molécula no tenga un momento dipolar permanente por lo tanto que ocurra un cambio en la polarizabilidad (Peeran, 2016).

La espectroscopía UV-Vis utiliza la radiación del espectro electromagnético, cuya longitud de onda está comprendida entre los 100 y los 800 nm, su efecto sobre la materia es producir transiciones electrónicas entre los orbitales atómicos y/o moleculares de la sustancia. Esta transición electrónica se da cuando una especie química absorbe UV-Vis y la energía adquirida por el sistema causa la transición de un electrón de un estado basal o fundamental a uno excitado.

El análisis cuantitativo está dado por la ley de Lambert – Beer, que establece que la absorbancia de una solución es directamente proporcional a la concentración del analito en esa solución.

Cuando un haz de radiación UV-Vis atraviesa una solución que contiene un analito absorbente, la intensidad (I) que atraviesa la muestra es menor que la del haz incidente (I_0), la fracción de radiación que ha traspasado la muestra se denomina transmitancia ($T = I/I_0$) y está relacionada con la absorbancia (A) de acuerdo a la siguiente expresión:

$$A = -\log T = -\log(I/I_0)$$

La ecuación de Lambert –Beer

$$A = -\log_{10}(I/I_0) = \epsilon cl$$

En donde:

A: absorbancia medida

I: intensidad de la luz transmitida

I_0 : intensidad de la luz incidente

ϵ : coeficiente de absorción molar, característico de cada sustancia absorbente a cada longitud de onda

l: longitud del camino óptico (distancia que atraviesa la luz dentro de la muestra)

c: concentración de la sustancia absorbente (mol/L).

La ley de Lambert-Beer se cumple para valores pequeños del producto ϵcl (0.01 a 0.1). Para cada analito absorbente y longitud de onda λ , ϵ es una constante y es una propiedad molecular fundamental asociada a un solvente dado, a una temperatura y presión particular.

8.3 Apéndice C

Fluorescencia de rayos X

La dispersión en longitud de onda (WDFRX) es la medida de la energía de la radiación emitida en estas transiciones energéticas y es conocida como fluorescencia de rayos X.

El fenómeno de fluorescencia de rayos X se puede describir en dos etapas:

a) Excitación. Si un sistema en estado fundamental (menor energía), se le aplica una energía de magnitud suficiente, ésta puede ser absorbida por el sistema, pasando éste a un estado excitado (mayor energía) debido a la salida de electrones del átomo. A la excitación producida por rayos X que proviene del tubo de rayos X, se le llama radiación primaria o fotones de rayos X primarios.

b) Emisión. El estado excitado es inestable y el átomo tiende a volver a su estado fundamental, para lo cual se producen saltos de electrones desde los niveles más externos hacia los niveles más internos, para ocupar los huecos producidos. Este proceso produce desprendimiento de energía en forma de radiación de rayos X secundaria llamada fluorescencia de rayos X.

La medida de la radiación emitida por el sistema es la base de la fluorescencia de rayos X. La longitud de onda de la radiación emitida dependerá de la diferencia de energía entre los dos niveles involucrados en la transición electrónica ($K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, $L\beta$,...). La λ de el fotón emitido se correlaciona con la energía de acuerdo a la ecuación

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Donde h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz.

Al ser las energías de los distintos niveles atómicos características de cada tipo de átomos, la radiación X emitida será característica para cada elemento y en principio, no dependerá de la sustancia química en la que se encuentre, ya que en general, estas radiaciones están originadas por transiciones entre los niveles electrónicos internos, cuyas energías no se ven afectadas por el tipo de enlace existente.

8.4 Apéndice D

Difracción de rayos X

La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal

$$2d \operatorname{sen}(\theta) = n\lambda$$

En donde:

d = espacio interplanar

Θ = ángulo de Bragg

N = número entero

λ = longitud de onda de los rayos X incidentes.

8.5 Apéndice E

Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción son la representación matemática de la relación entre la masa de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente y la concentración de soluto en la solución cuando se ha alcanzado el equilibrio a una determinada temperatura (P.W. Atkins, 2008)

Existen diferentes tipos de isotermas propuestas, de las cuales las más usadas son la de Langmuir y la de BET.

Isoterma de Langmuir

La teoría derivada por Langmuir se describe para una capa monomolecular. En esta teoría Langmuir supone lo siguiente:

- Solo se puede adsorber una capa del espesor de una molécula.
- Las moléculas se adsorben sobre sitios específicos.
- El calor de adsorción es el mismo para todos los sitios.
- El estado de equilibrio se describe como la igualdad entre la velocidad de adsorción y la velocidad de desorción.
- No existe interacción entre las moléculas adsorbidas y las adyacentes.

La ecuación de Langmuir suele representarse por la siguiente ecuación (O, 1998).

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K_{ads} [A] \quad \theta = \frac{[SA]}{[ST]}$$

En donde:

S = sitio de la superficie del adsorbente.

A = adsorbato.

SA = adsorbato en los sitios de la superficie.

ST= sitios totales.

Isoterma de BET

La teoría de adsorción en multicapas requiere que la velocidad de condensación de la fase gaseosa sobre las moléculas, ya adsorbidas en la primera capa, iguale la velocidad de evaporación de la segunda capa (Toral, 1973)

La isoterma de BET se deriva de la isoterma de Langmuir pero lo extiende a multicapas con las siguientes suposiciones.

- Todos los centros de adsorción de la superficie son equivalentes.
- La capacidad de adsorción de un centro no depende del grado de ocupación de los centros vecinos.
- Sobre cada centro pueden adsorberse varias capas de moléculas, siendo el calor de adsorción para todas ellas equivalentes excepto para la primera.

En muchos casos la adsorción en multicapas se representa por la ecuación de BET (Brunauer, Emmett, Teller) de la siguiente manera.

$$V = \frac{CPV_m}{(P_0 - P)(1 + (C - 1)(P/P_0))}$$

En donde

V = es el volumen adsorbido a la presión P

P₀ = es la presión del vapor saturado

V_m = volumen de gas adsorbido que corresponde a una capa monomolecular

C = es una constante.

Una vez que se ha calculado el volumen de una capa monomolecular se puede calcular el área superficial con la siguiente ecuación (Sing, 1998):

$$a_s = \frac{V_m N_A a_m}{M}$$

En donde

a_s = es el área superficial

V_m = es el volumen de la capa monomolecular

N_A = es el número de Avogadro

a_m = es el área ocupada por cada molécula de gas adsorbido en el caso del nitrógeno 0.162 nm^2

M = es el volumen molar del gas adsorbido

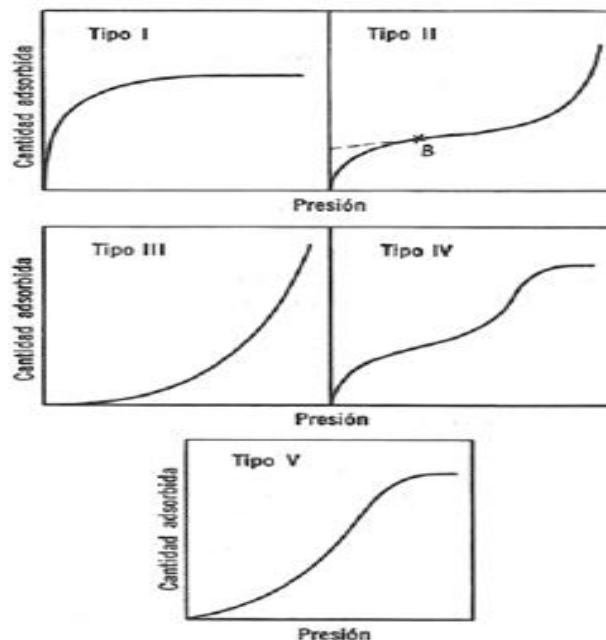
Clasificación IUPAC

La IUPAC clasifica las isothermas según el tamaño de poro del adsorbente como se muestra en la siguiente tabla (E.F. Vansant, 1995)

Clasificación de Poros	Diámetro de Poro[nm]
Microporos	0 – 2
Mesoporos	2 – 50
Macroporos	50 – 7500
Megaporos	>7500

Clasificación BDDT

En general se han podido observar 5 tipos de isothermas en la adsorción de gases en sólidos las cuales se muestran en la siguiente figura (Samuel H. Maron, 1968) según la clasificación propuesta por Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT).



Técnica BJH

El método BJH fue propuesto por Barrett Joyner Halenda en 1951 y es desarrollado para medir el tamaño de poro con un intervalo amplio para varios adsorbentes (Aligizaki, 2005)

Este método usa datos de P/P_0 , el volumen adsorbido y la ecuación de Kelvin. Es importante mencionar que los cálculos se realizan con la rama de desorción ya que es en esta donde se puede ver el diámetro de entrada del poro y no el diámetro dentro del poro como lo hace la rama de adsorción.

Para este método se asumen los siguientes conceptos:

- Los poros son cilíndricos.
- El radio es igual a la suma del radio de Kelvin.
- El espesor de la capa adsorbida sobre las paredes.

El diámetro de la entrada de poro es una cuestión importante de analizar ya que es por aquí en donde podrán entrar las moléculas para que puedan ser adsorbidas por el material.

9 Bibliografía

A. de Faria, D. L., Venaúncio Silva, S., & T. de Oliveira, M. (1997). Raman microspectroscopy of some iron oxides. *Journal of Raman Spectroscopy*, 873-878.

Akhtar, F., Andersson, L., Ogunwumi, S., Henedina, N., & Berstrom, L. (2014). Structuring adsorbents and catalysts by processing of porous powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 1643–1666.

Aligizaki, K. K. (2005). *Pore structure of cement-based materials: Testing, Interpretation and Requirements*. CRC.

Arcega Cabrera, F., & F. Fargher, L. (2016). Education, fish consumption, well water, chicken coops, and cooking fires: Using biogeochemistry and ethnography to study exposure of children from Yucatan, Mexico to metals and arsenic. *Science of the Total Environment*, 75-82.

Arena, F., Gatti, G., Martra, G., Coluccia, S., Stievano, L., Spadaro, L., y otros. (2005). Structure and reactivity in the selective oxidation of methane to formaldehyde of low-loaded $\text{FeO}_x/\text{SiO}_2$ catalysts. *Journal of Catalysis*, 365–380.

Auerbach, S. M., Carrado, K. A., & Dutta, P. K. (2003). *Handbook of zeolite Science and Technology*. CRC.

Betancur, A. F., Pérez, F. R., Correa, M., & Barrero, C. A. (2012). Quantitative approach in iron oxides and oxihydroxides by vibrational. *Optica Pura y Aplicada*, 269-275.

Bosch, P. G., & Schifter, I. (2003). *La zeolita: una piedra que hierve*. Mexico: Fondo de Cultura Economica.

Brabec, L., Jeschke, M., Klik, R., Novakova, J., Kubelkova, L., & Meusinger, J. (1998). Fe in MFI metallosilicates, characterization and catalytic activity. *Appl. Catal*, 105–116.

Campins Falcó, P., & Querol Piñón, F. (2012). Applications in forensic chemistry of diffuse reflectance spectroscopy techniques for the characterization of authenticity of spanish stamps. *Gaceta Internacional de Ciencia Forense*, 48-75.

Campos, V. (2003). Estudio de un método alternativo para la purificación de arsénico del agua. *Revista de la Sociedad Química de Mexico*, 283-286.

Catlow, C. R., Smit, B., & Van Santen, R. (1992). *Modelling of structure and reactivity in zeolites*. USA: Academic Pr.

Chen, W., Parette, R., Zou, J., Canon, F. S., & Dempsey, B. A. (2007). Arsenic removal by iron-modified activated carbon. *Water Research*, 1851-1858.

Chin Hsiao, T. (2009). A review on environmental factors regulating arsenic methylation in humans. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 338–350.

Chutia, P., Kato, S., & Kojima, T. (2009). arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites. *Hazardous Materials*, 440-447.

Donal L Pavia, G. M. (2008). *Introduction to Spectroscopy*. Brooks Cole.

E.F. Vansant, P. V. (1995). *Characterization and chemical modification of the silica surface*. USA: ELSEVIER.

El Malki, E., Santen, R., & Sachtler, W. (1999). Introduction of Zn, Ga, and Fe into HZSM-5 cavities by sublimation: identification of acid sites. *Phys. Chem*, 4611–4622.

Elizalde González, M., Mattusch, J. W., Einicke, D., & Wennrich, R. (2001). Sorption on natural solids for arsenic removal. *Chemical Engineering Journal* , 187-195.

Eva Bađurová, K. R. (2014). One-pot synthesis of iron doped mesoporous silica catalyst for propane ammoxidation. *Dalton Transactions* , 3897–3905.

Federacion, D. O. (1995). *Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994*. Mexico.

Fengtao Fan, K. S. (2009). From molecular fragments to crystals: A UV Raman Spectroscopic Study on the mechanism of Fe-ZSM-5 Synthesis. *Chemistry: A European Journal*, 3268 – 3276.

Garrido María, J. F. (1993). *Síntesis de tamices moleculares de poro grande: zeolitas y zeotipos*. Madrid.

Guzman Vargas, A., Delahay, G., Lima, E., Bosch, P., & Jumas, J. C. (2005). Influence of the preparation method on the properties of Fe-ZSM-5 for the selective catalytic reduction of NO by n-decane. *Catalysis Today*, 94–99.

Hernandez, D. A. (2014). *Silicalita-1, a partir de la cascara de arroz, como adsorbente de acetaminofen, estudio sin y con aplicacion de un contenedor prototipo*. Mexico: UNAM.

Ibraheem O Ali, A. M.-N. (2009). Isomorphous substitution of Fe in the framework of aluminosilicate MFI by hydrothermal synthesis and their evaluation in p-

nitrophenol degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 25-31.

Industrial, S. d. (1991). NMX-AA-046-1981 Analisis de Agua - Determinacion de Arsenico (Metodo Espectrofotometrico). Mexico.

IZA Structure Commission. (01 de 06 de 2015). Obtenido de http://izasc.fos.su.se/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_tm.xsl?-db=Atlas_main&-lay=tm&STC=MFI&-find

Jones, A. (1986). Temperature programmed reduction for solid materials Characterization.CRC .

Kiwi Minsker, L., Ruta, M., Eslanloo Pereira, T., & Bromley, B. (2010). Structured cat-alytic wall microreactor for efficient performance of exothermic reactions. *Chem Eng Process Process Intensif*, 973 - 978.

Krishna, K., Seijger, G., Van den Bleek, C., Makkee, M., Mul, G., & Calis, H. (2003). Selective catalytic reduction of NO with NH₃ over Fe-ZSM-5 catalysts prepared by sublimation of FeCl₃ at different temperatures. *Catalysis*, 121– 132.

Le, Z. (2003). A method for preparing silica-containing iron (III) oxide adsorbents for arsenic removal. *Water Research* , 4351-4358.

Legodi, M. A. (2008). Raman spectroscopy tesis applied to iron oxide pigments from waste materials and earthenware archaeological objects. University of Pretoria .

Levine, I. (2004). *Fisicoquímica*. McGraw-Hill.

Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, Última Reforma DOF 04-06-2012 (4 de junio de 2012).

López Carrillo, L., Hernández Ramírez, R. U., Jay Gandolfi, A., Ornelas Aguirre, J. M., Torres Sánchez, L., & E. Cebrian, M. (2014). Arsenic methylation capacity is associated with breast cancer in northern Mexico. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 53–59.

López, R. H. (10 de Diciembre de 2012). Universidad Nacional de San Luis. Recuperado el 27 de Abril de 2017, de Adsorción en Sólidos Mesoporosos.: <http://linux0.unsl.edu.ar/~rlopez/cap3new.pdf>

M.S. Onyango, D. K. (2007). Adsorptive removal of phosphate ions from aqueous solution using synthetic zeolite. *Engineering Chemistry*, 894–900.

- Manahan, S. (2007). *Introducción a la química ambiental*. Mexico: Reverte.
- Mar Camacho, L., Gutiérrez, M., Alarcón Herrera, M. T., Lourdes Villalba, M., & Deng, S. (2011). Occurrence and treatment of arsenic in groundwater and soil in northern Mexico and southwestern USA. *Chemosphere*, 211–225.
- Medina Ramírez, A., Gamero Melo, P., Almanza Robles, J. M., Sánchez Castro, M. E., Khamkure, S., & García de León, R. (2013). Kinetic and Thermodynamic Study of Arsenic (V) Adsorption on P and W Aluminum Functionalized Zeolites and Its Regeneration. *Journal of Water Resource and Protection*, 58-67.
- Melián Cabrera, I., Espinosa, S., Mentrui, C., Kapteijn, F., & Moulijn, J. (2006). Alkaline leaching for synthesis of improved Fe-ZSM5 catalysts. *Catalysis Communications*, 100-103.
- Melián Cabrera, I., Mentrui, C., Pieterse, J., Van den Brink, R., Mul, G., Kapteijn, F., y otros. (2005). Highly active and stable ion-exchanged Fe–Ferrierite catalyst for N₂O decomposition under nitric acid tail gas conditions. *catalysis communications*, 301-305.
- Meneses Castaño, V. M. (20 de 2 de 2015). La jornada. Obtenido de [<http://ciencias.jornada.com.mx/noticias/patentan-nuevomaterial-a-partir-de-cascarilla-de-arroz>]
- Mihályi, R. M., Lázár, K., Kollár, M., Lónyi, F., Pál-Borbély, G., & Szegedi, Á. (2008). Structure, acidity and redox properties of MCM-22 ferrisilicate. *Microporous and Mesoporous Materials*, 51-63.
- Mohan, D., & Pittman, C. U. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents. *Hazardous Materials*, 1-53.
- O, C. D. (1998). *Adsorption design for wastewater treatment*. Washington : Lewis .
- Occelli, M., & Robson, H. E. (1998). *Zeolite synthesis*. Washington: American Chemical Society.
- Ortiz Arzate, Z., Jiménez Bravo, T. S., Sánchez Flores, N. A., & Pacheco Malagón, G. (2013). Adsorption of phenol and chlorophenol mixtures on silicalite-1 determined by gc-ms method. *Sociedad Química de México*, 111-117.
- P.W. Atkins, J. D. (2008). *Fisicoquímica*. Panamericana.
- Pan, H., Guo, Y., & Bi, H. T. (2015). NO_x adsorption and reduction with C₃H₆ over Fe/zeolite catalysts: Effect of catalyst support. *Chemical Engineering Journal*, 66-73.

Peeran, M. (15 de 02 de 2016). chemvista.org. Obtenido de <http://www.chemvista.org/>

Pérez Ramírez, J., Groen, J., Brückner, A., Kumar, M., Bentrup, U., Debbagh, M., y otros. (2005). Evolution of isomorphously substituted iron zeolites during activation: comparison of Fe-beta and Fe-ZSM-5. *Journal of Catalysis*, 318–334.

Perry, R. H. (2001). *Manual del ingeniero químico*. México: Mc Graw-Hill.

Pozas, R. (23 de 03 de 2016). Colmat. Obtenido de http://colmat.icmse.csic.es/wp-content/uploads/2012/02/T1_Tesis_RPozas.pdf

Ramirez, J. L. (2012). *Remoción de arsénico del agua para uso y consumo humano mediante diferentes materiales de adsorción*. Mexico: UNAM.

S. Babel, T. K. (2003). Low-cost adsorbent for heavy metals uptake from contaminated water. *Hazardous Materials*, 219–243.

Samuel H. Maron, C. F. (1968). *Fundamentos de fisicoquímica*,. Limusa.

Sanchez Flores, N. A. (2009). *Fluoración de zeolitas*. *Materiales Avanzados*, Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM .

Sanchez Flores, N. A., Pacheco Malagon, G., Perez Romo, P., Armendariz, H., Valente, J. S., Guzman Castillo, M. d., y otros. (2008). Synthesis of silicalite-1 from organo-silicic gels. *Journal of Colloid and Interface Science*, 359-364.

Sánchez, A. G., Alastuey, A., & Querol, X. (1999). Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils. *Science of The Total Environment* , 179-188.

Saniger Blesa, J. M., Sánchez Flores, N. A., Pacheco Malagón, G., & Julien Fripiat, J. M. (2012). Patente nº Mx/a/2010/009193. Mexico.

Santos Jallath, J., Castro Rodríguez, A., Huezco Casillas, J., & Torres Bustillos, L. (2012). Arsenic and heavy metals in native plants at tailings impoundments in Queretaro, Mexico. *Physics and Chemistry of the Earth*, 10–17.

Schwertmann, U., & Cornell, R. M. (2008). *Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization*. Nueva York: John Wiley & Sons.

Shevade, S., & Ford, R. (2004). Use of synthetic zeolites for arsenate removal from pollutant water. *Water Research*, 3197-3204.

Sing, K. S. (1998). *Métodos de adsorción para la caracterización de materiales porosos*, *Avances en coloide e interfaz de Ciencia*, 76-77.

Smart, L. E., & Moore, E. A. (2005). Solid state chemistry: an introduction. Florida: Taylor & Francis.

Socrates, G. (2004). Infrared and Raman characteristic group frequencies. New York: John Wiley & Sons.

Toral, M. T. (1973). Fisicoquímica de superficies y sistemas dispersos. Bilbao : Urmo Espartero.

Viswanathan, B., & Murthy, V. R. (1990). Ferrite materials, Science and technology. California: Narosa Publishing House.

Wang, X. (2012). Ammonium mediated hydrothermal synthesis of nanostructured hematite (α -Fe₂O₃) particles. Materials Research Bulletin, 2513–2517.

Xiaoyan Shi, F. L. (2013). NH₃-SCR performance of fresh and hydrothermally aged Fe-ZSM-5 in standard and fast selective catalytic reduction reactions. Environmental Science & Technology, 3293–3298.

Xu, Y. H., Nakajima, T., & Ohki, A. (2002). Adsorption and removal of arsenic(V) from drinking water by aluminum-loaded shirasu-zeolite. Hazardous. Materials, 275–287.

Yan, Y., Jiang, S., & Huip. (2015). Preparation of novel Fe-ZSM-5 zeolite membrane catalysts for catalytic wet peroxide oxidation of phenol in a membrane reactor. Journal Chemical Engineering, 243-251.

Zhaohui, L., Jiin-Shuh, J., Wei-Teh, J., Po-Hsiang, C., Chun-Jung, C., & Libing, L. (2011). Removal of arsenic from water using Fe-exchanged natural zeolite. Hazardous Materials, 318-323.